



# rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Resurseffektiv optimering av  
fosfateringsprocessen  
Bilaga 1-10

Staffan Filipsson, Jonas Röttorp, Ulrika Bark, Uwe Fortkamp

B 1401-B

Stockholm, april 2001



<b>Organisation/Organization</b> IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	<b>RAPPORTSAMMANFATTNING</b> <b>Report Summary</b>
<b>Adress/address</b> Box 21060 100 31 Stockholm	<b>Projekttitel/Project title</b> Centrum för Avloppsvattenfria Processer
<b>Telefonnr/Telephone</b> 08-08-587 563 00	<b>Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor</b> Naturvårdsverket, Scania, Volvo TU, Alcro-Beckers, Reci Industries, Avesta Sheffield
<b>Rapportförfattare/author</b> Staffan Filipsson, Jonas Röttorp, Ulrika Bark, Uwe Fortkamp	
<b>Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report</b> Resurseffektiv optimering av fosfateringsprocessen, bilaga 1-10.	
<b>Sammanfattning/Summary</b> Denna rapport visar hur kvalitetsoptimering och resurseffektivisering av en process kan genomföras parallellt. Detta har åstadkommit genom att: <ul style="list-style-type: none"><li>• Identifiera vilka processparametrar i fosfateringsprocessen som har störst påverkan på produktkvaliteten, i detta fall definierad som fosfateringsskiktets tjocklek (skiktvtikt) samt färgens vidhäftning</li><li>• Upprätta en god överblick över flödena i processen (kemikalier och vatten) för att på så sätt identifiera var och hur de största resursförlusterna sker samt hur de ur kvalitetssynpunkt mest förorenande ämnen sprids i processen</li><li>• Utföra försök och beräkningar med syfte att förbättra recirkuleringen av vatten och kemikalier i processen i de delprocesser som enligt ovan har störst påverkan på produktkvaliteten och resursförbrukningen</li></ul> Resultatet av arbetet har varit lyckosamt och visar att arbetsmodellen för “Resurseffektiv kvalitetsoptimering” fungerar väl och kan tillämpas då man vill optimera sin process ur kvalitets- och miljösynpunkt parallellt.	
<b>Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords</b> Fosfatering, resursförbrukning, kvalitet, recirkulering, separationsteknik, skiktvtikt, vidhäftning, lackering, kemikalieåtervinning, sköljvatten, avfettning, passivering, membranfiltrering, nanofiltrering, omvänd osmos, jonbyte Phosphating, resources, quality, recirculation, separation technology, phosphate layer density, adhesion of paint, recovery of chemicals, rinse water, degreasing, passivation, membrane filtration, nano filtration, reverse osmosis, ion exchange	
<b>Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data</b> IVL Rapport/report B 1401-B	
<b>Beställningsadress för rapporten/Ordering address</b> IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm. Eller via <a href="http://www.ivl.se">www.ivl.se</a> , fax: 08-598 563 90, eller e-mail: <a href="mailto:publicationservice@ivl.se">publicationservice@ivl.se</a>	

**Innehållsförteckning**

Sammanfattning .....	3
Summary .....	3
Bilaga 1 Inledning.....	4
Bilaga 2 Processbeskrivning.....	6
2.1 Kända orsaker till störning .....	7
2.2 Recirkuleringstekniker.....	8
2.2.1 Membranfiltrering .....	8
2.2.2 Jonbytare.....	9
2.2.3 Övriga separationstekniker .....	9
Bilaga 3. Multivariat modellering av fosfateringslinjen i Oskarshamn.....	11
3.1 Multivariata metoder .....	11
3.2 Processbeskrivning och data struktur .....	13
3.3 Metod del 1- badjournalsdata .....	14
3.4 Resultat del 1- Badjournaldata .....	14
3.5 Resultatdiskussion – Del 1 .....	15
3.6 Metod - Del 2, Provtagningskampanj.....	16
3.7 Resultat – Del 2 .....	16
3.8 Modellering av andra kvalitetsparametrar.....	17
3.9 Resultat – Skiktvtikt .....	17
3.10 Resultat - Elasticitet på våta prover.....	20
3.11 Diskussion - Del 2 .....	23
3.12 Slutsatser.....	24
Bilaga 4. Massbalans .....	26
4.1 Utförande .....	26
4.1.1 Överbäring och läckage.....	27
4.1.2 Våthållning .....	28
4.1.3 Nivåhållning .....	28
4.1.4 Ventilation .....	29
4.1.5 Byte av bad.....	29
4.1.6 Externt omhändertagande.....	29
4.1.7 Recirkulering .....	30
4.1.8 Övrigt.....	30
4.2 Resultat .....	31
4.2.1 Vätskeflöden.....	31
4.2.1.1 Generellt för samtliga delsteg .....	31
4.2.1.2 Avfettning G02-G03-G04 .....	33

4.2.1.3	Aktivering G05.....	37
4.2.1.4	Fosfatering G06-G07 .....	39
4.2.1.5	Passivering G08-G09-Tilt .....	42
4.2.1.6	Avjonat vatten och avlopp .....	44
4.3	Kemikaliebalans .....	47
4.3.1	Generellt för samtliga delsteg.....	48
4.3.2	Avfettning G02-G03-G04 samt aktivering G05 .....	49
4.3.3	Fosfatering G06-G07.....	52
4.3.4	Summerade mängder till avlopp.....	54
4.4	Förslag till åtgärder för förbättrad uppföljning.....	55
Bilaga 5	Önskvärda åtgärder för minskad resursförbrukning.....	59
5.1	Recirkulering av sköljvatten efter avfettning .....	60
5.1.1	Uppskattning av erforderligt recirkuleringsflöde .....	60
5.1.2	Behandlingsteknik .....	63
5.1.3	Kemikalierrecirkulering.....	65
5.1.4	Koppling av resursförbrukande åtgärder till kvalitetsaspekter.....	66
5.2	Recirkulering av sköljvatten efter fosfatering, G07 .....	67
5.2.1	Uppskattning av erforderligt recirkuleringsflöde .....	68
5.2.2	Behandlingsteknik och kemikalierrecirkulering.....	72
5.2.3	Koppling av resursförbrukande åtgärder till kvalitetsaspekter.....	73
5.2.4	Förslag på andra resursbesparande åtgärder.....	73
5.3	Praktiskt utförda försök med sköljvatten efter avfettning .....	75
5.3.1	Kombination jonbyte/glesa ultrafilter.....	75
5.3.2	Kombination jonbyte / täta ultrafilter .....	84
5.3.3	Kombination nanofiltrering / jonbyte.....	87
5.3.4	Sammanfattande diskussion och slutsatser.....	98
Bilaga 6.	Referenser.....	99
Bilaga 7.	Undersökningar av korrosionsegenskaper hos fosfaterade ytor av förzinkat stål under olika processbetingelser .....	101
Bilaga 8	Allmänt om Membranteknik .....	106
Bilaga 9	Allmänt om Jonbytesteknik.....	112
Bilaga 10.	Parameterlista .....	119

## Sammanfattning

Denna rapport visar hur kvalitetsoptimering och resurseffektivisering av en process kan genomföras parallellt. Detta har åstadkommit genom att:

- Identifiera vilka processparametrar i fosfateringsprocessen som har störst påverkan på produktkvalitén, i detta fall definierad som fosfateringsskiktets tjocklek (skiktvik) samt färgens vidhäftning
- Upprätta en god överblick över flödena i processen (kemikalier och vatten) för att på så sätt identifiera var och hur de största resursförlusterna sker samt hur de ur kvalitetssynpunkt mest förorenande ämnen sprids i processen
- Utföra försök och beräkningar med syfte att förbättra recirkuleringen av vatten och kemikalier i processen i de delprocesser som enligt ovan har störst påverkan på produktkvalitén och resursförbrukningen

Resultatet av arbetet har varit lyckosamt och visar att arbetsmodellen för “Resurseffektiv kvalitetsoptimering” fungerar väl och kan tillämpas då man vill optimera sin process ur kvalitets- och miljösynpunkt parallellt.

## Summary

This report shows that optimisation of both quality and resources can be done in parallel to each other. This have been achieved through:

- Identification of those parameters which have the greatest impact on product quality, in this case defined as phosphate layer density and the adhesion of paint
- Establish of a good overview of chemical- and water flows in the process. This is important for the identification of where and how resources and impurities (that affects the product quality) are spread and lost in the process
- Tests and calculation with the aim to improve the recirculation of water and chemicals in those sub-processes that was identified above to have the greatest impact on quality and resources issues.

The result of the work shows that the model for “Resource efficient optimisation of quality” works well and can be applied when processes have to be improved in both quality and environmental aspects.

## Bilaga 1 Inledning

I denna bilagadel beskrivs det arbete som utförts som delprojekt inom Centrum för avloppsvattenfria Processer, CAP, tämligen ingående. För en mer sammanfattande beskrivning hänvisas till en separat B-rapport (B1401-A). Denna bilagedel är utformad så att den kan läsas sammanhållet utan hänvisningar till den sammanfattande rapporten.

### **Centrum för Avloppsvattenfria Processer, CAP**

Arbetet som beskrivs i denna rapport har utgjort ett delprojekt i IVLs delkollektiva program Centrum för Avloppsvattenfria Processer, CAP. Syftet med CAP är att förbättra kunskantern om slutning av processer för att på så sätt erhålla mer hållbara produktionsprocesser. Projektet har finansierats av bland andra Scania, Volvo TU, Avesta Sheffield, Sydkraft, Alcro-Beckers Reci Industries samt Naturvårdsverket.

Komplexiteten vid processoptimering och införandet av mer slutna processer, där kravet på ökad kvalitet ska samverka med minskad miljöbelastning, kräver ett nära samarbete mellan produktion, utveckling och tillämpad forskning. Att optimera eller öka slutningsgraden i en befintlig process är komplext och ställer stora krav både på kunskantern om produktionsprocessen och kunskantern om den separationsprocess som krävs för att recirkulera vatten och/eller kemikalier tillbaka till processen.

I dagsläget gäller ofta två steg framåt och ett bakåt då processoptimering och slutning av processer ska genomföras. Ett av de större problemen är att processerna ofta styrs erfarenhetsmässigt utan exakt kunskap om vilka faktorer och gränser som är kritiska för att kvalitén ska säkerställas eller förbättras. Detta försvårar optimering av processen och val av separationsteknik vid införande av en mer sluten process.

Tanken med CAP är att närmare knyta ihop företagets produktionskunskantern och realistiska frågeställningar med IVLs tillämpade forskning inom detta område. Genom försök bedöms olika optimerings- och separationsalternativ objektivt samtidigt som exempelvis multivariat analys (MVA) används för att förbättra kunskapen om vilka processparametrar som är kritiska för produktkvalitén. Genom att kombinera en ökad recirkuleringsgrad med processoptimering kan både resursförbrukning, kvalitet och ekonomi pressas. Inom nätverket utbyter också de medverkande sina egna erfarenheter av arbetet mot allt resurseffektivare processer.

### **Delprojektet ”Resurseffektiv optimering av fosfateringsprocessen”**

Det delprojekt som beskrivs i denna rapport, Resurseffektiv optimering av fosfateringsprocessen, har en fallstudie utförts av Scantias fosfateringsanläggning för lastbilshytter i Oskarshamn. Denna fosfateringsanläggning är redan hårt sluten på sköljvattensidan men

Scania har ambitionen att ytterligare minska vattenförbrukningen, minimera avfallsmängden och samtidigt ytterligare förbättra kvalitén hos fosfateringsskiktet.

*Huvudsyftet med detta delprojekt har varit att ta fram en arbetsmodell som innebär att en processen kan optimeras med avseende på både kvalité och resursförbrukning och att detta ska utföras parallellt i ett samlat grepp.*

För att komma framåt med denna ansatts måste man i första hand öka kunskapen om den process som avses att optimeras. De främsta luckorna är ofta bristande kunskaper om vilka parametrar som styr processen och därmed den slutgiltiga produktkvalitén. Dessa parametrar kan utgöras av exempelvis koncentrationen av processkemikalier och föroreningar, temperaturer, spruttryck etc. Komplexiteten ökar ytterligare på grund av att samvariationer mellan de olika parametrarna förekommer.

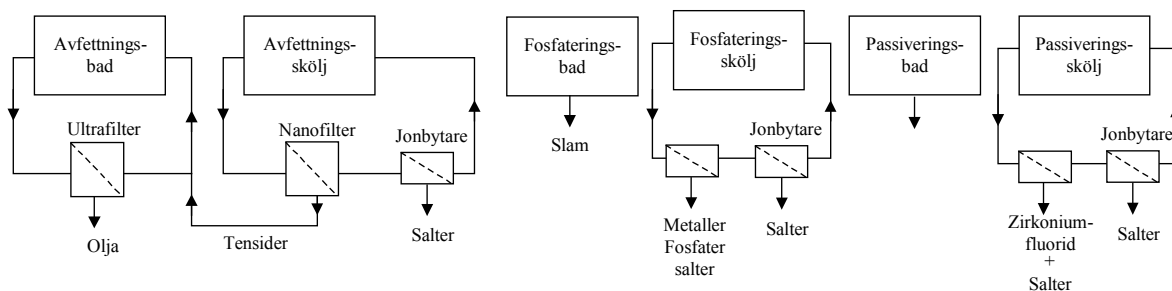
En annan viktig kunskap vid optimering av processen är hur vätske- och kemikalieflödena sker både i delsteg av processen men också i processen som helhet. Utan en sådan materialbalans vet man inte var och hur optimering med avseende på resursförbrukning och kvalité bör utföras. Dessutom ger bristande kunskaper om massflöden också osäkerhet i hur optimeringen ska och kan utformas.

För att förbättra kunskapen om fosfateringsprocessen har den utförda fallstudiens delmoment bland annat varit följande:

- \* Att upprätta materialbalans uppdelad på samtliga delprocesser vid anläggningen. Materialbalansen omfattar både vattenflöden, processkemikalier och föroreningar. Med hjälp av materialbalansen ska tydliggörs var i processen som vatten och processkemikalier går förlorade. Dessutom avslöjas hur föroreningar sprids och ackumuleras i processen.
- \* Att under längre tid följa upp samvariationer i processen med hjälp av multivariat analys (MVA). Ett led i detta arbete är korrosionsstudier som utförs av Korrosionsinstitutet på provplåtar som uttagits vid olika processtatus.
- \* Att identifiera problem som är förknippade med slutning av processerna samt att föreslå åtgärder för att lösa dessa.
- \* Att föra dialog med kemikalieleverantörer och andra experter för att öka kunskapen om vilka parametrar som styr och begränsar processen.
- \* Att genom rätt val av processkemikalier erhålla bättre separations- och processbetingelser vid recirkulering.
- \* Att via optimeringsåtgärder öka koncentreringsgraden vid recirkuleringen och därmed även minska mängden avfall.
- Att med hjälp av bland annat MVA öka förståelsen för vilka processparametrar som styr fosfateringsresultatet.

## Bilaga 2 Processbeskrivning

Nedan återfinns en kortfattad beskrivning av fosfateringsprocessen i Oskarshamn.



Figur 2.1 Principen för fosfateringsanläggningen för lastbilshytter vid Scania i Oskarshamn. De tekniker som finns installerade för recirkulering av sköljvatten och processkemikalier framgår också av figuren.

Fosfatering av metallytor innebär att materialet får en oorganisk fosfatbeläggning som skydd mot korrosion och för att ge förbättrad vidhäftning åt efterföljande lackering. Fosfateringen består av en mängd olika delsteg och Scanias fosfateringslinje är indelad i 12 stycken delprocesser.

Inledningsvis avfettas godset i två steg; föravfettning (steg G02) och avfettning (steg G03) i en svagt alkalisk lösning för att avlägsna oljerester från pressningen av plåten. Det är mycket viktigt att ytorna är rena och avfettningssteget efterföljs av ett sköljsteg (steg G04), där rester av avfettningsmedlet sköljs bort. Nästa steg är ett aktiveringssteg (steg G05), vars syfte är att ge grund för ett finkristallint fosfatskikt. Ett vanligt och bra aktiveringsämne är kolloidal titanfosfat. Titanfosfatpartiklar adsorberas på metallytan och de fungerar som kristallkärnor vid zink-nickel-fosfatering av ytan. Titanfosfat har visat sig vara ett mycket bra aktiveringsämne, eftersom det alltid bildar mycket små kristaller.

I själva fosfateringssteget (steg G06) sker först en betningsreaktion där metalloxid och delar av den underliggande metallen löses upp vid kontakt med fosforsyra i badet. Zink-nickel-fosfat ger sedan ett skyddande ytskikt på godset. Efterföljande steg är efter sköljning (steg G07) zirkonium-passivering (steg G08), vars syfte är att öka vidhäftning och korrosionsbeständighet på godsytan. Efter ytterligare ett sköljsteg (steg G09) förs godset vidare till ett avrinningssteg (tilt) innan det torkas i ugn för att slutligen lackeras i två omgångar; först grundmålning med pulverlack och till sist slutlackering med täcklack.

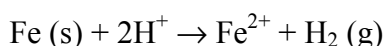


De huvudreaktioner som sker vid zink-nickelfosfatering är följande:

Vid fosfatering av stål sker först en elektrokemisk upplösning av oxidskiktet:

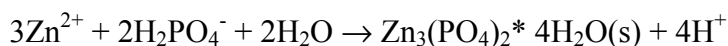


Fosforsyra attackerar därefter den oxidfria metallytan i en betningsreaktion:

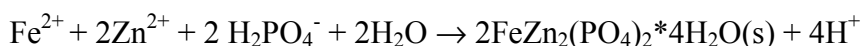


Upplöst järn faller ut och bidrar till ett överskott av tvåvärt järn i fosfatbadet. För att oxidera järnet används nitrit och trevärt järn bildar ett slam med fosfatjonerna.

Vid betningsreaktionen förbrukas vätejoner och bidrar till en pH-höjning. Denna pH-höjning leder till att zink-fosfats löslighetsprodukt överskrider och hopeit bildas:



På stål kommer  $\text{Fe}^{2+}$  från betningsreaktionen bilda fosfofyllit:



Den viktigaste reaktionen i fosfateringsprocessen är kärnbildningen av zink-nickel-fosfat kristaller. Antalet kärnor som bildas bestämmer egenskaperna hos fosfatskiktet. Ett stort antal kärnor resulterar i ett finkornigt skikt, medan få kärnor ger ett grovt skikt som tar lång tid att färdigställa. För att kärnor ska bildas måste lösningen vara mättad med zink-nickel fosfat.

Huvudkomponenter i fosfatlösningen är fosforsyra, nickel- och zinkjoner och tillsatser som påskyndar bildningen av fosfatskiktet. Vid fosfateringen hos Scania i Oskarshamn tillsätts nitrit  $\text{NO}_2^-$  som accelerator; dvs för att minska den tid som krävs för att färdigställa fosfatskiktet. Nitrit har även en starkt oxiderande effekt;  $\text{Fe}^{2+}$  som bildas i processen och innebär ett badgift oxideras härigenom till  $\text{Fe}^{3+}$  (Tegnander 1992).

## 2.1 Kända orsaker till störning

Det finns vissa ämnen som har en negativ inverkan på processen – som försämrar kvaliteten hos godset eller på annat sätt stör fosfateringen. Några vanliga exempel på sådana ämnen kan nämnas:

$\text{Fe}^{2+}$  kommer från betningsreaktionerna (se ovan) på plåten och kan skapa korrosionsproblem.

$\text{Cl}^-$  kan ge ”whitespots” vid koncentrationer över 30 ppm.

Al stör fosfatbeskiktningen på stål om det förekommer i halter > 5 ppm (Tegnander 1992).

Ett innehåll av krom i fosfateringsbadet kan störa processen redan vid mycket små mängder. Krom inaktiverar fosfateringskemikalierna och passiverar även metallytan innan fosfateringsreaktionerna hunnit ske (Scislowski 1991).

Vid fosfatering, där nitrit utgör accelerator, har man kunnat visa att koncentrationerna av både badkemikalier och nitrit spelar en stor roll för att kontrollera stabiliteten hos processbadet (K. B. Roy et. al. 1993).

Nitrit spelar en viktig roll i fosfateringsbadet, då det har en funktion som accelerator / oxidationsmedel. Det järn som bildas i fosfateringsreaktionen, bildar i sin tur ett badgift då det reagerar med fosfatet. Denna reaktion sker på bekostnad av fosfateringen av metallytan. Nitrit tillsatt till badet bidrar till oxidering av det tvåvärda järnet till mindre reaktivt trevärt järn. På så sätt påskyndas den önskade fosfateringen. Alltför höga halter av nitrit kan emellertid orsaka problem såsom ”dammiga” godsytor eller en plötslig och okontrollerbar nedbrytning av badet. Det senare händer vanligen vid hög badålder då dess innehåll av järn är högt (Scislowski 1991).

## 2.2 Recirkuleringstekniker

En stark bidragande orsak till att just denna fosfateringslina valdes för de utförda fallstudierna är att den har betydande grad av slutning på både vatten- och luftsidan (ventilationen). De recirkuleringstekniker som finns installerade framgår av figur 2.1. Nedan återfinns en kort redogörelse för respektive teknik. Av bilaga 8 och 9 framgår också principen för membranfiltrering och jonbytesteknik.

### 2.2.1 Membranfiltrering

Ett ultrafilter finns för behandling av avfettningsstegen men används endast för avskiljning av olja ur avfettningsbadet G03. Filtrena är keramiska med ett cut-off på 100 nm och en total filteryta om 7,6 m<sup>2</sup> fördelat på två moduler. Filtret körs enligt semikontinuerlig modell genom drift under 25 minuter och paus under 100 minuter. Efter 1000 timmar genomförs en koncentrerings av den volym som finns i filtrets arbetstank. Detta ger upphov till en koncentratvolym om ca 6 m<sup>3</sup>/år eller 0,002 l/m<sup>2</sup>. Filtratflödeskapaciteten ligger på ca 900 l/timme, motseende ett flux om ca 120 l/m<sup>2</sup>xh. Tvätt av membran sker om filtratflödeskapaciteten understiger ca 800 l/h. Koncentratet innehållande olja skickas för externt omhändertagande. Permeatet som främst innehåller avfettningskemikalier återförs till avfettningsbadet.

För recirkulering av sköljvatten efter avfettning (G04) finns ett nanofiltreringsfilter bestående av sammanlagt 8 membranmoduler med DK4040FJL, motsvarande en total

membranyta om 53,6 m<sup>2</sup>. Tryckfallet över membranen är 3,2 bar. Tanken har varit att koncentratet innehållande främst tensider skulle återföras till avfettningsbadet och att permeatet skulle recirkuleras tillbaka till sköljbadet via jonbytare (se nedan) för avsaltning. På grund av problem med igensättning har dock ingen återföring av koncentratet skett. Koncentratet har istället förts till reningsverket. Recirkuleringen av permeatet har av samma anledning också varit begränsad.

För framställning av avjonat vatten till processen används en omvänd osmosanläggning i serie med en blandbäddjonbytare och ett aktiv kolfilter. Koncentratet förs till avlopp som inte behandlas i reningsverket och permeatet för till en bufferttank ur vilken det behandlade vattnet förs till processens delsteg.

I bilaga 8 återfinns en beskrivning av membranteknik.

### **2.2.2 Jonbytare**

Sammanlagt sex par jonbytare (kat- och anjonbytare) används för avsaltning av sköljvatten i processen. Samtliga är fyllda med 250 liter starkt sura katjonbytermassor respektive starkt basiska anjonbytermassor. Katjonbyternas regenereras med saltsyra och anjonbyternas med natriumhydroxid. Samtliga eluat (koncentrat från regenerering) förs till reningsverket.

Jonbytarparen A001 och A002 recirkulerar nanofiltreringspermeat från behandling av avfettningssköljvatten i G04 tillbaka till G04.

Jonbytarparen A003 och A004 recirkulerar sköljvatten efter fosfatering (från G07A till G07B).

Jonbytarparen A005 och A006 recirkulerar passiveringsköljvatten i G09.

Dessutom behandlar jonbytarparet A007 vatten från tilten (avrinning efter slutskölj). Tidigare behandlades även kondensvatten från värmeväxlaren för ventilationen över detta jonbytarpar. På grund av kondensvattnets innehåll av olja har deaktivering av jonbyternas inträffat vid flera tillfällen och detta har medfört att behandling av detta vatten har avbrutits. Kondensvattnet förs numera till reningsverket.

I bilaga 9 återfinns en beskrivning av jonbytesteknik.

### **2.2.3 Övriga separationstekniker**

En skimmer avskiljer flytolja i G02 som skickas för externt omhändertagande. Dessutom avskiljs sedimentande partiklar över en slamavskiljare i G02.

En lamelledimenteringsutrustning avskiljer fosfateringslam i fosfateringssteget G06 vilket skickas separat för omhändertagande externt.

I den värmeväxlare som finns installerad på ventilationen från delstegen sker dels en kondensation av vattenånga och dels en sönderslagning av aerosoler. Dessa vätskor benämns ”kondensatvatten” och förs numera till reningsverket (tidigare till jonbytparet A007, se ovan).

## Bilaga 3 Multivariat modellering av fosfateringslinjen i Oskarshamn

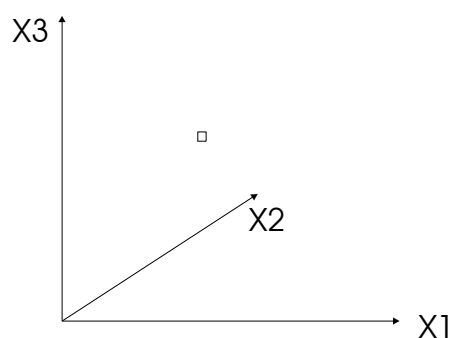
I modern process- och tillverkningsindustri ställs allt högre krav på kvalitet och effektivitet. Dessutom är processerna ofta komplexa vilket gör att det är svårt att identifiera de processorsaker som ger kvalitets störningar. Installation av givare ökar möjligheterna att styra och övervaka processerna i realtid. Ett flertal givare och laboratorierelaterade data i kombination med långa mätserier ställer även ökade krav på sammanställning och utvärdering av processdata. Traditionella utvärderingsmetoder och traditionella processövervakningsapplikationer visar hur en process förändras med avseende på en parameter som funktion av tiden. Med den tekniken är det svårt att bilda sig en uppfattning om hur de olika driftsparametrarna påverkar slutresultatet. Risken är därför stor att man förlorar relevant processinformation, som får till följd att processen inte drivs under optimala driftbetingelser. Med multivariata metoder sammanställs processvariationerna i tiden (trendkurva) med avseende på samtliga parametrar (se metodbeskrivning). På så sätt fås även information om hur de olika processparametrarna samvarierar med varandra. Risken att man förlorar viktig information minskar därför betydligt.

Syftet med att tillämpa multivariata metoder vid utvärderingen av fosfateringslinjen i Oskarshamn är att identifiera kritiska parametrar som måste beaktas vid slutning av fosfateringsprocessen. Syftet är även att på ett generellt sätt visa hur multivariata metoder kan användas som ett verktyg för processoptimering och kvalitetsuppföljning av driften på Scania.

### 3.1 Multivariata metoder

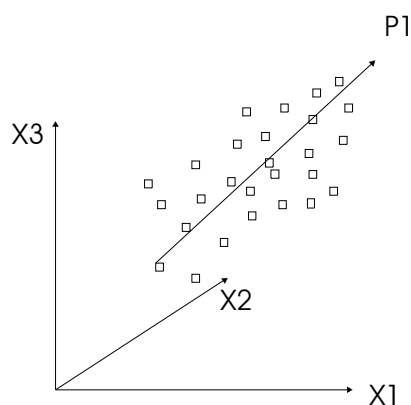
Multivariata metoder används för att tillgodogöra sig stora mängder information. Metoderna bygger på att stora mängder numeriska data i tabellform komprimeras och presenteras i grafisk form. Nedan följer en förenklad beskrivning till metoderna, för att förstå principerna och resultattolkningen.

Avfettning/fosfatering är en komplex flerstegsprocess med ett flertal processparametrar, t.ex. koncentration av kemikalier i rengöringssteget, reagens i fosfaterings- och aktiveringssteg, temperaturer, uppehållstider m.m. Anta att vi i det här exemplet studerar hur aktiveringssteget varierar i tiden med avseende på de tre parametrarna temperatur, konduktivitet och pH. Vid en given tidpunkt "T" så har processen ett värde på de tre parametrarna  $X_1$ ,  $X_2$ , och  $X_3$ . Tidpunkten kan då beskrivas som en punkt i en tredimensionell rymd med koordinaterna  $X_1$ ,  $X_2$ , och  $X_3$  (se fig 3.2.).



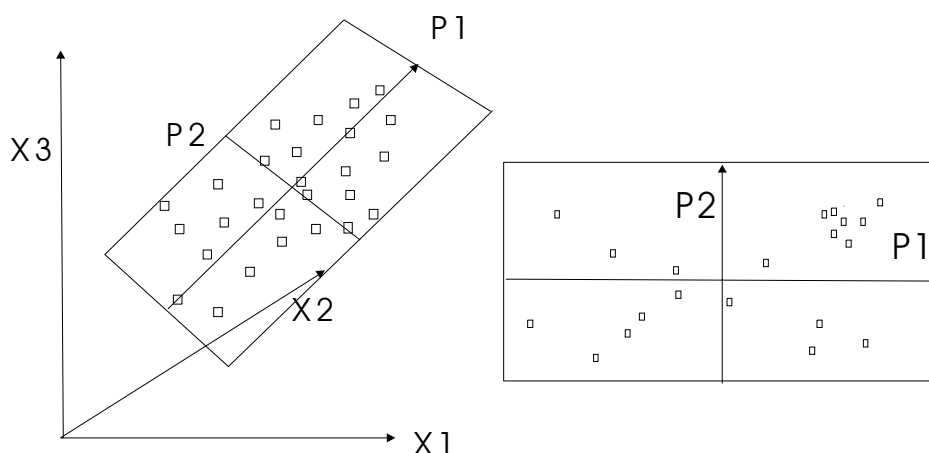
Figur 3.1 Tredimensionell rymd med koordinaterna X1, X2 och X3.

Flera observationer i tiden bildar en punktsvärm i den tredimensionella rymden. Om någon av de tre parametrarna samvarierar med varandra kommer punktsvärmens variation inte att vara slumpmässig utan få en viss/vissa riktningar. Den största variationsriktningen kan beskrivas med en vektor som anpassas med minsta kvadrat metoden.



Figur 3.2 En vektor anpassad till punktsvärmerna

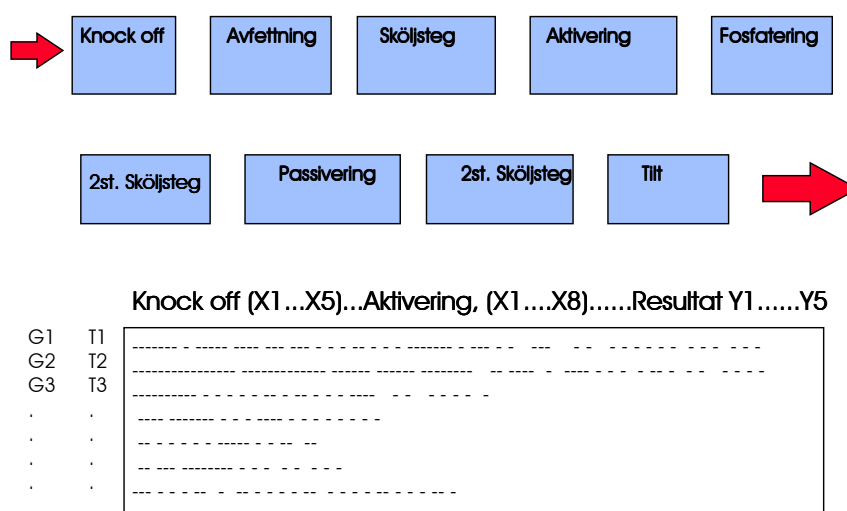
Därefter beräknas ytterligare en vektor, vinkelrät mot den första, som beskriver den näst största variationsriktningen. Vektorerna beskriver tillsammans ett plan i rymden så att summan av kvadraten på avståndet från punkterna till planet blir så liten som möjligt.



Figur 3.3 Principalkomponenter som bildar ett plan i rymden.

De två uträknade vektorerna (som i litteraturen ofta benämns som principalkomponenter) bestämmer lutningen på ett plan i rymden. Resultatet är att dimensionerna reducerats från tre till två, och på samma sätt kan en mångdimensionell rymd reduceras till två dimensioner. Genom att spegla in de olika tidpunkterna/observationerna i planet kan processvariationerna i tiden sammanställas, baserat på information från samtliga parametrar. På samma sätt kan parametrarna speglas in i planet, då fås information om hur samtliga processparametrar varierat i förhållande till varandra. Planet som visar hur processen varierat i tiden kallas i engelskspråkig litteratur för “score” projektion, och planet som visar hur parametrarna varierar i förhållande till varandra kallas för “loadings”.

### 3.2 Processbeskrivning och data struktur



Figur 3.4 Process- och matriskonfiguration över fosfateringslinjen på Scania i Oskarshamn.

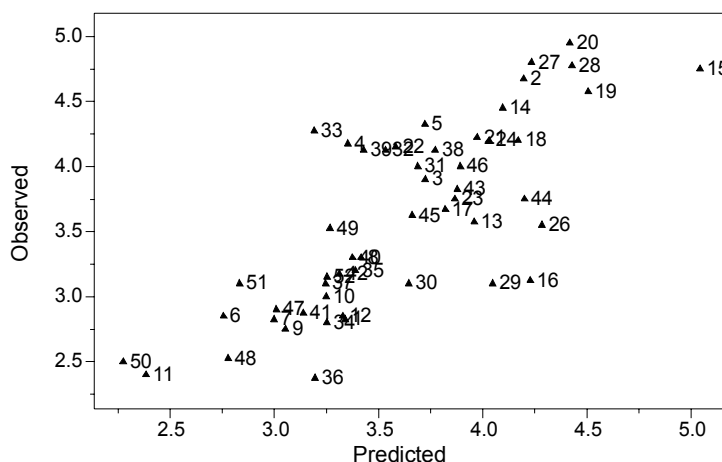
Som tabellen och figuren visar samlas processdata som ger information om hur processparametrar i fosfateringsprocessen varierar. Däremot så saknas det information om hur plåtkvalitén på provplåtarna varierar. Om denna har betydelse så kan det vara en bidragande orsak till att det inte går att beskriva all variation i skiktvikten. Andra saker som kan vara av betydelse är att inte alla parametrar som kan tänkas påverka skiktvikten analyseras. Provtagningsstillfällena kan antas produktionsrelaterad eftersom under den tid proverna tas ut förändras inte badbetingelserna i någon större utsträckning. Detta innebär att tidsseriemodellering inte kommer att beaktas i vidare i modelleringsarbetet.

### 3.3 Metod del 1- badjournaldata

Badjournaldata genereras genom rutinmässiga driftanalyser som görs varje vecka. Parametrarna beskriver fosfateringsprocessens olika steg och några mätningar görs även på den färdigbehandlade plåten för att bedöma resultatet. De första ansatserna var att visa på hur en multivariat utvärdering av dessa befintliga data kan ta fram ny information i jämförelse med den traditionella utvärderingen och dokumentationen. Syftet var även att processpersonal och processexpertis på Scania i Oskarshamn skulle få en inblick i den multivariata metodiken. Inledningsvis i detta förprojekt studerades endast skiktvikts variation som funktion av processparametrarna. Samtliga data är tagna från i badjournalerna.

### 3.4 Resultat del 1- Badjournaldata

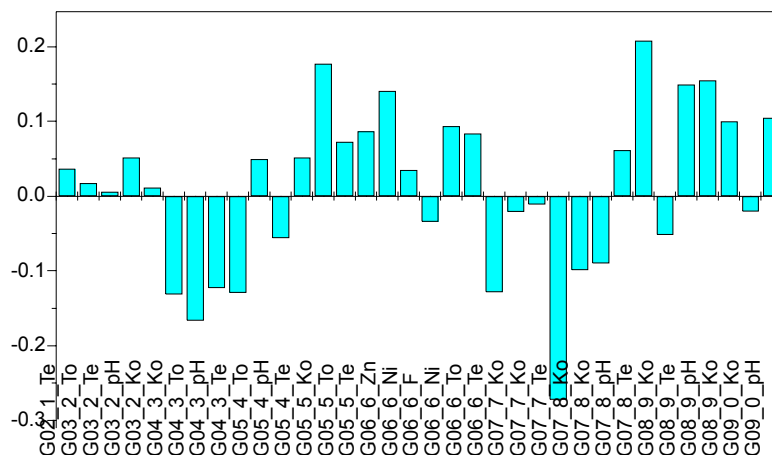
En PLS modell har gjorts för att korrelera processvariationerna med variationerna i skiktvikten. Resultatet nedan visar det värde som modellen räknar ut på skiktvikten mot det analyserade värdet. Som resultaten visar så är det en ganska stor spridning i data, men modellen pekar ändå ut en signifikant variationsriktning.



Figur 3.5. Analyserat värde på skiktvikten mot uträknat värde av PLS-modellen baserat på processvariationer dokumenterade i journalsdata.



Figuren nedan visar hur stora de olika koefficienterna är för de olika processparametrarna. En positiv koefficient innebär att höga värden på den parametern samvarierar med höga värden på skiktvikten, och tvärt om.



Figur 3.6 Koefficienterna för de olika processparametrarna på skiktvikten.

Koefficienterna för parametrarna i G02 och G03 är låga vilket indikerar att de befintliga processvariationerna i dessa steg inte har påverkat skiktvikten i någon större utsträckning.

Avfettningssköljen i G04 visade sig ha större betydelse framförallt kan man se att högt pH samvarierar med en låg skiktvikt.

Variationerna i G05 steg 5 som är aktiveringen och G06 som är fosfateringen har som väntat påverkat skiktvikten. Höga värden på den totala halten Titan och på temperaturen i aktiveringen samvarierar med en hög skiktvikt. På motsvarande sätt kan man se att höga salthalter (Zink och Nickel) samvarierar med en hög skiktvikt.

Passiveringen och sköljen efter passiveringen verkar också bidra med processinformation som förklarar hur skiktvikten varierar. Det är kanske mindre troligt att dessa parametrar i sig har en direkt effekt men kanske kan t.ex. konduktiviteten i slutsköljen även påverkas av tidigare processteg och därigenom bidra med viktig information.

### 3.5 Resultatdiskussion – Del 1

Det första som man kan ta fasta på är att skiktvikten har varierat kraftigt mellan de olika provplåtarna, vilket betyder att det finns processparametrar som påverkar skiktvikten. Det finns däremot inga dubbelprov på provplåtarna, därför kan osäkerheten i analysmetodiken för bestämning av skiktvikten vara en orsak till variationen på skiktvikten.

PLS- modellen kan peka ut en signifikant variationsriktning, vilket visar hur parametrarna i processbadet samvarierar med skiktvikten. Det är viktigt att förstå skillnaden på

samvariationer och effekt vid utvärdering av denna modell. Modellen talar om hur driftbetingelserna varit då man fått låg respektive hög skiktviktt, dvs. den talar om hur de olika processparametrarna samvarierar med varandra men den kan inte tala om vilka effektparametrarna är. Ett exempel kan vara att parametrarna i sköljsteget efter passivering inte nödvändigtvis påverkar skiktvikten men variationerna i sköljen har samvarierat med skiktvikten.

Det viktigaste resultatet av den första delen var nog att visa på hur en multivariat utvärdering av processdata skiljer sig från den mer traditionella utvärderingen av processdata. Den preliminära utvärderingen visade förutom på ett användbar metodik att det gick att modellera fram signifikant processinformation utifrån befintliga processdata som dokumenteras idag.

Den relativt stora osäkerheten i modellen visar dock på att det finns fler saker i processen som är av vikt för att förstå hur t.ex. skiktvikten varierar.

### **3.6 Metod - Del 2, Provtagningskampanj**

För att gå vidare i denna processutvärdering beslutades det att genomföra en intensifierad provtagningskampanj för att komplettera de befintliga processparametrarna med ett utökat antal parametrar. Dessutom intensifierades provtagningen för att generera tillräckligt många observationer (provplåtar).

Utöver de befintliga badjournalsdata som analyserades rutinmässigt på driften genomfördes ett stort antal ytterligare analyser. De flesta av dessa analyser gjordes av Scania men en del av analyserna gjordes även på IVL och KI, se bilaga 4 för parameterbeskrivning.

Målet med den andra delen var att ta fram ett kalibreringsdatasätt som innehöll bättre och mer omfattande data för att få fram en säkrare kalibreringsmodell. Målet var även att titta på fler responsvariabler än skiktvikten så som elasticitet, bockprov och vidhäftningsförmåga. Om goda kalibreringsmodeller erhöles skulle dessa även valideras med oberoende processdata för att ytterligare säkerställa de eventuella sambanden mellan processdrift och processkvalitet. Resultaten skulle sedan kunna användas för att ta fram de nyckelparametrar som är viktiga att kontrollera vid en eventuell process-slutning och för det dagliga kvalitetsarbetet.

### **3.7 Resultat – Del 2**

Examensarbetet utfört av Eva Västerberg ligger till grund för den mängd data som sammanställts med den multivariata utvärderingen. IVL har gjort en del enklare

processanalyser och KI har gjort korrosionspotentialmätningar på plåtar efter passivering, som ett mått på fosfateringsskiktets kvalitet avseende korrosionsbenägenhet.

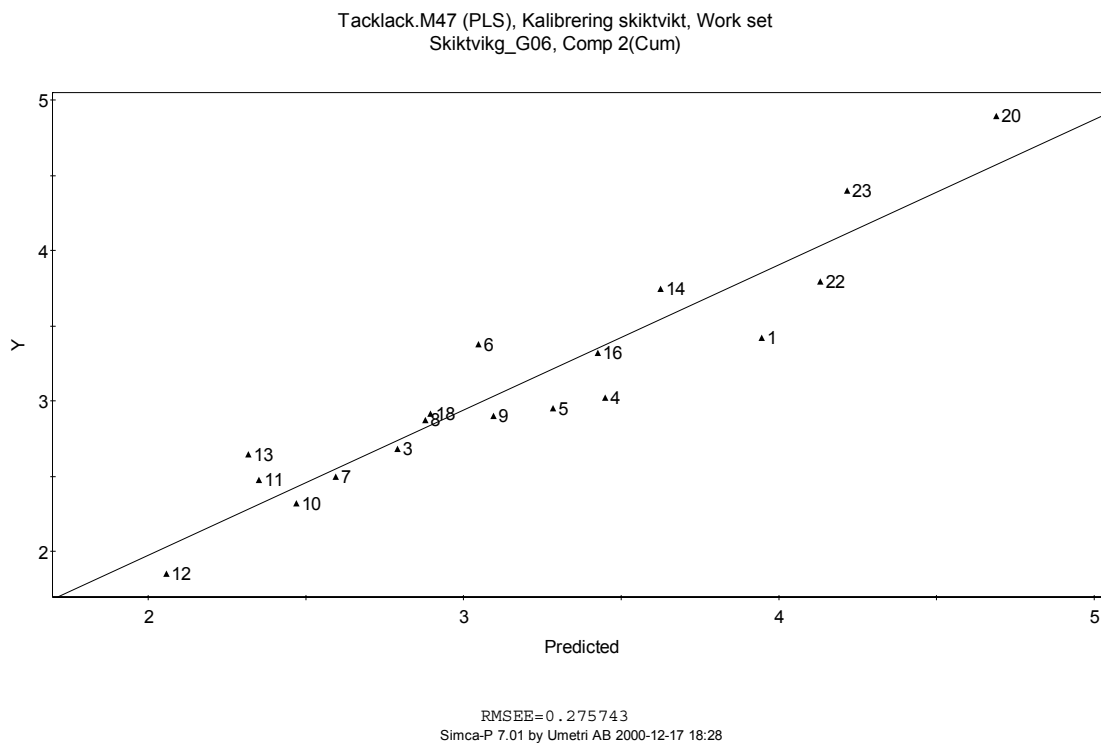
### **3.8 Modellering av andra kvalitetsparametrar**

Den kanske viktigaste förutsättningen för att kunna modellera och förstå hur kvalitetsparametrarna påverkas är att det faktiskt att dess variation är av betydelse. Problemet med många av kvalitetsparametrarna är att de har en mycket liten variation eller är långt ifrån normalfördelade. Till exempel går det inte att studera hur bockproven har påverkats av processparametrarna om bockproven inte varierat. De responsparametrar som modellerats är skiktvikten och elasticiteten för våta prover.

### **3.9 Resultat – Skiktvik**

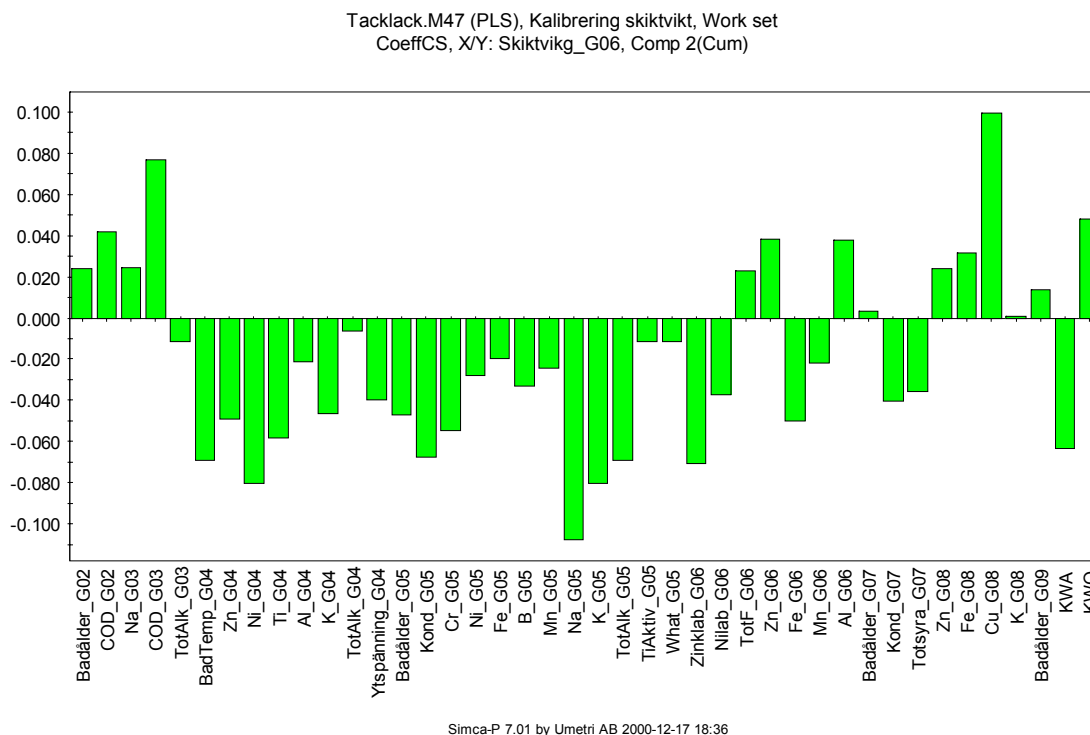
På samma sätt som tidigare gjordes en multivariat PLS-modell för att beskriva korrelationen mellan de nya driftparametrarna och skiktvikten. Denna gång kunde resultaten förväntas vara bättre eftersom antalet parametrar var mer omfattande. Totalt sätt genomfördes 23 st användbara provtagningsomgångar för att ta fram både nya kalibreringsmodeller och för att validera den samma. Nedan redovisas resultaten för skiktvikten.

Kalibreringsmodellen för skiktvikten är mycket god och förklarar upp till 90% av den totala variationen i skiktvikten, vilket är betydligt bättre än för den tidigare modellen som endast gjordes på data från badjournalerna.



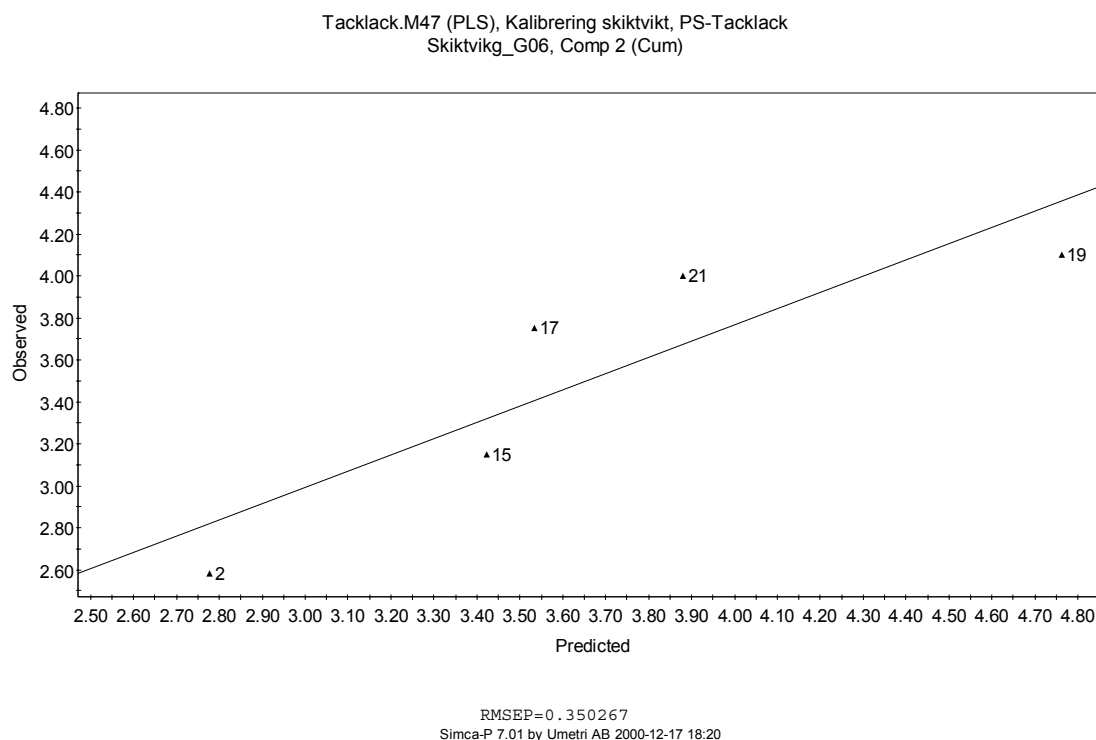
Figur 3.7 Resultatet av kalibreringsmodellen för skiktvtikten.

Eftersom resultatet av kalibreringsmodellen visade sig vara god är det givetvis intressant att studera betydelsen av de olika driftparametrarnas betydelse för skiktvtikten. Se koefficientfiguren nedan.



Figur 3.8 Betydelsen av de olika driftparametrarnas inverkan på skiktvikten.

En hög badålder i G02 ger antagligen en ackumulering av organiskt material och salter vilket har samvarierat med en ökande skiktvtikt. Däremot visar modellen att det omvända gäller för G04 dvs att en hög badålder i G04 och salter i G04 samvarierar med en minskande skiktvtikt. Även relativt höga salthalter i G05 samvarierar med en minskande skiktvtikt. De aktiva salterna i fosfateringsbadet (G06) samvarierar även dessa med låga skiktvikter. Korrosionspotentialmätningarna som är genomförda på Korrosionsinstitutet har en stark samvariation med skiktvikten, där en ökad korrosionspotential samvarierar med en hög skiktvtikt. Höga halter av metaller i passiveringen samvarierar med en hög skiktvtikt.



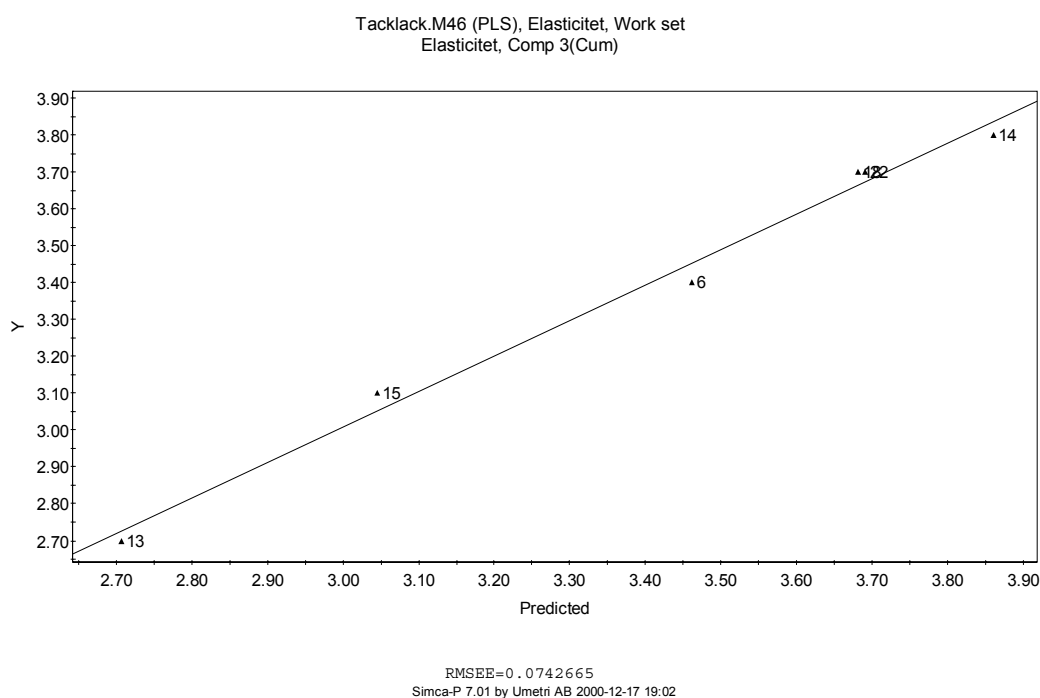
Figur 3.9 Extern validering av kalibreringsmodellen för skiktvikten.

Innan man drar allt för långtgående slutsatser från resultaten på kalibreringsmodellen är det lämpligt att göra en oberoende validering av processdata som inte varit med i kalibreringsmodellen. En sådan validering har gjorts med fem nya punkter, dessa har valts så att de skall täcka olika områden av skiktvikter. De fem punkterna är ett mycket litet datasätt för validering, men det blir svårt att använda alltför många valideringsdata eftersom det behövs relativt mycket data för att kalibrera modellen. Den oberoende valideringen visar ändå att noggrannheten fortfarande är relativt god vilket gör att man kan vara lite säkrare på de slutsatser man drar för hur skiktvikten samvarierar med de övriga processparametrarna.

### 3.10 Resultat - Elasticitet på våta prover

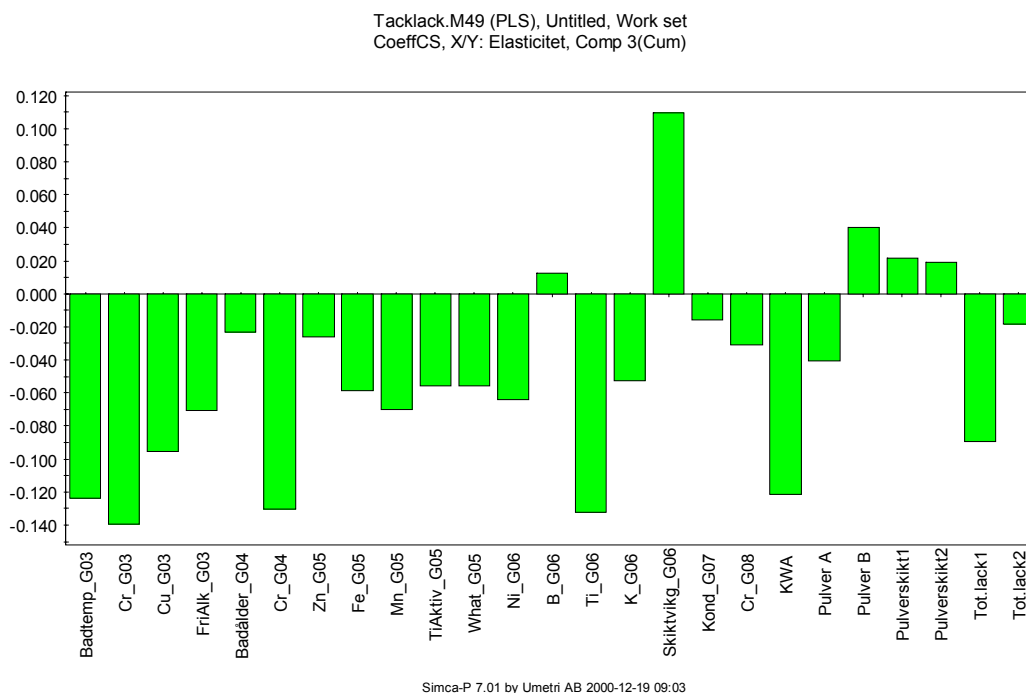
I fallet med modellering av elasticitet var det endast det våta proverna som hade en tillräckligt stor varians. Den parameter som visade sig ha störst påverkan var vilken typ av täckfärg man målade med vilket var ganska väntat. Det var därför inte meningsfullt att ta med provplåtar i ett och samma datasätt med varierande täckfärg eftersom modellen då endast skulle beskriva hur täckfärgen påverkar elasticiteten. Därför valdes de provplåtar ut som hade den bästa täckfärgen. Vidare finns det en stor begränsning i hur elasticiteten mäts. Elasticitetens högsta värde är 4 vilket de flesta provplåtarna gav, eftersom man inte kan skilja deras elasticitetsegenskaper åt måste alla provplåtar som har värdet 4 uteslutas. Detta faktum i kombination med de olika täckfärgerna gör att det inte blir

många provplåtar kvar vilket givetvis gör att mängden data är begränsat. Figuren nedan visar ändå att kalibreringsmodellen som baserar sig på mycket få mätvärden har en god internvalidering och en god korrelation mellan elasticitet på våta prover och processvariabler i det undersökta intervallet.



Figur 3.10 Kalibreringsmodell som baserar sig på mycket få mätvärden har en god internvalidering och en god korrelation mellan elasticitet på våta prover och processvariabler i det undersökta intervallet.

På samma sätt som för skiktvikten kan resultatet av parametrarnas samvariation med elasticiteten studeras.



Figur 3.11 Processparametrarnas samvariation med elasticiteten på våta prover efter tacklack.

Resultatet av kalibreringsmodellen för elasticitet på våta prover liknar till stor del resultaten för skiktvikten eftersom skiktvikten är positivt korrelerad mot elasticiteten. Höga salthalter i de olika baden samvarierar med en låg elasticitet och korrosionspotentialen har en stor samvariation med elasticiteten. I G06 har halten titan en tydligt negativ korrelation med elasticiteten, en förklaring kan vara ett överdrag av titan från aktiveringen kan störa fosfateringen och därigenom ge en minskat elasticitet.

Hög badtemperatur och höga metallhalter i G03 samvarierar med låga värden på elasticiteten. På samma sätt som för skiktvikten har höga halter av metaller i G04-G06 samvarierat med låga värden på elasticitet. Höga värden på skiktvikten samvarierar med höga värden på elasticiteten.

Pulverskiktet är angivet som 2 parametrar, 1 och 2 där 1 anger det tunnaste uppmätta skiktet på plåten och 2 det tjockaste uppmätta skiktet på plåten av pulverlacken. På motsvarande sätt är den totala skikten angiven, total-lack 1 och total-lack 2. Som resultatet av de olika skikten visar i figur 3.12 samvarierar ett tjockt skikt av totallacken med en låg elasticitet. Den parameter som har störst inverkan är om det tunnaste skiktet är tjockt (se total lack 1).

Av de 2 pulverlackerna A och B ger B den bättre elasticiteten.

Den stora svagheten med denna modell är att det totala antalet observationer är för litet för att delar av observationerna skall kunna användas för en tillförlitlig extern valide-



ring. Den multivariata sammanställningen av befintliga data visar dock på en stor potential att även för elasticiteten ta fram processinformationen på ett effektivt sätt.

### 3.11 Diskussion - Del 2

Sammanställningen av skiktvikten i den andra fasen med mer omfattande datamaterial gav bättre modeller än den första modellen som baserade sig på befintliga badjournalsdata. För skiktvikten gick det även att använda delar av data för extern validering vilket styrkte kalibreringsmodellens resultat. Detta visar tydligt på möjligheterna att försöka förstå sambanden mellan processdrift och skiktvtikt och därigenom öka förståelsen för skiktvikten som kvalitetsparameter.

Korrosionspotentialmätningarna gav värdefull information om skiktvikten och elasticitetens varians. Antagligen säger korrosionsmätningarna även en del om skiktets kvalitet. Därför kan det på sikt vara av stort intresse att införa dessa mätningar på plats i driftlaboratoriet.

Höga salthalter i avfettningen samvarierar med låga skiktvikter och låga värden på elasticitet. Svårigheten ligger i att förstå vad de höga salthalterna beror på. En förklaring är att en hög badålder gör att salthalterna ackumuleras och därigenom påverkar skiktvikten. En annan förklaring kan vara att en effektiv rengöring gör att salter och annat material avlägsnas från plåten och hamnar i avfettningsbadet, om detta är fallet betyder det att höga föroreningshalter i badet korresponderar mot en effektiv rengöring. Det tydligaste resultatet är ändå att rengöringsstegets funktion påverkar fosfateringsskiktets skiktvtikt, därför är processbetingelserna i avfettningen viktig för det slutgiltiga resultatet.

Höga halter av de aktiva salterna i aktiveringen och i fosfateringen samvarierar med låga skiktvikter och låga värden på elasticiteten. Det är givetvis av stort intresse att försöka anpassa de olika salternas koncentrationer för att uppnå önskade värden på skiktvikterna.

En av de anmärkningsvärda slutsatserna är att det höga skiktvtikt samvarierar med höga värden på elasticiteten. Detta har påpekats av sakkunniga som ett ovanligt samband. Detta kan vara av intresse att studera vidare för att förstå hur skiktvtikten påverkar elasticiteten.

Elasticitetsmodellen visar att halten titan i fosfateringsskiktet är har en negativ korrelerad med elasticiteten. Däremot har inte halten titan någon korrelation med fosfateringsskiktet. Detta skulle kunna förklara att ett överdrag av titan från aktiveringen påverkar fosfateringsskiktets kvalitet och därigenom elasticiteten, utan att den egentligen påverkar den totala skiktvtikten.

Modelleringen av elasticiteten för de våta proverna gick mycket bra, en stor begränsning är dock att modellen baserar sig på ett mycket fåtal mätvärden. De få antalet mätvärden gör att det inte är rimligt att använda delar av resultaten för extern validering. Flera observationer skulle göra det möjligt att validera elasticitetsmodellen.

Provtagningen är genomförd under relativt korta driftperioder vilket gör att den totala naturliga variationen för hela processen antagligen inte finns med i data. Det kan i sin tur leda till att en del samband som gäller för denna utvärdering kanske inte gäller för processen i allmänhet. Därför är det lämpligt att se över provtagningsrutinerna och komplettera med ett antal intressanta parametrar för att under en längre tid följa processvariationerna och dess påverkan på produktionsresultatet.

Det mest positiva med de multivariata resultaten är att det tydligt har visat tillämpbarheten att ta fram värdefull information ur driftdata från fosfateringslinjen. En intressant fortsättning är för Scantias del är givetvis att tillämpa den multivariata tekniken i det dagliga arbetet för processkontroll och kvalitetsuppföljning. Om ett sådant system införs kommer de framtagna modellerna att vara stabilare och tillförlitligare eftersom de kalibreras på större datamängder. Resultaten skulle sedan kunna användas för att styra vilka teknikval som är mest lämpade vid t.ex. processlutning. Modellerna skulle även kunna användas för att styra processen till mer optimala betingelser för att få en jämnare kvalitet och en mer resurseffektiv produktion.

### 3.12 Slutsatser

- De inledande modellerna som togs fram för att modellera skiktvikten som funktion av befintliga processdata var osäkra men visade ändå en viss signifikans och en framkomlig väg för en vidare modellering.
- Modellering av skiktvikten med ett utökad antal processparametrar gav ett mycket bra resultat. En av de viktigaste parametrarna i modellen var korrosionspotentialen, vilket gör att denna antagligen är en intressant parameter att komplettera befintliga driftanalyser med.
- Modelleringen för att beskriva elasticiteten på våta prover gick mycket bra. En begränsning var dock att modellen baserar sig på ett fåtal observationer eftersom många observationer fick uteslutas på grund av täckfärgstyp och mätintervall.
- Gemensamt för skiktvikten och elasticiteten var att både rengöringen, aktiveringen och fosfateringen påverkade resultatet. Höga metallsalter i dessa steg samvarierade med låga skiktvikter och låga värden på elasticiteten.
- Ett anmärkningsvärt samband var att en hög elasticitet samvarierade med en hög skiktvikt.

- Täcklackens tjocklek verkar vara viktig för elasticiteten, det viktigaste verkar då vara att se till att det inte blir för tjockt.
- Den multivariata sammanställningen av processdata från fosfateringslinjen visade att metoden var mycket användbar för att sammanställa denna typ av data. De goda resultaten visar att det finns en stor potential för Scania att använda en multivariat metodik för optimering av fosfateringslinjen och för kvalitetssäkring. Implementering av multivariat processmodellering kräver emellertid utbildning av driftpersonal.
- Modeller som baserar sig på ett större tidsintervall och täcker dom naturliga processvariationerna skulle kunna användas för att välja lämpliga processlutningsåtgärder och för att styra tillsatser av kemikalier i de olika baden.
- För att öka nyttan med den multivariata modelleringen finns det anledning att se över metoderna för mätning av responsparametrar, på så vis skulle processen kunna optimeras mot flera olika riktningar.

Den viktigaste slutsatsen är att metoderna visat sig mycket användbara för processuppföljning och att många intressanta samband dykt upp. Tekniska möjligheter finns att använda dessa modeller för t.ex. att styra badsammansättningen på driften vilket kan bli en utveckling av de nu uppnådda resultaten.

## Bilaga 4 Massbalans

Utöver den för optimering av processen viktiga informationen om samspeleffekter mellan processparametrar och fosfateringskiktets kvalitet (se ovan), är vetskap om hur vätske- och kemikalieflödena sker avgörande för optimeringen. Utan en sådan materialbalans vet man inte var och hur optimering med avseende på resursförbrukning och kvalitet bör och kan utföras. Dessutom ger bristande kunskaper om massflöden också osäkerhet i hur optimeringen ska utformas.

Syftet har varit att ta fram en flexibel modell som är lätt att modifiera och successivt förbättra. Vidare har modellen byggts upp så att den kan avslöja felaktigheter i massbalansen i respektive delsteg av processen. Detta har varit viktigt för att modellen successivt ska förbättras. Att modellen är flexibel är viktigt eftersom en fullständig och felfri massbalans över en komplex process i praktiken är omöjlig att åstadkomma. Denna lättmodifierade och flexibla modell har varit möjlig att åstadkomma genom att bygga upp en modell i Excel, där i stort sätt alla tänkbara vätske- och materialflöden i processen har tagits med.

### 4.1 Utförande

En modell för massbalans över processen har byggts upp i Excel (se figur 4.1). Nedan beskrivs hur de data som använts i modellen har mätts upp och uppskattats.

Ett flertal massbalanser har upprättats under projektets gång. Mellan varje beräkningsperiod har processförändringar förekommit. Dessa har tagits hänsyn till i nästkommande beräkningsperiod. Vidare har vi försökt förbättra modellen varje beräkningsperiod.

För varje beräkningsperiod har de värden som avlästs från de trettiotalet vattenmätare förts in i modellen tillsammans med andra aktuella uppgifter som exempelvis antalet fosfaterade hytter under perioden (se figur 4.2). Från dessa införda värden genomför modellen därefter beräkningar avseende exempelvis vattenflöde per ytenhet fosfaterad plåtyta i varje enskilt delsteg eller bidraget avseende nickel per ytenhet. Baserat på dessa uppgifter kan modellen räkna fram samma värden uttryckt i andra nyckeltal som exempelvis vattenflöde per tidsenhet vid olika taktider och full produktion. På detta sätt kan processförändringar lätt modelleras. Exempelvis kan en förbättrad utstötning av badföroreningar i ett delsteg simuleras för att visa på hur detta påverkar föroreningsnivåer i övriga delsteg.

Dessutom har för perioden aktuell processtatus förts in. Exempel på detta är hur ventiler ställts om, vilket exempelvis påverkar varifrån nivåhållningsvatten eller våthållningsvatten hämtas till respektive delsteg.

Modellen har också uppdaterats vartefter nya uppskattningar har av exempelvis överbäring har utförts. Då orimligheter beträffande vattenmätarställningar har observerats (uppenbart trasiga vattenmätare) har volymen istället uppskattats.

Datum	Produktion VM5 (In fosfatprocess)					
	Antal hytter	yta (m <sup>2</sup> )	Avläst (m <sup>3</sup> )	Förbruk. (m <sup>3</sup> )	Förbruk.(l/m <sup>2</sup> )	Andel av förbr
01-sep			14057			
30-nov	12946	906220	16468.3	2411	2.66	114
	12946	906220		2411	2.66	114

Figur 4.1 Exempel på hur data förs in i modellen som därefter räknar fram olika nyckeltal för varje enskilt delsteg.

Varje delsteg utgör en intern egen balans vilket gör att en orimlighet i ett enskilt delsteg avslöjas där den uppkommit. Detta har möjliggjort att successivt förbättra modellen i varje delsteg. Av figur 4.5 framgår en del av vattenbalansen för G06 (steg 7, fosfateringsbadet) och G07 (steg 7 och 8, fosfateringssköljar). För G06 balans gäller att alla pilar som är riktade mot rutan G06 beskriver det inkommande vattenflödet till detta steg uttryckt i liter per kvadratmeter plåtyta. Pilar som är riktade från rutan beskriver motsvarande utgående vattenflöde från detta steg.

Massbalanserna bygger både på uppmätta- och uppskattade flöden. De uppmätta utgörs av avläsning av ett trettiotal vattenmätare vilka representeras av exempelvis VM5 i modellen. En osäkerhet utgörs av vattenmätarnas värden som dels kan påverkas på grund av att vattenmätarna är trasiga eller exempelvis inte är helt fyllda med vätska. Vid flera tillfällen har det varit lätt att konstatera att en viss mätare varit trasig, då den inte förändrats alls under en längre period. Risken att en del vattenmätare visar för lite är därför uppenbar.

De uppskattade värdena utgörs både av rena uppskattningar och av flöden uppmätta via test. Exempel på flöden uppmätta via test, är sådana som utförts för att få uppfattning av dels överbäring av processvätskor med hytten mellan stegen, dels läckage av processvätskor mellan stegen vilket främst utgörs av otäta portar.

#### 4.1.1 Överbäring och läckage

Tester har vid flera tillfällen utförts för att erhålla en uppfattning om dels överbäringen av processvätska med hytten mellan stegen, dels läckage mellan stegen som främst utgörs av otäta portar. Testerna har utförts genom att stegen runt ett processbad har tömts och fyllts på med rent vatten. Därefter har till- och frånflöden stängts av, inklusive eventuell separationsteknik. Koncentrationsökningen i stegen runt processbadet har därefter följts upp genom analys av koncentrationsökning av antingen enskilda ämnen eller genom mätning av ökad konduktivitet. Den senare metoden bygger på jämförelse med

motsvarande ökning i konduktivitet via mätningar i literskala. Dessa test har utförts på några delsteg och därefter använts även för övriga steg. Detta utgör givetvis en osäkerhet i sig. Dessutom kan framförallt läckage variera över tiden då en portduk kan försämrans successivt och därefter bytas ut mitt under en uppföljningsperiod. Den osäkerhet som finns visar sig bland annat tydligt då olika metoder samt olika test vid olika tillfällen har inneburit högst olika resultat

#### **4.1.2 Våthållning**

Våthållning innebär att hytten i hålls våt i väntan på transport till nästa steg i processen. Detta för att hindra korrosion, intorkning eller deaktivering av processkemikalier. Våthållningsvatten kan antingen tas från det steg i vilken hytten står i, från ledningen med avjoniserat vatten eller tas från något annat steg, oftast närmast efterkommande. Volymen som åtgår för våthållning och som hämtas från något annat steg, mäts inte över vattenmätare utan måste då mätas på annat sätt. I annat fall inkluderas volymen i den över vattenmätaren uppmätta. Varifrån våthållningssköljvatten tagits till respektive steg skiljer mellan olika perioder.

I de fall det endast rör sig om att använda vattnet internt i ett steg har denna volym inte beaktats. I de fall våthållningsvattnet tagits från ett efterkommande steg har volymen mätts genom att använda vattenmätaren som mäter nivåhållningen i detta nästkommande steg. Detta medför osäkerhet i och med att det inte är möjligt att erhålla mätserier som endast avser våthållningen utan att även inkludera avdunstning, läckage och överbäring i bägge stegen samtidigt.

#### **4.1.3 Nivåhållning**

För att kompensera för våthållning, överbäring, läckage, avdunstning och avgång med aerosol måste vatten tillföras processbaden. Detta vatten kan tillföras antingen som kranvatten, avjonat vatten via en omvänd osmos anläggning eller tas från något annat steg i processen. I det senare fallet har det främst tagits från efterföljande sköljvattenbad. Den volymförlust som sker till efterföljande steg via överbäring, kompenseras oftast av ett volymsmässigt likvärdig överbäring från framförliggande steg. I vissa fall (beroende på steg och period) har dock intern våthållning inom steget inneburit betydligt större överbäring av aktuellt processbad jämfört med om våthållningsvatten kommer från efterföljande steg).

Varifrån nivåhållningssköljvatten tagits till respektive steg skiljer mellan olika perioder. Nivåhållningen mäts över de vattenmätare som sitter på respektive delsteg, oavsett varifrån detta vatten tas.

#### 4.1.4 Ventilation

Den volym som avgår från respektive delsteg via ventilationen utgörs troligen till största delen av aerosol som uppstår i sprutprocessen och i mindre grad av avdunstning. Volymerna från varje enskilt delsteg är mycket svåra och uppskatta och två stycken examensarbeten och ett rapportarbete har genomförts för att uppskatta, volym, mängden metaller och övergödande ämnen som avgår via denna (se Referenser).

En stor volymsandel återförs från ventilationen till processen via en värmväxlare som dels kondenserar vattenånga, dels slår sönder aerosolen och fångas upp. Både kondensvatten och vätska från aerosolen samlas. Fram till 1999 recirkulerades denna vätska tillbaka till processen via ett jonbytarpär. Efter avjonering över jonbytarna samlades detta vatten i en bufferttank tillsammans med avjonat vatten från en omvänd osmosanläggning, se 4. Trots att förfiltret till jonbytarna har bestått av ett oljeadsorberande material, har dock olja (troligen härrörande från aerosol från avfettningstegen), vid flera tillfällen deaktiverat katjonbytaren. Av denna anledning leds vattnet från värmväxlaren sedan 1999 istället direkt till avlopp.

#### 4.1.5 Byte av bad

Dumpning (byte) av bad sker dels med bestämda intervall, dels då man av någon anledning tror att badets funktion inte längre är tillfredsställande. Alla byten journalförs, vilket innebär att volymen som åtgått under en viss period kan bestäms för varje enskilt delsteg. Exempel på byte av bad då funktionen misstänks vara otillfredsställande är byte av aktiveringsbadet (G05). Då exempelvis pH sjunker under ett börvärde kan saltet som ska ge groddar för fosfatskiktet troligen deaktiveras. Då otillfredsställande fosfateringsresultat erhålls, byts ofta detta bad. Då inte badets funktion kan bestämmas med någon form av analys kan byte av detta bad i vissa fall ske trots att funktionen är fullgod.

#### 4.1.6 Externt omhändertagande

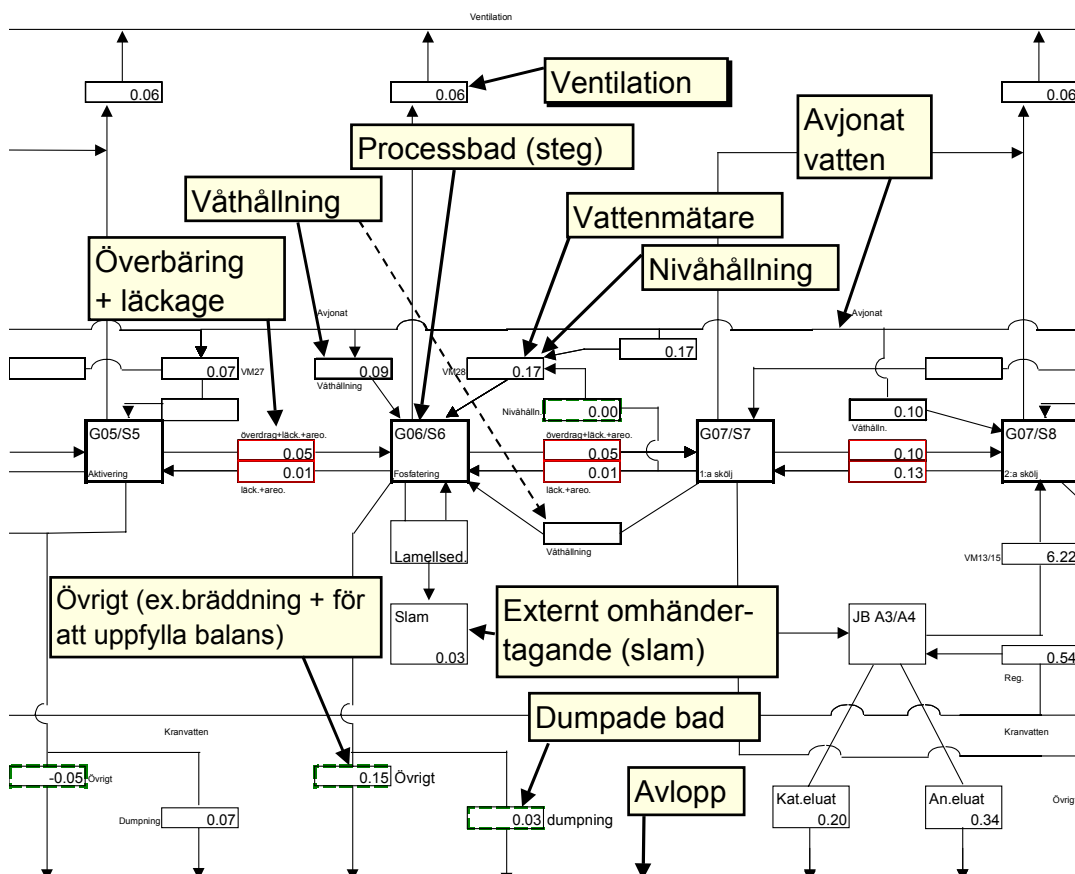
Från vissa steg förs inte de volymer till avloppet, som uppkommer från de separationsenheter som recirkulerar sköljvatten eller stöter ut badföroreningar. Exempel är olja som avskiljs ur avfettningsbadet G03 med hjälp av ultrafiltrering. Ett annat exempel är eluat från jonbytarna som behandlar och recirkulerar passiveringsköljvatten (G09). Efter byte av passiveringsprocess från krombaserad till zirkoniumbaserad (1999), har detta eluat skickats för externt omhändertagande fram till juni 2000 då det åter leds till avlopp för att behandlas i reningsverket. Ytterligare exempel på externt omhändertagande är slam från fosfateringsbadet (G06) som avskiljs över en lamellseparator.

#### 4.1.7 Recirkulering

Som nämnts under kapitel 2 har flera resursbesparande tekniker integrerats i processen. För de flesta delstegen där sådan teknik är integrerad, mäts både den vattenförbrukning och den recirkuleringsvolym. Exempel är recirkulerad volym över jonbytare som recirkulerar fosfateringsköljvatten samt den volym som åtgår för regenerering av dessa jonbytare.

#### 4.1.8 Övrigt

Varje delsteg har en egen balans som ska uppfylla villkoret  $In-Ut=0$ . Då det som tidigare nämnts är omöjligt att rätt uppskatta och mäta samtliga flöden i ett delsteg, har skillnaden  $In-Ut$  summerats som "Övrigt". Flera tänkbara källor finns, exempelvis onoggrannhet i uppskattningen av överbäring, förlust till ventilation, läckage etc. Även överbäring vid exempelvis skumbildning kan utgöra betydande volymer, främst för avfettningstegen (G02-G04). Då summan i "övrigt" är negativ betyder det att balansen för delsteget är negativ, d v s det fattas vatten eller kemikalier.



Figur 4.2 Av figuren framgår vad de olika cellerna som ingår i den Excelbaserade modellen har för funktion.



## 4.2 Resultat

Med hjälp av den framarbetade modellen är det relativt enkelt att räkna fram en mängd olika nyckeltal för processen som helhet och för varje enskilt steg. Vi har i denna rapport valt att redovisa följande nyckeltal för perioden den 1 september 2000 - 30 november 2000, (tre månader):

- Vätskeflöden uttryckt i liter per kvadratmeter fosfaterad plåtyta
- Kemikalieflöde uttryckt i milligram per kvadratmeter plåtyta

Resultaten har redovisats uppdelat enligt:

- Generellt för samtliga delsteg
- Avfettning
- Aktivering
- Fosfatering
- Passivering
- Avjonat vatten och avlopp
- Summerade flöden för hela processen

Utöver redovisningen för dessa nyckeltal per delsteg, redovisas dessa också summerade för processen som helhet.

Fördelen med nyckeltal är att de lätt kan användas för olika jämförelser samt omräkningar. En uppenbar nackdel med ett nyckeltal som " liter per kvadratmeter fosfaterad plåtyta" är att siffrorna lätt blir abstrakta. Därför har även periodens värden räknats om till medeltalen för vattenförbrukning och nickelflöde per månad.

I kapitel 5 har även andra nyckeltal använts för dimensioneringsberäkningar.

### 4.2.1 Vätskeflöden

Som nämnts ovan uttrycks vätskeflöden i liter per kvadratmeter fosfaterad plåtyta och gäller för perioden 1 september 2000 - 30 november 2000.

#### 4.2.1.1 Generellt för samtliga delsteg

##### Ventilation

Under de tidigare uppföljningsperioderna användes olika kvoter för olika delsteg. Kvoten för respektive delsteg var proportionell mot stegets temperatur. Flödet via ventilationen beräknades som produkten av kvoten och uppmätta eller uppskattade kondensvattenflöden. Att använda en kvot baserad enbart på temperaturen ger dock ett

fel beroende på att en stor andel av flödet inte enbart utgörs av avdunstning utan också av aerosol. Användandet av den temperaturbaserade kvoten gav dessutom stora negativa flödesunderskott i de varma avfettningstegen.

Flera mätningar har också utförts för att försöka utröna hur stort flöde som respektive delsteg står för. Inget av dessa två alternativ tycks dock ge en rättvisande bild av vätskeflöden via ventilationen. Inte heller de tre examensarbeten som utförts med ventilationen som fokus har kunnat besvara denna fråga. Troligen förekommer dels ett kontinuerligt flöde, dels en komplex fördröjning.

Av ovanstående anledningar har för den nu redovisade perioden samma flödesfaktor använts för samtliga steg. Det flöde som utgör summan av kondensvatten från värmewäxlaren och uppskattad volym som avgår via skorstenen delas jämnt av de åtta stegen.

Enligt tidigare upprepade mätningar av kondensvattenvolym har denna uppskattats till i genomsnitt 20 l/hytt eller omräknat 0,29 l/m<sup>2</sup>. En vattenmätare som enbart mäter kondensvattenvolymen togs i drift i mitten av oktober 2000. Denna uppmätte ca 0,42 l/m<sup>2</sup> under november. I avvaktan på fler mätperioder används dock de tidigare uppmätta volymerna (0,29 l/m<sup>2</sup>). Flödesvolymen som avgår skorstenen bland annat uppskattats i de tre examensarbetena. Det första examensarbetets resultat som anger ca 13 liter per hytt (0,19 l/m<sup>2</sup>) anses både rimligare och stämmer bättre överens med tidigare uppskattningar och har därför använts för den senaste, här redovisade perioden.

Utslaget jämnt på de åtta stegen ger 0,06 l/m<sup>2</sup> för respektive steg. Denna siffra får dock fortfarande betraktas som osäker och borde närmare bestämmas specifikt för respektive delsteg. För den ämnesspecifika massbalansen finns också ett behov av att bättre kunna bestämma hur mycket som kan härledas till avdunstning respektive avgång via aerosol.

Kondensvatten återvanns tidigare via avsättning över jonbytaren A007. Men då denna vid upprepade tillfällen deaktiverats leds numera detta vatten till avlopp.

Förlusten av kondensvatten är betydande (0,25 l/m<sup>2</sup>) sedan denna volym inte längre omhändertas.

Om recirkulering av kondensvatten återupptas, kommer troligen den bräddning av vatten ur tilttanken samt tanken för DI-vatten att åter förekomma. Denna bräddning var betydande vilket dels berodde på bräddning av tilt- och kondensvatten då jonbytaranläggningen A007 var avstängd i väntan regenerering (tilttanken), dels att tillrinningen av jonbytt vatten från A007 inte alltid sammanföll med behovet av vatten till processtegen (DI-tanken).

## Överbäring

Överbäringen mellan stegen har mätts vid flera tillfällen. Då framförallt jonbytarparen som behandlar fosfaterings-sköljvatten har stått för en stor del av totala vattenförbrukningen har de flesta mätningarna utförts mellan fosfateringsbadet (G06) och denna skölj (G07A). Den mest aktuella mätningen utfördes i Juni 2000 och resulterade i en totalt överburen volym om 2,9 l/hytt, motsvarande 0,042 l/m<sup>2</sup>. Tidigare mätningar har gett ett motsvarande överdrag på mellan 0,032 - 0,07 l/m<sup>2</sup>.

För den aktuella perioden har värdet 0,042 l/m<sup>2</sup> använts i modellen.

Om nedanstående värde för läckage adderas till värdet för överbäring erhålls den totala volym som tillförs nästkommande steg från föregående steg. För den aktuella perioden har detta uppskattats till 0,042+0,012=0,054 l/m<sup>2</sup>.

## Läckage

Även beträffande läckage har mätningarna koncentrerats på stegen runt fosfateringsbadet d v s G05-G06-G07A. Vid de mest aktuella mätningarna (juni 2000) beräknades inläckaget av fosfateringsbad (G06) till aktiveringsbadet (G05) vara 0,34 l/min (motsvarar 0,014 l/m<sup>2</sup> med hänsyn till spruttiden). Motsvarande läckage från fosfateringsbadet till fosfaterings-sköljen (G07A) var 0,28 liter/min (0,012 l/m<sup>2</sup>). En tidigare mätning 1996 visade lägre värden. Dock försämras tätningen mellan stegen gradvis och flera portdukar och tätningar har bytts ut ett par gånger. Möjligen är slitaget större på tätningarna runt fosfateringsbadet jämfört med övriga tätningar varför övriga då skulle beräknas något lägre. Någon hänsyn till detta har dock inte tagits i den aktuella modellen.

För den aktuella perioden har värdet 0,012 l/m<sup>2</sup> använts för samtliga steg i modellen.

### 4.2.1.2 Avfettning G02-G03-G04

Av figur 4.15 framgår de uppmätta och uppskattade vätskeflödena för processens avfettningsteg G02 (föravfettning utan indosering av kemikalier) - G03 (alkalisk avfettning) - G04 (skölj).

Ingen kemikaliedosering utförs i G02. Trots detta inträffar ibland skumning beroende på läckaget av avfettningkemikalier från G03. Då G02 är första steget i processen erhålls inte någon vätskevolym till detta steg via överbäring. Från detta steg och framåt sker dock sådan överbäring.

Vattenförbrukningen i G04, skölj efter avfettning, utgör den enskilt näst största källan till den totala vattenförbrukningen. *Under den senaste uppföljningsperioden, stod detta steg för nära en fjärdedel av den totala vattenförbrukningen.*

*Våthållning:*

Under perioden har våthållningsvatten till G02 tagits från G04, motsvarande 0,04 l/m<sup>2</sup>. Den uppskattade volym som bärs över med hytten utgörs med andra ord till stor del av avfettningssköljvatten från G04.

Våthållningsvatten för G03 har också hämtats från G04, motsvarande 0,01 l/m<sup>2</sup>.

Våthållning i G04 har utgjorts av avjonat vatten, motsvarande 0,01 l/m<sup>2</sup>.

*Nivåhållning:*

Nivåhållningen i G02 har också hämtats från G04 och motsvarar 0,07 l/m<sup>2</sup>. Detta är också en källa för avfettningkemikalier till detta steg (utöver läckaget från G03 samt våthållning från G04).

Även nivåhållningen i G03 har hämtats från G04 och motsvarar 0,05 l/m<sup>2</sup>.

Nivåhållning för G04 har utgjorts av avjonat vatten via vattenmätare och summerat med förbrukning vid nysatsning är den totala volymen 0,67 l/m<sup>2</sup> (0,62 l/m<sup>2</sup> om nysatsning borträknas). I denna volym ingår, som nämnts ovan, de volymer som tagits från G04 till G02 och G03.

Det ska dock observeras att de ovanstående värdena för nivåhållning har *beräknats* så att balans uppkommer. Uppmätta värden under drift har givit följande volymer: G02: 0,25 l/m<sup>2</sup>, G03: 0,10 l/m<sup>2</sup> och G04: 0,66 l/m<sup>2</sup>. Se vidare under stycket Balans nedan.

*Badbyten:*

Badbyten har utförts för G02 och G03 motsvarande 0,03 l/m<sup>2</sup> för respektive steg.

Sköljvattnet har i G04 har bytts 3 gånger (3 x 15 m<sup>3</sup>) vilket motsvarar 0,05 l/m<sup>2</sup>.

*Externt omhändertagande:*

Den volym som avgår från G02 med de partiklar som avskiljs i slamavskiljarna har uppskattats till ca 0,005 l/m<sup>2</sup> eller 6 m<sup>3</sup>/halvår.

Ultrafiltreringen av avfettningsbadet G03, ger upphov till en koncentratvolym motsvarande 0,002 l/m<sup>2</sup>. Detta koncentrat utgörs till stor del av pressemulsion. Under perioden har dock ultrafiltreringsmembranen bytts ut vilket kan komma att ändra (öka) denna volym, se stycket nedan. Även spräckning av förbrukat avfettningsbad i samband med badbyte ger en mindre volym koncentrat som tas om hand externt.

*Recirkulering:*

Funktionen hos den skimmer som ska avskilja olja i G02 är ej tillfredsställande då de korta avbrott som förekommer under arbetsveckorna inte är tillräcklig för att oljan spontant ska hinna att separera och flyta upp. Detta har inneburit ackumulering av höga

olja i detta steg. Detta i sin tur innebär överbäring av stor mängd olja till G03. Funktionen hos G02 är av denna anledning inte tillfredsställande.

Det ultrafilter som finns för behandling av avfettningsstegen används endast för avskiljning av olja ur G03. Ultrafiltreringen ger upphov till en koncentratvolym om ca 6 m<sup>3</sup>/år eller 0,002 l/m<sup>2</sup>.

Under perioden har de ultrafiltreringsmembran (rör) som upptäckts vara förstörda ersatts med nya. Detta har troligen inneburit att separationen av olja ur badet har förbättrats avsevärt. Samtidigt har den förbättrade separationen av olja tyvärr även inneburit att badet har börjat skumma. Detta hänger till stor sannolikhet ihop med att även vissa tensider avskiljs. Det har även i andra sammanhang observerats att framförallt tensider som har en skumdämpande verkan avskiljs i högre grad (emulgeras in i oljan samt retenderas av membranet) jämfört med de mer skumningsbenägna. Detta innebär att med tiden utarmas badet på skumdämpande tensider vilka hamnar i det koncentrat som går till externt omhändertagande. I en sprutprocess som denna är utarmning av skumdämpande komponenter av naturliga skäl särskilt allvarligt. Åtgärder har bland annat bestått av att köra filtret i mindre omfattning samt att tillsätta skumdämpare. På sikt måste dock troligen fler åtgärder vidtas.

När nu separationen av olja fungerar bättre kan man förvänta sig större koncentratvolymer som måste tas om hand externt.

Nanofiltreringen av avfettningssköljvattnet i G04 har ända sedan dess idrifttagande haft en mycket låg membranflödeskapacitet, utan koncentration ca 300 l/h, motsvarande 5 l/m<sup>2</sup>·h. Då koncentrationen successivt ökar i anläggningens arbetstank, sjunker snabbt det redan från början låga permeatflödet. Då flödet understiger 800 l/h startar anläggningen automatiskt tvätt av membranen. Detta har omöjliggjort drift av anläggningen utom i funktion för urpumpning av sköljvatten till avlopp. Någon koncentration har inte utförts under de senare åren. Detta förklarar även de höga värdena som redovisas i stycket *Balans* nedan.

Då inga större permeatvolymer uppkommer, har inte heller jonbytarna (A001 och A002) som ska avsalta nanofiltreringspermeatet regenererats under perioden.

Då nanofiltreringsanläggningens bristfälliga funktion utgör den främsta anledningen till att avfettningssköljen G04 står för mer än en fjärdedel av totala vattenförbrukningen, har ett omfattande arbete lagts ned på att dels finna orsakerna till den låga filtratflödeskapaciteten, dels till att finna åtgärder för detta. Detta arbete finns redovisat i kapitel 5.5.

#### *Balans:*

Med de uppmätta och uppskattade värdena tycks balansen för stegen vara uppfylld. Dock ska då observeras att värdena för nivåhållning har beräknats så att balans upp-

kommer. Uppmätta värden har indikerat något högre förbrukning. Orsaker till differensen mellan uppskattad och uppmätt volym kan vara någon eller några av följande.

a) Den volym som redovisas för avgång till ventilationen är mycket osäker och kan därför vara lägre än de 0,06 l/m<sup>2</sup> som används för samtliga steg i modellen. Detta är en av de anledningar till att inte ett ännu högre värde för kondensvattenvolymer använts, vilket uppmättes med en ny vattenmätare under november 2000. Siffrorna mellan olika perioder har också varierat kraftigt (mellan 0,01- 0,26 l/m<sup>2</sup>) på grund av olika uppmätta kondensvattenvolymer i kombination med olika uppskattningar. Användning av de lägsta värdena (använda för perioden 18 februari 1998 - 13 maj 1998) skulle innebära balans för bägge stegen.

b) Överbäringen ut ur dessa steg med karossen kan vara lägre för dessa steg jämfört med de generella värden som används (0,05 l/m<sup>2</sup>) och som är uppmätta för överbäring mellan G06 till G07. En viktig skillnad utgörs av den våthållningsvolym som uppmätts i de olika stegen. För G06 har denna volym uppskattats till 0,08 l/m<sup>2</sup> men för G02 endast till 0,04 l/m<sup>2</sup> och för G03 endast till 0,007 l/m<sup>2</sup>. Detta skulle kunna innebära att även överburen volym ut från dessa steg är lägre än vad som framgår av figuren.

c) Läckaget in till stegen från G04 kan vara större jämfört med generellt uppskattade 0,02 l/m<sup>2</sup>. Detta värde är beräknat för portar runt G06. Den alkaliska miljön som råder i dessa steg kan ha en betydande negativ inverkan på porttätningmaterialet. Detta skulle också kunna förklara den betydande koncentrationen av fettningkemikalier i G02, trots att inga sådana doseras i detta steg (utgör vid steady-state ca 1/10-del av koncentrationen i G03).

d) Vattenmätarna för G02 och G03 kan eventuellt visa för låga värden för perioden. Vattenförbrukningen enligt vattenmätaren för främst G02 har varierat mycket kraftigt mellan olika mätperioder (mellan 0,01-0,30 l/m<sup>2</sup>) och därmed också genererat både underskott och kraftiga överskott. Exempelvis uppvisade G02 ett överskott om 0,19 l/m<sup>2</sup> under perioden 1 februari 2000 - 31 maj 2000. På grund av detta kan man misstänka att framförallt vattenmätaren för G02 ger missvisande värden.

Värt att notera är också den höga vattenförbrukningen som G04 står för och som framförallt kan förklaras av att nanofiltreringen inte fungerar vilket i sin tur innebär att stora volymer vatten går åt för hålla nere föroreningskoncentrationerna (styrts främst på konduktivitet) i detta steg. Summan för ”dumpning” och ”övrigt” i G04 i figur 4.3 motsvarar 0,45 l/m<sup>2</sup>. ”Övrigt” motsvarar främst den volym som töms ur steget för att ge plats åt nytt vatten.



Då man erhåller indikation på att något i processen inte fungerar tillfredsställande, utan att kunna avgöra vad felet består av, byts ofta aktiveringsbadet G05. Detta utförs eftersom man av erfarenhet vet att detta bad dels är viktigt för produktkvalitén, dels för att badet är känsligt för exempelvis för låga pH. Det som kan försämra badets funktion är att aktiveringssaltet deaktiveras genom utfällning. Aktivt, löst titansalt bör kunna skiljas från inaktivt genom någon analysmetod baserad på filtrering. Då skulle onödiga badbyten kunna förhindras.

*Externt omhändertagande:*

Inget vätska från detta steg skickas för externt omhändertagande.

*Recirkulering:*

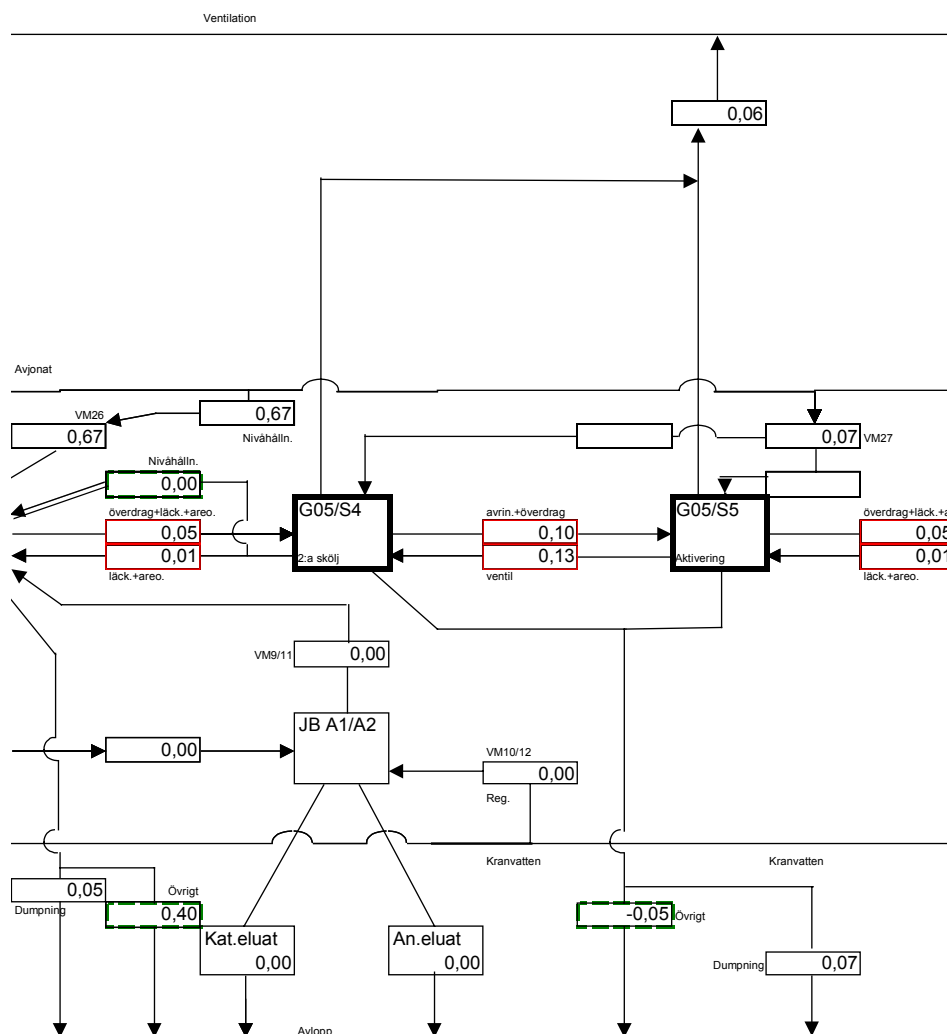
Ingen recirkuleringsteknik används för detta steg.

*Balans:*

Detta steg uppvisar negativ vätskebalans ("Övrigt" =  $-0,05 \text{ l/m}^2$ ). Orsaken till denna negativa balans kan hänföras till diskussionen under stycket "Balans" för avfettningstegen, se 4.2.1.2. Dock kan några faktorer framhållas specifikt för detta steg. Jämfört med tidigare uppföljningsperioder skiljer sig den aktuella i och med att samtliga tidigare utförda uppföljningar uppvisar ett överskott motsvarande  $0,01-0,13 \text{ l/m}^2$ . Det som skiljer är främst:

- Att överbäringen och läckaget in till steget vid vissa perioder har skattats högre, samtidigt som värden för överdrag och läckage ut ur steget värderats lägre jämfört med för aktuell period.
- Att tidigare avgång via ventilation under tidigare perioder har skattats proportionellt mot badets temperatur, vilket för detta steg har inneburit ett lägre värde jämfört med aktuell period.





Figur 4.4 Av figuren framgår de uppmätta och uppskattade vätskeflödena för processens aktiveringsteg G05 under perioden den 1 september - 30 november 2000. Enheten är liter per kvadratmeter plåtyta (l/m<sup>2</sup>).

#### 4.2.1.4 Fosfatering G06-G07

Av figur 4.5 framgår de uppmätta och uppskattade vätskeflödena för processens fosfateringssteg; G06 (fosfateringsbad) och G07 (skölj efter fosfatering).

Vattenförbrukningen i G07, skölj efter fosfatering, utgör den enskilt största källan till den totala vattenförbrukningen. Under den senaste uppföljningsperioden, stod detta steg för hälften av den totala vattenförbrukningen.

*Våthållning:*

Våthållning för steg G06 utgörs av avjonat vatten, motsvarande 0,08 l/m<sup>2</sup>.

Våthållning för steg G07 utgörs av avjonat vatten, motsvarande 0,10 l/m<sup>2</sup>.

*Nivåhållning:*

Nivåhållning för G06 har utgjorts av avjonat vatten, motsvarande 0,17 l/m<sup>2</sup>.

Nivåhållningen i G07 har också utgjorts av avjonat vatten och motsvarar 0,44 l/m<sup>2</sup>.

*Badbyten:*

Renkörning har utförts vid ett tillfälle för G06 vilket innebär att en volym motsvarande 0,09 l/m<sup>2</sup> går till avlopp och 0,03 l/m<sup>2</sup> går till externt omhändertagande.

Byte av sköljbad G07 motsvarar 0,02 l/m<sup>2</sup>.

*Externt omhändertagande:*

Det metallfosfatslam som avskiljs omhändertas externt och motsvarar ca 20 m<sup>3</sup> per år eller omräknat 0,01 l/m<sup>2</sup>.

Utöver denna volym, omhändertas externt ca 30 m<sup>3</sup> av den vätska som uppkommer vid renkörning och som totalt omfattar ca 110 m<sup>3</sup> per renkörningstillfälle. Under perioden har en renkörning genomförts, vilket motsvarar ca 0,03 l/m<sup>2</sup> som omhändertas externt.

*Recirkulering:*

Den lamellseparator som avskiljer metallfosfatslam fungerar tillfredsställande. Vid behov kan även klarfasen i slambehållarna pumpas tillbaka till fosfateringsbadet.

Separationen av badkemikalier ur fosfateringsköljvattnet (G07) fungerar tillfredsställande och en bra sköljvattenkvalité erhålls därför. En flöde motsvarande 6,2 l/m<sup>2</sup> renas och recirkuleras från G07A tillbaka till G07B. Drygt motsvarande volym bräddar därefter tillbaka från G07B till G07A.

Separationen av badkemikalier ur fosfateringsköljvattnet (G07) fungerar tillfredsställande och en bra sköljvattenkvalité erhålls därför. En flöde motsvarande 6,2 l/m<sup>2</sup> renas och recirkuleras från G07A tillbaka till G07B. Motsvarande volym bräddar därefter tillbaka från G07B till G07A.

Trots att jonbytarna avskiljningsmässigt fungerar väl, innebär den stora mängd fosfateringskemikalier (produkten flöde x koncentrationen hos de badkemikalier från G06 som belastar G07) att jonbytarna snabbt mättas. Då jonbytarna är mättade regenereras de, varvid en relativt stor volym vatten åtgår. Detta är en delförklaringen till att G07 står för nära hälften av totala sköljvattenförbrukningen. Jonbytarnas vattenförbrukning står endast för hälften av den totala förbrukningen i detta steg. Trots detta kan dock jonbytarna indirekt vara huvudorsaken till den höga vattenförbrukningen. Merparten av den övriga vattenförbrukningen kan bero på att jonbytarna av olika anledningar varit ur funktion, varvid sköljvattnet i G07 helt eller delvis har behövt bytas ut.

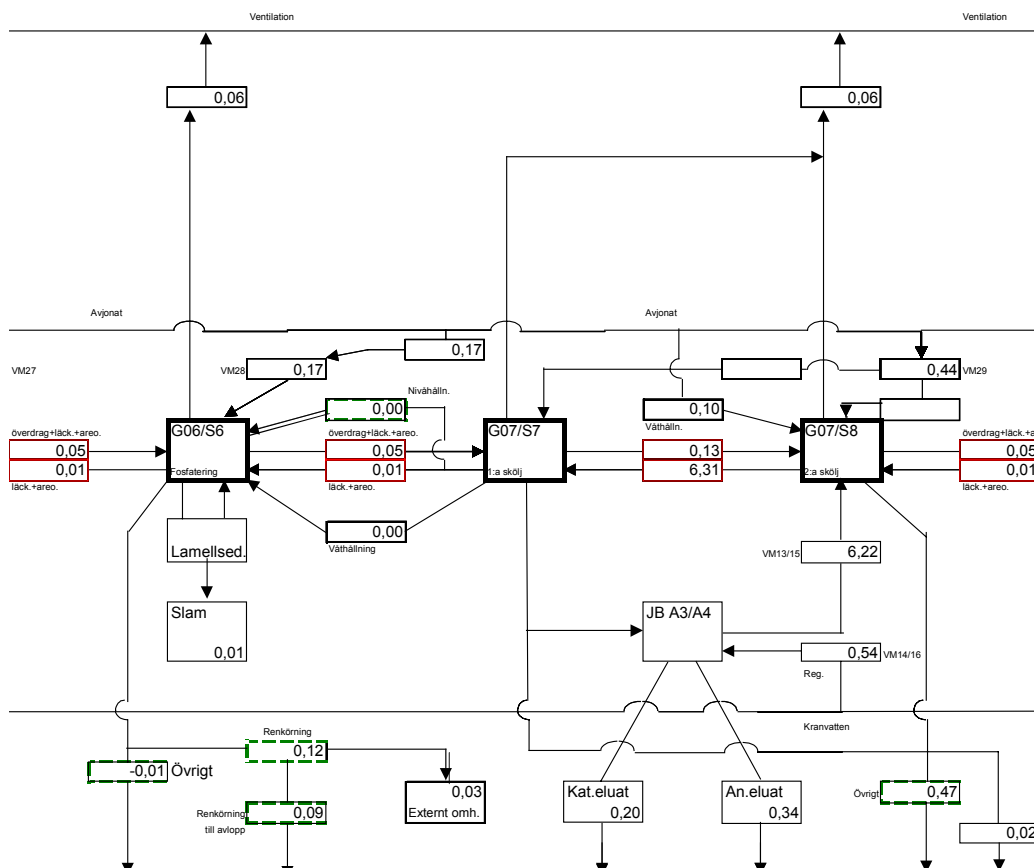
För att minska belastningen på jonbytarna kan relativt enkla åtgärder som att förbättra tätningen mellan G06 och G07 genomföras. Detta innebär troligen endast en ringa minskad belastning av jonbytarna. För att erhålla en betydlig minskad belastning, kan de befintliga jonbytarna kompletteras med omvänd osmosteknik. Denna möjlighet diskuteras under kapitel 5.2.

*Balans:*

Balansen för G06 går nära jämnt ut, med ett mindre underskott om 0,01 l/m<sup>2</sup>.

Balansen för G07 uppvisar ett kraftigt vätskeöverskott. Som för övriga steg med obalans kan överbäring-, läckage- och ventilationsvärdena ifrågasättas. Utöver detta måste vattenmätarens funktion också ifrågasättas. Denna varierar stort mellan olika perioder. Under perioder med höga värden för vattenmätaren har också stora överskott i balansen observerats. Vid en av dessa perioder togs dock nivåhållning för G06 ifrån detta steg, vilket förklarade merparten av vattenförbrukningen.

En annan, mer trolig förklaring kan vara att fullständigt eller delvis byte av detta vatten kan ha förekommit vid ett flertal tillfällen under perioden. Byte kan vara nödvändigt att genomföra då exempelvis bägge jonbytarna regenererar samtidigt eller funktionen hos jonbytarna varit försämrade under perioden. Då jonbytarna av någon anledning står obrukbara försämrar sköljvattenkvaliteten snabbt, varvid avjonat vatten måste fyllas på (via vattenmätaren).



Figur 4.5 Av figuren framgår de uppmätta och uppskattade vätskeflödena för processens fosfateringssteg G06 (fosfateringsbad) - G07A - G07B (sköljsteg efter fosfatering) under perioden den 1 september - 30 november 2000. Enheten är liter per kvadratmeter plåtyta (l/m<sup>2</sup>).

#### 4.2.1.5 Passivering G08-G09-Tilt

Av figur 4.6 framgår de uppmätta och uppskattade vätskeflödena för processens passiveringssteg G08 (passiveringsbad) - G09 (sköljsteg efter passivering) -Tilt (avrinning av hytt före torkugn) under perioden den 1 september - 30 november 2000. Enheten är liter per kvadratmeter plåtyta (l/m<sup>2</sup>).

##### Våthållning:

Under perioden har våthållningsvatten till G08 utgjorts av avjonat vatten, motsvarande 0,04 l/m<sup>2</sup>. Den uppskattade volym som bärs över med hytten utgörs med andra ord till stor del av avjonat vatten.

Våthållning i G09 har utgjorts av G09-vatten som avjonats internt över jonbytarna A005 och A006.

Den stora volym som förbrukas på grund av överbäring till tilten ( $0,17 \text{ l/m}^2$ ) kan i hög grad hänföras till våthållningen som pågår under hela den tid som hytten passerar ut ur steget.

*Nivåhållning:*

Nivåhållningen i G08 och G09 har utgjorts av avjonat vatten motsvarande  $0,03 \text{ l/m}^2$  respektive  $0,18 \text{ l/m}^2$ .

*Badbyten:*

Badbyten har utförts en gång för G08 motsvarande  $0,01 \text{ l/m}^2$ .

Sköljvattnet i G09 har inte bytts under perioden.

*Externt omhändertagande:*

Efter att det nya reningsverket tagits i drift har jonbytareluaten från A005 och A006 som recirkulerar sköljvatten i G09 inte skickats för externt omhändertagande. Gränsvärdena för fluorid kan hållas med marginal.

*Recirkulering:*

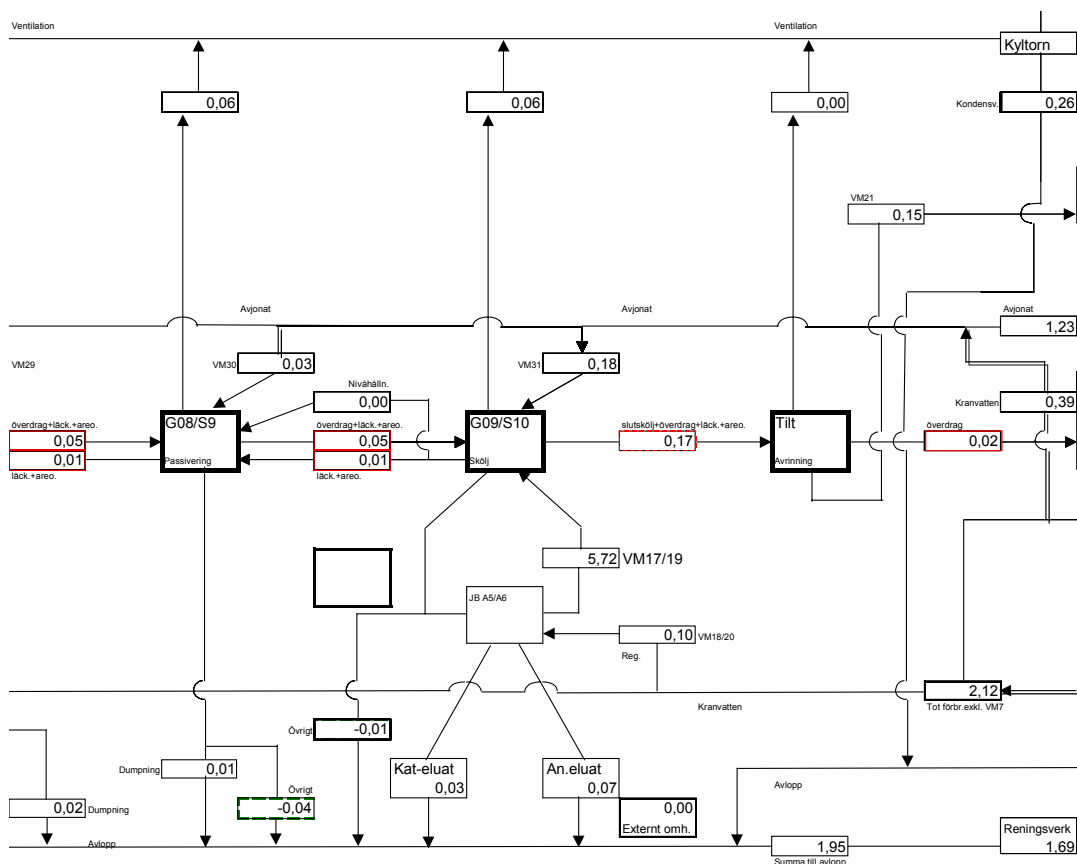
De jonbytarpar som recirkulerar sköljvatten i G09 fungerar tillfredsställande. Då jonbytarna utsätts för låg belastning är det lång tid mellan regenereringarna. Detta har periodvis inneburit att jonbytarmassorna packats ihop varvid fluidisering var svår att genomföra vid backspolningssekvensen under regenereringen.

Efter byte av passiveringsbadet från krombaserad till zirkoniumbaserad har dock belastningen nära fördubblats vilket inneburit fördubblad vattenförbrukning för regenerering av jonbytarna.

*Balans:*

Underskottet om  $0,04 \text{ l/m}^2$  i G08 kan bero på en överskattning av den volym som försvinner via ventilationen. För övrigt är detta steg, det steg som i genomsnitt över de olika uppföljningsperioderna uppvisat minst osäkerhet i balansen. Den främsta förklaringen till detta är troligen att dessa bägge steg är tämligen stabila. Detta innebär att osäkerhet avseende bräddad volym och vattenförbrukning på grund av delvis utbyte av sköljbad är mindre i jämförelse med exempelvis avfettningsbadet som ibland bräddar över på grund av skumning.

En annan förklaring är att överbäringen och läckaget från G09 är lätt att följa upp eftersom denna volym mäts upp via en vattenmätare i den efterföljande tilten. Utöver denna uppmätta volym har ett tillägg om  $0,02 \text{ l/m}^2$  gjorts som bygger på en uppskattad volym som ej rinner av hytten under tiltningen och därmed avgår i torkugnen.



Figur 4.6 Av figuren framgår de uppmätta och uppskattade vätskeflödena för processens passiveringssteg G08 (passiveringsbad) - G09 (sköljsteg efter passivering) -Tilt (avrinning av hytt före torkugn) under perioden den 1 september - 30 november 2000. Enheten är liter per kvadratmeter plåtyta (l/m<sup>2</sup>).

#### 4.2.1.6 Avjonat vatten och avlopp

En stor andel av allt vatten som förbrukas i processen utgörs av avjonat vatten. Undantag utgörs bland annat av det vatten som åtgår för regenerering av jonbytarna och vid uppfyllning av steg då de nysatsas då kranvatten istället oftast används.

Avjonat vatten framställs dels genom omvänd osmosfiltrering av stadsvatten, dels genom jonbyte av vatten från tilten (avrinning av hytter före torkugnen). Tidigare jonbyttes även kondensvatten från värmexlaren för ventilationen. Då detta kondensvatten innehöll olja deaktiverades dock jonbytarna varför detta vatten numera leds till avlopp.

Det vatten som produceras av omvänd osmosanläggningen beräknas genom skillnaden mellan ingående vatten till denna och den koncentratvolym som förs bort ur systemet. Det renade permeatet samlas i en bufferttank benämnd DI-vatten i figur 4.7.

Tiltvattenvolymen erhålls genom avläsning av en vattenmätare.

### Balans

I stort tycks vattenbalansen gå jämnt ut. Cellerna " VM5-övrig förbrukning" och "Summa till avlopp" som bygger på uppskattad förbrukning respektive bygger på summan av varje enskilt processtegs uppskattade bidrag till avlopp (summering av alla celler som går till avlopp) går nästan jämnt ut. Uppmätt förbrukning är 2,12 l/m<sup>2</sup> och uppskattad volym till avlopp är 2,14 l/m<sup>2</sup>.

Om man däremot studerar den volym som mäts upp över VM5 och som representerar totalt förbrukad volym i hela fosfateringsprocessen och drar ifrån konzentratvolymen från omvänd osmosanläggningen och som går till kommunalt avlopp (ej till reningsverket) så ger detta en total förbrukning i fosfateringsprocessen om 2,34 l/m<sup>2</sup>. Uppmätt volym som går ut via reningsverket är dock bara 1,69 l/m<sup>2</sup>. Om man lägger till de 0,19 l/m<sup>2</sup> som uppskattas försvinna via skorstenen så försvinner "endast" 2,34-1,69+0,19=0,46 l/m<sup>2</sup>.

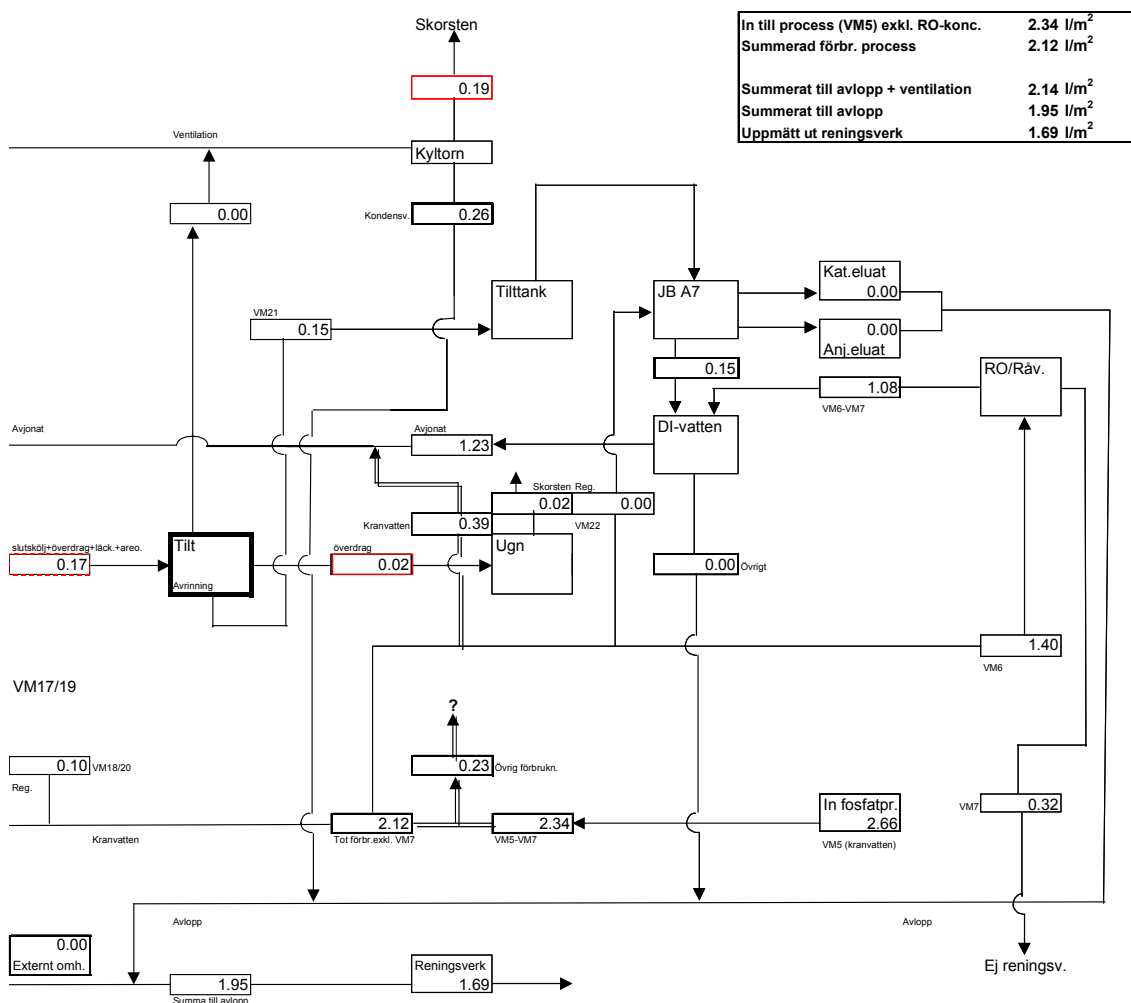
Möjliga förklaringar till dessa skillnader kan vara:

- Förbrukad volym är överskattad:  
Någon eller några av de vattenmätare som avläses kan visa för höga värden, exempelvis vattenmätaren som sitter på G07 (VM29).
- Producerad volym underskattad:  
Den producerade volymen skulle kunna vara underskattad om exempelvis vattenmätaren på intagsvattnet till omvänd osmosanläggningen visar för lite eller konzentratmätaren (vatten till avlopp) visar för mycket.

Det troligaste är dock att det "försvinner" en volym som utgörs av övrig förbrukning och att en stor del av denna inte går till reningsverket (se "Övrig förbr." = 0,23 l/m<sup>2</sup>). Alla övriga siffror i balansen tyder på detta och antyder därmed att det är vattenmätaren efter reningsverket som visar för lite.

En annan förklaring kan utgöras av att den volym som avgår via skorsten är betydligt större jämfört med uppskattad (0,19 l/m<sup>2</sup>).

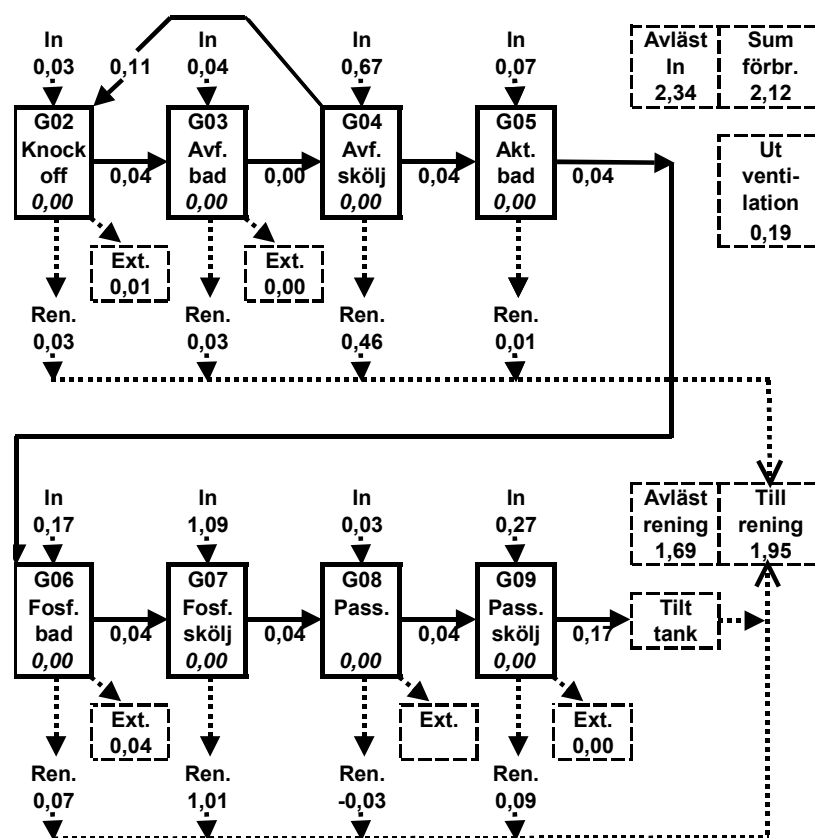
En vattenmätare som enbart mäter kondensvattenvolymen togs i drift i mitten av oktober 2000. Denna uppmätte ca 0,42 l/m<sup>2</sup> under november. Detta är betydligt större volym jämfört med de 0,26 l/m<sup>2</sup> som använts under denna mätperiod. Detta skulle kunna innebära att också den volym som "försvinner" ur systemet via skorstenen också är underskattad i motsvarande grad.



Figur 4.7 Flödesbalansen för framställning av avjonat vatten ur stadsvatten genom omvänd osmosfiltrering samt ur tiltvatten genom jonbyte under perioden den 1 september - 30 november 2000. Av figuren framgår även summaberäkningar för volymen vatten till avlopp.

För att erhålla en överskådligare bild över flödena, kan dessa förenklas. Ett exempel på sådan förenkling utgörs av figur 4.8.





Figur 4.8 Exempel på förenklat flödesschema för vattenbalansen. Enheten är liter per kvadratmeter plåtyta. Eventuella differenser beror bland annat på att en avgång till ventilationssystemet om  $0,06 \text{ l/m}^2$  per steg ej är medtaget i den förenklade figuren. Negativa värden avser att flödet går motsatt pilens riktning.

### 4.3 Kemikaliebalans

Genom att via provtagningar erhålla uppskattningar av medelkoncentrationen av processkemikalierna över en uppföljningsperiod och multiplicera dessa värden med vattenflödet, kan kemikalieflödet beräknas. Detta innebär att de osäkerheter som finns angivna för vätskebalansen under stycke 4.2 även gäller för kemikaliebalansen i detta kapitel.

Av nedanstående redogörelse framgår kemikalieflödet för ämnen som har en specifik källa. Detta innebär exempelvis att flödet från denna källa (processteg) kan följas över hela processen, varvid bland annat ackumulering i bad som inte är utrustade med någon form av njure tydligt framgår.

För att inte detta avsnitt ska bli för långt, har vi valt att endast följa ett badspecifikt ämne inom de närmast omkringliggande processtegen. Exempel på ämnen som är specifika för vissa processteg är:

Bor - Ingår som korrosionsinhibitor i avfettningsteget G03.

Kalium - Tillsätts för pH-justering i avfettningsteget G03.

Titan - Ingår som aktivt salt i aktiveringsteget G05.

Nickel - Ingår i fosfateringsbadet G06

Zirkonium - Ingår i passiveringsbadet G08

### 4.3.1 Generellt för samtliga delsteg

#### Ventilation

Under de tidigare uppföljningsperioderna användes olika kvoter för olika delsteg. Kvoten för respektive delsteg var proportionell mot stegets temperatur. Flödet via ventilationen beräknades som produkten av kvoten och uppmätta eller uppskattade kondensvattenflöden. Att använda en kvot baserad enbart på temperaturen ger dock ett fel beroende på att en stor andel av flödet inte enbart utgörs av avdunstning utan också av areosol. Användandet av den temperaturbaserade kvoten gav dessutom stora negativa flödesunderskott i de varma avfettningstegen.

Flera mätningar har också utförts för att försöka utröna hur stort bidrag av metaller och eutrofierande ämnen som respektive delsteg står för. Troligen förekommer dels ett kontinuerligt flöde, dels en komplex fördröjning som gör att denna uppskattning försvåras. De utförda examensarbetena har dock visat att den totala mängden metaller och eutrofierande ämnen som avgår via skorstenen är låg.

Av ovanstående anledningar har för den nu redovisade perioden samma flödesfaktor använts för samtliga steg. Det flöde som utgör summan av kondensvatten från värmväxlaren och uppskattad volym som avgår via skorstenen delas jämnt av de åtta stegen. Kemikalieflödet har endast beräknats som produkten av det grovt uppskattade flödet och koncentrationen i respektive delsteg.

Enligt tidigare upprepade mätningar av kondensvattenvolym har denna uppskattats till i genomsnitt 20 l/hytt eller omräknat 0,29 l/m<sup>2</sup>. En vattenmätare som enbart mäter kondensvattenvolymen togs i drift i mitten av oktober 2000. Denna uppmätte ca 0,42 l/m<sup>2</sup> under november. I avvaktan på fler mätperioder används dock de tidigare uppmätta volymerna (0,29 l/m<sup>2</sup>). Flödesvolymen som avgår skorstenen bland annat uppskattats i de tre examensarbetena. Det första examensarbetets resultat som anger ca 13 liter per hytt (0,19 l/m<sup>2</sup>) anses både rimligare och stämmer bättre överens med tidigare uppskattningar och har därför använts för den senaste, här redovisade perioden.

Utslaget jämnt på de åtta stegen ger 0,06 l/m<sup>2</sup> för respektive steg. Denna siffra får dock fortfarande betraktas som osäker och borde närmare bestämmas specifikt för respektive delsteg. Inte minst bör givetvis temperaturskillnaden mellan stegen ha en stor inverkan på avgången av vattenånga. För den ämnesspecifika massbalansen finns också ett behov

av att bättre kunna bestämma hur mycket som kan härledas till avdunstning respektive avgång via aerosol. Då denna kvot är osäker har vi antagit att hälften av vätskeavgången utgörs av aerosol och andra hälften i form av avdunstning vilket innebär att halva volymen som finns redovisad för vattenbalansen har multiplicerats med koncentrationen i respektive steg. Detta kan dock vara en underskattning av andelen som avgår i form av aerosol och därmed följdriktigt också en överskattning av avdunstningen (se stycket ”Förslag till åtgärder för förbättrad uppföljning”).

### Överbäring

Som nämnts under stycke 4.2.1 är överbäringen för varje enskilt steg dåligt bestämd (undantaget G06-G07) vilket också påverkar kemikalieflödets tillförlitlighet.

### Läckage

Även beträffande läckage har mätningarna koncentrerats på stegen runt fosfateringsbadet dvs G05-G06-G07A vilket innebär att de uppskattade kemikalieflödena för dessa steg är betydligt säkrare jämfört med för övriga steg.

## 4.3.2 Avfettning G02-G03-G04 samt aktivering G05

För att följa avfettningstegens kemikalieflöde har vi valt att använda kalium som processspecifikt ämne för dessa steg.

Av figur 4.21 framgår de uppmätta och uppskattade kaliumflödena för processens avfettningsteg G02 (föravfettning utan indosering av kemikalier) - G03 (alkalisk avfettning) - G04 (skölj) - G05 (aktivering) -G06 (fosfatering).

Ingen kemikaliedosering utförs i G02. Trots detta inträffar ibland skumning beroende på läckaget av avfettningkemikalier från G03. Mätt som kalium motsvarar detta läckage 25 mg/m<sup>2</sup>. Hälften av detta flödar tillbaka via överbäring med hytterna (12 mg/m<sup>2</sup>).

#### Våthållning:

Under perioden har våthållningsvatten till G02 tagits från G04, motsvarande 9,88 mg/m<sup>2</sup> kalium. En stor del av detta flöde bärs troligen tillbaka via överbäring.

Våthållningsvatten för G03 har också hämtats från G04, motsvarande 1,86 mg/m<sup>2</sup>.

Våthållning i G04 har utgjorts av avjonat vatten, och innebär därför inget kaliumflöde.

Under perioden har våthållningsvatten till G05 hämtats internt från detta steg, och innebär därför inget kaliumflöde.

#### Nivåhållning:

Nivåhållningen i G02 har också hämtats från G04 och motsvarar 7,17. Detta är också en källa för avfettningkemikalier till detta steg (utöver läckaget från G03 samt våthållning från G04).

Även nivåhållningen i G03 har hämtats från G04, motsvarande  $9,53 \text{ mg/m}^2$ .

Nivåhållning för G04 och G05 har utgjorts av avjonat vatten, och innebär därför inget kaliumflöde.

#### *Badbyten:*

Badbyten har inte inneburit några nämnvärda förluster av kalium ur G02 eller G03.

Sköljvattnet har i G04 har bytts 3 gånger ( $3 \times 15 \text{ m}^3$ ) vilket motsvarar  $13 \text{ mg/m}^2$ .

Badbyten av G05 motsvarande  $37 \text{ mg/m}^2$  har utförts under aktuell period.

#### *Externt omhändertagande:*

Det kaliumflöde som avgår från G02 och G03 via externt omhändertagande uppskattas som obetydligt.

#### *Recirkulering:*

Funktionen hos den skimmer som ska avskilja olja i G02 är ej tillfredsställande då de korta avbrott som förekommer under arbetsveckorna inte är tillräcklig för att oljan spontant ska hinna att separera och flyta upp. Detta har inneburit ackumulering av höga oljehalter i detta steg. Detta i sin tur innebär överbäring av stor mängd olja till G03.

Funktionen hos G02 är av denna anledning inte tillfredsställande.

Det ultrafilter som finns för behandling av avfettningsstegen används endast för avskiljning av olja ur G03. Ultrafiltreringen ger upphov till en koncentratvolym om ca  $6 \text{ m}^3/\text{år}$  eller  $0,002 \text{ l/m}^2$ .

Under perioden har de ultrafiltreringsmembran (rör) som upptäckts vara förstörda ersatts med nya. Detta har troligen inneburit att separationen av olja ur badet har förbättrats avsevärt. Samtidigt har den förbättrade separationen av olja tyvärr även inneburit att badet har börjat skumma. Detta hänger till stor sannolikhet ihop med att även vissa tensider avskiljs. Det har även i andra sammanhang observerats att framförallt tensider som har en skumdämpande verkan avskiljs i högre grad jämfört med de mer skumningsbenägna. Detta innebär att med tiden utarmas badet på skumdämpande tensider vilka hamnar i det koncentrat som går till externt omhändertagande. I en sprutprocess som denna är utarmning av skumdämpande komponenter av naturliga skäl särskilt allvarligt. Åtgärder har bland annat bestått av att köra filtret i mindre omfattning samt att tillsätta skumdämpare.

Nanofiltreringen av avfettningssköljvattnet i G04 har ända sedan dess idrifttagande haft en mycket låg membranflödeskapacitet. Detta har omöjliggjort drift av anläggningen utom i funktion för urpumpning av sköljvatten till avlopp. Då nanofiltreringsanläggningens bristfälliga funktion utgör den främsta anledningen till att avfettningssköljen G04 står för mer än en fjärdedel av totala vattenförbrukningen, har ett omfattande arbete



### 4.3.3 Fosfatering G06-G07

Av figur 4.10 framgår de uppmätta och uppskattade nickelflödena för processens fosfateringssteg; G06 (fosfateringsbad) och G07 (skölj efter fosfatering).

Nickelflödet i G07, skölj efter fosfatering, utgör den enskilt största källan till det totala nickelflödet. *Under den senaste uppföljningsperioden, stod detta steg för nära 2/3-delar av det totala nickelflödet.*

#### *Våthållning:*

Våthållning för steg G06 och G07 utgörs av avjonat vatten, och innebär därför inget nickelflöde.

#### *Nivåhållning:*

Nivåhållning för steg G06 och G07 utgörs av avjonat vatten, och innebär därför inget nickelflöde.

#### *Badbyten:*

Byte av sköljbad G07 motsvarar 0,03 l/m<sup>2</sup>.

#### *Externt omhändertagande:*

Det metallfosfatslam som avskiljs omhändertas externt och motsvarar ca 20 m<sup>3</sup> per år eller omräknat 12,4 l/m<sup>2</sup>.

Vid renkörning uppskattats att ingen betydande mängd nickel skickas externt.

#### *Recirkulering:*

Den lamellseparator som avskiljer metallfosfatslam fungerar tillfredsställande. Vid behov kan även klarfasen i slambehållarna pumpas tillbaka till fosfateringsbadet.

Separationen av badkemikalier ur fosfateringsköljvattnet (G07) fungerar tillfredsställande och en bra sköljvattenkvalité erhålls därför. En flöde motsvarande 24,95 l/m<sup>2</sup> når G07A via överbäring och läckage från G06. Trots att jonbytarna avskiljningsmässigt fungerar väl, innebär denna stora mängd fosfateringskemikalier att jonbytarna snabbt mättas. Då jonbytarna är mättade regenereras de, varvid en relativt stor volym vatten åtgår. Detta är en delförklaringen till att G07 står för nära hälften av totala sköljvattenförbrukningen.

Den mängd som avskiljs över jonbytarna elueras också då dessa regenereras. Detta innebär att jonbytareluaten står för ca 25 mg/m<sup>2</sup> av totalt ca 30 mg/m<sup>2</sup> som når reningsverket (se stycket balans nedan).

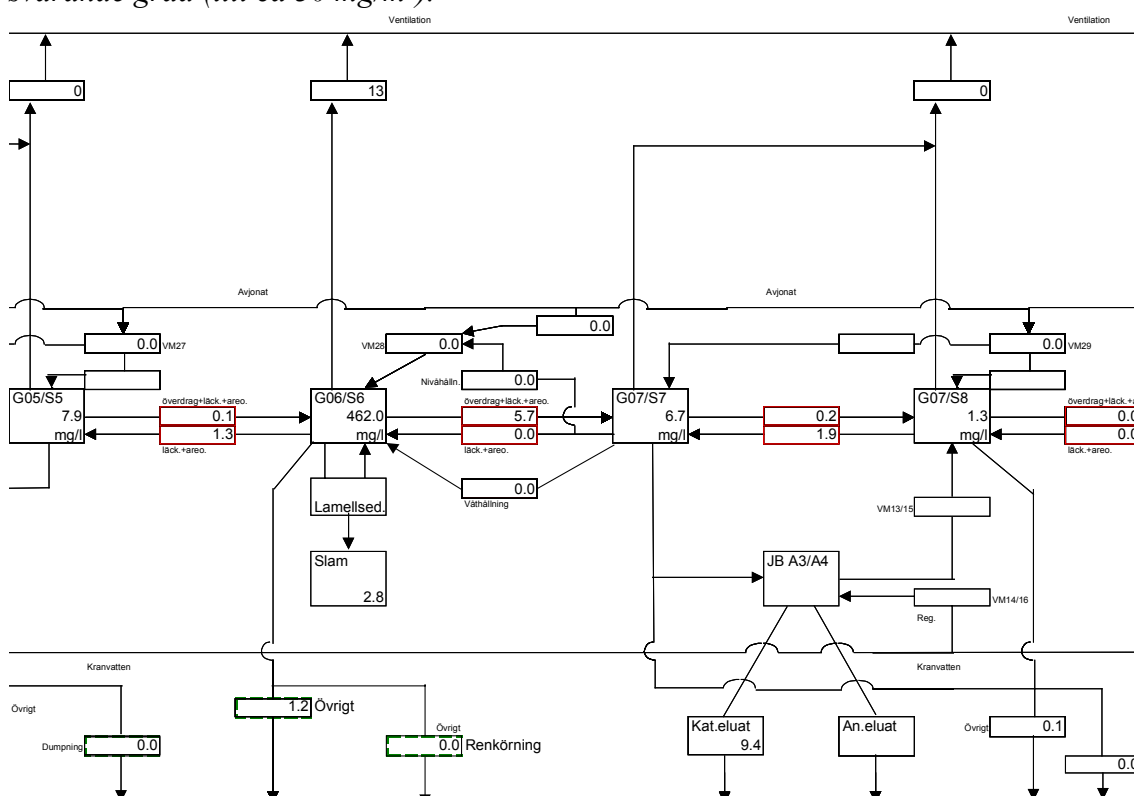
För att minska belastningen på jonbytarna kan relativt enkla åtgärder som att förbättra tätningen mellan G06 och G07 genomföras. Detta innebär troligen endast en ringa minskad belastning av jonbytarna. effekt. För att erhålla en betydlig minskad belastning, kan

de befintliga jonbytarna kompletteras med omvänd osmosteknik. Denna möjlighet diskuteras under kapitel 5.2.

#### Balans:

Om man studerar figuren 4.22, ser man att den uppskattade mängden nickel som flödar från G06 till G07B via överbäring och läckage motsvarar 25 mg/m<sup>2</sup>, samtidigt som katjonbytareluaten uppvisar 42 mg/m<sup>2</sup>. Denna skillnad skulle kunna indikera att det verkliga överbäringen och läckaget är högre jämfört med uppskattat. Det är dock mer troligt att mängden i katjonbytareluatet är överskattat då denna mängd räknas fram genom att multiplicera koncentrationen i G07A (6,7 mg/l) med den över jonbytarna A003 och A004 behandlade volymen. De prover som blandats ihop till det samlingsprov som innehöll 6,7 mg/l togs ut samtidigt som hytter behandlades i detta steg. Denna koncentration överstiger den *medelkoncentration* som tillförts jonbytarna, eftersom dessa kontinuerligt behandlar vatten från G07A, även då inga hytter står i detta steg.

*Ett mer troligt värde på nickelflödet från jonbytareluaten ska därför vara ca 25 mg/m<sup>2</sup>. Detta påverkar även det summerade flödet till reningsverket som bör justeras ned i motsvarande grad (till ca 30 mg/m<sup>2</sup>).*

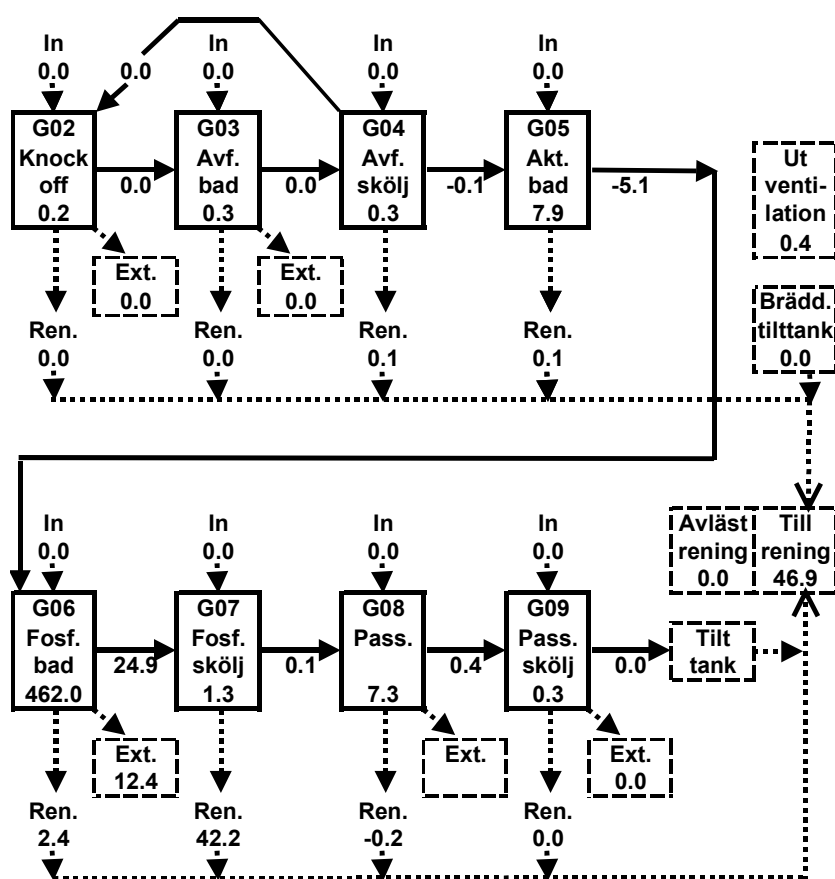


Figur 4.10 Av figuren framgår de uppmätta och uppskattade nickelflödena för processens fosfateringssteg G06 (fosfateringsbad) - G07A - G07B (sköljsteg efter fosfatering) inklusive aktivering (G05) under perioden den 1 september - 30 november 2000. Enheten är milligram nickel per kvadratmeter plåtyta (mg/m<sup>2</sup>).

#### 4.3.4 Summerade mängder till avlopp

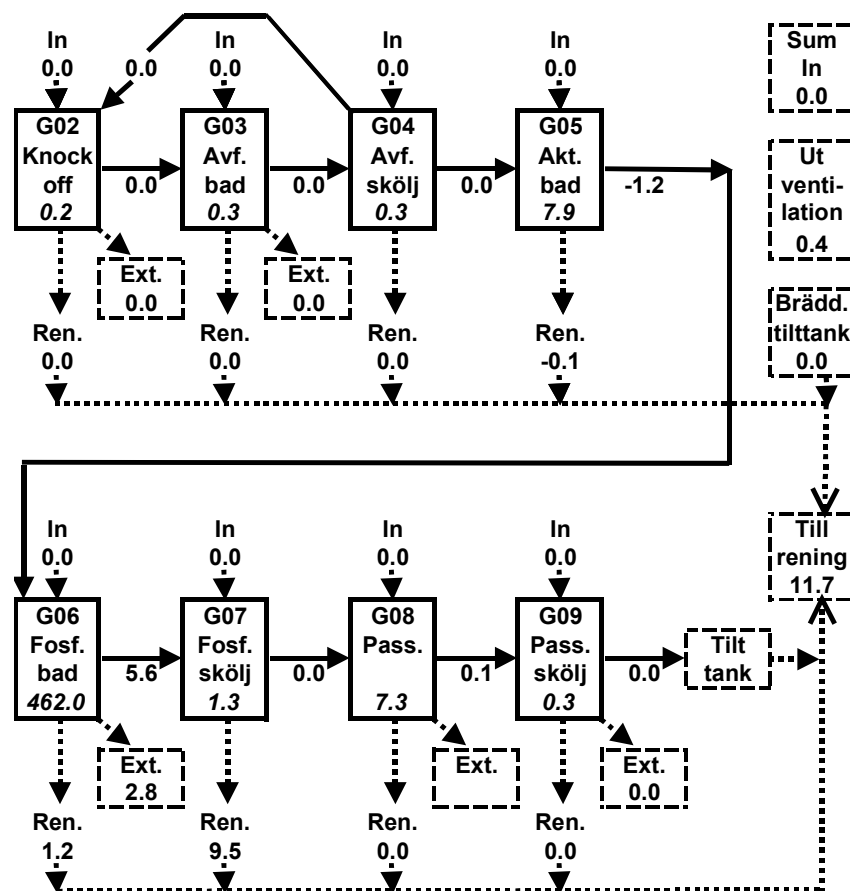
För att erhålla en överskådligare bild över flödena kan dessa förenklas. Ett exempel på sådan förenkling utgörs av flödet för nickel (representerar fosfateringskemikalier) genom processen, av figur 4.11.

För att enklare få en uppfattning vad dessa flöden motsvarar, kan flödena räknas om till kg/månad. Av figur 4.12 framgår motsvarande värden från figuren ovan omräknade till kg/månad.



Figur 4.11 Exempel på förenklat flödesschema för nickel, enhet mg/m<sup>2</sup>. Negativa värden avser att flödet går motsatt pilens riktning. Nickelflödet från G07 är troligen överskattat. Ett mer troligt värde på nickelflödet från jonbytareluaten ska därför vara ca 25 mg/m<sup>2</sup> (jämför ingående mängd till G07). Detta påverkar även det summerade flödet till reningsverket som bör justeras ned i motsvarande grad (till ca 30 mg/m<sup>2</sup>), se även stycket balans i nickelavsnittet.





Figur 4.12 Nickelflöde i enheten kg/månad. Negativa värden avser att flödet går motsatt pilens riktning. Nickelflödet från G07 är troligen överskattat. Ett mer troligt värde på nickelflödet från jonbytareluaten ska därför vara ca 5,6 kg/månad (jämför ingående mängd till G07). Detta påverkar även det summerade flödet till reningsverket som bör justeras ned i motsvarande grad (till ca 7,8 kg/månad), se även stycket balans i nickelavsnittet.

#### 4.4 Förslag till åtgärder för förbättrad uppföljning

- Som framgår under stycket *Balans* för avfettningstegen (4.3.2), kvarstår ett behov av att bättre kunna uppskatta den specifika vätskevolym som avgår från varje enskilt steg via ventilationen. För att förbättra denna uppföljning kan två åtgärder genomföras parallellt:

1) När nu en vattenmätare finns installerad för mätning av kondensvattenvolymer som uppkommer i ventilationens värmeväxlare, bör det kontrolleras att den ger rättvisande värden. Då man försäkrat sig om detta kan denna volym användas för att ge en relativt god uppfattning om den totala vätskevolym som avgår från processbadet via ventilationen.

2) Då den totala vätskevolym som avgår via ventilationen är bättre känd över en period, bör flödesproportionell provtagning av kondensvattnet för motsvarande period genomföras. Analys av detta vatten med exempelvis ICP som ger ett stort antal metaller innebär att bidraget från varje enskilt steg kan beräknas genom att jämföra proportionerna mellan olika metaller i kondensvattnet. Dessa proportioner måste därefter viktas mot koncentrationen av dessa metaller i respektive steg. För varje steg finns en eller flera metaller som är unik för detta steg, det vill säga kan härledas till respektive steg. För avfettningssteget G03 kan exempelvis bor eller kalium användas och för fosfateringssteget G06 kan nickel användas. Det är dock svårt att uppskatta motsvarande volymer för sköljvattenstegen som innehåller betydligt lägre koncentrationer av motsvarande metaller som i föregående processbad. Detta innebär att man får anta att bidraget till kondensvattenvolymen är proportionell mot den tid som pumparna går i respektive steg samt att den övriga volymen får antas härröra från avdunstning. Denna kan i sin tur delas upp proportionellt mot badtemperaturen i respektive steg. Summan av bidraget i form av aerosol och avdunstning ger den totala volymen som avgår från respektive steg. Denna volym bildar en kvot mot summan av den för perioden uppmätta kondensvattenvolymen och den för perioden uppskattade volymen som avgår via skorstenen.

Den volym som avgår via skorsten är mycket svår att uppskatta men tillsvidare förordas att den volym som uppskattades under det första examensarbetet används, det vill säga  $0,19 \text{ l/m}^2$ . Då troligen den uppmätta kondensvattenvolymen kommer att variera, exempelvis över årstiderna, kan det möjligen vara bättre att bilda en kvot mellan uppskattad volym som avgår via skorstenen och den för perioden uppmätta kondensvattenvolymen, motsvarande  $0,19/0,26$ .

Den kaliumbalans som finns redovisad i figur 4.19 kan utgöra ett konkret exempel på att avgång via ventilationen är underskattad. Om man summerar mängd kalium in till steget G02 och jämför med summan ut från steget så framgår att summan in överstiger summan ut. (I vätskebalansen står rutan "övrigt" för balansen i steget, det vill säga denna ruta utgör differensen mellan in och ut. i kemikaliebalansen multipliceras koncentrationen kalium i steget med den volym som vattenbalansen redovisar i ruta "Övrigt", i detta fall noll). Om man multiplicerar koncentrationerna kalium i skorstenen utgående vatten respektive i kondensvattnet ( $5 \text{ mg/m}^2$ ) med de uppskattade volymerna överstiger denna summa vida summan av den mängd kalium som avgår från stegen ( $103 \text{ mg/m}^2$ ). Detta talar också för en förbättrad uppföljning.

- Då vätskevolymen som bärs över med karossen samt att läckagevolymen mellan stegen endast är uppskattat för stegen G05-G06-G07 och därefter använt generellt för samtliga steg, bör dessa två faktorer bestämmas specifikt för varje enskilt steg. Detta är dock svårt att genomföra för steg som erhåller våthållning från avjonat vatten eller från efterkommande steg. För de steg som har intern våthållning (från det egna steget) kan dock följande teknik användas: Med fördel passar man på att bestämma

överbäring och/eller läckage då ett vätskan i ett steg är nybytt. Om vätskan i steget inte behandlas över någon separationsenhet samt om inte rent vatten som riskerar att späda ut vätskan tillförs, kan koncentrationsuppbyggnaden av något för närliggande steg specifikt ämne följas samtidigt som antalet hytter registreras. Om koncentrationsuppbyggnaden per hytt multipliceras med vätskevolymen i steget kan överbäring och/eller läckage beräknas som volym per kvadratmeter plåtyta. Även Konduktiviteten kan användas som mått om en kalibreringskurva bestäms för respektive process- och sköljvattensteg.

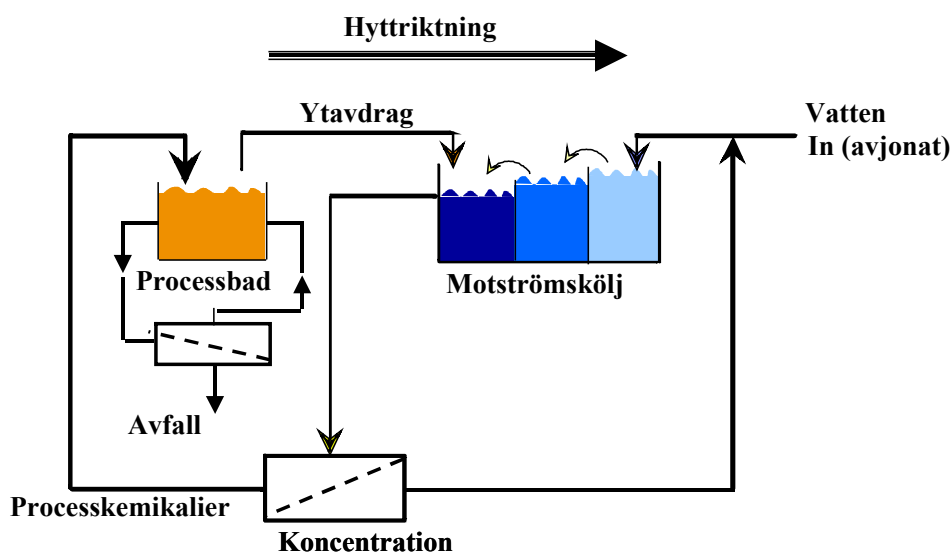
- För steg med våthållning från avjonat vatten eller från annat efterföljande steg, kan den volym som *utgörs av det aktuella stegets processvätska* (d v s exklusive våthållningsköljvolymen) uppskattas genom att genomföra ovanstående mätning och därefter ta hänsyn till koncentrationen i det aktuella steget. Att uppskatta hur stor del av våthållningsvolymen som bärs över till nästkommande steg är betydligt svårare. En grov uppskattning kan baseras på en uppskattning av vilket flöde våthållningspumpen ger, hur länge våthållningen pågår samt en uppskattning av hur stor andel av denna volym som följer med hytten respektive stannar kvar i det aktuella steget. En viss hjälp för denna uppskattning utgörs av överbäringen av slutsköljvatten och våthållningsvatten från steg 9 till tilten och som uppmätts till 0,15 l/m<sup>2</sup> (se 4.3.3).
- Då den mängd *badkemikalier* som bärs över med karossen samt läckaget mellan stegen endast är uppskattat för stegen G05-G06-G07 och därefter använt generellt för samtliga steg, bör dessa två faktorer bestämmas specifikt för varje enskilt steg. Med fördel passar man på att bestämma detta då ett vätskan i ett steg är nybytt. Om vätskan i steget inte behandlas över någon separationsenhet samt om inte rent vatten som riskerar att späda ut vätskan tillförs, kan koncentrationsuppbyggnaden av något för närliggande steg specifikt ämne följas samtidigt som antalet hytter registreras. Om koncentrationsuppbyggnaden per hytt multipliceras med vätskevolymen i steget kan överbäring och/eller läckage beräknas som mängd per kvadratmeter plåtyta.
- Recirkulering av avfettningkemikalier från sköljsteget G04 tillbaka till G03 (se kapitel 5) skulle sänka kemikaliekostnaderna. Genom att bestämma mängden avfettningkemikalier som bortgår ur G03 via koncentrat för omhändertagande (när nu membranen är utbytta), samt via badbyte och relatera dessa förluster till det som utgörs av överbäring och läckage till G04, skulle besparingenspotentialen kunna kvantifieras.
- Då flödesbalansen för G07 under flera perioder visat på kraftiga överskott, skulle det vara bra om all påfyllning till detta steg journalfördes under en period (i den mån detta inte redan sker). Härur skulle man kunna bedöma om vattenmätaren indikerar för stor volym eller ej.

- Följande vattenmätare kan med hänsyn till vattenbalansen misstänkas ge missvisande värden; in till G07 (VM29), inkommande till fosfatprocessen (VM5), samt utgående vatten efter reningsverket. Funktionen hos dessa vattenmätare borde därför följas upp.
- Volymen "övrig förbrukning" och som representerar den vattenförbrukning som ej kan härledas till fosfateringsprocessens förbrukning (exempelvis spolslangar m.m.) är hög och bör därför närmare inventeras (jämför med punkten ovan).
- Då man erhåller indikation på att något i processen inte fungerar tillfredsställande, utan att kunna avgöra vad felet består av, byts ofta aktiveringsbadet G05. Detta utförs eftersom man av erfarenhet vet att detta bad dels är viktigt för produktkvalitén, dels för att badet är känsligt för exempelvis för låga pH. Det som kan försämra badets funktion är att aktiveringssaltet deaktiveras genom utfällning. Aktivt, löst titansalt bör kunna skiljas från inaktivt genom någon analysmetod baserad på filtrering.

Under examensarbetet våren 2000 prövades en filtreringsmetod. De filtrerade proverna uppvisade genomgående lägre och i vissa fall betydligt lägre koncentrationer titan. I den multivariata utvärderingen har man satt en antydning på samspelseffekt mellan löst (aktivt salt) och skiktvikten men däremot inte motsvarande korrelation till total titanhalt. Troligen har dock aktiveringssaltets funktion större inverkan på kristallstorleken (samt täckningsgrad etc) jämfört med inverkan på fosfateringsskiktets tjocklek. Tyvärr har dock inte kristallstorleken och täckningsgraden kvantifierats för de bilder som tagits av motsvarande provplåtar. Utvärdering av bilder skulle troligen kunna utföras med så kallad bildanalys baserad på multivariat analys.

## Bilaga 5 Önskvärda åtgärder för minskad resursförbrukning

Avseende vattenförbrukningen är det lätt att identifiera var åtgärder bör prioriteras för att minska denna. För den senaste perioden (1 september - 30 november 2000) utgjorde G04 (sköljvatten efter avfettning) och G07 (sköljvatten efter fosfatering) en fjärdedel respektive nära hälften av totala vattenförbrukningen. Merparten av dessa volymer skulle kunna reduceras genom att förbättra och komplettera befintliga recirkuleringsenheter. Om dessa åtgärder kombineras med återföring av de avskiljda och koncentrerade processkemikalierna (avfettningsskemikalier respektive fosfateringskemikalier) tillbaka till närmast föregående processbad, skulle detta dessutom innebära mindre kemikalieförbrukning och mindre mängd bildat avfall. Av figur 5.1 framgår principen för en resurseffektiv slutningsåtgärd för ett processbad inklusive dess efterföljande sköljsteg.



Figur 5.1 Principen för en resurseffektiv slutningsåtgärd för ett processbad inklusive dess efterföljande sköljsteg.

Utöver att åtgärda vattenförbrukningen i G04 och G07 finns ett antal andra åtgärder som kan genomföras och som har mer eller mindre stor påverkan på resursförbrukningen.

Nedan redovisas tänkbara alternativ för att minska sköljvattenvolymer i G04 och G07 samt förslag på ett antal andra åtgärder för att minska resursförbrukningen.

## 5.1 Recirkulering av sköljvatten efter avfettning

Ett omfattande experimentellt arbete har lagts ned på att identifiera orsakerna till att den befintliga recirkuleringsutrustningen för sköljvatten efter avfettning (G04) inte fungerar kapacitetsmässigt. Dessutom har stora ansträngningar gjorts för att finna åtgärder för att förbättra recirkuleringskapaciteten. Det senare arbetet har inkluderat både användning av alternativa recirkuleringsmetoder och förbättring av befintlig, i dagsläget ej fungerande teknik. Dessa arbeten finns redovisade under kapitel 5.5 nedan.

I detta kapitel redovisas hur resultaten av det praktiskt utförda arbetet skulle påverka recirkuleringen av avfettningssköljvatten och möjligheten att även återvinna avfettningsskemierna.

### 5.1.1 Uppskattning av erforderligt recirkuleringsflöde

Om man till en början utgår från den sköljvattenkvalité som har använts under perioden 1 februari - 31 maj 2000 och använder de förbrukningstal som gällt under den senaste uppföljningsperioden 1 september - 30 november 2000 kan en erforderlig recirkuleringskapacitet beräknas enligt:

$$Q_2 = \{ (m/C_s) - Q_1 \} / R$$

$C_s$ : Föroreningskoncentration vid "steady state" (g/l)

$m$ : Tillförd föroreningsmängd (g/h)

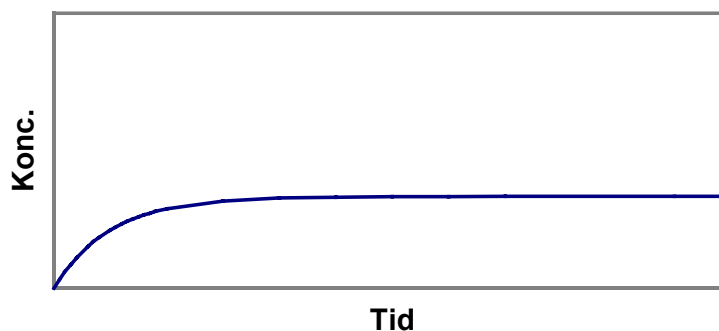
$Q_1$ : Utdrag (l/h)

$Q_2$ : Njurens behandlingsskapacitet (l/h)

$R$ : Njurens avskiljningsgrad ( $1 - C_{ut}/C_{in}$ )

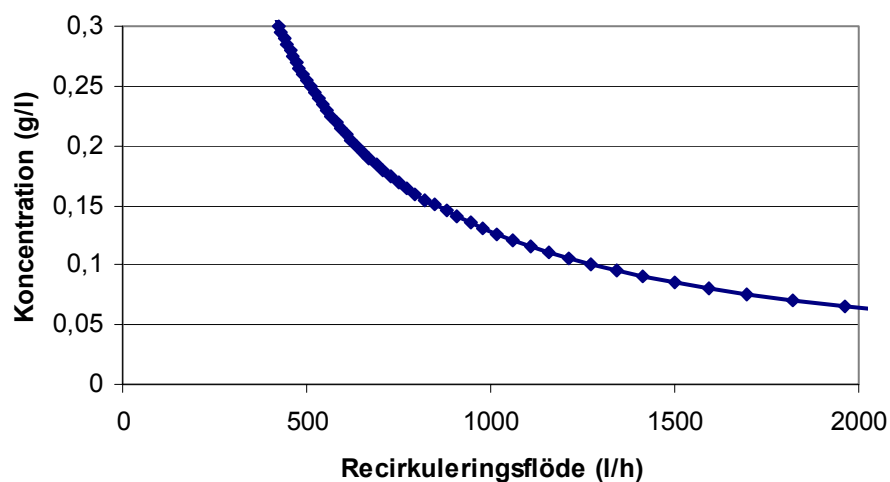
Med Steady-state avses den jämviktskoncentration som inställer sig i ett processbad då avskiljningen av ett ämne eller en ämnesgrupp är lika stor som den inkommande mängden, se figur 5.2.

### Utstötning



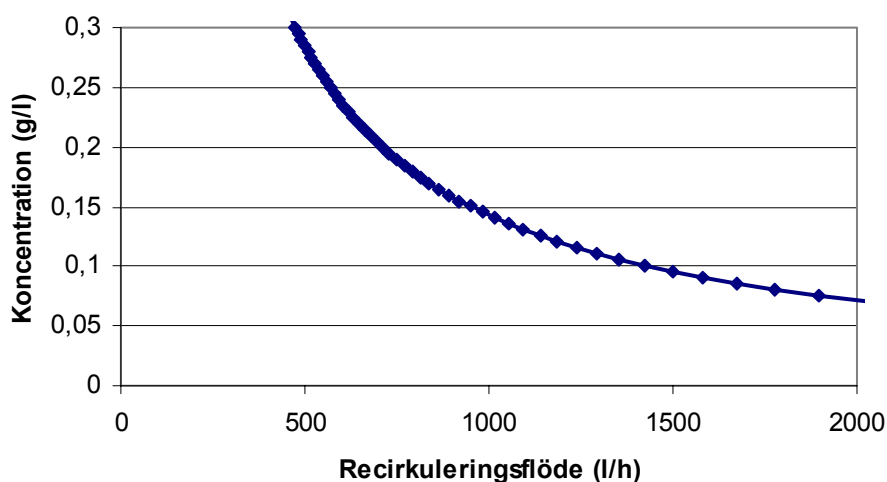
Figur 5.2 Med Steady-state avses den jämviktskoncentration som inställer sig i ett processbad då avskiljningen av ett ämne eller en ämnesgrupp är lika stor som den inkommande mängden.





Figur 5.4 Jämviktskoncentrationen kalium (g/l) avsett mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden kalium har satts till 121 g/h och avskiljningsgraden har satts till 95 %.

Om man antar en lägre avskiljningsgrad, 80 %, men för övrigt använder samma betingelser som i ovanstående exempel, erhåller man en kurva som framgår av figur 5.5. Som framgår av en jämförelse mellan figurerna representerande 95 % avskiljningsgrad och 80 % avskiljningsgrad har denna skillnad liten påverkan på erforderligt recirkuleringsflöde för att uppnå en viss skölvattenkvalité (jämviktskoncentration kalium).

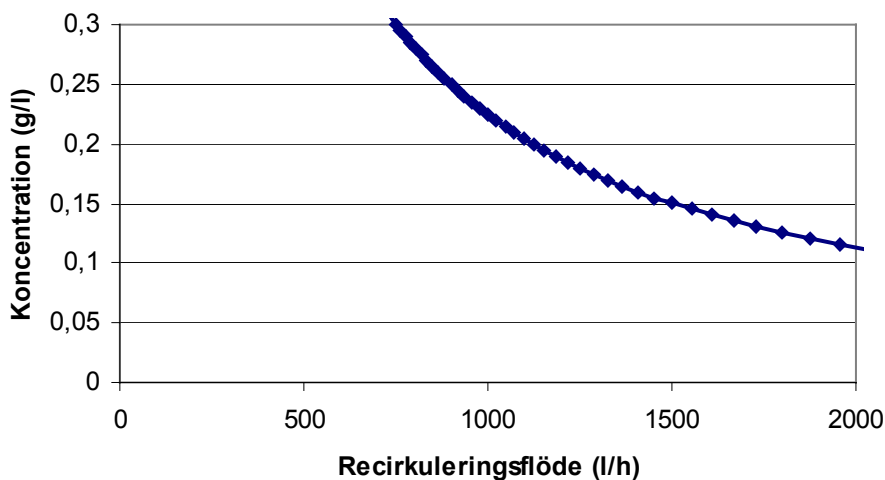


Figur 5.5 Jämviktskoncentrationen kalium (g/l) avsett mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden kalium har satts till 121 g/h och avskiljningsgraden har satts till 80 %.

För att lägga in en marginal, antar vi en högre belastning, 180 g/h istället för 120 g/h. Då krävs ett markant högre recirkuleringsflöde för att bibehålla skölvattenkvalitén, se



figur 5.30. För att hålla föroreningsnivån på 0,26 g/l krävs ett recirkuleringsflöde på drygt 700 l/h.



Figur 5.6 Jämviktskoncentrationen kalium (g/l) avsett mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden kalium har satts till 180 g/h och avskiljningsgraden har satts till 80 %.

Om man önskar skärpa sköljvattenkvaliteten så att koncentrationen kalium minskar från 0,26 g/l till hälften, 0,13 g/l erfordras ett recirkuleringsflöde om ca 2000 l/h (vid 15 hytter per timme).

### 5.1.2 Behandlingsteknik

Om man utgår från resultaten av det experimentella arbetet med nanofiltrering som finns redovisat under kapitel 5.5, så bör ett medelflux på över 50 l/m<sup>2</sup>xh vara möjligt att uppnå med befintlig membrantyp (Desal DK4040F). *Den kapacitetshöjande effekten är kopplad till att komplexbildare tillsätts till nanofiltreringens arbetstank.*

Den befintliga membranläggningen har en membranyta om 53 m<sup>2</sup> vilket skulle vara tillräckligt då den med det ovan antagna medelfluxet skulle klara ett recirkuleringsflöde om minst 2600 l/h.

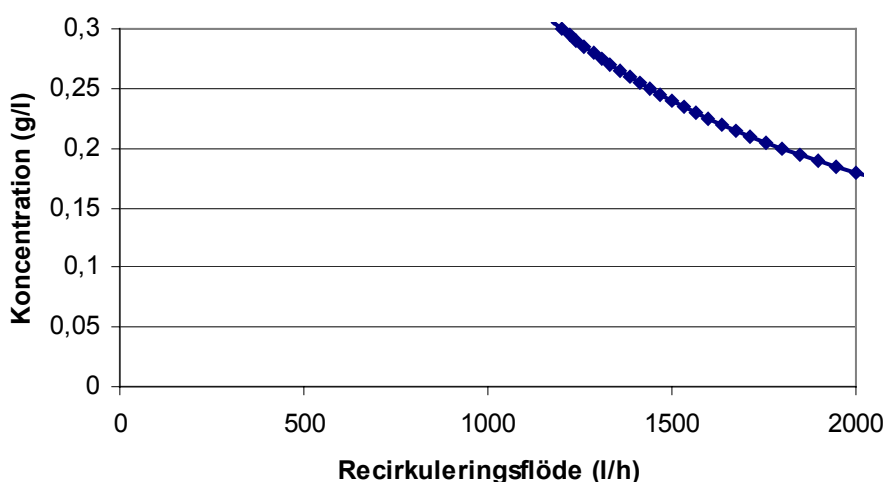
En fullständig recirkulering av både sköljvatten och badkemikalier skulle innebära att den senaste periodens vattenförbrukning om 0,55 l/m<sup>2</sup> helt skulle utebli. Då nanofiltreringsanläggningen åter tas i bruk på avsett sätt, kommer dock jonbyttarparen A001 och A002 som avsaltar permeatet från nanofiltreringen, åter belastas. Regenerering av dessa förbrukar betydande vattenvolymer. Genom att gå tillbaka till tidigare perioder då de varit i funktion, kan man grovt uppskatta hur stor denna förbrukning kommer att bli vid fullständig recirkulering.

Då jonbytarna belastats med en kaliummängd motsvarande  $8 \text{ mg/m}^2$  plåtyta (perioden 5 augusti - 30 september 1998, se figur 5.31) har jonbyternas vattenförbrukning motsvarat ca  $0,012 \text{ l/m}^2$ . Om man i framtiden lyckas hålla en jämviktskoncentration kalium i G04 på  $0,13 \text{ g/l}$  genom att hålla ett recirkuleringsflöde på  $2000 \text{ l/h}$ , motsvarar belastningen  $124 \text{ mg/m}^2$ , (räknat vid 15 hytter per timme och att nanofiltreringen avskiljer 50 %). Detta är 16 gånger den belastning som uppmättes under 1998 vilket skulle innebära att vattenförbrukningen skulle kunna uppgå till  $0,19 \text{ l/m}^2$ .

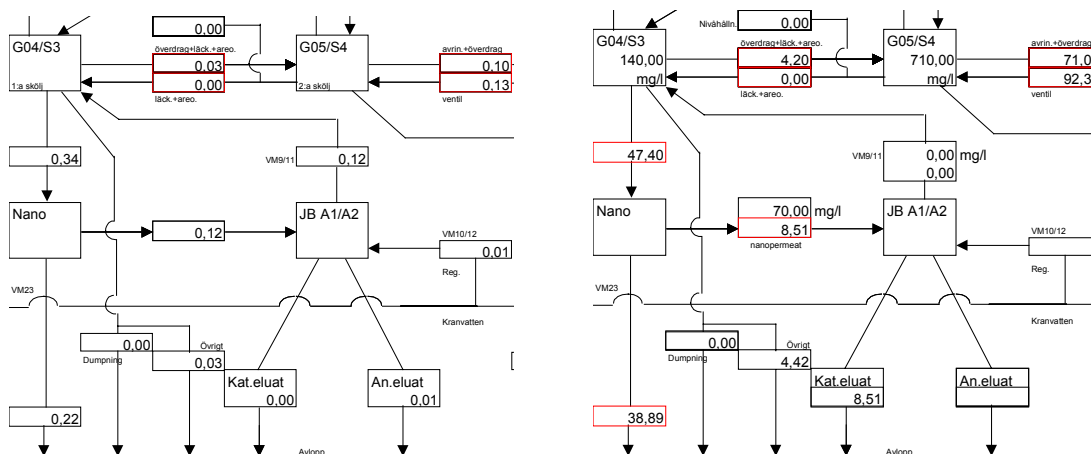
Den vattenbesparing om  $0,55 \text{ l/m}^2$  som en fungerande nanofiltrering skulle uppnå, skulle alltså reduceras till total besparing om  $0,36 \text{ l/m}^2$  då jonbytareluaten beaktas. Den totala vattenförbrukningen för G04 skulle uppgå till  $0,19 \text{ l/m}^2$  exklusive förluster via ventilationen. Det ska dock även nämnas att andra perioder har uppvisat nära dubbelt så stor kapacitet hos jonbytarna, vilket skulle innebära halverad vattenförbrukning, samtidigt som användandet av värden från 1997 skulle ge ett förbrukningstal för jonbytarna om  $0,42 \text{ l/m}^2$ . Osäkerheten om förväntad vattenbesparing vid åtgärdande av nanofiltret är med andra ord stor.

Vad som tillkommer som belastning av jonbytarna är det kalium som tillförs vid pH-justeringen av sköljvattnet före membranfiltreringen med hjälp av lut (KOH). Denna kommer att belasta katjonbytarna och försämma jonbyternas kapacitet.

Ytterligare en frågeställning är om jonbytarna som behandlar permeatet från nanofiltreringen är nödvändiga. Dess uppgift är att avskilja den andel av salterna som ej avskiljs över nanofiltret. Om man antar en avskiljningsgrad om 50 % för kalium över nanofiltret skulle ett recirkuleringsflöde om  $2000 \text{ l/h}$  innebära en jämviktskoncentration kalium om  $0,18 \text{ g/l}$  (se figur 5.7). Detta värde är fortfarande lägre än medelkoncentrationen kalium i G04 för perioden januari - april 2000.



Figur 5.7 Jämviktskoncentrationen kalium (g/l) avsett mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden kalium har satts till  $180 \text{ g/h}$  och avskiljningsgraden har satts till 50 %.



Figur 5.8 Vattenbalansen och vattenförbrukningen för behandling av avfettningssköljvatten (G04) under perioden 1 augusti - 30 september 1998, framgår av vänstra figuren. Belastningen med avseende på kalium av jonbyttarparen A001 och A002 som behandlar nanofiltreringspermeat från G04, för motsvarande period, framgår av högra figuren.

### 5.1.3 Kemikalierrecirkulering

Beträffande kemikalierrecirkulering, bör detta vara fullt möjligt eftersom flödeskapaciteten inte försämras oroväckande då uppkoncentrering (volymreduktion) sker mot de koncentrationer som motsvarar sammansättningen i avfettningsbadet. Som framgår av figur 5.9 var koncentrationen kalium ca 10 gånger lägre i sköjbadet G04 jämfört med i avfettningsbadet G03. En uppkoncentreringsgrad motsvarande ca 10 gånger skulle alltså vara tillräcklig. För att åstadkomma kemikalierrecirkulering, pumpas koncentratet från membranbehandlingen till avfettningsbadet G03.

Den volym i G03 som står till förfogande för detta koncentrat utgörs av den volym som avgår via ventilationen. Man kan inte räkna med att den volym som bärs över med hytten från G03 till G04 kan användas, eftersom en lika stor volym bärs in till G03 från G02. Inte heller kan den våthållningsvolym som åtgår i G03 användas eftersom våthållning med membranfiltreringskoncentrat skulle innebära en betydligt större överbäring av kemikalier in till G04, jämfört med om avjonat vatten eller okoncentrerat sköjvatten från G04 används.

Om det var möjligt att tillföra avfettningkemikalier även till G02, skulle dels överburen volym ur detta steg, dels de volymer som avgår till ventilationen från både G02 och G03, tas i anspråk för återföring av membranfiltreringskoncentratet från G04.

#### 5.1.4 Koppling av resursförbrukande åtgärder till kvalitetsaspekter

Hur skulle en fungerande recirkulering av sköljvattnet i G04 påverka fosfaterings-skiktets kvalitet?

- Uppskattningarna av erforderligt recirkuleringsflöde utgår från att föroreningsnivån i G04 ska halveras. Detta bör kunna ha en positiv effekt på fosfaterings-skiktets kvalitet.
- På grund av avsaknaden av njurfunktion över G05, ackumuleras föroreningar i detta steg. Utöver den lägre föroreningsnivån i G04, som en fungerande recirkulering skulle innebära, skulle denna lägre nivå också innebära att föroreningsnivån i G05 bör minska i motsvarande grad. G05 är i sin tur en källa för transport av föroreningar till det känsliga fosfateringsbadet G06.
- *En av slutsatserna av den multivariata utvärderingen har just varit att höga salthalter i avfettningssköljen (G04) och aktiveringen (G05) samvarierar med låga skiktvikter och låga värden på elasticitet.* En fungerande njurfunktion på detta steg skulle höja dessa värden.
- Ett något högre pH i G04, jämfört med idag, skulle i viss mån motverka den försurande effekt som läckaget av fosfateringsvätska (G06) har på aktiveringsbadet G05. Detta skulle vara positivt för funktionen av aktiveringssaltet i G05.
- En fungerande recirkulering, riskerar att innebära ackumulering av ämnen som helt eller delvis inte avskiljs. Exempel på detta är bor som på grund av dess ringa storlek uppvisar låg avskiljningsgrad över både nanofilter och jonbytare. Huruvida en förhöjd koncentration av bor i G04-G05-G06 skulle ha en negativ effekt på kvalitén är osäkert.

Ett annat exempel utgörs av vissa tensider vilka endast delvis avskiljs över nanofiltret och troligen inte alls över jonbytarna. Då en del av dessa svåravskiljda tensider dessutom har en skummande effekt, finns det risk för skumproblem i en sprutprocess som denna.

- Recirkulering av avfettningkemikalier tillbaka från G04 till G03 skulle sänka kemikaliekostnaderna. Genom att bestämma mängden avfettningkemikalier som bortgår ur G03 via koncentrat för omhändertagande (när nu membranen är utbytta), samt via badbyte och relatera dessa förluster till det som utgörs av överbäring och läckage till G04, skulle besparingenspotentialen kunna kvantifieras.

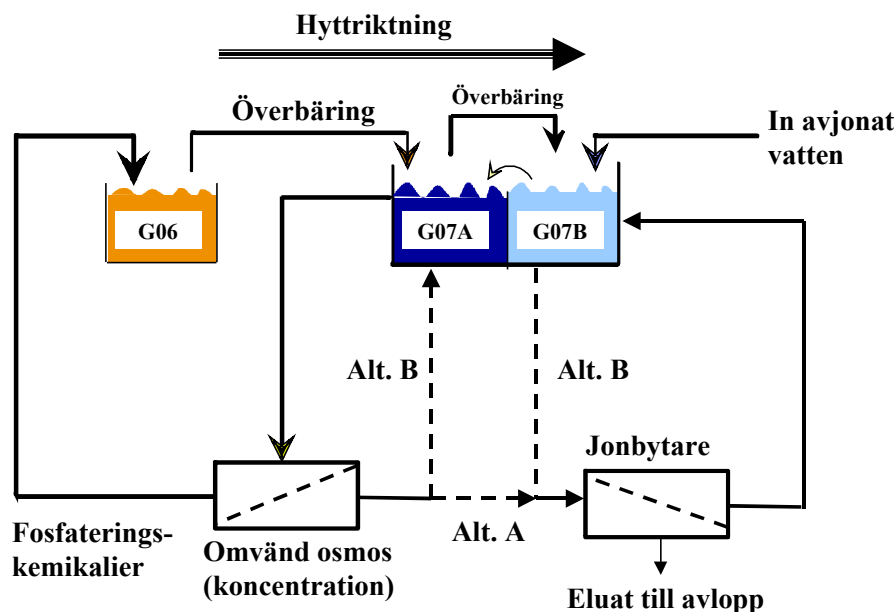
## 5.2 Recirkulering av sköljvatten efter fosfatering, G07

Vattenförbrukningen i G07, skölj efter fosfatering, utgör den enskilt största källan till den totala vattenförbrukningen. *Under den senaste uppföljningsperioden, stod detta steg för nära hälften av den totala vattenförbrukningen.*

Separationen av badkemikalier ur fosfaterings-sköljvattnet (G07) fungerar tillfredsställande och en bra sköljvattenkvalité erhålls därför. En flöde motsvarande 6,2 l/m<sup>2</sup> renas och recirkuleras från G07A tillbaka till G07B. Drygt motsvarande volym bräddar därefter tillbaka från G07B till G07A.

Trots att jonbytarna avskiljningsmässigt fungerar väl, innebär den stora mängd fosfateringskemikalier (produkten flöde x koncentrationen hos de badkemikalier från G06 som belastar G07) att jonbytarna snabbt mättas. Då jonbytarna är mättade regenereras de, varvid en relativt stor volym vatten åtgår. Detta är en delförklaringen till att G07 står för nära hälften av totala sköljvattenförbrukningen. Jonbyternas vattenförbrukning står endast för hälften av den totala förbrukningen i detta steg. Trots detta kan dock jonbytarna indirekt vara huvudorsaken till den höga vattenförbrukningen. Merparten av den övriga vattenförbrukningen kan bero på att jonbytarna av olika anledningar varit ur funktion, varvid sköljvattnet i G07 helt eller delvis har behövt bytas ut.

Vi har i våra nedanstående åtgärdsalternativ valt att behålla jonbytarna eftersom dessa har hög flödeskapacitet och därmed säkerställer en god sköljvattenkvalité. För att åtgärda den höga belastningen av jonbytarna har beräkningar utförts för att utröna vilken behandlingskapacitet som skulle erfordras för en kompletterande separationsenhet som skulle minska belastningen på jonbytarna. Den minskade belastningen skulle kunna åstadkommas med två olika processlösningar enligt figur 5.9. I alternativ A) sker sköljvattentransporten i motström (från G07B till G07A) och återrecirkuleras över en omvänd osmosanläggning (RO, reverse osmosis) i serie med jonbytarna. I alternativ B) avskiljs fosfateringskemikalier separat ur det första sköljsteget G07A med hjälp av omvänd osmosteknik och jonbytarna behandlar separat sköljvattnet i efterföljande steg G07B och producerar ett vatten för detta steg av mycket god kvalité.



Figur 5.9 Processutformning för de två alternativ som beräkningar avseende sköljvatten- och kemikalie-recirkulering i fosfateringsstegen utförts för.

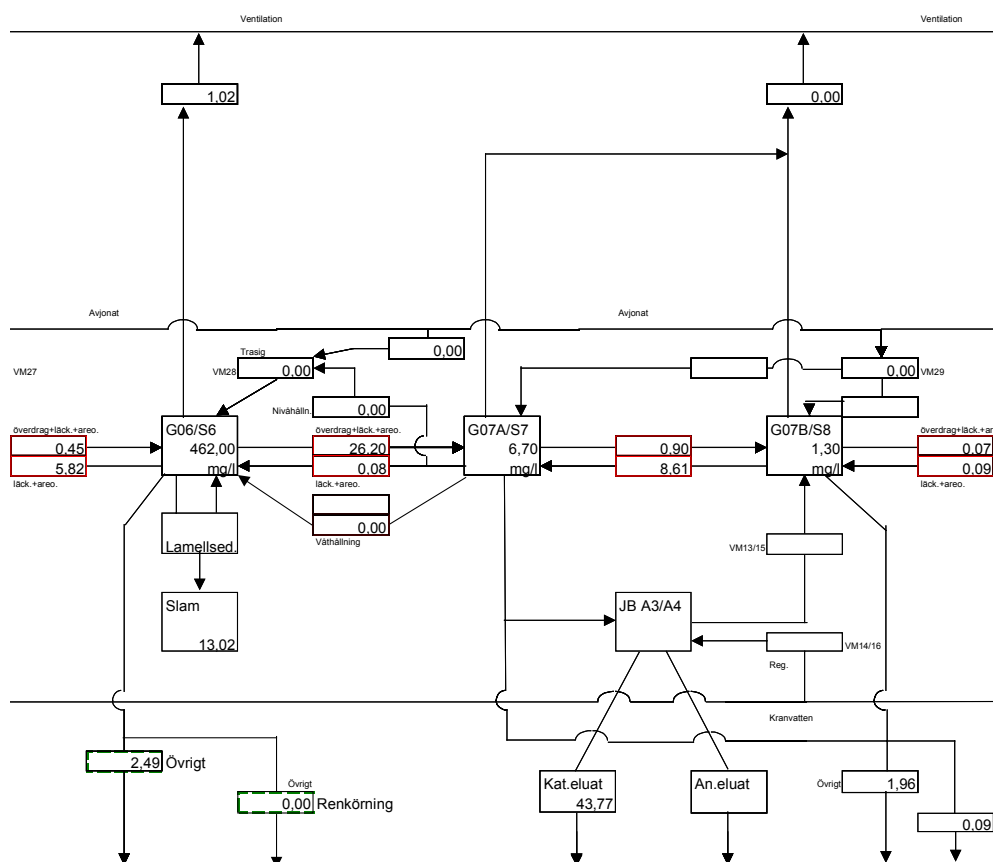
### 5.2.1 Uppskattning av erforderligt recirkuleringsflöde

#### Alternativ A:

I alternativ A) sker sköljvattentransporten i motström (från G07B till G07A) och återrecirkuleras över en omvänd osmosanläggning (RO, reverse osmosis) i serie med jonbytarna.

Om man utgår från att den nya processutformningen ska producera ett sköljvatten av samma eller bättre kvalitet i sista sköljsteget (G07B) jämfört med den kvalitet som gällde för perioden 1 februari - 31 maj 2000, ska föroreningskoncentrationen uttryckt som nickel understiga 1,3 mg/l.

Genom att studera vätskebalansen för fosfateringsköljen, se figur 4.8, samt kemikaliebalansen avseende nickel, figur 4.9, ser man dels att den genomsnittliga koncentrationen nickel i G07A varit 6,7 mg/l och i G07B varit 1,3 mg/l. Dessutom framgår att den tillförda föroreningsmängden (i detta fall representerad av nickel) är 25 mg/m<sup>2</sup>. Detta flöde kan lätt omräknas till enheten gram per timme vid en produktionstakt om 15 hytter per timme och en genomsnittlig hyttstorlek motsvarande 70 m<sup>2</sup>. Flödet för nickel omräknat till denna enhet framgår av figur 5.10.



Figur 5.10 Nickelflöde i fosfateringsstegen G06-G07A-G07B uttryckt i gram per timme vid en produktionstakt om 15 hytter per timme och en hyttstorlek motsvarande 70 m<sup>2</sup>.

Som framgår av figuren är den totala belastningen (överbäring+läckage) 26 g/h.

Om en viss avskiljningsgrad över njuren antas, kan jämviktskoncentrationen i G07 beräknas vid olika antagna recirkuleringsflöden med följande formel:

$$\text{Recirkuleringsflödet (l/h)} = \text{överbäringen (g/h)} \times \text{sköljkriteriet}^{\frac{1}{2}}$$

Sköljkriteriet<sup>1/2</sup> = roten ur sköljkriteriet. Sköljkriterie definieras som kvoten av koncentrationen av processkemikalier i föregående processbad, i detta fall G06 och koncentrationen i sista sköljsteget, i detta fall G07B och. Då koncentrationen nickel i G07B var 1,3 mg/l och koncentrationen i G06 i genomsnitt var 462 mg/l, var med andra ord sköljkriteriet 355.

Erforderligt recirkuleringsflöde för att uppnå denna sköljvattenkvalité blir enligt beräkningen ca 490 l/h.

Om man lägger på en marginal och antar en belastning om 40 g/h, måste ett recirkuleringsflödet vara 750 l/h. Dessa värden gäller för 100 % avskiljning över separationsstegen som består av omvänd osmos i serie med jonbytarna.

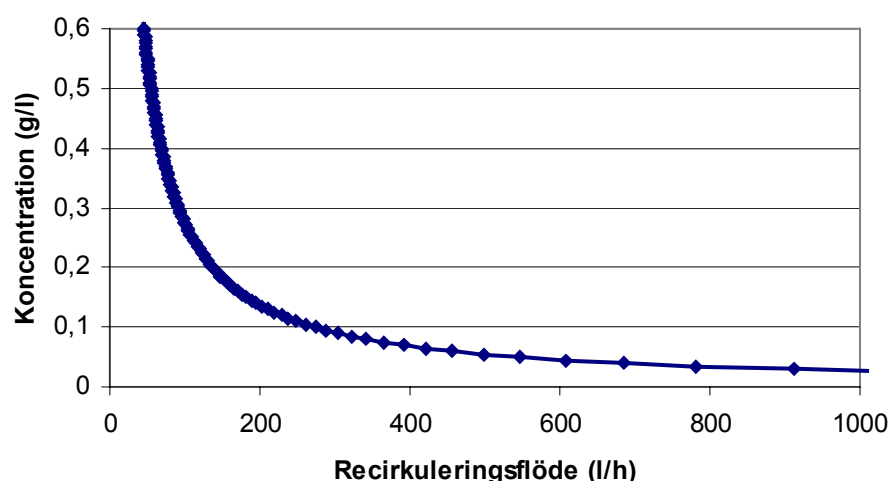
Den minskade belastningen på jonbytarna kommer att vara direkt proportionell mot omvänd osmosbehandlings avskiljningsgrad för summan av alla salter. Om avskiljningsgraden antas vara 90 %, skulle detta ge en minskad vattenförbrukning för regenerering av jonbytarna om 90 %. Detta skulle innebära att förbrukningen avseende regenereringen av jonbytarna skulle minska från 0,54 l/m<sup>2</sup> (för perioden september-november 2000), till 0,05 l/m<sup>2</sup>.

Beräkningarna bygger dock på att överbäringen och läckage mellan G07A och G07B är likvärdigt med överbäringen mellan G06 och G07A. Så är dock troligen inte fallet. Uppföljningen för den senaste perioden, uppskattar att överdraget mellan G07A och G07B är nära tre gånger högre jämfört med överdraget mellan G06 och G07A. Detta innebär att recirkuleringsflödet måste vara högre än 750 l/h för att säkerställa ett sköljvatten med samma kvalitet som under perioden januari - februari 2000.

### Alternativ B

I alternativ B) avskiljs fosfateringskemikalier separat ur det första sköljsteget G07A med hjälp av omvänd osmosteknik och jonbytarna behandlar separat sköljvattnet i efterföljande steg G07B och producerar ett vatten för detta steg av mycket god kvalitet.

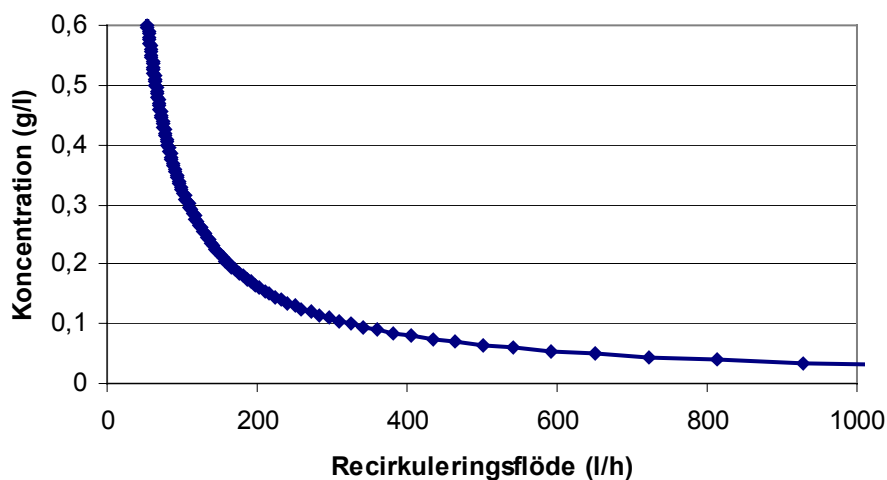
Av figur 5.11 framgår jämviktskoncentrationen nickel (g/l) i G07A avsatt mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden nickel har satts till 26 g/h och avskiljningsgraden har satts till 95 %.



Figur 5.11 Jämviktskoncentrationen nickel (g/l) avsatt mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden nickel har satts till 26 g/h och avskiljningsgraden har satts till 95 %.

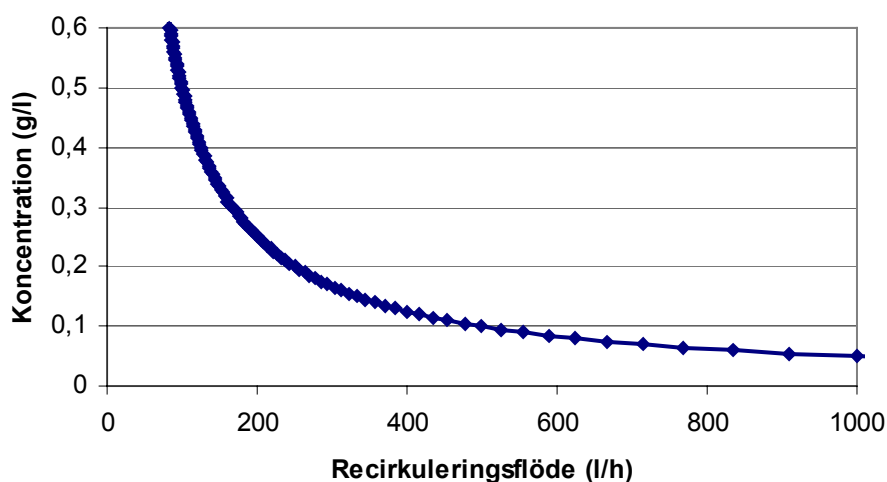


Om man antar en lägre avskiljningsgrad, 80 %, men för övrigt använder samma betingelser som i ovanstående exempel, erhåller man en kurva som framgår av figur 5.12. Som framgår av en jämförelse mellan figurerna representerande 95 % avskiljningsgrad och 80 % avskiljningsgrad har denna skillnad liten påverkan på erforderligt recirkuleringsflöde för att uppnå en viss skölvattenkvalité (jämviktskoncentration nickel).



Figur 5.12 Jämviktskoncentrationen nickel (g/l) avsett mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden nickel har satts till 26 g/h och avskiljningsgraden har satts till 80 %

För att lägga in en marginal, antar vi en högre belastning, 40 g/h istället för 26 g/h. Då krävs ett markant högre recirkuleringsflöde för att bibehålla skölvattenkvaliteten, se figur 5.13. För att hålla föroreningsnivån på exempelvis 0,1 g/l i G07A krävs ett recirkuleringsflöde på ca 500 l/h.



Figur 5.13 Jämviktskoncentrationen nickel (g/l) avsett mot recirkuleringsflödet (l/h) då den tillförda mängden nickel har satts till 40 g/h och avskiljningsgraden har satts till 80 %.

Om koncentrationen i G07A hålls på nivån 0,1 g/l, innebär detta att den mängd som tillförs jonbytarna bör minska med kvoten mellan denna koncentration och den koncentration som fosfateringsbadet håller, 0,46 g/l. Detta förutsätter dock att överbäringen och läckage mellan G07A och G07B är likvärdigt med överbäringen mellan G06 och G07A. Så är dock troligen inte fallet. Uppföljningen för den senaste perioden, uppskattar att överdraget mellan G07A och G07B är nära tre gånger högre jämfört med överdraget mellan G06 och G07A. Detta skulle betyda att belastningen av jonbytarna som behandlar G07B, endast skulle minska till ungefär hälften, jämfört med dagens processutformning.

### 5.2.2 Behandlingsteknik och kemikaliercirkulering

Som framgår av resultatet av de två alternativa beräkningarna ovan bör behandlingskapaciteten över omvänd osmosanläggningen överstiga ca 700 l/h.. För att säkerställa att vattenkvalitén i sista sköljsteget (G07B) kan dock alternativ A) modifieras så att omvänd osmos-permeatet visserligen lämnas i G07B men att jonbytarparen arbetar separat och oberoende över detta steg. På så sätt upprätthålls det höga behandlingsflödet (ca 5000 l/h) över jonbytarna, vilket säkerställer en mycket hög sköljvattenkvalitè.

För att beräkna belastningen över jonbytarna med denna föreslagna processutformning, kan vi utgå från ett recirkuleringsflöde om 800 l/h över omvänd osmosanläggningen. Koncentrationen nickel i G07A kommer då att uppgå till ca 0,06 g/l. Om överbäringen och läckaget sammantaget innebär ett flöde från G07A till G07B om 105 l/h (vid 15 hytter per timme), kommer den tillförda föroreningsmängden vara  $0,06 \times 105 = 6,3$  g/h. Detta är  $40/6,3 = 6,3$  gånger lägre jämfört med den belastning som ett hyttflöde om 15 hytter per timme skulle innebära med dagens processutformning.

Vattenförbrukningen som åtgår för regenerering av jonbytarna skulle med andra ord minska ca 6 gånger om jonbytarna kompletterades med en omvänd osmosanläggning med en kapacitet om 800 l/h. Om man antar ett medelfiltratflöde (flux) om 20 l/hxm<sup>2</sup> för omvänd osmosmembranen skulle en membranyta om 40 m<sup>2</sup> vara tillräcklig. Detta filtratflöde måste dock bestämmas genom praktiska försök i pilotskala.

Vid hyttfabriken på VCE i Hallsberg finns sedan 1998 en omvänd osmosanläggning installerad för recirkulering av fosfaterings-sköljvatten. Processen som bygger på nickel-zinkfosfatering liknar den i Oskarshamn. Recirkuleringsflödet uppgår till 2500 l/h över två sköljsteg i motström. Inga jonbytare används för recirkuleringen. Sedan 1999 har även koncentratet recirkulerats tillbaka till fosfateringsbadet (kemikaliercirkulering). Erfarenheterna har efter en intrimningsperiod varit positiva. Hela fosfateringsprocessens vattenförbrukning har minskat från 90 l/m<sup>2</sup> till drygt 30 l/m<sup>2</sup>. Förbrukningen av fosfateringskemikalier har halverats.

Samma teknik har prövats vid en annan, snarlik fosfateringsprocess, men har haft större intrimningsproblem.

Omvänd osmosbehandling tycks med andra ord vara en framkomlig teknik, både för vatten- och kemikalierrecirkulering men kräver ett noggrant planeringsarbete, inkluderande praktiska försök i pilotskala. Kemikalierrecirkuleringen i Hallsberg har ställt ännu större krav på uppföljning med ett exempelvis ett stort antal provplåtsomgångar innan recirkuleringen kunde genomföras i fullskala. Härvid har kemikalieleverantören Chemetall varit behjälpliga med kvalitetsuppföljningen och har i slutskedet godkänt omvänd osmoskoncentratets recirkulering till fosfateringsbadet.

Exempel på tänkbara försiktighetsåtgärder kan vara att omvänd osmoskoncentratet leds till en bufferttank ur vilken prover för badanalyser kan tas före godkännande av återföring till fosfateringsbadet. Efter analys kan nödvändiga justeringar av exempelvis fri-syrhalten utföras.

### 5.2.3 Koppling av resursförbrukande åtgärder till kvalitetsaspekter

- Beträffande sköljvattenkvalitén skulle komplement av jonbytestekniken med omvänd osmosbehandling ha en relativt liten effekt. De kvalitetskrav som gäller för sköljvattnet säkerställs med god marginal redan med dagens processutformning (enbart jonbyte). Komplementet av jonbyterna med ett recirkuleringsflöde om ca 5000 l/h med en omvänd osmosanläggning med en kapacitet om 800 l/h är liten.
- Beträffande recirkulering av koncentrat till fosfateringsbadet kan detta troligen inte utgöra något positivt ur kvalitetssynpunkt. Användande av en mellanliggande bufferttank i vilken justering av koncentratet kan utföras före återföring till fosfateringsbadet bör dock säkerställa att kvalitén inte försämras. Trots detta bör man ge nogga akt på risk för ackumulering av eventuella badgifter i fosfateringsbadet, se kapitel 2. Dessa bör med jämna intervall följas upp genom analys.
- Sammantaget kommer ett komplement av den befintliga jonbytarutrustningen med omvänd osmosteknik troligen inte innebära vare sig positiva eller negativa effekter på fosfateringsskiktets kvalitet. Åtgärden kan således endast hänföras till resursbesparande aspekter.
- Kemikalieåtervinning genom recirkulering av koncentrat skulle troligen halvera kemikaliekostnaderna för fosfateringsbadet samt knappt halvera kostnaderna för omhändertagande och bildande av metallslam i reningsverket. Tillkommer gör investeringskostnader samt driftskostnader i form av exempelvis membranbyte, membrantvättkemikalier, förfilter och energi.

### 5.2.4 Förslag på andra resursbesparande åtgärder

- Renkörningen av fosfateringssteget G06 förbrukar stora mängder vatten och kemikalier som bildar avfall. En anledning till detta är att tankarna måste fyllas upp helt för

att pumparna inte ska suga luft. Det bör övervägas om inte någon form av åtgärd kan vidtas som innebär att betydligt mindre volymer åtgår vid renkörning.

- Ventilationen från processtegen bör förses med droppavskiljare på varje enskilt steg för att förhindra avgång av aerosol. Detta har genomförts för avfettningsstegen G02 och G03 varifrån även olja avgår. Trots åtgärden ansamlas fortfarande olja längs hela ventilationskanalen. Detta innebär att olja tillförs både enskilda steg via ventilationen samt att olja når tiltanken och de jonbytare som recirkulerar vatten i processen. Trots att jonbytarna är skyddade av ABS-filter som avskiljer fri olja har deaktivering av dessa skett vid flera tillfällen. Att placera två ABS-filter i serie och byta dessa med jämna mellanrum skulle minska risken för deaktivering.
- Avfettningskemikalierna i G03 bör anpassas till ultrafiltreringen så att recirkuleringen inte innebär att problem med skumning uppstår. Detta kan exempelvis innebära att "Narrow range"-tensidsystem införs efter tester i pilotskala.
- Nya, tätare portar har successivt införts under hela mätperioden juli-97 till 18 februari-98. Detta innebär förhoppningsvis att de uppmätta eluatvolymerna härrörande från jonbytesbehandling av sköljstegen i framtiden minskar något. Efter renkörning av fosfateringssteget G06 har dock observerats att tätningen runt portarna skadats, troligen på grund av natriumhydroxiden som används. Dessa bör därför besiktigas och om nödvändigt åtgärdas efter varje renkörning.
- Om inte jonbytaranläggningen för behandling av fosfateringsköljvatten ersätts enligt alternativ 1, bör möjligheter till utvinning av nickel och zink ur dessa katjonbytareluat utredas eftersom dessa metaller återfinns i hög koncentration i dessa eluat.
- Förlusten av kondensvatten är betydande (0,25 l/m<sup>2</sup>) sedan denna volym inte längre omhändertas. Ett bättre skydd av jonbytare A007 (genom att ha ett par ABS-filter kopplade i serie samt att byta och kontrollera dessa med täta mellanrum) bör återigen kunna möjliggöra recirkulering av kondensvatten.
- Om recirkulering av kondensvatten återupptas, kommer troligen den bräddning av vatten ur tiltanken samt tanken för DI-vatten att åter förekomma. Denna bräddning var betydande vilket dels berodde på bräddning av tilt- och kondensvatten då jonbytaranläggningen A007 var avstängd i väntan regenerering (tilttanken), dels att tillrinningen av jonbytt vatten från A007 inte alltid sammanföll med behovet av vatten till processtegen (DI-tanken). Dessa bräddningar kan delvis minskas genom större buffertvolymer samt automatisk start av regenerering av A007 med fördröjningsfunktion för att förhindra regenerering vid momentant förhöjd konduktivitet i behandlat vatten.

## 5.3 Praktiskt utförda försök med sköljvatten efter avfettning

Ett omfattande experimentellt arbete har utförts med recirkulering av sköljvatten efter avfettning. Syftet har varit dels att försöka förstå orsakerna till varför kapaciteten över det befintliga nanomembranet är oacceptabelt låg, dels finna lösningar som innebär att detta vatten kan recirkuleras i betydligt högre grad.

Avfettningssköljvattnet i G04 recirkuleras genom nanofiltrering; det använda vattnet leds igenom ett nanofilter för att kunna användas igen och samtidigt separera ut avfettningsskemikalierna för att även kunna leda tillbaka dessa för återanvändning i avfettningssprocessen (steg G03).

Problem har här uppstått i form av igensättning av membranet. Denna typ av problematik är ofta komplicerad och svår att lösa och hittills har man därför med jämna mellanrum dumpat badvolymen helt eller delvis. Detta handhavande är på sikt en dålig lösning, eftersom det bidrar till ojämn sköljvattenkvalitet och innebär ett ineffektivt utnyttjande av resurser. För att komma till rätta med problemet har ett antal försök utförts såväl i lab-, som i pilotskala, där olika processparametrar lyfts ut och undersökts.

### 5.3.1 Kombination jonbyte/glesa ultrafilter

Då nanofiltreringen av avfettningssköljvatten inte fungerat på grund av igensättning av membranerna, genomfördes långtidsförsök med jonbytare för avsättning av bland annat ultrafiltreringspermeat. Bakgrunden var att glesa ultrafiltreringsmembran visade sig fungera betydligt bättre kapacitetsmässigt. Försöken utfördes före de i kapitel 5.4.1 beskrivna försöken.

Jonbytare används vid många olika applikationer för avsättning av sköljvatten. Fördelarna med jonbytesteknik är främst hög flödeskapacitet och låga drifts- och investeringskostnader. Det som bland annat talar mot teknikens användning för behandling av avfettningssköljvatten är att jonbytare riskerar att deaktiveras av den organiska substans (främst fet, olja och tensider) som förekommer i dessa sköljvatten.

För att undersöka deaktiveringen hos jonbytare har jämförande långtidsförsök med olika förbehandlingstekniker för avfettningssköljvatten utförts. För att avgränsa studien har långtidsförsöken endast utförts med starkt basiska anjonbytare. De förbehandlingstekniker som undersökts har varit:

- \* Användande av en svagt basisk anjonbytare före den starkt basiska
- \* Förfiltrering över polypropylenfilter
- \* Ultrafiltrering

Dessa tekniker har ställts mot ett sköljvatten som endast förbehandlats över ett konventionellt patronfilter för avskiljning av partiklar. Försöken har utförts med hjälp av en så

kallad multicykelutrustning som automatiskt upprepar mättnads- och regenereringscyklerna med fyra parallella kretsar.

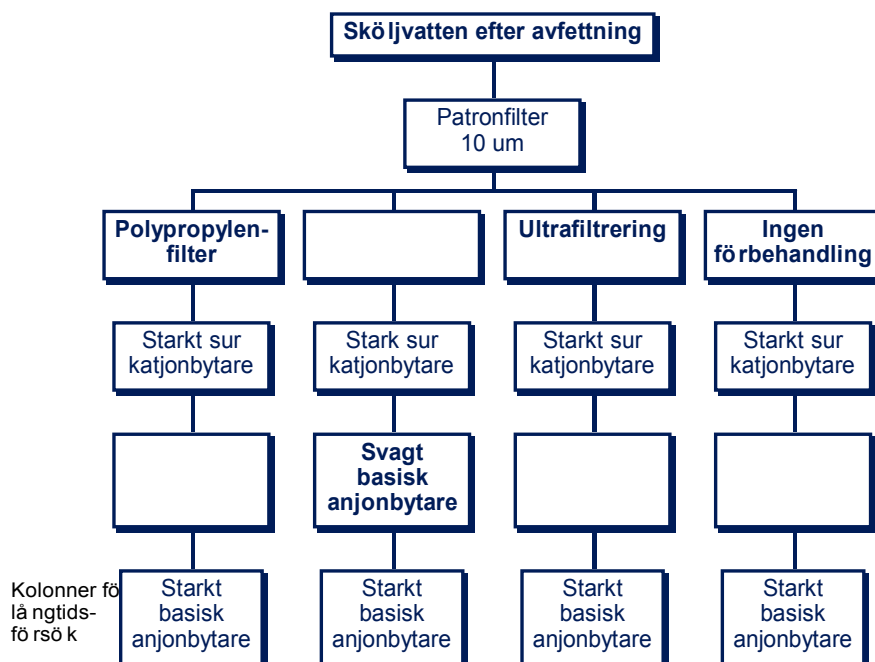
## Utförande

Försöksvattnet utgjordes av ett sköljvatten efter lågalkalisk avfettning med ett tensid-system bestående av två nonjontensider. Försöksvattnet levererades i två stycken plastfat och sammansättningen framgår av tabell 5.1.

Sköljvattnet förbehandlades med 4 olika metoder vid IVLs laboratorier enligt de metoder som framgår av stycke 3.2.2 - 3.2.5. Efter denna förbehandling användes sköljvattnet som för långtidsförsök med starkt basisk anjonbytare i fyra parallella kolonner för att därvid jämföra eventuell deaktivering av jonbytare som behandlat vatten som genomgått olika förbehandlingsmetoder. Försöksupplägget framgår av figur 5.14.

Tabell 5.1 Sammansättningen av det vatten som använts vid långtidsförsöken med jonbyte.

Konduktivitet ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	COD ( $\text{mg}/\text{l}$ )
216	6,1	930



Figur 5.14 Upplägg av jämförande långtidsförsök med jonbytesbehandling av avfettningssköljvatten. Tomma rutor innebär att ingen behandling skett.

### *10 µm patronfilter*

200 liter filtrerades över ett 10 µm patronfilter och behandlades därefter över en katjonbytare enligt 3.2.5. Efter katjonbytet användes detta provvatten för kolonn A (Ingen förbehandling) och kolonn B (Svagt basisk anjonbytare), se 3.2.6.

### *Polypropylenfilter*

100 liter försöksvatten över ett 10 µm patronfilter av polypropylen för avskiljning av olja som riskerar att blockera jonbytarna. Därefter behandlades filtratet över en katjonbytare enligt 4.2.5 och användes till kolonn C, se 3.2.6.

### *Ultrafiltrering*

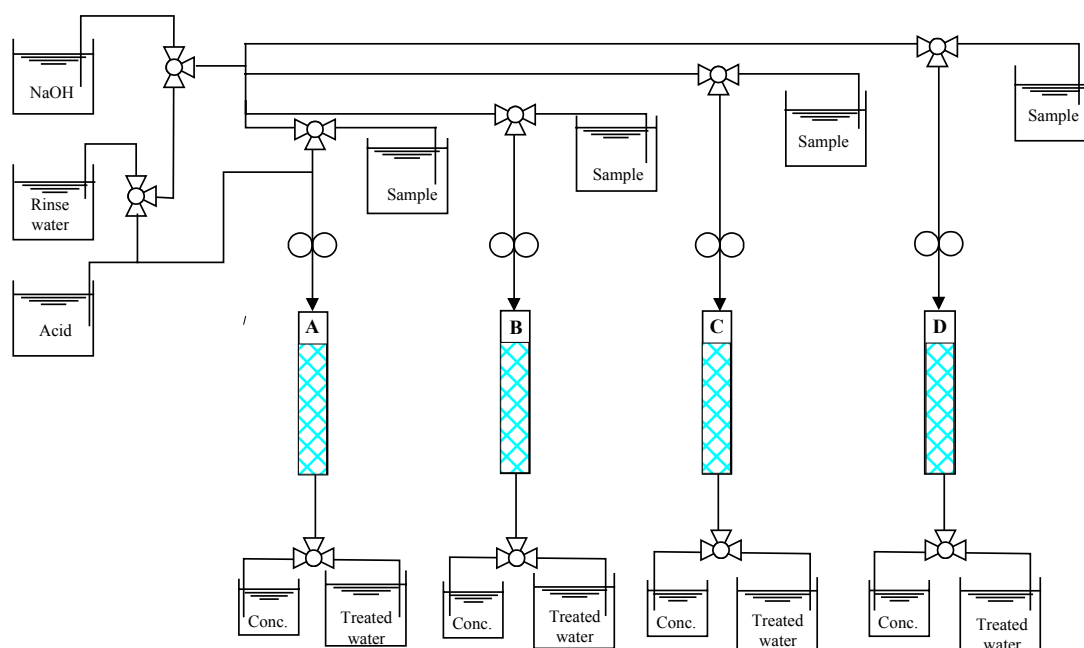
120 liter försöksvatten behandlades genom ultrafiltrering med ett membran av typen FP 100 som levereras av PCI. Detta membran har ett s.k. cut-off på 100.000. Permeatet behandlades därefter över en katjonbytare enligt 3.2.5. Det katjonbytta permeatet användes för försök med kolonn D, se 3.2.6

### *Katjonbytare*

Eftersom långtidsförsöket endast omfattade deaktivering av anjonbytare, behandlades de enligt 3.2.2 -3.2.4 framtagna provvolymerna över starkt sura katjonbytare för avskiljning av vattnets innehåll av katjoner vilka härigenom ersätts med vätejoner. 0,5 liter katjonbytarmassa av märket DOW Chemicals och beteckningen MSC-1 placerades i glaskolonner med diametern 2,5 cm och höjden 1 m. Därefter fick respektive försöksvatten passera bädden med ett flöde av 10 l/h vilket motsvarar 20 BV/h. (1 BV, bäddvolym = volymen jonbytare).

### *Multicykelförsök*

Efter behandling över katjonbytare, utfördes jämförande tester med en så kallad multicykelanläggning med fyra parallella kolonner. Principen framgår av figur 5.15.



Figur 5.15 Principen för den använda multicykelanläggningen.

Anläggningen består av fyra parallella kolonner av glas med en diameter av 6 mm och höjden 30 cm. I dessa kolonner placerades 4 ml starkt basisk anjonbytarmassa av märket Rohm and Haas med beteckningen IRA 901. För att undgå väggeffekter mortlades och siktades först jonbyttarna till en diameter av endast 0,2-0,4 mm.

I kolonn C (Svagt basisk anjonbytare) användes endast 2 ml av den starkt basiska anjonbyttaren men i gengäld placerades 2 ml av en svagt basisk anjonbytare ovanför denna för att på så sätt skydda den starkt basiska.

Varje cykel består av 1/ regenerering med 5 % natriumhydroxid 2/ ursköljning med vatten 3/ behandling av katjonbytt sköljvatten. Varje hel cykel tar 8 timmar, varav driften utgör 6 timmar och regenereringen tar 2 timmar.

Vid två tillfällen utfördes provtagning. Försöken vid provtagningstillfällena skulle omfatta den volym som rymdes före genombrott. Genombrott definierades som så det behandlade vattnets konduktivitet nådde 190  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Vid denna volym avbröts respektive kolonnns provtagning och samlingsprovet analyserades med avseende på COD, pH och konduktivitet. Följande volymer behandlades över respektive kolonn före genombrott:

Ingen förbehandling (Kolonn A):	1910 ml = 477 BV
Svagt basisk anjonbytare (Kolonn B):	2590 ml = 647 BV
Polypropylenfilter (Kolonn C):	1950 ml = 487 BV
Ultrafiltrering (Kolonn D):	2165 ml = 541 BV

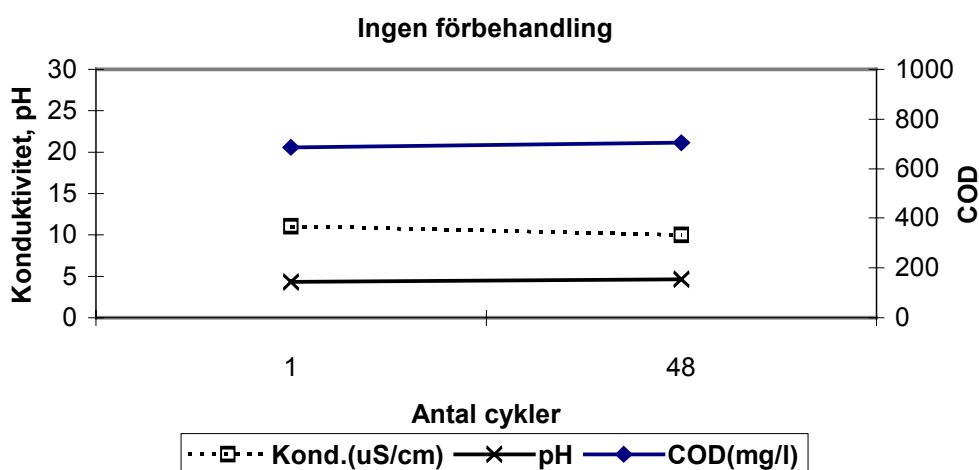


## Resultat

Långtidsförsöket som omfattade totalt 48 cykler à ca 450 BV sköljvatten per kolonn eller omräknat totalt 20 000 BV behandlat sköljvatten, visade inte på någon skillnad med avseende på deaktivering av anjonbytarhartset mellan ej förbehandlat sköljvatten och sköljvatten som förbehandlats med någon av de tre tekniker som redogjorts för under 3.2.2 - 3.2.4. Av figur 3.3 - 3.6 framgår restkoncentration COD samt pH och konduktivitet i behandlat vatten vid cykel 1 respektive cykel 48 vid användandet av olika förbehandlingsalternativ.

### *Ingen förbehandling*

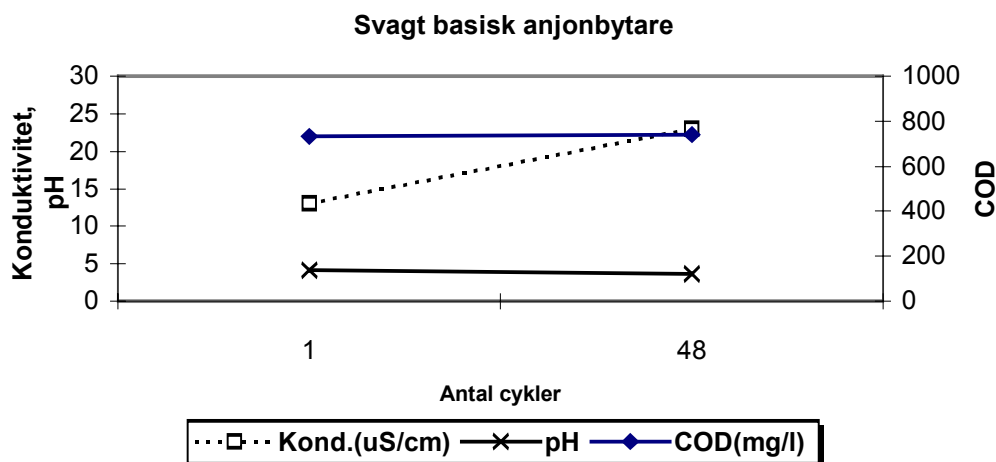
Då sköljvattnet inte genomgått någon förbehandling utöver filtrering över 10 µm patronfilter, kunde ingen nämnvärd deaktivering av anjonbytarhartset observeras under de 48 cykler som försöket omfattade.



Figur 5.16 Restkoncentration efter cykel 1 och 48 av COD, pH och konduktivitet i jonbytt vatten. Förbehandlingen av sköljvattnet före jonbyte bestod endast av filtrering med 10µm patronfilter.

### *Förbehandling med svagt basisk anjonbytare*

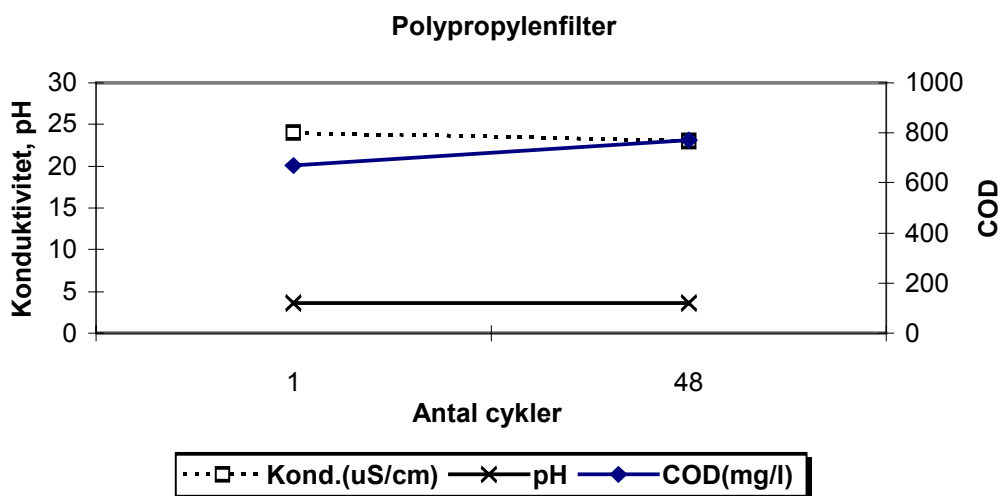
Då en svagt basisk anjonbytare placerats före den starkt basisk som skydd för denna, försämrades avskiljningen av salter mätt som konduktivitet. Då inte den kolonn som behandlat vatten utan förbehandling (se stycket ovanför) uppvisade någon kapacitetsförlust, kan denna försämring troligen hänföras till deaktivering av den svagt basiska anjonbytare. Detta är dock något anmärkningsvärt, då svagt basiska anjonbytare generellt är mer tåliga mot deaktivering av organisk substans.



Figur 5.17 Restkoncentration efter cykel 1 och 48 av COD, pH och konduktivitet i jonbytt vatten. Förbehandlingen av sköljvattnet före jonbyte bestod av filtrering med 10µm patronfilter samt att halva mängden starkt basisk anjonbytare var utbytt mot en svagt basisk anjonbytare.

#### *Förbehandling med polypropylenfilter*

Ingen deaktivering kunde observeras vid användning av patronfilter tillverkat av polypropylen. Intressant är att trots att avskiljningen av COD över polypropylenfiltret visserligen var låg kunde visuellt observeras att de slangar som stått en tid i dunkar med sköljvatten som ej förbehandlats med polypropylenfilter eller ultrafiltrering var belagda med en oljefilm, men ej i de dunkar med sköljvatten som förbehandlats med dessa tekniker. En sådan oljefilm som avskiljdes med dessa tekniker bör kunna innebära deaktivering främst av katjonbytare som är sur och som alltid placeras före anjonbytare i jonbytessammanhang.

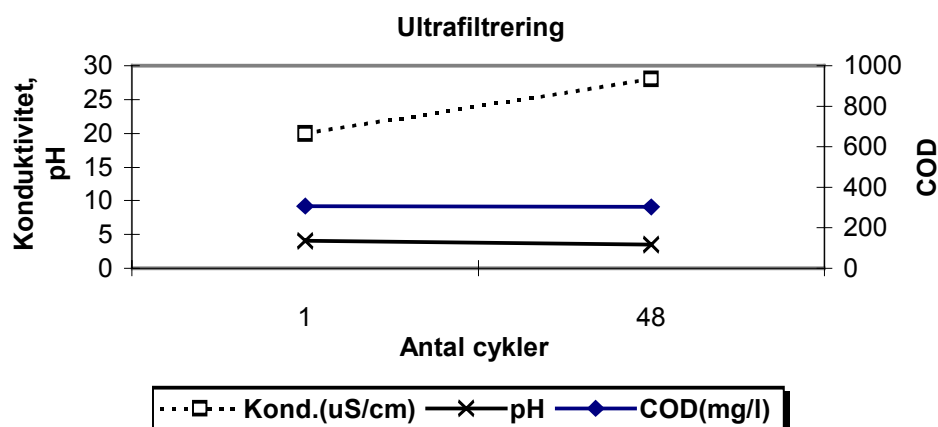


Figur 5.18 Restkoncentration efter cykel 1 och 48 av COD, pH och konduktivitet i jonbytt vatten. Förbehandlingen av sköljvattnet före jonbyte bestod av filtrering med 10µm patronfilter av polypropylen för avskiljning av fett och olja.

#### *Förbehandling med ultrafiltrering*

Den anjonbytare som behandlat ultrafiltreringspermeat uppvisade något försämrad saltavskiljning efter 48 cykler. Det är dock högst otroligt att denna försämring kan hänföras till något annat än den osäkerhet som ligger i försöksupställningen med tanke på att ingen förbehandling inte uppvisade någon kapacitetsförlust.

Liksom det vatten som behandlats över polypropylenfilter inte gav någon oljehinna på de slangar som var nedstuckna i dessa dunkar, kunde inte heller någon oljehinna observeras på de slangar som varit nedstuckna i dunkar med ultrafiltreringspermeat. Detta bör som tidigare nämnts under 4.3.3 vara avgörande för katjonbytarens livslängd.



Figur 5.19 Restkoncentration efter cykel 1 och 48 av COD, pH och konduktivitet i jonbytt vatten. Förbehandlingen av sköljvattnet före jonbyte genomfördes med hjälp av ultrafiltrering varvid permeatet användes för vidare behandling med hjälp av jonbyte.

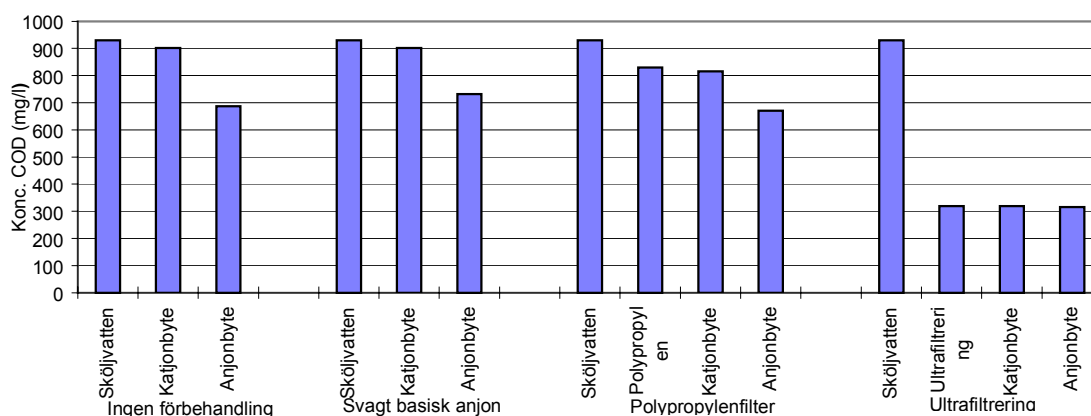
#### Avskiljning av organisk substans

Då tekniken ska användas för avsaltning i slutna sköljsystem, är det viktigt att beakta risken för ackumulering av organisk substans, främst tensider. Därför har koncentrationen organisk substans analyserats efter de behandlingssteg som använts vid förbehandlingen av försöksvattnet samt efter den sista länken i kedjan, anjonbytaren. Restkoncentrationerna efter respektive behandlingssteg framgår av figur 5.20 nedan.

Som framgår av figuren, avskiljs endast små mängder COD över katjonbytarna. Över anjonbytarna avskiljs något mer organisk substans, restkoncentrationerna hamnar på runt 700 mg/l COD.

Avskiljningen av COD över polypropylenfiltret var visserligen låg men visuellt kunde konstateras att de slangar som stått en tid i dunkar som ej förbehandlats med polypropylenfilter eller ultrafiltrering var belagda med en oljefilm.

Ultrafiltrering avskiljde COD ned till en restkoncentration av ca 300 mg/l.



Figur 5.20 Restkoncentrationer av organisk substans analyserat som COD efter respektive behandlingssteg.

## Diskussion

Resultaten av försöken visar:

- \* att ingen skillnad beträffande deaktiveringen av den starkt basiska anjonbytaren beroende på val av förbehandlingsmetod kunde observeras.
- \* att ultrafiltrering med membran som har cut-off på ca 100.000 nm avskiljer de aktuella tensiderna (två nonjontensider) med ca 70 % till en restkoncentration räknat som COD av drygt 300 mg/l.
- \* att avskiljningen av organisk substans, mätt som COD, över den starkt basiska anjonbytaren var drygt 20 %, vilket gav en restkoncentration COD på ca 700 mg/l i behandlat vatten. För den anjonbytare som behandlat ultrafiltreringspermeat med relativt låg ingående koncentration COD (300 mg/l), kunde ingen ytterligare avskiljning av COD observeras över jonbytaren. Med andra ord förmår inte jonbytarna avskilja tillräckligt mycket nonjontensider för att inte riskera att ackumulera dessa i ett slutet skölvattensystem.
- \* att en mycket ringa mängd organisk substans (tensider, fett och olja) avskiljs över polypropylenfiltret och katjonbytarna (se figur 5.45) men att visuellt kunde observeras att fett och olja avskiljdes över denna typ av filter.

Sammanfattningsvis visar resultatet av undersökningen att förbehandlingen inte påverkar deaktiveringen av anjonbytaren i någon nämnvärd utsträckning. En visuellt observerad avskiljning av fett och olja med hjälp av polypropylenfilter bör dock kunna ha en avgörande inverkan på livslängden hos framförallt katjonbytarna som är placerade före anjonbytarna och därmed riskerar att blockeras av en fett- och oljehinna. Detta eftersom

katjonbytarna ligger först av jonbytarparen samt är sura och därmed riskerar att blockeras av denna fett- och oljefilm.

Förutom att polypropylenfilter bör användas för att skydda jonbytarna mot igensättning, tycks inte ytterligare förbehandling av avfettningssköljvatten vara nödvändigt för skyddande av jonbytestekniken.

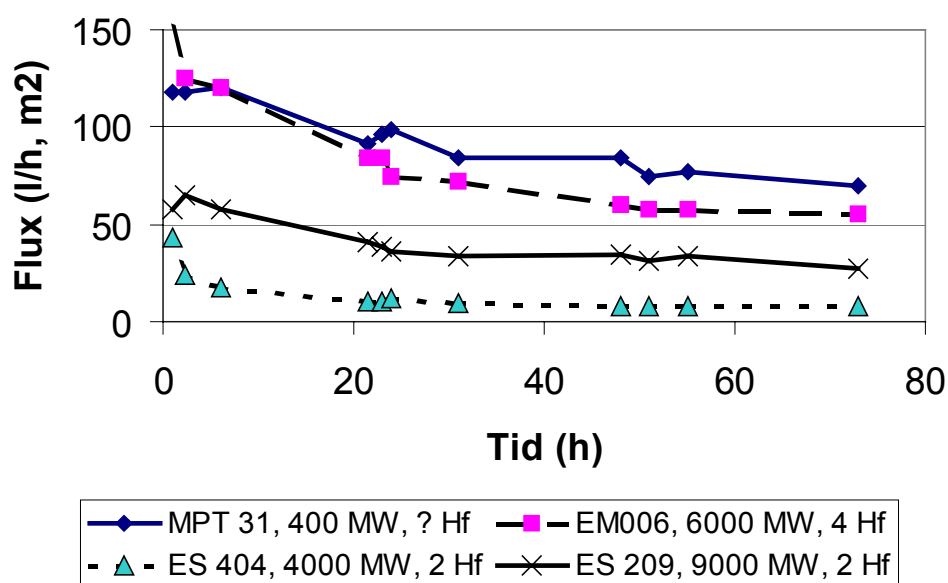
Däremot behövs någon kompletterande teknik för avskiljning av tensider som annars riskerar att ackumuleras i ett slutet sköljsystem. *Ackumulering av tensider riskerar att innebära problem med skumning i sprutprocessen.* Därför har fyra tätare membranfilter utprovats för att förhoppningsvis finna membran som har sådan portäthet att tensider retenderas samtidigt som hög filtreringskapacitet erhålls, se kapitel 5.4.3.

Vid användning av ultrafiltreringsmembran kommer troligen övervägande andelen av salterna gå igenom membranet. Dessa avskiljs över den efterföljande jonbytarutrustningen. Ovanstående behandlingsmodell finns bland annat installerad vid Stiga i Tranås men då ultrafiltrena är avsedda att användas både för behandling av avfettningsbad och sköljvatten innebär detta att tensiderna retenderas i allt för låg omfattning vilket innebär att dessa ackumuleras i systemet.

Denna undersökning har utförts med *ett* avfettningssköljvatten innehållande *non*jontensider och avser endast deaktivering av anjonbytare. Sköljvatten med annan sammansättning *kan* ge ett annat resultat med avseende på avskiljning av tensider och deaktivering av jonbytarharts.

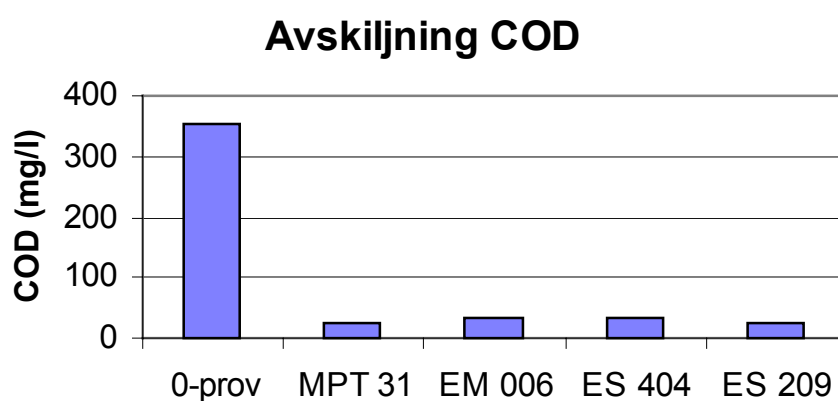
### 5.3.2 Kombination jonbyte / täta ultrafilter

Då det konstaterades att användning av ett glest ultrafilter (cut off 100 000 Dalton) innebär risk för skumning, genomfördes ett antal försök 3 med täta ultrafiltreringsmembran med cut-off mellan 4000 - 9000 Dalton och ett nanofiltreringsmembran med cut off 400 Dalton. Resultaten av filtrering av avfettningsbad från G03 utspätt med avjonat vatten motsvarande koncentrationen i G04, framgår av figur 4.???. Benämningen Hf i figuren står för hydrofilicitet, uttryckt som en relativ skala där 1 står för låg hydrofilicitet och 5 står för hög hydrofilicitet.



Figur 5.21 Resultaten av filtrering av avfettningsbad från G03 utspätt med avjonat vatten motsvarande koncentrationen i G04. Flux är avsatt mot tiden vid filtrering utan volymreduktion. Benämningen Hf i figuren står för hydrofilicitet, uttryckt som en relativ skala där 1 står för låg hydrofilicitet och 5 står för hög hydrofilicitet.

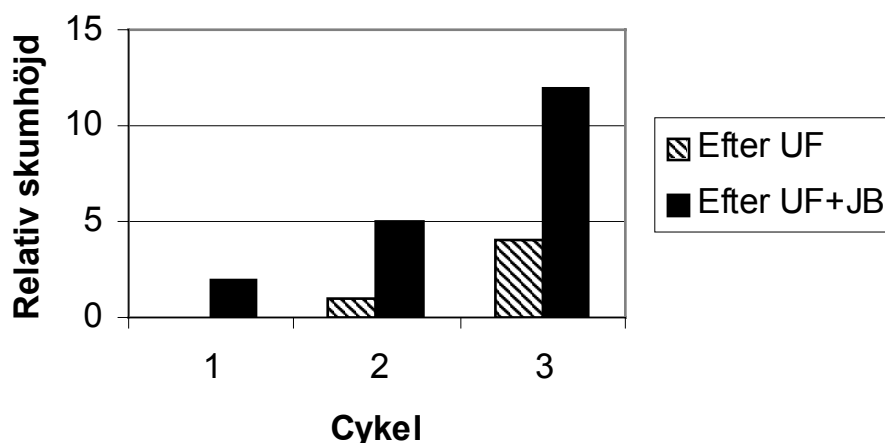
Som framgår av figuren tycks hög hydrofilicitet vara viktigare för att erhålla ett högt flux, jämfört med membranets täthet (cut off). Beträffande avskiljning av organisk substans framgår av figur 5.22 att denna tycks vara betryggande för samtliga testade membran.



Figur 5.22 Avskiljningen av organisk substans, analyserad som COD för de testade membranen.

Med utgångspunkt från dessa positiva resultat utfördes några ytterligare försök med membranet EM006. För att försäkra oss om att membranets täthet är tillräcklig för att förhindra ackumulering av skummande tensider i ett recirkulerande skölvatten framställdes först 100 liter permeat genom filtrering av utspätt avfettningsbad över EM006. För att simulera ett slutet system tillsattes återigen avfettningsbad (G03) till detta permeat, varefter ett nytt permeat framställdes. Förfarandet upprepades tills slut ytterligare en gång så att totalt tre cykler genomförts. Mellan varje cykel avsaltades vattnet dessutom över jonbytare för att efterlikna en sluten process så mycket som möjligt.

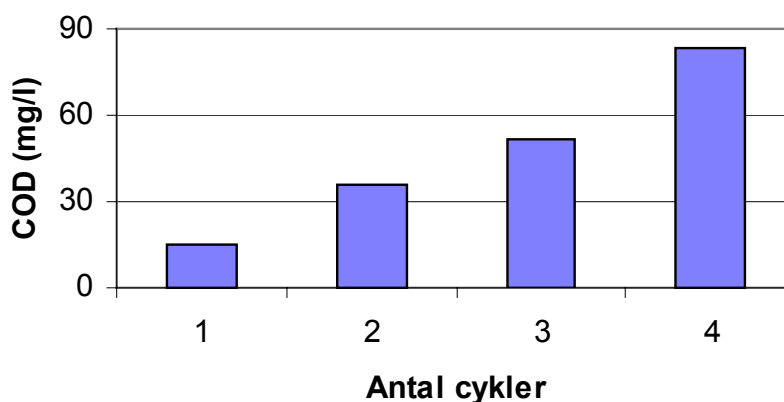
Av figur 5.23 framgår relativ skumhöjd för de tre permeaten, före och efter avsaltning över jonbytare. Trenden är tydlig; trots att avskiljningsgraden av COD är hög, förekommer någon form av ackumulering som innebär att skumningsproblem kan förväntas vid recirkulering av avfettningsskölvatten över detta membran i kombination med jonbytare. Vid analys av koncentrationen COD kunde konstateras att denna ökar proportionellt mot antalet cykler vilket antyder att det rör sig om samma slags tensider som inte retenderas av membranet och som därför ackumuleras då nytt avfettningsbad tillförs mellan varje cykel.



Figur 5.23 Relativ skumhöjd avsatt mot antalet behandlingscykler.

*Slutsatsen av försöken är att membranfilter i nanoområdet eller omvänd osmosområdet är nödvändiga för att möjliggöra recirkulering av avfettningsskölvatten i sprutprocesser utan att riskera skumproblem.*





Figur 5.24 Uppbyggnad av organisk substans vid simulerad recirkulering av avjonat ultrafiltreringspermeat.

### 5.3.3 Kombination nanofiltrering / jonbyte

Då ovanstående försök visat att membran med minst nanofiltreringsmembrans täthet erfordras är vi åter på ruta ett, d v s vi är tvungna att försöka lösa problemet med den befintliga kombinationen av tekniker; nanofiltrering / jonbyte.

Av denna anledning har ett större antal försök utförts för att dels försöka identifiera orsakerna till igensättning av det befintliga nanomembranet och dels försöka finna lösningar på problemet.

Försök har utförts både i pilotskala och i labbskala där de verkliga betingelserna efterliknats och olika parametrar varierats och studerats. I vissa av försöken har avfettningsbad (steg G03) späts ut med avjoniserat vatten för att efterlikna sköljvattnets sammansättning i så hög grad som möjligt, medan man i andra fall har använt sig av nya oanvända kemikalier med samma sammansättning för att studera om problemen uppstår i samband med användning eller åldrande av badet. Inför en del försök har baden luft-exponerats under en tid, även detta för att efterlikna de verkliga processförhållandena. Filtret som använts är ett nanofilter; Desal DK 2540 och alla försök är utförda vid temperaturen 40°C och med trycket 15 bar över membranet. Inför de flesta försök har lösningen förfiltrerats med patronfilter, vanligen 0,5µm.

Försöken är upplagda så att hela volymen inledningsvis rundpumpas utan uppkoncentrering (volym reduktions faktor 1; VRF 1) under en tid, vanligen ett dygn. Därefter leds permeatet undan från koncentratet och en uppkoncentrering till halva volymen sker (VRF2). Vid VRF 2 avslutas uppkoncentreringen temporärt och lösningen rundpumpas under en timme utan ytterligare uppkoncentrering för att sedan uppkoncentreras vidare tills 20% av ursprunglig badvolym återstår (VRF5), då man återigen avslutar uppkon-

centreringen och rundpumpar under en timme. De flesta försöken har sedan avslutats, men i vissa fall har uppkoncentreringen fortsatt upp tills endast en tiondel till en femtondel återstår av ursprunglig volym. Vissa försök har avbrutits redan innan VRF 5 uppnåtts på grund av mycket låga flöden.

Parametrar som studerats och varierats är:

- Tillblandade nya badkemikalier contra använt bad från processen
- Kontinuerlig mikrofiltrering av koncentratet i vissa av försöken
- Kalciuminnehåll
- Innehåll av aktiveringskemikalien Parcolene
- Badålder
- pH
- Luftexponering
- Innehåll av olja
- Användning av avjoniserat vatten kontra kranvatten
- Tillsats av komplexbildare; EDTA alt. NTA (nitrilotriättiksyra)

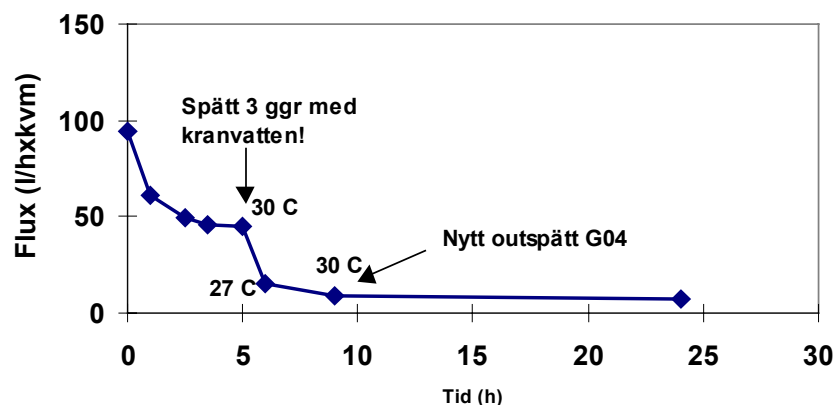
Nedan redovisas ett urval av utförda försök, varifrån kunskap och nya slutsatser kan dras om orsakerna till problemen med igensättning av nanomembranet.

### **Pilotförsök**

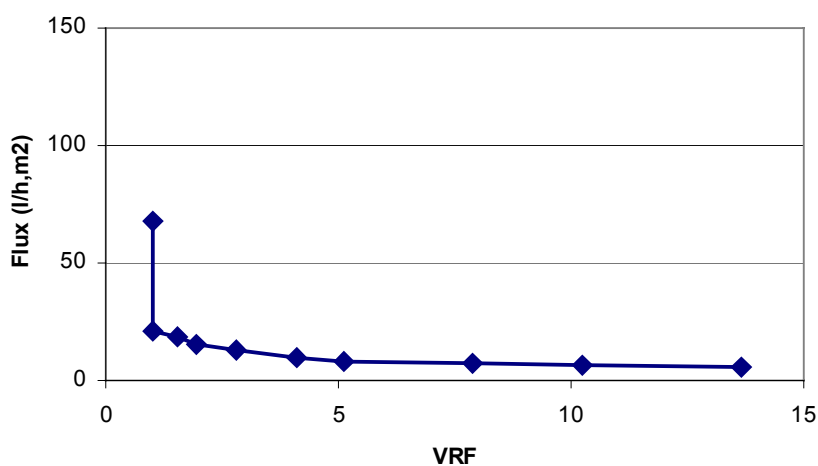
Före uppstart av den försöksserie som utförts vid IVLs laboratorium, utfördes pilotförsök med sköljvatten från G04 i anslutning till fosfateringslinan. Vid försöket användes samma membrantyp (Desal DK2540F, spirallindat) som används i fullskala. Övriga betingelser efterliknades i största möjliga utsträckning, exempelvis beträffande tryck och temperatur (15 bar, 40 °C).

Av figur 5.25 och 5.26 framgår membranfiltreringskapacitet (uttryckt som flux, l/m<sup>2</sup>xh) avsatt mot tiden (h) då ingen koncentrering utfördes, respektive flux avsatt mot volymreduktionsfaktorn (VRF). Detta försök utfördes under november 1997. Volymreduktionsfaktorn 5 motsvarar således en volymreduktion på fem gånger vilken också kan uttryckas som att sköljvattnet koncentrerats fem gånger. Förfiltrering utfördes med 10 µm filter.

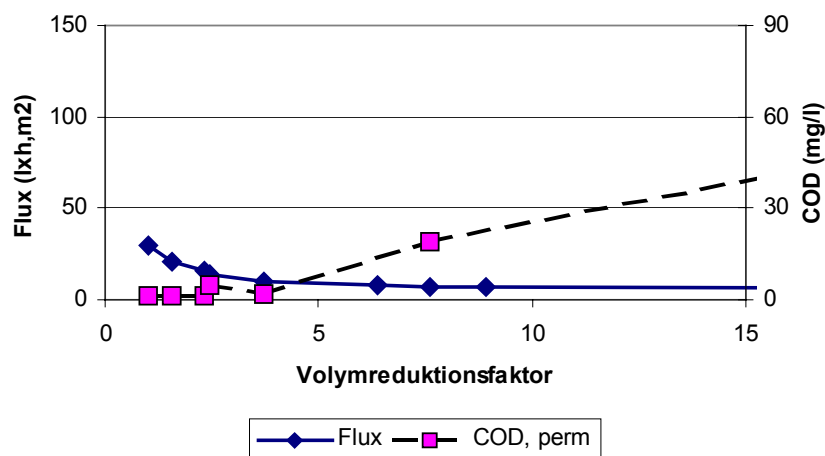
Av figur 5.27 framgår ett kompletterande försök utfört i maj 1998 med motsvarande betingelser som det tidigare utförda försöket 1997 men med skillnaden att sköljvattnet denna gång förfiltrerades över ett tätare filter, 0,5 µm.



Figur 5.25 Pilotförsök med nanofiltrering av avfettningssköljvatten från G04 i anslutning till fosfateringslinan under november 1997. Av figuren framgår membranfiltreringskapacitet (uttryckt som flux, l/m<sup>2</sup>xh) avsatt mot tiden (h) då ingen koncentration utfördes. Då kranvatten tillfördes för att späda ut vattnet, sjönk fluxet markant.



Figur 5.26 Pilotförsök med nanofiltrering av avfettningssköljvatten från G04 i anslutning till fosfateringslinan under november 1997. Av figuren framgår membranfiltreringskapacitet (uttryckt som flux, l/m<sup>2</sup>xh) avsatt mot tiden (h) under uppkoncentrering (volymreduktion VRF).



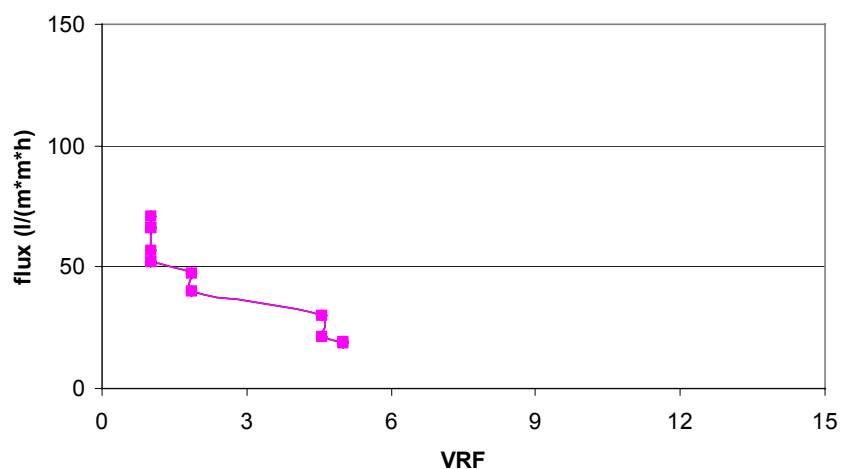
Figur 5.27 Pilotförsök med nanofiltrering av avfettningssköljvatten från G04 i anslutning till fosfateringslinan under maj 1998. Av figuren framgår membranfiltreringskapacitet (uttryckt som flux, l/m<sup>2</sup>·h) avsatt mot tiden (h) under uppkoncentrering (volymreduktion VRF).

#### Kommentar:

Figureerna visar att samma otillfredsställande resultat erhålls i pilotskala som i fullskala, vilket bekräftar att problemet inte utgörs av brister i den befintliga utrustningen. Filtratflödeskapaciteter i denna storleksordning är inte acceptabla för sköljvattenrecirkulering.

#### **Försök med tubulärt membran**

För att undersöka om andra membran kan fungera bättre, testades bland annat ett tubulärt membran med beteckningen MPT34. Membranet har mycket god kemikaliebeständighet och klarar ett pH intervall motsvarande 2-14. Resultatet vid volymreduktion framgår av figur 5.28.



Figur 5.28 Försök med nanofiltrering (MPT34) av avfettningssköljvatten tillverkat av avfettningsbad som späts ut ca 10 gånger med avjonat vatten för att motsvara sammansättningen i G04. Av figuren framgår membranfiltreringskapacitet (uttryckt som flux, l/m<sup>2</sup>xh) avsatt mot volymreduktionen (VRF) under uppkoncentrering.

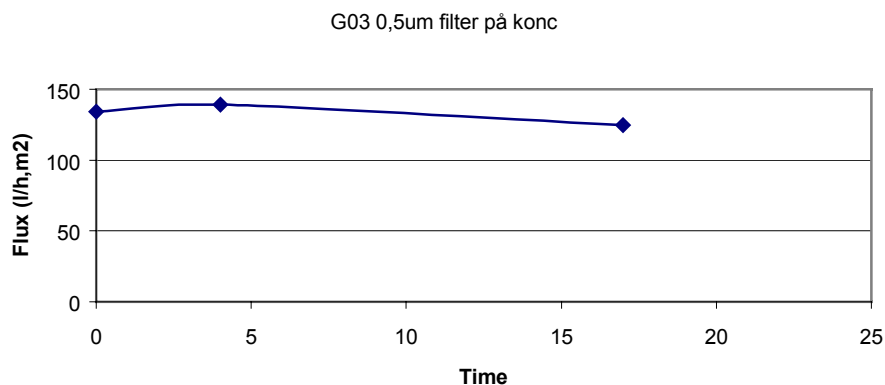
#### Kommentar:

Byte av membrantyp hade ej någon nämnvärd positiv effekt. Trots att flödeskapaciteten är högre, uppvisar även detta membran oacceptabelt lågt flux.

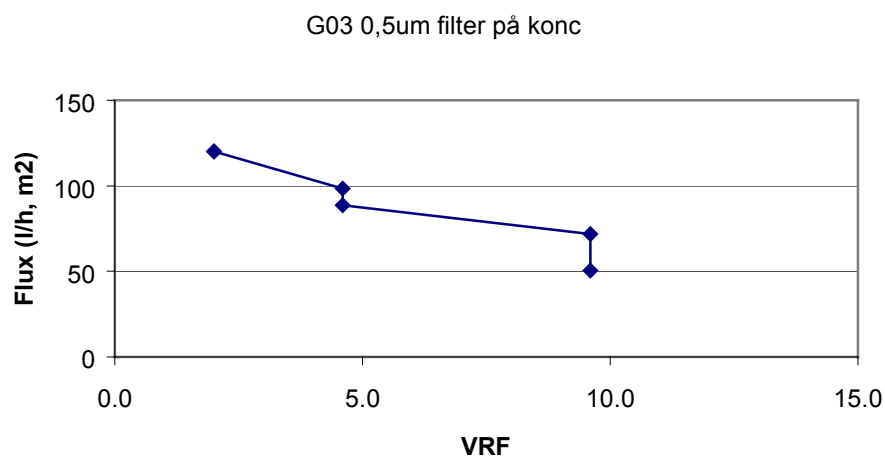
#### **Försök med membran av befintlig typ**

##### *Försök 1*

Relativt nytt avfettningsbad – G03 späddes (11 liter avfettningsbad + 94 liter avjonat vatten) i proportioner som ett sköljvatten; totalvolym 105 liter. Under försöket har en kontinuerlig filtrering på 0,5µm utförts på koncentratet. Försöket utfördes 2000-03-02.



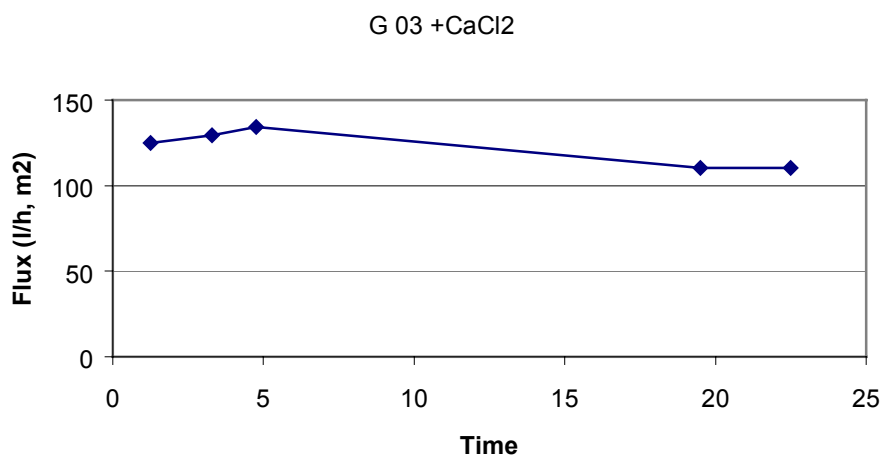
Figur 5.29a) Försök 1, utspädd G03, VRF 1



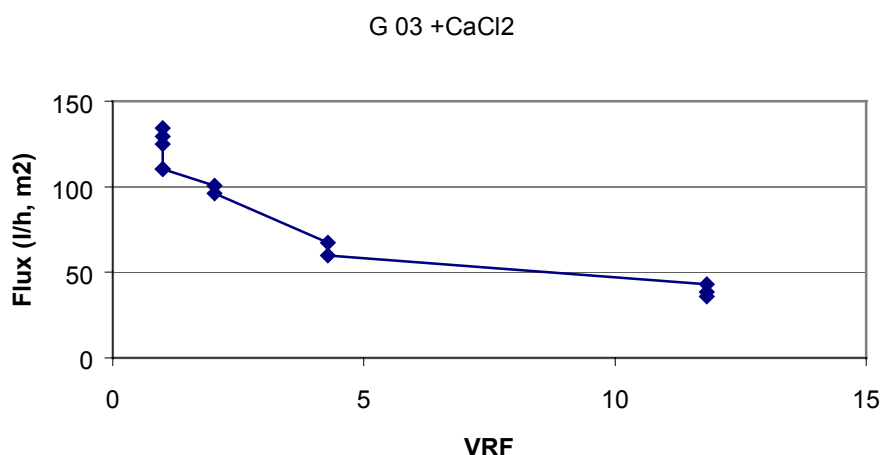
Figur 5.29 b) Försök 1, utspädd G03, uppkoncentrering

### Försök 2

Samma vatten som i försök 1 ovan användes, men här med tillsats av  $\text{CaCl}_2$  för att studera om en eventuell bildning av kalciumkarbonat kan orsaka utfällning och igensättning av membranet. Kalcium tillsattes efter uppkoncentrering och utspädning med avjonat vatten. Försöket utfört 2000-03-14.



Figur 5.30 a) Försök 2, spädd G03 med tillsats av kalcium, VRF 1.



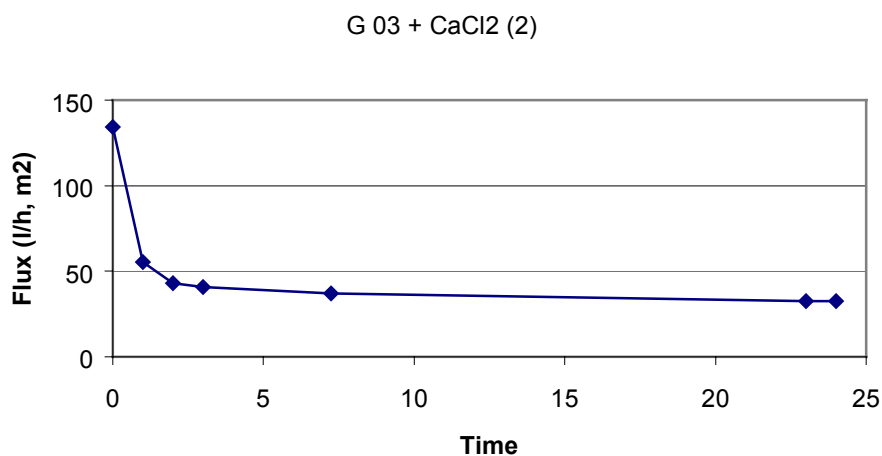
Figur 5.30 b) Försök 2, spädd G03 med tillsats av kalcium, uppkoncentrering

### Kommentar:

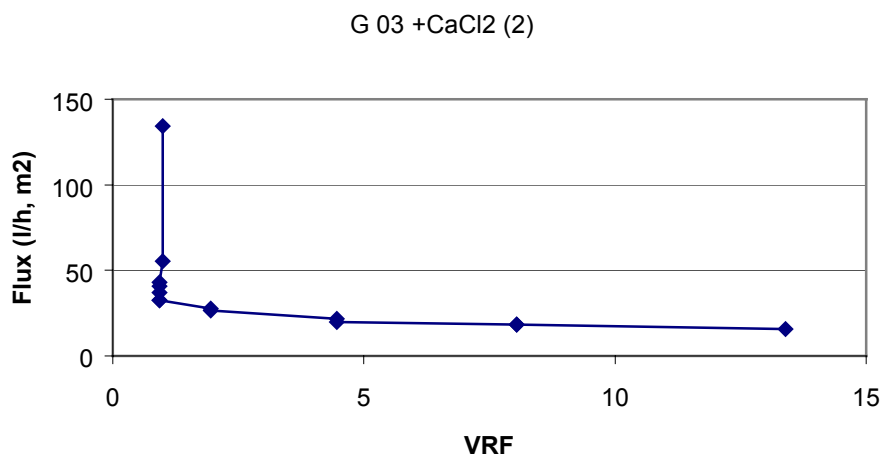
Att försöket gick så bra kan antingen bero på att kalcium ej innebär ett problem i processen, eller att det ej hunnit bildas kalciumkarbonat under den alltför korta tiden mellan inblandning och filtrering. Ytterligare en förklaring kan vara att då kalcium tillsattes vid försök 2 (efter uppkoncentrering vid försök 1 och utspädning med av detta koncentrat med avjonat vatten) kan det ämne i lösningen som bildar fällning med kalciumet redan ha fastlagts på membranytan under försök 1 och därmed gått förlorat, så att ingen utfällning kunnat ske under försök 2

## Försök 3

Koncentrat från försök 2 ovan späddes till ursprungliga förhållanden och nanofiltrerades på nytt på samma sätt för att undersöka om kalcium nu, då längre tid gått hunnit bilda kalciumkarbonat. Försöket utfört 2000-05-10.



Figur 5.31 a) Försök 3, rest från försök 2, kört igen vid senare tillfälle, VRF 1



Figur 5.31 b) Försök 3, rest från försök 2, kört igen vid senare tillfälle, uppkoncentrering

Kommentar:

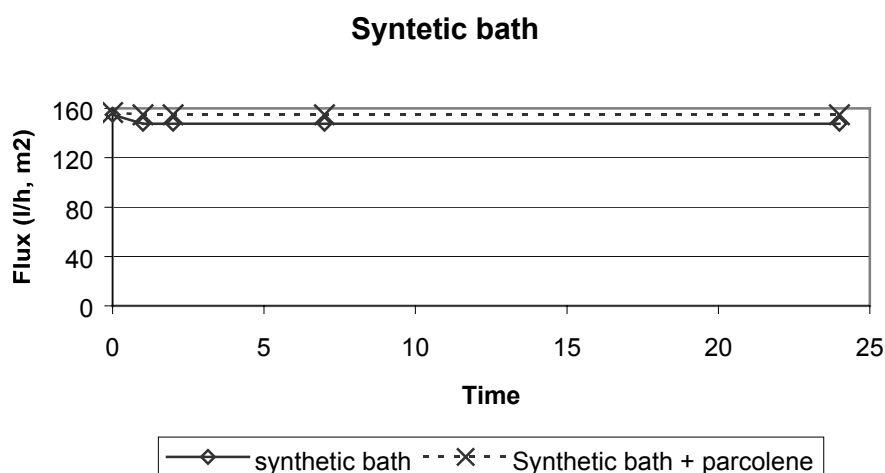
Jämfört med försök 2 ovan, som i princip har samma innehåll, gick detta försök avsevärt sämre med avseende på flödeskapacitet. Försöket tyder på att kalcium kan vara en orsak till igensättning av membran.



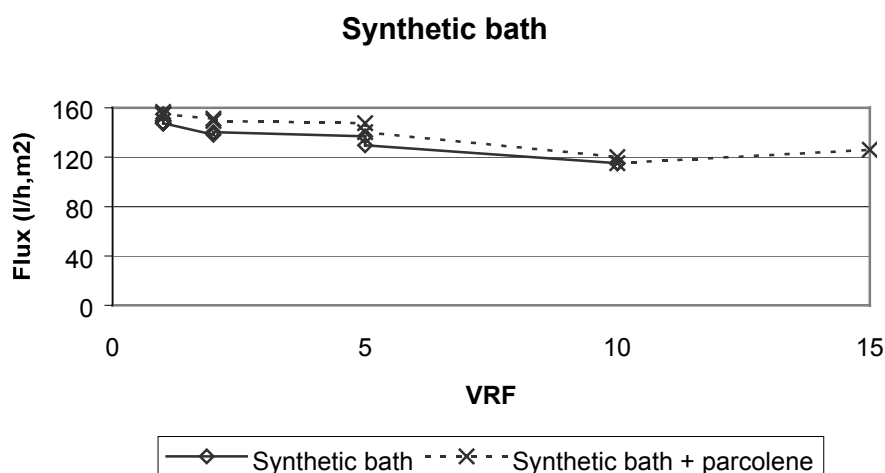
## Försök 4 och 5

Syntetiskt tillblandade nya badkemikalier späddes med avjoniserat vatten i samma proportion som i försöken ovan (se försök 1). Under försöken skedde en kontinuerlig PP-filtrering 0,25 $\mu$ m. I det ena försöket är 4,1 g av aktiveringskemikalien Parcolene tillsatt för att undersöka dess påverkan på flödeskapaciteten. Kemikalien tillsätts i processteget efter det aktuella sköljsteget, i steg G05, men kan genom läckage kontaminera sköljbadet i viss utsträckning, se kapitel 4.

Försöken startades 2000-07-20 resp 2000-07-26



Figur 5.32 a Försök 4 och 5, syntetiskt tillblandade badkemikalier, i ena fallet med tillsats av Parcolene, VRF 1



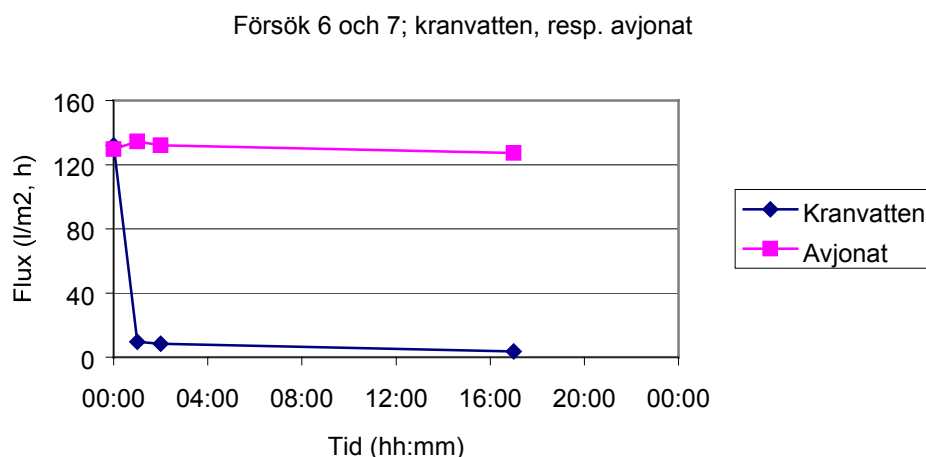
Figur 5.32 b Försök 4 och 5, syntetiskt tillblandade badkemikalier, i ena fallet med tillsats av Parcolene, uppkoncentrering

Kommentar:

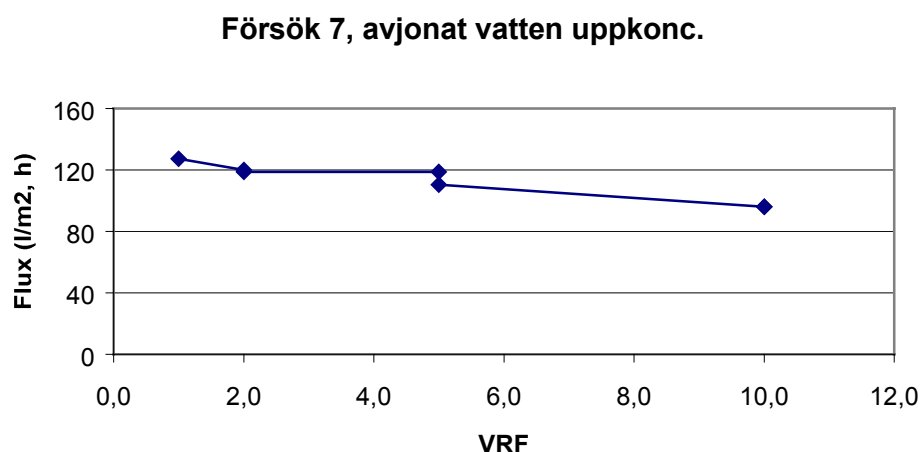
Båda försöken gick mycket bra. En höggradig uppkoncentrering kunde ske utan betydande kapacitetsminskning. Detta tyder på att det inte är badkemikalierna i sig som utgör problem, inte heller har aktiveringskemikalien Parcolene någon större betydelse för flödesminskningen.

*Försök 6 och 7*

Simulerat sköljvatten med nya avfettningsbadkemikalier blandat med kranvatten respektive avjonat vatten i proportioner enligt försök 1 ovan nanofiltrerades efter att ha förfiltrerats med 0,5 $\mu$ m patronfilter. Försöken startades upp 2001-08-20.



Figur 5.33 a Nya badkemikalier blandade i avjonat, resp. kranvatten.



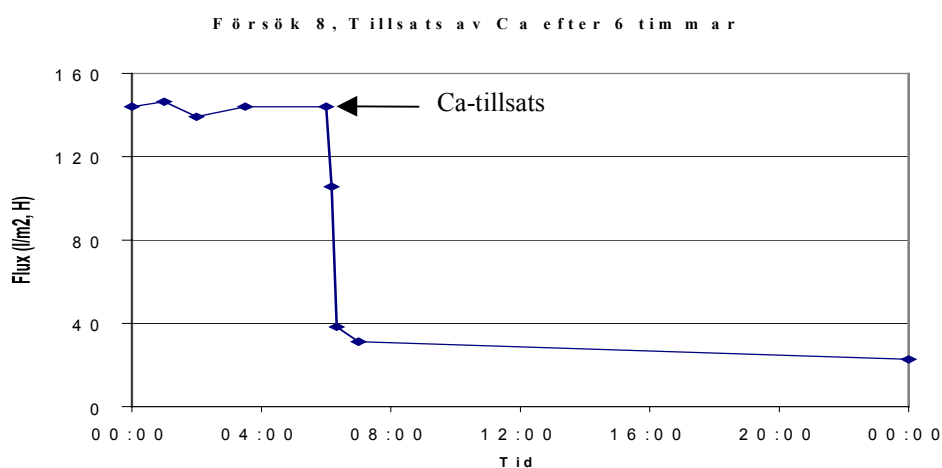
Figur 5.33 b Nya badkemikalier blandade i avjonat vatten, uppkoncentrering till VRF 10.

Kommentar:

En stor skillnad i flux kan konstateras mellan försöket gjort med avjonat vatten respektive med kranvatten. En orsak skulle kunna vara kranvattnets innehåll av kalcium (Kranvattnet innehöll ca 30 mg/l Ca).

*Försök 8*

I försöket har använts nya badkemikalier, som späts till sköljvatten (se försök 1 ovan) och luftats under 2 veckor innan försöket. Under försökets gång, efter 6 timmar utan uppkoncentrering tillsätts 30 mg/l kalcium i form av kalciumklorid. Försöket startades 2001-10-18.



Figur 5.34 Försök 8, rena nya badkemikalier, luftade 2 veckor, tillsats av 30 mg/l kalcium efter 6 timmar.

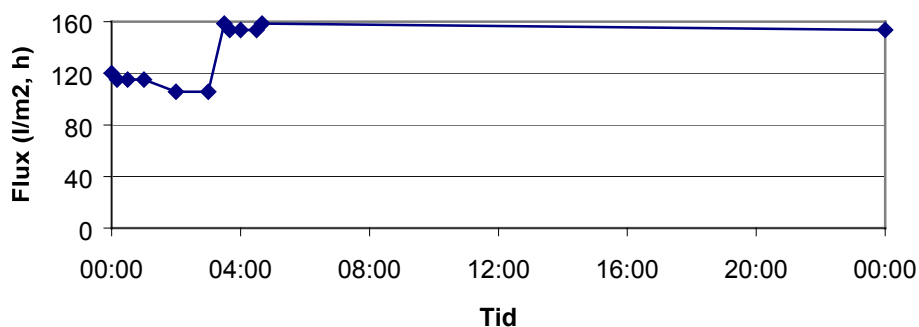
Kommentar:

Tillsatsen av kalcium innebar en mycket tydlig fluxnedgång; fluxet sjunker från ca 145 – 40 l/m<sup>2</sup>, h under halvtimmen efter tillsatsen (se figur 5.34 ovan).

*Försök 9*

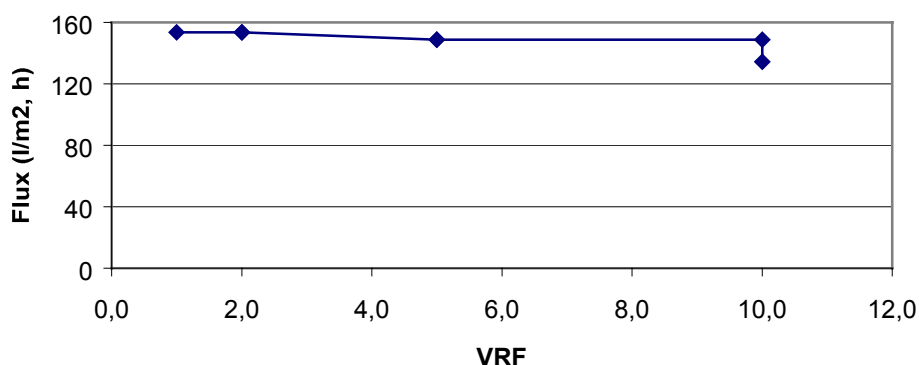
För att utröna om huruvida tillsats av komplexbildare kan hindra utfällning och fluxnedgång, tillsattes 1 mM NTA (nitrilotriättiksyra) till det simulerade avfettningssköljvattnet. NTA späddes med 12 liter avjonat vatten och filtrerades över nanofiltret under 3,5 timmar för att studera komplexbildarens påverkan på fluxet. Resterande sköljvatten, innehållande motsvarande 30 mg/l Ca (beräknat på hela volymen sköljvatten + NTA-lösningen) tillsattes sedan till NTA-lösningen under filtreringens gång och nanofiltrerades ytterligare under ett antal timmar innan uppkoncentrering av lösningen påbörjades. Försöket startades 2001-12-18.

### Försök 9. NTA + sköljvatten innehållande Ca, tillsatt efter 3,5 timme.



Försök 5.35 a Tillsats av komplexbildaren NTA till sköljvatten innehållande kalcium.

### Försök 9. NTA-tillsats, uppkoncentrering



Figur 5.35 b Tillsats av komplexbildaren NTA, uppkoncentrering till VRF 10.

#### Kommentar:

Vid tillsats av sköljvattnet innehållande kalcium, ökade fluxet från ca 110 – 150 l/m<sup>2</sup>, h. Ingen fluxnedgång kunde skönjas och det är högst sannolikt att kalciumet komplexbindits till NTA. Uppkoncentrering kunde ske utan nämnvärd fluxnedgång.

#### 5.3.4 Sammanfattande diskussion och slutsatser

För att gå till botten med igensättningsproblemen i samband med nanofiltreringen av avfettningssköljvatten – steg G04 - har en rad försök utförts, där de autentiska förhållandena i så hög grad som möjligt försökt efterliknas. Flera olika parametrar som misstänkts kunna ha betydelse för flödeskapaciteten har varierats och studerats. Utifrån ut-

förda försök kan slutsatser dras såtillvida att vissa påverkande parametrar och faktorer har kunnat identifieras medan andra kunnat uteslutas.

En betydelsebärande parameter som framkom i tidigt skede var att badets ålder spelade in – ett gammalt bad innebar högre grad av igensättning och sämre funktion hos membranet. Detta kan i sin tur bero på flera olika saker; då badet åldras i rumstemperatur kan till exempel bakterier växa till och delvis förändra den kemiska sammansättningen hos vätskan.

Den allt överskuggande parametern som framkom i senare försök är dock kalcium. Dess effekt på fluxet är tydlig i försöken 6 och 7, där kranvatten respektive avjonat vatten använts, men som i övrigt utförts vid likartade förhållanden. Effekten märks också mycket tydligt i försök 8, där 30 mg/l kalcium tillsatts under filtreringens gång, varvid fluxet minskat drastiskt. Att ett åldrat bad har sämre effekt på fluxet kan eventuellt också ha att göra med ett ökat innehåll av kalcium i badet som tillförts via kranvatten för att kompensera för avdunstningförluster.

Försök med nya, syntetiskt tillblandade badkemikalier har visat sig gå mycket bra. Till-satser av aktiveringskemikalien Parcolene visade sig också vara utan större betydelse för flödet.

Försöken där komplexbildare tillsatts för att binda upp kalciumet (se försök 9 ovan) visade sig fungera mycket tillfredsställande. Såväl EDTA som NTA visade sig även ha en så snabb reaktionsförmåga med kalciumet i lösningarna, att fluxet inte alls påverkades vid kalciumtillsats i dessa komplexbildar-innehållande lösningar.

Under förutsättning att tillsats av komplexbildare i sköljvattnet inte stör processen i övrigt, torde problemet med igensättning av nanomembranen i och med detta nått sin lösning.

## Bilaga 6 Referenser

Roy P K, Debnath N C 1993: ”Study of the structure and composition of fosphate coatings on mild steel surfaces as a function of process parameters and design of the phosphating chemicals” JOCCA No 5 (1993) pp 214-220

Johan Gahnström, Chemetal. Text i stycke 2.1.

Tegnander A 1992: Examensarbete utfört på Volvo TU

Scislawski S 1991: ”Phosphating III – Retardants, Accelerators and Corrosion” Metal finishing Vol 89 (2) pp 62-63

Vatten och kemikalieavgivning via ventilationen vid förbehandlingen, Scania Oskarshamn. Andreas Karlsson. Projektarbete, 1998.

Utsläpp av övergödande och försurande ämnen till luft från förbehandlingen vid grundmåleriet, Scania hytter i Oskarshamn: Matilda Ahlquist. Examensarbete 1999:M20, Höskolan i Kalmar.

Utsläpp av metaller till luft från förbehandlingen vid grundmåleriet, Scania hytter i Oskarshamn: Petra Carlén. Examensarbete 1999:M23, Höskolan i Kalmar.

Muntlig dialog med Jan-Erik Lilja personalen vid grundmåleriet, Roy Nilson m. fl. medarbetare vid Scania i Oskarshamn. Ett stort tack till dessa medarbetare för ett trevligt och mycket givande samarbete.

## **Bilaga 7 Undersökningar av korrosionsegenskaper hos fosfaterade ytor av förzinkat stål under olika processbetingelser**

Dan Persson, Andrej Nazarov, Alexander Mikhaylov och Dominique Thierry.  
Korrosionsinstitutet 2000.

### **1. Introduktion**

För att bedöma en metalls korrosionsbenägenhet används olika typer av korrosionsprovningar och/eller elektrokemiska metoder. Fältprovningar under realistiska förhållanden ger oftast resultat som överensstämmer bra med hur produkten uppför sig vid användning, men tar lång tid att genomföra (1 till 2 år). Accelererade korrosionsprovningar ger resultat på en mycket kortare tid men överensstämmer ofta inte med verkliga erfarenheter av materialen. Accelererade korrosionsprovningar tar från några veckor till flera månader att genomföra. Elektrokemiska metoder kan snabbt ge information korrosionsegenskaper hos material och information om korrosionsmekanismer. Ett problem med traditionella elektrokemiska metoder är dock att provet måste nedsänkas i en elektrolyt, vilket inte är representativt för verkliga förhållanden, vilka innebär att materialet utsätts för atmosfärisk korrosion.

Nyligen har den s. k. Kelvin probe tekniken utvecklats för mätningar av korrosionspotentialen på metallytor vid atmosfärisk korrosion<sup>1</sup>. Det har också utvecklats instrument med vilka man kan studera korrosionspotentialens fördelning på metallytor med en lateral upplösning på 50 till 100 µm (Scanning Kelvin probe)<sup>2</sup>. Tekniken har använts för att studera korrosionspotentialens variation vid torr/våt övergångar samt vid potentialkartering av obelagda och färgbelagda metallytor<sup>3-6</sup>.

I ett tidigare arbetet vid Korrosionsinstitutet har det visats att korrosionspotentialens tidsvariation vid adsorption av vatten kan ge information om en fosfaterad ytas förmåga att reducera syre<sup>7</sup>. Detta kan användas för att bedöma kvaliteten på fosfatskikt på metallytor.

Ofta används elektronmikroskopi för kontroll av fosfatskikt, men denna metod är tyvärr både dyr och tidskrävande och utförs oftast långt ifrån processen. I litteraturen beskrivs också andra metoder som ytspänningsmätningar och kolorimetriska metoder för att bedöma ett fosfatskikts kvalitet<sup>8</sup>.

Även om Kelvin prob tekniken ger unik information om ytreaktivitet och korrosionsbenägenhet under atmosfärisk exponering saknas kunskap om hur resultaten av Kelvinprob mätningarna korrelerar med resultaten av andra utvärderingar av korrosionsegenskaperna hos fosfaterade ytor. I detta projekt har korrosionsegenskaperna också utvärderas med accelererad korrosionsprovning och med elektrokemisk impedansspektroskopi (EIS). Den senare metoden ger information om korrosionsegenskaper

och korrosionsmekanismer för rena metaller och metallytor med olika beläggningar<sup>8,10</sup> samt egenskaper hos ytbeläggningen som porositet och vidhäftning.

Kompletterande information om fosfatskiktets sammansättning och tjocklek har uppmätts med infraröd spektroskopi (IR). Intensiteterna hos fosfattopparna i reflektions-absorptionspektra från fosfaterade ytor är relaterade till tjockleken hos skiktet, vilket har visats tidigare<sup>11</sup>.

## 2. Experimentellt

*Kelvin probe* – Kelvin probe mätningarna genomfördes på prover som tagits ut efter passiveringssteget efter fosfateringssteget. Mätningarna genomfördes med en kommersiell scanning Kelvin probe, UBM Messtechnik. En nål med en spetsdiameter på 150  $\mu\text{m}$  av en Cr-Ni legering användes som referens elektrod. Mätningarna genomfördes i rumstemperatur och den relativa fuktigheten reglerades mellan ca 40 % RH och 96% RH i luft och i argonatmosfär. För att omvandla de mätta Volta potentialerna till korrosionspotentialer kalibrerades proven med en känd elektrod, i detta fall Cu/CuSO<sub>4</sub> elektroden.

*Fourier transform infraröd spektroskopi* – Reflektions-absorptionsspektra mättes med en Biorad FTS175 C spektrometer utrustad med ett Seagull reflektionstillbehör. IR strålningen var polariserad med den elektriska fältvinkeln vinkelrätt mot metallytan och infallsvinkeln var 60°. Varje spektra uppmättes genom att addera 125 scan med 8  $\text{cm}^{-1}$  upplösning. Bakgrundsspektra uppmättes på en aluminiumyta som förångats på ett glassubstrat.

*Accelererad korrosionprovning* – Proverna utsattes för accelererad korrosionsprovning i Volvo indoor Corrosion test (VICT)<sup>12</sup>. Provingen genomfördes i ett klimatskåp av typen SB1100/ från Weiss. Innan provning gjordes ritsar med 0.5 mm bredd på proverna.

## 3. Resultat och diskussion

*Kelvin probe* - I figur 1 finns en typisk bild av de potential transienter som uppmättes med Kelvinproben vid introduktion av argon respektive luft i mätcellen. Vid introduktion av Argon faller potentialen dramatiskt eftersom syrehalten snabbt sjunker i mätcellen. Potentialen kontrolleras i detta fall av syrgasreduktionen på den fosfaterade ytan<sup>6</sup>. När luft tillsätts igen ökar potentialen igen nära det värde den hade innan Argon tillsattes. Storleken på potentialändringarna kan tillskrivas ytans förmåga att reducera syre<sup>6</sup>. Om potentialändringarna är små är syrgasreduktionen inhiberad på den fosfaterade ytan. Detta innebär att potentialändringarna vid introduktion av Argon och luft kan användas som ett mått på fosfatskiktets kvalitet. Potentialändringarna som uppmättes på de olika proverna finns i tabell 1. Som man ser från tabellen är skillnaderna i potentialändringarna mellan olika prov betydande, vilket innebär att fosfatskiktets förmåga att reducera syra skiljer sig för prover som framställts vid olika tillfällen.

*Fourier transform infraröd spektroskopi* – Ett typiskt reflektions-absorptionspektra för ett fosfaterad kan ses i figur 2. Spektrumet har toppar i regionen från 800 till 1200  $\text{cm}^{-1}$  från



fosfatjoner och runt 3300 från vattenmolekyler. Vid zinkfosfatering bildas ett skikt av hopeit,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ <sup>11,13</sup>. Positionerna för fosfattopparna är liknande de som rapporterats för hopeit skikt tidigare<sup>14</sup>. Variationerna i topparnas intensiteter för de olika proverna finns i tabell 1 är betydande. Eftersom det finns ett samband mellan intensiteten på ett IR-band i ett reflektions-absorptionsspektra<sup>15</sup> visar resultaten att det finns variationer i tjockleken hos fosfatskiktet på de olika proverna. För övrigt är IR-spektra från de olika proverna ganska lika, även om de relativa intensiteterna hos topparna och lutningarna på baslinjen skiljer sig något ifrån varandra.

*Accelererad korrosionsprovning* – De preliminära resultaten från den accelererade korrosionsprovningen finns i tabell 1. I tabellen finns värden på medelbredd och maximal bredd av ritsen och antal synliga blåsor. Dessa värden är preliminära men visar att antal blåsor varierar avsevärt mellan de olika proverna.

#### 4. Slutsatser

Fosfaterade prov som tillverkats vid olika tillfällen i en fosfateringsprocess har analyserats med Kelvin probe och Infraröd spektroskopi. Från resultaten kan följande slutsatser dras:

- Betydande potential ändringar uppmättes med Kelvin proben då Argon respektive luft tillsattes den fuktiga atmosfären i mätcellen. Dessa potentialändringar är relaterade till den fosfaterade ytans förmåga att reducera syre, vilket kan användas som ett mått på fosfatskiktets kvalitet.
- Betydande variationer i potentialändringarna observerades för prover framställda under olika tillfällen i processen. Dessa variationer är relaterade till fosfatskiktets korrosionsegenskaper och kan användas som "kvalitetsparameter" vid multivariat modellering av processen
- IR reflektions-absorptionsspektra från olika prover uppvisar betydande variationer med avseende på intensiteten hos fosfat- och vattenband från fosfatskiktet på ytan. Dessa variationer är i första hand relaterade till skillnader i tjockleken hos fosfatfilmerna på olika prover.

Preliminära resultat från accelererad korrosionsprovning av färgbelagda fosfaterade ytor visar att det finns avsevärda variationer avseende grad av delaminering av färgen nära rits för olika prover. Dessa skillnader kan vara relaterade till fosfatskiktets kvalitet.

Arbete pågår för att få mer information om korrosionsegenskaperna hos de fosfaterade ytorna, bland annat med elektrokemisk impedansspektroskopi.

#### 5. Referenser

1. M. Stratmann and H. Streckel, *Corr. Sci.*, **30**, 681 (1990)
2. S. Yee, R. A. Oriani and M. Stratmann, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 55 (1991)
3. A. P. Nazarov and D. Thierry, *Proc. Eurocorr98*, p. , Utrecht, The Netherlands (1998)

4. A. Nazarov and D. Thierry, *3 rd International Conference ACT98*, Paper 45, p1-18, Poland (1998)
5. M. Stratmann, M. Wolpers, H. Streckel, and R. Feser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, p. 1365 (1991)
6. A. Nazarov and D. Thierry, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, L39 (1997)
7. D. Persson, S. Axelsen, F. Zou and D. Thierry, *Electrochem. Solid State Letters* (accepted)
8. K. R. Buser, *J. Coat. Techn.*, **54**, 689 (1982)
9. A. Amirudin, *Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer Coated Metals* Doctoral Thesis, KTH, Stockholm (1994)
10. J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kendig, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM 1188 (1993)
11. G. D. Cheever, *J. Coat. Techn.*, **50**, 78 (1978)
12. Volvo Corporate Standard STD 1027, 1375, Volvo (1994)
13. S. Paul, *Surface Coatings*, Wiley (1985)
14. M. Handke, A. Stoch, S. Sulima, P. L. Bonora, G. Busca and V. Lorenzelli, *Mat. Chem*, **7**, (1982)
15. J. C. McIntyre and D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, **24**, 417 (1971)

### Figurtexter

Figur 1. Potential variationer uppmätta med Kelvinproben vid introduktion av argon respektive luft i mätcellen.

Figur 2. IR reflektions-absorptionsspektra från en fosfaterad och förzinkad stålyta.

Tabell 1. Resultat av Kelvinprobmätningar, IR-spektroskopi och accelererad korrosionsprovning

N	Kwa mV	Kwo mV	t1	t2	t3	BL	L	Lm	NB
991227	-196	213	0.496	1.16	0.679	0.000351	1	3	8
112	-230	244	0.303	0.904	0.424	0.000262	1.5	2.5	5
114	-165	193	0.316	0.838	0.448	0.000258	1	2	10
121	-174	198	0.434	0.899	0.56	0.000262	1.5	3	17
125	-174	190	0.324	0.995	0.45	0.000255	1.5	3	8
126	-184	247	0.389	1.01	0.432	0.000252	1	3.5	12
131	-143	200	0.37	0.979	0.472	0.000261	1.5	3.5	13
201	-294	245	0.523	1.06	0.744	0.000294	1.5	3	5
202	-285	285	0.46	1.01	0.556	0.000258	1	2.5	8
203	177	235	0.357	0.946	0.459	0.00027	1.5	3	4
208	-150	161	0.238	0.732	0.346	0.00021	1	2.5	7
210	-197	197	0.242	0.756	0.367	0.000184	1	2.5	8
211	-114	136	0.379	0.986	0.493	0.000253	1	2.5	6
216	-205	205	0.411	1.14	0.571	0.000236	1	2.5	7
218	-82	154	0.383	1.01	0.528	0.000266	1.5	2	1
221	-233	265	0.457	1.07	0.624	0.000253	1	1.5	1
222	-171	212	0.5	1.01	0.666	0.000278	1	2	5
223	-183	196	0.377	0.914	0.511	0.000274	1	2	5
224	-184	202	0.522	0.982	0.709	0.000283	1.5	4	13
228	-300	321	0.396	0.979	0.497	0.000232	1.5	2	1
301	-165	185	0.502	1.1	0.687	0.00024	1.5	2	3
302	-163	233	0.47	1.08	0.598	0.00025	1	2	2
306	-300	293	0.544	1.13	0.716	0.000263	1.5	3.5	13
321	-96	144	0.55	1.07	0.782	0.000278	1	3	12
324	-116	234	0.424	1.18	0.521	0.000163	1.5	2	1
329	-87	87	0.448	1.11	0.564	0.00021	1.5	3	17
330	-188	219	0.426	1.19	0.558	0.000212	1.5	2.5	9
331	-292	322	0.522	1.16	0.648	0.000248	1	2.5	1
403	-198	224	0.362	0.997	0.505	0.000237	1.5	3	11
405	-377	342	0.614	1.38	0.94	0.000414	1.5	2.5	4
406	-218	255	0.469	1.05	0.707	0.000285	1	1.5	0
411	-344	388	0.514	1.02	0.701	0.000299			
412	-344	363	0.405	1.08	0.572	0.000295	1	3	7
412	-344	363	0.405	1.08	0.572	0.000295	1	3	7
413	-230	307	0.449	1.1	0.617	0.00028	1	1.5	0
414	-136	175	0.245	0.744	0.349	0.000178	1.5	2.5	1

N = provnummer (datum för provframställning)

Kwa =

Kwo =

t1 =

t2 =

t3 =

BL

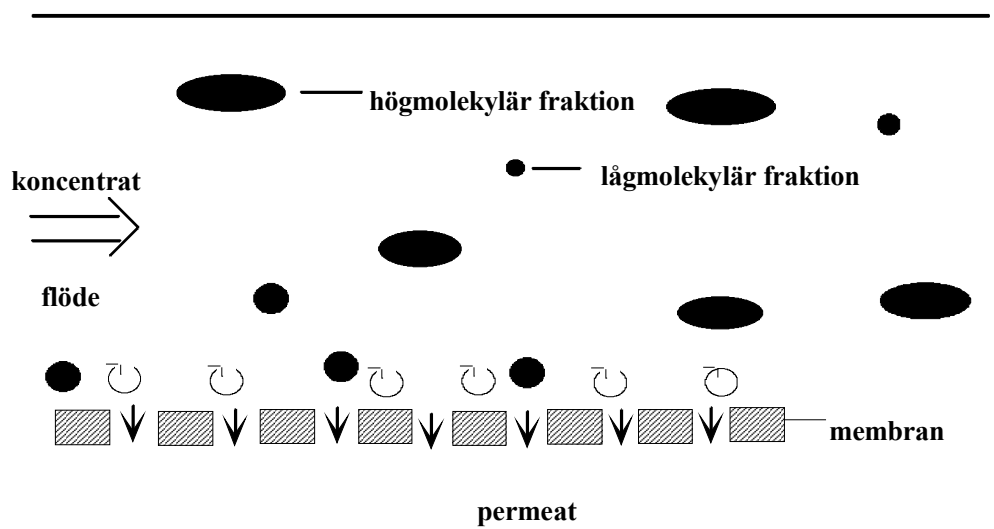
L

Lm

NB

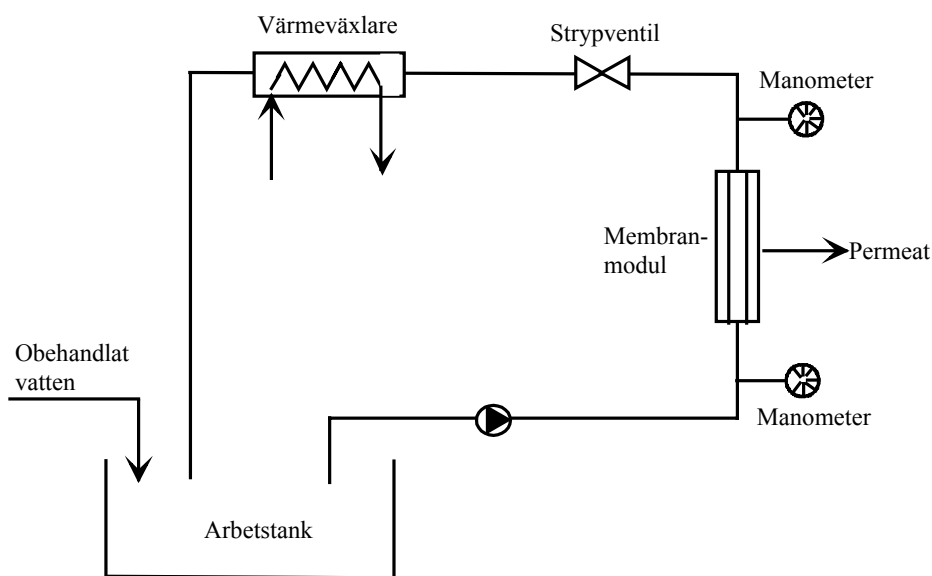
## Bilaga 8 Allmänt om Membranteknik

Membranfiltrering innebär att man under tryck pressar en lösning genom ett semipermeabelt membran. Härvid passerar en lågmolekylär fraktion genom membranet, det s k permeatet eller den renade vätskan, medan högmolekylära föreningar återfinns i ett koncentrat (figur 1). Till skillnad mot vanlig filtrering, är flödesriktningen på den vätska som ska filtreras parallell med membranytan. Principen kallas ibland tangentiell flödesfiltrering men vanligare är den engelska benämningen "cross-flow" filtrering. För att undvika igensättning av membranet är det viktigt att vätskans hastighet parallellt med membranet är tillräckligt hög ( 4-5 m/s) för att erhalla ett turbulent flöde



Figur 1 Princip för membranfiltrering.

Den vätska som skall behandlas pumpas från en tank genom en uppsättning membran och förs åter till tanken. Tanken benämns vanligen arbetstank. Genom att strypa flödet på returledningen till arbetstanken uppstår ett arbetstryck över membranytan som gör att den behandlade vätskan kan passera vinkelrätt genom membranet. Under filtreringen sker en successiv koncentration av vätskan i arbetstanken. Vid ökad uppkoncentreringsgrad avtar filtratflödeskapaciteten (fluxet) och filtreringen avbryts antingen vid en given uppkoncentreringsgrad eller vid en viss minskning av kapaciteten.



Figur 2 Behandling med membranfiltrering

Membranets separationsegenskaper anges som dess cut-off. Med cut-off menas molekylvikten hos den minsta sfäriska molekyl som hålls tillbaka av membranet. I praktiken erhålls ofta ett annat cut-off än det som specificeras vilket beror på att värdet bestäms under idealiserade betingelser. Membranfiltrering delas upp i olika typer av filtrering beroende på membranens täthet:

- Mikrofiltrering (MF)
- Ultrafiltrering (UF)
- Nanofiltrering (NF)
- Omvänd osmosfiltrering (RO)

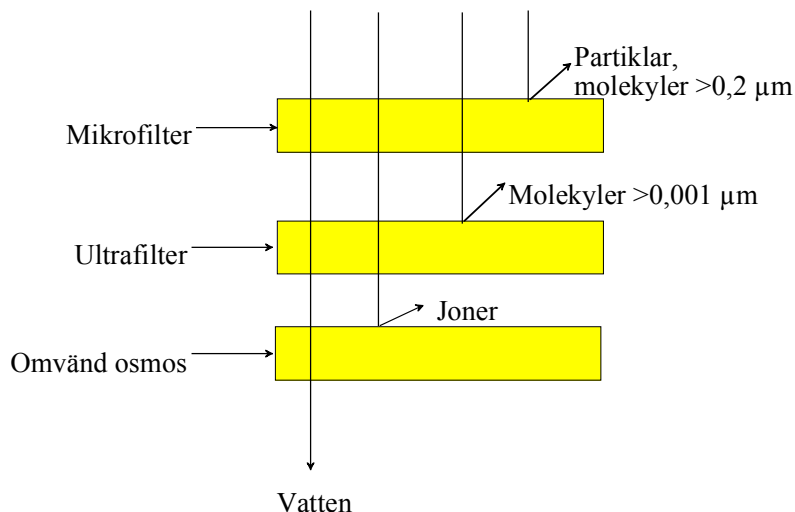
Mikrofiltrering har ett cut-off mellan 300 000 - 1 000 000. De avskiljer föreningar i området  $>0,2 \mu\text{m}$ . Arbetstrycket är ofta 0,1-0,5 MPa.

Ultrafiltreringsmembranet har ett cut-off mellan 500 och 300 000. De avskiljer föreningar i området ned till  $0,001 \mu\text{m}$  -  $0,1 \mu\text{m}$ . De kräver ett arbetstryck av 0,2-1,5 MPa.

De tätaste membranerna som används kallas omvänd osmos, men den engelska förkortningen RO (Reverse Osmosis) används ofta. Dessa membran har ett cut-off mindre än 500. Det gör att de kräver höga tryck (2-8 MPa). Membran för omvänd osmosfiltrering förmår att avskilja joner och molekyler med storleken mindre än  $0,001 \mu\text{m}$ . På senare år har nya membranfiltreringstekniker utvecklats med högtrycksmembran (10-25 MPa), vilka bl a används för lakvattenbehandling från avfallsupplag.

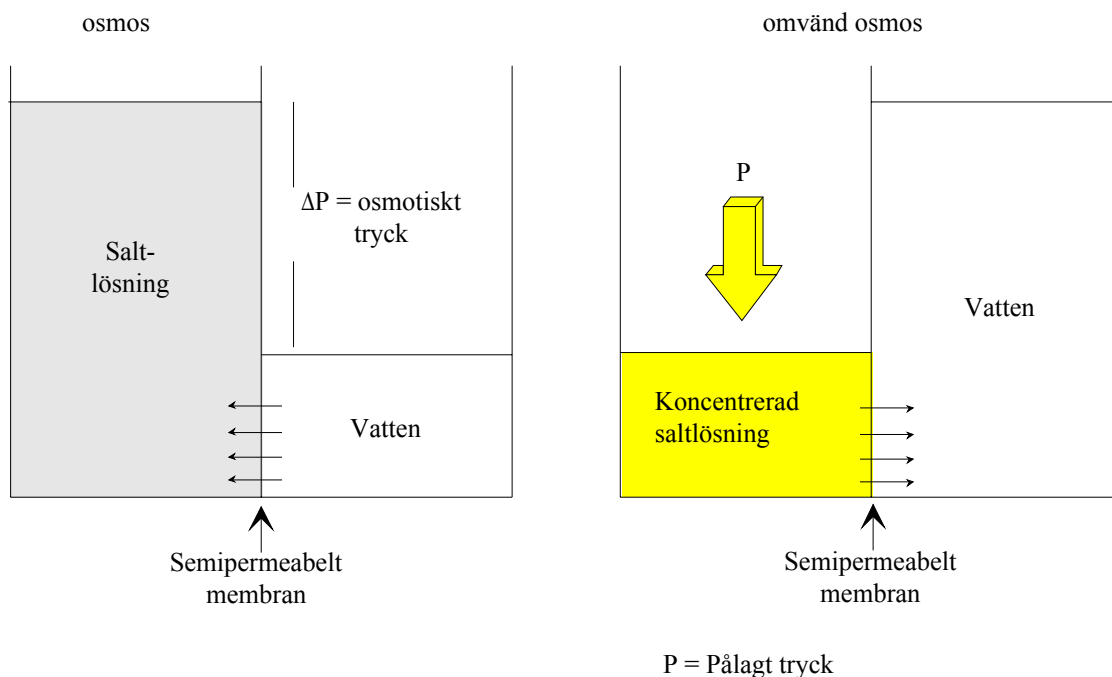
I gränsskiktet mellan ultrafiltrering och omvänd osmos förekommer membran som benämns nanofiltreringsmembran. Dessa membran kräver ett lägre arbetstryck (2-4 MPa)

och ger ett högre flux än omvänd osmosmembranen, å andra sidan har nanomembranen en lägre saltavskiljning än omvänd osmosmembranen.



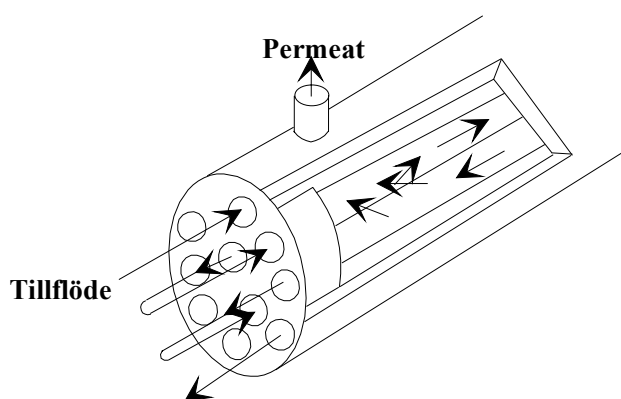
Figur 3 Avskiljningsområden för olika typer av membranfiltrering.

Förutsättningen för omvänd osmosfiltrering är att det pålagda arbetstrycket kan övervinna vattnets osmotiska tryck. Vid uppkoncentrering med omvänd osmosfiltrering ökar det behandlade vattnets osmotiska tryck. Vid en viss uppkoncentreringsgrad, beroende på vattnets ursprungliga osmotiska tryck, avstannar filtreringen.



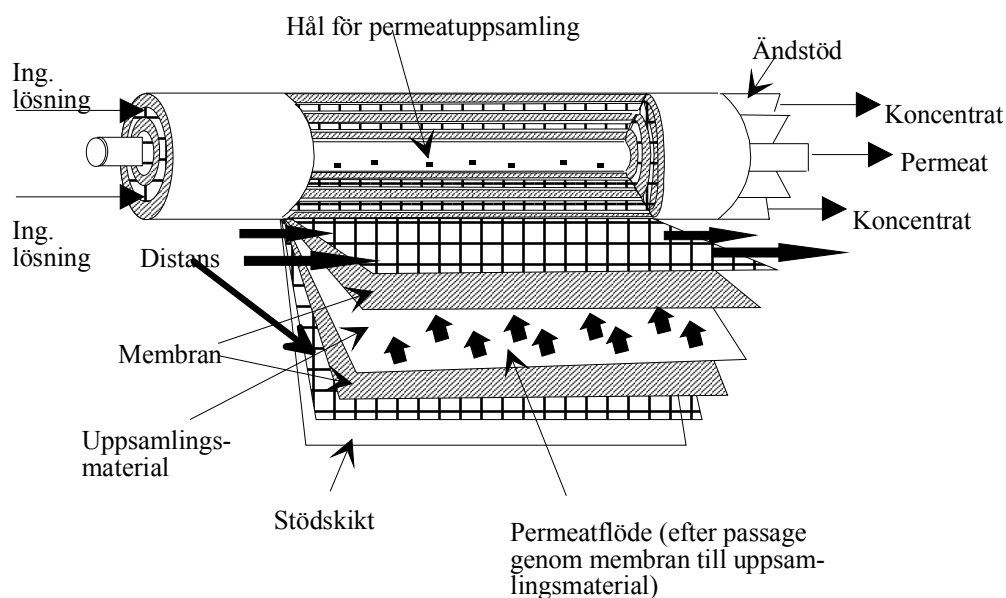
Figur 4 Osmos och omvänd osmos.

Två typer membran är de vanligaste förekommande. Den ena typen kallas tubmembran och används vid samtliga filtreringsområden. Dessa membran består av tuber genom vilka den behandlade vätskan pumpas, dvs parallellt med membranytan.



Figur 5 Principskiss över membranmodul med tubmembran.

Vid nano- och omvänd osmosfiltrering förekommer även s k spirallindade membran. Fördelen med spirallindade membran är att en större membranyta per modul erhålls jämfört med tubmembran vilket gör att kostnaderna minskar. Nackdelen med spirallindade membran är att de är känsligare för igensättning jämfört med tubmembran, främst av partiklar. Principen för ett spirallindat membran framgår av figur 5



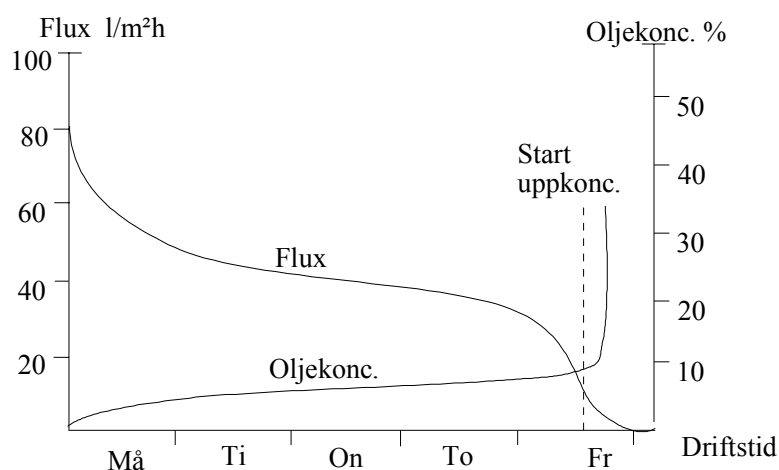
Figur 6 Principskiss över membranmodul med spiralmembran.

Vissa typer av membran kan vara känsliga för extrema pH-värden, speciellt i kombination med hög temperatur. På senare år har keramiska membran inom mikro- och ultrafiltreringsområdet, som klarar kombinationen hög temperatur och höga/låga pH, fått en allt större användning. Även inom området nanofiltrering och omvänd osmosfiltrering förekommer idag membran med hög kemikaliebeständighet. För att minska risken för skador och igensättning av membranerna krävs att fri olja och grövre partiklar avlägsnas innan filtreringen.

Tekniska problem vid membranfiltrering är framförallt igensättning av membran (fouling) och svårigheter att uppnå en långtgående uppkoncentreringsgrad vid omvänd osmosfiltrering. Det senare beroende på högt osmotiskt tryck i det vatten som skall behandlas.

Vid igensättning av membranerna krävs att filtreringen avstannas och att membranerna rengörs. Det sker oftast automatiskt, antingen med fasta tidsintervall eller genom styrning mot filtratflödeskapaciteten (fluxet).

Behandling med membranfiltrering sker vanligen antingen intermittent eller semikontinuerligt. Vid semikontinuerlig behandling tillförs arbetstanken det vatten som ska behandlas med ett flöde motsvarande permeatflödet. Härvid sker en långsam uppkoncentrering i arbetstanken. Vid lämplig driftsperiod eller när filtratflödeskapaciteten (fluxet) avtagit till en viss nivå avbryts tillförseln till arbetstanken och en slutlig uppkoncentrering tar vid. Kvar i arbetstanken blir ett avfallskoncentrat. Förloppet vid semikontinuerlig behandling framgår av figur 7.



Figur 7 Semikontinuerlig behandling med membranfiltrering

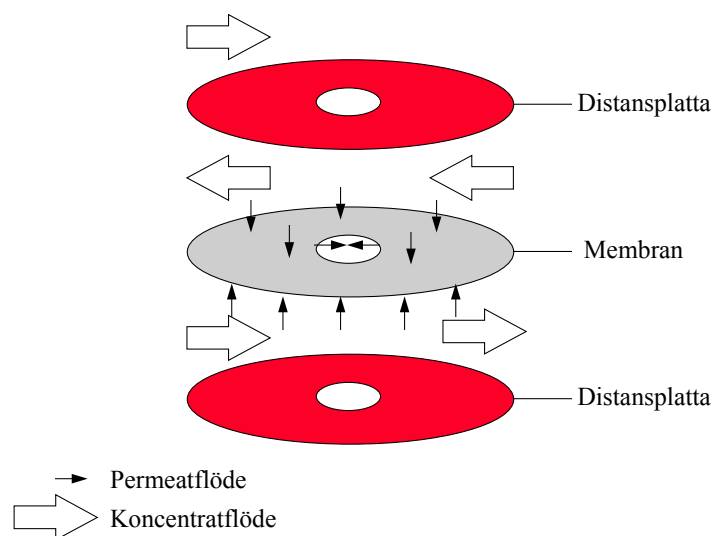


## Högtrycks-RO

Högtrycks-RO innebär som namnet antyder omvänd osmosfiltrering under högt tryck. Vid konventionell RO-filtrering arbetar man vanligen inom tryckområdet 4-6 MPa. Med högtrycks-RO arbetar man inom området 12-20 MPa. Vid större installationer, främst vid lakvattenbehandling i Tyskland, har system byggts där filtreringen sker i olika steg med successivt ökande tryck ju högre uppkoncentreringsgrad som uppnås.

Principen för filtreringen är densamma (tangentiell flödesfiltrering) som vid andra typer av membranfiltrering. Vid högtryck-RO används dock plattmembran för att klara de höga trycken. Membranmodulerna består av cylindrar i vilka membran och distansplattor ligger varvade. Membranen ligger i dubbla skikt och permeatet pressas in från båda sidor mellan membranerna och tas ut i centrum. Tätningen mellan koncentrat och permeat utgörs av O-ringar. Principen framgår av figur 8.

I dagsläget förekommer främst två fabrikat, Rochem och URT, men utveckling av tekniken sker även hos andra tillverkare.



Figur 8 Princip för högtrycks-RO med plattmembran

## Bilaga 9 Allmänt om Jonbytesteknik

Sorptionsteknik är ett sammanfattande namn för tekniker som bygger på sorption av ämnen till ett material med hög affinitet för dessa. Sorptionen kan ske både ur gas- och vätskefas. I den fortsatta beskrivningen berörs endast sorption ur vattenfas.

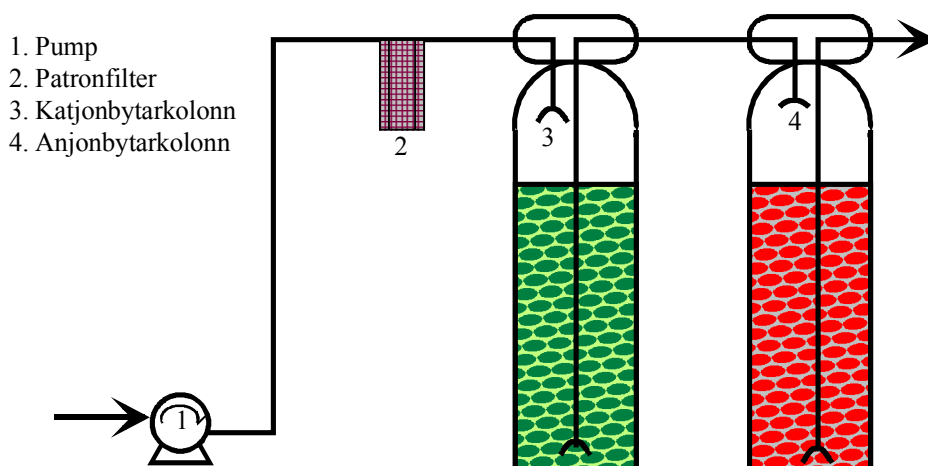
Sorption ur vattenfas kan grovt delas upp i adsorbenter och jonbytare. Exempel på adsorbenter är aktivt kol och polymera adsorbenter. Jonbytare är vanligen uppbyggda av ett polymert material till vilket elektrostatiske jonaktiva grupper fästs.

### Jonbyte

Jonbytare har som namnet anger förmåga att byta joner. Detta utnyttjar man vanligen genom att låta jonbytare byta ut oönskade joner ur en vattenström mot väte- och hydroxidjoner (vilka tillsammans bildar vatten) eller mot några andra joner som kan accepteras i det reade vattnet.

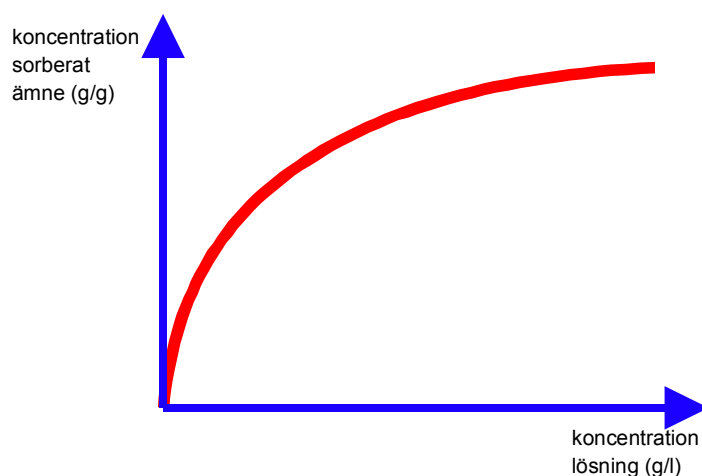
De flesta moderna jonbytare består av runda porösa korn med diametern 0,3-1,2 mm, vilka är uppbyggda av ett polymer-material med inbyggda jonaktiva grupper. Exempel på ett vanligt material är polystyren som är tvärbundet med divinylbensen.

Jonbytaskornen placeras i kolonner genom vilket det vatten som ska renas får passera. Typiska flödes hastigheter är 10-40 bäddvolym per timme (eller 10-40 m/h). En bäddvolym motsvarar volymen jonbytaskorn i kolonnen som kan vara allt från några liter upp till kubikmeterstorlek. För att undvika höga tryckfall över kolonnen, bör partiklar filtreras av från det vatten som ska behandlas. I figur 1 visas principen för ett enkelt jonbytersystem med en katjonbytare i serie med en anjonbytare.



Figur 1 Principen för ett enkelt jonbytersystem med en katjonbytare i serie med en anjonbytare för framställning av avjonat vatten.

Jonbytarens jonaktiva grupper består av elektrostatiskt aktiva grupper som bildar jonbindningar med de joner som avskiljs ur vattenfasen. De elektrostatiske grupperna kan väljas så att de uppvisar olika syra- eller basiskarakter. Man skiljer bland annat mellan starkt sura och svagt sura katjonbytare respektive starkt basiska och svagt basiska anjonbytare. Upptagningsförmågan bestäms av en jämvikt som dels är beroende av jonkoncentrationen i jonbytare och i den omgivande vätskan, dels är beroende av jonbytarens förmåga att lättare ta upp (och hårdare binda) vissa joner jämfört med andra. Detta kallas för jonbytarens selektivitet. Jonbytet styrs vanligen av ett jämviktssamband som det i figur 2.



Figur 2 Exempel på jämviktssamband.

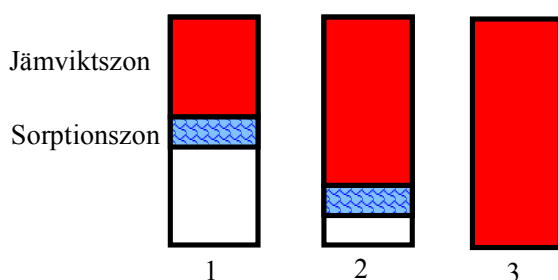
## Selektivitet

Selektiviteten hos de vanligaste jonbytare, dvs de som används i avhärtnings- och avsaltningsfilter, är generellt att de har större selektivitet för tvåvärdade joner än för envärdade. Detta utnyttjar man genom att utrusta katjonbytare med natrium- eller vätejoner och anjonbytare med klorid- eller hydroxidjoner. Därefter låter man katjonbytare byta de envärdade katjonerna mot exempelvis vattnets innehåll av kalcium- eller magnesiumjoner och anjonbytare byta de envärdade anjonerna mot exempelvis sulfatjoner. Om jonerna har samma laddning gäller oftast att jonbytare har större selektivitet för stora joner än för mindre. I avsaltningsfilter byts bland annat natriumjoner mot vätejoner och kloridjoner mot hydroxidjoner. På detta sätt kan ett nästan helt jonfritt vatten åstadkommas eftersom vätejoner och hydroxidjoner tillsammans bildar vatten.

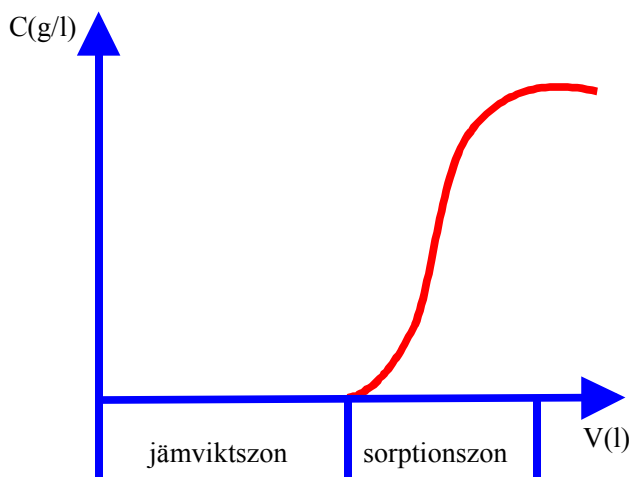
Selektiviteten kan också styras genom att utrusta jonbytarmatrisen med aktiva grupper med vilka tungmetaller bildar komplex medan andra salter fritt passerar jonbytare. Dessa jonbytare som kallas kelatjonbytare kan exempelvis användas som alternativ till (eller polerande filter efter) en konventionell neutralisationsanläggning.

## Genombrott

Vid strömning genom jonbytarbädden i kolonnen uppkommer en jämviktszon och en sorptionszon, se figur 3. Sorptionszonen förflyttar sig neråt genom bädden och tillslut är bädden mättad varvid hela jonbytarbädden står i jämvikt med ingående koncentration. Plottas utgående koncentration mot den volym lösning som passerat bädden erhålls genombrottskurva, se figur 4. Denna kurva bestämmer bäddens kapacitet. Kapaciteten definieras som ytan ovanför genombrottskurvan och erhålls genom integrering.



Figur 3 Sorptionszonen förflyttar sig hela tiden neråt genom bädden. Tillslut är hela bädden mättad och avskiljningsförmågan uttömd.



Figur 4 Exempel på en genombrottskurvas utseende.

Bestämning av jonbytarens selektivitet för vissa joner är oftast utförd i enkomponentsystem. Då systemet består av två eller fler komponenter ändras oftast selektiviteten inbördes. Detta innebär att det oftast är svårt att på förhand kunna uttala sig om förväntade restkoncentrationer för vissa joner eller om jonbytarens kapacitet för dessa. Vid slutning av processer bör därför så gott som alltid praktiska försök utföras före installation i fullskala.

## Regenerering

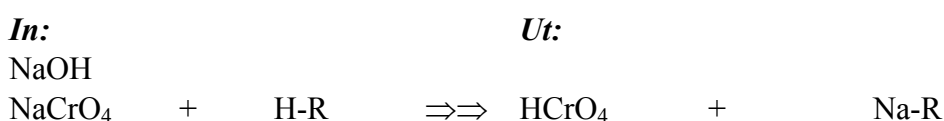
Då ett genombrott inträffat och de läckande jonerna ej är önskvärda i det renade vattnet är det tid att regenerera (tvätta) jonbytaren. Regenereringslösningen består av en salt-, syra- eller natriumhydroxidlösning med en koncentration som oftast ligger mellan 1 och 10 %. Den höga koncentrationen innebär att jämvikten förskjuts och de avskilda jonerna återfås i eluatet i en koncentrerad form. Vid regenerering får regenereringslösningen passera jonbytarkolonnen med ett betydligt lägre flöde mot- eller medströms det tidigare renade vattnets flödesriktning. Den något mer komplicerade motströmsregenereringen innebär att mindre mängd regenereringslösning åtgår varvid även eluatvolymen blir mindre.

Efter regenerering återfår sällan jonbytaren sin ursprungliga kapacitet. Graden av kapacitetsförlust är också svår eller omöjlig att förutse. Därför kan det även vara lämpligt att utföra försök med upprepade mättnads- och regenereringscyklar vid valet av jonbytare.

## Tillämpningar

Till jonbytesteknikens fördelar kan nämnas hög flödeskapacitet och relativt låg drifts- och investeringskostnad. Investeringskostnaden för en enkel anläggning för avsättning av exempelvis sköljvatten för flöden upp till 10 m<sup>3</sup>/h ligger runt 100 000 kr exklusive kringutrustning som pumpar och rördragning. Driftkostnaderna omfattar främst kostnader för personal, regenereringskemikalier samt eventuell kostnad för omhändertagande av eluaten. De låga kostnaderna har bidragit till att tekniken används flitigt för avsättning och avhärdning av intagsvatten samt vid recirkulering av sköljvatten i anslutning till en mängd olika processer. Tekniken används även för avskiljning av föroreningar ur processbad.

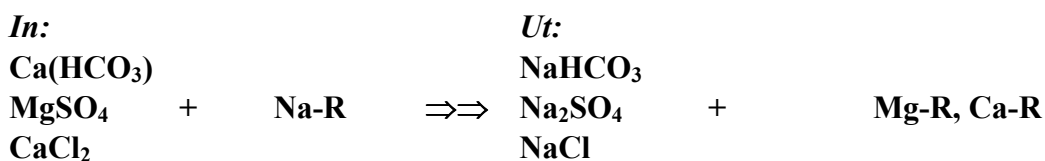
Nackdelarna består bland annat av begränsad kapacitet med avseende på mängden av de joner som ska avskiljas vilket i praktiken innebär att koncentrationerna av de ämnen som avskiljs bör vara relativt låga för att erhålla en acceptabel koncentreringsfaktor. En annan begränsning är att de avskilda ämnena återfinns i eluatet tillsammans med regenereringskemikalien vilket försvårar återföring av kemikalier till processen. Detta användningsområde kan dock tillämpas för återvinning av dyrbarare syror som exempelvis kromsyra ur sköljvatten. Kromsyran avskiljs då som kromater över en anjonbytare. Eluatet från regenereringen av denna består av natriumkromat som konverteras till kromsyra över en katjonbytare enligt följande;



## Klassisk renvattenbehandling:

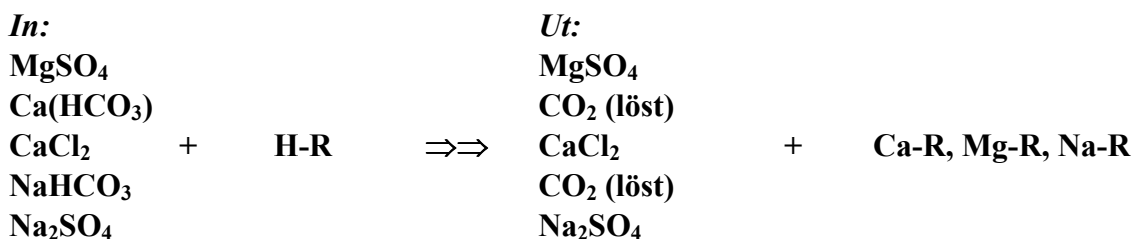
### Avhärdning

Vid avhärdning används en katjonbytare i natriumform (regenererad med natriumklorid). De katjoner som vattnet innehåller byts mot natriumjoner enligt följande;



### Avskiljning av karbonater - partiell avsaltning

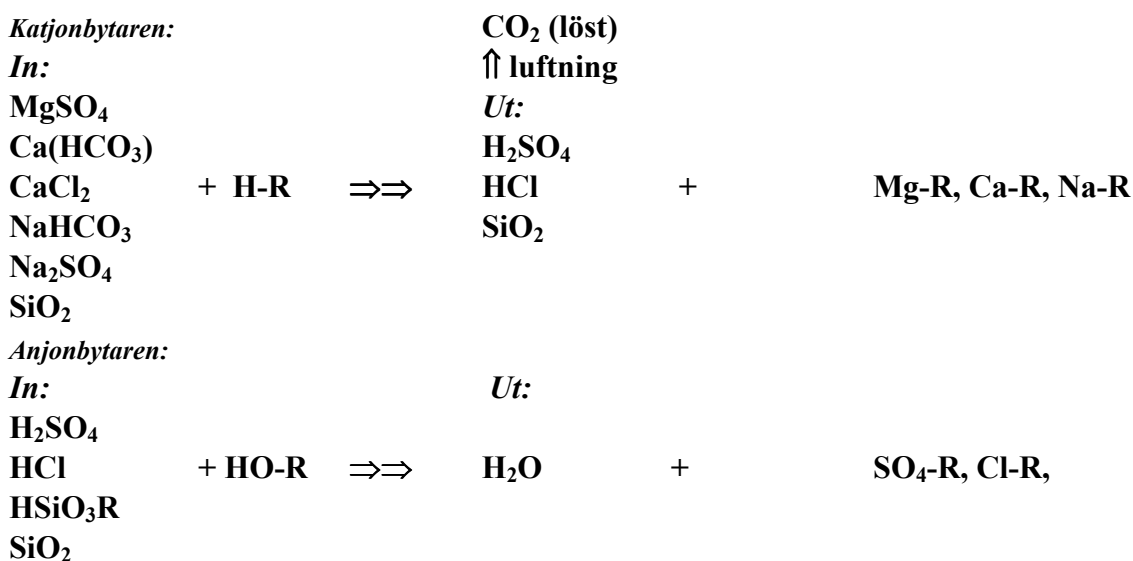
Vid användning av en svagt sur katjonbytare i väteform (regenererad med syra) kan katjoner som korresponderar med svaga syrors anjoner (karbonater) avskiljas. Katjoner som korresponderar med starka syrors anjoner kommer dock att passera kolonnen;



Med tanke på den lösta koldioxidens korrosionspotential, är det tillrådligt att avlägsna denna genom luftning (se avjonering nedan).

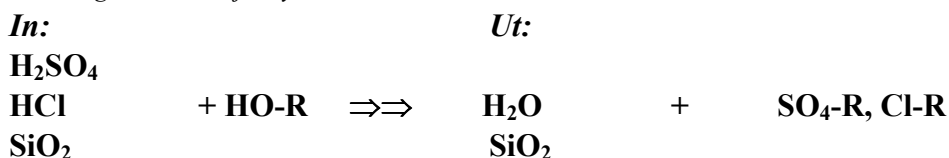
### Total avsaltning

För att erhålla total avjonering krävs en starkt sur katjonbytare följt av en starkt basisk anjonbytare. För att avskilja löst koldioxid krävs också ett luftningssteg mellan kat- och anjonbytarna;

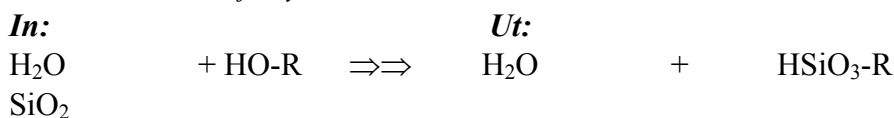


För att minska mängden erforderlig natriumhydroxid vid regenereringen av anjonbytaren, kan en svagt basisk anjonbytare placeras framför den starkt basiska anjonbytaren. Svagt basiska anjonbytare har högre kapacitet än starkt basiska samtidigt som de är lättare att regenerera. De båda kolonnerna kan då regenereras i serie med samma regenereringslösning. Respektive anjonbytare avskiljer därvid;

*Den svagt basiska anjonbytaren:*



*Den starkt basiska anjonbytaren:*



## Adsorption

Vid adsorption gäller samma jämviktsamband som vid jonbyte (se ovan). Skillnaden är att vid adsorption utgörs bindningarna av s.k. van der Waals-kbindningar, d.v.s. inga jonbindningar bildas mellan den fasta fasen (sorbenten) och det ämne som avskiljs. På samma sätt som vid jonbyte har olika material olika egenskaper och bildar därför olika starka bindningar med olika grupper av ämnen. Grovt kan man påstå att "lika upptar lika" på samma sätt som vi lärt oss i skolbänken att "lika löser lika". Detta kan

exempelfieras av att en adsorbent som består av en matris av polyfenol har bättre avskiljningsegenskaper jämfört med en matris av polystyren eller polyakryl.

#### *Skillnader mellan aktivt kol och polymera adsorbenter*

Eftersom adsorption bygger på jämviktssamband, gäller också att ju starkare ett ämne binds till adsorbenten, desto svårare är det att få det att lossna igen. I praktiken kan adsorption delas in i aktivt kol adsorption och adsorption med polymera sorbenter. Generellt gäller att aktivt kol har relativt stark inbindningsförmåga för ett stort antal polära organiska ämnen jämfört med polymera adsorbenter. Den starka inbindningsförmågan är ofta en fördel med avseende på vilka restkoncentrationer man kan erhålla efter behandlingen med aktivt kol. Nackdelen är dock att det är svårt att regenerera kolet för att kunna återanvända det då det är mättat och kapaciteten är uttömd. Dett innebär att aktivt kol oftast används som engångsmaterial. För vissa applikationer regenereras dock kolet med hjälp av ånga eller uppvärmning. Detta sker oftast externt vid en central anläggning.

Om man kan finna en polymer adsorbent som har tillräcklig avskiljningsförmåga för det eller de ämnen man vill avskilja, har polymera adsorbenter fördelen att dessa kan regenereras och därefter återanvändas. Regenereringen kan ske med natriumhydroxid eller lämpligt organiskt lösningsmedel. Detta möjliggör också recirkulering av kemikalier samt rening och fraktionering av organiska ämnen i en process (se även nedan, selektivitet).

#### *Selektivitet*

En ytterligare fördel med polymera adsorbenter är att det i vissa fall går att finna sådana som är selektiva för en viss grupp av ämnen i ett komplext sammansatt vatten. Det kan exempelvis röra sig om de mest hydrofoba och därmed potentiellt bioackumulerbara organiska ämnena i ett avloppsvatten. Dessa avskiljs då selektivt samtidigt som andra mer ovidkommande ämnen passerar adsorbenten utan att adsorbera. Detta innebär en högre behandlingskapacitet jämfört med exempelvis aktivt kol.

Polymera adsorbenters selektivitet kan också styras genom att använda jonbytare med en viss typ av matris för *adsorption*. Härigenom kan man utnyttja både inbindning via jonbindningar och van der Waals bindningar. Beträffande *jonbytesegenskaper* gäller att även dessa kan styras genom val av olika typer av matriser (akryl, styren eller fenol).



**Bilaga 10 Parameterlista**

Num	52 Badålder_G05	105 Badålder_G08
Name	53 Badtemp_G05	106 Badtemp_G08
1 Badålder_G02	54 Kond_G05	107 Kond_G08
2 BAD_tempG02	55 Redox_G05	108 Redox_G08
3 Kond_G02	56 pH_G05	109 pH_G08
4 pH_G02	57 Cr_G05	110 ZrKonc_G08
5 Na_G02	58 Zn_G05	111 FriF_G08
6 K_G02	59 Ni_G05	112 TotF_G08
7 COD_G02	60 Fe_G05	113 Cr_G08
8 Badålder_G03	61 B_G05	114 Zn_G08
9 Badtemp_G03	62 Mn_G05	115 Ni_G08
10 Kond_G03	63 Cu_G05	116 Fe_G08
11 pH_G03	64 Ti_G05	117 B_G08
12 Cr_G03	65 Zr_G05	118 Mn_G08
13 Zn_G03	66 Al_G05	119 Cu_G08
14 Ni_G03	67 Na_G05	120 Ti_G08
15 Fe_G03	68 K_G05	121 Zr_G08
16 B_G03	69 COD_G05	122 Al_G08
17 Mn_G03	70 TotAlk_G05	123 Na_G08
18 Cu_G03	71 TiAktiv_G05	124 K_G08
19 Ti_G03	72 What_G05	125 COD-G08
20 Zr_G03	73 Dek_G06	126 Partiklar_G08
21 Al_G03	74 Badtemp_G06	127 Badålder_G09
22 Na_G03	75 Redox_G06	128 Kond_G09
23 K_G03	76 Ph_G06	129 pH_G09
24 COD_G03	77 Frisyra_G06	130 KWA
25 FriAlk_G03	78 Totsyra_G06	131 KWO
26 TotAlk_G03	79 Nitrit_G06	132 Täckfärg A
27 Ytspänning_G03	80 Zinklab_G06	133 Täckfärg B
28 Dropp_G03	81 Nilab_G06	134 Pulver A
29 Olja_G03	82 FriF_G06	135 Pulver B
30 Partiklar_G03	83 TotF_G06	136 Pulverskikt1
31 Badålder_G04	84 Cr_G06	137 Pulverskikt2
32 BadTemp_G04	85 Zn_G06	138 Tot.lack1
33 Kond_G04	86 Ni_G06	139 Tot.lack2
34 pH_G04	87 Fe_G06	140 Bockprov
35 Cr_G04	88 B_G06	141 Elasticitet
36 Zn_G04	89 Mn_G06	142 Impact
37 Ni_G04	90 Cu_G06	
38 Fe_G04	91 Ti_G06	
39 B_G04	92 Zr_G06	
40 Mn_G04	93 Al_G06	
41 Cu_G04	94 Na_G06	
42 Ti_G04	95 K_G06	
43 Zr_G04	96 COD_G06	
44 Al_G04	97 Slamhalt_G06	
45 Na_G04	98 Skiktvikg_G06	
46 K_G04	99 Partiklar_G06	
47 COD_G04	100 Badålder_G07	
48 TotAlk_G04	101 Kond_G07	
49 Ytspänning_G04	102 pH_G07	
50 Dropp_G04	103 Totsyra_G07	
51 Partiklar_G04	104 Partiklar_G07	

## IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbetet för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

### Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie)  
IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden  
IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt  
IVLs hemsida: [www.ivl.se](http://www.ivl.se)

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsservice registreras i IVLs A-serie. Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



---

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

P.O.Box 210 60, SE-100 31 Stockholm  
Hälsingegatan 43, Stockholm  
Tel: +46 8 598 563 00  
Fax: +46 8 598 563 90

P.O.Box 470 86, SE-402 58 Göteborg  
Dagjämningsgatan 1, Göteborg  
Tel: +46 31 725 62 00  
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult  
Aneboda, Lammhult  
Tel: +46 472 26 77 80  
Fax: +46 472 26 77 90

[www.ivl.se](http://www.ivl.se)