

RÉUTILISATION D'EAU ET DIMINUTION DE L'EMPREINTE D'EAU DANS L'INDUSTRIE AUTOMOBILE: OSMOSE INVERSE DANS LE PROCÉDÉ DE PHOSPHATATION

► Introduction

L'émission de métaux lourds dans les eaux usées est une des problématiques les plus interpellantes dans le traitement des eaux de surface. L'eau usée industrielle est principalement traitée par voie physico-chimique en précipitant les métaux lourds sous forme d'hydroxyde. Cela se fait en ajoutant une base pour atteindre un pH de solubilité minimum. Ce procédé est très consommateur de produits chimiques et produit une quantité non négligeable de boue.

Ces dernières années, la recherche s'est intéressée à l'introduction de nouvelles techniques de productions avec une meilleure empreinte environnementale. A Gand, Volvo Cars nv, en collaboration avec la compagnie d'ingénierie environnementale Trevi nv, a développé un procédé pour 'fermer la boucle' pour le procédé de traitement au phosphate, lors de la phase de prétraitement des voitures. Après une phase de recherche à l'aide d'une unité pilote, une unité d'osmose inverse en deux étapes a été mise en place au sein de la ligne de production. Le perméat est réutilisé comme eau de rinçage alors que le concentrat est partiellement recyclé dans les bains de process.

L'introduction de l'installation d'osmose inverse a entraîné une réduction significative de la consommation en eau, de la production d'eau usée et de la quantité de boue. A notre connaissance c'est la première ligne de traitement phosphate en boucle fermée qui utilise cette technique avec succès.

► Motivation du projet

Description du procédé de phosphatation

Après que le châssis de la voiture ait été assemblé dans l'atelier de soudage, un procédé anticorrosion prépare la voiture pour qu'elle puisse passer à l'atelier peinture. Cette étape s'effectue lors du prétraitement.

Le corps de la voiture est initialement aspergé et plongé dans un produit nettoyant, consistant la plupart du temps d'une solution de détergents, pour retirer les résidus d'huile et de saleté. Le corps de la voiture est ensuite plongé dans un bain phosphate, généralement du phosphate de zinc, pour prévenir les effets de corrosion. Le traitement au phosphate améliore également l'adhésion du primer au métal. La voiture est finalement rincée avec un produit de passivation (anciennement de l'acide chromique, actuellement des produits sans chromes) qui augmente les propriétés anticorrosion du coating au phosphate de zinc.

En Europe, ce genre de ligne de prétraitement est généralement construite comme suit :

- bains de dégraissage

- bains de rinçages en cascade
- bain d'activation
- bain au phosphate
- bains de rinçages en cascade
- bains de passivation
- bain de rinçage
- séchage

Les bains de rinçages sont généralement très contaminés dû au transport des produits chimiques depuis les bains de traitements. Un apport continu d'eau de rinçage est nécessaire pour garder la qualité de l'eau dans les bains de rinçages acceptable, ce qui entraîne un déversement continu de l'excès d'eau de rinçage vers la station d'épuration (STEP). Pour réduire la quantité d'eau usée au strict minimum, un rinçage en cascade est effectué.

L'apport en eau nécessaire dépend du nombre de cascades, de la quantité de liquide transporté entre les bains ('carry-over') et du degré désiré de dilution. Pour le calcul de la quantité d'eau nécessaire, la formule suivante est utilisée :

$$Q = V^n \sqrt{T}$$

avec Q : quantité d'eau nécessaire
 V : l'entraînement de liquide ('carry-over')
 T : degré de dilution
 n : nombre de cascades

En supposant un entraînement de liquide de 10 litres par corps de voiture et un degré de dilution voulu de 1 sur 150, la quantité d'eau pour le rinçage dans un procédé de cascade à deux étages est de 122 L par corps de voiture. Pour un taux de production de 45 corps de voiture par heure, un apport continu d'environ 5,5 m³/h est nécessaire.

Introduction de l'aluminium

De nos jours les corps de voiture sont construits à l'aide de différents substrats qui doivent être traités simultanément dans la phase de prétraitement. Pour réduire le poids des voitures, de plus en plus de nouveaux matériaux légers ont été introduits dans le procédé de fabrication, pour pouvoir réduire la consommation des voitures.

Les publications sur le magnésium et les matériaux plastiques sont nombreuses dans la littérature, mais c'est actuellement l'utilisation de l'aluminium qui est la plus étudiée. La conséquence directe en est la diminution de l'utilisation de l'acier profilé à froid et une augmentation de l'utilisation de l'aluminium.

A ce propos il faut noter qu'une attention particulière est portée aux alliages d'aluminium contenant du zinc car l'aluminium peut contaminer les bains de phosphate. Pour régler ce problème on ajoute du fluor libre dans les bains phosphate pour lier le complexe aluminium et le rendre inoffensif.

Composition des bains phosphate

Les nouveaux modèles de Volvo S60 et V70 contiennent de l'aluminium, c'est pourquoi Volvo Cars Gand ajoute également un produit contenant du fluor dans les bains de phosphate pour garder le niveau de fluor libre assez élevé.

La composition des bains de phosphate chez Volvo Cars Gand est donnée dans le tableau 1

Tableau 1 : Composition du bain phosphate chez Volvo Cars Gand

Paramètres	unités	concentration
pH	-	3,6
conductivité	μS/cm	19.150
zinc	mg Zn/L	1.450
nickel	mg Ni/L	640
manganèse	mg Mn/L	705
phosphate total	mg P/L	5.920
nitrate	mg N/L	1.510
ammonium	mg N/L	218
fluor libre	mg F/L	200
fluor total	mg F/L	1.784
sodium	mg Na/L	4.750

Retrait de fluor dans la station d'épuration

L'introduction d'aluminium a eu pour conséquence une augmentation de la concentration de fluor dans les eaux usées industrielles. Pour garder la concentration sous les normes de rejet (15 mg/L), un produit basé sur le poly-aluminium-chloride (PAC) est dosé dans le traitement physico-chimique.

Des tests de laboratoire ont montrés que le retrait de fluor est beaucoup plus efficace pour des influents concentrés en fluor. Pour les concentrations plus faibles il faut ajouter beaucoup plus de produit pour pouvoir traiter la même charge de fluor. L'efficacité du dosage de PAC en fonction de la concentration en fluor est donnée à la figure 1.

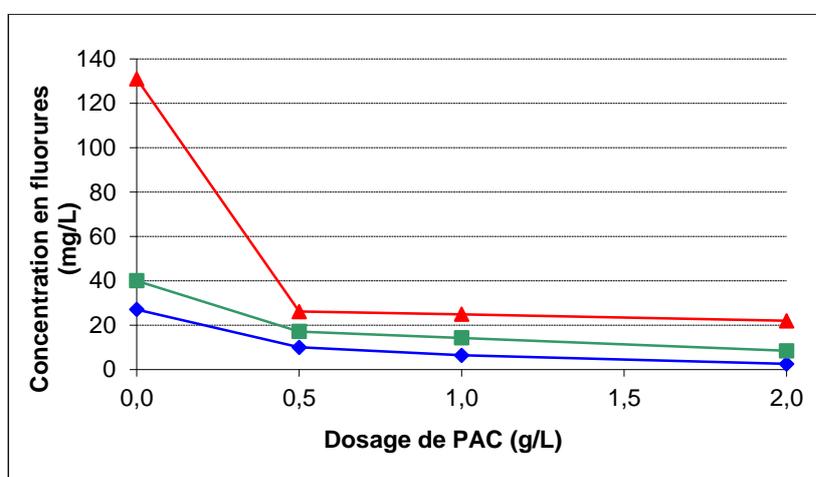


Figure 1 : Efficacité du dosage du PAC en fonction de la concentration initiale en fluorures

Phosphatation en boucle fermée, avec traitement par osmose inverse (OI).

Pour diminuer la consommation de PAC dans la physico-chimie une étude a débuté pour réduire la quantité d'eau usée et augmenter la concentration de fluor dans l'influent de la physico-chimie. Après quelques tests préliminaires en laboratoire, des test sur des installations pilotes ont été effectués avec osmose inverse des eaux de rinçage du procédé de phosphatation. En plus d'une diminution de l'ajout de PAC dans les eaux usées, il est apparu que le perméat de l'installation pouvait probablement être réutilisé comme eau de rinçage et que le concentrat pourrait être

recyclé dans le bain de phosphate. Un diagramme avec le principe de fonctionnement de la boucle fermée est donné à la figure 2.

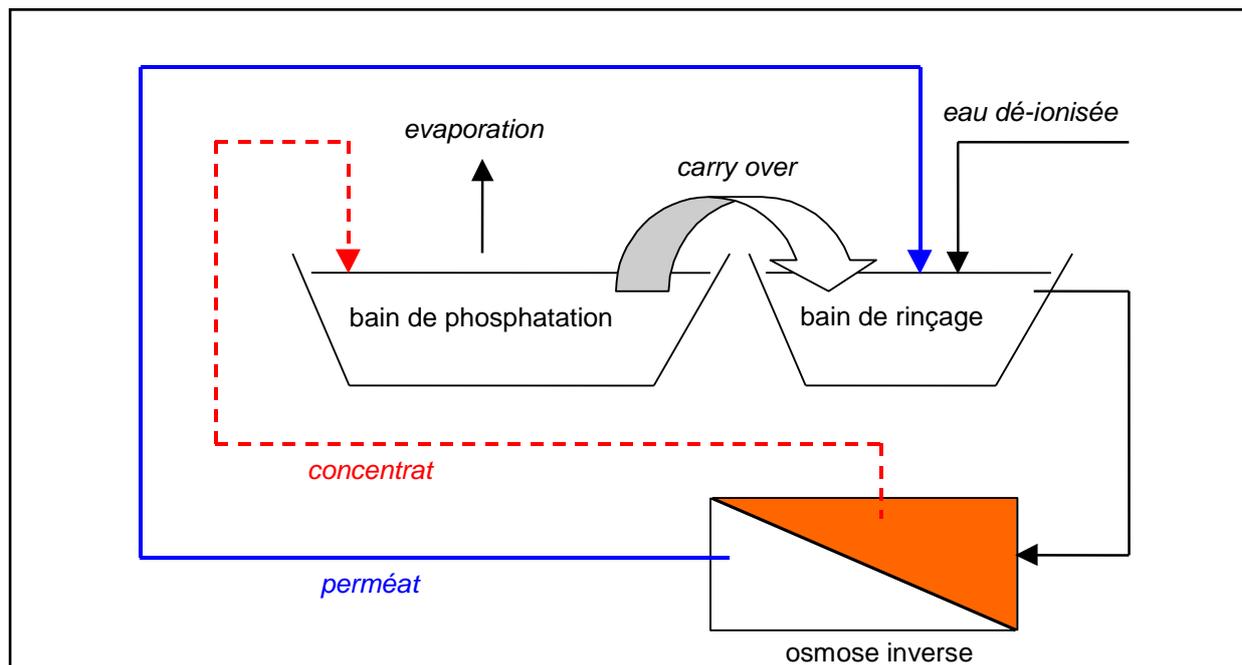


Figure 2 : Flow sheet avec le principe de la phosphatation en boucle fermée

Les avantages prospectifs d'une boucle fermée avec osmose inverse peuvent être résumés comme tels:

- une plus haute concentration de fluor dans le concentrat, déversé dans la STEP, provoquera une meilleure efficacité du dosage du PAC et donc une diminution de sa consommation ;
- la réutilisation du perméat comme eau de rinçage entrainera une diminution de l'utilisation d'eau et une donc une diminution de la production d'eau usée ;
- la réutilisation du concentrat en compensation des pertes par évaporation dans le bain phosphate diminuera la charge en métaux lourds (zinc, nickel, manganèse,...), phosphates, nitrates et fluor arrivant à la STEP. La conséquence en sera une diminution significative de la consommation de produits chimiques et de production de boue;
- en recyclant une partie du concentrat vers le bain de phosphate, la consommation de produits chimiques va également diminuer.

Recommandations PARCOM

La convention pour la protection de l'environnement marin du nord-ouest de l'Atlantique (Convention OSPAR) a été signée le 22 septembre 1992. Elle a été ratifiée par toutes les signataires des conventions d'Oslo et de Paris. La recommandation PARCOM 92/4 sur la réduction des émissions dans l'industrie de l'électrodéposition devrait s'appliquer en premier lieu aux usines procédant à la déposition de métaux sur des surfaces par voies chimiques ou électrolytiques. Cela implique des opérations comme le dégraissage ou la phosphatation.

PARCOM recommande l'utilisation des meilleurs techniques disponibles (MTD) dont les techniques membranaires, pour augmenter la durée de vie des bains de process et pour réutiliser l'eau de rinçage au plus possible. En plus, PARCOM demande à ce que, si possible, les concentrats soient recyclés pour obtenir une boucle fermée.

► Tests pilotes avec osmose inverse

Principe de l'osmose inverse

Le principe de l'osmose inverse peut-être expliqué par l'osmose. La figure 3 montre une cuve divisée en 2 compartiments par une membrane semi-perméable. Si une solution de sels se trouve d'un côté de la membrane et de l'eau douce de l'autre côté, le niveau dans le compartiment avec l'eau salée va augmenter. Ce phénomène est causé par la pression osmotique, découlant du transport de l'eau de la solution d'eau douce vers la solution d'eau salée, à travers la membrane.

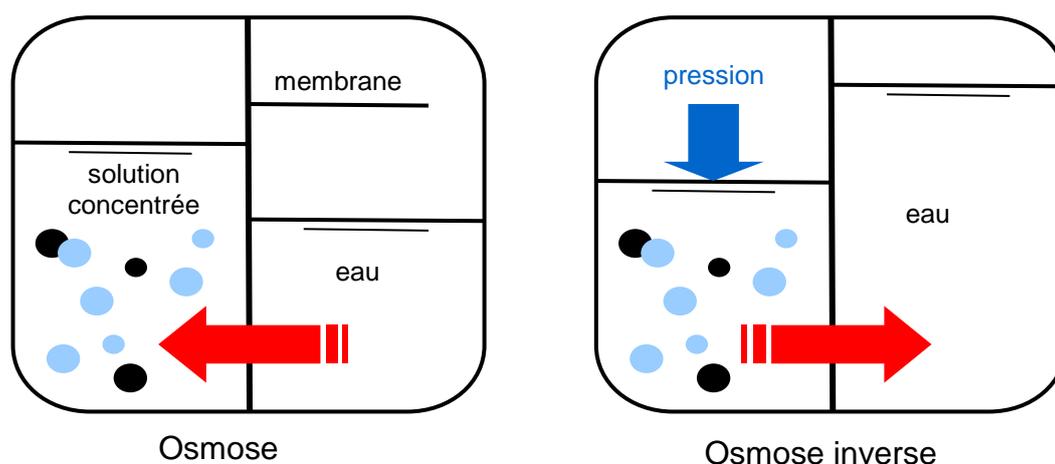


Figure 3 : Osmose et osmose inverse

Si une pression excédant la pression osmotique est appliquée à la solution d'eau salée, l'eau de la solution salée va diffuser au travers de la membrane. Le résultat de cette osmose inverse est l'obtention d'une solution concentrée en sels d'un côté de la membrane et une solution d'eau pure (sans sels) dans l'autre compartiment.

Caractéristiques membranaires

La membrane utilisée dans les tests pilotes, Filmtec TW30-4040, est une membrane de polyamide composite, de film fin et spiralé. Elle est produite par la compagnie DOWN. La membrane peut être utilisée dans une gamme de pH allant de 2 à 11. Pendant le lavage chimique, un pH de 1 à 12 est toléré pour une courte période de temps. La température maximale de fonctionnement est de 45°C.

Test pilotes avec osmose inverse une étape

Description de l'installation pilote

Le pilote construit consiste en deux containers, respectivement un bain phosphate pour la ligne de process et un bain de rinçage rempli d'eau déionisée. L'entraînement de liquide ('carry-over') a été simulé à l'aide d'une pompe doseuse.

A l'aide d'une vanne de régulation pilotée par le niveau d'eau dans la cuve de rinçage, de l'eau déionisée était ajoutée pour compenser la perte de concentrat vers la STEP, et pour assurer un niveau constant dans la cuve de rinçage. La récupération a été ajustée à 75%. En d'autres mots, pour un apport de 1000L/h, 250L/h de concentrat ont été envoyés à la STEP et 750L/h de permeat a été recyclé comme eau de rinçage.

Résultats des tests pilotes

Dans un premier temps des tests préliminaires ont été effectués pour connaître l'influence du pH sur le procédé de filtration. La figure 4 montre que le retrait de fluor et l'encrassement de la membrane ('fouling') étaient très dépendants du pH.

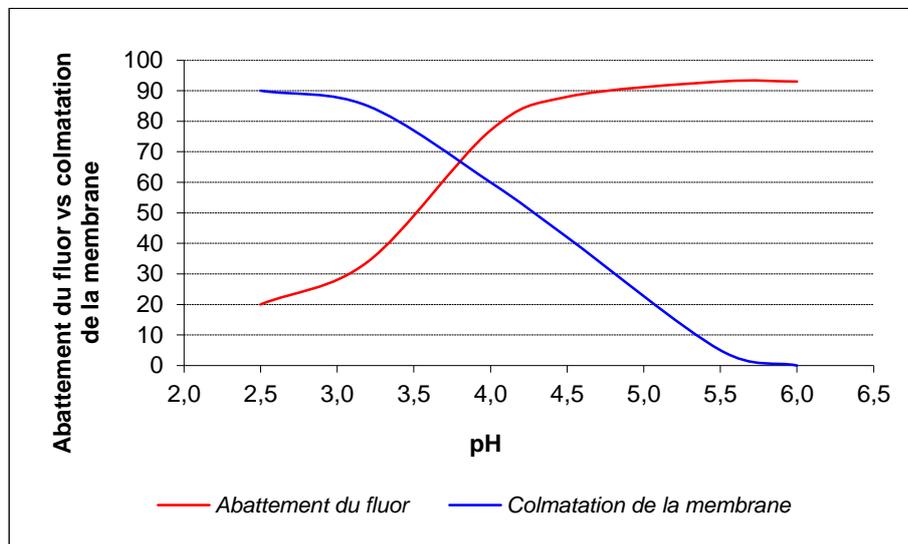


Figure 4 : Influence du pH sur le l'abattement du fluor et l'encrassement de la membrane

Aux faibles valeurs de pH, tous les métaux lourds présents dans l'eau usée restent dans la solution et les formes hydroxydes non solubles ne sont pas présentes. Cela entraîne des durées de cycles longues et une faible rétention des fluorures.

Aux pH élevés, la rétention des fluorures est bien meilleure mais, dû à la formation d'hydroxydes métalliques, un temps de cycle très court est obtenu. Les membranes doivent alors être traitées régulièrement, ce qui entraîne une faible durée de vie des membranes et des coûts d'exploitation importants pour le lavage et le remplacement des membranes.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à pH 4,0. A ce pH, la rétention des fluorures est de l'ordre de 80% et la durée d'un cycle est d'environ de deux jours. La figure 5 montre qu'on obtient rapidement une diminution de flux à travers la membrane.

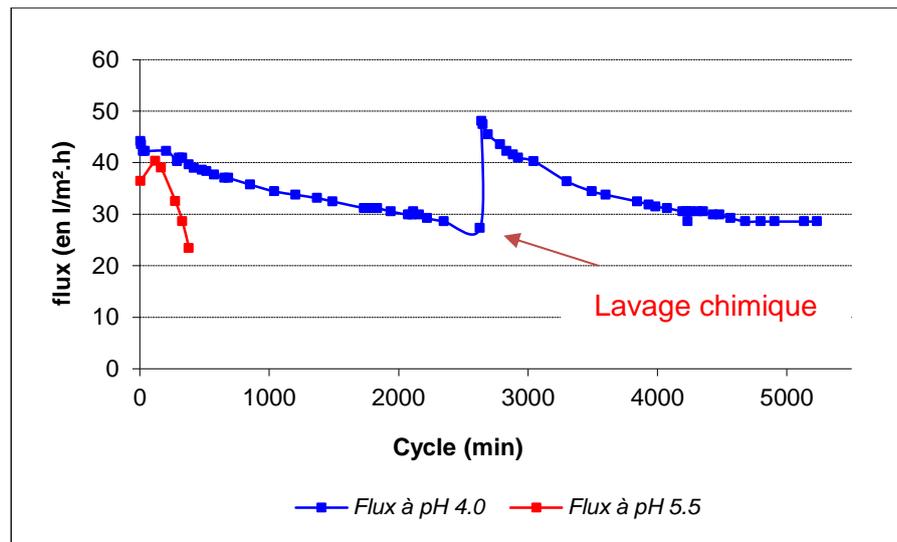


Figure 5 : Evolution du flux a pH 4 et pH 5,5 pour l'osmose inverse en une étape

Cependant, une conclusion remarquable est qu'à faible pH seul la rétention des fluorures n'est pas acceptable. La rétention d'autres éléments, comme le zinc, le nickel, le manganèse, le phosphate, etc... est généralement suffisamment élevée.

La conclusion de ces tests est que l'installation peut être divisée en deux parties. Une première étape où le pH est maintenu faible pour retenir divers métaux lourds et une seconde étape où, après neutralisation, les fluorures peuvent être retenus. Il n'y a pas de risques de colmatage ('fouling') de la membrane à ce pH élevé puisque la majorité des métaux ont déjà été enlevés lors de la première étape. Cette configuration en 2 étapes résultera probablement en une durée de cycle plus longue.

Test pilotes osmose inverse deux étapes

Description de l'installation

Suite aux tests sur l'unité à une étape, le pilote a été modifié et une seconde étape de traitement a été ajoutée. La première étape a été complétée avec le dosage d'acide phosphorique (H_3PO_4) ; la seconde étape comprenait la neutralisation à la soude (NaOH).

La récupération ('recovery') de la membrane dans la première étape était de 75% alors que pour la seconde étape cette récupération a été ajustée à 95%. Le pH dans la première étape était de 2,5-3,5. Dans la seconde étape, la neutralisation était effectuée jusqu'au pH de 6,0-7,0.

Résultats des tests pilotes

La figure 6 montre qu'en adaptant l'installation à la nouvelle situation un flux plus stable est obtenu (27 L/m³.h), ce qui entraîne une durée de cycle plus longue (environ 7 jours travaillés). Un résumé des paramètres les plus importants et de leur rétention est donné à la tableau 2.

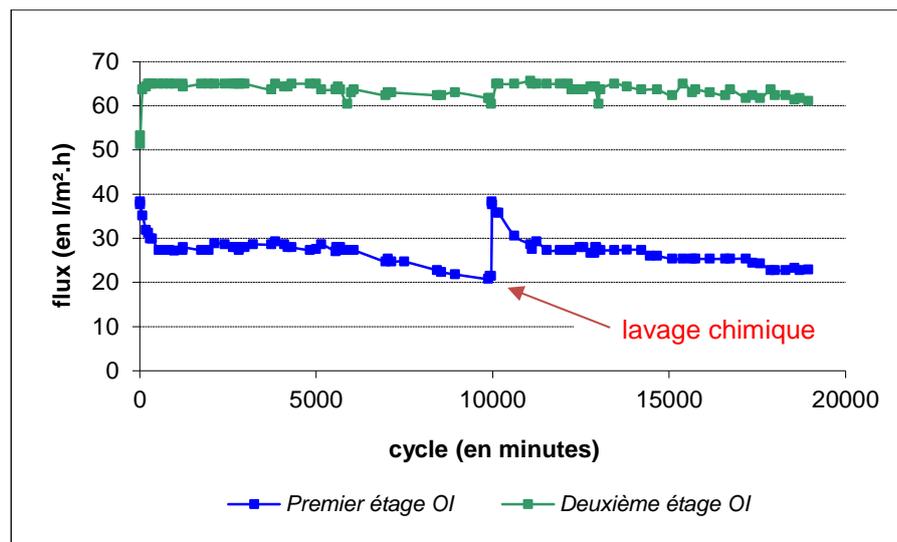


Figure 6 : Evolution du flux a pH 3 dans la première étape et à pH 6 dans la seconde étape de l'unité d'osmose inverse

Tableau 2 : Rétention des paramètres principaux de l'osmose inverse (OI) en deux étapes

Paramètres	unité	bain de rinçage	perméat OI étape 1	perméat OI étape 2	rétention
pH	-	3,6	3,3	6,6	-
conductivité	µS/cm	402	192	25	94%
zinc	mg Zn/L	17	0,21	<0,2	>99%
nickel	mg Ni/L	7,5	<0,1	<0,1	>99%
manganèse	mg Mn/L	7,4	<0,2	<0,2	>97%
phosphate total	mg P/L	63	0,13	<0,05	>99%
nitrate	mg N/L	18	3,7	0,9	95%
ammonium	mg N/L	2,6	0,44	<0,015	>99%
fluor total	mg F/L	21	9,5	2,9	86%
sodium	mg Na/L	59	0,6	4,9	92%

Lavage chimique des membranes

Les membranes ont été lavées après chaque tests. Le lavage chimique comprend un rinçage acide, un rinçage à l'eau déminéralisée, un rinçage alcalin et finalement un second rinçage à l'eau déminéralisée.

Le rinçage acide était effectué avec une solution d'acide nitrique (HNO_3) et durait approximativement 30 minutes. Après 10 minutes de rinçage à l'eau déminéralisée, le prochain rinçage avec un produit basé sur de la soude durait environ 30 minutes. Finalement la membrane était rincée à l'eau déminéralisée pendant 60 minutes.

L'efficacité du lavage chimique (évalué par la restauration du flux initial au travers de la membrane) était significativement plus élevée à haute température. Le lavage lors des tests était effectué à 5°C au-dessus de la température de fonctionnement.

► Installation d'une osmose inverse à deux étapes chez Volvo Cars Gand

Diagramme de fonctionnement

L'unité d'osmose inverse en deux étapes chez Volvo Gand a été dimensionnée pour une capacité de 5 m³/h. En ajustant la récupération de la première étape à 80% un flux de perméat de 4 m³/h est obtenu. Le flux de perméat de la seconde étape est d'environ 3,2 m³/h puisque la seconde étape s'effectue également avec un taux de récupération de 80%. Cette quantité est complètement recyclée vers le bain de rinçage situé après le bain phosphate. La consommation en eau, tout comme la quantité d'eau usée dans cette étape du process qui était initialement de 6 m³/h est descendue à 4,2 m³/h.

Les deux flux de concentrat (1 m³/h pour la première étape et 0,8 m³/h pour la seconde) sont collectés dans une cuve tampon d'où une partie (environ 0,3 m³/h) est réutilisée pour compenser les pertes par évaporation dans le bain au phosphate. L'excédent de concentrat est traité par l'unité physico-chimique de la STEP.

Un diagramme reprenant le flow-sheet de l'installation est donné à la figure 7.

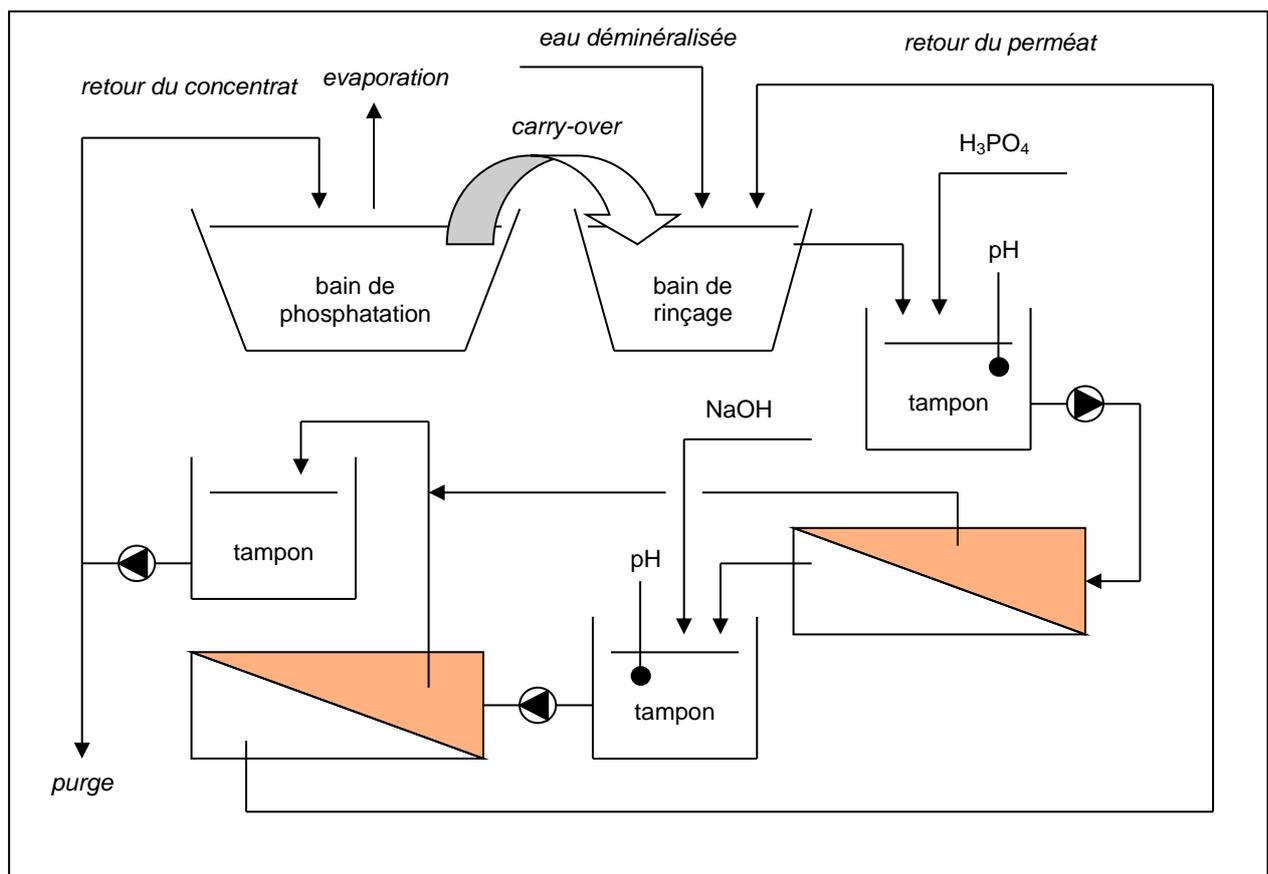


Figure 7: Schéma de l'unité Osmose inverse en deux étapes proposées chez Volvo Cars Gand

► Optimisation de l'osmose inverse chez Volvo cars Gand

Formulation de la problématique

Lors du démarrage de l'installation, la qualité du perméat était celle attendue, mais la durée du cycle était très courte. Les membranes de la première étape étaient encrassées après seulement quelques heures.

Après inspection des membranes et analyse de l'eau de rinçage, le problème fut attribué à la présence d'huiles minérales et d'huiles et de graisses dans l'influent, dû à la lubrification du convoyeur. Le problème n'a pas été détecté lors des tests pilote car ces tests ont été effectués hors ligne et aucun convoyeur ne traversait les bains de rinçages.

Optimisation de la préfiltration

Après quelques tests complémentaires, la préfiltration a été étendue par l'ajout d'une centrifugeuse, un filtre à sable et deux charbons actifs en série. Un flow sheet de l'installation optimisée est donné à la figure 8.

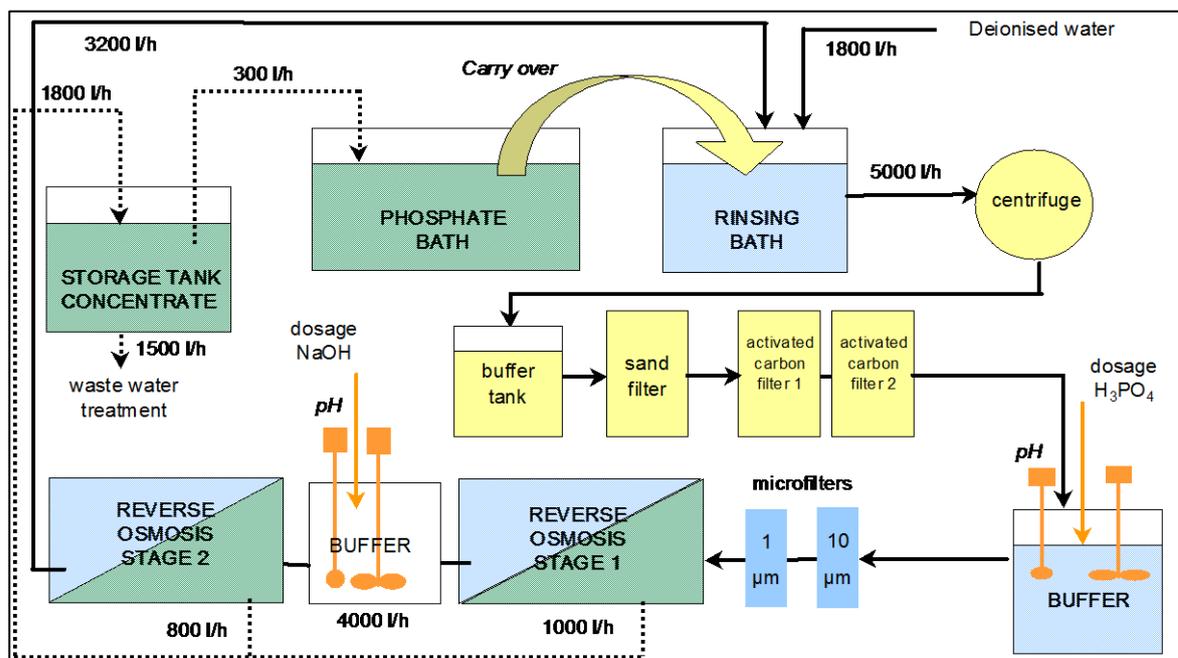


Figure 8 : Flow sheet reprenant le principe de l'osmose inverse en deux étapes chez VCG, après optimisation de la préfiltration

Résultats

L'installation de la centrifugeuse, du filtre à sable et à charbon a entraîné une augmentation significative de la durée des cycles. La durée des cycles était même meilleure que celle précédemment obtenue suite aux tests pilotes. La fréquence de lavage des membranes est d'environ 4 à 6 semaines.

Après un réglage fin de l'installation, la quantité d'eau usée a diminuée de 6 m³/h à 1,5 m³/h, ce qui représente une épargne de plus de 100 m³/jour.

Analyse coûts/bénéfices

La table 3 reprend l'estimation de l'économie obtenue au niveau des coûts d'exploitation.

Tableau 3: Estimation des économies versus coûts d'opération pour l'osmose inverse en deux étapes chez Volvo Gand

Estimation des économies annuelles	40.000	EUR
- Diminution de la consommation en eau déminéralisée	125.000	EUR
- Réduction de la production d'eau usée	5.000	EUR
- Récupération de produits chimiques de process (liquide du bain phosphate)	10.000	EUR
- Diminution de la fréquence de lavage des bains de rinçages	180.000	EUR
Estimation des coûts opérationnels annuels		
- Consommation d'électricité	7.500	EUR
- Lavage des membranes et consommation en produits chimiques	5.000	EUR
- Remplacement des membranes d'OI	15.000	EUR
- Coût de suivi	6.000	EUR
Total	33.500	EUR
Réduction dans la consommation d'eau et de la quantité d'eau usée industrielle	24.192	m ³ /an

Economies estimées versus coûts opérationnels pour l'osmose inverse à deux étapes chez Volvo Gand

Comme montré dans la table 3, les économies totales obtenues grâce à l'implémentation de l'osmose inverse peuvent être estimées à +- 180.000 EUR brut par an. En prenant en considération un coût opérationnel de 33.500 EUR/an, les économies totales sur base annuelle sont de 146.500 EUR net. La période de retour sur investissement de l'investissement total de 600.000 EUR peut donc être estimée à 4 ans.

► Conclusions

L'introduction de pièces en aluminium sur les nouveaux modèles de Volvo a entraîné une augmentation de la concentration en fluor dans l'eau usée. La source la plus importante de ce fluor est le déversement des bains de rinçages après l'étape de phosphatation.

Pour maximiser l'efficacité du dosage du PAC pour le retrait du fluor dans l'unité physico-chimique de la STEP, des recherches ont été effectuées. Ces recherches avaient pour but de trouver la meilleure technique pour concentrer au plus possible le flux d'eau usée. Pour ce faire, différents tests pilotes avec osmose inverse ont été réalisés.

Pour empêcher l'encrassement de la membrane et pour garder la rétention de fluorures à un niveau acceptable, une unité d'osmose inverse en deux étapes, utilisant différentes phases à pH distinct, est apparue comme la meilleure solution. La première étape s'effectue à faible pH pour éviter la formation d'hydroxydes métalliques. Presque tous les métaux lourds, mais également les phosphates, sont éliminés dans la première étape de l'unité d'osmose inverse. Cependant, le retrait des fluorures dans la première étape reste faible, à cause du faible pH. C'est pourquoi le perméat de la première étape est neutralisé et traité pendant une seconde étape pour éliminer le reste de fluorures.

Finalement, un perméat est obtenu, d'une qualité suffisante pour réutilisation dans les bains de rinçages. Le concentrat peut lui être partiellement recyclé dans les bains aux phosphate pour compenser les pertes par évaporation. L'excédent de concentrat est traité dans la STEP.

L'installation d'une osmose inverse en deux étapes chez Volvo Cars Gand a entraîné une économie d'environ 146 500 EUR net. La période de retour sur investissement pour l'investissement total de 600 000 EUR est de 4 ans.

En outre, la consommation en eau et la production d'eau usée a chuté de 24.192 m³/an ou 160 L par voiture produite. C'est une réduction de plus de 25% de la quantité totale d'eau usée de l'usine de production de Volvo Cars Gand.



Trevi nv
Dulle-Grietlaan 17/1
9050 Gentbrugge
Belgium

T +32 9 220 05 77
F +32 9 222 88 89
E info@trevi-env.com
S www.trevi-env.com

ISO 14001
ISO 9001
VCA
BE 0447.717.158

TREVI est une société belge qui dispose d'une équipe pluridisciplinaire de conseillers en environnement, spécialistes procédé, programmeurs et monteurs. Cette diversité offre à nos clients l'avantage de pouvoir résoudre ses problèmes environnementaux de A à Z avec un seul partenaire et ceci dans les domaines de l'eau, de l'air, du sol et de l'énergie. La prise en charge professionnelle par audit, recherche, essais pilote, conception, réalisation, démarrage, suivi et exploitation est garante de la qualité de nos prestations.