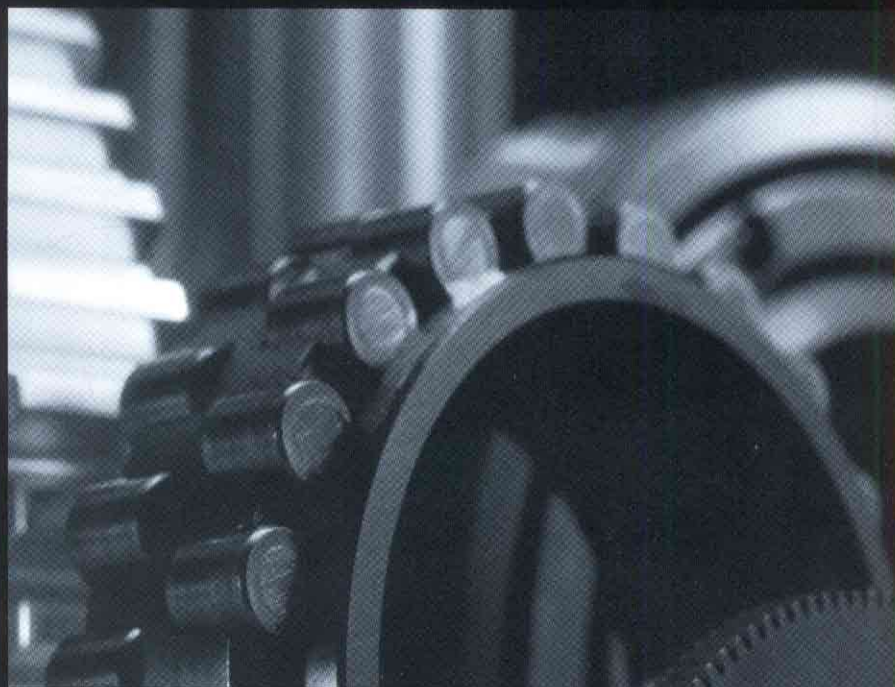


procesbeschrijvingen industrie



Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer



Ministerie van Verkeer en Waterstaat
Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

RIZA



RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE



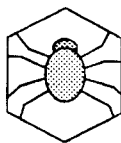
Fosfateren en chromateren



spin

Samenwerkingsproject
Procesbeschrijvingen
Industrie Nederland

FOSFATEREN EN CHROMATEREN



Samenwerkingsproject
Procesbeschrijvingen
Industrie
Nederland

RIVM (rapportnr. 773006163), RIZA (notanr. 92.003/63) en DGM

Auteurs : E.A.E.M. Kohnen (RIVM/LAE) en G.J. de Vlieger (VOM)
Basisjaar : 1992
Datum publikatie : Januari 94

INHOUD

1. OMVANG VAN HET PROCES	1
2. PROCESBESCHRIJVING EN BRONNEN VAN EMISSIES	2
2.1. ONTVETTEN EN REINIGEN	3
2.2. BEITSEN	4
2.3. ACTIVEREN	4
2.4. CONVERSIELAGEN	4
2.5. PASSIVEREN	7
3. EMISSIE- EN AFVALFACTOREN	7
3.1. EMISSIES NAAR LUCHT	7
3.2. EMISSIES NAAR WATER	7
3.3. AFVALSTOFFEN	10
3.4. EMISSIES TEN GEVOLGE VAN EIGEN ENERGIE- OPWEKKING	11
4. ENERGIEVERBRUIK EN ENERGIEFACTOREN	11
5. MAATREGELEN VOOR EMISSIEREDUCTIE, BEPERKING OMVANG AFVALSTOFFEN EN ENERGIEBESPARING	12
6. ONDERZOEK NAAR SCHONE PROCESSEN	12
7. NORMSTELLING EN REGELGEVING	13
8. REFERENTIE	14

1. OMVANG VAN HET PROCES

In tabel 1.1. (VOM, 1993) is het aantal bedrijven weergegeven die fosfateren en/of chromateren (het voorbehandelen van metaaloppervlakken ten behoeve van het verbeteren van de hechting voor lakken en poedercoatings en het verhogen van de corrosieweerstand).

Tabel 1.1. Overzicht van het aantal bedrijven, die fosfateren/chromateren

Proces	Aantal bedrijven
Ijzerfosfateren	100
Zinkfosfateren	50
Chromateren	50

Metaaloppervlaktebehandelingsbedrijven worden ingedeeld in SBI-klasse 34.93. Maar er zijn meerdere bedrijfstakken die fosfateren en/of chromateren, zoals de meubelindustrie (SBI, 34.5) (in Nederland zijn 65 bedrijven die stalen meubelen produceren, waarvan 45 bedrijven over het algemeen in eigen beheer fosfateren en 20 dit werk uit besteden), rijwielonderdelen (SBI, 37.6) ed. In tabel 1.2. is een overzicht gegeven van de bedrijfstakken met bijbehorende SBI-codes. Hoe het fosfateren en/of chromateren hierover verdeeld zijn, is niet aan te geven. Naast zink- en ijzerfosfateren vindt ook mangaanfosfateren plaats. De omvang van dit proces is in vergelijking met zink- en ijzerfosfateren vrij gering van omvang. Toepassingen van mangaanfosfateren zijn wapen- en munitieonderdelen en glijdende machineonderdelen.

Tabel 1.2. Overzicht van bedrijfstakken met bijbehorende SBI-codes

Bedrijfstak	SBI-code
Draadtrekkerijen	33.33
Schroeven/veren/massa draadwerkindustrie	34.2
Constructiewerkplaatsen	34.4
Metalen meubelindustrie	34.5
Hang- en sluitwerkindustrie	34.83
Metaalwarenindustrie	34.89
Loonoppervlaktebehandelingsbedrijven	34.93
Kantoomachine-industrie	35.8
Rijwielindustrie	37.6

De toepassing van zink- en ijzerfosfateren wordt bepaald door het gebruik van de oppervlaktebehandelde produkten. Zinkfosfateren zal voornamelijk voor laksystemen op staal voor buitentoepassingen gebruikt worden en ijzerfosfateren bij binnentoepassingen. Chromateren wordt hoofdzakelijk op aluminium toegepast.

De hoeveelheid te behandelen oppervlak hangt samen met de hoeveelheid te lakken oppervlak. In Nederland wordt de hoeveelheid gelakt oppervlak geschat op 35-50 miljoen m² (SPIN-beschrijving lakken en moffelen). Het aandeel aluminium is ca. 6 miljoen m² (VOM, 1993) en 44 miljoen m² is staal.

Aluminium wordt vaak als grondstof gebruikt voor de productie van profielen, kokers etcetera, waardoor het oppervlak dat voorbehandeld wordt groter is dan het gelakt oppervlak (een koker wordt alleen aan de buitenkant gelakt maar voorbehandeld aan binnen- en buitenkant). In de praktijk wordt een factor 1,25 gehanteerd waardoor het totale voorbehandeld oppervlak uitkomt op $1,25 \cdot 6.000.000 = 7.500.000 \text{ m}^2$. Staal daarentegen bestaat vaak uit plaatmateriaal waardoor het te behandelen oppervlak gelijk gesteld kan worden aan het gelakte oppervlak.

In tabel 1.3. is aangegeven hoe dit oppervlak behandeld wordt. Deze gegevens zijn verkregen uit schattingen (VOM, 1993) gebaseerd op praktijkervaringen.

Tabel 1.3. Aantal m^2 behandeld oppervlak van staal en aluminium in 1992.

Metaal	Behandeling	Proces	
		dompelen (m^2)	sproeien (m^2)
Staal ¹⁾	ijzerfosfateren	-	34.000.000
Staal ¹⁾	zinkfosfateren	4.000.000	6.000.000
Aluminium	chromateren	5.000.000	2.500.000

¹⁾ bij deze tabel is uitgegaan van 50 miljoen m^2 gelakt oppervlak

Daarnaast wordt op relatief kleine schaal elektrolytisch verzinkte plaat en thermisch verzinkte plaat voor het lakken gechromateerd of gefosfateerd. Het chromateren van zink is beschreven in de SPIN-beschrijving Galvanische bewerkingen.

2. PROCESBESCHRIJVING EN BRONNEN VAN EMISSIES

Fosfateren en chromateren zijn chemische voorbehandelingstechnieken die onder andere toegepast worden als primaire stap in lak- en poedercoatingprocessen met als doel het verkrijgen van een betere hechting en een goede weerstand tegen corrosie. Andere doelen kunnen zijn, elektrische isolatie en het verbeteren van glij-eigenschappen. Het principe van chemisch voorbehandelen (het aanbrengen van een conversielaag) is gebaseerd op een chemische reactie tussen metaaloppervlak en in het bad aanwezige vloeistoffen en hulpstoffen. Het aanbrengen van een conversielaag is een van de stappen die het totale proces van fosfateren en chromateren omvat. Figuur 2.1. geeft schematisch het proces van zinkfosfateren en chromateren weer. Het verschil tussen de zinkfosfateerreeks en de chromateerreeks is dat bij het zinkfosfateren het oppervlak voorzien wordt van entplaatsen voor zinkfosfaatkristallen. Het aanbrengen van de conversielaag gebeurt direct na het activeren zonder dat er gespoeld wordt. Bij zinkfosfateren worden produkten vooraf geactiveerd om een optimale fijnkristallijne bedekking te verkrijgen. De laag wordt facultatief gepassiveerd (gesloten) door een veelal chroombevattende, amorse passivering. Bij het aluminiumchromateren wordt het oppervlak actief gemaakt door beitsen. De amorse chromaatlaag is vergelijkbaar met de laag die verkregen wordt bij het geelpassiveren van galvanische zinkbedekkingen (zie SPIN Galvanische bewerkingen).

IJZERFOSFATEERREEKS	ZINKFOSFATEERREEKS	CHROMATEERREEKS
1 ONTVETTEN + FOSFATEREN	1 ONTVETTEN	1 ONTVETTEN
2 FOSFATEREN	2 SPOELEN	2 SPOELEN
3 SPOELEN	3 ACTIVVEREN	3 BEITSEN
4 PASSIVEREN EN DROGEN	4 CONVERSIELAAG	4 SPOELEN
	5 SPOELEN	5 CONVERSIELAAG
	6 PASSIVEREN	6 SPOELEN
	7 SPOELEN	7 SPOELEN
	8 DROGEN	8 DROGEN

Figuur 2.1. Processchema van een ijzerfosfateerreeks, een zinkfosfateerreeks en een chromateerreeks

2.1. Ontvetten en reinigen

Een uitgebreide beschrijving van ontvetten en reinigen is gegeven in de SPIN-procesbeschrijving "Ontvetten". Hierin zijn ook de aanverwante emissies van diverse reinigings- en ontvettingsmethoden opgesomd, waardoor deze emissiegegevens niet opgenomen worden in deze beschrijving.

Ontvetten en reinigen zijn processtappen die dienen om een zuiver metaaloppervlak te krijgen waardoor verdere bewerkingen geen last ondervinden van vervuilingen aan het metaaloppervlak. De belangrijkste methoden, die toegepast worden bij het zinkfosfateren/chromateren, zijn alkalisch en zwak alkalisch reinigen. Deze zorgen ervoor dat er geen olie, vet, stof en ander niet-hechtend vuil op het te behandelen oppervlak achterblijven. In tabel 2.1. is aangegeven welke reinigingsmethoden, afhankelijk ook van de toepassingen, geschikt zijn voor bepaalde metalen. (Van der Klis, 1989)

Tabel 2.1. Reinigingsmethoden voor metalen

Metaal	Alkalisch	Zwak alkalisch
Staal ¹⁾	+	-
Gehard staal	+	+
Roestvast staal	+	+
Aluminium ¹⁾	-	+
Koper	+	+
Messing	-	+
Zink ¹⁾	-	+ ²⁾
Magnesium	+	-

¹⁾ staal, aluminium en zink beslaan ongeveer 90% van de markt.

²⁾ kans op aantasting door alkaliteit

Door toepassen van alkalische reinigingsmiddelen worden plantaardige, dierlijke en minerale oliën/vetten, maar ook vaste vuildeeltjes verwijderd. Hierbij worden plantaardige - en dierlijke oliën en vetten verzeept en zodoende oplosbaar gemaakt en minerale oliën en vetten worden geëmulgeerd. Alkalische reinigingsmiddelen bestaan uit natriumhydroxide, soda, fosfaten en silicaten. Daarnaast worden nog andere stoffen gebruikt met een speciale werking zoals tensiden (oppervlakactieve stoffen), complexeermiddelen en sequestermiddelen (insluiten van vuil waardoor de verwijdering verbeterd wordt). De reinigende werking wordt verhoogd door agitatie (trillen/schudden) en temperatuurverhoging.

2.2. Beitsen

Beitsen van metaaloppervlakken heeft als doel het verwijderen van alle oxidefilms en sporen alkalische reinigingsmiddelen. Vaak wordt dit uitgevoerd in fosforzuur bij het (langer) dompelfosfateren en salpeterzuur met fluor bij het chromateren. Het beitsen duurt slechts kort (1/2 tot 1 minuut).

2.3. Activeren

Het activeren bij het zinkfosfateerproces heeft als doel entplaatsen te creëren waardoor kristalverfijning optreedt. Hierdoor ontstaat er een beter gesloten laag. Activeren gebeurt met behulp van oxaalzuren en diverse titaanzouten.

2.4. Conversielagen

Er bestaan verschillende soorten conversielagen. In deze procesbeschrijving wordt uitsluitend het aanbrengen van conversielagen door middel van fosfateren en chromateren behandeld. Tabel 2.2. geeft een overzicht van de toepasbaarheid van fosfateren en chromateren bij verscheidene metalen. (Van der Klis, 1989)

Tabel 2.2. Toepassingsgebied bepaalde conversielagen¹⁾

Metaal	Fosfateren	Chromateren
Staal	++	-
RVS	+-	-
Aluminium	+	++
Zink	+	+
Koper	-	++
Magnesium	-	++

¹⁾ ++: meest gebruikelijke toepassing
 + : belangrijk toepassingsgebied
 +-: niet gebruikelijk
 -: geen toepassing

Er bestaan verschillende soorten conversielagen, waarvan de volgende de belangrijkste zijn:

- ijzerfosfaatlagen op staal (binnentoepassingen);
- zinkfosfaatlagen op staal en verzinkt staal (buitentoepassingen);
- chromaatlagen op aluminium.

Deze lagen kunnen op verschillende manieren aangebracht worden:

- In dompelbaden (zinkfosfateren, chromateren);
- In sproeitunnels (ijzer- en zinkfosfateren en chromateren);

Voor reparatiedoeleinden wordt soms gebruik gemaakt van ijzerfosfateren door middel van stoomcleaners/hogedrukspuiten en kwasten.

Ijzerfosfateren van staal

Ijzerfosfateren wordt toegepast voor verbetering van de verfhechting en de mogelijkheid bestaat om gelijktijdig te ontvetten en te fosfateren. Dit proces wordt hoofdzakelijk uitgevoerd in sproeitunnels. De temperatuur waarbij de processen worden uitgevoerd liggen tussen de 30 °C en 60 °C.

De meest gebruikte methode van ijzerfosfateren is door inwerking van zwakzure fosfaatoplossingen. De gebruikte oplossingen bevatten als hoofdbestanddeel de stof mononatriumfosfaat (NaH_2PO_4) en reageren zwak zuur (pH 5-6).

De overall-reactie voor de vorming van ferri-fosfaat (FePO_4) ziet er als volgt uit:



De gevormde conversielaag bestaat uit het onoplosbare ferrifosfaat en ferrioxide, slibvorming is vrij gering. De benodigde zuurstof wordt, bij toepassing van het sproeiproces verkregen uit de lucht.

De gevormde lagen variëren wat kleur betreft, afhankelijk van de laagdikte, van blauw/purper (laagdikte 300-500 mg/m²) tot lichtgrijs (laagdikte 700-900 mg/m²).

Na het ijzerfosfateren kan gepassiveerd worden (een lage concentratie bichromaat). Dit wordt overigens heel zelden toegepast.

Zinkfosfateren van staal

Toepassingen van zinkfosfateerprocessen zijn:

- ondergrond voor laklagen;
- hulpmiddel bij spaanloos vervormen;
- elektrische isolatie.

Het aanbrengen van zinkfosfaatlagen gebeurt door dompelen en sproeien. De samenstelling van de benodigde basischemicaliën is voor beide methoden gelijk.

Globale samenstelling concentraat (gewichtsperscentage):

- 50% fosforzuur;
- 10% zinkoxide;
- 10% salpeterzuur;
- 30% water.

Zinkfosfateren is in feite een kristallisatieproces. Hierdoor worden conversielagen verkregen die dikker zijn dan de overeenkomstige ijzerfosfaatlagen. Het beste resultaat voor de afwerking van de behandelde oppervlakken wordt verkregen door fijnkristallijne lagen. Zinkfosfaatlagen worden gebruikt bij toepassingen buitenshuis en in vochtige omgevingen. De zinkfosfaatlagen bestaan uit een combinatie van:



FePO_4 is een bijproduct dat afhankelijk van de aanwezigheid van vrij zuur in meer of mindere mate gevormd wordt.

Een zinkfosfaatoplossing bestaat uit zinkionen, primaire fosfaationen en een overmaat vrij fosforzuur. Daarnaast worden oxidatiemiddelen (nitrieten, nitraten, chloraten en peroxides) en kristalverfijners (nikkel- of calciumzouten, fluoride of complexe fluoride-ionen) toegevoegd. Door de overmaat fosforzuur en de aanwezigheid van zink levert dit slibvormende proces chemisch afval.

Wanneer hoge eisen aan de zinkfosfaatlaag gesteld worden, bestaat de mogelijkheid om de laag te passiveren met behulp van passiveringsmiddelen op basis van chroom (III)- en chroom (VI)-verbindingen. Nieuwe processtoffen zonder chroomverbindingen zijn momenteel in opkomst.

Chromateren van aluminium en zink

Chromateren is evenals fosfateren een belangrijke techniek om metaaloppervlakken te passiveren. Chromateren wordt voornamelijk toegepast op aluminium en zink.

De vorming van chromaatlagen op aluminium en zink verloopt identiek waardoor volstaan kan worden met de beschrijving van chromaatlagen op aluminium.

De verkregen laagdikten verschillen echter wezenlijk.

Er zijn twee soorten chromaatlagen:

- geel chromateren;
- groen chromateren.

Op aluminium worden hoofdzakelijk chromaat-fluoridelagen (geel chromateren) toegepast waarbij Al omgezet wordt in Al^{3+} . Door de aanwezigheid van 6-waardig chroom zijn deze lagen actief corrosiewerend. De aangebrachte conversielagen bestaan uit aluminiumchromaat, aluminiumoxide, chroom(III)hydroxide en basisch chroomchromaat en worden gevormd uit een oplossing van chroomzuur of chromaat, fluorides en katalysatoren (complexe cyanideverbindingen, molybdeenverbindingen ed.). De juiste pH-waarde wordt ingesteld door salpeterzuur. Het gewicht van de conversielaag dat bereikt kan worden met dit proces varieert tussen 150 en 1.200 mg/m^2 . Bij blankchromateren, vooral op zink, is het laaggewicht kleiner (10-100 mg/m^2). Naast de anodiseerlagen, zijn de chromaat-fluoridelagen op aluminium de belangrijkste toepassing van conversielagen. Het aanbrengen van deze chromaat-fluoride conversielagen op aluminium gebeurt hoofdzakelijk door dompelen of sproeien. Momenteel worden er alternatieve processen ontwikkeld, waarbij het chroom vervangen wordt door titaan en/of zirkoon (zie hoofdstuk 6). In verband met de grote duurzaamheid van geelchromaatlagen wordt in Europa voor buitentoepassing via regelgeving geelchromateren voorgeschreven in plaats van groenchromateren.

Groenchromateren bevat in tegenstelling tot geelchromateren geen zeswaardig chroom in de laag. De badvloeistof bevat chromaten, chroom(III)fosfaat, natriumaluminiumfosfaat en fosforzuur. De gevormde lagen hebben een gewicht tussen de 500 en 2.000 mg/m². Voor het groenchromateren worden dezelfde grondstoffen gebruikt, waaraan fosforzuur is toegevoegd, als voor het geelchromateren, alleen de concentraties verschillen.

2.5. Passiveren

Passiveren is een bewerking om metaallagen beter corrosiewerend te maken waardoor deze stabiel blijven. Staal wordt na het aanbrengen van een zinkfosfaatlaag zonodig gepassiveerd met chroomzuur of chroom/fosforzuur, waardoor de corrosiewering verhoogd wordt.

3. EMISSIE- EN AFVALFACTOREN

Bij het fosfateren en chromateren zijn de emissies naar lucht verwaarloosbaar klein. De belangrijkste emissies vinden hierdoor naar water plaats. 80% van de bedrijven bezitten een ONO en omvatten ongeveer 90% (VOM, 1993) van het totale lozingsvolume. Ongeveer 93% (VOM, 1993) van de geëmitteerde metalen wordt door middel van een ONO-installatie verwerkt tot slib. De emissiefactoren in paragraaf 3.2. hebben betrekking op de totale emissies die ontstaan tijdens de procesvoering. In paragraaf 3.3. wordt ingegaan op het afval dat hierbij ontstaat.

3.1. Emissies naar lucht

Tijdens het zinkfosfateren ontstaat NO_x ten gevolge van het gebruik van HNO₃. Circa 5% van de totale hoeveelheid HNO₃ wordt omgezet in NO_x. In tabel 3.1. is de uitstoot van NO_x voor zinkfosfateren weergegeven.

Tabel 3.1. NO_x-emissie (berekend als NO₂) tijdens het zinkfosfateren

Proces	Emissie (kg/j)	Emissiefactor (g/m ²)
Sproeien	770	0,13
Dompelen	1.405	0,35

3.2. Emissies naar water

Vóór reiniging

De belangrijkste emissies naar water zijn zink, fosfaat, fluor, nikkel en chroom.

Zinkfosfateren

De emissies naar water zijn berekend aan de hand van gegevens die uit de praktijk afkomstig zijn en op grond van informatie van grondstoffenleveranciers.

Het verbruik van procesvloeistof, bij het sproeien, is ongeveer tweemaal zo hoog als het verbruik bij het dompelen. In tabel 3.2. is een overzicht weergegeven van de procesgegevens van het dompelen en het sproeien.

Tabel 3.2. Procesgegevens van het dompelen en sproeien

	Dompelproces	Sproeiproces
Concentraatverbruik	35 g/m ²	17,5 g/m ²
Zn-concentratie	6 g/l	1,5 g/l
Zn-verbruik	2,8 g/m ²	1,4 g/m ²

De badconcentratie bedraagt voor het sproeien 1,5 g Zn/l en de badconcentratie van het dompelen 6 g Zn/l. De laag die gevormd wordt bij het dompelen is tweemaal zo dik als de laag die ontstaat bij het sproeien.

Bij het dompelproces is ca. 30-40 g concentraat/m² nodig en bij het sproeiproces wordt ca. 15-20 g concentraat/m² verbruikt. Dit komt overeen met een overall verbruik van 2,8 g Zn/m² voor het dompelen en 1,4 g Zn/m² voor het sproeien.

Voor beide processen geldt globaal dat 2/3 van het verbruik aan grondstoffen verlies is. Dit betekent op jaarbasis een verlies aan zink van 7,6 ton voor het dompelen en 5,4 ton voor het sproeien.

In tabel 3.3. zijn de totale zink-emissies en bijbehorende emissiefactoren van beide processen weergegeven. Deze emissie vindt plaats voor zuivering van het afvalwater door middel van een ONO-installatie.

Tabel 3.3. Emissies (ton/jaar) en emissiefactoren (g/m²) van zink en fosfaat van het zinkfosfateerproces

Stof	Dompelproces		Sproeiproces	
	emissie (ton/j)	emissiefactor (g/m ²)	emissie (ton/j)	emissiefactor (g/m ²)
Zink	7,6	1,9	5,4	0,9
Fosfaat ¹⁾	21,2	5,3	15,6	2,6

¹⁾ berekend als fosfor

Ijzerfosfateren

Ijzerfosfateren vindt hoofdzakelijk plaats via het sproeiproces.

Basisgrondstof bestaat bij ijzerfosfateren alleen uit mononatriumfosfaat (NaH₂PO₄) en wordt in poedervorm geleverd. Er is ongeveer 10 g poeder/m² nodig. Dit komt overeen met 2,6 g fosfor/m². De badstandtijd bedraagt ongeveer 1 tot 3 weken. Van deze 10 g/m² is ongeveer 8 g/m² verlies. Dit verlies bestaat uit enerzijds uitsleep en anderzijds uit afvoer van geneutraliseerd badconcentraat.

Dit badconcentraat wordt niet beschouwd als chemisch afval (vnl. ijzerfosfaat).

In tabel 3.4. is de emissie met bijbehorende emissiefactor van fosfaat (berekend als fosfor) weergegeven.

Tabel 3.4. Emissie (ton/jaar) en emissiefactor (g/m²) van fosfaat van het ijzerfosfateerproces

Stof	Sproeiproces	
	emissie (ton/j)	emissiefactor (g/m ²)
Fosfaat ¹⁾	71,4	2,1

¹⁾ berekend als fosfor

Chromateren

De emissies naar water zijn voor het dompelen en het sproeien gelijk, aangezien gelijke baden worden gebruikt. In tabel 3.5. zijn daarom uitsluitend de totaalemissies, met bijbehorende emissiefactoren, voor beide processen weergegeven.

De badconcentratie bij het chromateren bedraagt ongeveer 4 g CrO₃/l en 4 g HNO₃/l HNO₃. Ook bij het chromateren geldt dat 2/3 van de totaal ingezette grondstoffen verlies is; dit komt ongeveer overeen met 200 ml/m².

Terwijl een zinkfosfateerbad in principe een onbeperkte badstandtijd heeft (het verlies wordt continu aangevuld), is de levensduur van chromateerbadvloeistof circa 4 jaar en zal moeten worden ververs. De emissie van chromaat wordt dan bepaald door oversleep en verwijdering van het badconcentraat. In tabel 3.5. is de emissie van Cr⁶⁺, nitraat (berekend als N) en fluoride met bijbehorende emissiefactoren weergegeven. De verhouding tussen CrO₃, aanwezig in badvloeistof, HNO₃ en de aanwezige fluorideverbinding (ammoniumbifluoride) bedraagt 1:1:1/4. In de laag wordt ongeveer 0,2 g F/l gebruikt en de rest (0,5 g F/l) is verlies. Dit komt overeen met een verlies van 0,11 g F/m².

Tabel 3.5. Emissie (ton/jaar) en emissiefactor (g/m²) van chromaat, nitraat en fluoride van het chromateerproces

Stof	Emissie (ton/j)	Emissiefactor (g/m ²)
Chromaat ¹⁾	3,3	0,44
Nitraat ²⁾	2,0	0,27
Fluoride	0,75	0,11

¹⁾ berekend als Cr

²⁾ berekend als N

Ná reiniging

Uit tabel 3.3. en tabel 3.8. is de totale emissie van zink en fosfaat (als P) naar water, afkomstig van het zinkfosfateren, te bepalen. De emissie naar water van fosfaat (als P) van het ijzerfosfateren wordt weergegeven in tabel 3.4. Dit is gebaseerd op het feit dat bij het ijzerfosfateren nauwelijks slibvorming optreedt.

De emissies van chroom, nitraat (als N) en fluor (als F) van het chromateren zijn bepaald aan de hand van tabel 3.5. en tabel 3.9. Deze emissies en bijbehorende emissiefactoren zijn in tabel 3.6. en 3.7. weergegeven.

Tabel 3.8. Totale emissies en emissiefactoren naar oppervlaktewater van het zink- en ijzerfosfateren

Stof	Ijzerfosfateren		Zinkfosfateren ¹⁾	
	emissie (ton/j)	emissiefactor (g/m ²)	emissie (ton/j)	emissiefactor (g/m ²)
Zink	-	-	0,8	0,08
Fosfaat ²⁾	71,4	2,1	33,7	3,37

¹⁾ sproeien en dompelen zijn samengenomen

²⁾ berekend als fosfor

Tabel 3.7. Totale emissies en emissiefactoren naar het oppervlaktewater van het chromateerproces

Stof	Emissie (ton/j)	Emissiefactor (g/m ²)
Chromaat ¹⁾	0,5	0,07
Nitraat ²⁾	1,77	0,24
Fluoride	0,67	0,09

¹⁾ berekend als Cr

²⁾ berekend als N

3.3. Afvalstoffen

Zoals vermeld wordt 93% (VOM, 1993) van de vrijkomende metalen verwerkt tot slib. Voor fosfaten is de situatie anders. De vuistregel die bij het zinkfosfateren gehanteerd wordt, is dat de hoeveelheid fosfaatslib gelijk is aan de hoeveelheid fosfaat, gevormd in de zinkfosfaatlaag.

Uit de samenstelling van de laag blijkt dat de hoeveelheid fosfaat gelijk is aan de concentratie zink in de laag (zie 2.4, zinkfosfateren van staal).

De berekening van de afvalfactor voor het sproeiproces ziet er als volgt uit:

Input aan zink is 1,4 g/m² (zie 3.2.1.) en de emissiefactor voor zink is 0,9 g/m² (tabel 3.2.).

Dit betekent dat er 0,5 g zink/m² in de laag verwerkt wordt. De afvalfactor voor fosfaat is dan $0,5 \cdot 95/64$ ($M \text{ PO}_4 = 95$ en $M \text{ Zn} = 64$) = 0,73 g/m². Op jaarbasis (6.000.000 m²) is dit 1,4 ton (berekend als P).

Voor het dompelen (4.000.000 m²/jaar) resulteert dit in een afvalfactor van 1,3 g fosfaat/m² en de hoeveelheid fosfaatslib (berekend als P) wordt bepaald op 1,7 ton/jaar.

In tabel 3.8. (VOM, 1993) is de hoeveelheid fosfaatslib (berekend als P) met bijbehorende afvalfactoren weergegeven. Slibvorming treedt in meer of mindere mate op afhankelijk van de gekozen neutralisatie in de ONO. Een deel van het slib ontstaat in het proces en door uitsleep. Bij het ijzerfosfateren ontstaat nauwelijks slib (zie 3.2.2.). Dit is eveneens van toepassing op nitraat. Wel wordt er fluorslib gevormd, maar hoeveel is niet bekend.

Tabel 3.8. Afval (ton/jaar) en afvalfactoren (g/m²) van fosfaatslib van het zinkfosfateerproces

Stof	Dompelproces		Sproeiproces	
	afval (ton/j)	afvalfactor (g/m ²)	afval (ton/j)	afvalfactor (g/m ²)
Fosfaat ¹⁾	1,7	1,3	1,4	0,7
Zink	7,1	1,8	5,0	0,8

¹⁾ berekend als fosfor

In tabel 3.9. zijn de hoeveelheid afval en de bijbehorende afvalfactoren weergegeven, afkomstig van het chromateren.

Tabel 3.9. Afval (ton/jaar) en afvalfactor (g/m²) van chromaat, nitraat en fluoride van het chromateerproces

Stof	Afval (ton/j)	Afvalfactor (g/m ²)
Chromaat ¹⁾	2,80	0,37
Nitraat ²⁾	0,23	0,03
Fluoride	0,08	0,01

¹⁾ berekend als Cr

²⁾ berekend als N

3.4. Emissies ten gevolge van eigen energie-opwekking

Hier zijn geen gegevens over bekend. Het maken van schattingen is niet mogelijk. De NO_x-emissies in tabel 3.1. zijn proces-gerelateerde emissies.

4. ENERGIEVERBRUIK EN ENERGIEFACTOREN

Aangezien fosfateren en chromateren geïntegreerde processen zijn, is het erg moeilijk om schattingen te maken over het energiegebruik ten behoeve van deze processen.

5. MAATREGELEN VOOR EMISSIEREDUCTIE, BEPERKING OMVANG AFVALSTOFFEN EN ENERGIEBESPARING

Momenteel is een watervrij fosfateerproces ontwikkeld dat geen afvalwater produceert en een minimale emissie heeft. Dit proces is echter volgens deskundigen nog niet geschikt voor hoogwaardige toepassingen.

Door toepassing van een extra sproeiring, als spoeling, direct na het fosfateren (sproeiproces) of boven het fosfateerbad (dompelproces) wordt, afhankelijk van de produktielijn en het soort produkten, een besparing bereikt van ongeveer een factor vijf ten opzichte van het huidige watergebruik.

Hierdoor zal ook de hoeveelheid geproduceerd afvalwater sterk verminderen, waardoor de te lozen afvalstoffen vaak binnen de lozingsseisen vallen. De kosten voor implementatie zijn gering, maar de implementatiegraad is ook laag. De oorzaak voor de lage implementatie is, dat toepassing van een extra sproeiring verlaging van de produktiesnelheid tot gevolg heeft.

Door in de ONO de neutralisatiestap uit te voeren met calcium wordt fluor en fosfaat omgezet in veldspaat. Hierdoor zal de emissie van fluor naar water verminderen. De minimale ondergrens die bereikt kan worden met een ONO-installatie is 15 mg F/l (dit wordt bepaald door de oplosbaarheid van het fluoride-zout). Hoe hoog het rendement van een ONO is hangt af van de vervuilingsgraad van de aanvoer.

6. ONDERZOEK NAAR SCHONE PROCESSEN

Een van de nieuwste ontwikkelingen op het gebied van schone technologieën is het chromaatsvrij "chromateren" van aluminium. Deze lagen zijn gebaseerd op titaan en/of zirkoon. Momenteel zijn met deze lagen positieve resultaten geboekt; het gaat hierbij alleen nog om toepassingen binnenshuis. Voor buitentoepassingen worden op dit moment proeven uitgevoerd, waarbij gekeken wordt naar de bestendigheid in zee- en industriegebieden. De aangebrachte titaan/zirkoonlagen zijn niet zichtbaar waardoor visuele controle niet mogelijk is. Hierdoor zijn nieuwe technieken nodig voor de kwaliteitscontrole. Invoering van deze technieken is niet zonder meer mogelijk.

Het proces zal bij een hogere temperatuur uitgevoerd worden, waardoor het ten opzichte van de oude procesvoering met chromaat energetisch ongunstiger wordt. Wel wordt winst geboekt bij het waterverbruik, aangezien de spoelbehandeling, in de huidige toepassing, vervangen is door het gebruik van waternevels.

Door verbetering van spoeltechnieken wordt gestreefd naar een vermindering van de uitsleep van metalen van 90% en zo mogelijk hergebruik van deze metalen. Filtratie van het effluent, afkomstig van ONO-installaties, zal gebruikelijk worden.

Momenteel wordt er onderzoek gedaan naar het hergebruik van chromaten via kationenwisselaars en vacuümverdamper.

Ook kan gedacht worden aan anodiseren. Grondstoffen bij dit proces zijn loog, zwavelzuur en oxaalzuur.

7. NORMSTELLING EN REGELGEVING

De lozingseisen voor chroom zijn voor een batch-ONO 2 mg/l en voor ultrafiltratie 0,5 mg/l (CUWVO). Voor zeswaardig chroom geldt een concentratie lager dan 0,1 mg/l. Voor zink geldt een concentratie tussen 0,75 en 3,0 mg/l, waarbij 0,75 mg/l gehaald kan worden door toepassing van ultrafiltratie.

In Nederland wordt voor fluor een gebruikelijke waarde gehanteerd van 15 mg/l.

In het Rijnactieplan zijn de eisen voor chroom en zink 0,5-1,0 mg/l respectievelijk 0,5-2,0 mg/l, waarbij geldt dat voor beide stoffen een concentratie van 0,5 mg/l haalbaar is volgens de stand der techniek.

Over implementatie van het Rijnactieplan wordt momenteel onderhandeld. Verwacht wordt dat de eisen die thans gelden voldoende zijn en geen aanscherping behoeven.

Wat de normen betreft kan niet met concentraties worden volstaan, maar zijn de vrachteisen van belang. Indien de jaarvracht groter dan 20 kg is, dient het spoelwater, door middel van zuivering ontdaan te worden van metalen. Als door bijvoorbeeld good-housekeeping de vracht daalt tot 20 kg metalen/jaar of minder, dan zijn geen verdere maatregelen noodzakelijk. Voor grotere emissies is het streven 50 kg metalen/jaar.

De emissie-eis van NO_x is volgens de NER, Oppervlaktebehandeling van metalen met salpeterzuur, 500 mg/m₀³.

8. REFERENTIES

Klis, T. van der (1989)

Vademecum Oppervlaktetechnieken metalen

5^e uitgave 1989, VOM Bilthoven

Lolling, G.J. en G.J. de Vlieger (1991)

Cursus Oppervlaktebehandeling, januari 1991

Rijnactieplan

SPIN

Galvanische bewerkingen (nr. 109), basisjaar 1989

Ontvetten (nr.133), basisjaar 1990

Lakken en moffelen van metalen (nr. 116), basisjaar 1989

VOM Bilthoven (1993)

persoonlijke mededelingen G.J. Vlieger

