



汽车涂装废水处理技术的研究进展

曾 睿 杜茂平 任 华

(西北工业大学理学院化学工程系,陕西西安,710072)

摘 要 汽车涂装废水包括脱脂废水、磷化废水、电泳废水、喷漆废水,具有污染物浓度高、成分复杂、流量不稳定等特点,处理难度相对较大。本文综述了汽车涂装废水的主要处理技术,包括物化法和物化—生化法,对其今后发展作了展望。

关键词 涂装废水;物化法;生化法;SBR

1 前言

汽车涂装是保护和装饰汽车的主要工艺措施,是非常重要的汽车制造工艺之一。在涂装过程中要排放大量的涂装废水,包括脱脂废水、磷化废水、电泳废水、喷漆废水等。它们含有大量污染物,如有机树脂、表面活性剂、磷酸盐、化学填料、重金属等,具有污染物浓度高、成分复杂、流量不稳定等特点,对废水处理的工艺、设备及其操作管理都提出了较高要求。本文综述了目前处理汽车涂装废水的研究现状并对其今后发展作了展望。

2 汽车涂装工艺

汽车涂装工艺一般由漆前表面处理、涂饰和干燥等三个基本工序组成。

漆前表面处理是涂装工艺的基础,包括表面清

理(除锈、脱脂)和磷化处理两部分。脱脂一般用热碱液清洗或有机溶剂清洗。磷化处理是通过化学反应在金属表面形成一层不导电的磷酸盐薄膜,以提高涂层的附着力、耐蚀性。车身、车厢等磷化一般采用薄膜锌盐快速磷化处理。

涂饰系指将涂料在被涂物表面的涂装,有装饰性要求的轿车和轻型载重汽车一般用静电涂装法涂中间层涂料;面漆一般用三聚氰氨醇酸磁漆,采用自动喷涂或静电喷涂。涂装工艺流程如下^[1]:

脱脂→水洗→酸洗→水洗→磷化→水洗→电泳→水洗→涂漆→烘干。

3 涂装废水及其特点

3.1 涂装废水的产生

涂装废水主要产生在涂装前处理和电泳涂装生产过程。



为保证涂装质量,需要对被涂物进行表面预处理,以去除表面的油渍、污物、锈蚀物及其它不利于涂装的有害杂质。为了提高漆膜的防腐性能,还要对被涂物进行磷化、钝化或阳极氧化处理等。被涂物经过上述处理后,会附着处理液,需要用充足的水流冲洗。在对其浸泡和清洗过程中,产生了大量含有害化学物质和重金属离子的工业废水。

在电泳涂装时,被涂物需要用大量的水冲洗,才能除掉附着在被涂物上的浮漆、沉渣和电泳漆液。在此过程产生的废水中含有酸、碱、有机溶剂、金属盐类、有机树脂、颜料、化学填料等有害化学物质。

3.2 汽车涂装废水的特点

(1) 废水种类多、成分复杂

汽车涂装线排放的废水种类很多,每一种废水水质(成分、浓度)因使用的材料而异,仅脱脂液就有多种配方,涂料(任何一种涂料均由树脂、颜料、溶剂、添加剂等组成)种类更多。

(2) 排放无规律

除部分水洗车连续溢流排放外,涂装线废水或废液多为间歇式集中排放。

(3) 水量、水质变化大

由于各种废水成分、浓度各异,且排放无规律,造成汽车涂装线排水水量、水质变化很大,一般无规律可循^[2]。

4 汽车涂装废水处理技术

目前对汽车涂装废水的处理技术主要有物化法和物化-生物法。

4.1 物化法

4.1.1 混凝沉淀法

混凝沉淀是目前应用广泛的一种物化技术,通过投加絮凝剂使污染物絮凝沉淀,然后经斜板沉淀池装置等进行去除。它可有效地去除汽车涂装废水中的油、高分子树脂、颜料和钛白粉等。

其基本原理是:金属盐类(如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 等)或金属盐类的聚合物(如 PAC、PFS 等)投入水中后,可形成带正电荷基团的絮状体,它们既可中和乳化油或高分子树脂的电位,完成脱稳过程;又可通过吸附架桥作用吸附水中脱稳的乳化油、高分子树脂、

颜料、钛白粉等。吴菊珍等对脱脂废水预先采用加热破乳或酸化破乳后,再采用混凝、絮凝、沉淀、气浮等工艺,使混合后的磷化废水得到深度处理,从而进行回收利用或排放。适宜的化学药剂以及无机混凝剂与高分子絮凝剂的有机结合,明显降低了涂装废水中的 COD_{Cr} 、油、SS 含量,试验表明 COD_{Cr} 可从 $900\text{mg/L} - 2200\text{mg/L}$ 降至 50mg/L 以下,油含量从 $300\text{mg/L} - 800\text{mg/L}$ 降至 5mg/L 以下,SS 降低至 45mg/L 。各项指标均可达到污水综合排放国家标准(GB8978-1996)的二级排放标准^[3]。

阴离子表面活性剂亦可通过混凝处理得以部分去除,但非离子表面活性剂及溶剂、各种助剂等则难以通过混凝处理去除,由它们形成的 COD 需通过生化处理或吸附作用来去除^[4]。目前大量实际应用中将其作为预处理工序。

4.1.2 絮凝气浮法

絮凝气浮法是在涂装废水中加入有机高分子絮凝剂,使其中油污、乳化剂、悬浮物及重金属离子凝聚成块,进而利用气浮装置对其进行净化治理。加压絮凝-气浮处理流程如图 1^[5]。

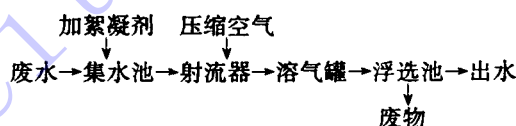


图 1 加压絮凝-气浮处理法流程

4.1.3 超滤膜法(UF)

超滤膜法治理是目前电泳生产线废水治理回收利用效率高、治理效果良好的方法之一,它既能稳定电泳槽液,又能减少电泳废液的排放浓度。

超滤的原理为:在静压差推动力的作用下,原料液中的溶剂和小的溶质粒子($d:0.005\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$)从高压料液侧透过具有选择透过性的高分子功能超滤膜到低压侧的滤液。而大分子($M > 500$)及微粒被筛分,料液逐渐被浓缩而后以浓缩液排出。

涂漆废水用超滤法处理后,可将涂料回收利用,膜透过液可返回再作喷淋水使用。为了避免清洗水中的盐分或其它杂质浓度升高,滤液必须有一部分得到更新。

目前,国外汽车制造厂大都使用超滤膜法处理电泳涂漆废水,所用超滤组件大都是醋酸纤维素管



式组件,膜寿命可超过两年。对任何电泳涂装废水,都必须采用 50 μm 的过滤器进行过滤^[5]。

4.1.4 高压脉冲电凝法

高压脉冲电凝法突破传统的低电压、大电流之电解法,而采用高电压小电流。该方法利用电化学原理,借助外加高电压作用产生电化学反应,把电能转化为化学能,经单一电凝设备即可对废水中的有机或无机物进行氧化还原反应,进而凝聚、浮除,将污染物从水体中分离,有效地去除表面前处理、涂装以及电镀综合废水中的 Cr^{6+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 CN^- 、油、磷酸盐以及 COD、SS 与色度。

赵济强用该法治理电镀含铬废水及多镀种综合废水,电凝 20min - 30min 后与国家排放标准相比,有害物质含量远远低于有关排放浓度的规定,按电凝时间 30 min,处理成本合计:0.318 元/t 废水(按南京工业用电计算),仅为化学法与其他处理方法的 1/4 - 1/15^[6]。

4.2 物化 - 生化法

物化法虽然操作方便,广泛应用于汽车涂装废水处理中,但也存在出水不能稳定达标、运行费用高等问题。随着排放标准的提高,物化-生化法将取代纯物化法而成为今后汽车涂装废水处理的主要方法。目前生化法工序主要是先对废水进行水解酸化以提高可生化性,再用生物法(主要是 SBR)处理,物化法作为生化法的预处理工序。

SBR 工艺是传统活性污泥法的发展,由于可省去独立的二次沉淀系统,布置紧凑、基建和运行费用低、处理效果好,尤其是其优异的脱氮除磷功能,在城市污水和各种工业废水的处理方面得到越来越广泛的应用^[7]。

目前以物化法作为涂装废水的预处理,再用 SBR 法处理的工艺受到重视。

考虑到涂装废水一般含有大量可溶性高分子难降解有机物,其 B/C 比较低,可生化性差。因此,常常在 SBR 工艺前先进行兼氧水解酸化,使部分长链高分子物质断链成简单低分子有机物,以提高其可生化性。

合昌公司汽车涂装废水包括前处理及电泳底漆生产废水、面漆生产废水以及各工艺定期倒槽排出的浓废液。主要污染物质有:悬浮物、有机物、无机

盐类、油类等。该废水中主要污染因子的含量为: PO_4^{3-} 约 20mg/L - 100mg/L, COD_{Cr} 为 500mg/L - 2000mg/L, BOD_5 为 100mg/L - 600mg/L。其处理工艺流程如图 2。

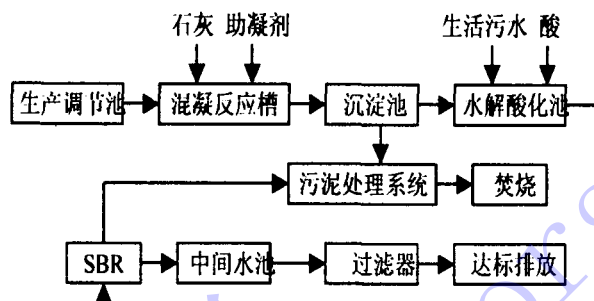


图 2 合昌公司涂装废水处理工艺流程

涂装废水进入生产废水调节池,并在调节池内调节水质、水量。调节后的废水经一级提升泵提升进入混凝反应槽在混凝反应槽中与由计量泵投入的熟石灰、PAM 反应,使废水中的 PO_4^{3-} 生成沉淀与其它悬浮物一起形成较大颗粒的矾花,然后经沉淀池将悬浮絮状体去除。为提高可生化性,经沉淀后的废水与生活污水一起进入水解酸化池,经充分搅拌均匀混合后,在水解微生物作用下,废水中不溶性有机物降解为可溶性有机物,苯环被打破,形成环状小分子,并进一步降解为小分子有机物。水解后的废水按序进入 SBR 池,在 SBR 池内交替进行进水、反应、沉淀、排水等工序后,废水中的有机物得以降解。

实际运行表明,该工艺对涂装废水的污染物质有很好的去除效果,特别是对 PO_4^{3-} 、 COD_{Cr} 的去除率达到 95% 以上,满足 GB8978 - 1996《污水综合排放标准》一级标准,达到处理要求^[8]。

跃进汽车集团依维柯汽车厂涂装废水最大排水量近 1000 m^3/d ,而且水质水量波动较大,可生化性较差。该厂对涂装废水分成两大系统进行处理,工艺流程见图 3。

首先将前处理浓脱脂清洗液与磷化清洗液混合,调节 pH 大于 10.5,投加 NaOH、 CaCl_2 混凝,使 PO_4^{3-} 、部分金属离子形成沉淀,进气浮设备进行分离。在调节池 3 中与涂装清洗溢流水混合,在反应池 4 中投加 CaCl_2 、NaOH、PAM 等进行混凝气浮分离。其次对含有大量的悬浮颗粒和有机物的电泳废



水预处理,投加 NaOH 、 FeSO_4 混凝,经斜板沉淀分离。由于该股废水可生化性差,在好氧生物处理前先进行水解酸化,同时引入食堂废水和尿素提高可生化性。在好氧生物处理工艺采用 SBR 法,集进水、充氧曝气、沉淀、排水于一体,电动阀程控,滗水器定时定量排水,管理简单,耐负荷冲击,可维持池内优势菌种的浓度,处理稳定、效果好^[9]。

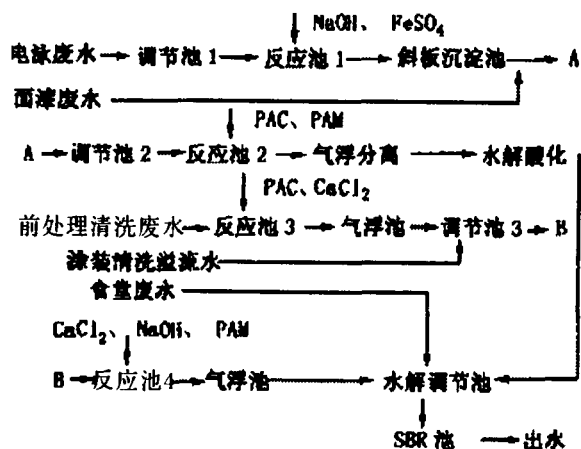


图3 依维柯汽车厂涂装废水处理工艺流程图

4 结语

汽车涂装废水种类较多,水质较为复杂且波动大,因此处理难度较大。目前物化—生化的方法得到重视,SBR法因其自身优势,成为生物处理的一种重要方法。

针对涂装废水的特点,今后在设计处理工艺时

应注意:应重视对水量、水质均衡和分质预处理,防止造成系统运行不稳定;注意提高废水的可生化性;因含磷废水与其它废水混合后一般难以有效去除,故含磷废水可考虑单独预处理。

从清洁生产角度出发,应改进生产工艺,强化管理,以减少污染物排放。

废水处理设备的防腐是一个很重要的问题,要从源头抓起,在设备制造时要选择好材料和制作工艺^[4]。

参 考 文 献

- [1] 王士昭. 汽车涂装废水处理工艺分析[J]. 轻型汽车技术,2003(10):86~89.
- [2] 王锡春,姜英涛,涂装技术[M]. 北京:化学工业出版社,1986.
- [3] 吴菊珍,王从玲. 磷化涂装废水的工艺研究[J]. 环境工程,2005(23):23~26.
- [4] 刘绍根. 汽车涂装废水处理技术[J]. 工业用水与废水,2001(32):11~13.
- [5] 徐祖民. 电泳涂装废水治理及良性循环技术[J]. 聊城师院学报(自然科学版),2002(15):52~54.
- [6] 赵济强. 高压脉冲电凝系统治理电镀涂装废水[J]. 材料保护,2003(36):51~53.
- [7] 刘敏,梅克力,周齐. SBR工艺处理涂装废水[J]. 材料保护,2000(33):32~34.
- [8] 马风雪. 合昌公司涂装废水处理工艺简介[J]. 昌河科技,2001(3):60~64.
- [9] 张宁远. 汽车涂装废水的处理[J]. 污染防治技术,2003(16):92~94.

The Treatment Technology of the Coating Wastewater of the Automobile

Zeng Rui Du Maoping Ren Hua

(Department of chemistry engineering, Northwestern polytechnical university, Xi'an, 710072)

Abstract The coating wastewater of the automobile is mainly composed of degreased wastewater, phosphoric wastewater, electrophoresis wastewater and spray painting wastewater. The compositions of pollutions are complicated, the waste concentration is high and the wastewater flux is erratically in coating wastewater, so it is difficult to treat it.

The treatment technology of the coating wastewater of the automobile is introduced and the trend of treatment methods are predict in the paper.

Key words coating wastewater; physical chemistry; biochemistry; SBR