

# 一种电泳漆废液预处理技术探讨

朱海杰, 王振宇, 高东东, 彭帅帅, 王 臣

安徽浩悦环境科技有限责任公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年5月23日; 录用日期: 2022年6月23日; 发布日期: 2022年7月4日

## 摘 要

电泳漆废液是在工程机械产品如汽车、家电等表面制造过程中所产生的工业废液, 具有浓度高、可生化性差、成分复杂等特点。本文通过添加酸液, 使废液中的有机物形成絮凝体, 并采用气浮装置将絮凝体分离, 分离后液相采用多级反应(芬顿催化氧化、酸碱中和、絮凝沉淀)的工艺来实现废液的预处理。

## 关键词

电泳漆废液, 酸化 - 絮凝, 气浮, 催化氧化

# Discussion on a Technology for Treating Electrophoresis Paint Waste Liquid

Haijie Zhu, Zhenyu Wang, Dongdong Gao, Shuaishuai Peng, Chen Wang

Anhui Haoyue Environmental Technology Co. Ltd., Hefei Anhui

Received: May 23<sup>rd</sup>, 2022; accepted: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2022; published: Jul. 4<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

Electrophoretic paint waste liquid is the industrial waste liquid produced in the surface manufacturing process of construction machinery products such as automobiles and household appliances. It has the characteristics of high concentration, poor biodegradability and complex composition. In this paper, by adding acid liquid, the organic matter in the waste liquid forms flocs to achieve the effect of breaking the complex, and the flocs are separated by air floatation device. After separation, the waste liquid is treated safely by multistage reaction (Fenton Catalytic oxidation, acid-base neutralization, flocculation precipitation).

## Keywords

Waste Liquid of Electrophoretic Paint, Acidification-Flocculation, Gas Floating, Catalytic Oxidation



## 1. 引言

随着工业的快速发展,汽车、家电等制造业近几年来发展迅速,新能源汽车也引来各大物联网公司的关注和投入。涂装在家电、汽车制造过程中更是不可或缺的关键步骤,一是可以使产品拥有防锈防腐功能,二来也可以使产品更加美观。而汽车车身内外表面的涂装是整车厂生产汽车的四大工序过程中产生和排放废水最多的环节[1],涂装过程中会产生大量的电泳漆废液[2],电泳漆废液中含有树脂、表面活性剂、重金属离子、颜料等污染物,目前汽车涂底漆约90%以上都采用阴极电泳涂装法[3][4]。电泳废液和喷漆废液的成分复杂、浓度高、可生化性差给电泳漆废液处理带来了挑战[5][6][7][8]。直接排放或者处理不达标后排入到水体中,将会给水体生态环境带来严重的破坏。

目前对电泳漆废液处理主要采用的处理方法为物化法、生物法、物化-生物法、电解以及高级氧化技术等。电泳漆废液须经过处理至水质达到污水综合排放一级标准(GB 8978-1996)和城市污水再生利用杂用水水质标准(GB/T 18920-2002)后,才能进行排放或者回用[9],国外工业发展较我们国家早,因此在电泳漆废液的处理研究较早,针对高浓度有机物废液治理已经有一套成熟的处理体系,如湿式氧化、膜分离、电渗析、电解、高级氧化技术等[10][11][12],国内外汽车生产废水的处理主要采用分质预处理再进行后续物化-生化处理的方式[13][14][15]。

单纯物化法、化学氧化法、电化学法、生化法、膜过滤法、MBR生物膜反应器法等是目前常用的处理方法。纵观这些方法,有的工艺设备简单但是处理不够彻底,且运行费用高;有的工艺复杂,但是具有操作复杂、管理要求高、一次性投资大。不同的整车厂根据企业自身情况及排放要求,各种方法均有广泛的实际应用。传统工艺多采用物化+生化处理的方法治理汽车涂装废水,也有采用盐析、气浮、离子交换、反渗透、电絮凝等方法,目前国内外已探索出一些治理方法,如真空蒸馏低压湿式催化氧化等,这些方法都获得了一定的效果,但是有些方法处理效果不理想,或者存在成本太高等问题,因此涂装废水的治理问题目前仍是行业内的难题。

本文采用多种方法联用来处理高浓度有机物的电泳漆废液,废液中还有较高浓度的油、高分子树脂、颜料、钛白粉等表面活性剂、溶剂及各种助剂,以胶体的形式稳定地分散在水溶液中。通过添加化学试剂、絮凝剂破坏胶体形成的稳定结构,滤液进一步处置,最后经单效蒸发器脱盐处理后再采用活性污泥处理,实现了电泳漆废液的无害化处理。

## 2. 概述

### 2.1. 电泳漆废液水质指标

某汽车厂产生的电泳漆废液水质指标如下表1所示。

Table 1. Water quality index of electrophoretic paint waste liquid

表 1. 电泳漆废液水质指标

| 项目   | pH  | COD <sub>Cr</sub> /mg/L | TDS/mg/L | 氨氮/mg/L | 总磷/mg/L | 锌/mg/L |
|------|-----|-------------------------|----------|---------|---------|--------|
| 涂装废液 | 7.0 | 414,000                 | 920      | 570     | 680     | 300    |

## 2.2. 工艺流程

电泳漆废液首先经酸化、絮凝、固液分离后，滤渣交由具备危废资质企业进行安全处置，滤液经催化氧化、中和反应、混凝沉淀工艺处理后，出水 COD 指标含量小于 2500 mg/L，出水经蒸发脱盐、生化处理后达标排放。酸化可以破坏电泳漆内部结构，使油漆与水分离开，再加絮凝剂使其絮凝沉淀。滤液经过高级氧化技术，在水中产生强氧化性的羟基自由基，降解废水中的大分子难降解有机物。具体工艺流程见图 1。

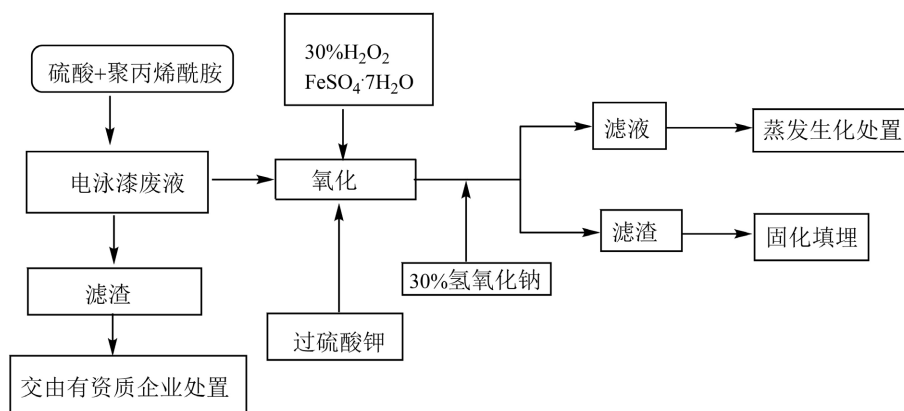


Figure 1. Process flow chart of electrophoretic paint waste liquid treatment  
图 1. 电泳漆废液处理工艺流程图

## 3. 实验部分

### 3.1. 主要实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示：

Table 2. The main equipment and instruments of the experiment  
表 2. 实验的主要设备和仪器

| 设备仪器名称  | 规格      | 生产厂家           |
|---------|---------|----------------|
| 电子天平    | FA2104A | 北京普析通用仪器有限责任公司 |
| 磁力恒温搅拌器 | 90-4    | 上海精密科学仪器有限公司   |
| pH 计    | PHS-3C  | 厂家上海精密科学仪器有限公司 |

### 3.2. 主要实验试剂

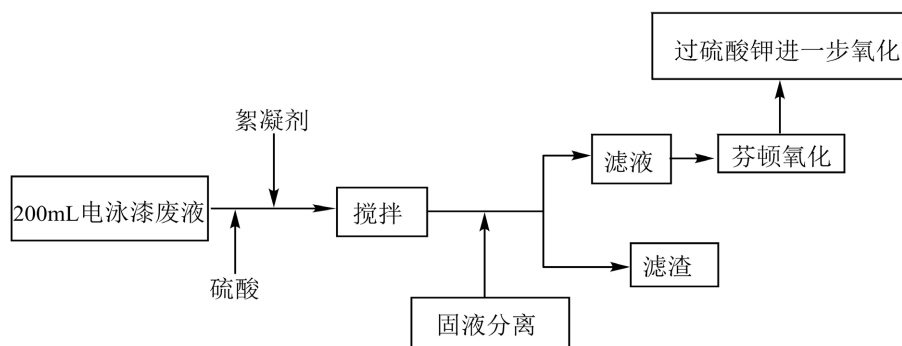
实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示。

### 3.3. 实验步骤

取 200 mL 电泳漆废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，加入硫酸调节体系 pH 至酸性，搅拌反应一段时间后，加入絮凝剂，经气浮装置实现固液分离。滤液加入双氧水和硫酸亚铁，反应后加入过硫酸钾进一步氧化反应，最后添加消石灰调节 pH 至碱性，反应体系静置后过滤，滤渣及滤液取样检测，滤液经蒸发脱盐后进行生化处理，滤渣交由有危险废物资质企业处理。实验步骤详见图 2。

**Table 3.** The main reagent of the experiment**表 3.** 实验的主要实验试剂

| 原材料及试剂  | 分子式                                                                                   | 规格     | 来源   |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| 氢氧化钠    | NaOH                                                                                  | 500 g  | 国药集团 |
| 硫酸      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                        | 500 mL | 国药集团 |
| 七水合硫酸亚铁 | FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                                  | 500 g  | 国药集团 |
| 双氧水     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                         | 500 mL | 国药集团 |
| 聚丙烯酰胺   | PAM                                                                                   | 500 g  | 国药集团 |
| 聚合氯化铝   | PAC                                                                                   | 500 g  | 国药集团 |
| 聚合硫酸铁   | [Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>n</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3-n/2</sub> ] <sub>m</sub> | 500 g  | 国药集团 |
| 高锰酸钾    | KMnO <sub>4</sub>                                                                     | 500 g  | 国药集团 |
| 过硫酸钾    | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                                          | 500 g  | 国药集团 |

**Figure 2.** Experimental steps for the treatment of electrophoretic paint waste liquid**图 2.** 电泳漆废液处理实验步骤

## 4. 结果与讨论

本实验通过单因素实验分别对絮凝剂，氧化剂进行探讨，利用单因素法寻找最优的实验条件。

### 4.1. 絮凝剂的选择

分别取 200 mL 电泳漆废液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，滴加硫酸调节体系 pH 至 2.0~3.0，搅拌反应一段时间后，分别加入 1% 的聚丙烯酰胺、1% 聚合氯化铝、1% 的聚合硫酸铁，反应 1 h 后过滤检测。1% 聚合氯化铝、1% 的聚合硫酸铁过滤后滤渣未形成絮凝状，COD 含量无明显降低。加入 1% 的聚丙烯酰胺，电泳漆废液形成絮状残渣，过滤后滤液澄清。故采用酸化 - 絮凝有很好的处置效果，处置后滤液 COD 含量为 30,000 mg/L，COD 降解率可达 92.8%。

电泳漆废液所含的乳液、色浆等电泳漆和填料悬浮于水中，与水形成呈现沉降稳定性和聚合稳定性溶胶状态的胶体微粒，无法利用自然重力沉淀的方法除去，需要添加药剂破坏胶体的稳定性，使脱稳后的小胶体微粒凝集，并絮凝成较大的颗粒而沉淀。

### 4.2. 氧化剂的选择

分别取 200 mL 上述酸化 - 絮凝后的滤液置于 500 mL 的烧杯中，打开磁力恒温搅拌器，分别加入七水合硫酸亚铁 + 30% 双氧水、七水合硫酸亚铁 + 30% 双氧水 + 过硫酸钾、高锰酸钾、过硫酸钾。搅拌反应 90 min 后，滤液调节 pH 至 10.0，静置后过滤，检测滤液 COD 指标含量，结果如表 4。

**Table 4.** Selection of oxidant  
**表 4.** 氧化剂的选择

| 预处理后 COD 含量(mg/L) | 30,000     |                   |       |        |
|-------------------|------------|-------------------|-------|--------|
| 氧化剂               | 硫酸亚铁 + 双氧水 | 硫酸亚铁 + 双氧水 + 过硫酸钾 | 高锰酸钾  | 过硫酸钾   |
| 处理后 COD 含量(mg/L)  | 8500       | 2100              | 9200  | 16,000 |
| COD 降解率           | 71.7%      | 93%               | 69.3% | 46.7%  |

从上述数据可以看出芬顿氧化比高锰酸钾、过硫酸钾氧化效果好,采用类芬顿氧化,芬顿 + 过硫酸钾氧化效果最佳, COD 降至 2100 mg/L, COD 降解率高达 93%,因此氧化剂选择芬顿 + 过硫酸钾。

芬顿 + 过硫酸钾是一种基于硫酸根自由基的过硫酸盐氧化法,是一种新型的高级氧化技术。过硫酸盐溶于水后生成过硫酸根离子( $S_2O_8^{2-}$ )其本身就具有较强的氧化性,在活化之后-O-O-键断裂,可以生成氧化性更强的 $SO_4 \cdot^-$ , $SO_4 \cdot^-$ 是高活性的自由基。羟基自由基和硫酸根自由基协同作用具有氧化能力强,极强的标准电极电势,比羟基自由基氧化能力更高。pH 适应范围广,选择性更好。

### 4.3. 优化条件下电泳漆废液 COD 的去除率

根据此电泳漆废液的实验数据分析结合处理成本的实际,拟定酸化液选择硫酸,絮凝剂选择聚丙烯酰胺,可进行酸化 - 絮凝后,在酸性条件下选择两级氧化:硫酸亚铁 + 双氧水 + 过硫酸钾进行催化氧化,结果如表 5。在此条件下对电泳漆废液进行处理后, COD 综合降解率高达 99.5%,再经脱盐处理后进行生化处置,出水可达到污水综合排放(GB 8978-1996)中一级标准,实现了电泳漆废液的最终处置。

**Table 5.** COD removal rate under optimized conditions  
**表 5.** 优化条件下 COD 的去除率

|                  |                   |
|------------------|-------------------|
| 处理前 COD 含量(mg/L) | 414,000           |
| 酸化 - 絮凝          | 硫酸废液 + 聚丙烯酰胺      |
| 滤液 COD 含量(mg/L)  | 30,000            |
| 氧化剂              | 硫酸亚铁 + 双氧水 + 过硫酸钾 |
| 处理后 COD 含量(mg/L) | 2100              |
| COD 去除率          | 99.5%             |

## 5. 结论

1) 电泳漆废液水质复杂,直接排放对环境危害较大,实验结果证明,通过酸化 - 絮凝预处理后,滤液经两级氧化可安全有效地处置电泳漆废液,处理后废液中 COD 综合去除效率达到 99%以上,即废液中 COD 含量降至 2100 mg/L。

2) 该技术可作为电泳漆废液预处理或深度处理工艺,能够快速彻底去除废水中复杂有机物,能够满足不同水量和水质的要求,成本低廉、设备操作简便。

3) 依据其中所含污染物性质的不同进行分质物化预处理,可有效减轻后续处理单元的负荷。实现了该废液的高效处理,为汽车、家电等制造业行业健康发展提供保障。

## 参考文献

- [1] 蔡莹,高亮. 典型汽车涂装废水处理工艺[J]. 净水术, 2004(6): 41-44.

- [2] 任艳平, 何宗健, 彭希琬, 等. 国内汽车涂装废水处理技术[J]. 江西化工, 2005(2): 38-40.
- [3] 张国亮, 谭永文, 程义方. 膜技术在水资源开发利用中的应用[J]. 中国环保产业, 2001(2): 66-69.
- [4] 刘雅巍, 张青春, 池勇志. 处理难生物降解有机物的厌氧颗粒污泥形成的技术进展[J]. 天津城市建设学院学报, 2004, 10(4): 263-265.
- [5] 张宁远. 汽车涂装电泳、面漆废水的生化处理研究[J]. 轻型汽车技术, 2004(6): 26-29.
- [6] 刘绍根, 黄显怀. 物化-生化法处理汽车生产废水[J]. 给水排水, 2001, 27(12): 53-56.
- [7] 蔡开建, 陈文峰, 陈斌. 汽车厂涂装喷漆循环水处理技术的应用现状及发展趋势[J]. 工业水处理, 2010, 30(3): 4-8.
- [8] 刘启东. 汽车涂装废水处理系统的优化[J]. 环境工程, 2005, 23(1): 23-24.
- [9] 刘颖. 山东某汽车涂装废水治理工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2012: 23-24.
- [10] 张一鸣. 芬顿工艺的影响因素及其在难降解工业废水处理中的应用[J]. 资源节约与环保, 2015(11): 39-40.
- [11] 薛懂, 李长波, 张洪林. 絮凝-Fenton 试剂氧化处理印染废[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3601-3606.
- [12] 单宁, 汤梅洁. 芬顿法深度处理印染废水[J]. 浙江化工, 2015, 46(2): 47-49.
- [13] 韦东, 沈致和. 汽车涂装废水处理工程实践[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(2): 72-75.
- [14] 杨德敏, 夏宏, 程方平, 等. 预处理/气浮/水解酸化/接触氧化处理汽车生产废水[J]. 中国给水排水, 2013, 29(8): 74-76.
- [15] 杨德敏, 夏宏, 程方平, 等. 汽车发动机车间生产废水处理工程实践[J]. 工业水处理, 2014, 31(1): 74-76.