

涂装磷化废液的减量化处理

王琦¹, 赵海宇², 魏龙¹, 马启航², 任博华²

(1.北京硕泰汇丰科技有限公司,北京 100070;2.北京奔驰汽车有限公司,北京 100176)

摘要: 主要介绍了涂装磷化废液减量化处理的研究进展,讨论了常规处理和新型处理工艺、新型功能性药剂的开发,从功能药剂的选择、反应条件的优化、污泥沉淀状态、出水洁净程度,尤其是除镍效果、除磷效果、污泥产量等方面进行分析比较。从实际运行来看,在选定的投加量和 pH 条件下,总磷、总镍等污染指标的去除均有良好效果,废液缩减量大于 70%。

关键词: 磷化废液; 涂装废水; 化学除磷; 除镍

中图分类号:TQ639 文献标志码:B 文章编号:1007-9548(2024)09-0053-03

Application Practice of Reducing Phosphating Waste Liquid Treatment

WANG Qi¹, ZHAO Hai-yu², WEI Long¹, MA Qi-hang², REN Bo-hua²

(1.Beijing Suretechn Co., Ltd., Beijing 100070, China; 2.Beijing Benz Automobile Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: The article mainly introduces the research progress of reducing the treatment of phosphating waste paint, discusses the development of conventional and new treatment processes, as well as the development of new functional agents. The analysis and comparison are conducted from aspects such as the selection of functional agents, optimization of reaction conditions, sludge sedimentation status, water cleanliness level, especially nickel removal efficiency, phosphorus removal efficiency, and sludge yield. From practical operation perspective, under the selected dosage and pH conditions, good effects are achieved in removing pollution indicators such as total phosphorus and total nickel with a reduction rate of waste liquid exceeding 70%.

Key words: phosphating waste liquid; coating wastewater; chemical phosphorus removal; nickel removal

0 引言

磷化是涂装前处理工艺的关键工序之一,在汽车车身涂装处理工序中,电泳涂漆的底层处理应用最广泛的是磷化膜^[1],但同时存在的问题是生产过程中会在磷化液里出现富集磷的废渣。这些过多的磷化沉渣不单会影响正常磷化液的使用,给其带来污染,缩短其使用寿命,同时还会附着在车身上,影响其整体的磷化膜,造成不美观,甚至给车身的整个涂装过程及质量带来较大影响,所以需要将磷化的废渣及时从磷化液中去除。清除磷化渣的过程中会产生一定量的磷化废液,

其中磷酸盐、镍、锌含量都远高于磷化漂洗水,直排磷化废水对系统运行稳定性影响很大^[2]。而且其中的重金属离子镍是 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中第一类禁止随意排放的污染物,所以对镍的排放要求较高,若按危废转移,费用又十分高昂。因此,探索高浓度含镍磷化废水处理方案可以有效提高现有喷漆污水处理站运行稳定性,降低综合处理成本,具有很高的应用价值。

1 源项分析

所选废液为北京某汽车厂涂装车间磷化除渣废水,该高浓废水来源于磷化除渣,含有大量的磷酸盐、镍、锌等,酸性较强,COD、氨氮等指标也都远高于磷化漂洗水,pH=3.43,总磷=13 060 mg/L,总镍=937 mg/L,COD=1 540 mg/L。在治理过程中需重点关注总磷和总镍,采用的工艺为化学氧化分离,通过投加一定量的化

收稿日期:2023-07-03

作者简介:王琦(1982—),男,硕士,高级工程师,主要从事工业废水废液处理技术、水处理功能性药剂的开发与应用工作。
E-mail:wangqi2050@126.com.cn。

学药剂,将主要污染物分解、混凝、沉淀至污泥,清水进行过滤处理后再排入喷漆污水站进行进一步处理。

1.1 小样试验验证

通过烧杯试验逐项验证前述工艺对该高浓废水的净化处理效果,分别以 200 mL、500 mL、1 000 mL 水样进行试验,检测 pH、总磷、总镍、COD 4 项水质指标,以市政纳管标准为限,验证核算各种药剂的投加量和反应时间。

根据小样试验情况,通过放大试验逐项验证前述工艺对该高浓废水的净化处理效果,分别以 20 L、100 L 水样进行试验,检测 pH、总磷、总镍、COD 4 项水质指标,以市政纳管标准为限,验证核算前述药剂的投加量、反应时间,并对药剂投加方式、反应设备要求、泥水分离设备要求、操作安全防护要求等进行论证总结,为后续工业试验做详细准备。

1.2 功能性药剂的选择

现在对于既含磷又含镍的废水的处理方法主要有以下几种:化学沉淀法、吸附法、离子交换法和生物处理法等^[3-4]。混凝破乳药剂选用的是复合铁盐,在酸性条件下,其高电解质的特性对氨络合物具有较好的破除作用,加之其电中和桥架作用使得 COD 得以混凝降低。废水中的 PO_4^{3-} 去除方法,是和钙盐金属离子形成难溶性的沉淀物质^[5-6],即 $5\text{Ca}^{2+}+3\text{HPO}_4^{2-}+4\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3(\text{羟基磷灰石})\downarrow+3\text{H}_2\text{O}$,然后通过泥水分离去除。除镍锌的药剂选用的是重金属螯合剂,在碱性条件下,重金属螯合剂中二硫代羧基的硫功能团,具有较好的捕捉金属阳离子的能力,生成不溶性螯合盐^[7],使得镍锌离子得以降低,可以起到很好的净化金属离子的作用。磷酸盐的去除首选氯化钙,COD 的去除首选铁盐混凝剂,总镍的去除首选重金属螯合剂,酸碱调节分别使用液碱和硫酸。

1.3 重金属螯合剂投加量对 Ni^{2+} 处理效果的影响

条件试验所用磷化废液中 Ni^{2+} 浓度为 900 mg/L,加入定量氯化钙和复合铁盐并用液碱调节 pH 为 11.0,经检测此时 Ni^{2+} 浓度可降至 5 mg/L,再投加适当剂量的重金属螯合剂 DTC-M,搅拌反应 10 min,然后投加适量的聚丙烯酰胺溶液进行絮凝辅助沉淀,DTC-M 投加量依次为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 倍化学计量比(DTC-M: Ni^{2+})。重金属 Ni^{2+} 的残留量随着螯合剂 DTC-M 投加量的增加而显著降低,在本试验选用的浓度范围内,在最小投加量时 Ni^{2+} 的残留浓度为 0.58 mg/L,当螯合剂 DTC-M 的投加量是废液 Ni^{2+} 含量的 2.0 倍时,测得滤出液中 Ni^{2+} 浓度为 0.42 mg/L,当螯合剂 DTC-M 的投加量是废液 Ni^{2+} 含量的 2.5 倍时,测得滤出液中 Ni^{2+} 的浓度为 0.25 mg/L。

1.4 反应体系 pH 对处理效果的影响

以蒸馏水为空白,加入定量氯化钙和复合铁盐反应 10 min 后,试验组投加 3.0 倍 Ni^{2+} 化学计量的 DTC-M,将反应容器中液体的 pH 分别调到 5、7、9、10、11 和 12,搅拌反应 10 min 后,均投加适量的聚丙烯酰胺溶液进行絮凝辅助沉淀。观察不同 pH 是否对螯合剂 DTC-M 去除镍离子有影响,试验结果见图 1。

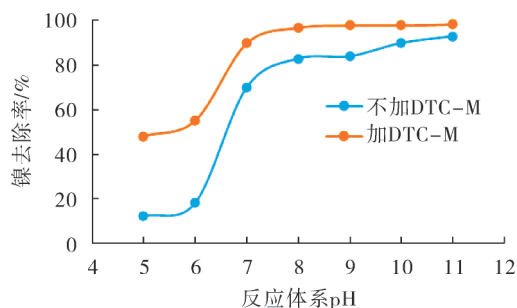


图 1 pH 对去除效果的影响

由图 1 可知,氢氧化钠对重金属螯合剂络合镍离子有较大影响,加入适量的重金属螯合剂后,当 $\text{pH} > 9$ 时,随着溶液 pH 的不断上调,对镍离子的去除率也逐渐提高,当 pH 提高到 10 以上时,出水就可达到 GB 8978—1996 对镍离子排放标准要求。究其原因 DTC 基团与镍离子的键结合力更强,所产生的结合物的溶解度更低^[8]。

1.5 反应时间对处理效果的影响

加入定量氯化钙和复合铁盐并用液碱调节 pH 为 11.0,投加 3 倍剂量的重金属螯合剂 DTC-M,分别搅拌反应 1 min、2 min、5 min、8 min、12 min、15 min、20 min,然后投加适量聚丙烯酰胺溶液进行絮凝辅助沉降^[9-10],研究反应时间对 DTC-M 螯合去除 Ni^{2+} 效果的影响,试验结果见图 2。

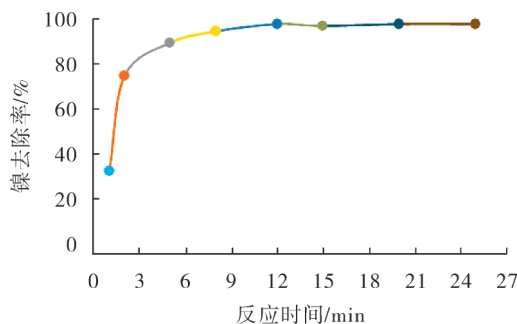


图 2 反应时间对去除效果的影响

由图 2 可知,在同样的试验条件下,反应起始的 5 min 内,滤出液中重金属镍离子的残留量也快速下降,检测 Ni^{2+} 的浓度为 0.53 mg/L;当反应进行到 12 min 以

后,净化水 Ni²⁺的含量仅有 0.16 mg/L,完全达到了 GB 8978—1996 中的排放标准要求,镍离子的去除率接近 100%,且随着时间的增加,镍离子的含量没有明显变化。在工程实践中,考虑到计量加药泵需要一定的投药时间,反应槽内的搅拌混合均匀也需要时间,可以把各种药剂的反应时间都做相应的加长。有条件的企业在预算允许的情况下,还可以将设备系统做成高级的自动化连锁控制,将加药泵、水泵、液位、仪表等通过程序连锁起来,由 PLC 进行自动化运行控制,这样可以减

少时间和流量的误差,提高运行稳定性。

2 处理流程

根据前述源项分析和试验情况,从加药装置要求、反应设备要求、电气控制要求、泥水分离设备要求、操作安全防护要求、场地条件要求等进行总结。包括但不限于工艺原理、工艺流程、设备清单、药剂清单、电气要求、投资费用、运行成本、施工组织方案、考核验证标准等,编制了一套切实可行的工业实现方案,所选处理工艺流程示意图见图 3。

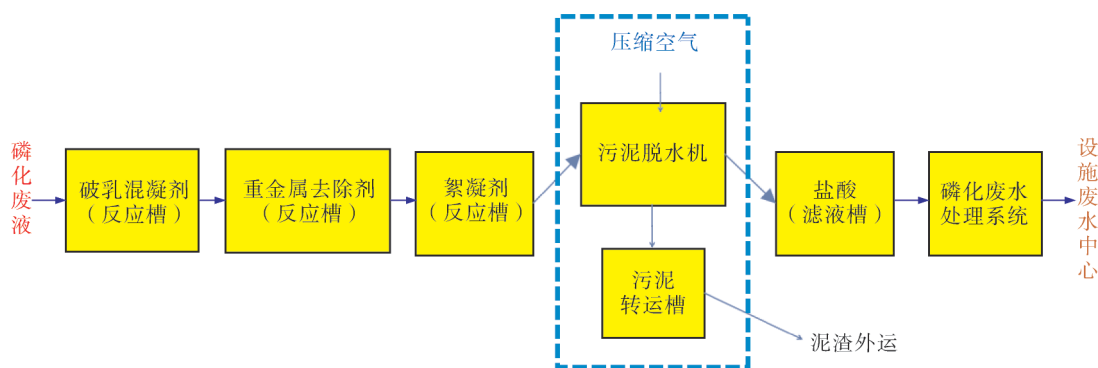


图 3 处理工艺流程示意

工艺选用序批式处理方式,材料准备包括但不限于临时设备、临时措施、电气装置、药剂药品、防护物资等,文件准备包括但不限于化学物料的 SDS 说明书、工艺流程图、设备布局图、操作规程、培训记录表、物料用量记录表、水质化验记录表、安全防护应急预案等。

3 效果和效益

3.1 水质净化效果良好

从实践结果看,所选工艺对该车间高浓度磷化废水净化效果良好,净化后的水质总磷含量<50 mg/L、总镍含量<0.5 mg/L、COD 指标<800 mg/L,优于车间正常排放的磷化漂洗水,对原有喷漆污水处理系统没有负荷冲击,随磷化漂洗水进一步处理后完全可以达到厂区污水站的接纳标准。板框压滤机脱水后的污泥产生量为原废液量的 15%,可经污泥干化设备进一步干化减量。净化前后水质数据见表 1。

表 1 净化前后水质数据 mg/L

项目	磷酸盐	总镍	COD
原水含量	13 000~15 000	850~950	1 300~1 600
第一轮取样	26.1	0.295	437
第二轮取样	23.8	0.226	428
第三轮取样	22.8	0.250	446
第四轮取样	22.9	0.316	435

3.2 装置处理能力满足要求

成套系统由反应槽、加药装置、泥水分离装置、测排装置、废气净化装置等组成。运行方式为批次处理,单批次处理废液量为 1 500 L,从提水投料开始至净化水测排全过程用时约 4 h。本车间高浓度磷化废水的产生量约为 200 L/d,故所选装置完全可以满足车间治理需求。

3.3 对喷漆污水站运行稳定性的影响

如前所述,所选工艺对本车间高浓度磷化废水净化效果良好,净化后的水质优于车间正常排放的磷化漂洗水(总磷含量<50 mg/L、总镍含量<0.5 mg/L、COD 指标<800 mg/L)。每周处理废液量为 1 000 L,而喷漆污水处理系统每周的漂洗废水量约为 400 m³,经过近 1 个月的工业测试,净化后再排入喷漆磷化废水处理系统比未净化时对原有喷漆污水处理系统的冲击大大降低,装置的投运对调高喷漆污水站运行稳定性有很大帮助。

4 结语

本项目选定的治理工艺和设备系统可以很好地解决高浓度磷化废水、废液的减量处理问题,工艺技术路线成熟可靠,设备装置简约实用,操作简便易行,运行工况安全性高,出水水质优良且稳定,净化后再排入喷漆磷化废水处理系统比未净化时对原(下转第 58 页)