

汽车涂装废水降低氨氮指标应用与研究

刘 飞, 朱 铁, 周江辉, 刘海洋, 李晓军

(一汽-大众汽车有限公司, 长春 130011)

摘要: 汽车涂装行业降低和减少过程 VOC、CO₂ 及废水的排放, 促进节能减排和降低水资源的消耗, 是汽车工艺向绿色涂装技术发展的重中之重。涂装生产废水排放, 水质水量波动大, 水质复杂, 特别是前处理钝化工艺废水、磷化工艺酸洗使用硝酸、车间生活污水都属于含氮有机物, 是影响废水氨氮指标控制的主要因素。本文通过对汽车涂装废水氨氮的来源和去除方法进行研究, 利用工厂现有污水处理设备降低氨氮指标, 对环境和水源指标控制起到了一定的积极作用。

关键词: 涂装废水; 氨氮; 氨氮去除

中图分类号: TQ639 文献标志码: B 文章编号: 1007-9548(2025)06-0008-04

Application and Research on Reducing Ammonia Nitrogen Index of Automobile Painting Wastewater

LIU Fei, ZHU Tie, ZHOU Jiang-hui, LIU Hai-yang, LI Xiao-jun

(FAW-Volkswagen Automobile Co., Ltd., Changchun 130011, China)

Abstract: The automotive coating industry is the most important task for the development of green coating technology to reduce and reduce the process VOC, CO₂ and wastewater emission, promote energy conservation and emission reduction and reduce the consumption of water resources. The discharge of the wastewater from coating production has large fluctuation in water quality and water quantity, and complex water quality, especially the wastewater from pretreatment passivation process, the acid pickling of nitric acid in phosphating process, and the domestic sewage of workshop all belong to nitrogenous organic matter, which are the main factors affecting the control of ammonia nitrogen index of wastewater. In this paper, the source of ammonia nitrogen in automobile coating wastewater, the removal method, and the use of the existing sewage treatment equipment in the factory to reduce the ammonia nitrogen index, which plays a positive role in controlling the indexes of environment and water source.

Key words: coating wastewater; ammonia nitrogen; ammonia nitrogen removal

0 引言

随着全球对环保的重视程度不断提高, 汽车涂装行业的绿色发展成为未来的主要趋势。汽车涂装的制造技术, 各厂商都在向“中国制造 2025”行动纲领中提及的“绿色制造”努力发展, 控制有机废气排放量、二氧化碳排放量、工业废水的排放量、各能耗的指标降低等, 最终达到汽车涂装制造业的“绿色制造”过程。中

国汽车涂装向绿色制造发展的主要控制目标见表 1 所列。

表 1 中国汽车涂装向绿色制造发展的主要控制目标

类型	控制目标		
	2020 年	2025 年	2030 年
VOC 排放量/(g·m ⁻²)	新能源≤20	新能源≤10	≤10
CO ₂ 排放量/(kg·台 ⁻¹)	新能源≤150	新能源≤130	≤100
水消耗量/(m ³ ·台 ⁻¹)	≤0.5	≤0.4	≤0.3
废水排放量/(m ³ ·台 ⁻¹)	≤0.16	≤0.1	接近 0 排放
总能耗/(kWh·台 ⁻¹)	≤600	≤430	≤430

收稿日期: 2024-02-20

作者简介: 刘飞(1973—), 男, 本科, 工程师, 主要从事汽车生产涂装工艺与过程质量控制工作。E-mail: liufeibox@163.com。

技术创新是推动汽车涂装行业绿色发展的关键因素,只有不断地研发和使用新型材料、新的工艺和新的设备,才可以有效降低使用能耗,增进环境保护,改善人机工程,最终实现生产效率的全面提高。

为了降低汽车涂装过程带来的能源浪费、环境污染等,还要不断提高原材料、能源、资源的利用率,提高生产效率,实现可持续发展,最终实现汽车涂装企业向“绿色制造”发展的目标,为“双碳”目标的实现而努力。

1 汽车涂装废水处理简介

汽车涂装生产过程是汽车制造的重要一环,主要生产工艺过程是将焊装白车身经过一些列的化学过程处理,在白车身骨架及板材内外表面,采用清洗、泳涂、喷涂等工艺过程,形成若干涂层和保护介质层,起到抗腐蚀、保护钢板、美化外观等作用。

涂装工艺主要包含前处理、电泳、PVC 密封、预喷涂、色漆喷涂、清漆喷涂、空腔灌蜡等工艺。各过程均产生液态、固态、气态污染物,随着现代涂装工艺的发展,PVC 废胶、面漆废漆均有新的固态回收方式,只有前处理电泳工艺过程废水的排放,还在使用传统的处理方式,成为涂装废水的主要来源。

汽车涂装生产过程会产生多种废水,主要有脱脂清洗废水、表调废水、磷化废水、电泳废水以及酸碱废水(包含钝化废水、酸洗换热器使用硝酸的清洗废水等)来源于前处理电泳工艺,还有车间使用的生活污水等,废水中污染物的种类繁多、成分复杂,生产车间间歇或连续排放,导致水质成分不均衡、污染物浓度过高和生化处理能力弱等问题。目前对涂装废水主要采用的处理方式物化法和生化法。

2 涂装废水的主要控制指标

汽车涂装生产过程产生的废水,主要指标分为三大类别:物理性指标类、化学性指标类和生物特性指标类,需要按照国家排放标准在处理合格后进行排放,主要处理来自车间的磷化废水、电泳废水、酸碱废水及生活废水。其主要处理工艺为“混凝沉淀+生化处理”,出水水质达到国家控标准(Ⅱ类三级)。主要控制指标有:酸碱度(pH)、COD(化学需氧量)、BOD(生化需氧量)、SS(悬浮物)、 NH_3 和 NH_4^+ (氨氮)、TP(总磷)、TOC(总有机碳)、石油类、重金属离子(Ni、Mn、Zn)等。以某涂装车间废水排放控制指标为例,三级排放标准为:pH 6~9, COD 400 mg/L, SS 320 mg/L, TP 6 mg/L, 氨氮 45 mg/L, 石油类 16 mg/L, 总镍 0.5 mg/L。

3 降低氨氮指标对环保的重要性

氨氮指标不单是涂装废水控制的重要参数,也是自然水源水质检测的重要监测指标,通常用于评估水体的污染程度。氨氮的存在对水质环境产生广泛而深

远的影响,为了保护生态水质和生态环境良好,要采取相关措施和方法,减少氨氮的排放和氨氮指标的控制。比如,在农业生产领域,对化肥的使用量和使用方式进行优化;在工业制造领域,严格执行污染物排放限制和标准,以及优良的管理体系实施;在城市生活管理中,加强城市污水的治理和处理等。相应措施能有效地减少水体中氨氮的含量,从而保护水质环境的健康和可持续发展。

3.1 氨氮的概念

氨氮是一种化合氮,在自然水体中以游离的状态存在,也叫做非离子氨(NH_3)或称离子铵(NH_4^+),这两种形式的氨氮比例取决于水质的 pH 和水体温度。氨氮主要来源于生活污水中含氮有机物的初始污染,如人类的粪便尿液等;也来源于工业生产废水污染,如焦化废水及合成氨化肥的生产废水等,这些含氮有机物在微生物作用下,能分解成亚硝酸盐,持续分解为硝酸盐,最终完成水质的自净化过程。

氨氮在水体中形成的游离氨具有刺激性气味,其在微生物细菌的作用下,一般可以转化为硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。

3.2 氨氮的危害

首先,高浓度的氨氮会导致水体富营养化。藻类的生长主要依靠氮元素和磷元素,低浓度的氨氮是适宜藻类生长的,氨氮在较高的浓度下,如氮含量超过 0.2 mg/L 时,对水生的藻类植物产生刺激,导致其疯狂繁殖,使水体出现富营养化。水体中的溶解氧含量逐渐降低,引起水生植物活性氧自由基的不断积累,抑制可溶性蛋白质的合成,使得生物呼吸受限而逐渐死亡。

其次,氨氮会破坏水体的自然平衡,从而导致生态破坏。对于水生的鱼虾、蟹类,会破坏其血液输氧能力而逐渐死亡,导致生态平衡被破坏,严重影响水体的生态平衡性。

第三,氨氮还会对人体健康带来潜在威胁。长期接触高浓度的氨氮可能会引起眼、鼻、喉等部位的刺激感、呼吸道疾病及消化系统不适等症状。此外,由于氨氮可以与自来水中的余氯反应生成致癌物质三氯甲烷,因此高浓度氨氮的水体也会对人类健康造成潜在威胁。水中的亚硝酸盐过高,饮用后会和蛋白质结合形成亚硝酸盐,其是一种强烈的致癌物质,长期饮用对身体极为不利。

最后,氨氮还会影响水体的色泽和臭味。高浓度的氨氮会使水体产生难闻的氨味,严重影响水体的风景和环境。

3.3 氨氮的去除方法

化工、冶炼、焦炼、化肥、皮革等行业的工业废水中

含有大量的氨氮成分,随着经济迅速发展,越来越多行业含氮废物任意排放,给环境造成了极大危害。因此,控制氨氮的排放量,增加对氨氮的人工去除和处理,采用先进环保的处理工艺,是减少氨氮对环境的影响、保护人类健康的最好办法。

常见的氨氮去除方法主要有物化法和生化法。

物化脱氮工艺主要有化学沉淀法和气脱法。

化学沉淀法也叫鸟粪石法,或称 MAP 沉淀法,主要是向含有氨氮的废水中投加氢氧化镁和磷酸或磷酸氢盐: $Mg^{2+}+NH_4+PO_4^{3-}+6H_2O=MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$,在碱性条件下容易形成沉淀,再将沉淀物去除,达到去除水体中氨氮的目的。

气脱法:通过调整 pH 至碱性,使废水中的氨离子向氨转化,使其主要以游离氨形态存在,再通过载气将游离氨从废水中带出,从而达到去除氨氮的目的。

生化脱氮工艺主要是废水的生物脱氮,一般有硝化反应和反硝化反应两个过程。

硝化反应:在有氧状态下,硝化细菌利用无机氮为氮源,将氨氮氧化转化为硝酸盐氮或亚硝酸盐氮。

反硝化反应:在厌氧或缺氧条件下,反硝化菌将亚硝酸盐氮、硝酸盐氮还原成气态氮(N_2)的过程。

4 涂装车间污水处理降低氨氮指标的应用

涂装车间在生产过程中会产生含有氨氮的废水,此类废水不经过污水处理直接排放会对环境造成极大污染。因此涂装车间需要采取有效的处理措施来降低污水中的氨氮指标,以符合环保要求。

标准的涂装污水降低氨氮指标应用方法有:

1)化学沉淀法。向污水中加入化学药剂,使氨氮与药剂发生化学反应,生产不溶于水的沉淀物,然后通过沉淀、过滤等方法将沉淀物去除,此方法适合处理高浓度氨氮的废水。

2)生化处理法。利用微生物细菌将氨氮转化为氮气或其他形态的氮,从而达到去除氨氮的目的。此方法适用于处理有机物的污水,优点是处理效果稳定,无二次污染。

3)混合处理法。将化学沉淀法和生化处理法结合使用,达到更好的处理氨氮效果。

以某汽车涂装车间污水站为例,为满足城市周边河流降低氨氮指标需要,要求工厂氨氮废水排放标准从设计能力 $<45\text{ mg/L}$ 的三级排放标准达到 $<15\text{ mg/L}$ 的一级排放标准。由于该车间现有污水处理设备和工艺不能满足处理氨氮的要求,需要对现有的污水处理工艺过程进行工艺调整和过程优化。

4.1 污水站氨氮的来源和降低指标局限

该车间氨氮的主要来源为前处理钝化区含有钝化

剂废水、磷化区酸洗过程使用的含有硝酸的废水、食堂和车间使用的生活污水,这些含有氨氮的废水全部进入污水处理站进行处理。

该污水处理站建设初期的氨氮处理能力为:初期氨氮 $<45\text{ mg/L}$ 国标设计,未单独设计安装氨氮处理设备,目前无法集中处理氨氮。

另外,该车间的氨氮物化处理设备受限,没有安装气脱设备,无法实现氨氮处理。如果使用 MAP 沉淀法,由于前处理钝化废水无法进入磷化废水反应槽,也无法实现氨氮的集中处理。生化设备只有好氧生化反应工艺,缺少厌氧工艺,没有反硝化菌,使专门去除氨氮的反应不能完成。

4.2 寻找污水站现有工艺的突破点

该车间污水站好氧生化反应的工艺过程中,前端来水营养盐所含 C、N、P 比例为 100~300:5:1,即:每处理 5 mg 氨氮需要 100~300 mg C 源和 1 mg 的 P 源,可以采取增加生化 C 源含量的方式,达到提高废水中氨氮的处理量的目的。这样就找到了控制突破点:在物化段废水 C 源含量的增加可通过提高物化处理终端水的 COD 值得。

4.3 主要控制手段和固化措施

整体减小物化段系统加料量,增加物化段 C 源含量。具体实施办法为:在混合中间水箱反应前,对电泳储备槽、酸碱储备槽、磷化储备槽加料量进行优化,物化段化学药剂减量调整 pH 或药品替代,使得物化后的 COD 指标由 20 mg/L 控制到 800~1 000 mg/L。加料调整方法主要为石灰补加调整 pH 和 NaOH 替代石灰水,详见表 2 所列。

表 2 物化段调整方法

反应槽	优化前石灰补加调整 pH	优化后石灰补加调整 pH
电泳	10.5~11.5	9.2~10.2
酸碱	11.0	10.0
磷化	NaOH 替代石灰水 11.0	NaOH 替代石灰水 10.0

调整生化段内回流量和细菌循环周期,保证自养菌及时得到氧分,提高对氨氮的分解能力,方法见表 3 所列,实现了有氧生化循环过程对氨氮的有效去除,见图 1 所示。

表 3 生化段调整方法

项目	优化前	优化后
内回流量/($m^3 \cdot h^{-1}$)	12	19
细菌循环周期/h	32	20

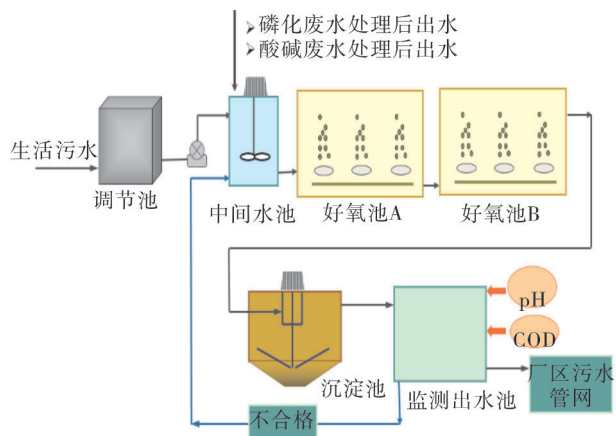


图1 有氧生化循环反应过程

通过固化手段,对物化段 C 源化学品和加料值进行稳定控制,实施 COD 值的有效控制。同时对所有污水排放指标的均衡控制,以及对通过在线氨氮仪表的数据跟踪记录和分析,可实现氨氮指标在污水处理线的有效降低和控制,见表 4 所列。

5 结语

在现有的部分国内汽车企业中,涂装行业节能减排技术还远远落后于先进的国际大型汽车厂商,还存在不小的差距,主要表现为:在环保方面,VOC 的排放量是国际先进企业水平的许多倍,迫于环保法要求,只有在后期扩建中,使得涂装线达到国家要求的推荐标准。

表 4 污水站氨氮废水处理过程去除率指标跟踪

废水种类	处理单元	水量/(m ³ ·h ⁻¹)	指标	pH	COD	氨氮	石油类	SS	Ni	F
磷化废水	混凝沉淀	15	进水	2~9	550	28.00	0	500.00	30.00	25.00
			去除率/%		44	0	0	96	98	40
			出水	9~11	308	28.00	0	20.00	0.60	15.00
电泳废水	混凝沉淀	25	进水	2~4	8 000			1 000		
			去除率/%		50		60			
			出水	9~11	4 000		400			
酸碱废水	混凝沉淀	35	进水	9~11	1 500		20.00			
			去除率/%		40		20			
			出水	3~4	900		16.00			
生活污水		15		6~9	500	30.00	300.00			
混合污水	生化反应+沉淀池	90	进水	6~10	500	28.00	6.22	200	0.10	2.50
			出水	6~9	150	5.00	6.22	100	0.10	2.50
			去除率/%		70	82	0	50	0	0
排放标准			排水	6~9	400	15.00	16.00	320.00	0.50	16.00

现行的国际标准实现了涂装新工艺的实施:水性中涂面漆实施、免中涂工艺、湿碰湿工艺减少烘干炉使用、硅烷工艺代替传统磷化工艺等,不但降低 VOC 含量,材料的利用和能源的降低也到了一定的水平,使得生产效率提升了很多,达到了绿色制造的标准。因此,要实现我国汽车涂装行业绿色制造目标,还要求我们一起共同努力才能实现。

参考文献:

- [1] 吴涛.汽车绿色涂装技术路线图解析[C].中国汽车涂装年会论文集,2017.
- [2] 马汝成,宋衍国,盖东辉.汽车绿色涂装制造跟踪研究[C].中国汽车涂装年会论文集,2017.



欢迎订阅

欢迎投稿

欢迎刊登广告