中国有色金属工业协会

中国有色金属学会

××××-××-××实施

××××-××-××发布

铝及铝合金阳极氧化

及有机聚合物涂装污染物控制规范

Control specification of pollutant from anodic oxidation and Organic polymer coating of aluminium and its alloys

征求意见稿

T/CNIA 000X—201X

团体标准

发布

1. 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本标准起草单位：XXX、XXX。

本标准主要起草人：XXX、XXX。

铝及铝合金阳极氧化

及有机聚合物涂装污染物控制规范

* 1. 范围

本标准规定了铝及铝合金加工企业的阳极氧化及有机聚合物涂装生产过程原材料选择、生产工艺及污染物处理工艺选择等内容。

本标准适用于铝及铝合金加工企业的阳极氧化及有机聚合物涂装生产过程的原材料、生产工艺和污染物处理工艺。

* 1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 175 通用硅酸盐水泥

GB 209 工业用氢氧化钠

GB/T 337.1 工业硝酸 浓硝酸

GB/T 534 工业硫酸

GB/T 1626 工业用草酸

GB/T 2091 工业磷酸

GB 5085 危险废物鉴别标准

GB/T8005.3 铝及铝合金术语 第3部分：表面处理

《国家危险废物名录》

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》

* 1. 术语和定义

GB/T8005.3的术语和定义及以下定义适用于本标准。

* 1. 总则

本标准的制定是为了指导企业从原材料采购、生产工艺控制出发减少污染物数量，合理选择处理工艺有效达到排放标准。本标准的污染物控制包含废水、废气、废渣的处理，不包含噪声控制。

原材料及生产工艺的选择应遵循在满足产品质量要求的前提下尽可能减少污染物产生的原则。同等工艺下原材料的选用优先考虑无毒、低毒的材料，产生的污染物应易于处理。应避免减少一个污染物带来新的污染源。选择添加剂应考虑低毒、无毒、低使用量、便于处理的原则。采用新的原材料时供方应提供原材料主要组分。工艺选择应考虑废弃物的再利用。

处理工艺选择宜优先选择有利于废弃物的再利用的工艺方法，处理工艺不应造成污染物的转移，处理工艺流程最简化。

* 1. 阳极氧化及电泳涂漆
		1. 机械预处理

机械预处理一般包括喷砂、拉丝、机械抛光等工艺。机械预处理工艺种类及特性见表1所示。

1. 机械预处理工艺种类及特性

| 机械预处理工艺种类 |  工艺特性 |
| --- | --- |
| 喷砂 | 石英砂或碳化硅 | 存在粉尘污染，应进行收尘处理。 |
| 钢砂 | 有镍 | 存在粉尘污染和含镍粉尘进入含氟酸性脱脂槽液形成二次污染。应进行收尘处理。 |
| 无镍 | 存在粉尘污染。应进行收尘处理。 |
| 拉丝 | 存在粉尘污染，应进行收尘处理。 |
| 机械抛光 | 半光亮表面型 | 存在粉尘污染，应进行收尘处理。存在抛光膏污染。 |
| 全光亮表面型 | 存在粉尘污染，应进行收尘处理。 |

采用钢砂喷砂工艺时，应尽量选用无镍钢砂，避免钢砂随工件带入含氟酸性除油槽溶解后带来镍污染。也可在第一道工序前设一道水洗去除砂丸和铝屑。

* + 1. 脱脂
			1. 常见脱脂工艺种类、组分及特性见表2。
1. 脱脂工艺种类、组分及特性

| 脱脂工艺种类 | 工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 硫酸脱脂工艺 | 硫酸脱脂一般是利用自身生产线上阳极氧化的废硫酸作为脱脂原材料的来源。生产成本低，工艺控制简单，但对表面存在重度油污的工件，脱脂效果欠佳。废水处理方法简单，对环境影响小。 |
| 酸性脱脂工艺 | 酸性脱脂剂一般由硫酸、磷酸、氢氟酸、氟化氢铵、络合剂、洗涤剂及少量乳化剂等组成。脱脂效果良好，工件失光较小。因为酸性脱脂工艺常作为“三合一”工艺，处理后直接转入阳极氧化，废水处理废渣量较少，但一般酸性脱脂中含氟离子，需要对该类废水进行单独收集处理。 |
| 碱性脱脂工艺 | 碱性脱脂剂一般由磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐、促进剂及少量表面活性剂等组成。脱脂效果好，对后道碱蚀一般不会造成污染，但通常需要较高工艺温度，工艺参数控制要求高，生产成本较高。废水中含有较高磷酸盐成分。 |
| 中性脱脂工艺 | 中性脱脂剂一般由一种或几种有机溶剂和少量表面活性剂等组成。通常对工件不腐蚀、不失光，但脱脂效果一般，多用于精加工和对尺寸精度要求较高的工件脱脂。废水中含有机溶剂成分，废水处理较为麻烦。 |

脱脂工艺优先选用硫酸脱脂工艺，次选酸性脱脂工艺。使用酸性脱脂剂碱性脱脂工艺时，在满足产品质量的情况下槽液中磷酸盐和氢氟酸等成分应尽可能降低浓度。

* + - 1. 原材料
				1. 硫酸

所使用的硫酸应满足GB/T 534要求。

* + - * 1. 添加剂

除硫酸脱脂工艺外，其他工艺均有一定量的添加剂。添加剂主要成分为磷酸、氢氟酸、磷酸钠、柠檬酸钠、三聚磷酸钠、多聚磷酸钠、碳酸钠、硫酸钠、有机溶剂、乳化剂和表面活性剂等。

* + - 1. 废弃物典型处理工艺
				1. 硫酸脱脂废水处理工艺

该废水主要成分为硫酸，通常和碱蚀废水、阳极氧化废水混合作为酸碱废水处理。废水采用酸碱中和的方法进行处理。处理工艺宜采用二级中和处理分步调节。处理工艺见图1所示。

二级中和调整ph6～9

一级中和

渣

排水

酸性废水

1. 酸碱废水处理典型流程图
	* + - 1. 酸性脱脂废水处理工艺

废水中含有氟离子，需要单独收集处理。

氟化物通常采用投放Ca2+进行沉淀处理。由于采用石灰乳进行处理会形成大量沉淀物，并且存在处理后出水很难达标、泥渣沉降缓慢且脱水困难等缺点。宜采用投放CaCl2来处理含氟废水。

废水中存在强电解质时产生盐效应，会降低氟化钙的溶解度，降低除氟效果。宜在投加钙盐的基础上联合使用镁盐、铝盐、磷酸盐形成更难溶的复合沉淀物来达到更好的除氟效果。处理工艺如图2所示。处理产生的含氟污泥是危废。

CaCl2、AlCl3

压滤

反应池2

含氟废水

反应池1

1. 含氟废水处理典型流程图
	* + - 1. 碱性脱脂废水处理工艺

废水中含有磷酸盐，需要单独收集处理。

应投放钙盐进行预处理对PO42+进行沉淀处理。含有有机磷的应进行生化处理。处理工艺如图3所示。

废水

沉淀

综合废水

含磷污泥

反应池

压滤

沉淀

石灰乳

1. 碱性脱脂废水处理典型流程图
	* + - 1. 中性脱脂废水处理工艺

废水中含有有机溶剂，需单独收集处理。一般采用生化法进行处理。

* + 1. 抛光
			1. 常见抛光工艺种类、组分及特性见表3。
1. 抛光工艺种类、组分及特性

| 化抛工艺种类 | 工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 两酸抛光工艺 | 两酸抛光工艺以硫酸和磷酸为主，辅助添加剂。添加剂中含有表面活性剂，还可能有重金属离子（例如Cu2+）。由于化抛槽在生产过程中会有烟雾产生，需要单独配备废气收集及处理设施。化抛污水处理应考虑到磷及可能带入的重金属离子。两酸抛光工艺含有低浓度硝酸，仍然需要对总氮进行处理。水洗槽中的高浓度磷酸宜浓缩回用。 |
| 三酸抛光工艺 | 三酸抛光工艺以硫酸、磷酸和硝酸为主，基本不需要添加剂。由于硝酸易挥发的特性，三酸抛光槽会大量产生黄色含氮氧化物酸性气体，对环境污染较严重，采用三酸抛光工艺时应配套建设抽风喷淋处理系统对含氮氧化物酸性气体进行处理。水洗槽中的高浓度磷酸宜浓缩回用。 |
| 电化学抛光工艺 | 电化学抛光工艺以硫酸和磷酸为主，辅助添加剂。添加剂中含有表面活性剂，还可能有重金属离子（例如Cu2+）。污水处理应考虑到磷及可能带入的重金属离子。水洗槽中的高浓度磷酸宜浓缩回用。 |

* + - 1. 原材料

所使用的硫酸应满足GB/T 534要求，所使用的磷酸应满足GB/T 2091要求，所使用的硝酸应满足GB/T 337.1要求。

* + - 1. 废弃物典型处理工艺
				1. 两酸抛光废水处理工艺

废水中含有磷酸盐，需要单独收集处理。一道水洗中的磷酸浓度很高，宜采用浓缩回用的方法减少磷酸排放。

对排出的含磷废水投放钙盐对PO42+进行沉淀处理。含磷固体废弃物主要成分是Ca3(PO4)2，由于其中含有铝离子，不可可用作磷肥的原材料，需要作为危废处理。处理工艺见图4所示。

含磷废水

综合废水

含磷污泥

调整pH≈7～9

压滤

沉淀

石灰乳

1. 两酸抛光含磷废水处理典型流程图
	* + - 1. 三酸抛光废水处理工艺

废水中含有磷酸盐，需要单独收集处理。一道水洗中的磷酸浓度很高，宜采用浓缩回用的方法减少磷酸排放。

对排出的含磷废水投放钙盐对PO42+进行沉淀处理，由于三酸抛光中含有硝酸，硝酸的使用造成废水中的总氮浓度过高。其污染因子主要是硝态氮。总氮废水处理宜采用生化硝化反硝化处理法进行处理。利用硝化菌和反硝化菌的联合作用，将水中氨氮及硝基氮转化为氮气已达到脱氮的目的。对沉淀后的废水需进行反硝化处理。处理工艺见图5所示。

含磷废水

反硝化

综合废水

含磷污泥

调整pH≈7～9

压滤

沉淀

石灰乳

1. 三酸抛光含磷废水处理典型流程图
	* + - 1. 电解抛光废水处理工艺

废水中含有磷酸盐，需要单独收集处理。对排出的含磷废水投放钙盐对PO42+进行沉淀处理。含磷固体废弃物主要成分是Ca3(PO4)2，需要作为危废处理。处理工艺见图4所示。

* + - * 1. 三酸抛光废气处理工艺

三酸抛光黄色酸雾中主要成分为NO2、N2O3、NO及固体颗粒物，在收集后通过多级洗净塔喷淋洗净加湿法静电处理。

采用三级吸收塔喷淋介质分别采用氢氧化钠溶液（1%～5%）、双氧水和硫化钠溶液（10%）。

一级喷淋塔反应：

$$2NO\_{2}+2NaOH=NaNO\_{3}+NaNO\_{2}+H\_{2}O$$

$$N\_{2}O\_{3}+2NaOH=2NaNO\_{2}+H\_{2}O$$

二级喷淋塔反应：

$$NO+H\_{2}O\_{2}=NO\_{2}+H\_{2}O$$

三级喷淋塔反应：

$10NO\_{2}+4Na\_{2}S=4NaNO\_{3}+4NaNO\_{2}+4S+N\_{2}\uparrow $(主反应)

$4NO\_{2}+2Na\_{2}S=Na\_{2}S\_{2}O\_{3}+NaNO\_{3}+NaNO\_{2}+N\_{2}\uparrow $（副反应）

湿法静电处理对喷淋处理后的废气中的残余颗粒物作进一步吸附处理。处理工艺见图6所示。

三酸抛光废气

湿法静电吸附

排气

Na2S

一级喷淋

三级喷淋

二级喷淋

NaOH

H2O2

1. 三酸抛光酸雾处理典型流程图
	* 1. 碱蚀
			1. 常见碱蚀工艺种类、组分及特性见表4。
2. 碱蚀工艺种类、组分及特性

| 碱蚀工艺种类 |  工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 添加剂工艺 | 添加剂工艺通过在碱蚀槽内添加有机络合剂以避免铝离子的沉淀，部分产品添加硝酸盐增加产品亮度。在碱蚀槽内浸蚀的铝离子最终在废水处理中沉淀形成固废。此工艺废水处理固废产生量大。添加硝酸盐的产品会增加废水总氮含量。 |
| 碱回收工艺 | 碱回收工艺氢氧化钠的消耗仅为工件带出损耗，浸蚀的铝离子经过碱回收装置转化为氢氧化铝分离出来。碱回收工艺可以减少废水处理60%以上的固废产生，并且分离的氢氧化铝是可循环利用的原材料。 |

碱蚀工艺宜采用碱回收工艺。

* + - 1. 原材料
				1. 氢氧化钠

所采用的氢氧化钠应符合GB 209要求。

* + - * 1. 添加剂

使用添加剂工艺所采用的碱蚀添加剂由铝离子络合剂（如葡萄糖酸钠、庚酸钠、柠檬酸钠、山梨醇和糊精等）、表面调整剂（如硝酸钠、亚硝酸钠和氟化钠等）、分离剂和洗涤剂（如磷酸盐和十二烷基苯磺酸钠等）、重金属沉淀剂（如硫化碱和硫代硫酸钠等）等组成。添加剂成分应尽可能简单，不应使用氟化物。

* + - 1. 废弃物典型处理工艺

废水主要成分为铝离子和NaOH。该废水通常和阳极氧化工序废水混合作为酸碱废水处理。废水处理工艺如图1所示。中和后悬浮物主要成分是氢氧化铝，絮凝沉淀效果影响总铝控制。

* + - 1. 废弃物再利用

废水处理产生的废弃物主要是含铝污泥。该污泥可以用作制作净水剂（Al2(SO4)3）、水泥、耐火砖、陶瓷等产品的原材料。碱回收工艺所分离的氢氧化铝可直接作为化工原料使用，也可用作净水剂原料。

* + - * 1. 使用含铝污泥生产净水剂

加工工艺见图7所示。

搅拌反应

静置沉淀排水

含铝污泥 二级中和调整ph6～9

氧化槽液

硫酸铝溶液

1. 硫酸铝生产工艺流程图
	* + - 1. 使用含铝污泥生产水泥

具体要求参见GB 175-20XX。

* + - * 1. 使用含铝污泥生产耐火砖、陶瓷

将含铝污泥直接掺入原材料中混合均匀，不改变原有工艺。

* + 1. 除灰
			1. 常见除灰工艺种类、组分及特性见表5。
1. 除灰工艺种类、组分及特性

| 工艺种类 |  工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 硫酸工艺 | 槽液中仅有硫酸成分，对废水处理不产生额外废弃物。 |
| 硝酸工艺 | 槽液仅有硝酸成分，废水可能总氮超标。硝酸浓度高排出的废液及清洗水宜单独收集处理。 |
| 硫酸、硝酸混合酸工艺 | 槽液中不仅有硫酸成分，还含有硝酸成分，废水可能总氮超标。硝酸含量高时，排出的废液及清洗水宜单独收集处理。 |
| 硫酸/氧化剂工艺 | 槽液采用硫酸和氧化剂的混合溶液，氧化剂的存在对废水处理产生潜在影响。使用硝酸盐作为氧化剂时可能造成总氮超标，不应采用含铬添加剂。 |

除灰工艺宜采用硫酸工艺。

* + - 1. 原材料

所使用的硫酸应满足GB/T 534要求，所使用的硝酸应满足GB/T 337.1要求。

* + - 1. 废弃物典型处理工艺
				1. 硫酸工艺废水处理

 废水主要成分为硫酸。废水处理工艺见5.2.3.1。

* + - * 1. 硝酸工艺废水处理

 废水主要成分为硝酸。废水处理工艺见图8所示。

含硝酸废水

反硝化

综合废水

调整pH≈7～9

NaOH

1. 含硝酸废水处理典型流程图
	* + - 1. 硫酸、硝酸混合酸工艺废水处理

废水主要成分为硝酸和硫酸。废水处理工艺见5.5.3.2。

* + - * 1. 硫酸/氧化剂工艺废水处理

 废水处理工艺需根据氧化剂成分而定，采用无毒无害氧化剂的废水处理工艺见5.2.3.1。

* + 1. 氧化
			1. 常见氧化工艺种类、组分及特性见表6。
1. 典型氧化工艺种类、组分及特性

| 氧化工艺种类 |  工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 硫酸法 | 不使用添加剂，形成的氧化膜透明度高，易于电解着色和染色。废水处理简单。 |
| 铬酸法 | 使用铬酸作为电解液，适用于铸件、铆接件、机加件。军工方面常用。存在Cr6+污染问题。 |
| 草酸法 | 使用草酸溶液作为电解液，草酸可以通过钙盐沉淀去除。 |
| 磷酸法 | 使用磷酸溶液作为电解液，主要用于印刷金属板的表面处理和铝胶接件的预处理。存在磷酸盐排放。 |
| 硫酸法硬质阳极氧化 | 不使用添加剂，废水处理简单。 |
| 草酸法硬质阳极氧化 | 使用草酸溶液作为电解液，草酸可以通过钙盐沉淀去除。 |
| 基于硫酸的混合酸硬质阳极氧化 | 在硫酸溶液中加入一定量的有机酸作为电解液。存在有机物排放。 |
| 混合有机酸硬质阳极氧化 | 以有机混合酸为主要成分的电解液。存在有机物排放。 |

在产品质量允许的条件下应选用硫酸法。

氧化工序宜配备铝离子分离装置，应尽可能选用排放硫酸浓度低的铝离子分离设备。

* + - 1. 原材料

所使用的硫酸应满足GB/T 534要求，所使用的磷酸应满足GB/T 2091要求，所使用的草酸应满足GB/T 1626要求。

* + - 1. 废弃物典型处理工艺
				1. 硫酸法废水处理

 废水主要成分为硫酸和铝离子。废水处理工艺见5.2.3.1。

* + - * 1. 铬酸法废水处理

 废水主要成分为铬酸和铝离子。含铬废水应独立收集处理、铬处理达标后宜回用。

六价铬的处理有药剂化学还原法、离子交换法和电解法等处理技术。综合考虑以化学还原法处理技术最为常用。从污染物循环利用的角度考虑，建议使用离子交换法。

含铬废渣及离子交换树脂是危废，应按国家要求交有资质企业进行处理。

化学还原法

在酸性条件下，加入还原剂将六价铬还原成三价铬，再投加碱将三价铬沉淀，并加入凝聚剂进行絮凝，压渣。

$$Cr\_{2}O\_{7}^{2-}+还原剂+H^{+}→Cr^{3+}+H\_{2}O$$

$$Cr^{3+}+3OH^{-}→Cr\left(OH\right)\_{3}\downright $$

离子交换法

一般可将废水先通过树脂床，去除废水中的六价铬阳离子，进行纯化的含铬酸阴离子废水可直接返回生产使用。工艺见图9所示。

铬酸回用

树脂吸附六价铬

浓缩

含铬废水

出水回用

1. 六价铬废水离子交还法典型流程图

电解法

通过电解铁阳极产生的亚铁离子，在酸性条件下对六价铬进行还原，再加碱以氢氧化物形式沉淀分离。缺点是铁离子同时沉淀渣量较大。

$$Fe→Fe^{2+}$$

$$Cr\_{2}O\_{7}^{2-}+6Fe^{2+}+14H^{+}→2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H\_{2}O$$

$$Cr^{3+}+3OH^{-}→Cr\left(OH\right)\_{3}\downright $$

$$Fe^{3+}+3OH^{-}→Fe\left(OH\right)\_{3}\downright $$

* + - * 1. 草酸法废水处理

废水中主要成分为草酸和铝离子，可以通过投加钙盐进行去除。处理工艺见图10所示。

含草酸废水

沉淀

压滤

调整pH≈7～9

反应池

排水

草酸钙沉淀

NaOH

Ca2+

1. 含草酸废水处理典型流程图
	* + - 1. 磷酸法废水处理

废水中主要成分为磷酸和铝离子，对排出的含磷废水处理工艺参见5.3.3.1。

* + - * 1. 基于硫酸的混合酸硬质阳极氧化废水处理

废水主要成分为硫酸、有机酸和铝离子。处理工艺见图11所示。

混合酸废水

生化反应

排水

调整pH≈7～9

压滤

沉淀

NaOH

渣

1. 基于硫酸的混合酸硬质阳极氧化废水处理典型流程图
	* + - 1. 混合有机酸硬质阳极氧化废水处理

废水主要成分为有机酸和铝离子。处理工艺参照5.6.3.5进行。

* + - * 1. 阳极氧化废气处理

氧化酸碱雾一般在收集后通过洗净塔喷淋洗净处理。洗净塔中填充PP球等填充介质以增加洗净接触面。

* + - 1. 废弃物再利用

 硫酸法阳极氧化废水处理废弃物再利用参见5.4.4。铬酸法阳极氧化废水处理在使用离子交换法处理时生成的铬酸可直接返回槽液再次使用。

* + 1. 着色
			1. 常见着色工艺种类、组分及特性见表7所示。
1. 典型着色工艺种类、组分及特性

| 工艺种类 |  工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 单锡盐着色工艺 | 单锡盐着色一般由硫酸亚锡、添加剂和硫酸组成。对杂质要求较低，工艺控制简单，无含镍废水排放，使用的添加剂一般由络合剂、还原剂和促进剂等组成，应选用不含有机酚类作还原剂的添加剂。 |
| 单镍盐着色工艺 | 单镍盐着色一般只由硫酸镍与硼酸组成，配备镍回收装置，适合于自动化生产，着色后最后一道水洗排放的低浓度含镍废水需单独收集处理，不过比较容易处理。 |
| 锡镍混合盐着色工艺 | 锡镍混合盐着色与单锡盐着色类似，只是组分中增加了硫酸镍组分，使用的添加剂一般也是由络合剂、还原剂和促进剂等组成，应选用不含有机酚类作还原剂的添加剂。对杂质要求较低，工艺控制简单，但因镍离子与添加剂中的络合剂形成稳定的络合物，使得含镍废水不但需要单独收集处理，而且还需要增加一道“破络”处理工序，加大了废水处理难度与处理成本。 |
| 锰酸盐着色工艺 | 锰酸盐着色一般由高锰酸钾、添加剂和硫酸组成，颜色鲜艳，分散性良好，一次性投资小，所用添加剂主要为环保的无机盐，废水处理简单。 |
| 铜盐着色工艺 | 铜盐着色一般由硫酸铜、添加剂和硫酸组成，所用添加剂主要为环保的无机酸和无机盐，废水处理简单。 |
| 硒酸盐着色工艺 | 硒酸盐着色一般由二氧化硒、添加剂和硫酸组成，所用添加剂主要为环保的无机酸和无机盐，废水处理简单。 |
| 化学染色工艺 | 化学染色一般由无机染料或有机染料组成，颜色鲜艳、丰富，一次性投资小，但颜色抗紫外线能力较差，不宜长期户外使用，废水需集中进行脱色处理。 |

着色宜选用单锡盐着色、具备镍回收装置的单镍盐着色工艺。

* + - 1. 添加剂

单锡盐和锡镍混合盐添加剂不应使用有机酚类还原剂，宜使用维生素C作为还原剂。

* + - 1. 废弃物典型处理工艺
				1. 单锡盐着色废水处理

废水主要成分为Sn4+、硫酸及有机添加剂。处理工艺如图12所示。

含锡废水

沉淀

压滤

调整pH≈7～9

NaOH

综合废水

氢氧化锡沉淀

1. 含锡废水处理典型流程图
	* + - 1. 锡镍混合盐着色废水处理

废水主要成分为Sn4+、Ni2+、硫酸及有机添加剂。处理工艺如图13所示。

锡镍混合废水

调整pH≈10～12

沉淀

沉淀

调整pH≈3～4

清液

氢氧化锡沉淀

氢氧化镍沉淀

二级树脂吸附

排水

调整pH≈6～9

1. 锡镍混合废水处理典型流程图
	* + - 1. 单镍盐电解着色废水处理

 单镍盐电解着色后二道水洗不排放，开启镍回收循环利用，第三道水洗/滴干槽排放的低浓度含镍废水进行单独收集回用。

* + - * 1. 锰盐电解着色废水处理

 废水主要成分是高锰酸钾和硫酸，需单独收集处理。高锰酸钾与草酸等还原剂反应生成二氧化锰沉淀。处理工艺如图14所示。

2KMnO4+3H2C2O4=2MnO2↓+K2CO3+5CO2↑+3H2O

调整PH6~9

反应池

压滤

高锰酸钾废水

二氧化锰沉淀NaOH调整pH7～8

草酸

综合废水

NaOH

1. 锰盐着色废水处理典型流程图
	* + - 1. 铜盐电解着色废水处理

废水主要成分是铜离子和硫酸，对不含铜离子络合剂的含铜废水，在用氢氧化钠溶液调整pH值至7～9时，铜离子就会以氢氧

化铜形成沉淀；而对含铜离子络合剂的含铜废水，在用氢氧化钠溶液调节pH值至11～12时，铜离子才会以氢氧化铜形成沉淀，加入适当絮凝剂可加快氢氧化铜的沉淀速度。处理工艺见图15所示。处理后的含铜污泥是危废。

调整pH≈7～9或11～12

压滤

排水

二级树脂吸附

含铜废渣

调整pH 到6-9

含铜废水

沉淀

1. 含铜废水处理典型流程图
	* + - 1. 硒酸盐着色废水处理

废水主要成分是二氧化锡和硫酸，可与氧化废水混合处理。

* + - * 1. 染色废水处理

染色废水含有大量颗粒物及COD。一般采用物化加生化的方法进行处理。物化处理加入铝盐或铁盐对废水中的颗粒物进行絮凝沉淀。物化处理后的清液再进行生化处理，生化处理方式需根据废水COD含量及具体采用的染料进行选择。

* + - 1. 废弃物再利用

 锰盐着色废水处理沉淀的二氧化锰可作为化工产品使用。含铜污泥可以作为生产硫酸铜的原料。

* + 1. 封孔
			1. 常见着色工艺种类、组分及特性见表8所示。
1. 典型封孔工艺种类、组分及特性

| 工艺种类 |  工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 镍盐封闭 | 有氟 | 存在含镍、含氟废水排放，应单独收集处理，达标排放。 |
| 无氟 | 存在含镍废水排放，应单独收集处理，达标排放。 |
| 无镍封闭 | 有氟 | 存在含氟废水排放，应单独收集处理，达标排放。 |
| 无氟 | 工艺相对环保。 |

采用无镍封孔工艺的产品应选用无毒易处理的材料。

* + - 1. 添加剂

封孔剂中采用的氟化镍、醋酸镍等成分不宜采用电镀废水合成产品。

* + - 1. 废弃物典型处理工艺
				1. 镍盐封闭废水处理

首先采取过滤去除含镍中温封孔或含镍常温封孔水洗水中的颗粒物，然后在进行多级反渗透处理后，让低含镍的渗透淡水返回含镍封孔工序水洗槽中回用，让高含镍的浓缩液则返回封孔主槽中重新利用。处理工艺见图16所示。

二级RO反渗透

含镍封孔废水

清液返回水洗回用

浓缩液返回主槽回用

浓缩液缓冲槽

1. 含镍封孔废水处理典型流程图
	* + - 1. 无镍封闭废水处理

无镍封闭主要使用氟钛酸、氟锆酸、氟钛酸铵、氟锆酸钾、醋酸镁、醋酸钙、醋酸锂、氢氧化锂、醋酸钠、硅酸钠、硫脲、硼酸、分散剂和表面活性剂等物质。废水可排入综合废水进行处理。

* + 1. 水洗

水洗应提高用水效率，双级及多级水洗宜采用逆流水洗，新水宜从槽体底部注入。

* + 1. 电泳涂漆
			1. 电泳漆

电泳漆的质量对环境有直接影响。固化时产生的烟雾主要是溶剂挥发、电泳漆原料树脂中含较多的小分子（加热减量）分解等原因。质量好的电泳漆固化时基本无烟雾产生，质量差的电泳漆在固化时会有刺鼻烟雾产生。固化烟雾应集中至高约15m的排气筒高空排放，有刺鼻烟雾产生时参照VOC气体处理工艺进行处理。

* + - 1. 工艺控制

电泳凃漆生产宜按工艺要求控制RO1、RO2水洗的浓度，并满足工艺所需的水洗时间和液切时间。以减少烟雾的产生。

* + - 1. 废水处理

液切工序宜设置收集槽对滴下的电泳漆进行收集。生产过程中泄漏的含电泳漆的废水、冲洗水、电泳精制的废水宜单独收集处理。

电泳涂装废水的处理方法主要是气浮法。此外还有混凝法、膜分离法、生化处理法等。

* + - * 1. 气浮法

气浮法处理废水是在水中通入压缩空气并使之产生大量的微细气泡，依靠大量的微细气泡附着在絮凝颗粒上，造成整体密度小于水而上浮在水面上，从而达到固液分离的目的。

为了避免胶质在排水网路中凝集、沉淀而堵塞，来自生产线的电泳废水直接进入专用废水池，通过水泵抽升，投加一定量的絮凝剂，经搅拌在絮凝池的反应室进行絮凝反应。与此同时，用回流泵把一部分清水或气浮法处理后的出水加压，送至压力容气罐，同时将压缩空气注入压力容气罐中接受溶气。然后由管道送至气浮池，通过安装在气浮池的溶气释放器突然减压，释放出的大量微细气泡粘附在经絮凝反应形成的絮体上，从而使其上浮达到液面上，定期清除浮渣槽，处理后从气浮池中部的集水管排出的清液再经PE微孔过滤器精细过滤后送入下水管路排放或回用。

从浮渣槽清理出来的污泥，由泥浆泵送入板框压滤机压滤成干泥滤饼，然后按固体废弃物处理法治理。

按此工序处理的电泳废水，固体物去除率达99.8％。

气浮法的主要设备有水池、压力容气罐和反应气浮池等。其工艺流程如图17所示。

调节池

电泳废水

输送泵

污泥池

一级树脂吸附

聚丙烯酰胺

出水

排水

气浮反应池

清水箱

回流泵

压力容气罐

空压机

排水

电泳漆渣

PE微孔过滤器

1. 电泳废水气浮法处理典型流程图
	* + - 1. 混凝法

将电泳废水调整pH4以下，废水中的电泳漆成分遇酸凝结，将凝结的漆渣进行分离。此处理方式会抬高废水COD含量。

* + - * 1. 膜分离法

采用超滤的方法对电泳废水进行处理。该处理方法具有处理周期短、自动化程度高、处理费用低、设备占地面积小、投产快等优点，但去除率低于气浮法。其工艺流程如图18所示。

调节池

电泳废水

超滤

排水

浓缩液返回RO2

1. 电泳废水膜分离法处理典型流程图
	* + - 1. 生化处理法

生化法工艺流程如图19所示。

高COD浓度废水

混凝反应池

混凝剂、絮凝剂

斜管初沉池

污泥浓缩池

斜管二沉池

接触氧化池

综合废水

水解酸化池

压滤

污泥

1. 电泳废水生化法处理典型流程图
	1. 喷涂
		1. 涂装前处理
			1. 脱脂

在能够满足刻蚀量的情况下脱脂药剂应选用无氟或低氟产品，使用含氟药剂时会造成不锈钢腐蚀形成的镍污染。

含氟脱脂废水中含有较高氟离子，废水处理工艺参照5.2.3.2执行。

* + - 1. 化学转化
				1. 典型化学转化工艺种类、组分及特性见表9所示。
1. 典型化学转化工艺种类、组分及特性

| 工艺种类 |  工艺组分及特性 |
| --- | --- |
| 六价铬工艺 | 六价铬钝化一般由铬酐、硝酸和氢氟酸组成。对杂质要求较低，工艺控制简单，钝化效果好。有六价铬排放。 |
| 三价铬工艺 | 三价铬钝化一般由氯化铬、硫酸铬、有机酸和氧化剂组成。对杂质要求较低，工艺控制简单，钝化效果较六价铬差。有三价铬排放。 |
| 无铬转化工艺 | 无铬转化工艺一般由锆酸盐、钛锆酸盐及有机添加剂组成，无重金属排放。工艺控制要求高，转化膜性能较六价铬钝化差。 |

选择无铬药剂时应考虑药剂主要成分的环保处理要求，不能采用其他有害物质代替六价铬。由于六价铬产品质量通常优于无铬产品质量，出于质量需求无法采用无铬产品时，在使用时应完善环保处理工艺和保证处理效果。

* + - * 1. 废弃物典型处理工艺

六价铬钝化废水处理

六价铬处理工艺参见5.6.2.2。

三价铬钝化废水处理

三价铬处理常用沉淀法。

$$Cr^{3+}+3OH^{-}→Cr\left(OH\right)\_{3}\downright $$

无铬转化废水处理

 无铬转化废水处理参见5.2.3.1酸碱废水处理工艺进行。

* + 1. 粉末喷涂

聚酯树脂在生产过程中不宜使用单丁基亚锡酯催化剂、含有残留可溶性钡盐的沉淀硫酸钡。不应使用含有铅、铬、镉、汞、砷等的无机颜料（如铬黄、铬红、朱红、镉红等等无机颜料，但氧化铬绿为无毒颜料）。不应使用含有铅、汞、砷的防霉杀菌剂及微生物抑制剂等。谨慎使用多溴联苯和多溴联苯醚等阻燃剂。

铝合金型材常用的粉末涂料体系一般为聚酯-TGIC、聚酯-羟烷基酰胺（HAA）、聚酯-多异氰酸酯（PU体系）等品种体系。在这些体系中HAA基本无毒性，自封闭的多异氰酸酯固化剂无排放并且毒性很低，而外封闭的多异氰酸酯固化剂体系的粉末涂料在固化过程中有己内酰胺（毒性分类：中等毒性）封闭剂溢出。虽然TGIC的毒性程度介于大和中等之间，但制成的粉末涂料的LD50＞15000㎎/㎏（体重），毒性程度很低，但这类粉末涂料长期接触皮肤仍有不适感。

粉末涂料在固化成膜中的有机挥发物主要是作为涂膜脱气用的安息香；作为润滑和涂膜增滑的裂解聚乙烯蜡，PU粉末涂料中用的含有挥发性封闭剂固化剂等。除封闭剂超量有毒外，其他属于低毒或无毒。生产可在烘道排气管中接入活性炭吸附装置。

* + 1. 喷漆
			1. 液体漆种类、组分及特性

目前液相漆分为油性漆和水性漆。油性漆VOC含量高，主要处理VOC气体。水性漆VOC含量低，主要环境处理喷漆废水，其产生的VOC气体主要为高沸点溶剂需要采用专用工艺和设备进行处理。水性漆颜料中可能含有的Pb、Cd等重金属会溶解在水中，水处理应考虑重金属的处理。尤其要关注鲜艳的颜色。具体选用时需要综合分析污染物的排放量及处理难度和处理效果。油性漆替代性溶剂中可能含有二氯乙烷、甲醇、醚类、醇类等物质，这些物质对人类的健康影响更大。典型液体漆种类、组分及特性见表10。

1. 典型液体漆种类、组分及特性

| 种类 |  工艺组分及环保特性 |
| --- | --- |
| 溶剂型涂料 | 含有有机溶剂，树脂及一些颜料（色漆中）；VOC一般较高，废漆应单独收集，色漆应了解其颜料的类型及危害，并交由有危化品处理资质的公司处理。 |
| 水性涂料 | 以水溶性树脂或者水性乳液为主要树脂，配以颜料（色漆中），采用水做喷涂稀释剂；采高沸点溶剂代替油性漆中的低沸点溶剂， VOC含量比较低（需符合HJ2537-2014标准要求），同样存在VOC气体处理要求。喷房水中COD含量高，处理难度大。废漆和废水应尽量回收利用。 |
| UV固化涂料 | 含活泼性单体、低聚物树脂（丙烯酸类为主）、引发剂及助剂等，不含或极少量挥发物质；具有低VOC，低能耗、环境友好等特点。废漆应单独集中，回收交由有危化品处理资质的公司处理。 |

* + - 1. 喷漆工艺设备选择应考虑提高油漆的利用率。
			2. 废弃物典型处理工艺
				1. 喷漆用水废水处理

油性漆涂装工序排水处理

喷漆房水帘用水含有漆渣和有机溶剂，需要单独收集处理。废水来源为喷漆房水帘用水及VOC气体处理装置排水。废水中含有漆渣和部分溶解在水中的溶剂。在气浮反应池加入絮凝剂可以有效分离漆渣，气浮池排水再进行生化处理降低COD。典型处理工艺见图20所示，简易处理工艺如图21所示。

调节池

喷房废水

气浮反应池

酸化水解池

一级树脂吸附

压滤

漆渣

污泥池

二沉池

砂滤

回用

PAM

PAC

滤液

接触氧化池

一级树脂吸附

1. 油性漆涂装喷房水处理典型流程图

调节池

喷房废水

气浮反应池

压滤

漆渣

污泥池

清液返回喷房回用

凝聚剂

1. 油性漆涂装喷房水处理简易工艺流程图

水性漆喷漆房水帘水处理

水性漆在采用湿法喷房时水帘水中溶解有大量树脂、分散剂和表面活性剂等有机物。采用常规油性漆水处理方法无法分离水性漆的漆渣，需要采用电解法处理。或者采用干式喷房，将喷房卷帘与吸附的漆渣共同作为危废处理。处理工艺见图22所示。

滤液

调节池

有机废水

电解

压滤

漆渣

污泥池

喷漆房回用水

1. 水性漆喷漆房水帘水处理典型流程图

通过电解，在电絮凝、电解氧化和电解气浮的作用下，废水中分散、细小的涂料粒滴，凝聚成大块漆渣，并漂浮积聚在水体表面，由机械除沫的方式给予去除，装置处理出水回用于喷漆房。

* + - * 1. 喷漆废气处理

 喷漆VOC废气处理工艺种类及特性见表11。

1. VOC气体处理工艺种类及特性

| VOC处理工艺种类 |  工艺及特性 |
| --- | --- |
| 焚烧法 | 直接焚烧法 | 在VOC气体中加入燃料进行燃烧，适用于高浓度VOC气体。运行成本高。 |
| 活性炭吸附解吸催化燃烧 | 活性炭/碳纤维吸附VOC气体后用高温氮气置换活性炭吸附的VOC气体，对置换浓缩的VOC气体进行焚烧处理。活性炭/活性炭可重复使用，处理效果好，投入及运行成本高。不适用于水性漆。 |
| RTO蓄热式焚烧 | 回收固化时挥发的含VOC气体导入RTO的蓄热槽进行预热后进入燃烧室，VOC在燃烧室被燃烧放出热热量加热蓄热槽,用以减少辅助燃料的消耗,燃烧后的干净气体逐渐降低温度,排出口温度略高于RTO入口温度；如果VOC浓度够高,所放出的热能足够时, RTO即不需燃料。 |
| 沸石转轮法 | 沸石转轮法也属于吸附解吸催化燃烧。一般用于水性漆高沸点溶剂处理。沸石转轮吸附VOC气体后用高温氮气置换吸附的VOC气体，对置换浓缩的VOC气体进行焚烧处理。沸石转轮法是连续作业，转轮吸附后转入高温区即完成解析处理，运转效率高。沸石属于分子筛的一种，需要根据溶剂种类选择对应的孔径。投入及运行成本高。 |
| 活性炭吸附 | 采用活性炭吸附VOC气体，需要频繁更换活性炭。换下来的活性炭属于危废，处理成本高。不建议使用。 |
| 等离子法 | 利用等离子产生的臭氧将VOC气体氧化分解。适用于低浓度VOC气体处理。用于高浓度VOC气体处理时有发生火灾的危险，潮湿环境下可能引发触电事故。VOC气体在设备中的通过速度会影响处理效率。 |
| UV光解法 | 在TiO2催化下通过紫外线照射将VOC气体裂解。对喷漆尾气进行处理时漆渣过滤不彻底会迅速降低处理效率。VOC气体在设备中的通过速度也会影响处理效率。 |
| 液相催化氧化法 | 通过湿法催化氧化法，在高效催化剂的作用下，氧化废气中的有机污染物VCO，将有机污染物直接氧化成为二氧化碳和水。运行成本中等。 |
| 生物降解法 | 有机废气由气相转变为液相，再利用微生物将液相中的有机物分解为无害的物质，从而达到净化废气的目的，此方法主要应用于除臭、除异味等VOC浓度较低的场合。 |

* 1. 辊涂

目前辊涂为油性或水性涂漆，涂漆工艺宜要求精确控制涂漆的粘度，并满足必要的膜重要求。主要环境污染物为涂覆过程中产生的必要工艺废料。

涂覆工序宜对回流的涂料进行过滤再循环使用，换料清理回收废弃的涂料宜单独收集，废弃的涂料应按危险废物处理。

涂覆后进行涂漆的烘烤固化。通过气垫悬浮进入固化炉的高温环境，对涂漆进行固化。涂漆固化时应选取合适的固化温度，具体使用时需要综合分析涂漆固化效果及生产过程中挥发的VOC排放量。主要环境污染物为涂漆及固化过程中挥发的VOC气体。

* + 1. 前处理

辊涂前处理工艺及废弃物处理工艺参见6.1条规定。

* + 1. 涂装
			1. 废弃物典型处理工艺
				1. 废水处理

废水处理工艺参见6.3.3.1条规定。

* + - * 1. 废气处理

 辊涂VOC气体处理工艺参见6.3.3.2条规定。

──────────