

油漆废渣的脱水处理及多元化应用进展*

冯立明¹ 冯恩祺² 孙吉涛³

(1. 山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101; 2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;
3. 泰安乐邦环保科技有限公司, 山东 泰安 271208)

摘要: 油漆废渣(WPS)属于危险固体废物,目前主要以填埋和高温焚烧为主。从WPS的主要成分及特性角度,综述了国内外WPS脱水及多元化应用的研究进展,对其收集、储存及处理措施提出建议。由于WPS具有特殊的物理状态,高效脱水必须借助于专用设备。采用生化处理具有节能、环保优势,是WPS无害化处理与资源化利用的重要方向。WPS再生后可用于防腐涂料、橡胶、混凝土、建材等,对其应用条件与性能有待进一步研究。

关键词: 油漆废渣; 脱水; 再利用; 生化处理

DOI: 10.13205/j.hjgc.201808030

PROGRESS OF DEWATERING OF PAINT SLUDGE AND ITS DIVERSE APPLICATIONS

FENG Li-ming¹, FENG En-qi², SUN Ji-tao³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
3. Taian Lebang Environmental Sci-Tech Co., Ltd, Taian 271208, China)

Abstract: Waste paint sludge(WPS), one of the dangerous solid wastes, is mainly disposed by landfill or high-temperature incineration now. The investigative development on WPS dewatering and diverse applications were reviewed from the analysis of major compositions and characteristics. Meanwhile, proposals were put forward in collection, storing and treatment of WPS. Research showed that because of its special physical state, the collection and dewatering of WPS need special equipments. After resourcing utilization, WPS could be used in anticorrosive coating, rubbers, concretes and construction materials. However, the service conditions and performance in different applications need further studies. Furthermore, because of distinct features of energy saving and environmental protection, biochemical treatment is also an important aspect to realize innocent treatment and resource utilization.

Keywords: waste paint sludge; dewatering; reuse; biochemical treatment

0 引言

油漆废渣是涂料(俗称油漆)涂装过程中产生的固体废物,主要组成为树脂、颜料、助剂及捕集过程中混入的水分与絮凝剂,属于危险固体废物。据统计,我国每年至少产生360万t油漆废渣。

油漆废渣早期以填埋处理为主,占地面积大,二次污染风险严重。目前主要采用高温燃烧处理,温度在1000℃以上可将树脂燃烧生成CO₂和H₂O,其产生的烟尘经过二次燃烧处理,尽量避免二次污染,该

* 山东新泰市科技发展计划(201705); 山东建筑大学校企合作计划(SJUXQ20170406)。

收稿日期: 2017-11-20

方法技术可靠,但每吨处理成本约2000元人民币,成本较高^[3]。近几年,国内外对油漆废渣资源化利用做了进一步研究,既实现了油漆废渣的循环利用,又避免了污染环境,为油漆废渣有效处理提供了重要途径。

本文重点对国内外学者在油漆废渣的脱水处理及几个应用领域取得的成果进行综述,以期对油漆废渣的处理提供可持续性、创新性的解决方案。

1 油漆废渣的高效脱水技术与装置

目前,涂装广泛采用湿式喷漆室,以水作为漆雾的捕集介质,过量喷漆雾在絮凝剂作用下经过刮渣机得到油漆废渣,一般含60%~90%的水分,同时含有

约 10% 的可挥发性有机物。油漆废渣中的树脂属于油溶性有机高分子聚合物, 有效脱除其中的水分是循环利用的前提。其中的水分按其状态分为游离态和吸附态, 游离态水可通过机械法脱除, 吸附态水一般需要加热或通过反应才能有效去除。脱水后的废漆渣黏度增加, 容易沾附在脱水设备上, 增加了油漆废渣的脱水难度。

国内外学者为了提高油漆废渣脱水效率, 研究了不同形式的自动化脱水装置。图 1 为 James E M^[4] 设计的油漆废渣真空渗滤脱水系统, 由废渣收集分离装置、气浮絮凝装置、真空渗滤装置构成。真空渗滤装置由过滤膜、传输轨道、热交换器和 2 个真空室构成。过滤膜穿过 2 个真空室, 旋转鼓风机提供约 76.7 °C、压力约 0.1 MPa 的一次压缩空气, 离心鼓风机提供约 43.3 °C、压力约 0.13 MPa 的二次压缩空气, 压缩空气在热交换器内进行换热, 被冷却的第 1 次压缩空气通过多孔陶瓷扩散器进入油漆废渣收集分离装置及气浮絮凝装置, 被加热的第 2 次压缩空气直接进入过滤膜上的油漆废渣, 实现了油漆废渣的高效脱水。图 2 为 Elangovan R 等^[5] 发明的油漆废渣回收和利用转化装置, 由带加热器的圆锥形混料舱、空气冷凝器、水冷却装置、溶剂收集舱、真空抽气机和冷却塔组成。废渣从上部端口进入, 通过搅拌、150 °C 加热, 溶剂和水蒸气经过空气冷凝器和水冷却装置实现油水分离, 溶剂被冷凝为液体, 进入溶剂收集舱反复使用, 分离后的残渣与相溶的加工油混合, 形成流动液体, 作为橡胶、塑料等产品的补强材料, 收集舱内的气体通过真空抽气机进入冷却塔, 形成一个闭环系统, 对环境不会造成污染。该装置可以从机械脱水后的油漆废渣中回收 34% 的溶剂、48% 的固体分和 18% 的水, 实现油漆废渣中各物料的回收利用。

国内学者针对油漆废渣的脱水技术与装置也做了大量工作, 取得了较好效果^[6-8]。

2 油漆废渣在涂料制备方面的应用

油漆废渣在保证收集、储存过程中不固化、不污染的前提下, 去除其中水分和杂质, 添加部分相应的树脂和颜料, 再生为防腐漆, 其力学性能、耐蚀性与原漆基本相当, 可用于汽车底盘等对装饰性要求不高的产品, 漆渣利用率在 40% ~ 55%^[9-10]。

金属漆由于其独特的装饰、防腐性能, 在汽车、轮船等应用广泛, 但由于锌粉、铝粉等化学性质活泼易氧化, 该类油漆废渣再生有其特殊性。李南海等^[11]

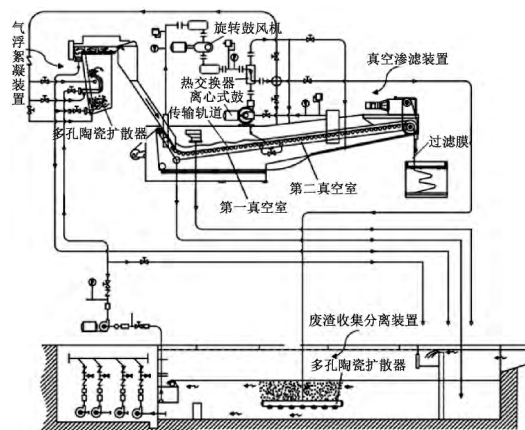


图 1 油漆废渣真空渗滤脱水系统

Fig. 1 Vacuum filtration system for dewatering paint sludge

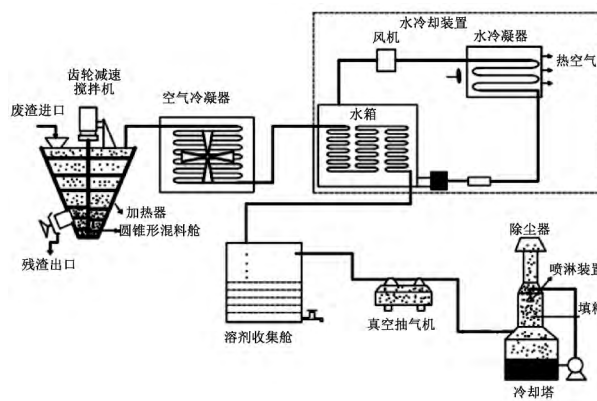


图 2 油漆废渣回收和利用转化装置

Fig. 2 Paint waste recovery and reuse converting machine

采用“湿磨工艺”将烘烤脱水的漆渣补充环氧树脂、溶剂、锌粉、固化剂等常规原料, 通过球磨机分散、砂磨机研磨制备再生漆, 漆渣用量为 30% ~ 65%, 树脂和溶剂对锌粉形成保护, 使其与空气隔绝, 避免了锌粉氧化, 所得再生漆的稳定性优于原富锌底漆, 分析认为可能是再生漆通过砂磨机研磨后锌粉的细度均匀且被固化的树脂包围, 从而不容易出现团聚现象。

水性漆挥发性有机物含量低、使用安全, 用量日趋增大。国外多采用水性漆专用涂装生产线, 采用超滤、转动圆柱体、冷却等方法对漆雾进行收集^[12], 所得回收漆的成分与结构基本不变, 再利用工艺简单。国内水性漆涂装线多由油性漆生产线改造而成, 漆渣收集仍沿用油性漆的工艺与设备, 无专用的水性漆凝聚剂, 漆渣呈絮状沉淀在水槽底部, 难以打捞, 循环水泡沫多、使用周期短。因此, 开发水性漆雾收集新工艺、新装置, 成为当前国内水性漆涂装急需解决的难题。

3 油漆废渣作为填料再利用

油漆废渣中含有高聚物、颜料等成分,作为填料可用于密封剂、橡胶、塑料制品、混凝土及轻型建材中,既可节省材料,又能改善其性能,是油漆废渣再生利用的重要途径。

Elangovan R 等^[13]将干燥后固含量在 90% ~ 95% 的油漆废渣与芳香族加工油以 (8 ~ 9) : 1 的比例混合搅拌生成中间产物 (ALT-RUB),该产物替代黏

土作为丁苯橡胶 (SBR)、丁晴橡胶 (NBR)、天然橡胶 (NR) 的填充剂,并考察了橡胶在延伸率、拉伸强度和抗撕裂强度三方面的变化,结果如图 3 所示。可知:用 ALT-RUB 替代黏土, NR 的各项性能均有不同程度地提高, SBR 和 NBR 的性能指标与黏土基本相当,可能是油漆废渣中的聚合物树脂与橡胶起到了交联、增强作用。

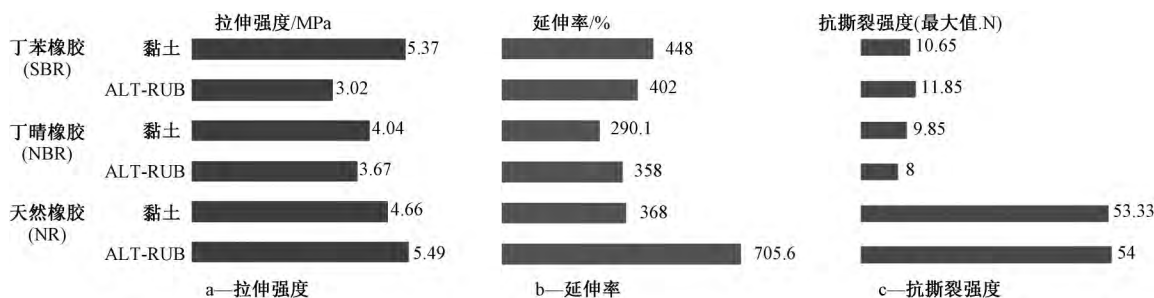


图3 ALT-RUB 替代黏土对不同橡胶性能的影响

Fig. 3 Effects of ALT-RUB replacing clay on properties of different rubbers

不同油漆废渣应用于建材中表现出不同的性能。Robert R M 等^[14]将含水量为 40% ~ 80% 的油漆废渣加入到波特兰水泥和砂子为主要成分的混凝土中,漆渣中的水代替城市自来水,抗压强度和应变性能都远高于美国材料实验室协会对混凝土的抗压强度和应变要求,简化了油漆废渣的处理工艺、节约了成本。Avcı H 等^[15]将丙烯酸油漆废渣以不同含量分别加入水泥混凝土和石灰砂浆中,得到了高膨胀率、多气孔的建筑材料,具有隔音隔热特性,通过对抗压强度、弯曲强度、吸水率、膨胀特性等性能分析,可用于住宅、混凝土墙等民用建筑材料。废渣含量为 10% 的水泥混凝土抗压强度为 25.4 MPa,作者认为混凝土的膨胀是由于油漆废渣中的聚合物与 Ca 基材料间相互排斥的结果。该研究对油漆废渣在轻型建材领域的应用具有重要借鉴作用。

Ruffino B 等^[16-19]在油漆废渣改性沥青混凝土领域进行研究,并成功用于铺设人行道路。10% 沥青含量的废渣加入到沥青混凝土中和纯沥青混凝土相比,黏度稍有提高,体积和自密实性能相近,20 °C 的刚性模量比纯沥青提高 1.5 倍,60 °C 的车辙试验深度基本相同 ($P_{30,000} = 3.3\% \sim 3.4\%$); 20% 沥青含量的废渣加入到沥青混凝土中,在温度为 105, 150 °C 下搅拌 50 min, VOC 含量和纯沥青相同,混合材料在 150 °C 有很好的稳定性,沥出液试验的重金属含量低于限定标准,延展性、弹性响应、抗疲劳强度等均符合高性能

沥青路面等级要求。目前这项技术在意大利已经建成大型实验基地,并同时热混合中有机物的排放进行在线监测。Quiroz O I 等^[20-22]研究了废乳胶漆在路面材料中的应用性能,不同性能的废乳胶漆代替目前通用的 SBR 胶乳加入到混凝土中,用于铺设桥梁、人行道、停车场等路面,整体性能优于 SBR 胶乳,其具有更高的抗压强度和耐久性、摩擦系数大、降低氯离子的渗透能力,减缓了对地面的腐蚀。

国内外有报道将油漆废渣脱水、粉碎后与 CaO 混合作为水泥窑燃料, CaO 既是脱水剂也是脱硫剂^[23-24]; 同时还有有关诸多去除油漆废渣中重金属、VOC 及其他有害物质的报道,为油漆废渣的应用拓展了渠道^[25-28]。

4 油漆废渣分解及综合应用

高分子树脂在高温或微生物作用下可分解为小分子物质,应用于不同领域。

油漆废渣一般含有碳、氮、钛等元素,高温裂解后可用于制备功能材料。Chaitanya K N 等^[29]将干燥后的油漆废渣在氮气氛围、600 °C 下热裂解成质量比约为 1:1:1 的气体、液体及固体残渣。气体分解物作为清洁燃料,液体分解物含有酰胺、三聚氰胺等有机聚合物,用于制备碳纤维。Nakouzi S 等^[30]进一步将固体残渣在氨气氛围、1 000 °C 下烧结,生成结晶态的 CaTiO₃、BaTiO₃、TiN、Al₂O₃、C 等,作为陶瓷和塑料件的增强材料;与 Al 粉挤压成型、500 °C 下烧结,生成

含有 BaTiO₃、TiN 和 AlN 的金属基复合材料,该技术可使 50% ~ 90% 油漆废渣转换成可回用材料,水和有机溶剂可循环利用,大大提高了油漆废渣再利用的附加值。

汽车行业油漆废渣常含有三聚氰胺甲醛树脂,其含有大量 N、C 元素,是微生物代谢的重要营养元素。微生物具有强大的分解代谢能力,可降解油漆废渣并利用其中的水分,因此,油漆废渣生化处理无需脱水,分解后的小分子物质可作为燃料,也可作为改善土壤的肥料。废渣中的重金属通过特殊处理,使其含量低于种植业和地表水质标准^[31]。该技术为油漆废渣处理提供了一条绿色、高效、廉价的途径,是国内外研究的热点。

Toshihisa M^[32]、Tian Y 等^[33]将牲畜粪便、垃圾、腐烂的污泥等与谷壳混合进行堆肥处理,控制水分、温度及菌种浓度,在有氧条件下将含固量为 70% 的三聚氰胺油漆废渣分解成细小颗粒,作为有机肥料改良土壤,也可以用作燃料。堆肥产品中 Al、Ba、Sr 的含量得到显著降低,Al³⁺ 可以和脱硫石膏(CaSO₄·2H₂O)中的 SO₄²⁻ 反应生成对土壤危害性较小的(AlSO₄)⁺。通过对使用废渣堆肥产品种植的黄瓜等蔬菜和土壤检测,发现微量元素含量低于要求的标准值,并没有对植物生长和吸收产生不利影响^[34-35]。Mudakavi J R 等^[36]还发现使用油漆废渣降解后的复合肥种植印度楝、水黄皮属和槟榔青等,其生长均较原土壤长高 100% ~ 300%,对植物的根茎叶和土壤的微量元素进行检测,均符合印度国家林业部的标准。为进一步考察批量化堆肥处理油漆废渣的可行性,Tian Y 等^[37]进行了秸秆-油漆废渣堆肥化处理的工业化试验,将燕麦或干稻草、油漆废渣、少量无机肥按一定比例堆放,98 d 后得到含有氰尿二酰胺、氰尿酰胺和氰尿酸等性能优良的堆肥产品,三聚氰胺树脂的分解率达 70.1% ~ 87.5%。

微生物降解处理油漆废渣越来越受到研究者的关注,但目前针对高效降解油漆废渣的微生物菌群和降解机理还没有相关研究报道,降解条件和工艺相关研究的文献也较少。相信随着分子生物学的发展,可以通过接种微生物菌群实现高浓度油漆废渣的无害化处理。

5 油漆废渣多元化利用建议

油漆废渣的有效利用是节能减排、循环经济的必然趋势,但需要建立完善的技术标准与政策体系,真正

将油漆废渣作为再利用的原材料收集、储存和转运。

1) 分类收集。不同涂料含有不同树脂,其物理与化学性能差异很大,只有分类收集,才可针对性地制定再生工艺,建议从涂装线开始,更新设计理念,充分考虑油漆废渣分类收集、再生利用的需要。

2) 加强涂装室的管理。生产单位需加强对油漆固废综合利用的认识,对现场操作人员加强教育,杜绝将生活垃圾、其他工业废物、废水混入涂装室循环水内。

3) 及时收集。生产单位要形成定期清理、收集制度。涂料组成不同,在空气中稳定性差异很大,应根据涂料性质,制定合理的收集规范或者企业标准。

4) 油漆废渣制造生物气技术有待研究。油漆废渣中含有高浓度溶解性有机碳(DOC)、N 元素与微量元素,成分相对均匀固定,建议借鉴目前厌氧消化处理高 VOC 涂装废水技术,降解处理油漆废渣,产生的生物气可作为新能源材料,目前还没有该方面的相关研究报道。

5) 水性涂料废渣的絮凝与收集技术。水性涂料用量越来越大,但目前还没有针对水性涂料的凝聚剂,漆渣容易沉积在循环水槽底部,打捞困难,影响循环水的水质。建议在循环水池前增加 1 个浅层初次沉淀池,清液溢流至循环水池,对底部污泥进行压滤处理。

6 结 论

油漆废渣经分类收集、合理储存、转运,再生利用完全可行。油漆废渣的高效脱水是再生利用的前提,由于油漆废渣特殊的物理状态,必须借助于高效脱水设备;油漆废渣可用于制备防腐涂料,但对废渣质量要求较高;作为填料应用于橡胶、混凝土、建材、塑料制品是油漆废渣再利用的重要途径,有待于对其应用条件与性能进一步研究;生化处理具有节能、环保优势,是油漆废渣无害化处理与资源化利用的重要方向,有待深入研究。

参考文献

- [1] 冯立明,张殿平,王绪建.涂装工艺与设备[M].北京:化学工业出版社,2013.
- [2] 中国涂料工业协会.2015 年中国涂料行业经济运行情况及未来走势分析[J].中国涂料,2016,31(3):13-25.
- [3] Salihoglu G, Salihoglu N K. A review on paint sludge from automotive industries: generation, characteristics and management [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 169: 223-235.
- [4] James M. Paint-Sludge Filtration System Featuring Pool Aeration Using High-Pressure Discharge from Filter Vacuum Producer: US,

- 20040031739A1 [P]. 2004-02-19.
- [5] Eiangovan R, Tab, Barathi. Equipment for Reprocessing Paint Sludge: WO 2014037954A1 [P]. 2014-03-13.
- [6] 占早华,周忠举. 清洁生产——涂装废漆渣脱水工艺及设备的探讨[J]. 现代涂料与装, 2015, 15(11): 64-69.
- [7] 姜雨生,陶能焯,李继荣. 油漆废渣机械脱水研究[C]//中国环境科学学会2014年学术年会. 成都, 2014: 5846-5851.
- [8] 周琼. 水帘喷漆室过喷漆雾的收集与再生研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [9] 陈绘如,刘李娥,杜剑萍. 过喷漆雾的回收和再生研究[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(1): 23-25.
- [10] Gautam S. Phase-Converted Intermediate from Paint Sludge: WO, 2013186783A [P]. 2013-12-19.
- [11] 李南海,潘佐,杨鹏,等. 集装箱溶剂型富锌底漆漆渣再生利用[J]. 涂料工业, 2016, 46(12): 53-57.
- [12] 彭开美,涂伟萍. 水性涂料废渣利用及废水废气处理技术[J]. 中国涂料, 2015, 30(6): 7-11.
- [13] Eiangovan R, Barathi T A B. Use of Extracted Filler from Processed Paint Sludge as Alternate Filler(ALT-RUB) in Rubber Compounding: WO 2014037956A1 [P]. 2014-03-13.
- [14] Robert R M. Process for Producing Building Materials from Raw Paint Sludge: US, 20030084824A1 [P]. 2003-05-08.
- [15] Avci H, Ghorbanpoor H. Investigation and recycling of paint sludge with cement and lime for producing lightweight construction mortar [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 861-869.
- [16] Ruffino B, Dalmazzo D. Preliminary evaluation of the potential use of paint sludge in bituminous binders [C] // 13th International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia, 2011.
- [17] Dalmazzo D, Vercelli A, Santagata E, et al. Rheological characterization and performance-related evaluation of paint sludge modified binders [J]. Materials & Structures, 2017, 50(1): 1-14.
- [18] Ruffino B, Dalmazzo D. Preliminary performance assessment of asphalt concrete with paint sludge from automotive industries [C] // 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management. Crete, Greece, 2012: 1-8.
- [19] Zanetti M C, Ruffino B. Reuse of paint sludge in road pavements: technological and environmental issues [C] // 15th International Conference on Environmental Science and Technology. Rhodes, Greece, 2017.
- [20] Quiroz O I, Said A M. Economical bridge overlays using waste latex paint [J]. Aci Special Publication, 2010, 278: 1-16.
- [21] Quiroz O I. Recycling waste latex paint in overlays, rigid pavements, and pervious concrete [D]. Nevada, Las Vegas: University of Nevada, 2011.
- [22] Said A M, Quiroz O I. Latex-modified concrete overlays using wastepaint [J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 191-197.
- [23] 姜雨生,李继荣. 一种利用废漆渣制备水泥替代燃料的方法: 中国 ZL201110401916 [P]. 2014-01-08.
- [24] Gautam S P, Bundela P S, Murumkar M. Paint sludge waste co-processing at the ACC Wadi Cement Works in Karnataka, India [C] // Waste Management and the Environment V. Tallinn, Estonia, 2010, 140: 57-66.
- [25] El-Dars M S E, Ibrahim M A, Adel M E G. Reduction of COD in water-based paint wastewater using three types of activated carbon [J]. Desalination and Water Treatment, 2014(52): 2975-2986.
- [26] Javier V, Raquel O. Alkyd paint waste characterization and distillation [J]. Chemical Engineering Communications, 2005, 192(11): 1490-1504.
- [27] Arce R, Galón B. Stabilization/solidification of an alkyd paint waste by carbonation of waste-lime based formulations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 428-436.
- [28] Khezri S M, Seyed M S, Sahar T. Evaluation of extracting titanium dioxide from water-based paint sludge in auto-manufacturing industries and its application in paint production [J]. Toxicology & Industrial Health, 2013, 29(8): 697-703.
- [29] Chaitanya K N, Ann A. Pyrolytic conversion of paint sludge to useful materials: US, 0055433679 A [P]. 1996-08-06.
- [30] Nakouzi S, Mielewski D. Novel approach to paint sludge recycling: reclaiming of paint sludge components as ceramic composites and their applications in reinforcement of metals and polymers [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(1): 53-60.
- [31] Wendell R R, Ritchey K D. High-calcium flue gas desulfurization products reduce aluminum toxicity in an appalachian soil [J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(6): 1401-1410.
- [32] Toshihisa M. Method of Processing and Using Paint Sludge: US, 20080092612A1 [P]. 2008-04-24.
- [33] Tian Yong-qiang, Chen Li-ming, Gao Li-hong, et al. Composting of waste paint sludge containing melamine resin as effected by nutrients and gypsum addition and microbial inoculation [J]. Environmental Pollution, 2012, 162(5): 129-137.
- [34] Tian Yong-qiang, Chen Li-ming, Gao Li-hong, et al. Composting of waste paint sludge containing melamine resin and the composts effect on vegetable growth and soil water quality [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 243(12): 28-36.
- [35] Chen L, Dick. Circulating fluidized bed combustion product addition to acid soil: alfalfa (Medicago Sativa L.) compostion and environmental Quality [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(13): 4758-4765.
- [36] Mudakavi J R, Narayana B V, Suneetha T B. Performance evaluation of microbiologically degraded paint sludge compost for application to non-edible plants [J]. Journal of Environmental Research and Development, 2013, 7(4): 1469-1478.
- [37] Tian Yong-qiang, Chen Li-ming, Wu Man-li, et al. Windrow composting of waste paint sludge containing melamine resins [J]. Compost Science and Utilization, 2015, 23(3): 199-206.
- 第一作者: 冯立明(1965-), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为材料表面处理技术、固废循环利用等。flm@sdjzu.edu.cn