

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/42

C02F 9/00

B05B 15/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02825041.9

[43] 公开日 2005 年 6 月 1 日

[11] 公开号 CN 1622920A

[22] 申请日 2002.12.6 [21] 申请号 02825041.9

[30] 优先权

[32] 2001.12.15 [33] DE [31] 10161841.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/013837 2002.12.6

[87] 国际公布 WO2003/051778 德 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.14

[71] 申请人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 斯特芬·鲁塞 马库斯·森纳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 回收喷漆装置凝固设备中循环水的方法

[57] 摘要

一种回收喷漆装置中循环水的方法，其中或者通过加入凝结剂形成漆的凝结物，或者通过加入分散剂形成分散的漆粒子，其中循环水含有阳离子和阴离子，其中以连续或以间歇的方式进行，a) 在形成澄清水相的情况下，至少一部分循环水从至少一部分漆的凝结物或分散的漆粒子中释放出来，b) 在分步骤 a) 中得到的澄清水相的至少一部分通过离子交换剂，离开离子交换剂的澄清水相再循环回循环水中，离子交换剂载带有来自澄清水相的阴离子和/或阳离子，c) 分步骤 b) 中载带阴离子和/或阳离子的离子交换剂被再生，得到再生物，d) 分步骤 c) 得到的再生物利用蒸发进行浓缩或被弃去，e) 分步骤 c) 再生的离子交换剂被再用于分步骤 b) 中。

1. 一种回收喷漆装置中循环水的方法，其中或者通过加入凝结剂形成漆的凝结物，或者通过加入分散剂形成分散的漆粒子，其中循环水含有阳离子和阴离子，其中以连续或以间歇的方式进行，

5 a) 在形成澄清水相的情况下，至少一部分循环水从至少一部分漆的凝结物或分散的漆粒子中释放出来，

b) 在分步骤 a) 中得到的澄清水相的至少一部分通过离子交换剂，离开离子交换剂的澄清水相再循环回循环水中，离子交换剂载带有来自澄清水相的阴离子和/或阳离子，

10 c) 分步骤 b) 中载带阴离子和/或阳离子的离子交换剂被再生，得到再生物，

d) 分步骤 c) 得到的再生物利用蒸发进行浓缩或被弃去，

e) 分步骤 c) 再生的离子交换剂被再用于分步骤 b) 中。

15

2. 如权利要求 1 的方法，特征在于分步骤 b) 中要处理的澄清水相进一步通过倾析、过滤或离心从分步骤 a) 和 b) 之间的固体中释放出来。

20 3. 如权利要求 1 或 2 的方法，特征在于在预定量的澄清水相已经通过分步骤 b) 中的交换剂后，进行再生步骤 c)。

4. 如权利要求 1~3 任一项的方法，特征在于通过加入凝结剂，在喷漆装置循环水中形成漆的凝结物，在于离子交换剂是阴离子交换剂，其载带来自分步骤 b) 澄清水相的阴离子，在分步骤 c) 中用强碱溶液进行再生。

25

5. 如权利要求 4 的方法，特征在于分步骤 b) 中的阴离子交换剂载带有来自澄清水相的阴离子，只要起始结合到阴离子交换剂上的碳酸根和/或碳酸氢根离子被澄清水相中存在的更强的酸离子置换为碳

30

酸。

6. 如权利要求 4 或 5 的方法，特征在于循环水的氯离子含量大于 300 ml/L，特别是大于 700 ml/L。

5

7. 如权利要求 4~6 任一项的方法，特征在于在分步骤 b) 中测量离开阴离子交换剂澄清水相的 pH 值，当该 pH 值下降到小于预定值时进行步骤 c) 再生。

10

8. 如权利要求 4~6 任一项的方法，特征在于在分步骤 b) 中测量离开阴离子交换剂澄清水相的氯离子和/或硫酸根离子的含量，当氯离子和/或硫酸根离子超过预定值时进行步骤 c) 的再生。

15

9. 如权利要求 1~3 任一项的方法，特征在于通过加入分散剂，喷漆装置循环水中形成分散的漆粒子，所述的漆粒子通过膜过滤从循环水中分离，而且在于离子交换剂是阳离子交换剂，所述的交换剂载带有来自分步骤 b) 澄清水相的二价阳离子，并在分步骤 c) 中用强酸进行再生。

20

10. 如权利要求 1~9 任一项的方法，特征在于所述的方法是以间歇的方式进行的，为此目的可使移动式阴离子交换剂装置置于喷漆装置现场处。

回收喷漆装置凝固设备中循环水的方法

5 本发明涉及回收具有湿法冲洗喷雾箱循环水的方法，涉及再循环来自具有湿法冲洗喷雾箱水的方法。

 在喷漆装置中，例如给汽车车体喷漆，使用具有湿法洗涤过渡喷雾形成尖脊的喷雾箱。通过使水喷雾，在喷雾箱内形成细碎的水雾，
10 其吸收过渡的喷雾漆组分并从箱中除去。在下游的水分离器中，然后收集载带漆组分的水。由于废水的立法目前在德国生效，喷雾箱的水被作为循环水再循环。

 在从具有湿法洗涤的喷雾箱中再循环循环水的通常工艺中，分离器中的水被加入到体系中槽中。分离在此进行，优选通过浮选分离和
15 凝结的漆组分进行，其结果是漆组分聚集在槽的上部。另外，这样的分离也可以通过或者直接在系统槽中或者在分物流中的沉降进行。在上述的工艺中，槽下部的水基本上没有固体的漆组分，在下部从系统箱中引出，加入凝结剂，水再返回加入到喷雾箱中。在系统槽的上部
20 中，富含凝结漆组分的水部分被引出加入到固液分离装置中，优选为浮选装置。在此处的生产的水基本上没有漆组分作为清洁的水相被返回到系槽中。以这样的方式，循环水的确没有可凝结的漆组分，但由于再循环，所有溶解的组分例如盐连续被浓缩。这种浓缩导致了腐蚀问题。这特别是归因于这样的事实，由于在喷雾箱中减压和微细分布
25 的水雾，一些载带盐的水通入外出的气体中，导致腐蚀温度夹带的盐位于废气排出装置中。在实践中，这意味着以特定的间隔，通常两年一次，循环水必须完全这置换。循环水使用期的限制是由循环水的高度蒸发损失引起的，其然后必须通过加入纯水进行补充。因此也进行了这样的努力通过增加高质量的加入水以减少上述的问题。但是，这
30 样大量加入水的质量大幅度增加了装置的操作费用。另外，结果仅能

略微延长喷雾箱中循环水完全置换之间的间隔。但这不能解决浓缩的实际问题。仍然需要定期置换喷雾箱中的循环水。

5 在 WO 99/38808 中，描述了从循环水中除去过渡喷雾漆的另外的方法。在该方法中，聚天(门)冬氨酸作为漆粒子的分散剂加入循环水中。在该发明中，漆粒子没有聚集但作为分散的漆粒子保持于分散形式。通过膜过滤从循环水中分离出分散的漆粒子。这避免了由于凝结剂引起的盐化作用。然而，由于蒸发，循环水中的盐必定浓缩除非使用加满仅含有去离子水循环水的的经济昂贵的溶液。因此甚至在各种
10 类型的工艺中，仍然存在从循环水中除去溶解盐的问题。特别是，二价阳离子的浓度例如钙离子和镁离子，不能超过分散受到抑制的上限。在这样的情况下，那么就出现了从循环水中分离二价阳离子的具体问题。

15 因此存在这样的需要，开发一种不仅用于回收喷雾箱循环水而且用于再循环喷雾箱水的方法，其中解决了喷雾箱循环水中的不希望物质的浓缩问题。

EP-A-0 675 080 公开了一种方法，利用多步膜过滤浓缩在具有湿
20 法洗涤喷雾箱中形成的过渡喷雾。在该方法中，要浓缩的箱水/过渡喷雾混合物在超滤中被预浓缩。超滤透过物被引入到反渗透步骤中。反渗透步骤的透过物被再循环进入箱水循环中。EP-A-901 988 描述了一种方法，用于回收具有始发洗涤喷雾箱的循环水，包括：

- A) 将至少一部分循环水加入到反渗透步骤，
- 25 B) 在反渗透步骤中将循环水分离为保留物和透过物，
- C) 在蒸发器装置中将反渗透的保留物分离为固体部分和可挥发的部分，
- D) 冷凝步骤 C) 的可挥发部分，
- E) 利用步骤 B) 的透过物、步骤 C) 的固体和步骤 D) 的冷凝
30 物。

在优选的实施方式中，反渗透的透过物和蒸发步骤的冷凝物结合在一起被利用，优选循环水回循环水循环中。

5 但是在实践中，在高压下利用膜过滤回收循环水的方法具有一些缺点。产生压力的设备和膜组件涉及高的投资和操作费用。而且，在高压下的膜组件具有危险。回收循环水以减少再循环的循环水中载带的盐的问题因此没有得到满意地解决。本发明提供了没有上述膜过滤缺点的方法。

10

本发明涉及一种回收喷漆装置中循环水的方法，其中或者通过加入凝结剂形成漆的凝结物，或者通过加入分散剂形成分散的漆粒子，其中循环水含有阴离子，其中以连续或以间歇的方式。

15 a) 在形成澄清水相的情况下，至少一部分循环水从至少一部分漆凝结物或分散的漆粒子中释放出来，

 b) 在分步骤 a) 中得到的澄清水相的至少一部分通过离子交换剂，离开离子交换剂的澄清水相循环回循环水中，离子交换剂载带有澄清水相的阴离子和/或阳离子，

20 c) 分步骤 b) 中载带阴离子和/或阳离子的离子交换剂被再生，得到再生物，

 d) 分步骤 c) 得到的再生物利用蒸发进行浓缩或弃去，

 e) 分步骤 c) 再生的离子交换剂被再用于步骤 b) 中。

25 如开始所提及的，分步骤 a) 通常总是在喷漆装置中进行以从漆粒子中释放出循环水达到很高的程度，以再利用澄清的水相用于吸收过渡喷雾的漆。对达到此目的，最通常采用的方法是沉降或浮选聚集的漆粒子。另外，可考虑利用超滤装置或分离器，例如倾析器。但是，这些涉及使用更多的设备，因此不太优选。但是，可选择的是在开始
30 描述于 WO 99/38808 中的方法，其中通过加入分散剂使漆粒子保持悬

浮态，通过膜过滤从循环水中分离。

令人惊奇地是离子交换剂能根本上用于解决本发明的问题。预期的是离子交换剂将很快变得不能使用，因为漆粒子仍然存在于澄清的水相中，特别是为凝结的目的加入的有机聚合物。但是，实际的试验表明不是这种情况。如果，在分步骤 a) 和 b) 之间，要处理的澄清水相进一步通过倾吸、过滤或离心从固体中释放出来，其对此是有益的。出于安全的理由，特别推荐在分步骤 (b) 之前提供过滤，如通过袋过滤器或砂过滤器。特别有利的是使用反冲式过滤器。

10

在本发明的一个实施方式中，在预定量的澄清水相通过离子交换剂后进行再生步骤 c)。澄清水相在离子交换剂耗尽之前通过离子交换剂，因此可确定所述澄清水相总体积的试验值。在这种根据经验确定的量通过后，然后每一次进行再生步骤。这省去了操作期间分析检测离子交换剂的负载量。但是，该过程也有缺点，取决于澄清水相中盐的浓度，离子交换剂的容量没有被没有耗尽，或者由于过负载发生要除去离子的穿透。因此，更可取的是通过分析检测离开离子交换剂的澄清水相从而监测负荷状态。以下更详细地说明作为该方法可选择的另外一种方法。

15

在本发明的特别实施方式的方法中，通过加入凝结剂在喷漆装置循环水中形成漆凝结物。特别是，基于阳离子聚合物含有无机阴离子作为反离子的凝结剂适合于这样的目的。这些实施例是聚胺或聚酰胺型胺。因此，无机阴离子通入循环水，这导致盐化。在这种情况下，本发明的方法中使用阴离子交换剂，其载带来自分步骤 b) 澄清水相的阳离子，在分步骤 c) 中利用强碱溶液进行再生。

20

在该实施方式中，分步骤 a) 中得到的至少一部分澄清水相通入分步骤 b) 中的阴离子交换剂。其可以是强碱性或弱碱性阴离子，在再生的状态下以 OH 形式存在。循环水中的阴离子特别是氯离子，但

25

也可以是硝酸或硫酸根离子和存在的任意其他的阴离子，可交换为 OH^- 离子。由于它们具有腐蚀的趋势，特别是氯离子和/或硫酸根离子应从循环水中除去。在硫酸根离子的情况下，由于微生物形成的 H_2S 有产生讨厌的气味。但循环水中的碳酸根和/或碳酸氢根离子不是问题，因为它们更少可能导致腐蚀现象的发生。因此也没有必要从循环水中除去这些离子。在一个优选的实施方式中，因此该方法是这样的，即，阴离子交换剂载带有分步骤 b) 澄清水相的阴离子，只要起始结合到阴离子交换剂上的碳酸根和/或碳酸氢根离子通过澄清水相中更强酸的离子置换为碳酸。它们特别是氯和/或硫酸根离子，也可能是硝酸根离子。因此阴离子交换剂的容量可被完全利用，特别地用以结合不希望的阴离子、氯离子和/或硫酸根离子，而不太有害的碳酸根和/或碳酸氢根离子从交换剂中释放出来。这种方法延长了两个再生周期之间的阴离子交换剂的使用寿命，最后减少了用于再生需要的碱溶液量。

但是，二价离子例如钙离子和镁离子不能从循环水中除去。这是所希望的，由于这些阳离子对许多凝结剂具有有利的作用。因此，镁或钙化合物被有意地加入到许多凝结工艺中的循环水中。尽管这是事实，但根据本发明通过阴离子交换剂的方法除去有问题和/或腐蚀的阴离子例如特别是氯离子，将需要的镁或钙离子留在循环水中。结果，循环水中存在的钙和/或镁离子的浓度每一种为约 10~约 1000，特别是约 20~约 500 mg/l。万一当这种类型的循环水通过阴离子交换剂形成上述阳离子的氢氧化物沉淀，结果阴离子交换为 OH^- 离子，如果必要利用强酸例如盐酸冲洗清洁阴离子交换剂。

通过将循环水中的阴离子交换为 OH^- ，循环水中的 pH 值增加了。这是本发明方法一个希望的副效应，由于喷漆装置中循环水的 pH 值通常随时间推移而降低。这可归因于循环水中细菌和其他微生物的活性。但是这样的 pH 值下降是不希望的。在实践中，这可以通过加入碱溶液再增加 pH 值进行抵消。在本发明方法的过程中，离开阴离子交换剂的碱性澄清水相可被直接用于这样的目的。因此，用于再生阴

离子交换剂的碱溶液同时可加入到第二应用中。

当阴离子交换剂载带有循环水的阴离子时，分步骤 c) 中用强碱溶液例如用氢氧化钠进行再生。得到作为再生物的盐溶液，其含有结合到分步骤 b) 中交换剂上的阴离子。特别是，氯化钠溶液作为再生物得到。该再生物或者通过分步骤 d) 的蒸发而浓缩，这样不形成废水，从蒸发得到的浓缩物被再循环返回到循环水中，得到的固体盐被弃去，或者再生物例如与漆凝结物一起被弃去。

在本发明方法的情况下，因此，例如硫酸根离子可从循环水中被除去。这样的结果是，一方面减少了循环水的腐蚀作用。而且，因此减少了不希望的细菌形成的 H_2S 及相关的气味问题。也有利是，特别是对不锈钢具有腐蚀作用的氯离子从循环水中除去。这样可使用阳离子有机聚合物特别是含氮聚合物的氯化物作为凝结剂。这些例子是聚胺和聚酰胺型胺。与含有其他阴离子的有机阳离子盐相比这些通常更容易得到，更不昂贵。通常与氯离子加入到循环水中相关的缺点，通过本发明的方法减少或消除。这增加了基于可用于漆凝结剂有机阳离子的不昂贵凝结试剂的选择。例如，本发明的方法可用于氯离子含量大于 300 mg/l 特别是大于 700 mg/l 的循环水。

如果本发明的方法以上述的方式进行，循环水中的阴离子交换为 OH^- 离子，可特别容易地监测阴离子交换剂的消耗度。阴离子交换的结果，循环水或离开阴离子交换剂澄清水相的 pH 值上升。因此，可通过测量分步骤 b) 中离开阴离子交换剂澄清水相的 pH 值监测阴离子交换剂的消耗度。当 pH 值下降到小于预定的值，停止阴离子交换，进行步骤 c) 再生。步骤 c) 开始再生的 pH 极限值设定为绝对或相对的值。例如，当离开阴离子交换剂澄清水相的 pH 值下降到小于 8.5 或 8 时，开始进行再生。另外，可以规定当进入阴离子交换剂澄清水相的 pH 值与离开的 pH 值之差下降到小于预定的值例如一个 pH 值单位时，开始进行再生。另外，离开阴离子交换剂澄清水相的氯离子和/

或硫酸根离子含量可以在分步骤 b) 中直接测量, 而且当氯离子和/或硫酸根离子超过预定的值时进行步骤 c) 的再生。用于此适当的测定方法是可得到的, 其也可在线进行。作为例子可提及离子色谱、沉淀滴定方法, 其可以利用电化学的方法检测, 例如使用离子选择电极测量浓度。

本发明另外有利的实施方式在于这样的事实, 通过加入分散剂, 喷漆装置循环水中形成分散的漆粒子, 所述的漆粒子通过膜过滤从循环水中分离, 而且在于离子交换剂是阳离子交换剂, 所述的交换剂载带有分步骤 b) 澄清水相中的二价离子, 并在分步骤 c) 中用强酸进行再生。例如, 本发明的方法可与 WO 99/38808 的分散方法在开始一起进行, 其中漆粒子通过加入聚天(门)冬氨酸使其保持为分散状态。这样的方法可被过量的高含量的二价阳离子特别是钙离子和/或镁离子所干涉。在这种情况下, 因此, 在本发明方法的过程中使用阳离子交换剂以除去循环水有问题的阳离子。在负荷后用强酸再生阳离子交换剂。当澄清水相通过时阳离子交换剂的负荷极限是否达到可以通过类似在阴离子交换剂情况描述的那些方法进行检测。离开阳离子交换剂的澄清水相的 pH 值可被用作评价阳离子交换剂消耗度的标准。如果阳离子交换为 H^+ 离子, 这将导致 pH 值的减少。如果不发生这样的情况, 那么阳离子交换剂被耗尽了。另外, 离开阳离子交换剂之后澄清水相的二价阳离子的含量可用分析的方法测定。如果浓度超过预定的最小值, 阳离子耗尽必须再生。这种检测方法是适合的, 如果二价阳离子不是交换为 H^+ 而是例如 Na^+ 。

不管选择本发明方法的那种实施方式, 即, 通过适当的离子交换剂希望从循环水中除去阴离子或阳离子, 分步骤 e) 中再生的离子交换剂可再用于分步骤 b)。这意味着离子交换剂可保留在喷漆装置的部位上, 喷漆装置的循环水拟通过所有的工艺步骤进行回收。但是经济上吸引人的另外的方法在于以批次的方式进行本发明的方法, 为此目的使可移动的阴离子交换剂装置置于喷漆装置现场处。这意味着不必

要将离子交换剂永久性地保留常备在喷漆装置中，或载带有循环水澄清水相。相反，不进行离子交换直到不希望的阴离子或阳离子达到预定的浓度极限。仅到那时将适当的离子交换剂置于喷漆装置现场处，进行本发明工艺的次序步骤。然后负荷的离子交换剂在喷漆装置现场地点或另外的地点进行再生。以这样的方式，在不同的喷漆装置中可使用相同的离子交换剂柱。这减少了每一个单独喷漆装置的投资费用。

不管选择的方法如何，优选离子交换剂的再生以分段方式进行。例如，在阴离子交换剂的情况下，以间歇方式用氢氧化钠溶液进行再生。那么第一批次的再生物含有尽可能高的盐浓度，因此可被特别经济地进行加工（例如通过蒸发进行浓缩）或被弃去。使用另一个或两个批次的氢氧化钠溶液以调节交换剂树脂。有利的是，当用强酸或浓缩的钠盐溶液再生阳离子交换剂时，随后进行类似的步骤。

15