

# 环保陶化剂研究

王朝

(江门市蓬江区文森装饰材料有限公司 前处理技术部, 广东 江门 529075)

**[摘要]** 本实验着手研发一款性能优良的陶化剂。采用锆盐为主要成膜剂, 在金属界面上形成 Si-O-Me 共价键, 同时剩余的水解分子则通过 SiOH 基团之间的缩聚反应在金属表面上形成具有 Si-O-Si 三维网状结构的转化膜。可以在钢铁、锌合金、铝材表面形成一种纳米级的转化膜。具有优良的耐腐蚀性, 与涂层结合后, 具有优良的附着力和耐盐雾性。转化膜的颜色, 根据处理时间的长短、槽液浓度、板材活化度等成不同颜色。一般是在工件上形成无色到金黄色, 最后到蓝色的转化膜。并且陶化剂不含镍、铬、磷酸根, 不需要使用促进剂, 反应副产物无渣, 常规操作, 节能环保。

**[关键词]** 陶化剂; 络合反应; 缩聚反应; 附着力; 盐雾性

**[中图分类号]** TQ

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1007-1865(2018)13-0051-04

## Research of Nano-ceramic Treatment Agent

Wang Chao

(Pretreatment Department, Winsir Chemical, Jiangmen 529075, China)

**Abstract:** The purpose of this experiment is to develop a new type of nano-ceramic treatment agent with excellent function. It adopts zirconium salt as main film formers, producing Si-O-Me covalent bonds on the metal surface. Meanwhile remained hydrolysis molecular will form conversion film of 3D Si-O-Si reticular structure on the surface of steel, zinc alloy and Alu alloy by condensation reaction between Si- and -OH persad. This nanostructured film has high corrosion resistance. It can supply excellent adhesion and salt fog resistance for following coatings. Film color varies depending on treatment time, concentration of tank liquor and activation of plates etc. Under normal circumstances, conversion film changes color from colorless to golden yellow and finally becomes blue. This new type of nano-ceramic treatment agent does not require accelerating agents and is operated in normal way. It features energy conservation and environment friendly.

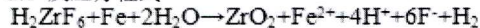
**Keywords:** nano-ceramic treatment agent; complexation reaction; polycondensation reaction; adhesive force; salt spray test

## 1 引言

中国做为制造业大国, 每年消耗化学品的规模越来越大, 若不重视化学品的环保性, 将对环境产生极大的危害。而涂装行业做为化学品的需求大户, 金属表面处理剂的使用量自然非常大。家电、汽车、电镀、搪瓷、电泳、喷涂等都大量的使用金属表面处理剂。而传统的磷化剂虽然技术成熟, 但对环境的污染日益剧增, 含磷脱脂剂、磷化剂的大量使用, 造成磷元素的污染。因为磷是所有生物生长的重要物质, 磷能引起藻类物质的疯长, 会导致湖中细菌的大量繁殖。磷也是鱼类甚至湖泊的杀手, 大量繁殖的细菌消耗了湖泊中的氧气, 使依赖氧气生存的鱼类死亡。磷化剂中也含有重金属和致癌物质(如铬、镍、亚硝酸钠等), 磷化槽液长期使用便含有大量的磷化渣, 处理起来非常麻烦。所以要从源头解决这些问题, 新型环保处理剂-陶化剂的使用变得极为重要, 它的组成里无磷、无铬、无镍、无氮。反应副产物无渣, 工艺简单, 常温处理, 酸度低, 废液易处理排放, 对环境无害。

## 2 实验原理

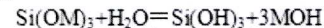
### 2.1 反应方程式



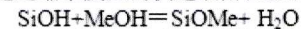
通过进一步反应, 在基材表面上生成  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  等锆化合物, 同时陶化剂含有有机/无机杂化物, 其基本分子式为:

$\text{M}^+(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OM})_3$ , 其中 OM 是可水解的基团,  $\text{M}^+$  是有机官能团

2.2 陶化剂含有有机/无机杂化物在水溶液中通常以水解的形式存在:



2.3 然后通过其 SiOH 基团和金属表面的 MeOH 基团(Me=金属)通过缩水反应而快速吸附在金属表面上。



2.4 一方面陶化剂在金属界面上形成 Si-O-Me 共价键, 另一方面剩余的水解分子则通过 SiOH 基团之间的缩聚反应在金属表面上形成具有 Si-O-Si 三维网状结构的转化膜。该转化膜在烘干过程中和后道的油漆、或喷粉通过交联反应结合在一起, 形成牢固的化学键。这样, 基材、转化膜和油漆之间可以通过化学键形成稳定的膜层结构。

## 3 陶化剂的配方

### 3.1 主要成膜物质的选择

3.1.1 根据上述原理可以得知成膜物质中必须得含有锆元素, 现在含锆元素的物质大体有氟锆酸、氟锆酸氨、氟锆酸钾、二氧

化锆、氟化锆、硅酸锆、四水合硫酸锆等, 种类繁多。因此通过每一种含锆化合物进行依次实验, 不仅工作量巨大, 而且花费很多财力和物力。因此, 如何筛选出正确的主要成膜物质, 其方法显得尤为重要。通过上述反应原理, 基本可以确认主要成膜物质为氟锆酸。氟锆酸在水中呈酸性, 含有锆元素, 也含有氟元素, 具备制成陶化剂的所有条件。氟锆酸为无色透明液体, 呈酸性, 比重约为 1.48 g/L。常温下, 当浓度超过 42% 时, 有氟锆酸析出。

3.1.2 通过上述反应原理, 含硅化合物确定为有机硅化合物。Si-O 键的键能比 C-O 键能大, 因而硅能通 Si-O 键形成很长的聚硅氧链。硅原子半径比碳大, 可极化度大, 而电负性较小, 与 C、H 相连时呈正电性, 因此易受亲核试剂进攻。由于碳原子体积较大, 在反应时所受到空间位阻较小, 因而化学反应活性比碳大。基于这些条件, 结合市面上的常用有机硅化合物, 在此选用硅烷偶联剂。

### 3.2 络合剂的选择

3.2.1 由一个正离子或原子和一定数目的中性分子或负离子以配位键结合形成的, 能稳定存在的复杂离子或分子叫络离子。含有络离子的化合物叫络合物, 这种有络离子或络分子生成的反应叫络合反应。络合是电子对给予体与电子接受体, 互相作用而形成各种络合物的过程。给予体有原子或离子, 不论构成单质或化合物, 凡能提供电子对的物质, 接受体有金属离子和有机化合物。分子或者离子与金属离子结合, 形成很稳定的新的离子的过程就叫络合反应, 也成配位反应按照经典的阿累尼乌斯理论, 几乎一切盐类都不能完全离解, 即只有很少几种水合金属离子完全没有与阴离子形成络合物的趋势。仅有碱金属和碱土金属的离子常会以完全水合的离子形式存在。它们只有与络合能力很强的络合剂如乙二胺四乙酸(EDTA)反应时, 才会形成络合物。一般说来, 其它各族金属的盐类, 都不能完全离解为水合金属离子和阴离子。

3.2.2 EDTA-4Na 又名乙二胺四乙酸四钠, 是一种重要的络合剂及金属掩蔽剂, 可用于纺织行业染色, 水质处理、彩色感光、医药、日用化工、造纸等行业。用作软水剂, 合成橡胶催化剂, 腈纶聚合终止剂, 印染助剂, 洗涤剂助剂等。在化学分析上还用于滴定, 可以准确滴定多种金属离子, 应用广泛。EDTA-4Na 白色结晶性粉末。溶于水和酸, 不溶于醇、苯和三氯甲烷。能与多种金属离子作用生成螯合物。1% 的水溶液 pH 约为 11.8。

3.2.3 柠檬酸又称枸橼酸, 化学名称 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸。根据其含水量的不同, 分为一水柠檬酸和无水柠檬酸。柠檬酸的用途非常广泛, 用于食品工业占生产量的 75% 以上, 可做为食品的酸味剂, 抗氧化剂, pH 调节剂, 用于清凉饮料、果酱、水



果和糕点等食品中。用于医药工业占 10 % 左右, 主要用作抗凝血剂、解酸药、矫味剂、化妆品等。用于化学工业等占 15 % 左右, 用作缓冲剂、络合剂、金属清洗剂、媒染剂、胶凝剂、调色剂等。在电子、纺织、石油、皮革、建筑、摄影、塑料、铸造和陶瓷等工业领域中都有十分广阔。柠檬酸在化学技术上可作化学分析用试剂, 用作实验试剂、色谱分析试剂及生化试剂; 用作络合剂, 掩蔽剂; 用以配制缓冲溶液。<sup>[5]</sup>

## 4 陶化剂原材料的用量

### 4.1 氟锆酸用量的试验

#### 4.1.1 陶化点的测试

氟锆酸为主要的成膜物质, 也是主要提供陶化值的物质, 所以通过测试陶化值, 可以确定氟锆酸的配比用量。陶化槽工作液中陶化值一般在 15~20 点时, 陶化效果最佳。陶化剂做成成品, 一般是按 2.5 % 开槽配成工作液。在此取中间值  $17.5 \times 40 = 700$ 。所以, 陶化原液的陶化值应该是 700 个点。

#### 4.1.2 陶化点的测试方法(见下文陶化剂各参数的测试)

#### 4.1.3 氟锆酸用量的确定方法

①用 50 mL 的玻璃烧杯称取 1 g 氟锆酸, 溶于装有 999 mL 水的 1 L 玻璃中, 搅拌均匀, 标记为氟锆酸溶液。

②用 10 mL 的刻度吸管准确吸取 10 mL 氟锆酸溶液于 250 mL 的锥形瓶中。标记为待测液。

③按下文(陶化剂各参数的测试)的测试方法, 测出陶化点数。

④通过对上面氟锆酸的测试, 1 g/L 的氟锆酸溶液陶化值为 28。

⑤计算公式:

$$\begin{aligned} \text{氟锆酸用量(g)} &= \text{陶化原液陶化值} \div 1 \text{ g/L 的氟锆酸溶液陶化值} \\ &= 700 \div 28 \\ &= 25 \end{aligned}$$

### 4.2 硅烷偶联剂用量的试验

4.2.1 硅烷偶联剂配成溶液, 有利于硅烷偶联剂在材料表面的分散, 溶剂是水和无水乙醇类配制成的溶液。溶液一般为硅烷偶联剂 20 %, 无水乙醇 72 %, 水 8 %。硅烷偶联剂的水解速度与 pH 有关, 中性最慢, 偏酸偏碱都较快。因此一般需要调节溶液的 pH 值, 除氨基硅烷外, 其他硅烷可以加入少量醋酸调节 pH 值在 4~5。氨基硅烷因为具有碱性, 不必调节。硅烷水解后, 不能久存, 最好现配现用, 一个小时内把它用完。

4.2.2 通过加入醋酸调节 pH, 进行水解速度是较快, 但对后面配陶化剂不利。因为引入了醋酸根离子, 同时也使陶化剂的 pH 进一步降低, 破坏最适 pH 值。所以在此通过中性水解 pH 值, 稍微延长一点水解时间, 并不影响生产时间。

#### 4.2.3 水解方法

①按比例将无水乙醇和水倒入 1L 的玻璃烧杯中, 搅拌均匀

②将上述比例的硅烷偶联剂缓慢加入上面乙醇和水的溶液中, 边加入边搅拌。

③继续搅拌 2 min, 水解完成。

#### 4.2.4 通过实验确定硅烷偶联剂的用量

①假设硅烷偶联剂的用量为 m, 那么无水乙醇的用量为 3.6 m, 水的用量为 0.4 m。

②不管 m 的值为 1 g、2 g、……10 g 等, 先将硅烷偶联剂按上述方法进行水解。

③因上述氟锆酸已确定量, EDTA-4Na 和柠檬酸为络合剂, 络合剂对新开的陶化槽的性能没有影响, 是对长期工作的陶化槽液络合能力才有影响。所以在此时假设这两个络合剂为定量。此时变量为硅烷偶联剂, 因此通过对变量 m 的不同值进行对比实验, 才能确定硅烷偶联剂的最佳使用量。

④当 m 值为 1 g、2 g、……10 g 时, 分别配制成 10 种陶化剂。然后将每一组陶化剂按 2.5 % 的比例开槽, 按下文陶化剂的使用方法进行陶化试验。

⑤实验结果如下表格。

表 1 不同氟锆酸用量的效果

Tab.1 Result of different fluoro zirconic acid

	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g	6 g	7 g	8 g	9 g	10 g
3 min	差	差	差	一般	较好	好	优异	优异	优异	好
5 min	差	差	差	一般	较好	好	优异	优异	优异	好

⑥当 m 值为 11 g、12 g、……20 g 时, 分别配制成 10 种陶化剂。然后将每一组陶化剂按 2.5 % 的比例开槽, 按下文陶化剂的使用方法进行陶化试验。

⑦实验结果如下表格。

表 2 不同氟锆酸用量的效果

Tab.2 Result of different fluoro zirconic acid

	11 g	12 g	13 g	14 g	15 g	16 g	17 g	18 g	19 g	20 g
3min	较好	一般	一般	差	差	差	差	差	差	差
5min	较好	一般	一般	差	差	差	差	差	差	差

⑧结论:

通过上述 20 组实验, 从表格中可以看出当 m 的值为 6、7、8 克时, 所配出的陶化剂做出的陶化实验最好。在此取中间值 8 g。

#### 4.3 络合剂 EDTA-4Na 和柠檬酸用量的确定

4.3.1 柠檬酸的用量不能超过 5 g/L。因为柠檬酸为酸性, 超过 5 g/L 时, 陶化原液的酸度过大, 从而开槽后不在最适 pH 值范围内。需要调整 pH 值才能工作, 不仅增加工作量, 也引入 pH 调整剂, 增加了杂质。

4.3.2 EDTA-4Na 的用量也不易过大, 当超过 3 g/L 时, 配出的陶化剂放置 10 天以上, 陶化剂底部会有晶体析出, 从而降低陶

化剂的使用效果。因此此款陶化剂的保质期设计时最少要为一, 所以 EDTA-4Na 的用量不应超过 3 g/L。

4.3.3 进行疲劳实验, 当变量为柠檬酸和 EDTA-4Na 时, 氟锆酸为 25 g/L, 硅烷偶联剂为 8 g/L, 无水乙醇为 28.8 g/L, 水解用水为 3.2 g/L, 配制陶化剂。然后陶化剂按 2.5 % 开槽, 对每组实验进行 50 块试板的疲劳实验后, 实验方法参照下文。观察陶化槽液, 看哪个槽液清澈。清澈代表络合效果不错, 浑浊代表络合效果差。

4.3.4 实验结果参照如下表格

表 3 不同柠檬酸和 EDTA-4Na 用量的效果

Tab.3 Result of different citric acid and ethylenediamine tetra acetic acid four

	EDTA-4Na 为 1 g	EDTA-4Na 为 2 g	EDTA-4Na 为 3 g
柠檬酸为 1 g	浑浊	清澈	浑浊
柠檬酸为 2 g	浑浊	次清澈	浑浊
柠檬酸为 3 g	浑浊	浑浊	浑浊
柠檬酸为 4 g	浑浊	浑浊	浑浊
柠檬酸为 5 g	浑浊	浑浊	浑浊



#### 4.3.5 结论

通过上面表格可以看出,当柠檬酸为1 g/L, EDTA-4Na为2 g/L时,用50块试板进行疲劳测试后,陶化槽液最清澈,络合效果最好。

#### 4.4 最优配方的确定

通过上面对各种原材的探索和用量的分析,配制出1 kg陶化剂,得出最优配方如下:

氟锆酸: 25 g  
硅烷偶联剂: 8 g  
无水乙醇: 28.8 g  
柠檬酸: 1 g  
EDTA-4Na: 2 g  
水(推荐用去离子水): 935.2 g

## 5 陶化剂的制备

### 5.1 实验设备和仪器

- 5.1.1 搅拌机 功率 200 W 50-1200 r/min
- 5.1.2 搅拌杆、搅拌桨
- 5.1.3 铁架台
- 5.1.4 电子天平 精确度为0.01 g
- 5.1.5 玻璃烧杯和塑料烧杯若干
- 5.1.6 刻度吸管、洗耳球
- 5.1.7 250 mL 玻璃锥形瓶
- 5.1.8 100 mL 白色滴瓶和棕色滴瓶
- 5.1.9 称量纸

### 5.2 实验药品

- 5.2.1 氟锆酸, 42%
- 5.2.2 柠檬酸, 分析纯
- 5.2.3 EDTA-4Na, 分析纯
- 5.2.4 硅烷偶联剂
- 5.2.5 无水乙醇,  $\rho=0.79$  g/mL
- 5.2.6 去离子水

### 5.3 实验步骤

#### 5.3.1 准备实验设备

固定好铁架台、搅拌机、搅拌杆、搅拌桨、2 L 玻璃烧杯如下图。

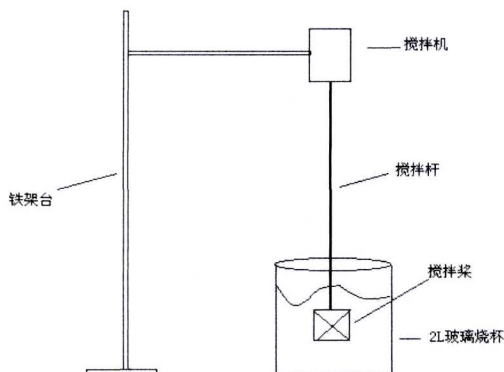


图1 实验反应设备

Fig.1 Equipment of experimental reaction

#### 5.3.2 称样

按配方数量称取各样品,精确到0.1 g。

- ①用100 mL的玻璃烧杯称取25.0 g 氟锆酸,标记为氟锆酸样。
- ②用称量纸称取1.0 g 柠檬酸,标记为柠檬酸样。
- ③用称量纸称取2.0 g EDTA-4Na,标记为EDTA-4Na样。
- ④用100 mL的玻璃烧杯称取8.0 g 硅烷偶联剂,标记为硅烷偶联剂样。
- ⑤用250 mL的玻璃烧杯称取28.8 g 无水乙醇,盖好,标记为无水乙醇样。
- ⑥用1000 mL的玻璃烧杯称取800.0 g 去离子水,标记为去离子水1样。
- ⑦用100 mL的玻璃烧杯称取3.2 g 去离子水,标记为去离子水2样。
- ⑧用250 mL的玻璃烧杯称取132.0 g 去离子水,标记为去离子水3样。

#### 5.3.3 水解硅烷偶联剂

在500 mL的玻璃烧杯中,依次倒入去离子水样2、无水乙醇

样,搅拌均匀。然后缓慢倒入硅烷偶联剂样,一边倒入,一边用玻璃棒搅拌,直到溶液变为清澈为止停止搅拌。用盖子盖好这个500 mL的玻璃烧杯溶液,标记为硅烷偶联剂水解样,静置30 min。

#### 5.3.4 加料和反应

- ①在2 L的玻璃烧杯中加入去离子水样1,打开搅拌机,转速控制在50 r/min。
- ②在这个烧杯中缓慢加入氟锆酸样,搅拌2 min。
- ③缓慢加入柠檬酸样,搅拌2 min,直到固体完全溶解。
- ④缓慢加入EDTA-4Na样,搅拌2 min,直到固体完全溶解。
- ⑤缓慢加入静置好的硅烷偶联剂水解样,搅拌1 min。
- ⑥缓慢加入去离子水样3,搅拌。
- ⑦常温常压,搅拌20 min,直到溶液清澈透明,制得陶化剂。

## 6 陶化剂各参数的测试

### 6.1 实验设备和仪器

- 6.1.1 电炉, 1500 W, 石棉网
- 6.1.2 250 mL 锥形瓶
- 6.1.3 10 mL 刻度吸管若干
- 6.1.4 100 mL 白色和棕色滴瓶若干
- 6.1.5 洗耳球
- 6.1.6 玻璃烧杯和塑料烧杯若干
- 6.1.7 1 L 有盖塑料瓶子若干

### 6.2 实验药品

- 6.2.1 EDTA-2Na, 分析纯
- 6.2.2 氯化钾, 分析纯
- 6.2.3 盐酸羟胺, 分析纯
- 6.2.4 二甲酚橙, 分析纯
- 6.2.5 浓盐酸,  $\rho=1.42$  g/mL
- 6.2.6 去离子水

### 6.3 分析试剂的配制

#### 6.3.1 EDTA 标准液的配制

称0.372 g EDTA-2Na溶于1000 mL去离子水中,存放于1 L塑料瓶子中

#### 6.3.2 pH=1.4 的缓冲溶液的配制

①配制0.2 mol/L的KCl溶液:称取14.9 g KCl溶于1000 mL的去离子水中,存放于1 L塑料瓶子中

②配制0.2 mol/L的HCl溶液

称取20 g浓盐酸溶于1000 mL的去离子水中,存放于1 L塑料瓶子中

③量取0.2 mol/L的KCl溶液237 mL和0.2 mol/L的HCl溶液263 mL,再加入500 mL的去离子水中,搅拌均匀即可,存放于1 L塑料瓶子中

#### 6.3.3 5%的盐酸羟胺的配制

称取5 g盐酸羟胺溶于95 mL去离子水中。存放于1 L塑料瓶子中

#### 6.3.4 2%的二甲酚橙指示剂的配制

称取2 g二甲酚橙溶于98 mL去离子水中,存放于50 mL棕色滴瓶中

### 6.4 待分析溶液(陶化槽液)的配制

将上述制好的陶化剂25 g溶于975 g自来水中,盛放于1000 mL的塑料烧杯中,搅拌均匀,制得待分析陶化液,同时也是陶化液和板材反应的工作液。

### 6.5 待测液的分析方法

#### 6.5.1 陶化槽液 pH 值的测试

直接用pH计测试陶化槽液的pH值,参考pH值的范围为3.8~5.4

#### 6.5.2 陶化槽液中陶化点的测试

- ①取10 mL陶化槽液置入250 mL的锥形瓶中
- ②加入pH=1.4的缓冲溶液20 mL
- ③加入5 mL盐酸羟胺
- ④加入几滴二甲酚橙指示剂
- ⑤在电炉上加入至80~90℃(瓶底开始出现气泡)
- ⑥趁热用EDTA标准溶液滴定,溶液由紫红色变为亮黄色即为滴定终点。所消耗的EDTA毫升数即为槽液陶化点
- ⑦参考陶化点数范围为15~25点

## 7 陶化剂产品性能的测试

### 7.1 实验设备和仪器

- 7.1.1 1000 mL和2000 mL塑料烧杯若干
- 7.1.2 秒表计时器
- 7.1.3 冷轧板材

### 7.2 实验药品

- 7.2.1 除油粉(文森化工产)
- 7.2.2 上述制得的陶化剂

## 7.2.3 清水

## 7.3 实验工艺流程

脱脂→水洗 1→陶化→水洗 2

## 7.4 实验步骤

## 7.4.1 准备冷轧板材

将冷轧板材剪成小片, 以能放进去 1000 mL 的塑料烧杯为准

## 7.4.2 配制槽液

①将 50 g 脱脂粉溶于 950 mL 的自来水中, 搅拌均匀, 用 1000 mL 塑料烧杯盛放, 配制成脱脂槽液

②用 1000 mL 塑料烧杯装满清水, 配制成水洗 1

③将 25 g 陶化剂溶于 975 mL 的自来水中, 用 1000 mL 塑料烧杯盛放, 搅拌均匀, 配制成陶化槽液, 陶化槽液的检测方法参考上述。使槽液 PH 控制在 3.8-5.4, 陶化点数控制在 15~25 点

④用 1000 mL 塑料烧杯装满清水, 配制成水洗 2

## 7.4.3 实验反应步骤

①剪好的冷轧铁片放入脱脂槽液中, 适当的摆动几下, 放置 8 min, 将冷轧铁片上的油污全部清洗干净

②然后放入水洗 1 槽中漂洗, 将冷轧铁片上的脏物全部漂洗干净

③将漂洗干净的冷轧铁片放入陶化槽中, 摆动几下, 放置 150 s。

④取出陶化槽中的冷轧铁片, 放到水洗 2 槽中清洗干净

⑤取出晾干就上好了陶化膜, 如下图:

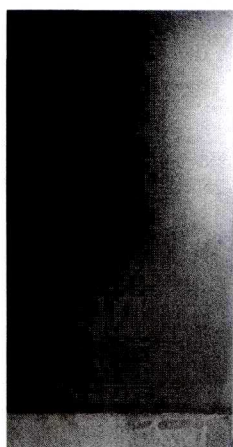


图 2 实验效果

Fig.2 Result of experiment

## 7.4.4 陶化膜的涂装性能测试

①反复多做几片上述陶化膜冷轧铁片

②拿去喷涂车间 160 °C 烘干, 并喷粉固化, 得到喷涂后的涂装板材

## 7.4.5 陶化涂装板冲击性能的测试

将陶化涂装板放置于 50 kg 冲击器上面冲击, 性能优异, 效果图如下:

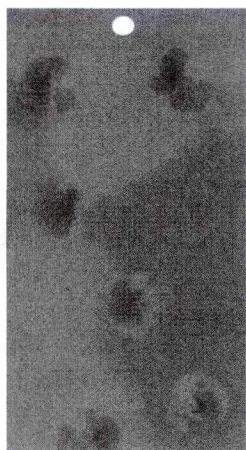


图 2 冲击实验效果

Fig.2 Result of attack test

## 7.4.6 陶化涂装板百格性能测试

用百格刀对陶化涂装板进行划百格测试, 测试结果优异, 效果如下图:



图 3 百格实验效果

Fig.3 Result of 100 checks test

## 7.4.7 陶化涂装板 500 h 盐雾性能测试

在陶化涂装板上划一个叉, 放置中性盐雾箱 500 h 后, 取出看效果优秀, 宽度 &lt; 1 mm, 效果图如下:

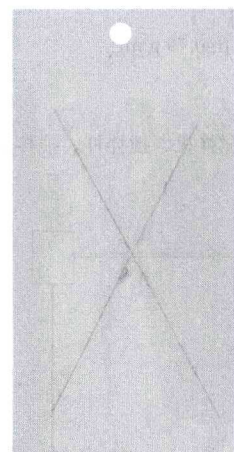


图 4 盐雾实验效果

Fig.4 Result of salt spray test

## 8 结论

8.1 通过上述实验配方的探索, 得出优异的技术配方, 从而制得各种性能完美的陶化剂。

8.2 具体配方如下:

氟锆酸: 25 g

硅烷偶联剂: 8 g

无水乙醇: 28.8 g

柠檬酸: 1 g

EDTA-4Na: 2 g

水(推荐用去离子水): 935.2g

8.3 性能测试时, 50 kg 冲击实验, 正反面都没有任何裂痕; 划百格实验, 没有出现任何跳格现象; 500 h 中性盐雾实验, 腐蚀宽度小于 1 mm。

8.4 通过上述陶化配方可以看出, 陶化剂在生成过程中非常简单, 有效的节省工序和人工, 降低生产成本。经过陶化处理后的工件, 涂装性能可以达到非常好的效果, 能减少涂装生产中的工序, 节约各种生产成本。

8.5 从配方组成上看, 本陶化剂没有引入任何重金属离子和有毒物质, 陶化剂和铁化学反应后, 除了会增加铁离子外, 也不会增加任何重金属离子。所以后续污水处理起来十分简便, 只需要进行酸碱中和并加入絮凝剂就可以, 实现了对环境的友好。

(下转第 105 页)



## 3.6 问题与探讨

## 3.6.1 高压泵出水管材质问题

中试期间, 高压泵出水管发生点蚀破损, 考虑到高压泵扬程较高(约 60 bar), 从安全角度考虑暂停现场试验中断。经调查分析(约 2 周), 查明原因为点蚀处管件采用 SS316L 材质, 未按图纸要求双相钢 25073 进行选择。更换 25073 管件后, 未在发现点蚀破损现象。由此也可反应出海水淡化高压泵出水管材质选择, 必须严格执行相关设计标准, 建议渤海地区采用双相钢 25073 较为适宜。

## 3.6.2 不同季节的系统特征

季节变换、海域水文和沿海特征等因素, 均会影响附近海域海水水质。本次中试地点区域海域—渤海唐山沿海海域, 测试其夏冬季海水指标, 详见表 2。

表 2 渤海海水(唐山附近海域)冬、夏季水质对比

Tab.2 Water quality comparison of winter and summer seawater in influent sea area

序号	检测项目	单位	夏季海水检测值	冬季海水检测值
1	温度	℃	≈21.7	≈12.4
2	pH	-	8.12	8.09
3	CL <sup>-</sup>	mg/L	23557	18221
4	Ca <sup>2+</sup>	mg/L	542	435
5	Mg <sup>2+</sup>	mg/L	796	637
6	COD	mg/L	7.35	1.12

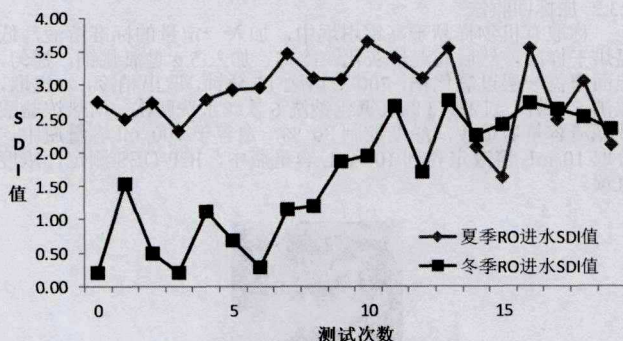


图 11 不同季节 RO 进水 SDI 值

Fig.11 RO influent SDI value in different seasons

由表 2 可以看出, 夏季海水中 COD、氯离子浓度较高, 处于污染物峰值区。但从温度来看, 因低温多效装置出水温度较高, 对于后续浓盐水处理系统来说, 海水温度意义不大。更多表征为

水质不同带来的浓盐水处理系统的功能差异性。夏季、冬季的 RO 进水 SDI 值对比如图 11 所示, 夏季 RO 进水 SDI 平均值为 2.86, 冬季 RO SDI 平均值为 1.63, 通过此数值的对比初步判断不同季节海水中微小胶体颗粒的差异性。

## 3.6.3 膜浓缩液资源化

本中试的膜浓缩液基本包括海水中绝大部分盐类物质, 除氯化钠外, 还有镁、钾、硫、溴及稀有元素等化合物。因此, 在利用海水淡化技术生产淡水的同时, 联产化工产品, 如制工业盐、制纯碱等, 才能进一步降低海水淡化成本, 解决浓缩液直接排海将造成对海洋环境的不良影响<sup>[3]</sup>。因此, 本次中试遵循循环经济理念并充分结合区域产业特色, 将膜浓缩液的电导率设置在 70000 mg/L, 大大提升了海水的资源化价值。通过实际测算, 在唐山地区气象条件下, 采用滩晒法制盐工艺, 可节省 50%~60% 盐田面积(与海水直接滩晒相比), 资源化效益显著。

## 4 结论

(1)针对低温多效蒸馏海淡装置外排浓盐水, 在渤海夏季污染物峰值期进水条件下, 以其资源化利用为目标, 采用“冷却塔→多介质过滤器→超滤→双级反渗透”的工艺流程, 产水直接作为工业新水回用, 系统浓缩液用于盐场制盐。通过为期 3 个月的中试验证, 工艺系统运行稳定, 各工序水质满足设计要求, 具有良好的示范效果和推广价值。

(2)以“多介质+超滤”的预处理工序, 对进水悬浮物均有良好去除效果, 产水浊度控制在 0.2NTU 以下且 SDI 值小于 5, 满足后续 RO 进水要求。中试测试期间, 超滤膜通量控制在 75~80 LMH, 跨膜压差基本保持在 0.4 bar, 未进行过化学清洗。

(3)通过双级反渗透的合理设计, 采用“浓水回流、产水兑兑”的技术方法, 产品水含盐量平均值为 339 mg/L, 小于厂区生产水 380 mg/L 的要求。氯离子平均值为 174 mg/L, 小于厂区生产水 190 mg/L 的要求, 产品水水质指标达到试验预期。

(4)系统外排膜浓缩液含盐量稳定控制在 70000 mg/L 以上, 浓缩液电导率平均值为 95.7 ms/cm, 满足设计要求。可节省 50%~60% 滩晒盐田面积, 资源化效益显著。

## 参考文献

- [1]张岩岗, 吴礼云, 何敏, 等. 海水淡化预处理方法比较及其特点分析[J]. 中国设备工程, 2018, 02(上): 46-50.
- [2]MIRIAR R, CHOUIKHI A. Ecotoxicological marine impacts from seawater desalination plants[J]. Desalination, 2005, 182: 403-410.
- [3]麻炳辉, 白永浩. 海水淡化后浓海水工厂化制盐浅析[J]. 盐业与化工, 2013, 42(4): 25-30.

(本文文献格式: 梁思懿. 低温多效蒸馏海淡装置浓盐水资源化中试研究[J]. 广东化工, 2018, 45(13): 102-105)

(上接第 50 页)

- [3]刘媛. 电镀企业搬迁后场地调查及其环境影响评价[J]. 岩土测试, 2012, 31(4): 638-644.
- [4]陈志良, 赵述华, 周建民, 等. 典型电镀污染场地重金属污染特征与生态风险评价[J]. 环境污染与防治, 2013, 10(35): 4-11.
- [5]杭小帅, 王火焰, 周健民, 等. 电镀厂附近土壤重金属污染特征及其对微生物与酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 11(2): 2133-2138.
- [6]杭小帅, 王火焰, 周健民. 电镀厂下游水体中重金属的分布特征及其风险评价[J]. 环境科学, 2008, 10(1): 2736-2742.
- [7]刘志杰, 张家伟. 电镀行业企业场地土壤污染调查及成因分析[J]. 广东化工, 2018, 45(6): 167-169

(上接第 54 页)

## 参考文献

- [1]张振宇, 姚金柱. 化工分析. 化学工业出版社, 2017, 5: 100-113.
- [2]陈林. 环境友好化学. 化学工业出版社, 2015, 4: 88-95.
- [3]余煊彦, 袁婉清. 化学元素知识. 化学工业出版社, 2018, 3: 96-98.

- [8]国家环境保护总局. HJT 166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国环境出版社, 2004.

- [9]国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 国家环境保护局, 1995.

(本文文献格式: 吴江涛, 于芳芳, 谭镇. 惠城区典型电镀企业搬迁遗留地重金属污染防治调查及防控建议[J]. 广东化工, 2018, 45(13): 49-50)

- [4]卞小琴. 基本化学实验实训. 上海交通大学出版社, 2012, 2: 115-117.

(本文文献格式: 王朝. 环保陶化剂研究[J]. 广东化工, 2018, 45(13): 51-54)