

印染污泥特性及其掺煤焚烧处置的环境影响研究^{*}

龚丽芳^{1,2} 马迎辉^{1,2} 陈繁忠¹ 吴浩亮³ 杜伟志³

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 佛山市纺织服装行业协会, 广东 佛山 528000)

摘要: 对佛山6家印染厂污泥的基本性质和重金属污染进行了分析研究。结果表明: 印染污泥有机质含量较高; 对照农用污泥污染物限值和城镇污水处理污泥处置混合填埋用泥质标准, Cr、Ni、Cu、Zn不同程度超标, 说明印染污泥既不能农用, 也不能混合填埋。污泥浸出液中重金属浓度远低于危险废物浸出毒性限值和城镇污水处理厂污泥单独焚烧用泥质的污染物限值。污泥与煤掺混焚烧烟道气中二恶英浓度在0.0125~0.022 ngTEQ/Nm³, 远低于GB 18485—2001《生活垃圾焚烧污染控制标准》限值和GB/T 24602—2009《城镇污水处理厂污泥处置 单独焚烧用泥质》限值。

关键词: 印染污泥; 重金属污染; 浸出毒性; 掺煤焚烧; 二恶英

DOI: 10.7617/j.issn.1000-8942.2013.03.027

RESEARCH ON CHARACTERISTIC OF PRINTING & DYEING SLUDGES AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF INCINERATION

Gong Lifang^{1,2} Ma Yinghui^{1,2} Chen Fanzhong¹ Wu Haoliang³ Du Weizhi³

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Foshan Textile and Apparel Industry Association, Foshan 528000, China)

Abstract: Basic properties and heavy metal pollution of 6 samples from 6 different printing & dyeing plants in Foshan were studied. The results indicated that printing & dyeing sludges had very high organic matter levels. Cr, Ni, Cu and Zn exceeded standards variously compared with agricultural sludge pollutants limits and disposal of sludge from municipal wastewater treatment plant and that for co-landfilling, which explained that printing & dyeing sludge can not be used on agriculture or mixed landfill. Leaching tests indicated that the concentrations of heavy metals in leachate were far lower than hazardous waste leaching toxicity limits and disposal of sludge from municipal wastewater treatment plant and the sludge used in single incineration. Based on the printing & dyeing sludge and coal blending incineration process, the concentration of dioxins in flue gas is in the range of 0.0125~0.022 ngTEQ/m³, which is far below pollutant limits of domestic refuse incinerator (GB 18485—2001) and the pollutant limits of sludge incinerator (GB/T 24602—2009).

Keywords: printing & dyeing sludge; heavy metals pollution; leaching toxicity; coal blending incineration; dioxin

0 引言

印染工业是佛山市重要产业, 全市纺织印染厂有1 000余家。印染废水含大量染料、浆料、表面活性剂和碱剂等组分, 色度大、有机物浓度高、碱性强、水质水量变化大, 是较难处理的工业废水^[1]。目前对印染废水的处理大多采用物化法与生物法结合, 产生大量剩余污泥, 约占处理水量的0.1%~0.3% (以含水率80%污泥计)^[2]。印染污泥主要

是有机污泥, 其特性是易腐化、颗粒细小、呈絮凝体状态、相对密度小、含水率高、不易脱水。印染污泥由于含有染料、浆料、助剂等, 成分复杂, 其中染料中含有硝基和氨基化合物及铜、铬、锌、砷等重金属元素, 具有较大毒性^[3]。在广东省固废管理实践中, 印染污泥被归类到“严控类废弃物”。这类废弃物无论填埋、焚烧或综合利用处置, 都需经过严格的环境安全性评价。

本文系统分析了佛山地区6家印染厂污泥的基

^{*} 中科院佛山市院市合作项目(2011BY100281)。

本理化性质、重金属含量以及重金属浸出毒性,对其污染程度进行了评价,对污泥出路进行了探讨。针对部分厂家正在开展的印染污泥掺煤焚烧试验工程,对普遍关注的尾气中二恶英类污染物进行了分析测定,并对掺煤焚烧工艺的环境安全性进行初步评价。

1 实验部分

1.1 污泥来源

印染污泥从佛山市5家印染厂废水站及1家印染工业园区污水集中处理厂采集,分别是泰源印染、溢达纺织、金纺集团、同营环保、佳利达印染、鑫龙污水集中处理工程(以下简称TY1、YD、JF、TY2、JLD、XL),均为已经过普通带式压滤机或板框压滤机脱水的污泥。取样时,在污泥脱水传送带出口下方,以梅花形布点的方法取4个样品,混合后作为一个污泥样品,按四分法保留约1.5 kg,在4℃下冷藏,备用。

1.2 实验方法

印染污泥理化性质分析包括的指标有含水率、pH、有机质和重金属含量。取10.0 g过1 mm筛孔的风干污泥,加无CO₂蒸馏水50 mL,测定pH值;含水率的测定采用电热鼓风干燥箱,在105℃下干燥24 h;用马弗炉(SX-12-10)测定污泥有机质含量,在600℃下灼烧2 h,冷却至恒重;重金属含量的测定采用MDS-8型多通道密闭微波仪进行微波消解,并用Iris Advantage 1000感应耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)^[4]测定。

重金属浸出试验按照HJ 557—2009《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》进行,取过5 mm筛网的自然风干污泥样25.0 g,置于具盖广口聚乙烯瓶中,以固液比1:20加入浸提剂(将5.7 mL冰醋酸加入到500 mL蒸馏水中,再加入64.3 mL 1 mol/L的氢氧化钠溶液,用蒸馏水定容至1 L,制得pH为2.88±0.05)。将瓶子垂直固定在振荡器上,调节振动频率为(110±10) r/min,振幅40 mm,在室温下振荡8 h,静置16 h,用中速定量滤纸过滤,收集全部滤液为浸出液,然后测定浸出液中各重金属含量^[5]。

污泥掺煤焚烧烟道气的采样、分析方法采用美国EPA1613B方法。烟道气样品颗粒相和气相分别用玻璃纤维滤筒和聚氨酯泡沫收集后冷藏于-10℃待分析,检测项目包括17个2,3,7,8-PCDD/Fs。二恶英检测由有机地球化学国家重点实验室二恶英实验室完成,仪器型号为HRGC/HRMS(2002747612854)。

2 结果与讨论

2.1 污泥的基本特征分析

6家印染废水污泥的基本性质如表1所示。

表1 印染污泥的基本性质

| 污泥 | 含水率/% | 有机质/% | pH | 外观 |
|-----|-------|-------|------|---------|
| TY1 | 78.8 | 52 | 4.03 | 黑色 |
| XL | 84.4 | 57.1 | 4.63 | 黑色 |
| YD | 86.1 | 36.8 | 7.3 | 黄褐色,内黑色 |
| TY2 | 83.2 | 38.6 | 7.17 | 棕黄色,内黑色 |
| JF | 79.2 | 41.7 | 7.34 | 棕黄色,内黑色 |
| JLD | 67 | 35.5 | 7.16 | 黑色 |
| 均值 | 79.8 | 43.6 | 6.27 | — |

表1中,污泥颜色差异与投加的混凝剂有很大关系。YD、TY2和JF3厂混凝剂主要是无机药剂(如硫酸亚铁、氯化铁、石灰等),可能导致污泥外表呈黄褐色或棕黄色;而TY1、XL和JLD3厂以有机混凝剂为主(PAM等)。

从表1可以看出:6个厂污泥的含水率均较高,平均含水率为79.8%,与污泥普通脱水工艺所得到的含水率范围基本一致。其中YD样品含水率最高,高达86.1%;含水率最低的是JLD,为67.0%,该厂采用的是板框压滤机脱水设备,均达不到填埋对含水率低于60%的要求^[6]。印染污泥的有机质含量为35.5%~57.1%,污泥pH值差异较明显,其中TY1、XL的pH值明显低于其他4个印染厂。污泥有机质含量与pH值的差别,与各印染厂具体工艺、以及投加的混凝剂有关。

2.2 污泥的重金属含量

6家印染废水污泥的重金属含量,如表2所示。

从表2可知:对照GB 4284—84《农用污泥污染物限值》和GB/T 23485—2009《城镇污水处理厂污泥处置混合填埋用泥质》限值,Cr、Ni、Cu、Zn存在不同程度超标,说明印染污泥不能作为农用,也不能混合填埋。超标最严重的是锌,除TY1外,其他5个厂的污泥的重金属锌含量均超标,其均值超过污泥农用酸性土限值的9倍,其中YD污泥中重金属锌的含量高达11 181.76 mg/kg。锌超标与目前污水管道普遍采用镀锌管道可能有关系^[7]。

不同印染厂污泥中重金属含量差异较大。印染污泥中重金属主要来自于生产工艺和污水处理工艺,不同纤维原料需用不同的染料、助剂和染色方法。例如加工过程中所使用的各种浆料、染料、表面活性剂、助剂等^[8],其中染料结构中含有硝基和胺基化合物

及铜、铬、锌、砷等重金属。在印染生产过程中,特别在印花工序中印花花筒的镀铬和剥铬,都会把重金属铬带入废水中^[9]。从6个厂的污泥重金属含量来看,JLD污泥的重金属含量相对较低,其中只有重金属锌

的含量超过污泥农用的酸性土标准,浓度为548.91 mg/kg。该厂废水处理站生化段是与生活污水合并处理的,这可能在一定程度上降低了印染污泥的重金属含量。

表2 印染污泥的重金属含量

mg/kg

| 污泥 | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Pb | Hg |
|------------------|---------|---------|---------|----------|-------|--------|-------|-----|
| TY1 | 2453.02 | 1881.26 | 1878.05 | 240.33 | 14.18 | 0.9567 | 38.76 | 未检出 |
| XL | 284.44 | 305.34 | 176.13 | 515.66 | 15.88 | 1.041 | 44.95 | 未检出 |
| TY2 | 291.52 | 119.56 | 233.24 | 9018.63 | 21.97 | 0.6 | 22.21 | 未检出 |
| YD | 199.63 | 154.63 | 278.12 | 11181.76 | 7.703 | 0.152 | 13.42 | 未检出 |
| JF | 130.4 | 60.54 | 127.8 | 5484.54 | 50.45 | 1.713 | 84.12 | 未检出 |
| JLD | 57.52 | 34.34 | 137.37 | 548.91 | 17.32 | 1.168 | 22.38 | 未检出 |
| 均值 | 569.42 | 425.95 | 471.79 | 4498.31 | 21.25 | 0.939 | 37.64 | — |
| GB 4284—84 酸性土限值 | 600 | 100 | 250 | 500 | 75 | 5 | 300 | 5 |
| GB 4284—84 碱性土限值 | 1000 | 200 | 500 | 1000 | 75 | 20 | 1000 | 15 |

2.3 污泥的浸出毒性研究

重金属浸出浓度是评判危险废弃物的一个重要标准。本研究把印染污泥自然风干,碾碎后过筛,根据HJ 557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》进行浸出毒性测定,实验结果见表3。

对比表2和表3可以看出:尽管6个印染厂污泥的重金属含量都很高,但是浸出液中大部分重金属浓

度都很低,远低于危废浸出毒性的限值,其中Hg未检出。只有TY污泥浸出液中重金属Ni超标,浓度为27.35 mg/L。通过比较表3中污泥浸出液与表1中各个印染厂污泥的pH值,发现两者没有直接的关系,这与前人研究结果一致。已有研究表明污泥中重金属的浸出率与污泥具体组成有关,尤其是与污泥中重金属的化学形态相关^[10]。

表3 印染污泥的重金属浸出浓度

(mg/L, pH除外)

| 污泥 | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Hg | Pb | Be | pH |
|--------|--------|--------|-------|--------|---------|----------|------|---------|----------|------|
| JF | 0.0046 | 0.0881 | 0.006 | 4.319 | 0.0064 | 0.000088 | — | 0.00488 | 0.000092 | 5.63 |
| TY2 | 0.0024 | 0.1056 | 0.002 | 0.2372 | 0.0052 | 0.00016 | — | 0.00368 | 0.00007 | 7.11 |
| JLD | 0.0038 | 0.0048 | 0.003 | 0.0332 | 0.0023 | 0.00012 | — | 0.00015 | 0.000025 | 7.73 |
| XL | 0.2315 | 1.948 | 0.003 | 5.818 | 0.0222 | 0.00106 | — | 0.00008 | 0.0015 | 4.81 |
| YD | 0.0211 | 0.8972 | 0.02 | 36.9 | 0.00027 | 0.000154 | — | 0.00462 | 0.000062 | 5.43 |
| TY1 | 4.96 | 27.35 | 0.03 | 4.949 | 0.0037 | 0.0025 | — | 0.00597 | 0.000895 | 4.6 |
| 浸出毒性限值 | 10 | 10 | 50 | 50 | 1.5 | 0.3 | 0.05 | 3 | 0.1 | — |

(GB 5085.3—1996)

图1为印染污泥重金属浸出率。由图1可以看出:污泥中的几种重金属浸出率都比较低,大部分在1%以下。其中浸出率最大的三种元素为Zn、Ni、Cd,浸出率分别为6.00%、4.87%、0.85%左右。重金属浸出率大小的排序为Zn > Ni > Cd > Cr > As > Pb > Cu > Hg。印染污泥中重金属的化学形态和浸出机理有待进一步研究。

2.4 印染污泥掺煤焚烧烟道气中二恶英类污染物分析

泰源印染厂(TY1)和金纺集团(JF)开展了印染污泥掺煤作为锅炉燃料的试验。本文对焚烧产生的烟道气性质进行了初步研究。泰源印染厂(TY1)焚烧试验以印染污泥为主燃料,掺煤比例为100 t左右脱水污泥(含水率80%左右)掺1 t煤;金纺集团(JF)近期已引入一台污泥干化设备,泥饼最终含水率可降

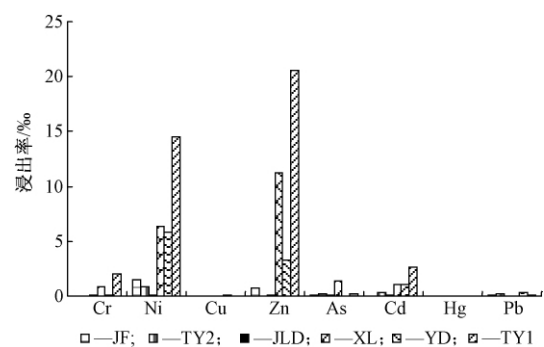


图1 印染污泥重金属浸出率

低至60%左右,焚烧试验以煤为主燃料,掺混比例为100 t煤中掺入10 t脱水污泥。两家印染厂污染掺煤焚烧烟道气中二恶英类污染物检测结果如表4所示。

表4 烟道气中二恶英类毒性污染物检测结果

| 样品名称 | 采样地点 | 检测浓度/ (ng·Nm ⁻³) | WHO-TEQ/ (ngTEQ·Nm ⁻³) | I-TEQ/ (ngTEQ·Nm ⁻³) | 国家标准/ (ngTEQ·Nm ⁻³) | 欧盟标准/ (ngTEQ·Nm ⁻³) |
|------|----------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| JF | 焚烧炉烟气排放口 | 0.2 | 0.0113 | 0.0125 | 1.0 | 0.1 |
| TY1 | | 0.051 | 0.026 | 0.022 | 1.0 | 0.1 |

从表4可以看出:金纺集团与泰源印染厂污泥掺煤焚烧烟道气中二恶英的浓度分别为0.0125 ngTEQ/Nm³和0.022 ngTEQ/Nm³,均低于我国生活垃圾焚烧炉污染物排放限值和污泥焚烧炉污染物排放限值(1.0 ngTEQ/Nm³),也低于欧盟标准(0.1 ngTEQ/Nm³)。对照二厂的污泥掺煤焚烧试验工艺,可以看出混合燃料中污泥添加量越少,其含水率越低,烟气中二恶英类毒性污染物的含量也越低。

目前我国关于污泥焚烧产生二恶英浓度的基础数据较少。Copenhagen 市政污泥处理系统采用西格斯流化床焚烧系统可以焚烧6 MJ/kg以下的低热值污泥,实际运行中二恶英和呋喃的浓度低于0.1 ngTEQ/Nm³[11]。对我国已投产的生活垃圾焚烧厂二恶英的排放监测结果表明,引进先进设备的大多数生活垃圾焚烧厂,二恶英的排放浓度大部分可低于0.1 ngTEQ/Nm³的国际标准(我国现行标准为1.0 ngTEQ/Nm³),如广州李坑焚烧厂二恶英的排放浓度为0.031 ngTEQ/Nm³[12]。研究结果表明,污泥掺煤焚烧工艺,二恶英的排放浓度也是比较低的,可以达到我国现行的垃圾焚烧烟道气标准和欧盟标准。

3 结论与建议

1) 对佛山6家印染厂污泥的污染特性分析表明,印染厂污泥外观呈黑色或棕黄色,含水率和有机质均较高。对比GB 4284—84和GB/T 23485—2009,印染污泥中重金属Cr、Ni、Cu、Zn存在不同程度超标。污泥浸出试验表明,浸出率最高的三种元素为Zn、Ni、Cd,除极个别情况外,浸出液中重金属大部分浓度都很低,远低于GB 5085.3—1996相关限值。

2) 印染污泥由于重金属含量较高,印染污泥不能直接农用,也不能混合填埋。对现已开展的掺煤焚烧试验烟道气中二恶英类污染物的分析表明,焚烧产生的二恶英浓度在0.0125~0.022 ngTEQ/m³,远低于GB 18485—2001和GB/T 24602—2009。由于污泥掺煤焚烧工艺可利用印染企业现有设施,投资和运

行成本都不大,在当前是一种较为经济有效的污泥处置选项。当然污泥掺煤焚烧工艺要真正实现大规模应用,尚需开展更全面的环境安全性评价,并进一步优化焚烧工艺技术参数。

参考文献

- [1] 梁佳,曹明明. 印染废水特点及处理技术[J]. 地下水, 2011, 33(2): 67-69.
- [2] 陈勇. 印染污泥处理技术分析[J]. 染整技术, 2009, 31(8): 26-28.
- [3] Dos Santos A B, Cervantes F J, van Lier J B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: perspectives for anaerobic biotechnology [J]. Bioresearches Technology, 2007, 98: 2369-2385.
- [4] 芮玉奎,孔祥斌,秦静. 应用ICP-MS检测不同种植制度土壤中重金属含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1201-1203.
- [5] 王宇峰,高俊发,侯晓峰,等. 污泥的重金属含量及浸出毒性测定与资源化利用的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(5): 576-578.
- [6] 赵乐军,戴树桂,章显华. 污泥填埋技术应用进展[J]. 中国给水排水, 2004, 20(4): 27-30.
- [7] 乔显亮,骆永明. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探[J]. 土壤, 2001(4): 205-209.
- [8] Wu Y, Baughman G L. Effect of EDTA on total dissolved copper concentration in textile effluents[J]. Dyes and Pigments, 2001, 50(3): 177-183.
- [9] Fan Q, Hoskote S, Hou Y. Reduction of colorants in nylon flock dyeing effluent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112(12): 123-131.
- [10] Viguri J, Andrs A, Ibanez R, et al. Characterization of metal finishing sludges: influence of the pH [J]. Journal of hazardous Materials, 2000, 79(12): 63-75.
- [11] 王涛. 污泥焚烧技术现状、存在问题与发展趋势[J]. 西南给排水, 2007, 29(1): 7-11.
- [12] 陈泽峰,汪建国. 垃圾焚烧厂二恶英达标排放探讨[J]. 中国环保产业, 2010(7): 39-41.

作者通信处 陈繁忠 528000 佛山禅城区季华二路国家火炬创新园B栋408

E-mail lifang040@163.com

2012-07-20 收稿