

# 印染污泥掺煤焚烧过程中重金属分配与归趋特性研究\*

罗衍强<sup>1,2</sup> 龚丽芳<sup>1,2</sup> 陈繁忠<sup>1,4</sup> 彭丽思<sup>1,2</sup> 吴浩亮<sup>3</sup> 杜伟志<sup>3</sup> 王长华<sup>4</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 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; 4. 佛山市环保技术与装备研发专业中心, 广东 佛山 528000)

**摘要:** 掺煤焚烧是佛山地区印染污泥处置的一种常用方法。针对佛山金纺集团印染污泥掺煤焚烧处理工程, 对污泥、燃煤、炉渣以及飞灰的重金属含量及浸出毒性进行了分析测定, 对重金属在炉渣、飞灰中富集分配规律进行了研究。结果表明: 金纺集团印染污泥中锌是最主要重金属污染物; 经掺煤焚烧以后, 炉渣中重金属的残留率顺序为镍 > 铜 > 铬 > 锌, 残留率越小, 说明该重金属越容易富集到飞灰中。飞灰中重金属的富集率远高于炉渣, 飞灰属于危险废弃物。因此印染污泥掺煤焚烧工程运行中, 提高尾气除尘效率对避免重金属的二次污染至关重要, 同时飞灰应作为危险废物妥善处置。

**关键词:** 印染污泥; 掺烧; 重金属分配特性; 浸出特性。

## DISTRIBUTION AND INCIDENCE CHARACTERISTICS OF HEAVY METALS DURING THE PRINTING AND DYEING SLUDGE COMBUSTION

Luo Yanqiang<sup>1,2</sup> Gong Lifang<sup>1,2</sup> Chen Fanzhong<sup>1,4</sup> Peng Lisi<sup>1,2</sup> Wu Haoliang<sup>3</sup> Du Weizhi<sup>3</sup> Wang Changhua<sup>4</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Foshan Textile and Apparel Industry Association, Foshan 528000, China; 4. Foshan Environmental Technology & Equipment Developing Center, Foshan 528000, China)

**Abstract:** Incineration technology is one of the common methods to deal with the dyeing sludge. The heavy metal in printing and dyeing sludge may cause serious environmental pollution. The sludge samples collected from Foshan Golden Factory were used to study the distribution of heavy metals in the process of blending coal burning. The results showed that the sludge contained a certain amount of heavy metals. Through the mixed coal burning, heavy metals can effectively residue after the burning of solid material. And the heavy metal in fly ash is higher than the heavy metals content in slag.

**Keywords:** dyeing sludge; heavy metals; slag

## 0 引言

印染污泥含有染料、浆料、助剂等<sup>[7]</sup>, 成分非常复杂, 通常含有铜、锌、镍、铬、砷等重金属元素, 具有较大生物毒性, 对环境危害较大<sup>[1]</sup>。印染污泥处置是目前印染行业面临的重要问题。污泥处置方法主要有堆肥、填埋、焚烧等。随着污水处理产生污泥产量逐年递增, 以及人们对其环境危害性的认识, 很多国家已经制定并实施了相关环境法令, 逐步禁止填埋处理污泥<sup>[2]</sup>, 鼓励进行焚烧处理。焚烧处理的优势在于可以最大限

度地实现减量、减容, 有效破坏有机微量污染物和病原体, 降低毒性物质含量, 同时焚烧过程产生的能量可进行回收利用。目前佛山地区部分规模印染企业, 已利用企业原有热电站, 采用掺煤焚烧的方法处置印染污泥。掺煤焚烧这种处置方法, 其尾气及飞灰中重金属污染和二恶英污染是最受公众关注的<sup>[3]</sup>, 但这方面的基础数据目前仍比较缺乏。印染污泥中在焚烧过程中, 重金属主要有两种迁移途径<sup>[4]</sup>: 一种被固定在残渣中, 另一种挥发或随飞灰扩散到大气。本文以佛山金纺集团印染污泥掺烧处置工程为例, 分析污泥、燃煤、焚烧飞灰、炉渣中的重金属含量, 研究污泥焚烧过程中重金属的分配与归宿特征, 同时对印染污泥掺烧工程中重金属污染控制提出建议。

\* 中科院佛山市、中科院广东省合作项目 (2013HK100481, 2013B091500083)。

收稿日期: 2015-11-19

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

印染污泥、煤、焚烧飞灰、炉渣均取自佛山金纺集团。其中,印染污泥为深度脱水的泥饼,4种材料经过粉碎磨粒后过2 mm筛。

### 1.2 实验方法与仪器

#### 1.2.1 重金属含量测定方法

重金属含量测定采用MDS-8型多通道密闭微波仪进行微波消解,并用Iris Advantage 1 000感应耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定<sup>[5]</sup>。准确称取0.2000 g土样置于55 mL的PTFE消解罐中,依次加入7 mL的硝酸和2 mL的氢氟酸。拧紧罐盖后水平摇晃30 s,放入微波消解装置中进行消解<sup>[6]</sup>。消解条件见表1。消解完毕待自然冷却到室温后,转移至石

表1 微波消解程序

程序步骤	功率/W	升温时间/min	T/°C	保持时间/min
第1步	400	5	130	5
第2步	800	5	170	5
第3步	800	5	200	30

表2 2013年7月重金属含量分析结果

项目	Cu	Ni	Cr	Zn	As	Cd	Pb	Hg
脱水污泥	127.8	60.54	130.4	5 484.54	50.45	1.713	84.12	未检出
燃煤	22	10	18	220	102	未检出	16	5
飞灰	177	66	81	3 460	253	4	364	2
炉渣	63	51	64	157	82	未检出	18	3
GB 4284—84	500	200	1 000	1 000	75	20	1 000	15

表3 2014年12月重金属含量分析结果

项目	Cu	Ni	Cr	Zn	As	Cd	Pb	Hg
脱水污泥	43	16	52	2 755	<2	<2	<2	<2
煤	15	11	9	87	<2	<2	<2	<2
飞灰	80	38	34	678	<2	<2	225	<2
炉渣	24	25	20	212	<2	<2	<2	<2
GB 4284—84	500	200	1 000	1 000	75	20	1 000	15

可以看出,同一间印染厂不同时间产生的污泥重金属含量差异较大,这可能由产品品种及数量差异造成的,相比较而言,2014年12月采集的印染污泥重金属含量较小。该厂印染污泥中Zn的浓度较高,均超过污泥农用酸性土限值(GB 4284—84),锌超标与目前污水管道普遍采用镀锌管道有一定关系<sup>[11]</sup>。

从表2可知:污泥焚烧后重金属主要富集在飞灰中,除Hg外,飞灰中的其余7种重金属浓度均远远高于炉渣中的浓度。其中,重金属Zn和As的浓度更是超过了污泥农用酸性土限值标准(GB 4284—84)。炉渣中的重金属浓度相对较低,其中只有重金属As

墨炉电热赶酸仪120℃赶酸至尽干。转移至50 mL的比色管中,2%硝酸冲洗后,定容至刻度线处,待测。

#### 1.2.3 重金属浸出浓度测定

污泥、燃煤、炉渣以及飞灰的重金属浸出浓度,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筛网的自然风干的土样25.0 g,置于具盖广口聚乙烯瓶中,固液比为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NaOH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。

## 2 结果与讨论

### 2.1 印染污泥掺煤焚烧过程中重金属的分配特性

分别在2013年7月、2014年12月,在佛山金纺集团同步采集印染污泥、煤、焚烧飞灰、炉渣样品,对其重金属含量进行测定,结果见表2、表3。

的浓度略超过了GB 4284—84标准的浓度限值。

由表3可发现类似的重金属富集规律,飞灰中的重金属的浓度均远高于炉渣中重金属浓度,特别是从飞灰中检测到了225 mg/kg的Pb,而炉渣中Pb浓度低于检测限,并且污泥与煤中Pb浓度也低于检测限,说明掺烧过程中Pb主要富集在飞灰。

### 2.2 污泥焚烧过程中重金属分配机制的分析探讨

金纺集团印染污泥掺烧工艺流程见图1。印染污泥掺煤焚烧运行工况如下:浓缩池污泥经过厢式压泥机干化后,污泥含水率可降至60%~65%。经输送带送至煤场与煤混合后,再经输送带进入锅炉燃烧。该厂每天用煤量约300~360 t,每天产污泥约15~20 t(含水率为65%),掺入比例为5%~6%。锅炉型号为UG-35/3.82-M链条炉,共4台,每台额定蒸发量为35 t/h,额定蒸汽压力为3.82 MPa,过热蒸汽温度为450℃。烟气出口温度:炉膛1 028.3℃,凝渣管974.2℃,高温段过热器842.3℃,排烟温度

166 ℃。炉排为连续运行燃煤分段干燥和燃烧,炉膛出口烟气温度为1 028 ℃,至高温段过热器均保持在840 ℃以上,烟气在炉膛中停留时间大于5 s。

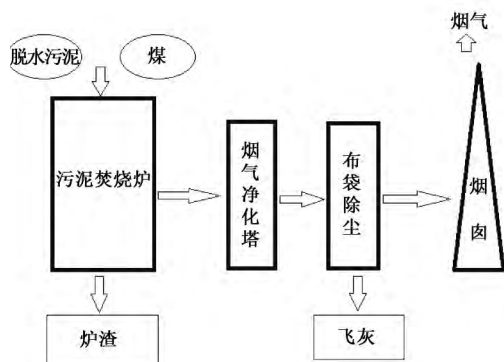


图1 金纺集团污泥掺煤焚烧工艺流程示意

污泥掺烧形成炉渣和飞灰,重金属在炉渣和飞灰中的分配以及形态,受焚烧温度、停留时间、含水率以及添加剂的加入等因素影响。炉渣中的重金属残留,一方面水分析出和挥发分燃尽使得炉渣中重金属含量升高,另一方面重金属在高温下挥发和随飞灰飞出又会使炉渣中重金属的含量降低<sup>[8]</sup>,最终炉渣中重金属含量取决于这两方面的竞争。用重金属残留率(FLX)来表示炉渣相对脱水污泥与燃煤中重金属的变化情况<sup>[9]</sup>,表达式为:

$$FLX = \frac{C_3 \times m_3}{C_1 \times m_1 + C_2 \times m_2} \times 100\%$$

式中:FLX 是重金属在炉渣中的残留率,%;  $C_1$  为污泥中重金属含量,mg/kg;  $m_1$  为污泥质量,g;  $C_2$  为燃煤中重金属含量,mg/kg;  $m_2$  为燃煤质量,g;  $C_3$  为污泥焚烧后炉渣中重金属含量,mg/kg;  $m_3$  为炉渣的质量g。

以2014年12月采集样品的重金属分析结果为例(表2),对4种主要重金属的残留率进行对比分析,结果如图2所示。可知:重金属残留率顺序为镍>铜>铬>锌,说明在焚烧过程中镍比较容易归宿到炉渣中,残留率达到97%,而铜与铬的残留率在30%~40%,而锌的残留率比较小。残留率越大,说明该重金属越容易归宿到炉渣中。锌作为印染污泥里含量最高的重金属,在炉渣中的残留率偏低。由图2可以看出:除了镍,其他重金属的残留率均小于50%,说明有很大一部分重金属未残留在炉渣中。

图3是重金属在飞灰中与炉渣中的浓度对比。可以看出:飞灰中重金属含量均比炉渣中重金属含量高,以锌为例,锌在炉渣中残留率最少,但是焚烧飞灰

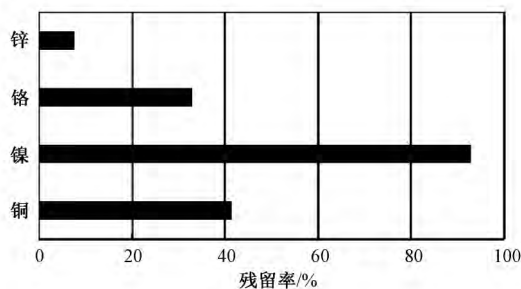


图2 炉渣中重金属的残留率

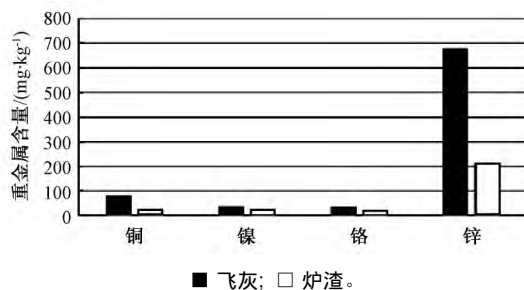


图3 焚烧飞灰与炉渣中重金属含量对比

中的锌含量远高于炉渣,这也说明重金属在焚烧过程中主要归宿到飞灰中。

在污泥焚烧过程中,有些重金属的挥发温度较低,在炉温大于挥发温度时以气态形式排出,重金属的挥发性由大到小顺序为  $Hg > Cd > Zn > Pb > As > Cr > Cu > Ni$ <sup>[10]</sup>。有些重金属在排出焚烧炉前不能完全凝聚在较大颗粒物上,以气体形式排出。由于细颗粒飞灰的比表面积较大,对重金属,尤其是挥发性重金属有较强的吸附能力,因而在粒径小的飞灰上金属富集率更大。这个规律与表1、表2中实验数据的规律是一致的。已有学者针对焚烧环境对重金属排放的影响做了相关研究<sup>[11]</sup>,研究表明污泥中的重金属在焚烧过程中的形态主要和焚烧环境以及化合物的化学稳定性有关,例如Cu、Zn、Cd等容易与Cl生成挥发点较低的氯化物,降低在底渣中的残留量。表1、表2也充分体现了这个规律,飞灰中Cu、Zn、Cd的浓度显著高于炉渣中浓度。

### 2.3 炉渣与飞灰的重金属浸出浓度分析

重金属浸出浓度是危险废弃物的一个重要评判标准。对2013年7月采集的印染污泥、飞灰以及炉渣样品进行浸出实验。根据《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》进行浸出毒性实验测定,结果见表4。

对比表4和表3可以看出:尽管污泥和炉渣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。

表3 重金属浸出浓度

	Cu	Ni	Cr	Cd	Zn	As	Pb	Hg
污泥	0.006	0.0881	0.0046	0.0001	4.319	0.0064	0.0049	未检出
飞灰	0.4425	0.47	0.0065	0.0235	73.18	0.1275	1.389	未检出
炉渣	0.0335	0.0305	0.0075	未检出	0.5555	0.0505	未检出	未检出
浸出毒性限值(GB 5085.3—1996)	50	10	10	0.3	50	1.5	3	0.05

飞灰的浸出液所含的重金属浓度较高,其中重金属Zn的浸出浓度高达73.18 mg/L,超出GB 5085.3—1996标准,属危险废物。由此可知,印染污泥焚烧后产生的飞灰具有较高的环境风险,必须按照危险废物进行处置。

### 3 结论与建议

从金纺集团印染污泥掺煤焚烧工程的重金属污染及其分配特性的分析结果可以看出,印染污泥锌是其最主要的重金属污染物;经掺煤焚烧以后,飞灰中重金属的富集率远高于炉渣,并且飞灰属于危险废弃物。炉渣中重金属的残留率顺序为镍>铜>铬>锌,残留率越小,说明该重金属越容易富集到飞灰中,对环境的危害就越大。因此印染污泥掺煤焚烧工程管理中,提高尾气除尘效率是避免重金属对环境造成危害的重要途径,同时飞灰应作为危险废物妥善处置。

#### 参考文献

[1] 李晓阁,潘静,奚旦立等. 印染污泥中重金属形态分析及生物有效性[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 10-14.  
[2] 汪齐. 城镇污水处理厂污泥建材利用工艺研究[D]. 西安: 长安大学.  
[3] 何品晶,章骅,王正达等. 生活垃圾焚烧飞灰的污染特性

[J]. 同济大学学报. 自然科学版, 2003, 31: 972-976.  
[4] 唐平,谢正苗. 污泥焚烧过程中重金属迁移行为研究[J]. 安徽农业科学, 2013(6): 2615-2617.  
[5] 徐鹏,李良秋,马连营等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤/沉积物中16种重金属的研究[J]. 安徽农业科学, 2012(7): 4226-4228.  
[6] 龚丽芳,马迎辉,陈繁忠. 印染污泥特性及其掺煤焚烧处置的环境影响研究[J]. 环境科学学报, 2012(7): 106-109.  
[7] Tyagi R D, Meunier J, Blais J F. Simultaneous sewage sludge and metal leaching: effect of temperature [J]. App Microbial Biotechnol, 1996, 46: 422-431.  
[8] 沈伯雄,郭彩霞,吴顺伟. 焚烧污泥重金属迁移的研究进展[J]. 电站系统工程, 2008, 24(1): 15-26, 24.  
[9] 魏培涛. 印染污泥与木屑混烧特性及重金属排放特性研究[J]. 2012(5): 40-42.  
[10] 姚国. 微波消解—原子吸收/原子荧光光度法测定活性污泥中的Cd、Pb、Ni、Cu、Zn、Cr、K、As、Hg [J]. 干旱环境监测, 2008(2): 65-68.  
[11] 张岩,池涌,李建新等. 污泥焚烧过程中重金属排放特性试验研究[J]. 电站系统工程, 2005(3): 27-29.

第一作者: 罗衍强(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为污泥污染与处置. meluo@qq.com  
通信作者: 陈繁忠(1965-),男,副研究员。

(上接第640页)

可以降低出口粉尘排放浓度到20 mg/Nm<sup>3</sup>以内,年排放量为356 t/a,年减排粉尘865 t/a,可明显改善当地环境质量,环境效益显著。

对于一般的600 MW级机组,应根据具体的煤质资料,现有除尘器设备等资料以及电厂对排放的具体要求确定除尘器改造的具体方案。对常规的静电除尘器,通过增加旋转电极电场,同时结合高效节能的脉冲电源是一种具有很好市场潜力的方案。本工程案例可以给类似电除尘器提效改造项目提供一个参考。

#### 参考文献

[1] 环境保护部. 火力发电厂大气污染物排放标准[M]. 北京: 中国标准出版社, 2011.  
[2] 国家能源局. 火力发电厂燃烧系统设计计算技术规程[M]. 北京: 中国电力出版社, 2011.

[3] Yasutoshi Ueda, Katsuhisa Kojima, Morio Kagami, et al. Development of the moving net ESP to improve performance of ESPs [C]//8th International Conference on Electrostatic Precipitation, Birmingham, 2001.  
[4] Misaka T, Oura T, Yamazaki M. Improvement of reliability for moving electrode type electrostatic precipitator [C] // 10th International Conference on Electrostatic Precipitation, Cairns, 2006.  
[5] 中国环境保护产业协会电除尘委员会. 我国电除尘行业2013年发展综述[J]. 中国环保产业, 2014(11): 4-16.  
[6] K. R. Parker. Applied Electrostatic Precipitation [M]. Springer, New York, 1997.  
[7] Albert W Yuen. Collector Current Density and Dust Collection in Electrostatic Precipitators [M]. VDM Verla, Saarbrücken, 2008.

作者: 齐玄(1982-),男,大学本科,高级工程师,主要研究方向为发电厂热机专业设计. qixuan-heny@powerchina.cn