

印染废水处理污泥危险废物鉴别过程中有毒污染物的迁移转化及鉴别因子筛选

李敏慧,王宁

(扬州市环境监测中心站,江苏 扬州 225007)

摘要:简述了印染废水处理污泥危险废物鉴别过程中有毒污染物的迁移转化及鉴别因子筛选。以采用活性染料的印染企业为例,从常用的原辅材料、使用的生产工艺、常用的废水处理工艺等几个方面来对印染废水处理污泥危险废物鉴别过程中有毒污染物的迁移及转化进行分析。提出危险废物鉴别工作任重而道远,危险废物鉴别的关键在于日常监管。

关键词:印染废水;危险废物;鉴别因子;污染物迁移转化

中图分类号:X592

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)05-0010-03

Transport and Transformation of Toxic Pollutants and Selection of Discrimination Factor in the Process of Identification for Hazardous Wastes of Printing and Dyeing Wastewater Treatment Sludge

LI Min-hui, WANG Ning

(Yangzhou Environmental Monitoring Central Station, Yangzhou, Jiangsu 225007, China)

Abstract: This paper proposed comprehensive analysis of production processes of wastewater and its main components and identification for hazardous wastes of printing and dyeing wastewater treatment sludge, then make proper disposal of hazardous properties according to the identification results. Printing and dyeing enterprises using reactive dyes is taken as an example in this paper, from aspects of the commonly used raw materials, production process, commonwastewater treatment process, the process of transport and transformation of toxic pollutants in identification for hazardous wastes of printing and dyeing wastewater treatment sludge were analyzed, and the future development of the hazardous waste identification work is prospected.

Key words: Printing and dyeing wastewater; Hazardous waste; Discrimination factor; Transport and transformation of pollutants

印染废水处理产生的污泥是一种不稳定、含水率较高、体积大、浓集了各种有毒有害物质的废弃物,如得不到安全处置,不仅直接影响到污水处理厂的正常运行,而且会对周边环境造成二次污染。这些数量巨大、成分复杂的污泥,处理起来相当困难,成了污水行业发展的重要难题^[1-4]。根据《国家危险废物名录》(2016),印染废水污泥在名录中无直接对应条目,但又因为印染废水中含有多种染料、助剂,污泥的组成成分复杂,因此很多地方环保部门建议综合分析废水的产生环节和主要成分,依据《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1—GB 5085.6)(以下简称《标准》)对印染废水处理污泥进行危险废物鉴别,并根据危险特性鉴别结果进行妥善处置。

2014年6月环保部发布的《纺织染整行业污染防治可行技术指南》(试行,征求意见稿)中也提

出“纺织染整废水处理污泥应按照国家危险废物标准进行鉴别”的要求。

现以采用活性染料的印染企业为例,从常用的原辅材料、常用的生产工艺及废水处理工艺等几个方面来对印染废水处理污泥危险废物鉴别过程中有毒污染物的迁移及转化进行分析,并对危险废物鉴别工作的发展进行展望。

1 鉴别因子的筛选及污染物转化分析

1.1 原辅材料

活性染料是印染行业最常用的染料种类之一,其分子中含有能与纤维发生化学反应的基团,染色

收稿日期:2016-10-24;修订日期:2016-12-06

作者简介:李敏慧(1981—),女,硕士,工程师,从事环境监测工作。

时染料与纤维之间形成共价键,成为整体。活性染料主要分为对称三氮苯型与乙烯砜型两大类^[5]。

活性染料属于大分子物质,除活性基团外较为稳定,其在复杂的生产及废水处理过程中的转化情况较难分析。因为染料合成反应的转化率很难达到100%,因此会有部分染料的上级原料残留,可以对这部分残留物质的迁移及转化情况进行分析,作为后续危险废物鉴别因子筛选的重要依据。

作为偶氮染料类别下的一个分支类别,大多数活性染料都是通过重氮化反应合成的,许多染料中含有苯胺基团,苯胺类物质又是由硝基苯类物质经过催化还原制得的。硝基苯在苯胺制备过程中并不能100%转化,因此在染料制造项目排放的废水中,硝基苯是一个重要的污染因子^[6]。

对称三氮苯型活性染料的制备中,还需要使用到关键中间体原料——三聚氯氰,因此在染料中可能残留部分氰化物。以较为常用的活性黄X-R染料为例,其生产原理为氨基C酸重氮化后与间甲苯胺偶合,然后与三聚氯氰缩合,经后续处理后得到产品(图1)。此外,部分活性染料会采用络合重金属离子的方式构成显色基团,活性染料中常用的重金属离子主要有铜、镍、铬、锌等。

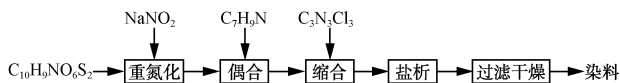


图1 活性黄X-R生产工艺

根据《标准》,危险特性包括腐蚀性、易燃性、反应性、浸出毒性、毒性物质含量及急性毒性,现主要针对毒性类别相关检测项目进行筛选。对照《标准》中浸出毒性、急性毒性物质列表可知,以上分析的硝基苯、苯胺类物质、氰化物、铜等重金属离子都属于危险废物鉴别工作中需要重点关注的鉴别因子,在实际工作中,需要根据具体使用的原料来进行筛选,选择具有代表性的因子来进行正式的分析测试,以确定鉴别对象的危险性。

助剂使用方面,不同的项目之间有一定差异性。印染行业常用的助剂包括煮练剂、分散剂、渗透剂、消泡剂、增白剂等表面活性剂,以及双氧水、氢氧化钠、硫代硫酸钠等常规无机化合物,在实际鉴别工作中,应根据各助剂的MSDS(化学品安全技术说明书),重点关注有机类物质,类比染料分析过程,分析其中需要关注的鉴别因子。

1.2 生产工艺

印染行业生产工艺可分为前处理、印花及染

色、后整理3个步骤。前处理部分主要对织物进行杂质去除、改善性状等工作,需在一定温度(100℃以上)、碱性环境(多数情况)下进行;印花及染色过程也需要一定的高温条件,以保证染色的牢固程度;后整理过程中的定型过程需要使用高温烘烤,以稳定布幅尺寸,避免拉伸变形。

在危险废物鉴别工作中,需要将原辅材料中分析出的重点因子结合实际生产工艺进行分析,了解物质在生产条件下的迁移转化情况,筛选出具有代表性的鉴别因子。如主要原辅材料中碱液具有极强的腐蚀性,散均染剂使用中可能会出现少量的三氯化苯和邻苯基苯酚等酚类有毒物质,保险粉燃烧时会释放SO₂,这些都是需要关注的鉴别因子^[7]。

1.3 废水处理工艺

印染行业常用的废水处理工艺流程为混凝沉淀、水解酸化、接触氧化过程(图2)。混凝沉淀过程产生物化污泥,水解酸化及接触氧化过程中产生生化污泥^[8]。

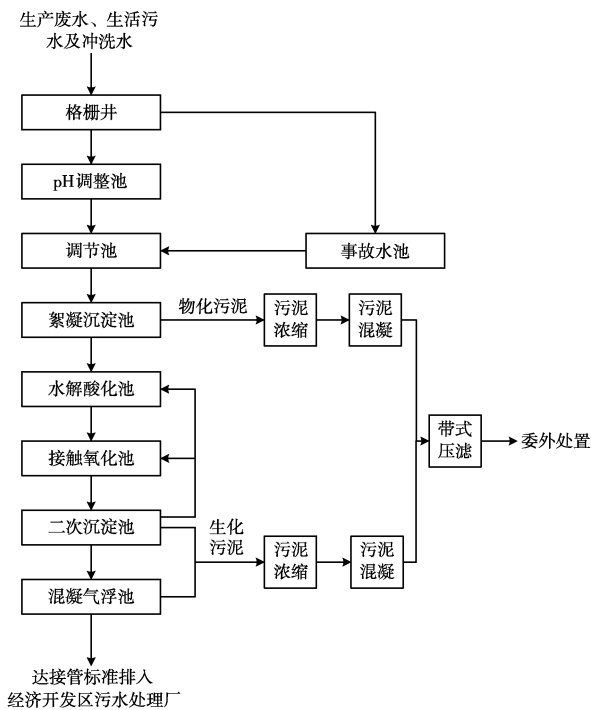


图2 典型印染企业废水处理工艺流程

物化处理过程中,部分染料及残留的上级原料分解不彻底,会进入物化污泥中,因此物化污泥中往往可以检出较多有机化合物,同时,在物化处理过程中需要添加各类药剂如聚合氯化铝、聚丙烯酰胺等,其中聚丙烯酰胺单体具有一定的生殖毒性。综上所述,针对物化污泥,应结合初步采样检测结果,

适当提高筛选鉴别因子的标准,以便更好地确定鉴别对象的危险性。

生化处理过程中,水解酸化为厌氧反应,接触氧化过程为好氧反应。在好氧条件下,原辅材料中残留的苯胺类物质会氧化为苯酚类物质,其他有机物会得到一定程度的分解转化,因此生化污泥鉴别应额外关注苯酚这一因子。

对原辅材料、生产工艺、废水处理工艺进行分析,可以明确使用活性染料的印染企业废水处理污泥鉴别需要重点关注的鉴别因子包括:硝基苯、苯胺类物质、苯酚类物质、氰化物、铜、铬、镍、锌等。在实际鉴别工作中,应结合具体生产工艺及废水处理系统运行情况,结合原辅材料、工艺等情况,对照《标准》中所列的具体毒性物质名称,并结合初步检验分析结果,筛选具有代表性的鉴别因子,以便证实检测分析结果能够代表鉴别对象的危险性。

2 危险废物鉴别工作的思考

2.1 危险废物鉴别工作面临的困难

上述仅以印染行业为例,探讨了印染企业废水处理污泥鉴别过程中需要重点关注的鉴别因子。而其他行业,危险废物鉴别过程中同样存在不少问题。《国家危险废物名录》(2008)的发布使得49大类固体废物被明确划分为危险废物,意味着国家对固体废物的监管迈上了新的台阶。但在名录的解读过程中,部分工业废物无法在其中找到对应项,但在文字描述上却与其中某项颇为接近,导致部分工业固体废物的定性成为了一个棘手的难题。此外,缺乏权威解读也是一个重要因素,比如与新发布的危险废物名录同时公开的解读仅在网上公开,未作为名录附件或通过其他正式渠道发布,权威性有待商榷。在这种情况下,危险废物鉴别工作应运而生,通过对企业原辅材料、生产工艺的全面分析,根据《标准》的具体要求,筛分具有代表性的鉴别因子,通过GC-MS、浸出液毒性试验、毒理学试验、反应性及易燃性试验、腐蚀速率检测等手段全面分析鉴别对象的危险性^[9]。

危险废物鉴别工作最大的意义,在于将没有必要进行危废处置、可以资源化的工业固体废物得以资源化利用,极大地节省了本就紧张的危险废物处置资源(焚烧、填埋等)。但在实际操作中,对于危险废物名录的解读反而成为其鉴别工作推广的一大阻碍。一种工业固废是否允许被鉴别,完全由名

录的解读来决定。事实上,不管这份名录修订得再全面,在实际生产过程中,也总有它无法包含到的内容,何况技术革新日新月异,过分依赖于危险废物名录,不仅不利于资源的合理利用,还会极大地浪费潜在资源。因此,危险废物鉴别工作要被推广和更加深入细致地进行下去,需要环保主管部门、第三方技术单位和企业通力合作。

2.2 危险废物鉴别工作的关键问题

危险废物鉴别工作与企业实际产能、原辅材料利用、生产工艺等息息相关,在实际鉴别工作中往往要求生产企业在一个月內达到设计生产负荷的75%,以便于鉴别结果具有代表性,但这个代表性不一定具有长期性。在实际生产过程中,企业会适时淘汰落后工艺,采用先进的工艺与设备;也会针对不同的客户需要与产品需求,采用不同的原辅材料以满足越来越多的个性化需求。而生产工艺与原辅材料的变化将直接影响企业产生的固体废物的性质,若此时还按照原有的鉴别结果进行处理,将无法保证安全性。因此,危险废物鉴别的关键在于对企业的日常监管,确保鉴别结论只针对特定生产工艺及原辅材料使用条件下产生的固体废物起作用,而当生产工艺及原辅材料有了较大变化时,原有的鉴别结论将不再有效。

[参考文献]

- [1] 刘宏喜. 印染废水污泥的资源化焚烧综合利用技术[J]. 上海毛麻科技, 2013(1): 15-20.
- [2] 奚旦立, 陈季华, 田晴. 印染废水处理后的污泥处置和资源化[C]// 中国水污染防治技术装备论文集, 2005: 156-159.
- [3] 刘海丽, 杜元新. 水处理污泥处理处置研究进展[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(6): 50-53.
- [4] 武建英, 姜佩华. 印染废水处理后的污泥处置途径[J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 58-60.
- [5] 马乐, 柳荣展, 郝龙云, 等. 活性染料染色废水厌氧生物脱色研究[J]. 水处理技术, 2012, 28(2): 49-51.
- [6] 许良英, 孙爱华. 活性染料染色废水脱色效果的研究[J]. 环境工程, 2010, 28(5): 13-16.
- [7] 秦玮, 俞美香, 王骁. 危险废物焚烧处置项目竣工环境保护验收监测要点[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(3): 23-25.
- [8] 景晓辉, 尤克非, 丁欣宇, 等. 印染废水处理技术的研究与进展[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2005, 4(3): 18-22.
- [9] 戴玄吏, 巢文军, 余益军, 等. 危险废物鉴别监测现状、问题及建议研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(9): 156-159.

栏目编辑 周立平