

焚烧对印染污泥中铝含量及形态分布的影响

周赛捷^{1,2} 陈东辉² 陈亮² 黄满红² 巫杨²

(1. 东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要 采用 ICP 等离子体发射光谱法对印染污泥焚烧前后主要金属元素进行了分析, 结果表明, 风干后的印染污泥中铝含量达 157 mg/g; 焚烧后, 除 Pb 外, 污泥中其他主要金属元素在焚烧过程中得到了富集, 铝的含量显著增加, 为未焚烧前的 1.6 倍。同时, 采用化学浸提法对某印染厂污水处理剩余污泥进行铝形态分布研究, 实验结果表明: 焚烧前后, 酸溶无机铝的含量从占总溶出铝量的 62.2% 提高到 92.9%。同时, 腐殖酸铝含量从 33.3% 下降至 1.8%。最后, 采用酸浸法对污泥焚烧残渣进行处理, 制备得到的混凝剂对印染废水混凝效果显著。

关键词 焚烧 印染污泥 铝 形态分析

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2011)02-0443-04

Effect of incineration on amount and speciation analysis of Al in textile dyeing sludge

Zhou Saijie^{1,2} Chen Donghui² Chen Liang² Huang Manhong² Wu Yang²

(1. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile (Donghua University), Ministry of Education, Shanghai 201620, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract ICP-MS was used to measure the amount of main metal elements in the textile dyeing sludge before and after combustion. It showed that the amount of Al was 157 mg/g when the sludge was air-dried. After combustion, Al was enriched obviously as well as other main metal elements except Pb, and the amount of Al increased by 1.6 times during the process. Meanwhile, the distribution of Al forms in the textile dyeing sludge was studied by chemical extraction. The amount of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ increased from 62.2% to 92.9% while Al-HA decreased from 33.3% to 1.8%. At last, acid leaching was used to deal with the sludge after combustion, and the recovered coagulants had a good flocculating performance on textile wastewater.

Key words combustion; textile dyeing sludge; Al; speciation analysis

硫酸铝、聚合氯化铝(PAC)等铝盐混凝剂在印染废水处理中应用广泛。铝盐投加到待处理水中, 经水解聚合生成溶胶铝和单核或多核的羟基聚合物, 通过絮凝沉淀形成化学污泥^[1]。据不完全统计, 我国印染废水每年排放量为 300~400 万 m^3 ^[2], 每万立方米印染废水大约产生 25 m^3 污泥。污泥中铝的含量和低品位铝矾土矿的铝含量相近, 是一种重要的铝再生资源。

目前, 对印染污泥仍然没有很好的处理方法, 一般都直接进行填埋处理。污泥填埋不仅会占用大量的土地, 而且其渗出液还会污染地下水体, 对环境造成危害。许多研究表明溶解态和悬浮态铝对水生生物都会产生危害, 而且铝进入人体后, 能将体内必需的营养元素和微量元素置换流失或沉积, 从而破坏各部位的生理功能, 导致人体出现诸如铝性脑病、铝性贫血等中毒病症^[3,4]。利用焚烧法处理印染

污泥, 不仅可以大大减少污泥体积, 还可以产生无菌、无臭的无机残渣, 是一种较为可靠而有效的污泥处置方法。污泥中铝含量以及形态分布对铝回收再利用有至关重要的影响, 因此, 对印染污泥及印染污泥焚烧残渣中铝的形态分布进行研究是有必要的。曾有研究者采用化学浸提法对城市污水厂污泥中铝形态分布进行了研究, 得出了相关结论^[5]; 而本文以印染污泥焚烧残渣中铝元素回收再利用为出发点, 采用 ICP 等离子体发射光谱法和化学浸提法, 研究了印染污泥焚烧前后铝的含量以及分布形态, 并且通过酸浸实验, 验证了利用印染污泥焚烧残渣制备混凝剂的可能。

收稿日期: 2009-08-02; **修订日期:** 2009-12-02

作者简介: 周赛捷(1985~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 水污染控制。E-mail: zhousaijie@mail.dhu.edu.cn

1 实验方法

1.1 样品采集与保存

样品采自某印染企业。该印染企业主要生产化纤及毛纺织物,生产工序包括纺纱,织布,染整等,日产高浓度印染废水 2 000 t 左右,废水处理采用水解-生化-物化处理,每日产生的剩余污泥约为 1 t 左右。将采集的剩余污泥自然风干锤碎,一部分经马弗炉在 600 ℃ 下焚烧,将焚烧残渣和另一部分未经焚烧的风干污泥分别研磨至过 100 目筛,保存待用。

1.2 印染污泥焚烧残渣中铝的浸提

对焚烧前后的印染污泥,各称取 4 份 2 g 样品于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 1 mol/L KCl、1 mol/L NH₄Ac、1 mol/L HCl、0.5 mol/L NaOH 4 种浸提液各 100 mL,置于振荡器上振荡 60 min(室温)进行提取,静置 30 min 后,用 0.45 μm 滤膜抽滤^[5]。

4 种浸提液可提取的铝的形态见表 1。

表 1 不同浸提液浸取铝的不同形态

Table 1 Various aluminum species extracted from different extraction solutions

浸提液	可浸提的铝的形态
KCl(A)	Al ³⁺
NH ₄ Ac(B)	Al ³⁺ , Al(OH) ²⁺ , Al(OH) ₂ ⁺ , Al-FA
HCl(C)	Al ³⁺ , Al(OH) ²⁺ , Al(OH) ₂ ⁺ , Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃
NaOH(D)	Al ³⁺ , Al(OH) ²⁺ , Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₃ , Al-HA

1 mol/L KCl 用来提取污泥颗粒上吸附的可交换 Al³⁺, 1 mol/L NH₄Ac 浸提液除能提取可交换 Al³⁺ 外还包含溶解的 Al(OH)₃⁰ 及单体铝 Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺ 或被胶体吸附的聚合铝及可溶的富里酸铝,但经过滤膜过滤能去除胶体吸附的聚合铝。1 mol/L HCl 浸提液能提取出酸溶无机铝,如 Al(OH)₃ 及 Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al₂O₃ 等,而腐殖酸铝却不被溶出。0.5 mol/L NaOH 浸提液能浸取包括所有能形成 Al(OH)₄⁻ 的无机铝及腐殖酸铝。

1.3 铝含量的测定方法

采用铬天青 S(CAS)分光光度法,在 25 mL 比色管内分别移 0、0.5、1、1.5、2 和 2.5 mL 2 mg/L 铝标准工作液,依次加入 3 mL HCl(体积比为 5:95),2.5 mL(0.5 g/L)CAS, 2.5 mL(400 g/L)六次甲基四胺,每加一种试剂前均摇匀,蒸馏水稀释至刻度,放置 10 min,以含 1 mL(0.5 g/L)氟化铵的空白作参比,于 547 nm 波长处测定吸光度。

1.4 污泥酸浸

称取一定量过 100 目筛灼烧残渣于锥形瓶中,置于数控恒温磁力搅拌器上,控制反应的温度、时间以及液固比,加入适量浓酸进行反应。反应结束后微膜过滤酸浸液,即为混凝剂。

1.5 混凝实验

混凝实验在烧杯中进行。模拟印染废水配比为:称取葡萄糖 0.7 g 与分散蓝染料 50 mg 溶于 1 L 水中。取 500 mL 模拟废水,加入一定量的混凝剂,先于 120 r/min 搅拌一分钟,再以 30 r/min 的转速慢速搅拌 20 min,静止 30 min 后,用移液管在中清液的 1/2 处吸取水样。分析水样的浊度、色度和 COD。

2 实验结果

2.1 焚烧前后污泥主要金属元素分析

采用 ICP 等离子体发射光谱法对焚烧前后的污泥所含有的主要金属元素进行了分析。分析结果如表 2 所示。

表 2 焚烧前后污泥主要金属元素分析结果

Table 2 Analytical results of main metal elements in sludge before and after combustion (mg/g)

元 素	焚烧前	焚烧后	元 素	焚烧前	焚烧后
Al	157	248	Pb	0.08	ND
Ca	12.0	44.1	Mn	0.12	0.37
Fe	20.1	41.9	As	ND	ND
Mg	1.43	4.49	Cr	ND	ND
Zn	0.77	1.99	Cd	ND	ND
Cu	0.57	0.66	Sn	ND	ND
Ni	0.09	0.14	Hg	ND	ND

表 2 表明,污泥所含有的金属元素主要包括铝、钙、铁、镁等,铝含量占金属总量的 3/4 以上,达 157 mg/g。未发现砷、铬、镉、汞等有毒有害元素,为污泥再利用创造了有利条件。焚烧后,除铅的浓度减少外,其他重金属在污泥中均达到富集,污泥中铝浓度约为焚烧前的 1.6 倍,达 348 mg/g。焚烧底灰中金属的含量主要受两方面影响,一方面随着水分的析出和挥发分的燃烬使得底灰中金属的含量升高;另一方面金属在高温下的挥发和随飞灰飞出床外又会使底灰中金属的含量降低。最终底灰中金属的含量取决于这两方面的竞争^[6]。

2.2 焚烧前后印染污泥中各浸提液浸提铝的溶出量

采用 KCl、NH₄Ac、HCl、NaOH 4 种浸提液对焚烧前后印染污泥进行浸提,浸提液稀释至相应浓度

后再采用铬天青 S 分光光度法对铝含量进行测定。各浸提液铝溶出量结果见表 3。

表 3 焚烧前后印染污泥中铝的溶出量

Table 3 Amount of leaching aluminum in textile dyeing sludge before and after combustion (mg/g)

浸提液	原污泥含量	焚烧污泥含量
KCl(A)	0	1
NH ₄ Ac(B)	6.8	12.9
HCl(C)	101.6	240.5
NaOH(D)	152.4	244.9

污泥焚烧前,铝主要以氢氧化铝的形式存在于污泥中,氧化铝含量很低;在 600 ℃ 焚烧后,大部分氢氧化铝高温分解成为氧化铝^[7]。对焚烧前的污泥,由表 3 通过差减法可分别得到 Al³⁺、Al(OH)²⁺ + Al(OH)₂⁺、Al(OH)₃、Al-HA 等各形态铝的溶出量;对焚烧后的污泥,可分别得到 Al³⁺、Al(OH)²⁺ + Al(OH)₂⁺、Al₂O₃、Al-HA 等各形态铝的溶出量。焚烧前后印染污泥中各形态铝的溶出量,列于表 4。研究表明,当土壤 pH 值超过 5.3 时,铝很少能被 KCl 溶液浸提出来。而本实验中,污泥和焚烧污泥的 pH 值分别为 6.75 和 7.02,在此 pH 值下进行溶出实验,Al³⁺ 的溶出量为 0,故此规律也适用于污泥。未焚烧前,污泥中铝的主要赋存形态为 Al(OH)₃,达 94.8 mg/g,占污泥总溶出铝量的一半以上;其次为腐殖酸铝,达 50.8 mg/g,占总溶出铝量的 33.3%。Al(OH)²⁺ 和 Al(OH)₂⁺ 含量较低,仅 6.8 mg/g。而经过焚烧后,腐殖酸铝大大减少,含量仅为 4.4 mg/g,以 Al₂O₃ 为主要形式的酸溶无机铝大幅增加,达 227.6 mg/g,占总溶出铝量的 92.9%,

表 4 焚烧前后印染污泥中各形态铝的溶出量

Table 4 Amount and speciation of leaching aluminum in textile dyeing sludge before and after combustion

浸提液	Al(OH) ²⁺ + Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₃ /Al ₂ O ₃	Al-HA
原污泥含量 (mg/g)	6.8	94.8	50.8
各形态铝占总溶出铝量百分比 (%)	4.5	62.2	33.3
焚烧污泥含量 (mg/g)	12.9	227.6	4.4
各形态铝占总溶出铝量百分比 (%)	5.3	92.9	1.8

注:Al-FA(富里酸铝)暂不计算,Al-HA(腐殖酸铝)中包含 Al-FA,Al³⁺ 的溶出量为 0。

Al(OH)²⁺ 和 Al(OH)₂⁺ 含量仍然较低,仅 12.9 mg/g。产生这种现象的原因可能是:600 ℃ 下污泥减量率达 75% 左右,铝在焚烧残渣中得以加倍富集,所以含量大大增加;焚烧的高温可以分解腐殖酸铝,铝以无机形式存在于污泥中。

2.3 印染污泥焚烧残渣制备混凝剂

由于印染污泥中铝的含量较高,可以考虑将其进行酸溶后作为混凝剂使用。焚烧前后,污泥中铝的富集率达 1.6 倍左右,同时,焚烧产生的高温可以分解腐殖酸铝,有机铝转化为无机铝,使酸溶液可以浸出的铝大大增加。100 mL 1 mol/L HCl 溶液可制备浓度约为 0.01 mol/L,主要成分为氯化铝的混凝剂。考虑到按上述制备方法制备的混凝剂中铝浓度较低,故采用浓度较高,液固比较小的浸出体系制备氯化铝混凝剂进行下步实验。浸出条件为:在常温下,控制盐酸投加量为 0.9 mL/g 污泥,液固比为 5 mL/g,反应时间为 3 h,进行反应。微膜过滤反应液,得到的酸浸液即为混凝剂。

对模拟印染废水进行烧杯混凝实验,该模拟废水 COD 为 698.4 mg/L,浊度达 50.4 NTU,吸光度为 0.483。混凝效果如图 1 所示。

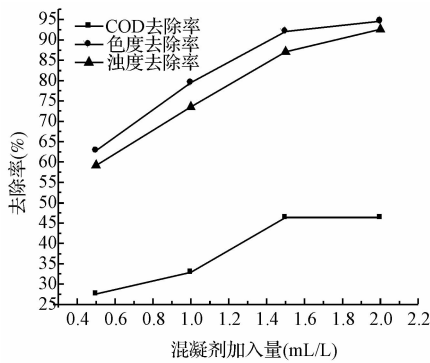


图 1 印染废水的混凝效果

Fig. 1 Effect of coagulation in textile wastewater

从图 1 中可以看出,随着加药量的增加,COD 和浊度去除率逐步增大。在混凝剂加入量为 2 mL/L 时,浊度去除率和脱色率分别达 92.4% 和 94.6%,COD 去除率为 46.9%。混凝剂对该模拟印染废水浊度和色度去除有显著效果。

3 结 论

(1)采用 ICP 等离子体发射光谱法对焚烧前后的污泥所含有的主要金属元素进行了分析,未发现有有毒有害金属元素。焚烧后,除 Pb 外,污泥中其他

主要元素都在焚烧过程中得到了富集,铝的含量显著增加,达未焚烧前的 1.6 倍。铝元素含量达 248 mg/g。

(2)利用 KCl, NH_4Ac , HCl, NaOH 4 种化学浸出液对某印染厂污水处理剩余污泥进行铝浸出,实验结果表明:酸溶无机铝含量在污泥中的含量最大,污泥焚烧前后,酸溶无机铝的含量从占总溶出铝量的 62.2% 提高到 92.9%。同时,腐殖酸铝含量从 33.3% 下降至 1.8%, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 含量变化不大。污泥焚烧前后颗粒上吸附的可交换 Al^{3+} 含量均为 0。

(3)利用污泥焚烧前后各形态铝含量改变这一特性,采用酸浸法对污泥焚烧残渣进行处理,制备得到的混凝剂对印染废水 COD 去除率达 46.9%,浊度去除率达 94.6%。

参考文献

- [1] 朱志平. 铝盐混凝中水解物种分布状况研究. 中国给水排水, **1995**, 11(4): 45-49
- [2] 欧眉. 印染废水的膜法回用技术. 技术与市场, **2008**, (11): 126
- [3] 戚海雁, 何晶晶, 章骅. 给水厂排泥水及污泥的处置. 上海环境科学, **2002**, 21(7): 442-443
- [4] 张瑛, 阮晓红. 水处理混凝剂及其发展方向. 污染防治技术, **2003**, 16(4): 45-49
- [5] 邬春华, 喻伟, 尹家元, 等. 污泥中活性铝的溶出及形态分布. 环境化学, **2001**, 20(3): 260-264
- [6] 李爱民, 曲艳丽, 姚伟, 等. 污泥焚烧底灰中重金属残留特性的实验研究. 环境污染治理技术与设备, **2002**, 3(11): 20-24
- [7] 曾令可, 牛艳鸽, 刘艳春, 等. 煅烧温度对铝型材厂污泥晶相结构的影响. 中国陶瓷, **2009**, 45(8): 30-33