

环境敏感地区纺织染整工业锑污染物排放限值探究

金文龙¹, 吴旻妍¹, 李勤¹, 陈山山²

(1. 苏州市环境科学研究所, 江苏 苏州 215007;

2. 中景博道城市规划发展有限公司, 江苏 苏州 215006)

摘要:在对纺织染整企业集聚、环境位置敏感的两个典型区域调研的基础上,通过类似重金属标准和毒性类比、排污治理情况及水体底泥中锑含量的分析、水环境承载力和允许排放浓度计算等技术论证,提出环境敏感地区纺织染整工业锑的排放限值按不同排放情形可分别设定为0.1 mg/L和0.05 mg/L。工程实例表明,采用基于聚合硫酸铁混凝沉淀法的高低浓度废水分质处理技术可满足排放限值要求,且经济成本可接受。

关键词: 锑污染; 纺织染整; 排放限值; 处理技术

中图分类号: X52

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)06-0068-04

Study on Antimony Emission Limits in Textile Dyeing and Finishing Industry in Environmentally Sensitive Areas

JIN Wen-long¹, WU Min-yan¹, LI Qin¹, CHENG Shan-shan²

(1. Suzhou Institute of Environmental Science, Suzhou, Jiangsu 215007, China;

2. CLPW Urban Planning Development Co., Ltd, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: Based on the investigation of two typical regions that textile dyeing and finishing enterprises gathered and environmentally sensitive, heavy metal standards and toxicity analogy, sewage treatment situation, analysis of antimony content in sediment, calculation of water environment carrying capacity and allowable emission concentration, etc, the emission limits of antimony in textile dyeing and finishing industry in environmentally sensitive area were set as 0.1 mg/L and 0.05 mg/L, respectively, according to different emission situations. The engineering case showed that separated technologies of treatment for high or low concentration of wastewater could meet the requirements of emission limits by using PFS (polymerized ferric sulfate) coagulative precipitation, and the economic cost was acceptable.

Key words: Antimony pollution; Textile dyeing and finishing; Emission limit; Treatment technology

锑(Sb)是一种有毒重金属,对人体具有积累毒性和致癌性^[1]。在纺织染整工业中,使用乙二醇锑或三氧化二锑作为催化剂进行胚布合成,在此过程中会产生锑并以游离状态分散到聚酯纤维中,后续的印染、纺织等工艺遇水均有锑析出,在高温高压的印染前处理工艺中,析出锑的质量浓度往往可达到1 mg/L以上。

近年来,多地发生了水源地等环境敏感保护目标周边纺织染整企业锑过量排放导致的水环境问题,锑污染物的管控已越来越受到企业及环境管理者的关注。国家《纺织染整工业水污染物排放标

准》(GB 4287—2012)修改单中规定了总锑的直接排放与间接排放限值均为0.1 mg/L,该排放限值对于污染源集中、环境较为敏感的地区尚不能完全满足管控要求。地方上,目前只有江苏省出台了《纺织染整工业废水中锑污染物排放标准》(DB 32/

收稿日期:2018-10-23;修订日期:2019-11-03

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2017ZX07205-002);苏州市环保科技基金资助项目(A201702)。

作者简介:金文龙(1988—),男,江苏苏州人,工程师,硕士,主要从事水环境治理和规划工作。

3432—2018),对于全国大部分地区而言,纺织染整工业锑污染物排放的管控仍是空白。根据环境保护工作的要求,在水环境容量较小、生态环境脆弱,需要采取特别保护措施的地区,应严格控制污染物排放行为。因此,亟须针对这类地区提出合理有效的行业锑污染物排放限值。

1 排放限值调查与研究

1.1 类似重金属标准和毒性类比

确定污染物排放限值的一个重要制约因素就是要满足相应环境质量目标要求,故将锑和汞、镉、镉等一类重金属污染物的环境质量标准进行对比。在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中,锑和镉的两项环境质量标准限值相同,说明两者在环境质量的管控要求上接近,故锑的排放限值在确定时可以镉作参考。在污染物排放标准方面,《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456—2012)《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770—2014)4项排放标准中,镉的排放限值为0.01 mg/L~0.1 mg/L不等,其中针对环境敏感地区镉的特别排放限值分别为0.01 mg/L和0.02 mg/L。

将锑和镉的毒性进一步类比。一般情况下,无机锑毒性大于有机锑, Sb^{3+} 毒性高于 Sb^{5+} (Sb^{3+} 毒性约是 Sb^{5+} 的10倍)^[2],而镉的毒性也取决于其化合物形态。对比锑和镉的不同化合物经口染毒对小鼠的半数致死剂量可知^[3-5],锑的毒性相对镉要弱。因此,对于锑的排放限值可在镉的基础上适当放宽。

1.2 锑的排污和治理情况分析

根据纺织染整行业的发展情况和周边环境目标相对位置及其敏感程度,选取纺织染整企业集中,位于饮用水源地上游的A、B两个典型区域开展调研。由于地理位置特殊,两地均已针对锑污染问题开展了一段时间的集中整治和行政管控。

据调查,两地大部分纺织染整企业均接管至专门收集和治理纺织染整废水的污水处理厂,剩余部分企业废水经自建设施处理后直接向环境排放或经由城镇污水管线排放。对A地区17家污水处理厂调节池、B地区22家接管企业出厂水,以及A地区17家污水处理厂和22家直排企业、B地区7

家污水处理厂的出水监测数据进行统计分析,结果见表1。根据分析:两地排入污水厂的原水锑质量浓度分布区间较大,锑含量较不稳定,A、B分别有78.4%和74.2%的原水锑质量浓度均超过国家规定的100 $\mu\text{g/L}$ 的间接排放限值,可见大部分接管企业还未采取有效的预处理措施对其间接行为进行管控。经处理后,两地废水中的锑浓度均大幅下降,平均值分别降低了81.5%和83.5%,说明两地已采取的整治和管控措施具有一定的成效。然而,由于进水的浓度变化幅度较大及处理工艺的差异,处理后锑浓度仍存在较大波动。

表1 调研地区纺织染整废水锑质量浓度统计结果

Table 1 Statistical results of antimony concentration in textile dyeing and finishing wastewater

水样类型	调研地区	$\rho_{Sb}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			数据总数 n/个
		最大值	最小值	平均值	
处理前原水	地区A	1 730	16.5	354.91	37
	地区B	840	2.6	191.77	1 110
处理后出水	地区A	440	1.04	65.75	124
	地区B	96.2	2.5	31.6	1 003

不妨将锑质量浓度 ρ_{Sb} 按20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、80 $\mu\text{g/L}$ 分4个区间统计。结果表明A、B两地 $\rho_{Sb} \leq 20 \mu\text{g/L}$ 的数据分别占比42.0%和28.3%, $20 \mu\text{g/L} < \rho_{Sb} \leq 50 \mu\text{g/L}$ 分别占比16.1%和59.0%, $50 \mu\text{g/L} < \rho_{Sb} \leq 80 \mu\text{g/L}$ 分别占比12.9%和11.8%, $\rho_{Sb} > 80 \mu\text{g/L}$ 分别占比29.0%和0.9%。由此可知,处理后绝大多数的锑质量浓度都在80 $\mu\text{g/L}$ 以下,处理至50 $\mu\text{g/L}$ 也不难做到。

1.3 调研区域底泥锑含量分析

于2015年4月2日和4月14日对A地区的9条骨干河道及下游湖泊的底泥采样监测。结果表明,河道底泥中锑分布差异较大,这可能与河道周边排污量的大小及河水流速有关,其中5条河道的底泥锑值较低,分布区间为1.29 mg/kg~3.76 mg/kg,与苏州市稻田土中锑的平均值2.61 mg/kg^[6]接近,较我国土壤锑环境背景值1.06 mg/kg^[7]略高,另4条河道底泥中的锑值较高,最高值达34.4 mg/kg。A地区下游湖泊的底泥锑质量比为9.93 mg/kg~18.05 mg/kg,平均值为14.6 mg/kg。由于河水入湖后流速下降,导致锑迅速沉降,故湖体底泥内的锑含量普遍较入湖河道要高,均值是我国土壤锑环境背景值的13.8倍。总体而言,A地区水体底泥内的

铈含量水平较高,底泥扰动释放铈污染的风险较大,必须从严控制区域内铈污染的排放,并建议对底泥铈值较高的河道开展清淤治理。

1.4 水环境承载力和允许排放浓度计算

以下游控制断面铈质量浓度达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定的 $5 \mu\text{g/L}$ 为水质目标,在一定的水文条件和环境背景值下,可计算区域内铈的水环境承载力,从而反推铈的最大允许排放量和允许排放浓度^[8]。以地区 A 为例,区域内纺织染整企业含铈废水的排放量约为 $157\,000 \text{ t/d}$ 。上游来水主要为西侧和北侧的补水,西侧来水量约 $40.1 \text{ m}^3/\text{s}$,铈本底值为 $3.26 \mu\text{g/L}$;北侧来水量约为 $2.78 \text{ m}^3/\text{s}$,铈本底值为 $1.34 \mu\text{g/L}$ 。由于铈为重金属污染物,在不考虑其降解的情况下,以完全混合模型计算可得 A 地区铈的水环境承载力约为 7.69 kg/d ,反推出区域内铈的最大允许排放质量浓度约为 $48.92 \mu\text{g/L}$ 。

2 排放限值的确定及技术经济分析

2.1 铈排放限值的确定

根据调查和研究,环境敏感地区铈的排放限值可在铈的特别排放限值 $10 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$ 的基础上适当放宽,而对已开展一定程度铈污染管控的 A、B 两地的调研表明,虽然大部分污水处理厂出水中的铈能控制在 $50 \mu\text{g/L}$ 以下,但是大多数企业对其间接排入污水厂的铈浓度还未有效控制。监测结果表明,A 地区水体底泥内的铈含量水平较高,应当严格控制铈污染的排放。另外,计算得到 A 地区铈最大允许排放质量浓度约为 $48.92 \mu\text{g/L}$ 。据此,按以下两种情形分别提出环境敏感地区纺织染整工业铈污染物的排放限值推荐值。

情形一:对于向能够对纺织染整废水进行专门收集和集中处理(不与其他废水混合)的工业污水处理厂间接排放的情形,铈的排放限值可先按照国家《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)修改单(环境保护部公告 2015 年第 19 号)中规定的总铈的排放限值 0.1 mg/L ($100 \mu\text{g/L}$) 执行。

情形二:对于向环境直接排放或排入城镇污水处理厂,以及经由城镇污水管线排放等其他的排放情形,可将铈的排放限值设定为 0.05 mg/L ($50 \mu\text{g/L}$)。

此外,对于某些环境地理位置特别敏感,水环境

承载力很小,容易发生水污染问题的区域,可制定更为严格的排放限值,从严控制铈污染物的排放。

2.2 适用处理技术及其经济成本分析

为达到上述排放要求,纺织染整企业和污水处理厂需采取技术可行、经济成本合理的铈污染物去除技术。目前,工业废水铈污染的处理方法主要有化学沉淀法、微生物法、吸附法及离子交换法^[9-13]。据调查,化学沉淀法处理效率高,技术可行性好且应用较广,可以通过投加混凝剂、调节 pH 值等达到沉淀去除铈的目的。铁盐和铝盐是两种最常用的混凝剂,其在水解和聚合过程中产生的各种络合物交联体及胶态氢氧化物聚合体具有较强的吸附、黏结和沉降能力,可达到良好的混凝效果。在实际应用中,铝盐在水中形成的絮凝产物沉淀性能相对较差,去除效果往往不如铁盐好,而且铝离子有毒,易溶于水中造成二次污染。因此,可采用以聚合硫酸铁作为混凝剂的化学沉淀法来去除纺织染整废水中的铈。

此外,纺织染整企业在废水预处理时采用高低浓度废水分质处理的方法对铈有较好地处理效果。根据地区 B 两家企业的工程实例,将铈质量浓度以 $300 \mu\text{g/L}$ 为界限,浓度较高的碱减量、退浆等工段产生的废水采取“酸析 + 聚铁”工艺,低浓度废水采取气浮物化工艺。

以企业甲为例,将碱减量、退浆等工段产生的高浓度废水分质处理,水量约占总水量 15%,3 次采样进水铈质量浓度区间为 $722 \mu\text{g/L} \sim 1\,445 \mu\text{g/L}$,平均值 $1\,017 \mu\text{g/L}$,pH 值控制在 $3.5 \sim 4.5$ 之间,聚合硫酸铁添加量 0.25%,处理后实测铈质量浓度区间为 $189 \mu\text{g/L} \sim 356 \mu\text{g/L}$,平均值 $248 \mu\text{g/L}$,去除率达 75.52%。处理后的废水与染色水混合按低浓度废水工艺进行处理,以企业乙为例,3 次采样混合废水铈质量浓度区间为 $204 \mu\text{g/L} \sim 241 \mu\text{g/L}$,平均值为 $227 \mu\text{g/L}$,pH 值控制在 6.5 左右,聚合硫酸铁添加量 0.25%,处理后铈质量浓度区间降为 $101 \mu\text{g/L} \sim 113 \mu\text{g/L}$,平均值 $106 \mu\text{g/L}$,去除率为 53.08%。

按上述方法预处理后废水铈基本可达 0.1 mg/L 的间接排放要求,排入污水处理厂(设施)后,废水可采用“气浮 - 生化 - 混凝沉淀”工艺对铈进一步去除。以地区 B 的两家污水处理厂为例,气浮阶段添加聚合氯化铝,混凝沉淀阶段添加 0.08% 聚合硫酸铁,总体去除率均能稳定在 50%

以上,也不难达到60%或者更高水平,具体见表2。按50%的去除率计,若预处理后的锑质量浓度在

0.1 mg/L以下,则处理后可有效控制在0.05 mg/L之内,能够满足上文所述的排放限值要求。

表2 污水处理厂含锑废水处理实例

Table 2 Examples of antimony-containing wastewater treatment in sewage plant

点位	序号	调节池 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	气浮出水 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	气浮去除 率/%	二沉池出水 ρ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	终出水 ρ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	总去除 率/%
污水处理厂1	1	132	90	31.81	85	62	53
	2	153	98	35.94	94	63	58.8
	3	137	95	30.66	92	60	56.2
	均值	141	94	32.8	90	62	56
污水处理厂2	1	227	129	43.17	124	73	67.84
	2	205	115	43.9	109	72	64.88
	3	178	98	44.94	93	65	63.48
	均值	203	114	44	108	70	65.38

采用聚合硫酸铁混凝沉淀去除锑污染物的处理工艺带来的成本增加主要有以下两个方面:

(1) 因聚合硫酸铁价格高于一般纺织染整废水处理所用的混凝剂聚合氯化铝,且处理锑污染物时添加的量也有小幅增加,一般情况下使用聚合硫酸铁作为混凝剂处理纺织染整废水每吨运行成本大约会上升0.23元。

(2) 添加聚合硫酸铁后,每处理1 t污水的污泥数量大约增加0.07 kg,且污泥压滤难度增大,压滤时间由16 h上升至24 h,会加快现有压滤设备损耗。为此,需添置新的压滤设备,增加了压滤机的一次性投资成本。

根据调查,对于多数企业和污水处理厂而言,上述污水处理运行成本的增加和压滤设备的一次性投资都可以接受。

3 结语

通过类似重金属的标准和毒性类比、锑的排污和治理情况及水体底泥中锑含量的分析、水环境承载力和允许排放浓度计算等技术论证,提出环境敏感地区纺织染整工业锑污染物的排放限值按排放情形不同可分别设定为0.1 mg/L和0.05 mg/L。工程实例表明排放限值在技术经济上可行,适用于水质保护要求较高、污染源集中、容易发生水环境问题区域的行业锑污染管控,也可为地方排放标准的制定提供技术依据。单靠末端治理技术想要达到相关的污染物排放要求,必然给企业带来较大的环保负担,故建议企业积极推行清洁生产措施,从源头上控制含锑原料的使用,从而减轻纺织染整行

业控制锑污染的压力。

[参考文献]

- [1] 黄懿,胡军,李倦生,等. 锑工业中锑污染物排放调查及防治对策探讨[J]. 环境科学与技术,2010,33(6E):252-256.
- [2] 何孟常,万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展,2004,16(1):131-135.
- [3] 黄丽春,石重光,陈家玉. 三氧化二锑小鼠急性毒性实验研究[J]. 职业卫生与病伤,1996,11(3):170-171.
- [4] 岳麟. 镉化合物的毒性试验研究[J]. 国外医学参考资料(卫生学分册),1975(6):140-141.
- [5] 戈兆凤,韦朝阳. 锑环境健康效应的研究进展[J]. 环境与健康杂志,2011,28(7):649-653.
- [6] 范荣伟,王时雄,王俊霞,等. 硒、砷及重金属在苏州地区水稻中分布特征及风险评价[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(4):37-41.
- [7] 齐文启,曹杰山. 锑(Sb)的土壤环境背景值研究[J]. 土壤通报,1991,22(5):209-210.
- [8] 孟宪荣,金文龙,李勤. 工业废水锑排放标准限值的制订[J]. 环境监测管理与技术,2016,28(4):57-60.
- [9] 张燕. 重金属污染废水应急物质的筛选与应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2013:19-24.
- [10] XI J H, HE M C, LIN C Y. Adsorption of antimony (III) and antimony (V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition[J]. Microchemical Journal, 2011, 97(1):85-91.
- [11] XU W, WANG H J, LIU R P, et al. The mechanism of antimony (III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn Binary Oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 363(1):320-326.
- [12] 吴珊. 蓝藻对锑的生物吸附与解吸行为研究[D]. 北京:中国环境科学研究院,2012:54-55.
- [13] 李娃娃. 离子交换树脂去除原水中锑的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2014:83-85.

本栏目编辑 吴珊