

水性建筑涂料废水处理污泥危险特性分析

唐红侠

(上海市固体废物管理中心, 上海 200235)

摘要: 文章从水性建筑涂料使用原辅料分析着手, 结合8家水性建筑涂料废水处理污泥的实际检测结果, 得出水性建筑涂料废水处理污泥不具有危险废物鉴别标准规定的危险特性的结论。该结论有助于同行业该类废水处理污泥或环境污染案件涉及同类污泥的危险特性判断与认定, 为该类废物管理提供依据。同时建议在制定该类废水处理污泥鉴别方案时宜优先考虑毒害性强、检出值大、累积毒性贡献多、检出率高的污染物作为检测指标。

关键词: 水性建筑涂料; 废水处理污泥; 危险特性

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.04.010

Analysis of Hazardous Characteristics of Sewage Sludge from Building Waterborne Coating

TANG Hongxia

(Shanghai Solid Waste Management Center, Shanghai 200235, China)

Abstract: Based on the analysis of raw and auxiliary materials of the building waterborne coating and the actual test results from 8 building waterborne coating sludges, the conclusion is drawn that the building waterborne coating sludge does not have the hazardous characteristics specified in the hazardous waste identification standard. This conclusion will be helpful to judge and identify the dangerous characteristics for similar sewage sludge or environmental pollution cases with this kind of sewage sludge in the same industry, and provide management support for the kind of waste. It is suggested that the pollutants with strong toxicity, high detection value, cumulative toxicity contribution and high detection rate should be considered as the detection index for the sludge identification scheme.

Keywords: Building Waterborne Coating; Sewage Sludge; Hazard Characteristics

CLC number: X703

我国水性建筑涂料占建筑涂料产量的90%以上^[1],且有继续增长趋势。在水性建筑涂料生产过程中会产生大量的废水处理污泥,为安全、经济处理这些污泥,降低环境风险,需要明确污泥属性^[2]。2016版《国家危险废物名录》相较于2008版《国家危险废物名录》有较大的变化,新增了14处“不包括”,比如在“HW12染料、涂料废物”大类中的“264-012-12其他油漆(不包括水性漆)生产过程中产生的废水处理污泥”中标注有“不包括水性漆”字样。根据原环境部(现生态环境部)公布的“《国家危险废物名录》(2016)版解读”^[3]

以及原上海市环境保护局发布(上海市生态环境局)的“关于落实《国家危险废物名录(2016年版)》管理制度有关事项的通知”^[4]的相关规定,水性建筑涂料生产过程中产生的废水处理污泥的属性需要通过危险特性鉴别确定。

水性建筑涂料是以合成树脂乳液为主要成膜物质、以水为分散介质同时加入颜填料、助剂的涂料。水性建筑涂料主要包括内墙乳胶漆、外墙乳胶漆、外墙清漆等产品,属于涂料制造行业。水性建筑涂料的生产工艺:称重计量的原辅料经分散(低速、高速)、调漆、调色、过滤、灌装为成品,为物

收稿日期: 2019-02-14

作者简介: 唐红侠(1972-),女,博士、高级工程师。研究方向:危险废物管理。E-tanghxzt@126.com

引用格式: 唐红侠. 水性建筑涂料废水处理污泥危险特性分析[J]. 环境保护科学, 2019, 45(4): 45-49.

理混合过程,无化学反应。在调漆、调色、灌装等环节产生清洗废水/废液,其产生量与企业生产规模、产品切换频次等有关。能回用的优先回用,不能回用或多余的进入废水处理系统或废弃。绝大多数企业对产生的清洗废水/废液通过初沉、絮凝沉降以及生化等工艺进行处理,产生废水处理污泥,含水率在 60%~80%;极少企业把清洗废液直接废弃,按照固体废物管理。

上海市 2017 年水性建筑涂料生产量约为 141.1 万 t,其中文章选取作为研究对象的 8 家水性建筑涂料企业的年产量为 129.9 万 t,占 92.1%,故研究对象在规模上具有行业代表性。水性建筑涂料的生产工艺基本相同,均为物理混合,工艺流程,见图 1。

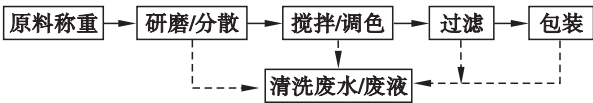


图 1 水性建筑涂料生产工艺流程与废水(液)产生环节

作为研究对象的 8 家水性建筑涂料企业产生的废水处理污泥/清洗废液(其中一家为清洗废液),基本能反应该行业该类废水处理污泥的危险特征。

1 污染物来源分析

水性建筑涂料废水处理污泥中可能存在的污

染物来源于两部分,主要来自水性建筑涂料使用的原辅料,其次来自废水处理过程使用的药剂;而清洗废液可能存在的污染物来自前者。

1.1 水性建筑涂料使用原辅料分析

不同的水性建筑涂料产品,其组分存在差异,但均由水、合成树脂乳液、填颜料、助剂组成,见表 1。

1.1.1 可能存在毒害性物质分析 水性建筑涂料使用的各类合成树脂乳液中可能残留毒害性单体,比如苯乙烯、(甲基)丙烯酸、醋酸乙烯、丙烯酸甲酯^[1]等。根据《建筑涂料用乳液:GB20623—2006》^[5]的要求,所有残留单体总和≤1‰,事实上合格合成树脂乳液产品中残留单体远低于标准规定。添加的助剂种类较多,如成膜助剂、润湿剂、分散剂、消泡剂、杀菌剂、防霉剂、pH 调节剂、防冻剂、增稠剂等。部分助剂含有一定的毒害性物质,如杀菌剂、防霉剂中可能含有多菌灵、苯菌灵、敌草隆、甲醛、锌等组分,消泡剂可含有石油溶剂、苯系物等毒害性物质,部分助剂会释放出少量的甲醛;但杀菌剂、防霉剂、消泡剂的使用量非常少,一般低于 5‰;成膜助剂常用十二碳醇酯、十六碳醇酯以及醇醚类、醇酯类等,是影响石油溶剂指标的干扰物。部分填颜料会引入重金属类污染物等^[6]。故水性建筑涂料使用的原辅料中含有少量毒害性强的物质,见表 1。

表 1 原辅料可能存在有毒物质情况表

类别		组分	可能存在毒害性物质
分散介质	水		
	合成树脂乳液	醋丙乳液、氟丙乳液、苯丙乳液、纯丙乳液、硅丙乳液	丙烯酸、苯乙烯、醋酸乙烯、丙烯酸甲酯
	填料	重碳酸钙、碳酸钙、高岭土、硫酸钡、滑石粉、硅藻土、石英砂等	重金属
	颜料	色浆、颜料粉,包括钛白粉等	重金属
消泡剂		矿物油类、聚硅氧烷类	石油溶剂、苯系物
杀菌剂、防霉剂		异噻唑啉酮类、敌草隆、多菌灵、吡啶硫酮锌、氧化锌、醚类、磷盐、苯菌灵、甲醛	敌草隆、多菌灵、苯菌灵、甲醛、锌
助剂	分散剂	聚醚类、烷基盐类、聚丙烯酸钠	
	防冻剂	醇类	
	增稠剂	纤维素醚类、聚氨酯类、二氧化硅	
	成膜助剂	醇酯类、聚醚类、菊酯类	

1.1.2 其他组分分析 水性建筑涂料使用的大部分物质是无毒无害物质或者毒害性级别较低的物质,比如硅油类消泡剂,醇类防冻剂,纤维素醚类增稠剂等多数无毒害性;聚醚类的成膜助剂中

含有一定的有害物质,但毒害性级别低,低于危险废物鉴别标准中的毒性,故不计。

1.2 废水处理使用药剂分析

可能影响到废水处理污泥性质的除了水性建

筑涂料原辅料组分外,还有废水处理过程中添加的药剂。废水处理过程中破乳常用氧化钙等,絮凝沉降常用 PAC、硫酸亚铁、PAM,另外还可能用到稀硫酸、氢氧化钙等。若 PAC、硫酸亚铁、稀硫酸等来自于废酸废碱综合利用后的产品,则可能额外引入重金属等污染物;若投加酸或碱不稳定,可能导致废水处理污泥的 pH 值发生变化,显现出腐蚀性。

2 危险特性初步判断

根据原辅料以及废水处理使用药剂组分分析,水性建筑涂料生产中未使用反应性物质,且生产过程为物理混合,故废水处理污泥/清洗废液不具有反应性;水性建筑涂料生产中虽部分原辅料中可能会释放出具有一定急性毒性的组分,如甲醛,但因使用量很低,释放出的甲醛量极低,测出最大值仅 2.9 mg/kg,故认为废水处理污泥/清洗废液不具有急性毒性;鉴于废水处理污泥/清洗废液含有水,故废水处理污泥/清洗废液不具有易燃性。根据危险废物鉴别标准,可能存在腐蚀性、浸出毒性以及毒性物质含量等危险特性,需通过检测结果确定。

2.1 实际检测结果分析

针对 8 家水性建筑涂料废水处理污泥/清洗废液共采集 68 个废物样本、检测指标近 60 项,包括 pH、氟化物、氰化物、大部分重金属(Cr、Cr⁶⁺、

Cd、Hg、Pb、As、Ni、Co、Be、Cu、Zn、Ti、V、Mn、Sn 等)以及可能的有机污染物指标(苯系物、苯乙烯、丙烯酸、甲醛、百菌清、多菌灵、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯等)。检测与取样方法按照危险废物鉴别标准相关要求进行。

2.2 腐蚀性分析

对废水处理中使用酸/碱的废水处理污泥进行 pH 检测,6 个样本的 pH 均不在《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别:GB5085. 1—2007》规定^[7]范围内,故不具有危险废物鉴别标准中规定的腐蚀性,见表 2。

表 2 样本腐蚀性检测值

样本	pH
1	7. 77
2	8. 10
3	9. 10
4	11. 90
5	11. 40
6	10. 90

样本 pH 最大值为 11. 9,与腐蚀性标准 12. 5 差距小,究其原因是废水处理中调 pH 用的碱使用量稳定性差,导致 pH 值偏高。

2.3 浸出毒性分析

浸出毒性中检测出了苯系物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)、重金属指标(铜、锌、镍、镉、铅、砷、汞、硒、铍、钴、铜等)以及氟化物、氰化物等指标,见表 3。

表 3 浸出毒性指标检出情况

污染物	样本数/个	最大值/mg·L ⁻¹	标准值/mg·L ⁻¹	最大值与标准值比/%	检出率/%
锌	47	54. 20	100	54. 20	53. 20
乙苯	44	1. 32	4	33. 00	52. 30
二甲苯	49	0. 94	4	23. 50	46. 90
氟化物	20	11. 50	100	11. 50	90. 00
总铬	46	0. 80	15	5. 30	65. 20

由表 3 可知,检出最大值与标准值的比大于 5% 的指标有乙苯、二甲苯、无机氟化物、锌、总铬,比文献[6]的数据略高;其余指标如氰化物未检出,其他指标最大值低于标准值的 2%。

指标检出值大小分布情况,见图 2。

由图 2 可见,乙苯、二甲苯、总铬的检出值主要分布在 0. 5 mg/L 以下,锌主要分布在 30 mg/L 以下。所有样本的浸出毒性指标均低于《危险废

物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085. 3—2007)的标准限值^[8],不具有浸出毒性。

综上分析,检测结果与水性建筑涂料的原辅料分析结果一致。

2.4 毒性物质含量分析

毒性物质含量检测中检出了 19 种重金属(铜、锌、铅、铬、镉、镍、砷、汞、硒、铍、钡、银、钴、锑、锡、钒、锆、钛、锰等)以及少量有机污染物(石

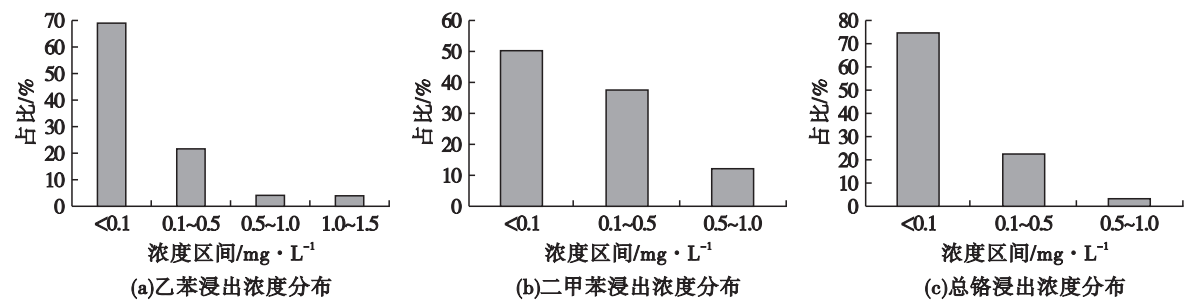


图 2 污染物检出结果分布图(不包括低于检测限的样本数)

油溶剂、苯乙烯、甲醛、多菌灵、邻苯二甲酸二乙基多,但是大多数含量很低,见表 4、图 3。己酯、乙二醇乙醚)等,虽然测出的污染物种类很

表 4 毒性物质含量指标检出情况

类别	污染物	样本数/个	最大值/mg·kg ⁻¹	标准值/mg·kg ⁻¹	累积毒性贡献/%	检出率/%
合成乳液残留单体	丙烯酸	39	ND	1 000	0	0
	甲基丙烯酸	9	ND	1 000	0	0
	丙烯酸甲酯	9	2.67	30 000	0	11
	乙酸乙烯	9	ND	30 000	0	0
	苯乙烯	47	1.84	30 000	0	17
邻苯二甲酸二乙基己酯		12	198	30 000	0.66	50
杀菌剂、防霉剂	甲醛	34	2.9	1 000	0.29	17.2
	百菌清	25	ND	30 000	0	0
	多菌灵	25	17.7	30 000	0	4
	敌草隆	14	ND	30 000	0	0
	乙二醇乙醚	16	348	5 000	7	18.8
其他助剂	石油溶剂	25	4890	30 000	16.30	76
	苯	16	0.055	1 000	0	6.3
填颜料	镍*	26	110	1 000	14.0	69.2
	铬*	49	52.2	1 000	16.30	95.9
	钴*	21	23.4	1 000	6.20	57.1
	铅*	46	108	5 000	2.82	71.7
	钛	40	142	30 000	0.50	97.5
	钡	29	21500	-	-	93.1
累积毒性					64.7	

备注:标注*号的重金属在累积毒性计算时分别用氧化镍、铬酸钠、硫酸钴、磷酸铅计算。

由表 4、图 3 可知,合成树脂乳液中可能残留的单体基本上未检出,少量检出者含量很低,苯乙烯与黄泽春等^[6]结果一致;对累积毒性贡献可忽略,在同类废物检测中可以不测。助剂中的毒害性物质乙二醇乙醚、石油溶剂对累积毒性有一定贡献,但前者检出率较低,石油溶剂累积毒性贡献和检出率均较高应关注,助剂中苯检出率很低,可忽略。来自填颜料中毒害性大的重金属如镍、铬、钴的累积毒性贡献和检出率均较高应关注,其中镍、钴的检出值主要分布在 5 mg/kg 以下(图 3b、c),铬的检出值主要分布在 15 mg/kg 以

下,最大值为 52.2 mg/kg(图 3d),低于文献 181 mg/kg 的平均值^[6];而铅、钛的检出率高但累积毒性贡献低,其中铅检出值主要分布在 20 mg/kg 以下(图 3a),钛检出值主要分布在 100 mg/kg 以下(图 3e);石油溶剂主要分布在 500 mg/kg 以下(图 3f);钡检出率高、数值大,但检出值高的样本来自使用硫酸钡作填料的企业,未使用企业检出较低或未检出。

其他毒害性大的重金属总体含量很低,如镉、汞、铍的最大值均低于 2 mg/kg;砷最大值为 14 mg/kg,硒最大值 4.4 mg/kg,其他样本要么未

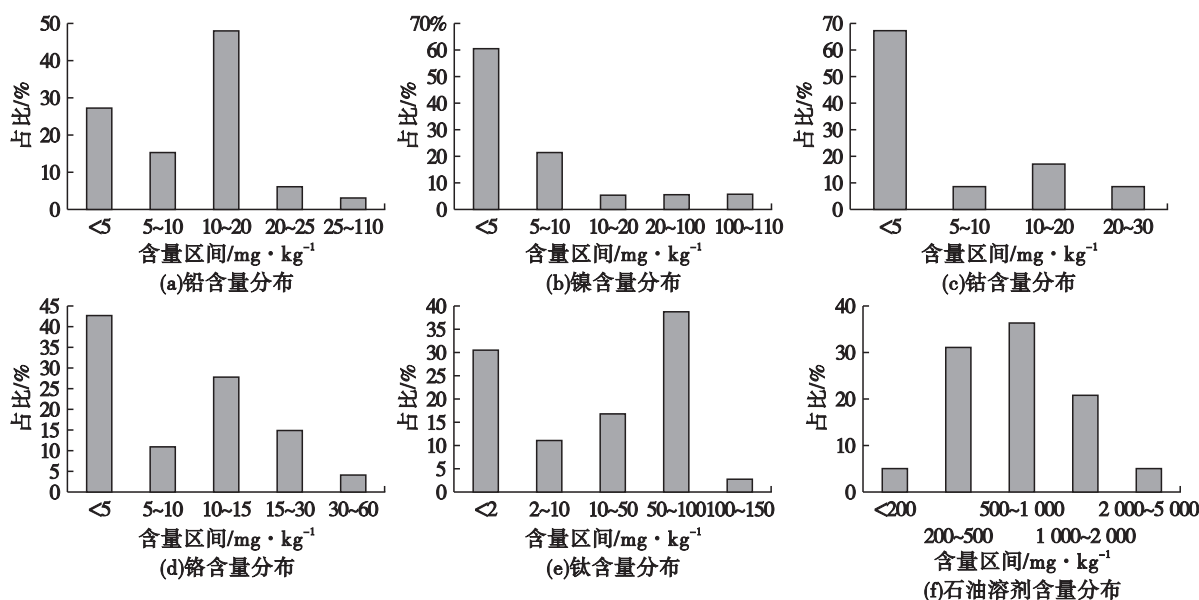


图3 污染物检出结果分布图(不包括低于检测限的样本数)

检出,要么检出量均在 4 mg/kg 以下;对于毒害性小的铜、锌、锰、钒、锑等重金属,其含量相对高,但其标准更高,对累积毒性的贡献总体上小,如锰最大值为 88.5 mg/kg ,相对于标准值 $30\,000 \text{ mg/kg}$,其对累积毒性贡献不足 3% 。

综上,所有样本污染物单项指标均低于《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别:GB5085.6—2007》标准限值^[9],且所有污染物指标累积毒性也远低于1,故不具有该类危险特性。另外,检测结果与水性建筑涂料的原辅料分析结果基本一致。

3 结论与建议

(1) 根据水性建筑涂料所属行业,该行业废水处理污泥/清洗废液不在《国家危险废物名录》中;通过原辅料分析与实际检测数据论证,鉴别废物不具有危险废物鉴别标准规定的易燃性、腐蚀性、反应性以及毒性。

(2) 鉴于样本部分指标未检出或检出率极低,建议在同类废水处理污泥危险特性鉴别中可以不考虑合成树脂残留单体(如丙烯酸、苯乙烯)以及杀菌剂、防霉剂中的部分指标(如多菌灵等);宜优先考虑毒害性强、检出值大、累积毒性贡献多、检出率高的污染物,重点关注以下污染物:浸出毒性指标中的锌、乙苯、二甲苯、总铬等以及毒性物质

含量指标中的石油溶剂、乙二醇乙醚、邻苯二甲酸二乙基己酯、甲醛、镍、铬、钴、铅、钛、钡等。

(3) 上述结论有助于其他水性建筑涂料企业废水处理污泥或者环境污染案件中涉及的同类污泥的危险特性判断与认定,为管理提供依据。

致谢:感谢陈小亮工程师在该文研究中提供的帮助!

参考文献

- [1] 黄 骏. 水性建筑涂料生产废水处理中污泥危险废物的特性研究[J]. 上海涂料, 2017, 45(5): 1-12.
- [2] 孙绍锋, 胡华龙, 郭 瑞, 等. 我国危险废物鉴别体系分析[J]. 环境与可持续发展, 2015, 40(2): 37-39.
- [3] 国家环境保护部. 《国家危险废物名录》(2016)版解读[EB/OL]. (2016-06-21) [2019-01-20]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/qt/201606/t20160621_354849.htm.
- [4] 上海市环境保护局. 关于落实《国家危险废物名录(2016年版)》管理制度有关事项的通知[EB/OL]. (2017-05-03) [2019-01-20]. <http://www.sepb.gov.cn/fa/cms/shhj/shhj2103/shhj2104/2017/05/95992.htm>.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 建筑涂料用乳液: GB20623-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [6] 黄泽春, 王 琪, 黄启飞, 等. 涂料染料废物贮存豁免限值研究[J]. 环境工程技术学报, 2013, 3(1): 33-40.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别: GB5085.1-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别: GB5085.6-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.