

某企业污水厂含氟污泥危险特性鉴别实例分析及研究

贾彦来, 王京敏

山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

收稿日期: 2023年6月7日; 录用日期: 2023年7月7日; 发布日期: 2023年7月17日

摘要

某企业生产碳化硅微粉产生含氟废水, 废水处理过程中产生含氟污泥。根据污泥产生涉及原辅材料、生产工艺及检测结果, 对含氟污泥的危险特性进行鉴别, 并提出了相关建议及要求, 为含氟污泥科学处置提供技术依据, 为同类型污泥危险特性的鉴别工作提供参考。

关键词

碳化硅微粉, 含氟污泥, 危险特性鉴别

Case Analysis and Research on Identification of Hazardous Characteristics of the Fluorinated Sludge in a Sewage Treatment Plant of an Enterprise

Yanlai Jia, Jingmin Wang

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: Jun. 17th, 2023; accepted: Jul. 7th, 2023; published: Jul. 17th, 2023

Abstract

An enterprise produces fluorinated wastewater from the production of silicon carbide powder, which generates the fluorinated sludge from the wastewater treatment process. According to the raw and auxiliary materials and production process involved in the sludge production, combined

with the test results, the dangerous characteristics of fluorinated sludge are identified, and the relevant suggestions and requirements are put forward, which provides a technical basis for the scientific disposal of fluorinated sludge and references for the identification of hazardous characteristics of the similar types of sludge.

Keywords

Silicon Carbide Powder, Fluorinated Sludge, Identification of Hazardous Characteristics

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

某企业使用碳化硅颗粒、氢氟酸等原料, 生产碳化硅微粉, 生产过程中产生含氟酸性废水, 企业配套建设污水站, 废水处理工艺主要为中和、沉淀, 产生含氟污泥, 污泥主要成分为氟化钙、氢氧化钙。含氟污泥为固体废物, 含氟固废, 尤其是含氟危险固废不合理的利用与处置, 会危害人体健康, 土壤、水资源等生态环境[1] [2] [3] [4] [5]。国内外目前在光伏企业、化工企业等有含氟污泥危险特性鉴别、氟化钙污泥用于熟料生产、陶瓷等资源化等方面有具体实例研究[6]-[14], 同时国家已建立了完善的鉴别体系[15], 可以按照该鉴别体系, 明确含氟污泥的危险属性和类别, 便于后续精细化管理, 为含氟污泥的科学合理处置及生态环境主管部门的环境管理提供技术依据。

2. 生产工艺

碳化硅微粉项目生产工艺包括湿法研磨、酸洗、压滤、烘干、干法研磨以及包装等。工艺流程如下:

- (1) 湿法研磨: 原料按比例加入水通过研磨机进行湿法研磨。
- (2) 酸洗: 利用氢氟酸洗去碳化硅表面杂质。
- (3) 压滤: 压滤机中加纯水对物料进行压滤, 将物料中的氢氟酸压出。此工序产生含氟酸性废水。
- (4) 烘干: 利用电烘干工艺对物料进行烘干。
- (5) 干法研磨: 烘干后的物料进行干法研磨。
- (6) 包装: 包装后即是产品。

项目配套建设污水站, 采用氢氧化钙中和含氟酸性废水, 工艺简介如下:

来源于碳化硅微粉项目的酸性含氟废水, 经污水站中和罐中和, 使废水中氢氟酸与氢氧化钙充分反应, 反应完成后, pH 控制在 8~9 之间, 呈碱性, 上清液经压滤机压滤后外排, 沉淀物加沉降剂, 经离心机离心并产生含氟污泥, 与含氟污泥产生相关生产工艺中关键参数为中和反应 pH 控制, 使含氟污泥氟化物主要以氟化钙的形式存在, 降低含氟污泥具有浸出毒性、毒性物质含量危险特性的风险。

3. 含氟污泥固废属性判定及危险废物属性初筛

含氟污泥的固废属性判定: 含氟污泥为含氟酸性废水处理过程中产生, 属于《固体废物鉴别标准通则》(GB34330-2017)中的 4.3 项“环境治理和污染控制过程中产生的物质: 水净化和废水处理产生的污泥及其他废弃物质”且不属于 6 项“不作为固体废物管理的物质”, 依此判定含氟污泥属于固体废物。

碳化硅微粉项目行业类别属于“C3099 其他非金属矿物制品制造”, 含氟污泥来源于碳化硅微粉项

目原料酸洗环节产生含氟酸性废水与氢氧化钙中和产生的污泥, 与《国家危险废物名录(2021 版)》名录中危险污泥种类不匹配, 同时也与名录中“HW32 无机氟化物废物, 非特定行业, 使用氢氟酸进行蚀刻产生的废蚀刻液”不匹配, 根据《国家危险废物名录(2021 版)》中“第六条对不明确是否具有危险特性的固体废物, 应当按照国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法予以认定”, 含氟污泥需进行危险特性鉴别。

4. 含氟污泥危险特性初步判别

含氟污泥危险特性初步判别基于危险特性理论分析及辅助检测分析。

4.1. 危险特性理论分析

与含氟污泥产生相关工序为碳化硅微粉湿法研磨、酸洗、压滤工序以及污水站中和罐中和、沉降及离心, 涉及的物料主要为碳化硅颗粒、氢氟酸、氢氧化钙以及沉降剂(聚丙烯酰胺), 现分析如下:

(1) 碳化硅颗粒: 项目采用绿碳化硅作为原料, 查询资料得知[16], 国内绿碳化硅的生产多采用艾奇逊法生产, 将石英砂与石油焦混合, 在 2500℃左右高温条件下, 二氧化硅和碳反应生成碳化硅和一氧化碳, 通过文献查阅, 石英砂主要成分为 SiO_2 , 其他成分为 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 , 涉及微量成分为 Ca、Mg、Li、Na、K、Ti、B、Cu, 石油焦经 2400℃高温条件下, 除铁、钛、钒外其他微量元素均可部分或者全部释放出来, 综合分析, 绿碳化硅主要含有碳化硅、二氧化硅, 其他可能含有的元素为 Al、Fe、Ca、Mg、Li、Na、K、Ti、B、Cu 等。

(2) 氢氟酸: 企业使用氢氟酸洗去碳化硅表面杂质, 企业采购的为非副生产工艺生产的氢氟酸, 经资料调研[17], 氢氟酸的生产方法主要有硫酸-萤石法和氟硅酸法, 目前我国氢氟酸的生产以硫酸-萤石法路线为主, 萤石矿中常伴生有含硫矿物, 会使氢氟酸可能含有硫化物。氢氟酸除了含有氟化物和氟硅酸外, 含有少量的金属元素如 Al、Cd、Cr、Ge、Ni、Ti、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、Pb、V、Zn、Hg、As、Bi 等。

(3) 氢氧化钙: 氢氧化钙用于中和含氟酸性废水, 通过查阅工业氢氧化钙质量标准(HG/T4120-2009), 及质量要求较高的食品添加剂氢氧化钙国家标准(GB25572-2010), 氢氧化钙主要成分氢氧化钙外, 其他可能含有少量的镁、砷、氟化物以及铅等金属元素。

(4) 聚丙烯酰胺: 含氟污泥离心脱水环节采用 PAM 作为沉降剂, 根据《水处理剂聚丙烯酰胺》(GB17514-2017), 聚丙烯酰胺含有丙烯酰胺单体, 丙烯酰胺为《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB5085.6-2007)附录 D 致突变性物质。根据《水处理剂聚丙烯酰胺》(GB17514-2017)标准, 丙烯酰胺单体含量 $\leq 0.05\%$, 基于聚丙烯酰胺产品投加量, 风险最大化原则下, 折算污泥中的聚丙烯酰胺单体最大含量仅为 0.00278%, 远低于 0.1%, 理论上排除超标可能。

含氟污泥涉及的反应主要是酸洗环节氢氟酸去除碳化硅杂质二氧化硅, 以及污水站氢氧化钙中和含氟酸性废水, 相比原辅材料分析, 工艺反应过程新增氟硅酸钙、氟化钙以及氢氧化硅, 因氢氧化硅不稳定, 易失水成硅酸, 相对原辅材料分析, 工艺反应过程新增氟硅酸钙, 氟化钙及硅酸物, 并不涉及 GB5085.3-2007 及 GB5085.6-2007 附录物质。

综上所述原辅材料及工艺反应, 含氟污泥可能含有的污染因子主要有 pH、氟化物、铜、锌、镉、铅、铬、六价铬、汞、镉、铍、钡、镍、银、砷、钛等。

4.2. 危险特性初步判别

为了对理论分析进行佐证和补充, 采集初筛样品并开展检测, 结合理论分析与初筛样品检测结果对

危险特性进行初步判别。

(1) 易燃性初步鉴别

含氟污泥主要成分为氟化钙, 氟化钙为萤石矿的主要成分, 熔点为 1402℃, 沸点 2497℃, 不会因摩擦或自发性燃烧而起火, 不会点燃, 也不会剧烈而持续地燃烧并产生危害, 不具有易燃性。

(2) 反应性初步鉴别

含氟污泥产生过程中已经与水充分接触, 主要成分为氟化钙、氢氧化钙, 不属于废弃氧化剂或者有机过氧化物, 可排除爆炸特性及与水反应性。根据物料分析, 含氟污泥可能含有硫离子, 经检测, 硫化物含量在 0.67~0.99 mg/kg, 酸性条件下, 风险最大化原则, 折算含氟污泥分解产生硫化氢气体的最大量为 1.05 mg/kg, 远小于《危险废物鉴别标准反应性鉴别》(GB5085.5-2003) 4.2.3 中 500 mg/kg 的限值要求, 超标概率很低。

综上, 含氟污泥不具有反应性危险特性。

(3) 腐蚀性初步鉴别

为充分中和含氟酸性废水, 企业添加过量熟石灰, 严格控制中和过程中 pH, 理论上含氟污泥呈碱性。对初筛样品进行了 pH 检测, pH 检测结果在 8.42~8.55 之间, 腐蚀性 pH 为含氟污泥的特征污染因子。

(4) 浸出毒性初步鉴别

根据原辅材料及工艺分析, 结合浸出毒性定量分析及 ICP-MS 金属定性及半定量扫描, 气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描分析可能存在的元素。定量检测元素铜、锌、镉、铅、铬、六价铬、汞、铍、钡、镍、银、砷浸出定量辅助性检测结果很低或者未检出, 均明显低于 GB5085.3-2007 限值要求, 予以排除, 氟化物最大值 19.5 mg/L, 为含氟污泥特征性污染因子, ICP-MS 金属定性及半定量扫描、气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描检测出硒, 硒具有 GB5085.3-2007 浸出毒性, 须进一步分析。综上含氟污泥浸出毒性检测项目为无机氟化物, 硒。

(5) 毒性物质含量初步鉴别

根据定量监测元素全氟、砷, 铬, 六价铬、铅、钒、钛、钠、铝、锌、镉、铜、汞、铍、钡、镍等检测结果, 基于 GB5085.6-2007 附录物质, 根据风险最大化原则及元素化合物可能存在形式, 选取全氟、砷, 铅、钒、钛、锌、汞、铍、钡、镍列入毒性物质含量检测指标进一步分析。根据 ICP-MS 金属定性及半定量扫描及气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描分析结果, 基于风险最大化原则及元素化合物可能存在形式, 选取锰、钴、硒、锶 4 种元素列入毒性物质含量检测指标进一步分析。综上, 含氟污泥毒性物质含量检测项目为全氟、砷, 铅、钒、钛、锌、汞、铍、钡、镍、锰、钴、硒、锶。

(6) 急性毒性初步鉴别

含氟污泥含水率为 56.7%~58.4%, 整个产生过程均在自然温度条件下, 无加热工艺, 存在蒸汽、烟雾或粉尘吸入造成的吸入毒性暴露途径较小, 按最不利暴露途径, 对含氟污泥进行口服毒性半数致死量 LD₅₀ 检测, 检测 LD₅₀ 值均大于 2000 mg/kg, 含氟污泥不具有急性毒性的危险特性。

综上所述, 可排除含氟污泥具有急性毒性、易燃性、反应性超标的可能性, 后续需对含氟污泥腐蚀性 pH、浸出毒性、毒性物质含量开展进一步的鉴别检测。

5. 危险特性检测和结果分析

含氟污泥为间歇产生, 每月最大产生量为 36 吨。在含氟污泥生产工艺稳定的情况下, 确定总采样个数为 12 个, 3 次/周, 采样周期为 1 个月, 样品份样量不少于 1000 g。

根据检测结果, 腐蚀性 pH 的检测结果为 8.01~9.69, 均不超标, 表明含氟污泥不具有腐蚀性的危险特性, 浸出毒性检测指标氟化物最大值为 29.1 mg/L、硒未检出, 均不超标, 表明含氟污泥不具有浸出毒

性的危险特性, 毒性物质检测指标全氟、砷、铅、钒、钛、锌、汞、铍、钡、镍、锰、钴、硒、锶, 根据折算 GB5085.6-2007 附录相关物质结果, 均不超标, GB5085.6-2007 标准附录 A 至附录 E 不同毒性物质与标准限占比和为 0.69, 小于限值 1, 表明含氟污泥不具有毒性物质含量的危险特性。

6. 鉴别总结论

该企业生产工艺及原辅材料不发生变化、生产运营稳定的情况下, 含氟酸性废水处理产生的含氟污泥不属于危险废物, 为一般固废。

目前具体到碳化硅微粉生产企业含氟污泥危险特性鉴别研究实例极少, 本文可以为类似企业的危险特性鉴别工作及研究提供参考, 氟化钙污泥可用于熟料生产、陶瓷等, 在满足《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ1091-2020)的要求下, 实现含氟污泥处置“减量化、无害化、资源化”。

参考文献

- [1] 王欣新. 氟化物污染的危害及其治理[J]. 农家参谋, 2019(16): 191+220.
- [2] 何令令, 何守阳, 陈琢玉, 等. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境, 2020, 48(1): 87-95.
<https://doi.org/10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.01.015>
- [3] 何肖. 土壤中氟污染来源及修复治理措施研究[J]. 资源节约与环保, 2023(2): 12-15.
<https://doi.org/10.16317/j.cnki.12-1377/x.2023.02.019>
- [4] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 506-513.
<https://doi.org/10.16258/j.cnki.1674-5906.2017.03.021>
- [5] 杨林锋, 彭明霞, 文琛, 等. 氟污染现状及其治理技术研究进展[J]. 江西科学, 2010, 28(5): 641-645+665.
<https://doi.org/10.13990/j.issn1001-3679.2010.05.019>
- [6] 徐蓓, 孙成. 江苏省光伏企业氟化钙污泥危险特性研究[J]. 绿色科技, 2015(7): 196-198.
- [7] 姚琪, 张瑜, 樊健, 张艳. 氟化钙污泥危险特性的研究[J]. 污染防治技术, 2017, 30(4): 5-8.
- [8] 常越亚. 某化工行业生产废水处理含氟污泥危险属性鉴别研究[J]. 上海节能, 2020(3): 231-236.
<https://doi.org/10.13770/j.cnki.issn2095-705x.2020.03.011>
- [9] Da, Y., He, T., Shi, C., Wang, M. and Feng, Y. (2021) Potential of Preparing Cement Clinker by Adding the Fluorine-Containing Sludge into Raw Meal. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, Article ID: 123692.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123692>
- [10] Fan, C.-S. and Li, K.-C. (2013) Production of Insulating Glass Ceramics from Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display (TFT-LCD) Waste Glass and Calcium Fluoride Sludge. *Journal of Cleaner Production*, **57**, 335-341.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.002>
- [11] 朱建宏, 陶涛, 胡鹏刚, 等. 氟化钙污泥在熟料生产中的应用[J]. 水泥, 2020(10): 9-10+18.
<https://doi.org/10.13739/j.cnki.cn11-1899/tq.2020.10.003>
- [12] 徐奔奔, 王杨君, 胡景辉, 等. 氟化钙污泥制备建筑陶瓷材料的研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(S2): 56-60.
<https://doi.org/10.19672/j.cnki.1003-6504.2019.S2.010>
- [13] 朱萍, 夏斌, 刘强, 等. 氟化钙污泥提纯及资源化利用的研究现状[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(10): 104-111.
- [14] 贾婧, 王秋伟, 吴旭. 含氟污泥资源化利用的研究进展[J/OL]. 现代化工: 1-5.
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2172.TQ.20230425.1500.056.html>, 2023-05-31.
- [15] 李清坤, 闫纪宪. 危险废物鉴别管理程序探析[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(6): 128-129.
- [16] 张建刚, 杨忠福, 唐晓舟. 无烟煤工业化冶炼绿碳化硅工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2017(6): 36-38+30.
- [17] 李大志. 氢氟酸的生产技术及其发展动向[J]. 化工新型材料, 1985(2): 11-17.