

# 某煤炭企业污水站废盐危险特性鉴别实例分析及研究

贾彦来

山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

收稿日期: 2023年9月5日; 录用日期: 2023年10月5日; 发布日期: 2023年10月16日

## 摘要

某煤炭企业产生高盐矿井废水, 污水站处理矿井废水过程中产生废盐。根据废盐产生涉及原辅材料、废水处理工艺及检测结果, 对废盐的危险特性进行鉴别, 并提出了相关建议及要求, 为废盐科学处置提供技术依据, 为同类型废盐危险特性的鉴别工作提供参考。

## 关键词

煤炭企业, 废盐, 高盐矿井废水, 危险特性鉴别

# Case Analysis and Research on Identification of Hazardous Characteristics of the Waste Salt in a Sewage Station of a Coal Enterprise

Yanlai Jia

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: Sep. 5<sup>th</sup>, 2023; accepted: Oct. 5<sup>th</sup>, 2023; published: Oct. 16<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

A coal enterprise produces high salt mine wastewater, which generates the waste salt from the mine wastewater treatment in sewage station. According to the raw and auxiliary materials and wastewater treatment process involved in the waste salt production, combined with the test re-

sults, the dangerous characteristics of the waste salt are identified, and the relevant suggestions and requirements are put forward, which provides a technical basis for the scientific disposal of the waste salt and reference for the identification of hazardous characteristics of the similar types of waste salt.

## Keywords

Coal Enterprise, Waste Salt, High Salt Mine Wastewater, 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

煤炭在国民经济能源供给中占据重要地位, 随着新一轮科技革命、能源变革蓄势待发, 智能化、信息化、绿色化是煤炭行业未来发展的方向[1] [2]。煤炭不合理的开采、超标排放, 会严重影响水资源、生态环境及人体健康[3] [4] [5] [6], 某煤炭企业生产过程中产生高盐矿井废水, 为实现高盐矿井废水达标排放, 企业配套建设污水站, 污水站工艺为“预处理 + 多介质过滤器 + 二级膜过滤 + MVR 蒸发”, 污水站处理高盐矿井废水过程中产生待鉴废盐, 为实现废盐精细化管理, 须明确废盐危险特性, 根据国家已有较完善的鉴别体系、标准[7], 明确废盐的危险特性、类别, 为废盐的管理及科学合理处置提供技术依据, 助力煤炭行业绿色可持续发展。

## 2. 生产工艺

污水站工艺为“预处理 + 多介质过滤器 + 二级膜过滤 + MVR 蒸发”, 现简介如下:

矿井废水首先经污水站预处理工序处理, 通过添加 PAC、PAM、熟石灰、碳酸钠、氢氧化钠、盐酸等药剂, 去除高盐矿井废水中的悬浮物、降低硬度等, 此工序产生的污泥进煤泥池, 产生的清水进多介质过滤器, 进一步去除水中悬浮物、微生物及其他细小颗粒等, 然后进入二级膜系统, 利用反渗透膜特性去除水中绝大部分可溶性盐等, 产生的清水外排, 浓水经收集后进 MVR 蒸发系统, 进行高温蒸发浓缩, 蒸发出来的水蒸气经冷凝后形成冷凝水外排, 浓缩后的高盐浓水经离心机离心, 产生待鉴废盐。

影响废水处理工艺及效果的主要因素为进入预处理工序废水悬浮物须低于 20 mg/L, 多介质过滤器及二级膜过滤的电导率、温度、总碱度、总硬度、钙硬度、pH、膜压力等须稳定管控, 企业对这些指标因素进行跟踪监测, 使各个工艺稳定运行及进入 MVR 蒸发装置浓水质量稳定, 确保废盐高质量稳定产生。

## 3. 待鉴废盐固废属性判定及危险废物属性初筛

待鉴废盐的固废属性判定: 根据《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330-2017)中“4 依据产生来源的固体废物鉴别”, 待鉴废盐符合 4.3 项“环境治理和污染控制过程中产生的物资, 包括以下种类: e) 水净化和废水处理产生的废盐及其他废弃物质”同时, 待鉴废盐不属于“6 不作为固体废物管理的物质”, 依此判定待鉴废盐属于固体废物。

核查《国家危险废物名录(2021 年版)》, 《国家危险废物名录(2021 年版)》中其它种类废物中也没有与待鉴废盐相匹配的。根据《国家危险废物名录(2021 年版)》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”, 待鉴废盐需进行危险特性鉴别。

## 4. 待鉴废盐危险特性初步判别

待鉴废盐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

理论分析主要基于与废盐产生相关的原辅材料：矿井废水和污水站废水处理涉及的原辅材料。污水站的原辅材料主要为聚合硫酸铁、PAC、PAM、氢氧化钙、液碱、盐酸、纯碱、亚硫酸氢钠等，现分析如下：

1) 矿井废水：矿井废水主要是采煤过程中的地下水，富含盐及少量的煤等悬浮物，通过查阅资料[8] [9] [10] [11]，矿井废水可能含有少量的氟化物、氰化物、硫化物、苯类、多环芳烃、氰化物、酚类、苯胺类、铅、汞、砷、镍等重金属，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有氰化物、氟化物、砷、铅、汞、铬、锌、镍、硫化物、苯系物、多环芳烃等。

2) PAC：聚合氯化铝，根据产品标准《水处理剂聚合氯化铝》(GB 15892-2003)，聚合氯化铝可能含有氧化铝、砷、铅、镉、汞、六价铬，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有砷、铅、镉、汞、六价铬等。

3) PAM：聚丙烯酰胺，根据《水处理剂阴离子和非离子型聚丙烯酰胺》(GB/T 17514-2017)标准，含有丙烯酰胺单体，单体含量 $\leq 0.05\%$ ，通过理论分析计算，结合企业添加量、废盐产生量，按最不利条件折算，废盐中的丙烯酰胺含量远低于限值要求，丙烯酰胺可不作为毒性物质含量鉴别定量分析项目。

4) 氢氧化钙：根据产品标准 HG/T4120-2009 和 GB 25572-2010，同时查阅资料[12] [13]，氢氧化钙呈碱性，除主成分氢氧化钙外，含有少量的氟、砷、铅等，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有腐蚀性 pH、氟、砷、铅等。

5) 液碱：根据产品标准《工业用氢氧化钠》(GB/T209-2018)，氢氧化钠呈强碱性，主成分氢氧化钠，含有少量的碳酸钠、氯化钠和三氧化铁，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质腐蚀性 pH。

6) 盐酸：根据产品标准《工业用合成盐酸》(GB/T320-2006)，盐酸呈强酸性，含有少量的铁、砷、硫酸盐等，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质腐蚀性 pH、砷。

7) 纯碱：根据产品标准《工业碳酸钠及其试验方法第 1 部分：工业碳酸钠》(GB 210.1-2004)，纯碱呈碱性，可能含有铁、硫酸盐等杂质，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有腐蚀性 pH。

8) 亚硫酸氢钠：根据产品标准《工业亚硫酸氢钠》(HG/T3814-2006)，亚硫酸氢钠呈弱酸性、除主要成分亚硫酸氢钠，含有少量的铁、砷、铅等，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有腐蚀性 pH，砷、铅等。

9) 聚合硫酸铁：根据产品标准 GB/T14591-2016，聚合硫酸铁除主成分铁元素外，含有少量的砷、铅、汞、铬、锌、镍，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有砷、铅、汞、铬、锌、镍等。

污水站工艺为“预处理 + 多介质过滤器 + 二级膜过滤 + MVR 蒸发”，废盐潜在污染物中，有机物可能来源于矿井废水，矿井废水含有煤等悬浮物，煤中潜在有机物苯类、多环芳烃、酚类、苯胺类等，通过水浸出的含量较低，经过污水处理系统处理后能够降低污染物浓度，尤其是 MVR 蒸发系统，能够降低有机物浓度，理论上有机物不是废盐潜在污染物，相比原辅材料分析，不新增新的污染物。

综上所述，结合原辅材料及工艺分析，废盐可能含有的污染因子主要有腐蚀性 pH、氟化物、氰化物、镉、汞、铅、铬、六价铬、砷、镍、锌、铜等。

### 4.2. 危险特性初步判别

为了对理论分析进行佐证和补充，采集废盐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。判别的标准为危险废物鉴别标准腐蚀性 GB 5085.1-2007、急性毒性 GB

5085.2-2007、浸出毒性 GB 5085.3-2007、易燃性 GB 5085.4-2007、反应性 GB 5085.5-2007、毒性物质含量 GB 5085.6-2007，危险废物鉴别标准通则 GB 5085.7-2019，检测方法选择基于标准推荐方法或国家环境保护标准，初筛样品须是工艺稳定产生的样品。

#### 1) 易燃性初步鉴别

待鉴废盐是污水处理过程产生的，主要成分为硫酸钠，废盐在标准温度和压力下(25°C, 101.3 kPa)下性质稳定，不可能因摩擦或自发性燃烧而起火，也不能点燃，不具有易燃性的危险特性。

#### 2) 反应性初步鉴别

待鉴废盐产生过程中已经与水充分接触，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，废盐可能含有硫离子和氰根离子，经检测，遇酸反应性硫化氢气体及氰化氢气体均未检出(<0.05 mg/kg)，鉴于《危险废物鉴别标准反应性鉴别》(GB5085.5-2007)标准中硫化氢限值 500 mg/kg、氰化氢限值 250 mg/kg，超标概率很低，待鉴废盐不具有反应性危险特性。

#### 3) 腐蚀性初步鉴别

对待鉴废盐初筛样品进行了 pH 检测，pH 检测结果在 4.27~4.34 之间，不超标，腐蚀性 pH 为废盐的特征污染因子，需进一步分析。

#### 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。定量检测项目铅、砷、氟化物、镍、总铬，检测结果均不超标，为废盐特征性污染因子，须进一步分析，ICP-MS 金属定性及半定量扫描、气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描检测结果分析未新增涉及 GB5085.3-2007 浸出毒性物质。综上，废盐浸出毒性检测项目为铅、砷、氟化物、镍、总铬。

#### 5) 毒性物质含量初步鉴别

根据定量监测项目氟化物、氰化物、镉、汞、铅、铬、六价铬、砷、镍、锌、铜等检测结果，基于 GB 5085.6-2007 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，选取铅、砷、氟化物、铬、六价铬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，相比定量检测项目，未新增涉及 GB 5085.6-2007 附录物质。综上，废盐毒性物质含量检测项目为铅、砷、氟化物、铬、六价铬。

#### 6) 急性毒性初步鉴别

按最不利暴露途径，对待鉴废盐进行口服毒性半数致死量 LD<sub>50</sub> 检测，检测 LD<sub>50</sub> 值均大于 2000 mg/kg，表明废盐不具有急性毒性的危险特性。

综上所述，待鉴废盐可排除具有急性毒性、易燃性、反应性超标的可能性，后续需对废盐腐蚀性 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

根据废盐产生点位、废盐产生量及运行规律，在污水站运行稳定情况下，确定总采样个数为 15 个，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 4.39~6.24，均不超标，表明废盐不具有腐蚀性的危险特性，浸出毒性检测指标铅、砷、氟化物、镍、总铬均不超标，表明废盐不具有浸出毒性的危险特性，毒性物质检测指标铅、砷、氟化物、铬、六价铬，根据折算 GB 5085.6-2007 附录相关物质结果，均不超标，废盐 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最大值为 0.10，小于限值 1，表明待鉴废盐不具有毒性物质含量的危险特性。

## 6. 结论

该企业生产工艺及污水站原辅材料不发生变化、生产运营稳定、污水站产生的废盐不属于危险废物，为一般固废。

前人对煤矿废水研究多集中于煤矿废水处理工艺的优化，具体到矿井高盐废水处理产生的废盐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。

煤矿高盐废水是煤矿企业废水排放面临的难题之一，本文可以为类似企业废水处理提供参考，同时废盐须在满足《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ1091-2020)的要求下，实现固废处置“减量化、无害化、资源化”。

## 参考文献

- [1] 罗会. 煤矿绿色发展的探索与研究[J]. 内蒙古煤炭经济, 2020(22): 69-70.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-0155.2020.22.034>
- [2] 张永强. 基于“双碳”目标下煤矿绿色高质量发展对策研究[J]. 甘肃科技, 2022, 38(17): 58-60, 66.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-0952.2022.17.017>
- [3] 钟襄轩. 黔西南州晴隆县全力煤矿旧账未了又添新账, 大量煤矿废水直排污染严重[J]. 中国环境监察, 2021, 64(7): 67-68.
- [4] 赵玉凤. 煤矿废水污染现状研究及其治理方案思考分析[J]. 居业, 2019(11): 168, 170.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.2095-4085.2019.11.102>
- [5] 陈国胜. 论煤矿环境污染与废水处理技术[J]. 资源节约与环保, 2021(4): 93-94.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-2251.2021.04.051>
- [6] 刘燕平. 煤矿水污染现状及其治理工艺的优化[J]. 山西化工, 2023, 43(2): 192-193, 202.  
<https://doi.org/10.16525/j.cnki.cn14-1109/tq.2023.02.079>
- [7] 邵娟, 茆吉庆, 张洋阳. 我国危险废物鉴别现状浅析及建议[J]. 山东化工, 2022, 51(5): 246-248.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-021X.2022.05.072>
- [8] 屈晓荣. 大同煤田北部中侏罗统煤中伴生元素分布特征及其地质意义[J]. 煤田地质与勘探, 2019, 47(1): 64-72.  
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2019.01.009>
- [9] 谌伦建, 徐冰, 叶云娜, 等. 煤炭地下气化过程中有机污染物的形成[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(1): 150-156.
- [10] 范海燕. 煤燃烧超细颗粒物及其重金属生成与分布特征研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [11] 杨金芳. 矿井废水灌溉对小麦生长及土壤环境的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2012.  
<https://doi.org/10.7666/d.Y2223377>
- [12] 郭连元. 漫谈氧化钙和氢氧化钙[J]. 数理化学习(初中版), 2014(11): 40.
- [13] 褚宁, 李卫刚, 蒋晓光, 等. 熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分[J]. 冶金分析, 2014, 34(10): 37-41. <https://doi.org/10.13228/j.issn.1000-7571.2014.10.007>