

某玻璃纤维企业污水站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7月3日; 录用日期: 2023年8月4日; 发布日期: 2023年8月16日

摘要

某企业生产玻璃纤维产生废水, 污水站处理废水过程中产生污泥。根据污泥产生涉及原辅材料、生产工艺及检测结果, 对污泥的危险特性进行鉴别, 并提出了相关建议及要求, 为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

玻璃纤维, 污泥, 危险特性鉴别

Case Analysis and Research on Identification of Hazardous Characteristics of the Sludge in a Glass Fiber Enterprise Sewage Station

Yanlai Jia, Jingmin Wang

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: Jul. 3rd, 2023; accepted: Aug. 4th, 2023; published: Aug. 16th, 2023

Abstract

An enterprise produces wastewater from the production of glass fiber, which generates sludge from the wastewater treatment in sewage station. According to the raw and auxiliary materials and production process involved in the sludge production, combined with the test results, the ha-

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

Keywords

Glass Fiber, 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

玻璃纤维是一种性能优异的无机非金属材料,应用于航空、新能源、5G 通讯等领域[1] [2],某企业使用叶腊石、萤石等原料,生产玻璃纤维,生产过程中产生拉丝喷雾、冲洗等废水,污水站处理废水过程中产生待鉴污泥。待鉴污泥为固体废物,固体废物尤其是危险固废不合理的利用、处置,会危害人体健康和生态环境[3] [4]。玻璃纤维行业未来发展方向是智能化、绿色化、高端化[5],国内外有关玻璃纤维污泥危险特性鉴别研究较少,待鉴污泥氟含量较高,随着氟污染问题日益严峻及关注度的提高[6] [7],实现玻纤行业含氟污泥精细化管理是绿色发展目标之一,可按照国家较完善的鉴别体系、标准[8],明确待鉴污泥的危险特性,为待鉴污泥的管理及科学合理处置提供技术依据,助力玻璃纤维行业绿色发展。

2. 生产工艺

玻璃纤维及污水站工艺介绍如下:

玻璃纤维生产工艺:合格的萤石、石灰石、叶腊石等原料,气力输送至配料仓,按比例精确称量,混合成配合料,用螺旋给料机将配合料投入单元窑中熔化成玻璃液,进入拉丝成型工序,经作业通路流至流液槽内,由多孔漏板流出,形成纤维,经冷却、单丝涂油器涂覆浸润剂后,被高速旋转的拉丝机拉制卷绕成原丝饼,然后经烘干或者络丝生成成品。项目废水主要来源于拉丝成型工序、冷却及浸润环节。

污水站工艺简述:污水站工艺主要为“絮凝沉淀 + 水解酸化 + 生物氧化”。项目产生的废水进入调节池,通过曝气、混合均匀后由提升泵打入搅拌池进行加药化学处理,化学处理后的水流至 1#沉淀池,再由 1#沉淀池流至水解酸化池、厌氧池进行厌氧处理,经过厌氧分解后的水流至好氧池进行生物降解,降解后的废水流入 2#沉淀池,其中部分活性污泥再回流至好氧池,经过好氧池降解后的水流入二级好氧池进行再次降解,沉淀后的水流入清水池外排。水解酸化池、厌氧池、沉淀池、好氧池产生的污泥进入污泥池混合暂存,然后进污泥浓缩池浓缩,浓缩后的污泥进入离心机进一步浓缩,产生脱水污泥,各个节点产生的污泥为待鉴污泥。

3. 待鉴污泥固废属性判定及危险废物属性初筛

待鉴污泥的固废属性判定: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”,待鉴污泥符合 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污泥及其他废弃物质”同时,待鉴污泥不属于“6 不作为固体废物管理的物质”,待鉴污泥属于固体废物。

核查《国家危险废物名录(2021年版)》，名录中其它种类废物中也没有与待鉴污泥相匹配的。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”，待鉴污泥需进行危险特性鉴别。

4. 待鉴污泥危险特性初步判别

待鉴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

理论分析主要基于分析与污泥产生相关的原辅材料：玻璃纤维生产过程中产生废水涉及的原辅材料和污水站废水处理涉及药剂。玻纤生产涉及的原辅材料主要为叶腊石、石灰石、石英砂、萤石、纯碱、白云石、浸润剂等。污水处理使用的药剂主要为 PAC、PAM、氢氧化钠、N 营养剂、P 营养剂、工业淀粉等，分析如下：

- 1) 叶腊石：根据叶腊石产品标准要求及资料查询[9]，叶腊石中可能含有铝、钛、锰、砷、钠、铅、铬、镁、铁、钾等杂质，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有钛、锰、砷、铅、铬等。
- 2) 石灰石：石灰石主要成分为 SiO_2 ，通过资料查阅[10]，除主要元素钙、镁、硅、铝、铁外，含有少量的钛、锶、钠、钾、氟等，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有氟、钛、锶等。
- 3) 石英砂：根据《玻璃工业用石英砂的分级》(QB/T 2196-1996)标准，石英砂中含有铬、六价铬、钛、铝、钠、钾等杂质，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有铬、六价铬、钛等。
- 4) 萤石：通过资料查阅[11] [12]，萤石主要成分为氟化钙，含有二氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、氧化铁、磷、硫、钡、锰等杂质，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有氟、硫、钡、钛、锰等。
- 5) 纯碱：纯碱呈碱性，根据《工业碳酸钠及其试验方法第 1 部分：工业碳酸钠》(GB 210.1-2004)标准，纯碱可能含有铁、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。
- 6) 白云石：通过资料查阅[13] [14]，白云石主要成分为氧化铝、二氧化硅等，含有钙、钾、钠、钴、铜、锌、钛、氟等元素，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质有钴、铜、锌、钛、氟等。
- 7) 浸润剂：根据物料标准，浸润剂主要成分为成膜剂、润滑剂等，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质为石油溶剂。
- 8) PAC：絮凝剂，根据《水处理剂聚合氯化铝》(GB 15892-2003)标准，聚合氯化铝含有砷、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。
- 9) 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，PAM 含有丙烯酰胺单体，单体含量 $\leq 0.05\%$ ，涉及《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)附录 D 致突变性物质名录中丙烯酰胺，根据企业添加量、污泥产生量，按最不利条件折算，污泥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。
- 10) N、P 营养剂，工业淀粉：N、P 营养剂、工业淀粉为污水处理站生化系统使用的营养物，成分不涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)中的检测因子。
- 11) 氢氧化钠：氢氧化钠具有极强腐蚀性，涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的物质腐蚀性 pH。

污水站工艺为“混凝沉淀 + 水解酸化 + 生物氧化”，相比原辅材料分析，不新增涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)中的物质。

综上所述，结合原辅材料及工艺分析，待鉴污泥可能含有的污染因子主要有腐蚀性 pH、氟化物、硫、铜、锌、镉、铅、总铬、六价铬、汞、钡、砷、钛、锰、铝、钙、锶、钴、石油溶剂等。

4.2. 危险特性初步判别

为了对理论分析进行佐证和补充, 分别采集待鉴污泥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

待鉴污泥是污水处理过程产生的, 含水率较高, 主要成分为无机成分, 待鉴污泥在标准温度和压力下(25℃, 101.3 kPa)下性质稳定, 不可能因摩擦或自发性燃烧而着火, 也不能点燃, 不具有易燃性的危险特性。

2) 反应性初步鉴别

待鉴污泥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, 待鉴污泥可能含有硫离子, 经检测, 遇酸反应性硫化氢气体的最大量为 17.9 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, 待鉴污泥不具有反应性危险特性。

3) 腐蚀性初步鉴别

对待鉴污泥初筛样品进行了 pH 检测, pH 检测结果在 7.33~7.71 之间, 不超标, 腐蚀性 pH 为待鉴污泥的特征污染因子, 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, 定量检测项目无机氟化物、铜、锌、镉、铅、总铬、六价铬、汞、钡、砷浸出检测结果均不超标, 为待鉴污泥特征性污染因子, 予以保留, ICP-MS 金属定性及半定量扫描、气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描检测出涉及 GB5085.3-2007 浸出毒性物质铍、镍, 须进一步分析。综上, 待鉴污泥浸出毒性检测项目为无机氟化物、铜、锌、镉、铅、总铬、六价铬、汞、钡、砷、铍、镍。

5) 毒性物质含量初步鉴别

根据定量检测项目氟化物、铜、锌、镉、铅、总铬、六价铬、汞、钡、砷、钛、锰、铝、钙、钠、锶、钴、石油溶剂等检测结果, 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, 选取氟化物、汞、砷、铅、锌、镉、锶、六价铬、钠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, 新增涉及 GB 5085.6-2007 附录物质镍。综上, 待鉴污泥毒性物质含量检测项目为氟化物、汞、砷、铅、锌、镉、锶、六价铬、镍、钠。

6) 急性毒性初步鉴别

按最不利暴露途径, 对待鉴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, 待鉴污泥不具有急性毒性的危险特性。

综上所述, 以上对待鉴污泥初步鉴别 6 类危险特性方法中, 适用条件均是原辅材料稳定, 玻璃纤维正常、稳定生产, 产生的废水水质稳定, 污水站运行稳定、达标的情况下, 结合理论与检测结果, 可排除待鉴污泥具有急性毒性、易燃性、反应性超标的可能性, 后续需对待鉴污泥腐蚀性 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

根据待鉴污泥产生点位、污泥产生量及运行规律, 在污水站运行稳定情况下, 不同点位分别取样, 确定待鉴污泥总采样个数为 65 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 的检出结果为 6.32~7.59, 均不超标, 表明待鉴污泥不具有腐蚀性的危险特性, 浸出毒性检测指标无机氟化物、铜、锌、镉、铅、总铬、钡、铍、镍、汞、砷、六价铬均不超标, 表明待鉴污泥不具有浸出毒性的危险特性, 毒性物质检测指标氟化物、汞、砷、铅、锌、镉、铈、六价铬、镍、钠, 根据折算 GB 5085.6-2007 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最大值为 0.2931, 小于限值 1, 表明待鉴污泥不具有毒性物质含量的危险特性。

6. 结论

该企业在生产工艺及原辅材料不发生变化、生产运营稳定情况下、污水站产生的污泥为一般固废。

在环保领域, 前人对玻璃纤维行业研究多集中于废水处理工艺优化方面, 具体到玻璃纤维企业废水处理污泥危险特性鉴别研究实例较少, 本文可以为类似企业的污泥危险特性鉴别工作及研究提供参考。

待鉴污泥含氟相对较高, 污泥须在满足《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ1091-2020)的要求下, 实现污泥处置无害化、资源化, 为类似企业处置废水提供参考。

参考文献

- [1] 李媛. 祖群: 在做强玻纤路上前行[J]. 中国建材, 2022(1): 111-113.
- [2] 国内最大的特种玻纤研发生产基地在渝投产[J]. 江西建材, 2020(10): 192.
- [3] 钟书舫. 固体废弃物污染对环境的危害分析及其防治探讨[J]. 环境与发展, 2020, 32(3): 42, 44.
<https://doi.org/10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2020.03.021>
- [4] 王小妍. 环境保护背景下危险固废处置和管理思考分析[J]. 魅力中国, 2021(20): 553-554.
<https://doi.org/10.12294/j.issn.1673-0992.2021.20.761>
- [5] 玻璃纤维行业明确“十四五”发展目标[J]. 居业, 2021(10): 1. <https://doi.org/10.3969/j.issn.2095-4085.2021.10.001>
- [6] 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>
- [7] 叶照金, 谷亮, 周波, 等. 我国工业地块氟污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境影响评价, 2023, 45(1): 111-116.
<https://doi.org/10.14068/j.ceia.2023.01.022>
- [8] 吴晓霞, 孙袭明, 李根强, 等. 危险废物鉴别标准体系的发展与实践研究[J]. 再生资源与循环经济, 2022, 15(2): 15-17. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-0912.2022.02.006>
- [9] 汪灵. 中国叶蜡石矿矿石类型研究[J]. 建材地质, 1994(6): 8-13.
- [10] 钟坚海, 陈金凤, 张艳燕, 等. 熔片制样-X 射线荧光光谱法同时测定石灰石及白云石中主、次、微量成分[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 826-830. <https://doi.org/10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2016.0189>
- [11] 沈晓霞. ICP-OES 法测定萤石矿中主要成分[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2022(1): 75-77.
- [12] 夏传波, 田兴磊, 王志明, 等. 萤石成分分析方法的标准现状与研究进展[J/OL]. 中国无机分析化学: 1-16.
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20230418.1700.002.html>, 2023-07-14.
- [13] 刘荣桂, 杨靖韬, 顾斌, 等. 白云石粉-粉煤灰混凝土中氯离子扩散研究[J]. 中国水运(下半月), 2021, 21(10): 149-151.
- [14] 董雯菊. 非洲粉色白云石矿物学特征及结构研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2021.
<https://doi.org/10.27493/d.cnki.gzdz.2021.000202>