

氟化工行业废水和废气污染治理工程 技术规范

Technical specifications of waste water and exhaust pollution control projects for
Fluorine chemical industry

地方标准信息服务平台

2016 - 12 - 30 发布

2017 - 04 - 01 实施

福建省质量技术监督局 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 污染物	3
5 总体要求	6
6 废气工艺设计	7
7 废水工艺设计	11
8 主要工艺设备和材料	15
9 检测与过程控制	16
10 主要辅助工程	16
11 劳动安全与职业卫生	17
12 施工与验收	17
13 运行与维护	18

地方标准信息服务平台

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由福建省环境保护厅提出并归口。

本标准主要起草单位：福建省环境科学研究院、福州大学、福建三农化学农药有限责任公司。

本标准主要起草人：陈远锋、旷戈、倪尔灵、蔡如钰、徐美焱、蔡洋洋、郑成辉、李奇勇、陈伟立、黄镜钊、廖满琼、郑炜、王智苑。

地方标准信息服务平台

氟化工行业废水和废气污染治理工程技术规范

1 范围

本标准规定了氟化工生产企业废水和废气污染治理工程的设计、施工、验收、运行维护的技术要求。

本标准适用于氟化工生产企业的废水和废气治理工程。可作为环境影响评价、可行性研究、设计、施工、验收、运行维护与监督管理的技术依据。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 5044 职业性接触毒物危害程度分级
- GB/T 12801 生产过程安全卫生要求总则
- GB/T 13347 石油气体管道阻火器阻火性能和试验方法
- GB 15562.1 环境保护图形标志——排放口(源)
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- GB 18484 危险废物焚烧污染控制标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- GB/T 18920 城市污水再生利用城市杂用水水质
- GB/T 19923 城市污水再生利用工业用水水质
- GB 50009 建筑结构荷载规范
- GB 50014 室外排水设计规范
- GB 50015 建筑给排水设计规范
- GB 50016 建筑设计防火规范
- GB 50019 采暖通风与空气调节设计规范
- GB 50033 建筑采光设计标准
- GB 50046 工业建筑防腐蚀设计规范
- GB 50051 烟囱设计规范
- GB 50057 建筑物防雷设计规范
- GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范
- GB 50069 给水排水工程构筑物结构设计规范
- GB 50093 自动化仪表工程施工及质量验收规范
- GB 50108 地下工程防水技术规范
- GB 50141 给水排水构筑物工程施工及验收规范
- GB 50160 石油化工企业设计防火规范
- GB 50168 电气装置安装工程电缆线路施工及验收规范
- GB 50169 电气装置安装工程接地装置施工及验收规范

- GB 50187 工业企业总平面设计规范
GB 50204 混凝土结构工程施工质量验收规范
GB 50208 地下防水工程质量验收规范
GB 50231 机械设备安装工程施工及验收通用规范
GB 50236 现场设备、工业管道焊接工程施工规范
GB 50243 通风与空调工程施工质量验收规范
GB 50254 电气装置安装工程低压电器施工及验收规范
GB 50257 电气装置安装工程爆炸和火灾危险环境电气装置施工及验收规范
GB 50268 给水排水管道工程施工及验收规范
GB 50275 风机、压缩机、泵安装工程施工及验收规范
GB 50303 建筑电气工程施工质量验收规范
GB 50336 建筑中水设计规范
GB/T 50265 泵站设计规范
GB/T 50335 污水再生利用工程设计规范
CJJ 60 城市污水处理厂运行、维护及其安全技术规程
HGJ 229 工业设备、管道防腐蚀工程施工及验收规范
HJ/T 75 固定污染源烟气排放连续监测技术规范
HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范
HJ/T 242 环境保护产品技术要求 污泥脱水用带式压滤过滤机
HJ/T 251 环境保护产品技术要求 罗茨鼓风机
HJ/T 262 环境保护产品技术要求 格栅除污机
HJ/T 265 环境保护产品技术要求 刮泥机
HJ/T 266 环境保护产品技术要求 吸泥机
HJ/T 278 环境保护产品技术要求 单级高速曝气离心鼓风机
HJ/T 279 环境保护产品技术要求 推流式潜水搅拌机
HJ/T 283 环境保护产品技术要求 厢式压滤机和板框压滤机
HJ/T 335 环境保护产品技术要求 污泥浓缩带式脱水一体机
HJ/T 336 环境保护产品技术要求 潜水排污泵
HJ/T 369 环境保护产品技术要求 水处理用加药装置
HJ/T 386 环境保护产品技术要求 工业废气吸附净化装置
HJ/T 387 环境保护产品技术要求 工业废气吸收净化装置
HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
《污染源自动监控管理办法》(2005年国家环境保护总局令第28号)
《排污口规范化整治技术要求(试行)》(环监[1996] 470号)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

氟化工 Fluorine Chemical

属化工行业的子行业，主要加工和生产含氟产品，包括无机氟化工和有机氟化工两大类。

3.2

无机氟化物 Inorganic Fluoride

含有氟的无机化合物，主要有氟化氢、氟化铝、冰晶石、氟化铵、氟化氢铵、氟化石墨、六氟化硫、三氟化氮、六氟磷酸锂、氟硅酸钠、氟硅酸钾、氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟硼酸钠等。

3.3

有机氟化物 Organic Fluoride

氟原子取代有机物上一个或几个官能团后形成的化合物，包括经聚合反应、缩合反应等形成的高分子化合物。包括含氟聚合物、含氟精细化学品、ODS及替代品、含氟农药等。

4 污染物

4.1 废气污染

4.1.1 无机氟化物生产污染物

无机氟化工工业废气包括反应过程尾气、烘干过程尾气、洗涤塔废气、贮存及罐装过程废气、排渣过程尾气等。无机氟化物生产过程中主要废气污染物见表1。

表1 无机氟化物生产主要废气污染物

产品种类	主要污染物
氟化氢	HF、SiF ₄ 粉尘
氟化铝	HF、SiF ₄ 、粉尘
冰晶石	HF、NH ₃ 、CO ₂ 、SiF ₄ 、粉尘
氟化铵 氟化氢铵	HF、NH ₃ 、NH ₄ F、NH ₄ HF ₂ 、SiF ₄ 、粉尘
氟化石墨	HF、粉尘
六氟磷酸锂	HF、PF ₅ 、粉尘
氟硅酸钾 氟硅酸钠	HF、SiF ₄ 、粉尘
氟钛酸钾	HF、粉尘
氟硼酸钾 氟硼酸钠	HF、粉尘
六氟化硫	HF、SO ₂ 、CO、CO ₂ 、F ₂ 、CF ₄ 、S ₂ F ₁₀ 、SF ₂ 、S ₂ F ₂ 、SF ₄ 、SOF ₂ 、SO ₂ F ₂ 、SOF ₄ 、S ₂ F ₁₀ O
三氟化氮	HF、NH ₄ F、N ₂ O _x 、F ₂ O _x 、N _x F _x 、CF ₄ 、SO ₂ 、CO ₂

4.1.2 有机氟化物生产污染物

有机氟化物生产主要废气污染物见表2。

表2 有机氟化物生产主要废气污染物

产品种类	主要生产工段	主要污染物
二氟甲烷	原料反应工段 水洗碱洗工段 精制工段	一氟一氯甲烷、HF、 二氯甲烷、HCl 等
四氟乙烯	二氟一氯甲烷合成工段	三氟甲烷、HF、二氟一氯甲烷、HCl 等
	高温裂解工段	四氟乙烯、六氟丙烯、二氟一氯甲烷、 HCl 等
	精制工段	四氟乙烯、六氟丙烯、二氟一氯甲烷等
五氟乙烷	氟化工段 精制工段	四氟乙烯、HF、 五氟乙烷等
聚四氟乙烯	聚合反应工段 后处理工段	四氟乙烯、三乙胺等
聚全氟乙丙烯	聚合工段 凝聚工段 烧结工段	四氟乙烯、六氟丙烯、聚全氟乙丙烯等
六氟丙烯	热解工段、急冷工段、压缩冷凝 工段、精制工段	四氟乙烯、六氟丙烯、八氟环丁烷、 八氟异丁烯等
新型混合制冷剂	混合制冷剂 生产工段	二氟甲烷、五氟乙烷
储罐区、储存区	物料储罐区、储存区	HF、聚四氟乙烯、五氟乙烷、二氟甲烷、 六氟丙烯、液氯、聚全氟乙丙烯

4.2 废水污染

4.2.1 无机氟化物生产污染物

无机氟化物生产废水的产生同生产工艺有关，废水产生来源及主要污染物见表3。

表3 无机氟化物生产废水产生来源、主要污染物

产品种类	来源	主要污染物
氟化氢	反应废液、工艺废气吸收 液、洗涤废水	H ₂ SiF ₆ 、HF
氟化铝		H ₂ SiF ₆ 、HF
六氟化硫		HF、H ₂ SO ₃ 、H ₂ SO ₄
氟化石墨		HF
氟硅酸钾 氟硅酸钠		H ₂ SiF ₆ 、HF、H ₃ BO ₃ 、SiO ₂ （悬浮物）
氟钛酸钾		HF、FeCl ₂
氟硼酸钾 氟硼酸钠		H ₂ SiF ₆ 、HF、H ₃ BO ₃ 、SiO ₂ （悬浮物）
六氟磷酸锂		HF、H ₃ PO ₄
氟化铵 氟化氢铵		H ₂ SiF ₆ 、HF、NH ₄ F
三氟化氮		HF、NH ₄ F、H ₂ SO ₃
冰晶石		H ₂ SiF ₆ 、HF、NH ₄ F

4.2.2 有机氟化物生产污染物

根据有机氟化工废水中主要污染物的类别，将废水分为含氟无机废水、含氟有机废水。有机氟化物废水污染来源、主要污染物见表4。

表4 有机氟化物废水污染源、主要污染物

种类	污染源	主要污染物
含氟无机废水	焚烧尾气洗涤废水、四氟乙烯、六氟丙烯等单体生产	HF、H ₂ SiF ₆ 、无机氟化物
含氟有机废水	生产过程废水、洗涤吸收液、冲洗水	有机氟化物

4.2.3 废水水量

4.2.3.1 现有企业废水水量可通过测量确定，也可根据生产实际进行水平衡测试确定。采样化验时，应对各个生产工序排放的废水逐一进行取样，并在工厂废水排放总口对综合废水取样作为校核；采样化验应符合 HJ/T 91 的技术要求。

4.2.3.2 新建企业废水水量可类比现有同类型、同等规模及相同工艺企业的废水水量来确定。

4.2.3.3 当无实测数据及同类企业参考资料时，废水水量可按公式（1）计算：

$$Q=Q_1+Q_2 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$$Q_i = \sum q_i m_i$$

q_i ——单位产品生产废水量（m³/t 产品），有关的典型氟化工生产企业单位产品废水量可参见表 5 所示；

m_i ——产品生产量（t/d），根据企业生产规模和产品方案确定；

Q_2 ——其他废水量（m³/d），包括地面冲洗水、初期雨水和生活污水等，参照 GB 50015、GB 50336 等标准确定。

表5 典型氟化工生产企业单位产品废水产生量

氟化工产品类型	无机氟化物				有机氟化物				
	氢氟酸	氟化氢铵	六氟化硫	氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟铝酸钾系列产品	氟树脂	六氟丙烯	全氟辛基磺酰氟；全氟壬氧基苯磺酸钠系列产品	全氟环氧丙烷及下游系列产品（生产过程产品不接触水）	全氟环氧丙烷及下游系列产品（生产过程产品接触水）
废水产生量（m ³ /t产品）	0.3~2	0.04~7	1~2	0.8~1.5	5~20	10	30~320	0.9~1.5	2~4

4.2.4 废水水质

4.2.4.1 氟化工生产废水污染指标主要为氟化物、悬浮物、化学需氧量等，涉及氨工艺的污染指标还有氨氮。

4.2.4.2 废水水质可采取实测数据，没有实测条件的，可类比现有同等规模、相同原料及产品、相同工艺的氟化工生产企业的排放数据确定。缺乏实测数据或类比数据时，废水水质应符合表 6 的要求。

表6 典型氟化工生产企业废水水质

废水种类		pH值	化学需氧量 (mg/L)	悬浮物 (mg/L)	氟化物 (mg/L)	氨氮 (涉氨工艺) (mg/L)
无机氟化物 生产废水	氢氟酸生产废水	1~6	70~120	100~200	200~ 5000	—
	基础氟盐产品生产废水	2.5~5.5	120~300	10~200	500~800	50~2000
有机氟化物生产废水		3~4	200~3000	10~100	10~50	5~100

5 总体要求

5.1 一般规定

- 5.1.1 氟化工企业应推行清洁生产技术，优先采用新型无毒的原辅材料，选用先进的生产工艺，从源头削减废水和废气的产生量、排放量，提高资源利用率。
- 5.1.2 氟化工企业应严格执行环保“三同时”制度，经处理后排放的污染物应符合环境影响评价文件、国家或地方标准的要求。
- 5.1.3 氟化工企业应根据不同产品、工艺的特点以及当地的环境保护要求，选择合适的废水、废气处理工艺，并经技术经济比较后确定。
- 5.1.4 按照《排污口规范化整治技术要求》（试行）（环监[1996] 470号）规范化建设废水、废气排放口，排污口图形标志的设置应符合 GB 15562.1 的要求。重点污染源排放连续监测设备安装应按照《污染源自动监控管理办法》（2005 年国家环境保护总局令第 28 号）实施。
- 5.1.5 氟化工污染治理工程设施、构（建）筑物等应根据其接触介质的性质，采取防腐、防漏、防渗等措施。
- 5.1.6 厂区排水系统应采用雨污分流制，对地面污染物区域的初期雨水进行截留、调蓄和处理。

5.2 建设规模

- 5.2.1 废气治理工程建设规模应根据现有废气处理量、废气性质等情况确定，没有实测数据的宜根据相似工程经验或参考类似企业废气产生量确定。
- 5.2.2 废水治理工程建设规模应根据现有水量、水质和预期变化情况综合确定。其中，现有企业的废水治理工程应以实测数据为依据，设计水量可按实测值的 110%~120% 进行确定；新（扩、改）建企业的废水治理工程应根据原料种类、产品类别、生产工艺、回用废水的治理程度和回用量，采用类比或物料衡算的方法确定。

5.3 工程构成

- 5.3.1 污染治理工程由主体工程、辅助工程和生产管理设施构成。
- 5.3.2 废气治理主体工程包括废气收集、预处理、处理单元。若治理过程中产生二次污染物时，还包括二次污染物治理单元。
- 5.3.3 废水治理主体工程包括废水预处理工程、废水处理工程、回用水工程、污泥处理和处置工程、药剂配置、自动检测控制。
- 5.3.4 辅助工程主要包括电气、检测与过程控制、供排水和消防、建筑结构等单元。
- 5.3.5 生产管理设施包括办公用房、值班室等。

5.4 场址选择与总图布置

5.4.1 污染治理设施选址和总图布置应符合 GB 50187 等标准的相关规定，并满足环境影响评价及其批复文件的要求。

5.4.2 污水处理场（站）选择遵从降低环境影响，应符合规划要求并具有良好的工程地质条件；宜靠近生产车间，废水可自流进入废水处理站；便于施工、维护和管理；处理后的废水有良好的排放条件。废水处理站平面布置应满足各处理单元的功能和处理流程要求，建（构）筑物及设施的间距应紧凑、合理，并满足施工、安装的要求；各类管线连接应简捷，避免相互干扰，通道设置宜方便维修管理及药剂和污泥运送。

5.4.3 废气治理设施的布置应遵循靠近污染源点的原则，宜建设在与废气收集点临近的厂房外或适合安装位置。废气治理设施主体设备周边应设有运输通道和消防通道。

5.4.4 总平面布置应合理、紧凑、满足施工、维护和管理的要求，并留有发展和设备更换的余地；应充分利用原有地形和高差，尽可能做到土方平衡、重力排放、降低能耗。当治理工程分期建设时，治理工程占地面积应按总体处理规模预留场地，并进行总体布局，管网及地下构筑物宜一次性建成。

6 废气工艺设计

6.1 一般规定

6.1.1 生产系统物料输送应选择密闭输送方式；生产过程中所有产生有毒、有害气体的设备和设施均应设置集气罩及净化系统。废气治理工艺应根据生产规模和不同生产工艺产生的废气量、废气成分和污染物浓度的实际情况确定。

6.1.2 应根据污染物的特点、排放标准和当地环境保护要求，选用适合的处理工艺，并经技术经济比较后确定。

6.1.3 废气处理系统的处理能力应根据废气的处理量确定，设计风量宜按照最大废气排放量的 120% 进行设计。

6.1.4 废气处理系统包括废气收集管网、处理设备等组成，应根据污染物理化性质采取防腐措施或采用防腐材料加工制作；废气收集管网宜采用硬聚氯乙烯管或 PP 管，废气处理设备的宜采用 PP 或 PE 材质制作。

6.1.5 废气排气筒的设计应满足 GB 50051 的规定。

6.2 工艺路线选择

6.2.1 氟化工行业生产废气主要分为无机氟化物废气和有机氟化物废气。

6.2.2 无机氟化物废气可采用水洗、碱洗技术，吸收液可回用制造有水酸。

6.2.3 有机氟化物废气经水洗、碱洗后，可增加吸收、焚烧等深度处理工艺。需经焚烧处理的，应设置在线焚烧装置，焚烧尾气经碱洗等单元处理达标后排放，废水进入含氟废水预处理系统。

6.2.4 氟化工企业废气处理工艺流程如图 1 所示。

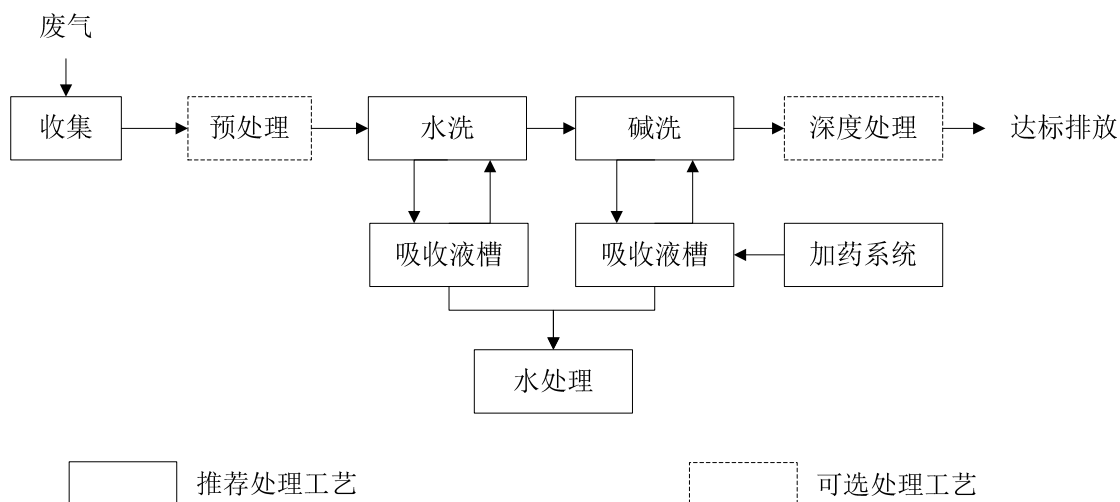


图1 氟化工企业废气处理工艺流程图

6.2.5 无机氟化物废气处理的一种典型工艺流程，如图2所示。

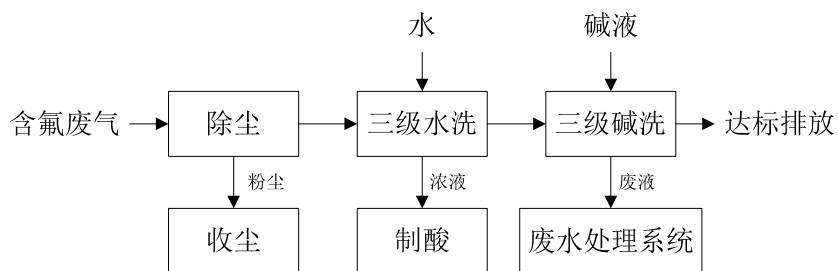


图2 无机氟化物生产废气处理的一种典型工艺流程图

6.2.6 二氟一氯甲烷（R22）生产过程废气处理工艺流程如图3所示。

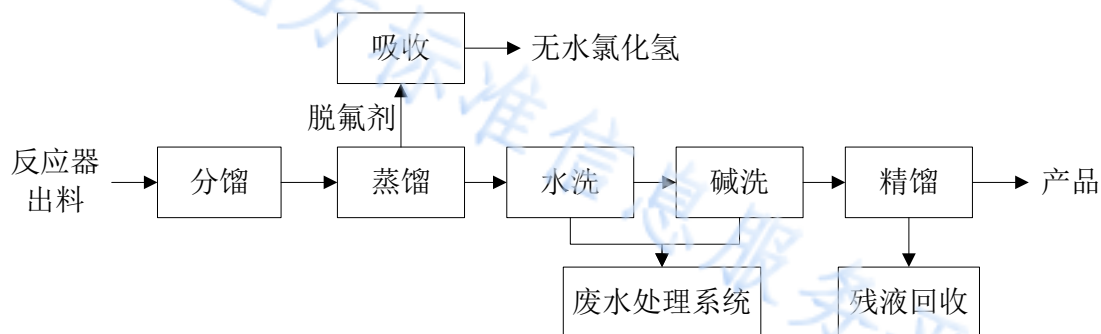


图3 R22 生产过程废气处理工艺流程图

6.2.7 聚四氟乙烯（PTFE）悬浮聚合生产废气处理流程如图4所示。

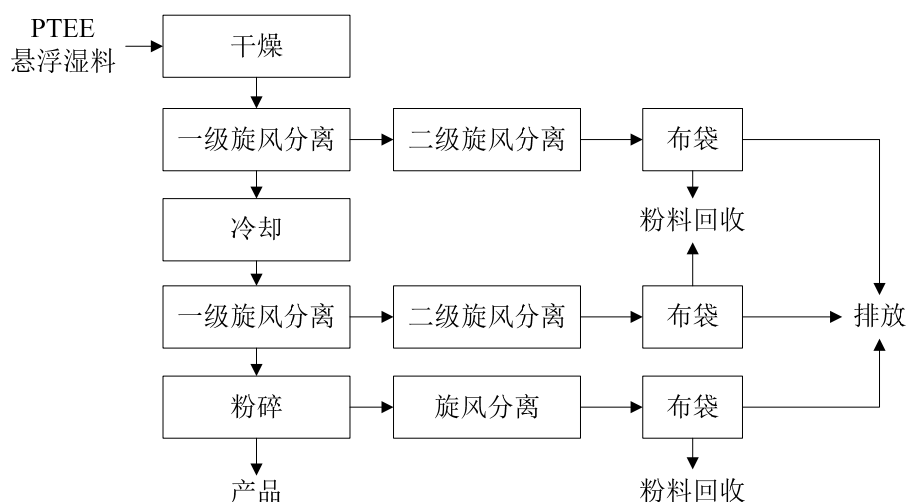


图4 PTFE 悬浮聚合生产废气处理工艺流程图

6.2.8 废气成分复杂的有机氟化物生产企业废气应根据废气的种类、性质选择处理工艺。

6.3 工艺设计要求

6.3.1 废气收集

6.3.1.1 废气收集系统设计应符合 GB 50019 的规定。应尽可能利用主体生产装置本身的集气系统进行收集。在保证收集能力的前提下，应结构简单，便于安装和维护管理。

6.3.1.2 集气系统的设计应能满足耐腐蚀性要求，不宜采用含硅材质。

6.3.1.3 渣库必须整体密闭、集气净化，除物料和员工出入口外不得设置其他可开启的门、窗，其通风换气量应符合 GB 50019 要求。盛放含挥发性有机物料的容器必须安装密封盖，不能密封的应加装活动盖和集气罩，尾气需设置处理装置。

6.3.2 废气预处理

6.3.2.1 预处理工艺应根据废气的成分、性质及含量等进行选择。有机氟化物废气可采用焚烧或吸附等预处理工艺。

6.3.2.2 对于 GB 5044 中规定的高度危害及以上的有机含氟废气应按照 GB 18484 要求进行焚烧预处理。

6.3.2.3 进入废气处理装置的废气中有机物的浓度应低于其爆炸极限下限的 25%。当废气中有机物浓度高于其爆炸极限下限的 25% 时，应采用空气稀释方式调节。

6.3.2.4 对于含有混合有机化合物的废气，其控制浓度应低于最易爆组分或混合气体爆炸极限下限的 25%。

6.3.2.5 进入吸附装置的废气温度宜低于 40 °C，否则应采用换热或稀释等方式调节。

6.3.3 洗涤吸收处理

6.3.3.1 水洗涤吸收处理

6.3.3.1.1 含氟化氢、四氟化硅废气应进行至少三级水洗处理，宜采用逐级逆流方式，最后一级补充新鲜水，吸收液可回用制造有水酸。

6.3.3.1.2 吸收设备宜采用填料塔或喷雾塔装置，装置应满足 HJ/T 387 要求。

6.3.3.1.3 最后一级水洗塔的酸的浓度应小于 0.5%，空塔气速不宜高于 0.8 倍的泛点气速。

6.3.3.1.4 采用水吸收四氟化硅时生成氟硅酸，同时有硅胶生成，应注意随时清理，防止系统堵塞。

6.3.3.2 碱洗涤吸收处理

6.3.3.2.1 碱洗涤吸收处理一般宜配合水洗涤吸收处理，废气经水洗涤吸收处理废气中有用的 HF 等物质后，再进行碱吸收处理。

6.3.3.2.2 常用石灰乳、纯碱溶液作为碱洗涤吸收的介质。

6.3.3.2.3 常用的碱洗涤吸收设备有喷雾塔、填料塔、文丘里洗涤器等。

6.3.3.2.4 碱洗过程采用逐级逆流方式，空塔气速应小于 0.5 倍的泛点气速。

6.3.3.2.5 碱洗塔应配备 pH 在线检测装置及自动加碱系统。pH 在线检测探头要定期清洗防止不可逆结垢产生。

6.3.3.2.6 碱洗塔清洗废液应进入废水处理系统。

6.3.3.3 喷淋吸收系统

6.3.3.3.1 喷淋吸收系统主要由吸收塔、填料、喷淋装置、吸收液循环泵、除雾装置组成。

6.3.3.3.2 喷淋吸收塔宜分段设置，可按两段或三级段进行设置，每级段设填料。吸收塔的空塔气速由填料塔的泛点气速计算。设计采用的空塔气速应保证吸收塔的压降控制在 0.8 kPa~1.2 kPa 间为宜。

6.3.3.3.3 吸收塔喷淋装置宜满足的条件：

- a) 喷嘴：能产生实心锥体形状，喷射区为圆形，喷射角度为 60°~120°；具有良好的防腐性能和耐磨性能；宜采用氟硅酸喷头以解决喷头堵塞问题；
- b) 吸收液循环泵：浆液再循环系统采用单位制，每台吸收液循环泵宜对应一个喷淋层；
- c) 喷淋层的布置：喷淋层宜布置成 1~3 层，层数的安排可根据吸收效率的具体要求进行增减。喷淋层间距为 0.8 m~2 m。每个喷淋层由分配母管和喷嘴组成网状系统。
- d) 除雾器：除雾装置由除雾器本体及冲洗系统组成；除雾器板片宜采用高分子材料（如聚丙烯 PP、FRP 等），不宜采用不锈钢（如 316L、317L 等）材料制作。设计流速下除雾器总压力损失宜小于 120 Pa，且除雾器出口废气持液量不得超过 75 mg/Nm³；
- e) 吸收塔塔体：吸收塔应能满足耐腐蚀性要求。建议采用 PP、PE 等材质制作加工；
- f) 填料塔的附属结构包括填料支承板、液体分布器及再分布器、气体进口分布及除雾器。填料塔的附属结构设计应满足气液分布均匀及良好传质效果要求。

6.3.3.4 对可回收利用的废气应尽量回收利用，常规型回收利用方法见表 7。

表7 回收副产品及其用途

含氟废气净化回收方法	副产品	规格或标准	主要用途
水吸收	氟硅酸(溶液)	w(H ₂ SiF ₆) ≥28%	生产氟硅酸钠、氟化铝、冰晶石；用作酿造业消毒剂、水泥级人造石硬化剂
碱液吸收	氟硅酸钠（白色结晶粉末）	w(NaSiF ₆) ≥97%	用作耐酸混凝土、人造大理石；木材皮革防腐剂、水处理剂、塑料填充剂、熔融剂、玻璃蚀刻剂、表面处理剂
水吸收后与纯碱反应	氟化钠（白色结晶粉末）	w(NaF) ≥98%	用作防腐剂、杀虫剂、玻璃遮光剂、水处理剂、牙膏添加剂、食盐强化剂

6.3.4 深度处理

6.3.4.1 对于 GB 5044 中规定的中度危害及以下含氟有机气体，进行吸收、冷凝、膜分离等深度处理后达标排放，或进行焚烧处理，焚烧尾气须经过水洗、碱洗达标后排放。

6.3.4.2 对于国际公约规定的有机含氟废气，按照公约规定要求进行处理。

6.3.4.3 采用吸附工艺对废气进行深度处理的，选择脱氟吸附剂时，应考虑对氟有较强吸附能力或亲和力，比表面积大，固体表面微孔不易被堵塞等因素。常用于含氟废气净化的工业吸附剂有活性炭、活性氧化铝、分子筛等。

6.3.4.4 对于一次性吸附工艺，当排气浓度不能满足设计或排放要求时，应更换吸附剂；对于可再生的吸附剂，应定期对吸附剂动态吸附量进行检测，当动态吸附量降至设计值的 80% 时应更换吸附剂；采用可再生吸附装置时，吸附装置需一用一备。

6.3.5 高温焚烧（或催化燃烧）

6.3.5.1 燃烧温度设定宜为能够保证有机废气中的有害组分被完全分解破坏的范围。高温焚烧法一般控制焚烧温度在 850 °C~1100 °C 之间，其转化率为 90%~99%；催化燃烧法一般控制温度在 150 °C~300 °C 之间，为无火焰燃烧法。

6.3.5.2 燃烧停留时间宜为保证有机废气在燃烧装置内可以燃烧干净，达到无害化排放，设计上宜采用炉膛有效体积法进行设计。

6.3.5.3 采用催化燃烧工艺的处理设备应符合 HJ 2027 规定要求。

6.3.5.4 高温焚烧或催化燃烧装置应具有过热保护功能。

6.3.5.5 高温焚烧或催化燃烧装置应进行整体保温，外表温度应低于 60 °C。

6.3.5.6 高温焚烧或催化燃烧装置防爆泄压设计应符合 GB 50160 的规定。

6.3.6 安全要求

6.3.6.1 处理系统应有事故自动报警装置，并符合安全生产、事故防范的相关规定。

6.3.6.2 处理系统与主体装置之间的管道系统应安装阻火器（防火阀），阻火器性能应符合 GB 13347 的规定。

6.3.6.3 风机、电机和置于现场的电气仪表等应不低于现场防爆等级。

6.3.6.4 处理装置安装区域内应按规定设置消防设施。

6.3.6.5 处理设施应具备短路保护和接地保护，接地电阻应小于 4 Ω。

6.3.6.6 室外治理设备应安装符合 GB 50057 规定的避雷装置。

6.3.7 废气处理产生的固废处理

更换后的过滤材料、吸附剂的处理与处置应符合 GB 18597 相关规定的要求。废气处理产生的粉尘、废渣和废液等其他固体废物应进行鉴别，属于危险废物的，应按照 GB 18597 相关规定的要求处置。

7 废水工艺设计

7.1 一般规定

7.1.1 在工艺设计前，应对废水的水质、水量、变化规律及可回用性进行全面调查，并进行必要的分析和试验。

7.1.2 应根据污染物的特点、排放标准和当地环境保护要求，选用适合的处理工艺，并经技术经济比较后确定。

7.1.3 应根据废水的属性，采取分类收集、分别处理；实现废水的循环利用，以减少废水排放量。

7.1.4 废水的收集设施应采用明沟、明渠、明管形式。收集设施应防腐防渗，明沟明渠及集水井宜采用环氧树脂等防腐层，明管宜采用 PP、PE 管等。

7.1.5 废水处理设施的设计应能满足耐腐蚀性要求，设施内壁宜采用环氧树脂等防腐层。

7.2 工艺路线选择

7.2.1 氟化工行业生产废水可分为无机氟化物废水和有机氟化物废水。

7.2.2 无机氟化物（氟化氢、基础氟盐）生产企业可选一级或者一级+深度处理工艺。无机氟化物生产废水典型处理流程如图 5。

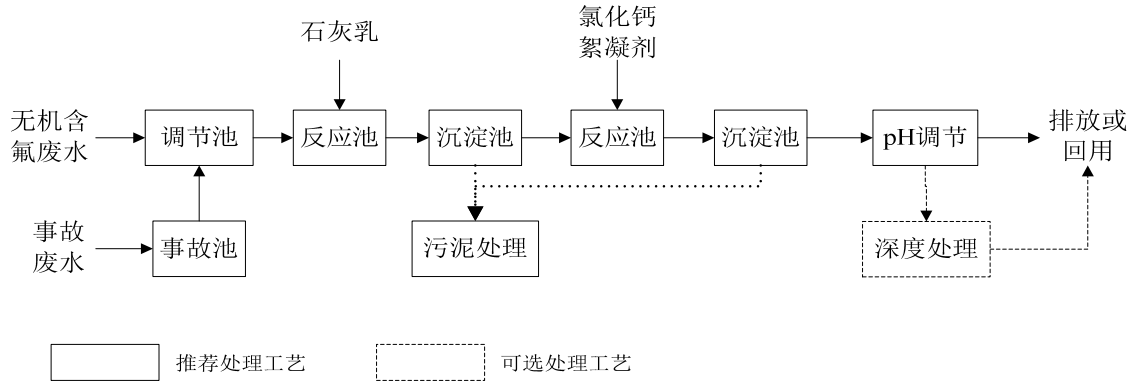


图5 无机氟化物生产废水处理工艺流程图

7.2.3 有机氟化物生产企业宜选择一级+二级或一级+二级+深度处理工艺。废水典型处理流程图如图 6。

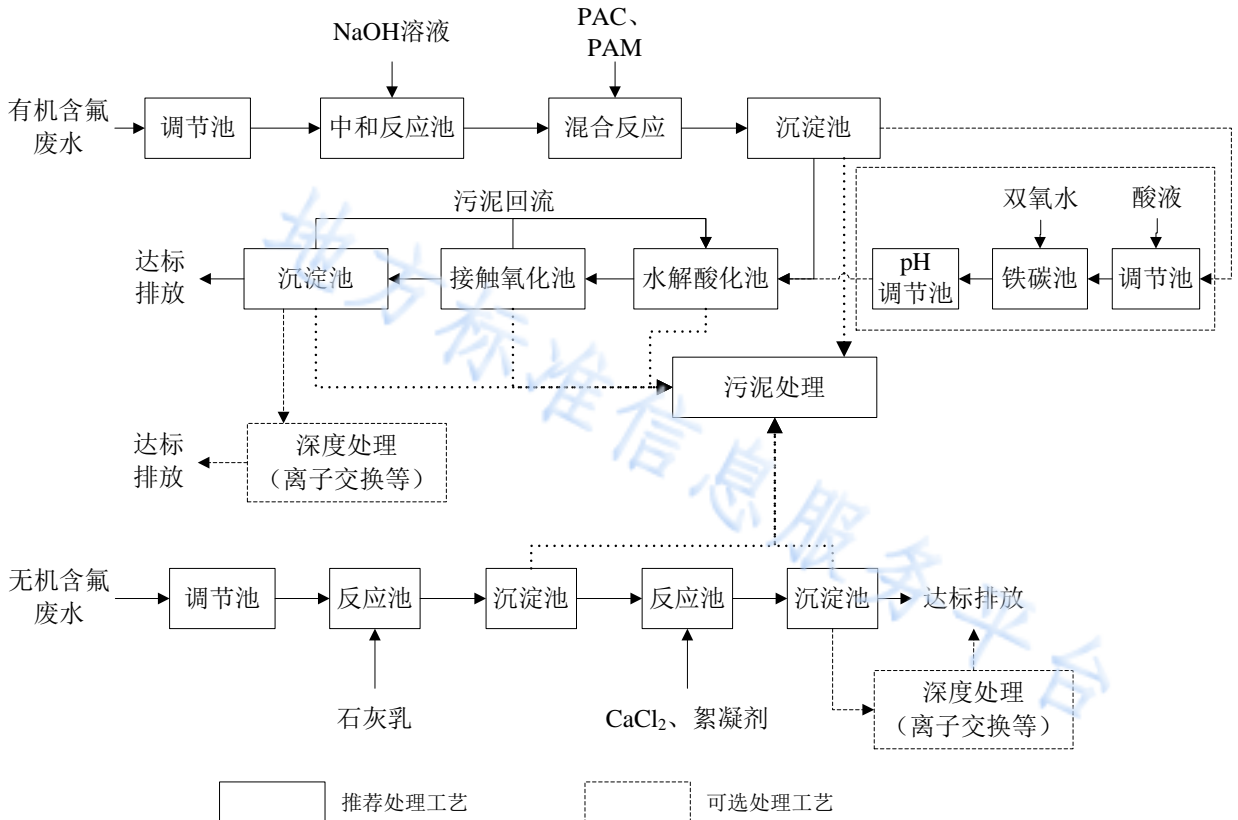


图6 有机氟化物生产废水处理工艺流程图

7.3 工艺设计要求

7.3.1 一级处理

7.3.1.1 一级处理主要包括格栅、提升泵房、调节池、反应池、沉淀池、加药系统等。

7.3.1.2 是否设置格栅可根据废水水质及排水系统情况确定，格栅渠的设计应符合 GB 50014 的规定。

7.3.1.3 来水高程无法满足自流进入后续处理构筑物时，应设置提升泵站，泵站包括水泵间、集水池和出水设施，其工艺设计应符合 GB 50014、GB/T 50265 的规定。

7.3.1.4 水质水量变化较大时，应设置调节池，调节池容积应根据废水浓度、流量的变化规律及要求调节的程度来确定，并满足以下要求：

- a) 调节池应设置搅拌装置，底部应设有集水坑，池壁应设置爬梯。
- b) 调节池应设置液位控制、报警装置。
- c) 储存含有挥发性有毒、有害污水的设施应加盖并机械抽风换气，并应对废气进行妥善处理。

7.3.1.5 反应池应符合以下要求：

- a) 药剂的投加量应通过实验确定，常用的药剂有碳酸钙、氧化钙、氯化钙、氢氧化钙或氢氧化钠等。
- b) 反应池宜设置空气搅拌装置，用气量为 $0.1 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^3) \sim 0.5 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^3)$ ，反应时间不应小于 3 h。对于高浓度含氟工业废水，一般采用石灰沉淀法，石灰投加量宜过量 50% 以上；若废水中含有氯化钠、硫酸钠等，将会增大氟化钙的溶解度，可通过加入易溶钙如氯化钙等，利用同离子效应，使氟化钙更易析出；若含氟废水中溶有碳酸根、碳酸氢根时，宜先将废水 pH 调至 6.0~8.0 之间，再与氯化钙反应去除氟离子；若废水中含有磷酸根离子，则先用石灰处理至 pH 大于 7，再将沉淀物沉淀分离出来。采用电石渣作为反应药剂时，反应池的 pH 值宜控制在 5.5~6.0 之间。

7.3.1.6 沉淀池应符合以下要求：

- a) 氟化钙沉淀效果不佳，宜通过投加铝盐混凝剂（PAC）来加速氟化钙沉淀，铝盐混凝剂的投加量以水中 F 与 Al 的摩尔比为 0.7 左右时最佳，絮凝沉淀的 pH 范围宜为 5.0~8.0 之间。沉淀池宜采用辐（竖）流式沉淀池、平流式沉淀池，不应采用斜板（管）沉淀池。竖流式沉淀池要求池子深度深，适合小型污水处理站，其最大池径宜低于 8 m，水池的表面负荷宜为 $1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \sim 1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；辐流式沉淀池采用机械排泥，适合大中型污水处理站，表面负荷宜为 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \sim 2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，水力停留时间宜为 1.0 h ~ 2.5 h。
- b) 一级沉淀满足不了出水要求时，可考虑采用二级沉淀或三级沉淀。

7.3.1.7 加药系统应包括配药池、自动加药装置。

7.3.1.8 有机氟废水在进入二级处理前如可生化性较差，可采用微电解等工艺进行预处理。具体要求如下：

- a) 废水微电解反应的 pH 值宜控制在 2~4 间，ORP 值宜控制在 230 mV~270 mV 间；
- b) 微电解反应时间宜通过实验确定，无实验条件的设计反应时间宜不低于 3 h；
- c) 铁碳池应采用空气搅拌或机械搅拌方式，使有机氟污染物与铁碳填料充分接触反应，并防止结垢板结；
- d) 采用先铁碳反应后催化氧化（ H_2O_2 ）工艺，铁碳反应宜采用机械搅拌，催化氧化反应可采用空气搅拌；
- e) 铁碳填料应定期进行冲洗。

7.3.2 二级处理

7.3.2.1 废水处理应根据具体水质情况，增设水解酸化或厌氧生物处理工艺，其工艺要求如下：

- a) 采用水解酸化处理工艺时，水解酸化池设计是以水力负荷为控制参数，水力停留时间宜取 4 h~6 h；
- b) 水解或厌氧处理工艺进水 pH 宜控制在 7.0~9.0 之间，不满足的前端要设置 pH 调节装置；
- c) 厌氧处理工艺可采用升流式、组合式、完全混合式，具体要求如下：
 - 1) 采用升流式时，有效水深宜为 3 m~6 m，超高 0.5 m~1.0 m，上升流速宜为 0.3 m/h~1.0 m/h；
 - 2) 当采用组合式时，填料应采用对生物无害、轻质、易挂膜、高强度、抗老化、比表面积大、空隙率高的材料，填料填充率应达到 60%~80%，固定层填料，与池深比宜为 (1:2)~(2:3)；
 - 3) 当采用完全混合时，应在反应器后设置沉淀池进行污泥回流，回流比不宜小于 100%，反应器内污泥浓度宜为 4000 mg/L~6000 mg/L，不足时可以适当回流好氧池剩余污泥。

7.3.2.2 废水好氧生化处理宜选用有机负荷低、抗冲击负荷能力强的工艺，如 A/O 和 SBR 等，其工艺设计满足以下要求：

- a) 好氧生化处理单元的主要设计参数应符合表 8 的规定。

表 8 好氧生化处理单元主要设计参数

好氧单元类型	污泥质量浓度, g/L	污泥负荷 (COD _{cr} /MLSS), kg/kg	容积负荷 (COD _{cr}), kg/(m ³ ·d)	水力停留时间 /h	混合液回流比/%	运行周期/h	冲水比/%
A/O	3.0~5.0	0.05~1.0	0.2~0.5	48~72	100~300	—	—
SBR	1.5~5.0	0.08~0.12	0.3~0.6	60~84	—	8~12	15~25

- b) 水温宜控制在 15 °C~37 °C，pH 值宜为 7~8。
- c) 曝气设备应根据废水水质、水量调节供氧量，较大规模的综合废水处理工程自动调节供氧量。
- d) 曝气池宜设置泡沫消除设施，可采用添加消泡剂、喷水消泡和机械消泡等措施。

7.3.2.3 二次沉淀池的形式应根据处理规模、工艺特点和场地地质条件等因素确定，可选用平流式、幅流式和竖流式等池型，其工艺要求如下：

- a) 沉淀池的设计参照：沉淀时间 1.5 h~4.0 h；表面负荷 0.6 m³/(m²·h)~1.5 m³/(m²·h)；固体负荷 ≤150 kg/(m²·d)；出水堰口负荷不大于 7.0 m³/(m·h)~10.0 m³/(m·h)；
- b) 较大规模的沉淀池采用机械排泥，并应有浮渣刮除设施；
- c) 采用斜板（管）沉淀池作为二沉池时，如因场地面积限制确实需要采用斜板（管）沉淀池时，其表面负荷可按普通沉淀池提高 1~1.5 倍，并设置冲洗设施。

7.3.3 深度处理

7.3.3.1 有机氟化物生产企业的废水，成分较复杂，二级处理出水达不到水质目标时，根据废水的种类和性质，可采用吸附、离子交换等深度处理工艺，使达标排放。

7.3.3.2 排放标准高的地方，可采用离子交换法，将废水中的 F 离子浓度降至 0.8 mg/L，具体方法如下：

- a) 离子交换法深度处理含氟废水宜采用图 7 所示的基本工艺流程；

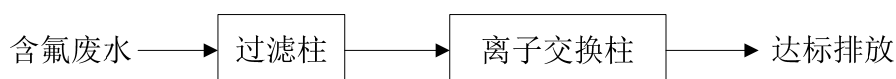


图7 离子交换法处理含氟废水基本工艺流程

- b) 进水氟离子的浓度不宜大于 20 mg/L;
- c) 当进水的悬浮物浓度超过 10 mg/L 时, 应设置过滤柱;
- d) 进入离子交换柱的废水 pH 值宜控制在 5 以下;
- e) 离子交换柱的再生: 清水第一次逆洗后用一定浓度比的 NaOH 溶液进行脱氟, 接着清水第二次逆洗后酸中和, 最后清水进行第三次逆洗;
- f) 离子交换树脂再生时产生的淋洗水, 应返回废水调节池做进一步处理达标后排放。

7.3.4 事故废水收集处理

- 7.3.4.1 事故池的有效容积应至少能容纳 12 h 事故排放的废水量。
- 7.3.4.2 事故池内应设置提升泵, 根据事故废水水质情况, 经预处理后均匀排入废水处理设施的调节池中。
- 7.3.4.3 事故池底部应设有集水坑, 倾向坑的坡度不宜小于 10%, 池壁应设置爬梯。
- 7.3.4.4 事故池宜设置液位控制和报警装置。
- 7.3.4.5 事故池池内应采用防腐措施。

7.3.5 废水回用

- 7.3.5.1 处理后的废水可以回用于其他工业用水、厂区环境保洁或其他用水, 其水质要求根据回用环节参照 GB/T 18920 和 GB/T 19923 等国家标准执行。
- 7.3.5.2 回用水的贮存、输配和监测系统应符合 GB/T 50335 的规定。

7.4 污泥处理与处置工艺设计

- 7.4.1 污泥的产生量可根据实际工程的情况测定或参照同类企业确定, 也可根据去除单位污染物量估算污泥量。
- 7.4.2 一级处理的沉淀污泥主要成分为氟化钙, 宜用于制作二水石膏。
- 7.4.3 污泥处理工艺应综合考虑污泥的最终处置方式, 处理工艺包括污泥浓缩、污泥均质、污泥脱水和污泥堆场。
- 7.4.4 应设置污泥脱水场地, 如厂内配套二水石膏的制造工艺, 应设置二水石膏的制造场地, 场地应设置防渗、防流失、防雨设施, 并满足 GB 18599 的相关规定。
- 7.4.5 污泥脱水过程中产生的污水应进入调节池处理。

8 主要工艺设备和材料

8.1 一般规定

- 8.1.1 废气治理工程常用的设备包括集气设备、风机。
- 8.1.2 对易腐蚀的设备、管道及材料应采取相应的防腐措施。
- 8.1.3 废水治理工程常用的设备包括泵、搅拌设备、加药设备、脱水机等。

8.2 配置要求

- 8.2.1 加药设备应按加入药液的性质和处理系列分别配置，并考虑防腐蚀措施。
- 8.2.2 水泵、污泥泵、鼓风机等连续工作的设备应配置备用设备。
- 8.2.3 曝气装置、加药装置等宜储备核心部件和易损部件。
- 8.2.4 厌氧单元应采用防爆型电机设备。
- 8.2.5 提升泵、鼓风机等大功率设备应配备变频装置。
- 8.2.6 格栅除污机等宜按双系列或多系列生产线配置。

8.3 性能要求

8.3.1 废水处理设备性能要求

- 8.3.1.1 格栅除污机应符合 HJ/T 262 的规定。
- 8.3.1.2 潜水排污泵应符合 HJ/T 336 的规定，推流式潜水搅拌机应符合 HJ/T 279 的规定。
- 8.3.1.3 罗茨风机应符合 HJ/T 251 的规定，单级高速曝气离心鼓风机应符合 HJ/T 278 的规定。
- 8.3.1.4 鼓风式中、微孔曝气器应符合 HJ/T 262 的规定。
- 8.3.1.5 刮泥机应符合 HJ/T 265 的规定，吸泥机应符合 HJ/T 266 的规定。
- 8.3.1.6 带式压滤机应符合 HJ/T 242 的规定，厢式压滤机和板框压滤机应符合 HJ/T 283 的规定。
- 8.3.1.7 浓缩带式脱水一体机应符合 HJ/T 335 的规定。
- 8.3.1.8 加药设备应符合 HJ/T 369 的规定。

8.3.2 废气处理设备性能要求

- 8.3.2.1 吸附装置应符合 HJ/T 386 的规定。
- 8.3.2.2 吸收装置应符合 HJ/T 387 的规定。
- 8.3.2.3 当废气中含有腐蚀性介质时，风机、集气罩、管道、阀门、颗粒过滤器和吸附装置等应满足相关防腐要求。

9 检测与过程控制

9.1 检测

- 9.1.1 应设置化验室，按照检测项目配置相应的检测仪器和设备。
- 9.1.2 根据水处理单元工艺要求，监测相关的水质参数。
- 9.1.3 废水排放口应安装流量、pH 值、COD、氟离子在线监测装置。
- 9.1.4 废气治理设备应设置永久性采样口，采样口设置应符合 HJ/T 75 的要求，采样方法应满足 GB/T 16157 的要求。采样频次和检测项目根据工艺控制要求确定。

9.2 过程控制

- 9.2.1 小型废水治理工程可采用局部自动控制系统，大型废水治理工程应采用集中管理、分散控制的集散控制系统。
- 9.2.2 现场应设置控制柜实现就地控制。就地控制柜应有集中控制端口，具备与集中控制室的连接功能，能在控制柜显示设备的运行状态。
- 9.2.3 废气治理工程应先于生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机，并实现连锁控制。

10 主要辅助工程

10.1 电气系统

10.1.1 电源系统可独立设置，也可直接由生产主体工程配电系统接引，中性点接地方式应与生产主体工程一致。

10.1.2 电气系统设计应满足 GB 50058 的要求。

10.1.3 供配电及工艺设备应可靠接地，根据现场分布情况与企业原接地网相连。

10.1.4 配电系统应根据运行功率因数设置无功补偿装置。

10.2 给排水与消防系统

10.2.1 治理工程的给水、排水设计应符合相关工业行业给水排水设计规范的有关规定。

10.2.2 治理工程的消防设计应纳入工程的消防系统总体设计。

10.2.3 给排水和消防系统应与生产过程统筹考虑，给水、排水和消防设施应符合 GB 50015 和 GB 50016 等标准的规定。

10.3 建筑结构

10.3.1 废水治理构筑物设计、施工及验收应符合 GB 50069、GB 50108、GB 50141 和 GB 50208 等标准的规定。

10.3.2 建、构筑物平面布置和空间布局应满足工艺流程要求，同时应考虑今后生产发展和技术改造的可能性。

10.3.3 厂房建筑的防腐、采光和结构应符合 GB 50046，GB 50033 和 GB 50009 等国家标准的規定。

10.4 采暖通风与空调

10.4.1 废水治理工程建筑物内的采暖通风与空气调节系统应符合 GB 50019，GB 50243 等国家标准的規定。

10.4.2 废水治理工程采暖系统设计应与生产系统统一规划，热源宜由厂区供热系统或集控区供热系统提供。

10.4.3 当采暖时，处理构筑物室内温度可按 5℃ 设计；加药间在寒冷地区，处理构筑物和管线应有防冻措施；化验室和操作室等的室内温度可按 15℃ 设计。

10.5 厂区道路与绿化

厂内道路应按照厂区建设总体规划设计和建设，符合便捷、通畅的要求，道路通行时应能够确保行人安全，不受污染治理设施事故情况下的安全威胁。

11 劳动安全与职业卫生

11.1 劳动安全管理应符合 GB/T 12801 的规定。

11.2 应制定爆炸、泄漏等意外事故的应急预案救援预案。

11.3 应加强作业场所的职业卫生防护，做好防毒、隔声、减震等工作。

12 施工与验收

12.1 工程施工

12.1.1 工程设计、施工单位应具有国家或省相应的工程设计、施工资质。

12.1.2 工程施工应符合国家、省和行业施工程序及管理文件的要求。施工单位应遵守相关的施工技术规范及劳动安全、卫生消防等相关标准的要求。

12.1.3 工程施工应按照设计文件进行建设,对工程的变更应取得工程设计单位的设计变更文件后再行施工。

12.1.4 施工中使用的设备、材料等应符合相应的国家标准。需要采用防腐蚀材质的设备、管路和管件等的施工和验收应符合 HGJ 229 的规定。

12.2 工程验收

12.2.1 工程验收应根据《建设项目(工程)竣工验收办法》组织进行。

12.2.2 工程安装、施工完成后应首先对相关仪器仪表进行校验,然后根据工艺流程进行分项调试和整体调试。通过整体调试,各系统运转正常,技术指标达到设计和合同要求后,启动试运行。

12.2.3 治理工程验收应依据主管部门的批准(核准)文件、经批准的设计文件和设计变更文件、工程合同、设备供货合同和合同附件、项目环境影响评价及其审批文件、治理工程的性能评估报告、试运行期连续检测数据、完整的启动试运行操作记录、设施运行管理制度和岗位操作规程等技术文件。

12.2.4 治理工程相关专业验收的程序和内容应符合 GB 50093, GB 50168, GB 50169, GB 50204, GB 50231, GB 50236, GB 50254, GB 50257, GB 50268, GB 50275, GB 50303 和 GB 50014 等国家标准的有关规定。

13 运行与维护

13.1 一般规定

13.1.1 治理设施应与产生污染物的工艺单元同步运行,由于紧急事故或设备维修等原因造成治理设施停止运行的,应立即报告当地环境保护行政主管部门。

13.1.2 治理设施正常运行时污染物的排放应符合国家或地方污染物排放标准的要求。

13.1.3 治理设施不得超负荷运行。

13.2 人员与运行管理

13.2.1 企业应配备环境保护专职人员,运行管理工作人员上岗前应进行培训,使其掌握处理工艺、设备的具体操作、维护及在应急情况下的处理措施。

13.2.2 企业应建立健全的环境管理制度,制定处理工程的操作规程、工作制度、定期巡检制度和维护管理制度等。运行人员应按制度履行职责,确保系统经济稳定运行。

13.2.3 企业应建立主要设施运行状况的台账制度,对设施运行时间、药剂用量、各单元工艺控制参数、设备事故及维修情况进行记录。

13.2.4 废水治理工程的运行管理宜参照 CJJ 60 的规定。

13.3 维护

13.3.1 应根据工艺要求,制定对各个工艺单元、电气、自控设备等的维护计划。

13.3.2 维护人员应根据计划定期检查、维护和更换必要的部件和材料,并做好相关记录。

13.4 记录

13.4.1 应建立污染治理系统运行状况、设施维护和生产活动等的记录制度,主要记录内容包括:

- a) 系统启动、停止时间;

- b) 系统运行工艺控制参数;
 - c) 废水、废气排放检测;
 - d) 主要设备的运行和维修情况;
 - e) 主要事故及处置情况;
 - f) 定期检测、评价及评估情况等。
- 13.4.2 应制定统一的记录表格并按格式填写,确保填写内容准确、及时、完整,不得随意涂改。
- 13.4.3 所有记录应制定清单,以备查询,对于需长期保存的记录应交档案室存档保管。

13.5 应急措施

- 13.5.1 企业应根据污染治理工程运行及周围环境实际情况,考虑各种可能的突发性事故,按国家、地方发布的相关管理办法编制突发环境事件应急预案,并向环保部门备案登记。配备人力、设备、通讯等资源,预留应急处理的条件。
- 13.5.2 氟化工企业须建立环境安全隐患巡查制度,加强对污染治理设施及其管道、阀门等易腐蚀设备的日常巡查,发现隐患及时排除,防止因含氟污染物泄漏引发环境污染事故。
- 13.5.3 污染治理工程发生异常情况或重大事故时,应及时分析,启动应急预案,并向有关部门报告。
- 13.5.4 厂区应设置足够容量的水环境风险事故应急池,宜设置在厂区的最低高程处,以便事故废水能自流进应急池中,并配备充足的应急设施和材料。
- 13.5.5 配备有焚烧装置的氟化工生产企业应为其设置备用电源,设置残液或废气的缓冲或暂存装置。
- 13.5.6 氟化氢生产企业应在氟化氢反应回转窑两端,设置事故情况下逸出氟化氢气体的收集罩与独立的吸收处理装置。装置的吸收能力应与回转窑内反应物料最大氟化氢生产量相匹配。

地方标准信息服务平台

福建省地方标准
氟化工行业废水和废气污染治理工程
技术规范
DB35/T 1626—2016

*

2017年3月第一版 2017年3月第一次印刷