

附件 2

团 体 标 准

T/CAQI xxx-xxxx

氟聚合物生产行业 全氟烷基羧酸减排技术导则

Technical guidelines for emission reduction
of perfluoroalkyl carboxylic acids in fluoropolymer industry
(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国质量检验协会 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	1
4 基本规定	2
5 源头削减技术	2
6 过程控制技术	2
7 末端治理技术	3
8 生产管控	5
附录 A（资料性）废水水量的测定	6
附录 B（资料性）全氟烷基羧酸排放浓度建议值	8

前 言

本文件按 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国质量检验协会归口。

本文件起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、同济大学、山东东岳高分子材料有限公司、青岛中质脱盐质量检测有限公司。

本文件起草人：

本文件在执行过程中的意见或建议反馈至中国质量检验协会标准化办公室。

本文件为首次发布。

氟聚合物生产行业全氟烷基羧酸减排技术导则

1 范围

本标准规定了氟聚合物生产行业全氟烷基羧酸及其盐类污染物减排的基本要求、技术措施、生产管控等。

本标准适用于氟聚合物生产行业为降低全氟烷基羧酸及其盐类污染应采取的减排途径和措施,可作为氟聚合物生产行业全氟烷基羧酸污染物及其盐类减排的技术依据。其它生产或使用全氟烷基羧酸及其盐类的企业可参照执行。

2 规范性引用文件

GB 5749 生活饮用水卫生标准

GB 31571 石油化学工业污染物排放标准

GB 50335 城镇污水再生利用工程设计规范

GB/T 19923 城市污水再生利用 工业用水水质标准

GB/T 31962 污水排入城镇下水道水质标准

HG 20546 化工设备布置设计规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 945.2 国家水污染物排放标准制订技术导则

SH 3054 石油化工企业厂区管线综合设计规范

DB 32/T 4004 水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法

DB 35/T 1626 氟化工行业废水和废气污染治理工程技术规范

3 术语和定义

3.1 氟聚合物

分子结构中含有氟原子的一类高性能热塑性聚合物,又称氟树脂,是具有优异耐化学性、耐高温性和电绝缘性能的高分子材料。

3.2 全氟烷基羧酸

羧酸化合物分子中与碳原子链接的氢原子全部被氟原子所取代的一类有机化合物。

3.3 废水零排放

在生产、工业或其他活动中,通过一系列的技术手段和管理措施,使废水的排放量减至极低水平,甚至完全消除。

4 基本规定

4.1 氟聚合物生产行业排放废水中全氟烷基羧酸及其盐类的浓度可依据 DB 32/T 4004 《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》进行实测，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。

4.2 生产中应对全氟烷基羧酸及其盐类采取全过程减排，包括源头削减技术、过程控制技术和末端治理技术。

4.3 全氟烷基羧酸减排技术的选择应结合生产企业实际情况，并进行技术性和经济性综合评估。

4.4 生产过程应进行全氟烷基羧酸及其盐类的全过程足迹跟踪，掌握不同环节全氟烷基羧酸及其盐类的产生量和变化，辨识风险环节，建立风险管控机制。

5 源头削减技术

5.1 源头削减技术包含采用新工艺不使用全氟烷基羧酸及其盐类、选用新型原辅材料替代全氟烷基羧酸及其盐类、推行清洁生产工艺等，以从源头上减少全氟烷基羧酸及其盐类的使用。

5.2 原辅材料的替代应优先选用不含全氟烷基羧酸或全氟烷基羧酸含量更低的原辅材料，原辅材料应密闭存储，配置、使用、回收等过程应采用密闭设备或在密闭空间内操作，采用密闭管道或密闭容器等输送，减少无组织排放。

6 过程控制技术

6.1 工艺设计单位应具备省级以上工艺设计资质，工艺设计应符合 HG 20546 《化工设备布置设计规范》、SH-3054 《石油化工企业厂区管线综合设计规范》等标准的要求。

6.2 生产工艺技术路线应充分考虑全氟烷基羧酸的减排，通过最优工艺运行套件和自动化控制等手段，减少全氟烷基羧酸及其盐类的产生。

6.3 新上全氟烷基羧酸生产工艺宜优先选择悬浮聚合工艺。选择分散聚合工艺进行全氟烷基羧酸生产时，乳化剂不宜选用全氟羧酸铵，可选择全氟醚羧酸或 OCF_2 系列化合物等替代。

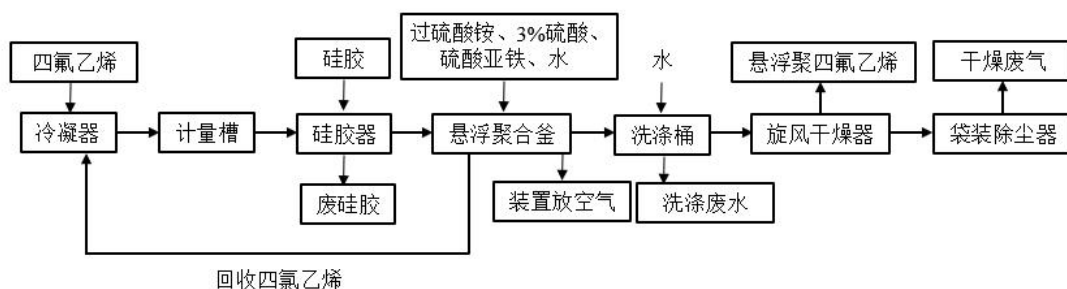


图 1 聚四氟乙烯悬浮聚合工艺流程及产污环节图

6.4 生产企业应制定清洁生产方案以实现生产废水的集中收集和处理，并应通过相关专家论证。

7 末端治理技术

7.1 废水处理

企业应根据全氟烷基羧酸污染物的特点、排放标准、废水水量及当地环境保护要求，选用适合的废水处理技术及工艺，并经技术经济比较后确定。

7.1.1 预处理

含全氟烷基羧酸及其盐类的废水预处理工艺包括中和、混凝、气浮、沉淀、过滤等。生产中产生的酸性废水经收集后可用装置产生的碱性废水或石灰乳中和后送至废水处理设施，气浮可去除废水中呈悬浮状态的固体污染物。

7.1.2 吸附处理

1 颗粒活性炭（GAC）或粉末活性炭（PAC）可用作全氟烷基羧酸污染物的吸附剂。活性炭对全氟烷基羧酸污染物的去除效率根据全氟烷基羧酸碳链长度及初始浓度不同而不同，

去除率一般可达 80%~99%。GAC 宜采用滤床过滤的方式，PAC 可直接投加到水中，并在澄清阶段（传统水处理或低压膜，如微滤或超滤）去除。与 PAC 相比，GAC 去除全氟烷基羧酸的效率更高且成本更低。

2 阴离子交换树脂可作为吸附剂去除水中的全氟烷基羧酸，树脂的吸附速率与树脂类型和多孔性能有关，树脂宜专门设计以有选择性地针对特定的全氟烷基羧酸。与活性炭相比，阴离子交换树脂去除全氟烷基羧酸时接触时间更短。

3 吸附剂饱和后，应对吸附后的介质做进一步处理，可通过高温或化学手段进行再生。再生过程中，应对再生液中的高浓度全氟烷基羧酸进行氧化或还原等进一步处理，防止其通过燃烧的空气释放。

4 若吸附剂已不能再生，应作为危险固体废物进行处置。

7.1.3 膜处理

1 反渗透（RO）和纳滤（NF）膜处理一般可去除水中 60% 以上的全氟烷基羧酸及其盐类。

2 微滤及超滤膜对全氟烷基羧酸及其盐类的去除率一般小于 50%，可辅以其他吸附剂。

3 膜处理过程均会产生一种浓缩的全氟烷基羧酸液体废水流，须对其进行进一步处理或处置。

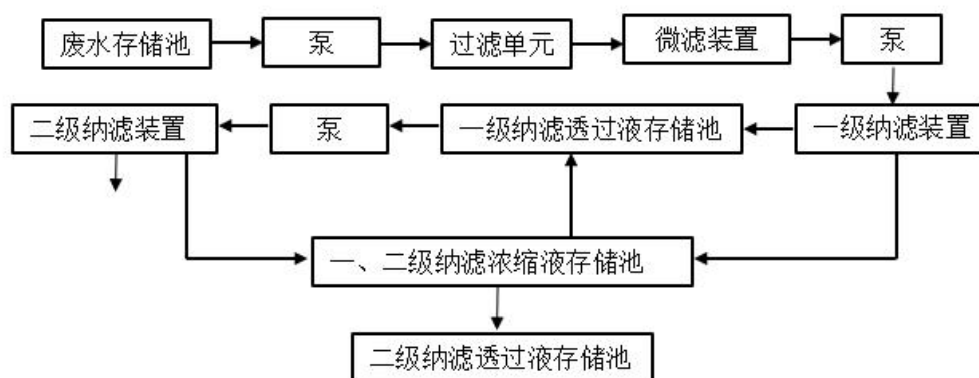


图 2 二级纳滤处理全氟烷基羧酸废水工艺流程图

7.1.4 氧化还原处理

- 1 对于含全氟烷基羧酸的废水，经试验验证后可采用氧化还原处理。
- 2 电化学氧化和超临界水氧化可去除部分类型废水及膜浓缩液中 90% 以上的全氟烷基羧酸及其盐类。
- 3 采用还原法去除水中的全氟烷基羧酸及其盐类时，需要强碱性体系引发反应，pH 一般为 9.0-12.0，去除率一般可达 70%-99%。

7.2 废水回用

生产废水应优先回用。生产废水经废水处理后，符合 GB/T 19923 《城市污水再生利用 工业用水水质标准》要求时，可进入中水回用装置，回用于循环水补水等。回用水的贮存、输配和监测系统应符合现行国家标准 GB 50335 《城镇污水再生利用工程设计规范》的规定。

7.3 废水排放

经处理后的废水达到 GB 31571 《石油化学工业污染物排放标准》或 GB/T 31962 《污水排入城镇下水道水质标准》的要求后，方可进行排放。其中废水中全氟烷基羧酸的排放浓度可参照附录 B 的计算方法确定。

7.4 废水零排放

可通过膜工艺、冷冻结晶工艺、蒸汽机械再压缩工艺等将工业废水最终转化为工业氯化钠或工业芒硝，实现废水的零排放。

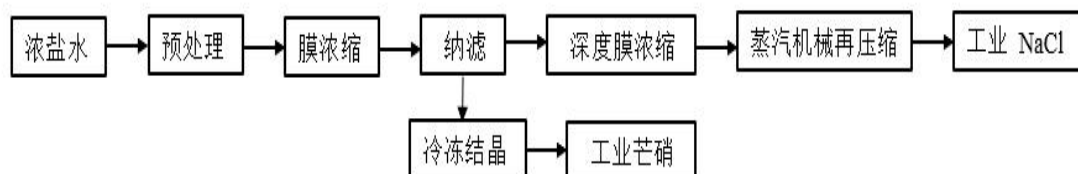


图 3 废水零排放工艺流程图

8 生产管控

8.1 企业应建立并实施生产辅料（含全氟烷基羧酸的）管理制度，明确管理职责，满足全氟烷基羧酸全生命周期的管理要求。

8.2 企业应建立全氟烷基羧酸的全过程台账，包括但不限于出入库台账、使用台账、回收台账、分析台账等，如实记录全氟烷基羧酸及其盐类入库、领用、使用量、回收量、废水排放量及全氟烷基羧酸含量的分析、核算全氟烷基羧酸的物料平衡台账，台账保存期限不少于3年。其他相关文件资料的保存应参照《企业文件材料归档范围和档案保管期限规定》执行。

8.3 企业应建立健全安全生产管理制度，完善生产设施，使用全氟烷基羧酸应保持密闭操作，减少无组织排放。工艺过程产生的含全氟烷基羧酸的废料（渣、液）应按要求进行储存、转移、输送和处置。盛装过全氟烷基羧酸物料的废包装容器应清洗干净并加盖密闭。

8.4 操作规程中应明确全氟烷基羧酸使用异常工况的处置程序，包括但不限于载有全氟烷基羧酸物料的设备及其管道在开停工（车）、检维修和清洗时的物料收集、密闭储存、处置，并对清洗过程废水收集并应排至废水收集处理系统。

8.5 应加强环保设施的管理，定期检查环保设施的运行情况，排除故障，保证环保设施正常运转。

8.6 企业应根据全氟烷基羧酸污染风险及周围环境，辨识可能发生的突发事件，编制突发环境事件应急预案，并定期演练，确保突发环保事件得到有效控制。

8.7 根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的全氟烷基羧酸废料，应当按照危险废物实施环境管理。

8.8 企业应当依法建立土壤污染隐患排查制度，保证持续有效防止全氟烷基羧酸有毒有害物质渗漏、流失、扬散，造成土壤污染。

8.9 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。

附录 A

(资料性)

废水水量的测定

A.1 废水水量

废水水量是指生产企业用水户排放的水量，不包括火电直流冷却水排放量和矿坑排水量。指企业提取的各种水经使用后，排放到企业生产经营活动环境范围以外的废水量。包括经本企业净化处理，达到环保排放标准的废水、未经过净化处理的废水和虽经净化处理但未达到环保排放标准的废水。

A.2 现有企业废水水量测定

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 91.1 的技术要求。

A.3 新建企业废水水量测定

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，可参考表 A.1。

A.4 废水水量计算

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：

$$Q = Q_i + Q_j \dots\dots\dots \text{公式（1）}$$

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，见表 1；

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_j ——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 A.1 典型氟聚合物生产企业单位产品废水产生量

氟聚合物产 品类型	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)	5-20	10	30-320	0.9-1.5	2-4

附录 B

(资料性)

全氟烷基羧酸排放浓度建议值

B.1 计算方法

本标准遵循技术可达、经济可行等原则，通过调研氟聚合物工业园区全氟烷基羧酸的排放浓度，采用自来水厂全氟烷基羧酸去除率与稀释倍数法相结合的方法，制定了全氟烷基羧酸的排放浓度建议值。

B.2 计算流程

排放浓度建议值的计算流程大体分为三步：(1) 计算环境水体中污染物浓度；(2) 计算污水处理厂排放浓度；(3) 结合生产行业现状，提出排放浓度建议值，具体步骤如下：

第一步：计算环境水体中全氟烷基羧酸污染物的浓度。现行国家及行业环境水体标准中均未对全氟烷基羧酸的浓度限值进行规定，因此，参考借鉴稀释倍数法方法思路，根据 GB 5749 《生活饮用水卫生标准》中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的浓度限值和自来水厂主流处理工艺对其的去除率（见表 B.1），反推计算其在河流、水库、湖泊等地表水环境水体中的浓度限值，可按照公式（2）计算：

$$c=a/(1-b) \dots\dots\dots \text{公式 (2)}$$

式中：

c ——环境水体中全氟烷基羧酸污染物的浓度（mg/L）；

a ——GB 5749 《生活饮用水卫生标准》中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的浓度限值（mg/L）；

b ——自来水厂主流处理工艺对全氟烷基羧酸污染物的去除率（%）。

其中 GB 5749 《生活饮用水卫生标准》附录 A 中规定全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的浓度限值分别为 0.00008 mg/L 和 0.00004 mg/L，即两种污染物的总浓度限值为 0.000120 mg/L，根据水厂处理工艺去除率试验等相关研究成果， b 按照常规工艺去除率 20%（最低）计算，经计算， c 取值为 0.00015 mg/L。

表 B.1 自来水厂不同处理工艺去除率

污染物	去除率（%）				
	常规工艺	常规+紫外 高级氧化工	常规+气 浮工艺	常规+臭 氧活性炭	短流程+超 滤膜工艺

		艺		工艺	
全氟烷基羧酸 (全氟辛酸、全 氟辛酸磺酸)	$\geq 20\%$	$\geq 50\%$	$\geq 40\%$	$\geq 60\%$	$\geq 40\%$

第二步：计算污水处理厂全氟烷基羧酸的排放浓度。按照 HJ 945.2 《国家水污染物排放标准制订技术导则》的相关规定，根据环境水体中污染物的浓度限值，采用稀释倍数法反推计算污水处理厂的污染物的排放浓度，其中稀释倍数取 20（稀释倍数一般不超过 20），计算公式为公式（3），经计算，d 取值为 0.003 mg/L。

$d=c \times 20$ 公式（3）

式中：

c ——环境水体中全氟烷基羧酸污染物的浓度（mg/L）；

d ——污水处理厂排放浓度（mg/L）。

第三步：提出全氟烷基羧酸排放浓度建议值。结合氟聚合物工业园区氟聚合物生产行业主流产品各生产工艺段、工业园区污水处理厂进出水实测调研浓度数据，综合考虑技术可达性和经济可行性，提出污水处理厂全氟烷基羧酸排放浓度建议值为 0.003 mg/L。