第 48 卷第 8 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 8
2020 年 8 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　August，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190773

含氟污泥的理化性质及其对水泥性能和环境安全性的影响

何廷树[1]，王敏豪[1]，达永琪[1]，冯　云[2]，李　榛[3]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 千阳海创环保科技有限责任公司，陕西 宝鸡 721100；
3. 西安尧柏环保科技工程有限公司，西安 710100)

摘　要：鉴于含氟污泥可能存在浸出毒性超标风险，因此其安全处置非常必要。本工作通过 X 射线荧光光谱仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、浸提试验及毒性浸出试验，研究了该种污泥的理化性质，以及水泥窑协同处置含氟污泥对水泥性能和环境安全性的影响。结果表明：污泥中氟含量(质量分数)为 15.3%，且有少量 Cr、Mn、Ni、Cu、Zn 等重金属离子，主要晶体为萤石及少量铜盐和闪锌矿，氟主要以氟化钙形式存在，在污泥中的含量约 30.0%；污泥中 F、Cr 的毒性浸出不超标，但 Ni、Cu、Zn 毒性浸出超标，故其属于重金属固体危废。水泥窑协同处置含氟污泥可促进 C_3S 生成，略微提高水泥抗压强度，但对水泥性能影响不大，掺 2.0%污泥的水泥在 28 d 养护后不会对环境产生二次危废风险。

关键词：含氟污泥；氟的赋存形式；水泥窑协同处置；环境安全性
中图分类号：TQ172.9　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1295–07
网络出版时间：2020–06–03



Physicochemical Performance of Fluorine-Containing Sludge and Its Effect on Cement Properties and Environmental Safety

HE Tingshu[1], *WANG Minhao*[1], *DA Yongqi*[1], *FENG Yun*[2], *LI Zhen*[3]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Qian Yang Conch Venture Environmental Technology Co. Ltd, Baoji 721100, Shaanxi, China;
3. Xi'an Yao Bai Environmental Technology Engineering Co. Ltd, Xi'an 710100, China)

Abstract: It is necessary to concern the safe utilization of the fluorine-containing sludge disposed in landfills due to its possible leaching toxicity. The effect of physicochemical performance of fluorine-containing sludge, used in cement kiln on the cement properties and environmental safety was investigated by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, immersion extraction and leaching toxicity tests. The results show that the fluorine content of fluorine-containing is 15.3% with a small amount of heavy metal ions (*e.g.* Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, *etc*.). Fluorite is the major mineral phase, and secondary mineral phases are sphalerite and nantokite. Fluorine in fluorine-containing sludge is mostly calcium fluoride, and its content (mass fraction) reaches approximately 30.0% in the sludge. In addition, the leaching toxicity of F and Cr is below the toxicity restriction. However, the leaching toxicity of Ni, Cu and Zn is above the toxicity restriction. Therefore, the fluorine-containing sludge is subordinate to a heavy metal solid hazardous waste. Also, the incorporation of fluorine-containing sludge assists the formation of alite, and improves slightly the compressive strength of cement mortars. Meanwhile, 2.0% (mass fraction) fluorine-containing sludge doped cement could not cause the secondary environment risk after curing age of 28 d.

Keywords: fluorine-containing sludge; fluorine occurrence form; cement kiln co-processing; environmental safety

在半导体、芯片及液晶显示屏等电子器件的制造过程中，会使用氢氟酸对电路板、硅片等组件进行蚀刻、清洗和减薄，在此过程中会产生大量氢氟酸废液，且废液中含有一定量的硅酸盐、铝酸盐微颗粒和铜、锌、镍等重金属离子[1]。氟会严重损害动植物的生长，危害人体健康，在我国发布的《国家危险危废名录》中，明确地把含氟废液，列为 HW32 无机氟化物危废。因此，电子工业产生的氢

收稿日期：2019–12–02。　修订日期：2020–01–07。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51674184)。
第一作者：何廷树(1965—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–12–02.　**Revised date:** 2020–01–07.
First author: HE Tingshu (1965–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: hetingshu@xauat.edu.cn

氟酸废液不能直接排放，必须经过无害化处理。目前，通常采用中和法处理氢氟酸废液，即向废水中加入石灰，使氟转化为氟化钙、重金属离子转化为氢氧化物等沉淀[2−3]，通过固液分离使含氟废水达到国家安全排放标准，并将氟离子和重金属离子转移形成电子含氟污泥。

含氟污泥中的氟是否完全转化为氟化钙，其中重金属离子是否超标，按照GB5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》，此类污泥是否属于氟超标的危险固体废弃物，或者是否属于重金属离子超标的危险固体废弃物，堆存、填埋处置是否存在环境安全风险等，目前尚未有人从含氟污泥中氟的赋存形式出发，就上述问题做系统研究。

水泥窑多用于处置生活垃圾、工业固体废物、各种污泥及工业危险废物等[4]，不但可减少环境负荷，而且可使固体废弃物得到资源化利用。在堆存、填埋、与生活污泥焚烧共融以及水泥窑协同处置等电子含氟污泥的处置方法中，水泥窑协同处置是最有效、最安全及最经济的方法：一方面，水泥窑煅烧温度高、时间长，能够有效地将污泥中的氟化物、重金属离子固化在水泥熟料中[5−7]；另一方面，含氟污泥中的氟主要以氟化钙的形式存在，氟化钙是水泥煅烧的有效矿化剂，在煅烧过程中加入适量氟化钙，有助于降低熟料烧成温度，加速硅酸三钙的生成，提高水泥熟料的质量[8−10]。因此，使用水泥窑，不但可以使含氟污泥得到安全、有效处置，避免环境污染，而且可以替代萤石作为水泥矿化剂，使该种污泥得到高附加值资源化利用。但是，有关水泥窑协同处置含氟污泥对水泥性能的影响，以及所生产水泥在其全生命周期中是否存在二次环境安全风险等问题，目前鲜有研究报道。

本研究较为详细地研究了含氟污泥的理化性质，特别是氟的赋存形式，以及水泥窑协同处置含氟污泥对熟料矿物构成和水泥性能的影响。同时，依据 GB5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》规定的方法，研究分析了含氟污泥原料、水泥窑协同处置该污泥所生产水泥的水化产物的毒性浸出特性，以此为基础对该种污泥原料的环境危险性以及所生产水泥在使用过程中是否存在二次环境危险性进行了评价。

1 实验

1.1 原料

含氟污泥来源于尧柏环保科技工程有限公司；含氟水泥熟料 FCC 和未含氟水泥熟料 BCC 均来源于水泥制造企业的同一条回转窑生产线，生料粉配方和熟料生产工艺参数完全一样，FCC 仅是在生料带上掺入占生料质量 2.0%的含氟污泥烧制而成，经乙醇-乙二醇法测定 BCC 的 f-CaO 含量(质量分数)为 1.47%，FCC 的 f-CaO 含量为 0.36%，均合格(均小于 1.50%)。

自制硅酸盐水泥：分别使用 FCC 和 BCC 两种熟料，添加占水泥质量 5.0%的天然二水石膏，使用实验室球磨机进行粉磨，控制比表面积为(370±5) m^2/kg，分别制得含氟硅酸盐水泥 FC 和未含氟硅酸盐水泥 BC。

其他原料：ISO 标准砂；乙醇、乙二醇、硝酸、氢氧化钠、氯化镁、氯化钾以及氯化钙等试剂，均为分析纯；去离子水，用于浸出毒性和浸提试验；自来水，用于水泥性能测试试验。

1.2 测试分析

1.2.1 含水率、密度与粒度 称取原状 50.00 g 的含氟污泥 105 ℃烘干至恒重，测得其含水率。在比重瓶中，以煤油排出的体积测定含氟污泥的密度。采用 LS230 型激光粒度分析仪测得含氟污泥的粒度大小和粒径分布。

1.2.2 化学与物相组成及微观形貌 采用 S4 PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析含氟污泥的化学组成；采用 D/MAX2200 型 X 射线衍射仪(XRD)分析含氟污泥及水泥熟料的矿物组成；采用 Quanta2000 型扫描电镜(SEM)分析含氟污泥的微观形貌。

1.2.3 浸出毒性 根据 HJ557—2010《固体废弃物浸出毒性浸出方法-水平振荡法》、HJ/T300—2007《固体废弃物浸出毒性浸出方法-醋酸缓冲溶液法》以及 HJ/T299—2007《固体废弃物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》规定的方法，以 50.00 g 的试样，按液固比为 10:1 计算所需浸提剂的体积，对含氟污泥和水泥水化产物(水泥净浆硬化体)中氟离子的浸出特性进行分析；采用 HB.65-pF-1 型氟离子选择电极测定浸出液中氟离子浓度；采用 OPTIMA 8000DV 型电感耦合等离子发射光谱(ICP-MS)测定浸出液中重金属离子浓度。

1.2.4 含氟污泥中氟的赋存形式 采用顺序浸

提法[11−13]和间断浸提法[14−16]研究含氟污泥中氟的赋存形式。顺序浸提法中氟的赋存形式按水溶态氟、可交换态氟、铁锰结合态氟、有机束缚态氟逐级提取[12]。间断浸提法中含氟污泥中氟的赋存形式通过使用不同浸提溶剂分步测定分析，可分为水溶性氟、酸浸提态氟、碱浸提态氟以及盐浸提态氟[16]。

(1) 顺序浸提法

将原状含氟污泥在 45 ℃烘干 5 d 至恒重，研磨至通过 0.08 mm 方孔筛。称取 10.00 g 试样置于 150 mL 的烧杯中，倒入浸提剂，在 DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌机中搅拌，转速为 900 r/min。按表 1 所列步骤操作，液固比为 5:1，当每一级形态浸提完毕后，用称重法求出残留液体积，并在下级计算结果时扣除上级残留液带入的氟量，将上一级污泥烘干后进入下一级的浸提。将各级溶液经离心机离心后提取浸提液，定容至 100.0 mL 测定氟离子浓度，并换算成氟含量(操作见表 1)。氟总量测定采用 HJ999—2018《固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法》标准测定。

(2) 间断浸提法

称取 10.00 g 试样置于 150 mL 烧杯中，倒入 50.0 mL 浸提剂，用磁力搅拌机搅拌 20 min，900 r/min，静置 100 min。过滤，提取浸提液，采用 10 g/L NaOH 和 1+5(V+V)体积比 HNO_3 调至 pH=5.6~5.8，加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)，定容至 100.0 mL 测定氟离子浓度，并换算成氟含量，具体按表 2 操作。

表 1　顺序浸提法测含氟污泥中氟的赋存形式

Table 1　Determined occurrence of fluorine by sequential immersion-extraction process

Occurrence form	Immersion extraction solution	Operating	Existing form
Ws–F	70 ℃ sub-boiling water	Stirring for 0.5 h	Free fluoride ion in water[11−12]
Ex–F	1 mol/L $MgCl_2$ (pH=7.0)	25 ℃, stirring for 1 h	Exchange adsorption on sediment[11−12]
Fe/Mn–F	0.04 mol/L $NH_2OH{\cdot}HCl$ dissolved in 20% acetic acid solution	60 ℃, stirring for 1 h	Adsorption or co-precipitation of fluorine with Fe/Mn oxide[12]
Or–F	After treatment with 0.02 mol/L HNO_3+30% H_2O_2, added 3.2 mol/L CH_3COONH_4	25 ℃, stirring for 0.5 h	Entering or wrapping on organic particles[11−12]
Res–F	Residual fluorine is the difference between the total fluorine and the sum of other forms of fluorine	-	Inside the mineral particles[11−12]

表 2　间断浸提法测含氟污泥中氟的赋存形式

Table 2　Determined occurrence of fluorine by separated immersion-extraction process

Occurrence form	Immersion extraction solution	Existing form
Ws–F	Deionized water	Soluble fluoride (*e.g.* NaF, KF, etc.), F^- adsorption on the surface of mineral particles[16]
Alkali–F	0.10 mol/L NaOH	Clay minerals-OH^-+F^-↔ Clay minerals-F^-+OH^-，Organic or inorganic colloidal adsorption F^-[16]
Ac–F	1.00 mol/L HNO_3	Under acid pickling, insoluble fluorides such as CaF_2 and MgF_2 are dissolved in the solution[16]
Weak Ac–F	0.10 mol/L HNO_3	Insoluble fluorides such as CaF_2 are slightly soluble in weakly acidic solutions[16]
Salt–F	0.10 mol/L KCl	Partial dissolution of insoluble fluorides such as CaF_2 under the effect of non-identical ions[16]
Weak Salt–F	0.01 mol/L $CaCl_2$	Partial dissolution of insoluble fluorides such as CaF_2 under the same ion effect[16]

2　结果与讨论

2.1　含氟污泥的理化性质

2.1.1　含氟污泥的物理性质　　表 3 为含氟污泥的含水率、细度、表观密度、密度、有机质含量以及颜色等物理性能。图 1 为含氟污泥粒径分布。

由图 1 可见，含氟污泥的粒径主要分布在 2.2~8.6 μm 之间，在 50.0～146.0 μm 之间仍有明显

表 3　含氟污泥的物理性质

Table 3　Physical properties of fluorine-containing sludge

Moisture content/%	Fineness/ ($m^2{\cdot}kg^{-1}$)	Apparent density/ ($g{\cdot}cm^{-3}$)	Density/ ($g{\cdot}cm^{-3}$)	w(organic matter)/%	Color
58.10%	405	2.15	2.34	10.47	Gray-black

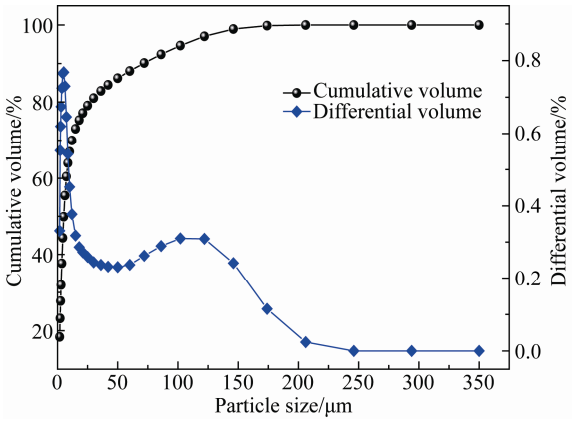


图 1　含氟污泥的粒度分布

Fig. 1　Particle size distribution of fluorine-containing sludge

的分布峰，含氟污泥的平均粒径约为 5.22 μm。

2.1.2 含氟污泥的化学性质 表 4 和表 5 分别为含氟污泥的化学组成和重金属含量。

由表 4 和表 5 数据可见，含氟污泥主要由 Ca、F、P、Si、Al、O 以及少量 Mg、Fe、S 等元素组成，氟含量高达 15.32%，Cl、K、Na 含量极少；污泥中的重金属元素 Cr、Mn、Ni、Cu、Zn 含量较大，分别为 22.99×10^{-6}、31.44×10^{-6}、133.90×10^{-6}、181.01×10^{-6}、130.71×10^{-6}。因此，电子含氟污泥可能存在着氟离子和重金属离子浸出毒性超标的潜在危险。

表 4 含氟污泥的化学组成

Table 4 Chemical composition of fluorine-containing sludge *w*/%

F	Cl	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	P_2O_5	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	L.O.I.
15.32	0.21	9.15	6.03	34.58	2.23	9.58	2.43	1.23	0.08	0.39	15.82

w is mass fraction.

表 5 含氟污泥的重金属含量

Table 5 Heavy metal content of fluorine-containing sludge $w\times10^6$

Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sn	Sb	Pb	Zn
1.23	5.66	22.99	31.44	0.94	133.90	181.01	130.71	9.06	6.54	3.11	2.34	7.77	130.71

使用 XRD 分析了电子含氟污泥的物相构成，结果如图 2 所示。

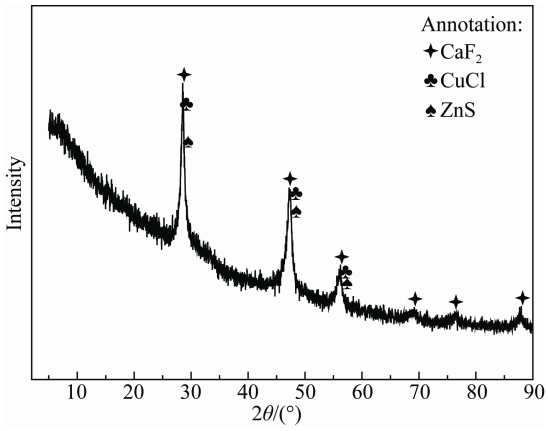


图 2 含氟污泥的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of fluorine-containing sludge

由图 2 可见，含氟污泥的主要晶体矿物为萤石(CaF_2，PDF-2 no.89-1691)，以及少量铜盐相(CuCl，PDF-2 no.82-2114)和闪锌矿(ZnS，PDF-2 no.65-1691)，铜盐相和闪锌矿的衍射峰在萤石峰附近，9.58%P_2O_5 可能是由于污泥沉淀过程中含磷络合剂而引入，硅酸盐和铝酸盐主要以非晶相存在。

使用 SEM 对含氟污泥的微观形貌进行了分析，结果如图 3 所示。由图 3 可见，含氟污泥的微观形貌为颗粒团聚状，晶体形貌并不明显，这说明除萤石和少量铜盐及闪锌矿晶体外，还有大量非晶质矿物，并且由表 3 可知其有机物含量较高，晶体矿物表面可能附着有机物，从而导致晶体矿物的晶体形貌不明显[17]。

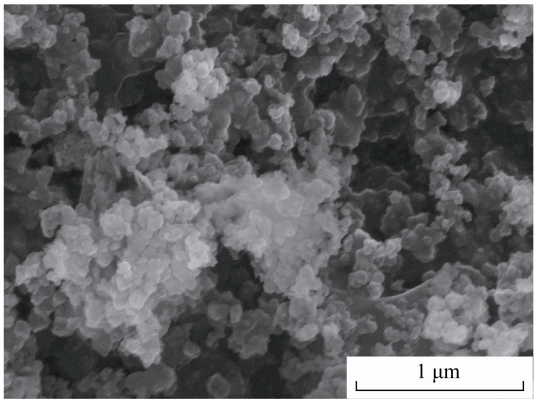


图 3 含氟污泥 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of fluorine-containing sludge

2.1.3 含氟污泥中氟的赋存形式 顺序浸提法和间断浸提法所测含氟污泥中氟的赋存形式如表 6 和表 7 所示。

表 6 顺序浸提法测氟的赋存形式

Table 6 Determined occurrence of fluorine by sequential immersion-extraction process

Occurrence form	Content of fluorine/(μg·g^{-1})	Mass fraction of fluorine/%
Ws–F	316.23	0.21
Ex–F	110.58	0.07
Fe/Mn–F	112.04	0.07
Or–F	213.28	0.14
Res–F	153 047.87	99.51
T–F	153 800.00	100.00

表 7　间断浸提法测氟的赋存形式

Table 7　Occurrence of fluorine by separated immersion-extraction process

Occurrence form	Content of fluorine/(μg·g^{-1})	Mass fraction of fluorine/%
Ws–F	302.34	0.20
Alkali–F	2341.56	1.52
Ac–F	4052.75	2.64
Weak Ac–F	110.13	0.07
Salt–F	103.06	0.07
Weak Salt–F	100.88	0.07
Res–F	146 789.26	95.44
T–F	153 800.00	100.00

由表 6 和表 7 可见，顺序浸提法所测水溶态氟的含量为 316.23 μg/g，占氟总含量的 0.21%，交换态、铁锰结合态及有机结合态的氟含量也极小，残渣中氟的占比达 99.51%；而间断浸提法，在使用 0.1 mol/L NaOH 与 1.0 mol/L HNO_3 浸提剂的条件下，所测可溶性氟的含量相对较高，也仅 2 341.56 μg/g 和 4 052.75 μg/g，分别占污泥中氟总量为 1.52%和 2.64%，其他浸提液条件下所测可溶性氟含量极低，残渣中氟的占比为 95.44%。由此可见，使用 2 种浸提方法所测的可溶性氟占污泥中总氟的比例都较低，说明氟主要以难溶盐的形式赋存于污泥中。结合 XRF 和 XRD 的分析结果，可推测电子含氟污泥中氟主要以萤石 CaF_2 存在，CaF_2 在污泥中的含量约为 30%。

2.1.4　含氟污泥的浸出毒性　　表 8 为电子含氟污泥的毒性浸出特性。

表 8　含氟污泥毒性浸出

Table 8　Toxic leaching of fluorine-containing sludge

$w\times10^6$

Toxic leaching environment	F	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
Deionized water	10.12	1.75	1.23	16.13	88.19	83.23
Acetate buffer solution	25.03	2.72	2.67	19.96	101.18	103.43
Sulfuric and nitric acid solution	30.15	4.32	3.72	27.15	119.32	132.16
Standard leaching limit	100.00	15.00		5.00	100.00	100.00

由表 8 可见，通过模拟地表水环境、填埋场渗滤液环境及酸性降水环境，含氟污泥中 F、Cr 浸出浓度均远低于国家标准 GB5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》中的危险废物浸出限值 100×10^{-6}、15×10^{-6}，说明含氟污泥不属于 F、Cr 离子浸出超标的危险固体废弃物；毒性鉴别标准未明确 Mn 的浸出限值，但电子含氟污泥中 Mn 的浸出浓度很小，仅为 3.72×10^{-6}；但是，污泥中 Ni 无论在何种浸出环境下，浸出浓度均远大于标准浸出限值 5×10^{-6}，而 Cu、Zn 在酸性环境下的浸出浓度均大于标准浸出限值 100×10^{-6}。因此，含氟污泥属于重金属离子浸出超标的固体危险废弃物。

2.2　含氟污泥对水泥性能及环境安全性的影响

由前述研究可知，含氟污泥中氟化钙含量达 30%，使用水泥窑协同处置该种污泥，其中氟化钙还可起到矿化剂促进熟料煅烧的作用。基于大量实验室探索性试验结果，在水泥厂的同一条生产线上，试验研究了掺入 2.0%含氟污泥对熟料物相构成及水泥性能的影响，并对添加含氟污泥生产的水泥的环境安全性进行了分析评价。

2.2.1　含氟污泥对水泥熟料矿物相的影响　　图 4 和图 5 分别为掺含氟污泥煅烧的熟料 FCC 和不掺含氟污泥煅烧的熟料 BCC 的 XRD 谱。

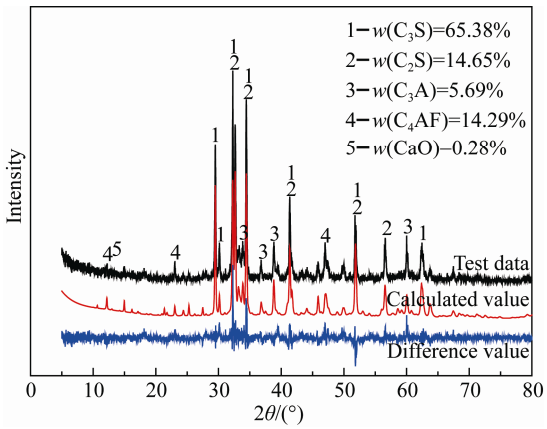


图 4　掺含氟污泥熟料矿物相定量分析

Fig. 4　Quantitative analysis of mineral phase of clinker doped with fluorine-containing sludge

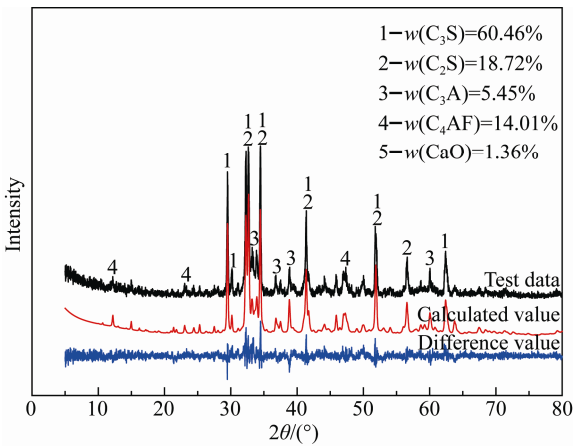


图 5　不掺含氟污泥熟料矿物相定量分析

Fig. 5　Quantitative analysis of mineral phase of clinker doped without fluorine-containing sludge

由图 4 和图 5 可见，2 种熟料的 XRD 谱形状基本相同，说明添加少量含氟污泥对水泥熟料基本物相影响不大，并无新相产生。但 FCC 中 C_3S 含量(65.38%)高于 BCC 中 C_3S 含量(60.46%)，FCC 中 C_2S 含量(14.65%)低于 BCC 中 C_2S 含量(18.72%)，铝相与铁相含量相差不大。结合乙醇乙二醇法测定 f-CaO 的结果，该拟合数据较为合理。上述结果表明：含氟污泥掺入生料中有利于改善熟料煅烧，并促进 C_3S 的生成。

2.2.2 含氟污泥对水泥凝结时间、标准稠度需水量以及力学性能的影响 BC 与 FC 的凝结时间、标准稠度需水量及力学性能，如表 9 所示。

表 9 掺与不掺含氟污泥水泥的凝结时间、标准稠度需水量及力学性能

Table 9 Setting time, water consumption standard (w_w) and mechanical properties of BC and FC

Cement	Setting time/min		w_w/%	Flexural strength/MPa				Compressive strength/MPa			
	Initial	Final		3 d	7 d	28 d	56 d	3 d	7 d	28 d	56 d
BC	166	204	24.3	6.3	8.4	9.0	9.4	28.0	36.0	53.2	59.2
FC	160	195	25.4	7.1	9.1	9.9	10.2	31.6	39.7	58.3	68.3

由表 9 可见，FC 的初、终凝结时间分别比 BC 缩短了 6、9 min，FC 的标准稠度需水量比 BC 的增大了 1.1%。FC 的 3、28、56 d 胶砂抗折强度相比 BC 分别增加了 0.8、0.9、0.8 MPa。FC 的 3、28、56 d 胶砂抗压强度比 BC 分别增加了 12.5%、9.6%、15.4%，可见 FC 的力学性能略优于 BC。含氟污泥中的 CaF_2 可降低熟料煅烧液相出现温度，有助于 C_2S 与 CaO 的结合，生成 C_3S[8–10]。随着熟料中 C_3S 含量的增多，水泥净浆的凝结时间略有缩短，胶砂强度有所提高。

2.2.3 含氟污泥对环境安全性的影响 以水灰比为 0.5 的水泥净浆，标准养护 3、28 d，取得破碎试样，模拟不同的浸出环境，得出水泥水化产物浸出结果，结果如表 10 所示。

表 10 掺含氟污泥水泥净浆硬化体浸出毒性

Table 10 Toxic leaching of FC paste hardened body $w\times10^6$

Toxic leaching environment	F		Cr		Mn		Ni		Cu		Zn	
	3 d	28 d	3 d	28 d	3 d	28 d	3 d	28 d	3 d	28 d	3 d	28 d
Deionized water	0.04	0.01										
Acetate buffer solution	0.35	0.18					0.04	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02
Sulfuric and nitric acid solution	0.52	0.38					0.05	0.03	0.04	0.01	0.02	0.01

由表 10 可见，Cr、Mn 离子在浸出环境中均未检测出其浸出浓度，F、Ni、Cu 及 Zn 离子在不同浸出环境中均有浸出，但其浸出浓度远小于浸出毒性限值。这可能是由于水泥水化产物对这些离子的包裹和固化作用[18]，且随着水化时间增长作用越明显。

3 结论

1) 含氟污泥呈灰黑色，表观密度和密度分别为 2.15 g/cm^3 和 2.34 g/cm^3；其化学成分主要有氧化钙、硅酸盐、铝酸盐、氟以及少量 Cr、Mn、Ni、Cu、Zn 等重金属离子，且含有一定量的有机物。污泥的主要晶体物相为萤石及少量铜盐和闪锌矿，其微观形貌呈颗粒团聚状，晶体特征不明显；氟主要以难溶性氟化钙形式存在，污泥中氟化钙含量约 30%，难溶态氟占总氟 95%以上。污泥中氟的毒性浸出不超标，但 Ni、Cu、Zn 毒性浸出超标，故含氟污泥属于重金属危险固体废弃物。

2) 水泥窑协同处置 2.0%的电子含氟污泥，对熟料煅烧和水泥性能影响不大，但可促进 C_3S 生成，提高水泥抗压强度。

3) 水泥净浆硬化体中 F、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn 等离子毒性浸出远小于浸出限值。因此，在 28 d 养护后水泥窑协同处置掺 2.0%含氟污泥的水泥不会对环境产生二次危废风险。

参考文献:

[1] HUANG H, LIU J, ZHANG P, et al. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. Chem Eng J, 2017, 307: 696–706.

[2] TANTAWY M A. Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge[J]. Mater Res Bull, 2015, 61: 415–421.

[3] DROUICHE N, GHAFFOUR N, LOUNICI H, et al. Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride—sludge characteristics—operating cost[J]. Desalination, 2008, 223(1–3): 134–142.

[4] 王昕, 刘晨, 颜碧兰, 等. 国内外水泥窑协同处置城市固体废弃物现状与应用[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8): 1989–1995.
WANG Xin, LIU Chen, YAN Bilan, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(8): 1989–1995.

[5] LIN Y, ZHOU S, LI F, et al. Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement[J]. J Hazard Mater, 2012, 213/214:457–465.

[6] HUANG Y, LI H, JIANG Z, et al. Migration and transformation of sulfur in the municipal sewage sludge during disposal in cement kiln[J]. Waste Manage, 2018, 77: 537–544.

[7] PAN J R, HUANG C, KUO J J, et al. Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for portland cement[J]. Waste Manage, 2008, 28(7): 1113–1118.

[8] KOLOVOS K, LOUTSI P, TSIVILIS S, et al. The effect of foreign ions on the reactivity of the $CaO–SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3$ system: Part I. Anions[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(3): 425–429.

[9] AKIN I. Effect of CaF_2 and MgO on sintering of cement clinker[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(11): 1847–1850.

[10] LUDWIG H M, ZHANG W. Research review of cement clinker chemistry[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 24–37.

[11] 袁霄梅, 熊飞, 李光, 等. 赤泥中氟的赋存状态[J]. 中国环境监测, 2008, 24(4): 46–49.
YUAN Xiaomei, XIONG Fei, LI Guang, et al. Envir Monit China (in Chinese), 2008, 24(4): 46–49.

[12] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 等. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 104–108.
WU Weihong, XIE Zhengmiao, XU Jianming, et al. Environ Sci (in Chinese), 2002, 23(2): 104–108.

[13] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 728–734.
WANG Yaping, HUANG Yi, WANG Suming, et al. Geol Bull Chin (in Chinese). 2005, 24(8): 728–734.

[14] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M, et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace elements[J]. Environ Technol, 1979, 15(1): 844–851.

[15] LESSING R. Fluorine in coal[J]. Nature, 1934, 134(3392): 699–700.

[16] 齐庆杰. 煤中氟赋存形态、燃烧转化与污染控制的基础和试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
QI Qingjie. The mechanism and experimental studies on occurrence characteristic, combustion transfer and pollution control technology of fluorine in coal (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2002.

[17] NAAMANE S, RAIS Z, TALEB M, et al. The effectiveness of the incineration of sewage sludge on the evolution of physicochemical and mechanical properties of Portland cement[J]. Conster Build Mater, 2016, 112: 783–789.

[18] 王登权, 何伟, 王强, 等. 重金属在水泥基材料中的固化和浸出研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 71–81.
WANG Dengquan, HE Wei, WANG Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 71–81.