

# 不锈钢污泥 管理及资源化利用

秦 淼

中国光大绿色环保有限公司



# 目录

CONTENTS

1 企业简介

2 不锈钢污泥来源及危害

3 不锈钢污泥处置现状

4 不锈钢污泥资源化利用思路

5 管理与应用案例



1 企业简介




---



# 企业简介

光大集团是中央管理的国有企业，于1983年在香港创办，中国光大国际有限公司为光大集团骨干企业，1993年在香港创立并在香港主板上市(257.HK)。光大国际于2003年开始进入环保业务领域，之后专注环保事业，历经十多年的发展，公司现已成为**中国最大环境企业、亚洲环保领军企业、全球最大垃圾发电投资运营商、世界知名环境集团**。光大国际下辖两家上市企业:新加坡及香港上市之光大水务(U9E.SG及1857.HK)以及香港上市之光大绿色环保(1257.HK)。2019年，光大国际收入逾**370亿**港币，总资产约**1,200亿**港币。目前，员工总数约14,000人。

## 三重身份

-  国有企业
-  上市公司
-  外资企业






## 全产业链

- |                                                                                      |                                                                                      |                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  投资 |  建设 |  运营 |
|  管理 |  设计 |  研发 |
|                                                                                      |  制造 |                                                                                       |

## 三位一体格局

-  环境
-  资源
-  能源

## 率先

-  率先在国内推动采用欧盟2000排放标准
-  率先推行排放数据与项目当地环保部门在线联网
-  率先对外披露所有运营垃圾发电项目小时均值排放指标
-  率先实行公众开放活动，自愿主动接受公众及社会监督
-  率先以公司整体名义向公众开放

情系生态环境  
筑梦美丽中国



恒生可持续发展企业  
指数系列 2019-2020成份股



ROBECOSAM  
Sustainability Award  
Bronze Class 2018



中国生态文明奖

先进集体

中华人民共和国生态环境部  
二〇一九年六月



FTSE4Good



Double Diamond Member  
雙鑽石會員2020/21

MEMBER OF  
Dow Jones  
Sustainability Indices  
In Collaboration with RobecoSAM

“创造更好投资价值，  
承担更多社会责任”

# 业务领域及范围

项目分布全国**23个省(市)自治区**、**190多个地区**；  
共落实**逾400个**项目、累计总投资**超过1,200亿元人民币**

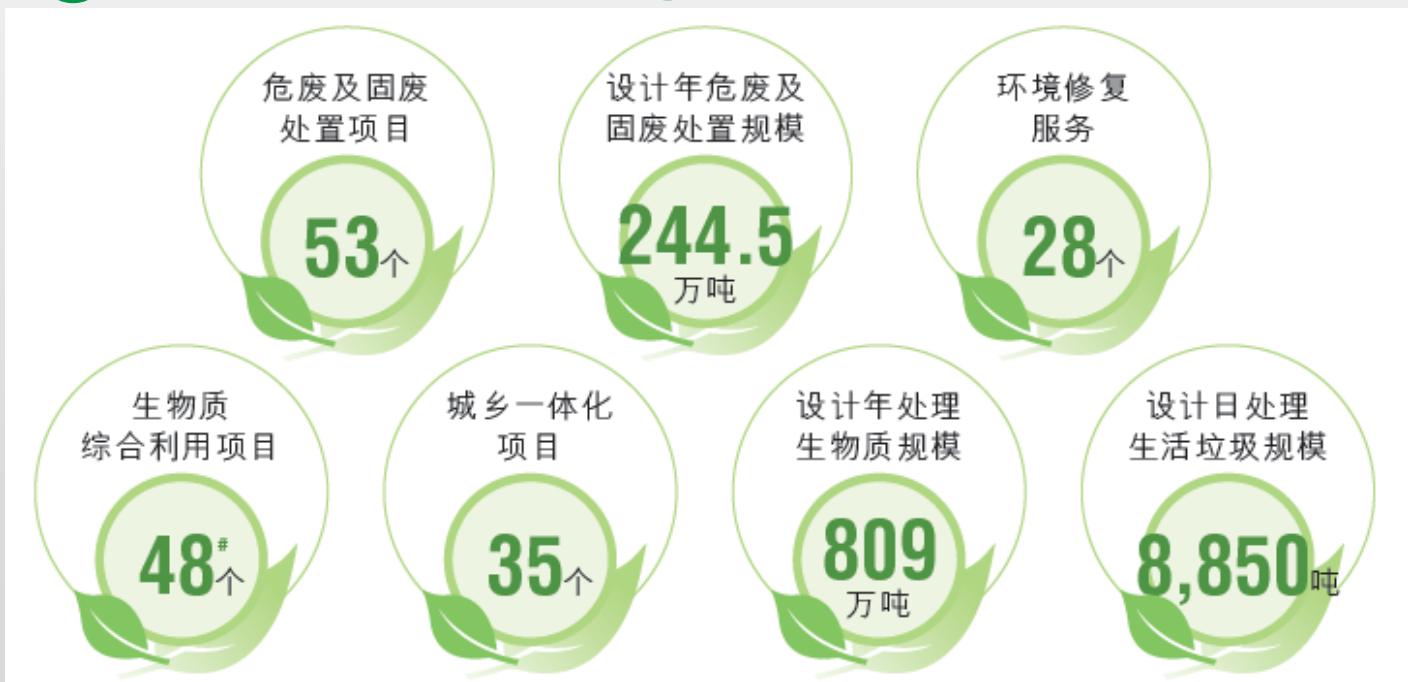
海外业务布局德国、波兰和越南市场



## 中国一流生物质综合利用与危废处置投资运营商

中国光大绿色环保有限公司(「光大绿色环保」)是光大国际控股的香港主板上市公司(股份代号:1257.HK),专注于生物质综合利用、危废及固废处置、环境修复等业务,投资项目**111个**,总投资**逾290亿元人民币**;累计承接环境修复服务**28个**,合同金额**约8.67亿元人民币**。

- 1 经得起看 (花园式工)
- 2 经得起闻 (全空间无异味)
- 3 经得起听 (全过程无噪音)
- 4 经得起测 (科学检测严格达标)



1

生物质直燃发电  
生物质热电联产  
城乡一体化  
生物质综合利用

危废/固废焚烧  
危废/固废填埋  
物化  
综合利用

2



3

工业污染场地修复  
填埋场防渗及生态修复  
污染农田修复  
矿山生态修复  
环保管家服务



2

## 不锈钢污泥来源及危害



# 不锈钢污泥产生量

中国是世界上最大的不锈钢生产、加工及消费国，2019中国不锈钢粗钢产量约占世界的53%，其中约90%在国内加工成产品，10%出口。

我国不锈钢生产及加工主要集中在东南沿海一带。

不锈钢按成份分为Cr系（400系列）、Cr - Ni系（300系列）、Cr - Mn - Ni（200系列）及析出硬化系（600系列）。其中Cr - Ni系需求量最大，约占不锈钢产量的50%。

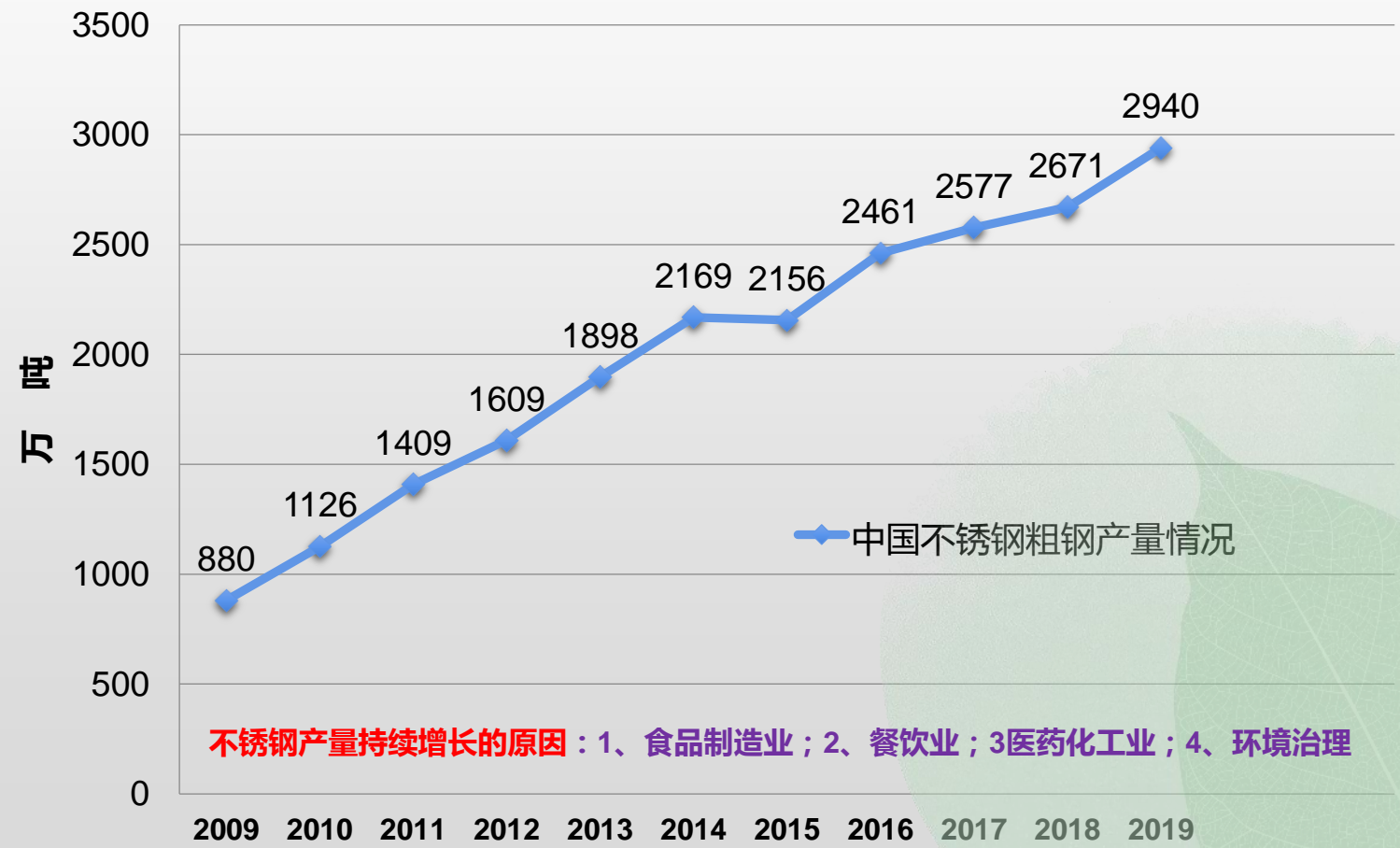
每酸洗1吨不锈钢将产生1-3 m<sup>3</sup>酸洗废水。

不锈钢酸洗产生的污泥量约为不锈钢产量的3%-5%

折算下来，我国2019年不锈钢污泥产生量约80-130万吨。



## 中国不锈钢粗钢产量情况





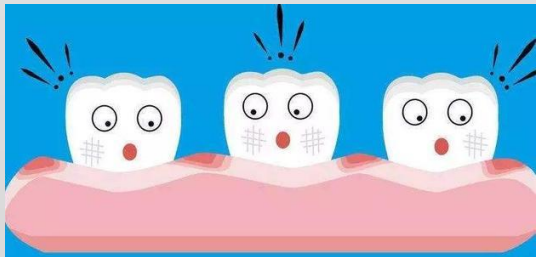
# 不锈钢污泥的危害

在不锈钢生产加工过程中，为了提高产品的抗腐蚀性和表面质量，需要用氢氟酸和硝酸的混合酸对产品进行表面清洗，由此产生含废酸的酸洗废水。废酸废水中和沉淀后，产生酸洗污泥。酸洗污泥被列为HW17类危险废弃物。



不锈钢酸洗污泥的铬主要以 $Cr^{3+}$ 的形式存在， $Cr^{3+}$ 会在一定条件下氧化成 $Cr^{6+}$ ，无论是 $Cr^{3+}$ 还是 $Cr^{6+}$ ，对人体均有毒性， $Cr^{6+}$ 具有较强毒性，可致癌。

不锈钢污泥中含有Ni，Ni过量会引起中毒，尤其是在哺乳动物的生育过程中产生毒害，可能导致生育能力降低及畸形儿的出现，某些镍化合物具有潜在致癌性。



不锈钢污泥中含有大量氟化钙，长期饮用含氟量高于1-1.5 mg / L的饮用水，则易患斑齿病，当水中含氟量高于4 mg / L时会造成氟骨病。

3

## 不锈钢污泥处置现状



# 不锈钢污泥成分特点

## (1) 污泥含水量

新鲜污泥的含水量为60%左右，包括50%自由水和10%结晶水。将污泥焙烧时，加热到140℃自由水迅速挥发，加热至500℃时，污泥中的结晶水全部离解挥发。

## (2) 形状及pH值

pH值：8-10，新鲜污泥粘度很高，成团块状，当含水率到30%以下，变为松散的小颗粒，当自由水全部脱除后，变为粉末状，具有很好的流动性。

## (3) 熔点

不锈钢酸洗污泥的熔化温度约为1349℃，镍铁合金的熔化温度约1450℃，当大于1500℃，大量铬被还原进入镍铁合金的共熔体形成铬镍铁合金，这是因为酸洗污泥中含有较多的CaF<sub>2</sub>，使酸洗污泥的熔点大大降低。

## (4) 稳定性

不锈钢污泥如不经过处理暴露在空气中，在紫外线照射下，将会有部分三价铬氧化成六价铬。

## (5) 硅钙含量

不锈钢污泥硅含量很低，钙含量很高，如用火法处理，需添加较大比例的二氧化硅物料。

典型不锈钢酸洗污泥主要化学成分 %

试样	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaF <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	MoO <sub>3</sub>
1	11.5	3.0	25.8	7.3	47.5	3.0	1.8	0.7	-	0.3
2	6.0	3.4	28.0	11.0	51.0	0.5	1.9	0.5	-	0.3
3	7.1	3.1	31.0	5.5	34.0	11.4	2.49	0.73		0.61
4	5.07	3.18	17.5	7.95	42.7	8.50	1.15	0.92	0.45	0.24

数据来源：房金乐,杨文涛.不锈钢酸洗污泥的处理现状及展望[J].中国资源综合利用,2014,(11).

不锈钢污泥中镍的品位高于红土镍矿

在高温还原气氛下，很容易形成镍铁或铬镍铁合金晶粒

氟和硫的含量较高，尤其是氟超过10%，高温处理时会存在腐蚀问题

# 不锈钢污泥处置方式

处置分类	无害化 2500-3500元		资源化 1200-2000元			
	稳定化后填埋	烧制陶粒	生产水泥	烧制矿粉	湿法回收金属	火法回收金属
处置方式	稳定化后填埋	烧制陶粒	生产水泥	烧制矿粉	湿法回收金属	火法回收金属
工艺路线	通过螯合剂或者固化剂将污泥处置后满足危废填埋标准填埋	将污泥和硅系、铝系原料按照比例混合烧结形成陶粒	将污泥干燥后配入生料生产水泥	将污泥、炭精粉、石英砂按比例制团在1350°C烧结成颗粒后磨粉，经磁选分离成含镍铁精矿粉和尾渣	利用氨浸酸浸和多种沉淀技术综合处理污泥的方法，使得铬、铁、镍等金属能有效提取回收	将污泥、炭精粉、石英砂按比例制团烧结后进入熔融炉进行高温还原熔炼，产出镍铁合金及玻璃体尾渣
优点	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、简单快捷</li> <li>2、能耗最低</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、陶粒的用途很广泛，有一定的经济价值，可降低污泥的处置成本</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、简单快捷，</li> <li>2、减量化效果好，</li> <li>3、有较好经济价值</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、镍铁精矿粉可作为冶炼不锈钢原料，具有一定经济效益</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、金属回收率高，可达98%</li> <li>2、废气排放少</li> <li>3、能耗少</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、金属回收率高，</li> <li>2、尾渣可作为建材或产品</li> <li>3、处置效率高</li> <li>4、可持续性好</li> </ul>
缺点	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、占用土地</li> <li>2、成本最高</li> <li>3、可持续性差</li> <li>4、浪费金属资源</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、陶粒主要是硅铝系成分，钙的比例低，掺入的量不大；</li> <li>2、非熔融状态下，陶粒很难达到玻璃化产物要求</li> <li>3、浪费金属资源</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、污泥中氟化钙含量过高，</li> <li>2、水泥窑对六价铬的解毒效果差，</li> <li>3、浪费金属资源</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、非熔融状态下，尾渣很难达到玻璃化产物要求，因此尾渣的出路是个问题</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、处置效率不如火法</li> <li>2、可产生大量废水</li> <li>3、尾渣仍是危废</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、能耗高</li> <li>2、废气排放量较高</li> </ul>

# 不锈钢污泥资源化处理政策背景

## 不锈钢污泥资源化处理相关政策法规情况

<p>《中华人民共和国环境保护法》 1989/2014</p>	<p>第一章总则，第四条 保护环境是国家的基本国策。 国家采取有利于节约和循环利用资源、保护和改善环境、促进人与自然和谐的经济、技术政策和措施，使经济社会发展与环境保护相协调。 第四章 防治污染和其他公害，第四十条 国家促进清洁生产和资源循环利用。企业应当优先使用清洁能源，采用资源利用率高、污染物排放量少的工艺、设备以及废弃物综合利用技术和污染物无害化处理技术，减少污染物的产生。</p>
<p>《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》 1995年/2004/2013/2015/2016/2020 历经三次修正+二次修订</p>	<p>第四条 固体废物污染环境防治坚持减量化、资源化和无害化的原则。 第九十四条 国家鼓励和支持科研单位、固体废物产生单位、固体废物利用单位、固体废物处置单位等联合攻关，研究开发固体废物综合利用、集中处置等的新技术，推动固体废物污染环境防治技术进步。 第一百条 国家鼓励单位和个人购买、使用综合利用产品和可重复使用产品。</p>
<p>《国家危险废物名录》 1998年/2008/2016/2019征求意见稿</p>	<p>“危险废物等离子体、高温熔融等处置过程产生的非玻璃态物质和飞灰属于危险废物（废物代码：772-004-18）” 没有把熔融产生玻璃态物质定为危废，但也没有明确不是危废，所以需要鉴别</p>
<p>GB5085《危险废物鉴别标准》 1996/2007/2019</p>	<p>通则第6.2 “具有毒性危险特性的危险废物利用过程产生的固体废物，经鉴别不再具有危险特性的，不属于危险废物。除国家有关法规、标准另有规定的外，具有毒性危险特性的危险废物处置后产生的固体废物，仍属于危险废物。”</p>
<p>HJ 662-2013《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》</p>	<p>允许水泥窑对入窑物料中重金属最大允许投加量限制做了规定，入窑物料氟和氯的含量限值做了规定</p>
<p>GB30760-2014《水泥窑协同处置固体废物技术规范》</p>	<p>水泥窑不能协同的废物：（1）放射性废物；（2）具有传染性、爆炸性及反应性废物；（3）未经拆解的废电池、废家用电器和电子产品；（4）含汞的温度计、血压计、荧光灯管和开关；（5）有钙焙烧工艺生产铬盐过程中产生的铬渣；（6）石棉类废物；（7）未知特性和未经鉴定的固体废物。 对水泥熟料中可浸出重金属含量限值做了强制性规定</p>
<p>GB/T 18046《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》</p>	<p>对高炉高温熔融产生的粒化矿渣用于水泥砂浆和混凝土玻璃体含量做了规定，要求质量分数不小于85%</p>
<p>《固体废物玻璃化处理产物技术要求（征求意见稿）》</p>	<p>我国是世界上资源消耗大国，也是固体废物产生大国，当前，我国面临着资源枯竭、环境污染的双重压力。同时，我国固体废物产生强度高、利用不充分，既污染环境，又浪费资源，与人民日益增长的优美生态环境需要还有较大差距。 玻璃化处理技术可应用于很多种类的危废，涉及的数量巨大，既能实现无害化，同时又能作为资源利用，具有很高的推广价值，我国已经于2020年3月发布了征求意见稿</p>

## 《固体废物玻璃化处理产物技术要求（征求意见稿）》

表 2 玻璃化处理产物用作建筑材料和喷砂原料时可浸出有害物质含量限值

序号	有害物质项目	限值 (mg/L)	
		水浸出	酸浸出
1	铜	1.0	1.0
2	锌	1.0	1.0
3	镉	0.005	0.03
4	铅	0.01	0.3
5	铬	/	0.2
6	六价铬	0.05	/
7	汞	0.001	/
8	铍	0.002	/
9	钡	0.7	/
10	镍	0.02	0.2
11	砷	0.01	0.1
12	硒	0.01	/
13	锰	0.1	1.0
14	氟化物	1.0	/

### 适用范围：

本标准适用于一般工业固体废物和危险废物进行玻璃化处理后产物玻璃态的判定以及玻璃化处理产物进行资源化利用时用作相应替代材料质量要求的判定，不适用于放射性固体废物的处理。

### 判定要求：

#### 1、玻璃体含量

判定为玻璃态物质的固体废物玻璃化处理产物，其玻璃体的质量分数应不小于85%。

#### 2、酸溶失率

判定为玻璃态物质的固体废物玻璃化处理产物，其酸溶失率应不大于2%。

#### 3、有害物质控制要求

玻璃化处理产物用作路基材料、混凝土骨料、掺合料或者水泥混合材料等建筑材料时，按6.3.2规定方法检测的水浸出和酸浸出有害物质含量不得超过表2中规定的限值。

玻璃化处理产物用作喷砂原料时，按6.3.3规定方法检测的水浸出有害物质含量不得超过表2中规定的限值。

4

## 不锈钢污泥资源化利用思路



# 合金电炉火法综合利用技术处理不锈钢污泥



资源化，镍铬铁金属的回收率达95%以上

无害化，尾渣形成玻璃体可用作建材及喷砂

减量化，除极少量烟尘外全部实现资源化利用

可持续性强，既能环保达标，又有经济效益，处置价格上游单位可以接受

难点

氟腐蚀

尾渣玻璃化率

铬的回收率



## 5 管理与应用案例



# 松阳县不锈钢污泥项目背景

松阳县不锈钢产业起步于2004年，依托温州不锈钢产业辐射和承接产业的梯度转移发展而来。经过15年培育，企业分布相对集中，形成穿孔、拉管、冷轧等企业集群，不锈钢管块状经济基本形成。截至2019年底，不锈钢管生产企业46家，实现年产值62.56亿元，占全县工业产值的45.57%；工业税收实现1.84亿元，占全县工业税收的28.00%，2019年松阳县不锈钢无缝钢管产量约28万吨，占全国产量的30%左右。

松阳县每年产生约1-3万吨的不锈钢酸洗污泥，由于当地没有处置设施，松阳县污泥采取委外处理，但随着各项环保规定的出台，处置方式越来越少，处置成本越来越高。多年来，不锈钢污泥问题成为制约松阳县不锈钢产业发展的瓶颈。

松阳不锈钢污泥处置问题受到各级政府及环保部门关注，为彻底解决问题，2019年松阳县启动“松阳县年处理10万吨工业危险废弃物综合利用及处置项目”，作为丽水市危险废弃物处置重要的补缺口项目，根据浙江省生态环境厅、浙江省发展和改革委员会《关于印发浙江省危险废弃物利用处置设施建设规划（2019~2020年）的通知》（浙环函[2019]109号），本项目为浙江省2020年危险废弃物利用处置设施建设项目。

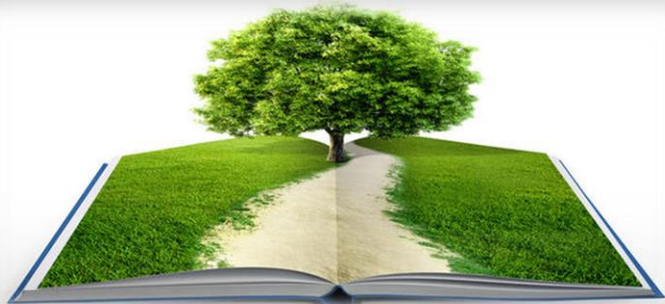
本项目由中国光大绿色环保有限公司投资建设运营，集中处理松阳县及周边地区不锈钢产业及其他产业产生的含重金属污泥类危废。



# 不锈钢污泥的管理

合成革和不锈钢是松阳县两大产业，其中不锈钢加工是松阳县最重要的支柱产业，为了让该产业持续发展壮大，政府采取了一系列的管理措施：

- 1、酸洗废水集中处置，管网独立，形成规模效应，减轻企业负担，废水和污泥更利于管理和处置
- 2、实现生活污水、雨水与酸洗等工业废水完全分离
- 3、帮助企业改进酸洗工艺
- 4、帮助企业加强废酸回收利用
- 5、推进废水处理厂升级改造
- 6、推进企业自动化智能化改造升级，提高生产效率和管理水平
- 7、帮助企业解决污泥出路问题，推进不锈钢污泥资源化处置项目按时投运



# 项目基本情况

项目名称：松阳县年处理10万吨工业危险废弃物综合利用及处置项目

位置：松阳县工业园区王村工业区块1-2号规划用地内

占地面积：56亩

规模：10万吨工业危废

总投资：3.25亿元

主要原料：不锈钢酸洗污泥

产品：镍铁合金、脱硫石膏、水淬渣

主工艺：蒸汽干燥—回转窑干燥焙烧—合金炉熔炼

熔炼温度：1500°C

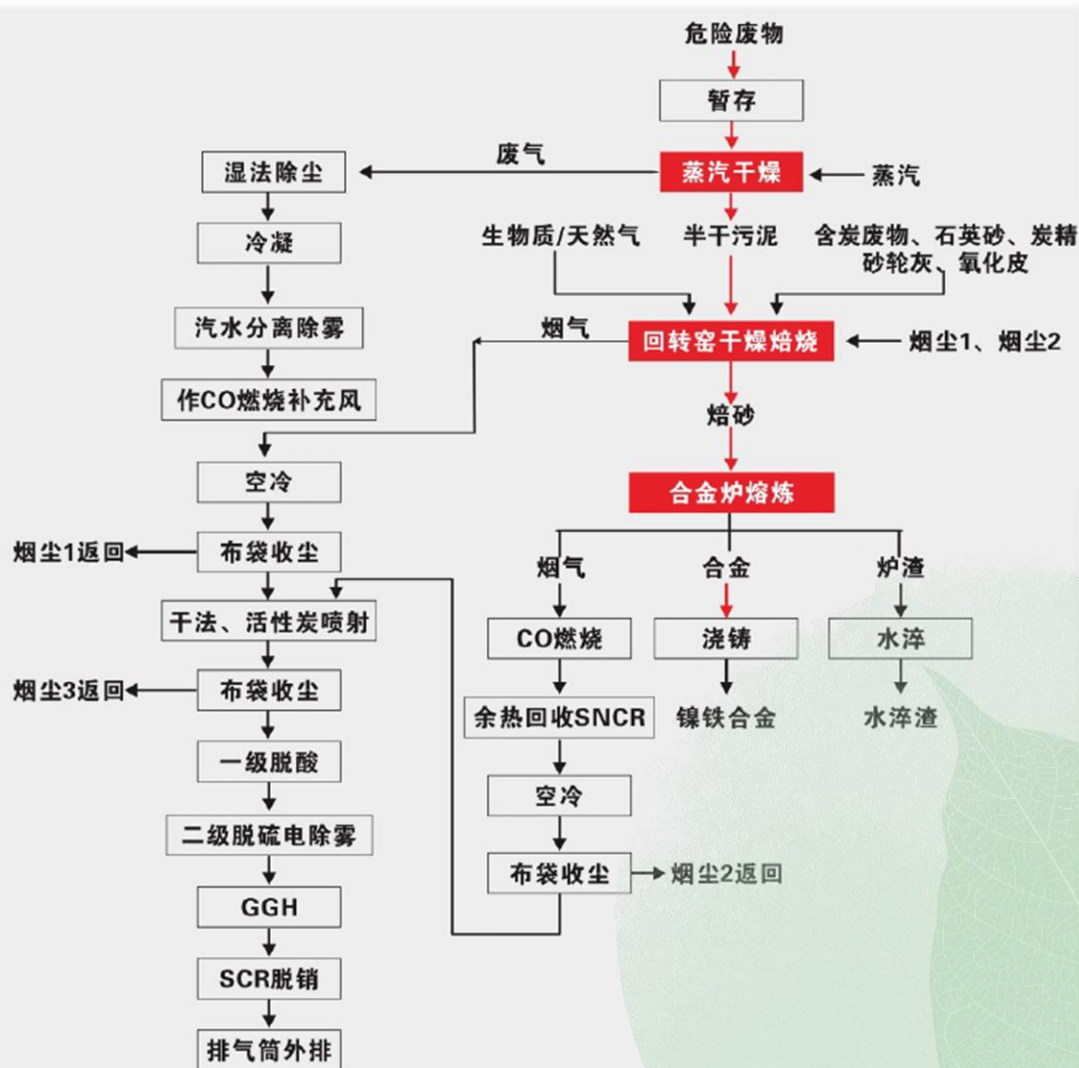
特点

能源梯级利用

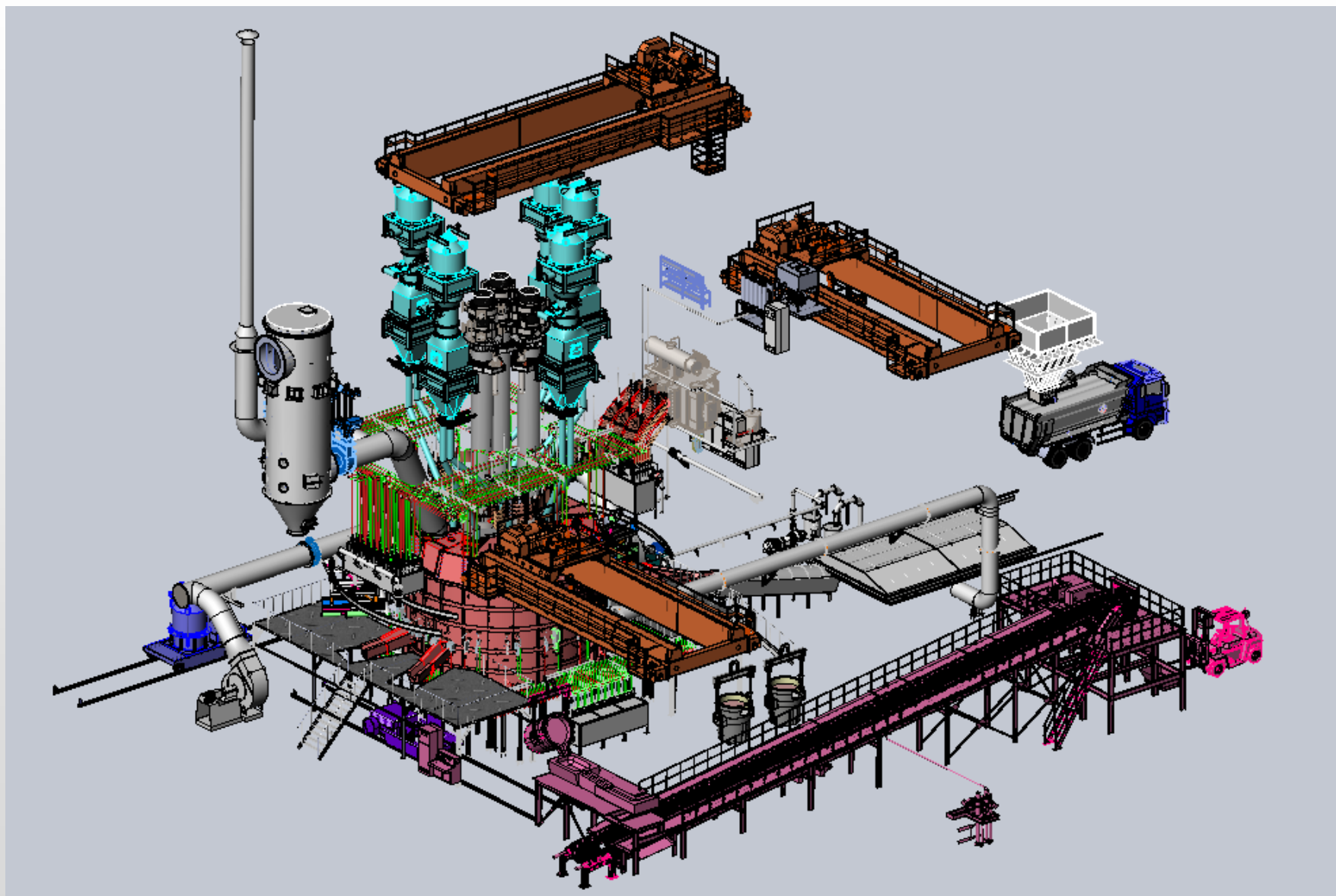
二级布袋+三级脱酸

次生危废极少<0.5%

专为污泥设计的熔炼炉



# 合金电炉熔炼系统



1

• 三相电极

2

• 连续投料

3

• 间歇出料排渣

4

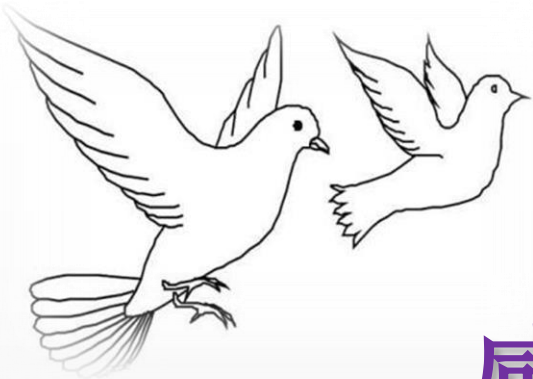
• 强还原气氛

5

• 连续浇铸合金锭

6

• 独特CO燃烧室设计



感谢聆听，欢迎批评指正！



光大国际微信公众号



光大绿色环保微信公众号



光大水务微信公众号



光大装备制造微信公众号