

钢铁行业除铊药剂工业应用

产品名称	钢铁行业除铊药剂工业应用
公司名称	湖南中湘春天环保科技有限公司
价格	.00/件
规格参数	
公司地址	长沙市开福区中青路1318号佳海工业园第A3幢601号房
联系电话	13975397059 13975397059

产品详情

钢铁行业除铊介绍

1.1项目背景

铊是一种伴生元素，通常存在于铅、锌、铁、铜等金属的硫化矿中。铊及其化合物有毒，铊的无机盐化合物较铅、汞、镉、锑等重金属的无机盐化合物毒性更大。钢铁行业是涉铊行业之一，分析了钢铁行业含铊废水的来源、铊污染现状，梳理了含铊废水治理要求及治理技术，同时总结了钢铁行业铊排放控制存在的问题，从加强源头防控、加强钢铁行业废水排放环节监控、强化含铊废物监管力度等3个方面提出了钢铁行业含铊废水污染防治对策建议。

铊及其化合物毒性强，对人体健康危害大，已列入我国《优先控制化学品名录（第二批）》，也是美国水中129种优先污染物之一。铊及***、乙酸铊、氯酸铊等15种铊化合物被列入《危险化学品目录（2015版）》，其中，***为剧毒化学品。近年来涉铊环境污染事件多发，2010年广东韶关北江、2013年广西贺江、2017年四川嘉陵江（广元段）、2018年湘赣两省交界区域录江河相继发生涉铊突发水污染事件或铊浓度异常事件，对人民群众饮水安全等造成了一定影响。钢铁行业是涉铊行业之一，2018年涉铊突发水污染事件以及部分地区河流铊浓度异常事件，主要是由钢铁企业引发的。湖南、江苏、广东等省份在钢铁行业脱硫废水中曾检测到总铊浓度高值，高达到13mg/L。我国是钢铁生产大国，粗钢产量连续15年居一，钢铁行业企业用水量大，大多分布在沿河沿海城市，若含铊废水肆意排放，易造成跨地区、大范围的涉铊水环境异常事件，影响生态环境。

1.2钢铁行业含铊废水来源及特征

铊在地壳中高度分散，通常以伴生元素方式存在于其他金属矿或非金属矿矿床内。根据研究结果表明，钢铁行业铊污染主要来源于铁矿石，且铁矿石中的铊含量与硫含量相关，一般含硫高的铁矿石，铊含量

也相对较高。铊在高温下易挥发，铁矿石中的铊经烧结工序后，大部分的铊进入除尘灰中，部分钢铁企业会对除尘灰再利用。烧结烟气除尘后铊仍保留在烟气中。烟气脱硫环节若采用湿法脱硫，烟气中的铊则会进入喷淋液中，并随着喷淋液的循环使用而逐步富集，形成较高浓度的含铊脱硫废水。

以往铊污染往往发生在有色金属企业，钢铁企业造成的铊污染还是很少出现的，应引起钢铁行业重视。与较为常见的“五毒”元素（汞、镉、铅、铬和砷）相比，铊的危险性和毒性更大，微量摄入即可致死，因此铊化合物是世卫组织重点限制清单中列出的主要危险废物之一，也被我国列入优先控制的污染物名单。

铊是在未来几十年支撑全球发展的战略性关键金属之一。2018年欧盟发布的《关键原材料和循环经济》报告中将铊列为27种关键金属之一。据介绍，铊污染有两种途径：一是从全球范围看，电子、**、航天、化工、冶金、通讯等各方面需要用到铊元素，在这些行业提炼并使用铊元素的过程中可能会产生铊污染；二是冶金、电力、化工、矿山等行业采选和冶炼过程中可能使用含铊的矿石和辅料，这些工业生产中排放的废水和烟尘是铊进入环境的主要途径，如对铊的管控不当，将带来水体和土壤污染，危害公众健康。

铊极少单独形成具有开发价值的矿床，通常与长石、云母等硅酸盐矿物和铅、锌、铜、砷、梯、硒等元素的硫化矿物共生。钢铁企业一般会对硫酸渣等高硫原料进行重点检查，但往往忽略进口矿石铊类重金属检测。在嘉陵江铊污染源调查中发现，进口矿石存在铊含量高的现象。因多种原因，要求钢铁企业必须采用无铊矿石并不现实，但目前国家对进口铁矿石的规范中还没有要求检测铊含量，因此如果进口矿石铊含量较大则很容易被企业忽视。

一般情况下，钢铁企业的烧结、炼铁区域铊污染源风险较大，应作为重点管控对象。在烧结工序中，铊类化合物会在高温条件下发生气化，随烟气进入后续脱硫工序。在采用闭路或者半闭路循环的烟气脱硫系统中，铊会随着碱性吸收液进行多次循环并逐步富集，因此脱硫废液中往往含铊量较高，是管控的重中之重。

此外，钢铁厂冶炼区域渣处理工序的用水管控同样值得关注。据介绍，在高炉炼铁过程中，每提取1吨生铁，会产生300kg左右的高炉渣。高炉渣粒化过程中会用到大量冲渣水。为减少新水的使用量，同时增加生产过程中低品质废水的消纳量，钢铁企业有时会选择脱硫废液等低品质水进行冲渣。在这个过程中，易导致脱硫废液中的铊在高炉渣表面沉积，后续高炉渣作为水泥、建材等资源化利用过程中，容易给环境带来污染。此外，如果高炉渣资源化过程中长时间被雨水淋湿或浸泡后，铊也有可能随雨水流入自然水体中。

据了解，2020年12月31日，生态环境部颁布了《钢铁行业水污染排放标准》（GB13456-2012）修改单（以下简称修改单），修改单中唯一增加的指标即为排水总铊指标，不仅要求钢铁企业直接排放和间接排放水中铊含量均不得超过0.005mg/L；而且对总铊的监测和检测也提出了明确要求。一是企业应按要求开展自行监测，总铊自行监测频次至少为半年1次。二是重点排污单位应当按要求安装重点水污染物排放自动监测设备，并与生态环境主管部门的监控设备联网，并保障监测设备正常运行。三是规定了总铊检测方法标准。

“根据修改单要求，钢铁行业新建企业或设施于2021年1月1日正式执行，现有企业或设施于2022年1月1日执行。在此提醒钢铁企业高度重视铊污染防治规定，按照修改单落实相关要求。”

1.3钢铁行业铊污染现状

钢铁行业工艺流程长，废水产生环节多，烧结脱硫废水产生量相较于钢铁全厂综合废水水量占比很小，一般在3~10 m³/h，约为总循环量的5%~10%。脱硫废水成分复杂，Cl⁻浓度很高，可高达8000mg/L；废水中SS也很高，高达50000 mg/L以上。除此之外，废水中含有铅、铊等

重金属离子和砷、钙等非金属离子。烧结脱硫废水通常循环使用，但脱硫废水循环使用Cl⁻浓度也越来越高，因此，为保障烧结烟气脱硫系统的正常稳定运行，需排放一定量的循环浆液，即产生了脱硫废水。脱硫废水中的铊污染物因循环使用逐步富集，根据对湖南、江苏、广东钢铁企业废水检测，烧结脱硫车间废水及石膏压滤水中铊污染物高可达8410 μg/L，详见表1.1。高炉冲渣水、转炉炼钢除尘浊环水及热轧水中铊含量较低，浓度均小于1 μg/L。

表1.1 钢铁企业废水铊含量浓度

企业

废水排放口

铊污染物浓度 (μg/L)

企业1

烧结一车间脱硫废水

1106

烧结一车间石膏压滤废水

1050 ~ 1263

烧结二车间脱硫废水

1705 ~ 2894

烧结二车间石膏压滤废水

1637 ~ 1739

高炉冲渣水

0.03 ~ 0.06

炼钢转炉OG系统除尘浊环水

0.09 ~ 2.16

炼钢连铸浊环水

0.09

企业2

烧结车间脱硫废水

552 ~ 1106

烧结车间石膏压滤废水

1050 ~ 1739

炼钢转炉OG系统除尘废水

0.09 ~ 2.06

企业3

烧结车间石膏压滤废水

8410

烧结车间石膏压滤废水预处理后

1660

热轧废水

0.78

企业4

烧结车间脱硫废水

1360

企业5

烧结车间石膏压滤废水

1840

企业6

烧结车间脱硫废水

200

企业7

烧结车间脱硫废水

4000

1.4钢铁行业含铊废水治理要求

《最高人民法院 高人民检察院 关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》（法释〔2016〕29号）规定“排放、倾倒、处置含铅、汞、镉、铬、砷、铊、锑的污染物，超过国家或者地方污染物排放标准3倍以上的，应当认定为‘严重污染环境’”。我国地表水环境质量标准、生活饮用水卫生标准、地下

水质标准以及钢铁工业水污染物排放标准中均对铊污染物制定了限值要求，其中2020年发布的《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456—2012）修改单，对钢铁联合企业以及既有烧结（球团）工序、也有其他工序的钢铁非联合企业车间排口废水总铊浓度限值为0.05mg/L，仅有烧结（球团）工序的钢铁非联合企业车间排口废水总铊浓度限值为0.006mg/L。详见表1.2。

表1.2 我国环境标准和排放标准中总铊限值

序号	标准名称	标准限值
1	《地表水环境质量标准》 (GB 3838—2002)	0.1 μg/L (集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值)
2	《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749—2006)	0.1 μg/L
3	《地下水质量标准》 (GB/T 14848—2017)	0.1 μg/L (I类、II类、III类) ; 1 μg/L (IV类) ; > 1 μg/L (V类) ;
4	《钢铁工业水污染物排放标准》 (GB 13456—2012) 修改单	钢铁联合企业0.05 mg/L 烧结（球团）工序0.05（0.006a）mg/L 间接排放0.05（0.006a）mg/L

注：a—《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456—2012）修改单中0.006 mg/L适用于仅有烧结（球团）工序的钢铁非联合企业。

随着涉铊污染事件的发生，湖南、广东、江苏、江西等省份从2014年起陆续出台工业废水铊污染物地方排放标准，其中湖南是早出台铊污染物控制标准的省份，制定工业废水铊污染物排放标准在总排口为5 $\mu\text{g/L}$ ；广东、江西两省后续发布工业废水铊污染物排放标准，江苏制定了钢铁工业废水中铊污染物排放标准。与湖南地标不同的是，以上3个地方标准均是对车间排放口采取限制要求。江苏和广东排放标准制定的较为严格，铊污染物排放限值为2 $\mu\text{g/L}$ 。各省铊污染物控制标准见表1.3。

表1.3 各省铊污染物控制标准

序号

地区

标准名称

标准限值 ($\mu\text{g/L}$)

排放监控位置

1

湖南

《工业废水铊污染物排放标准》

(DB 43/968—2014)

5

总排放口

2

广东

《工业废水铊污染物排放标准》

(DB 44/1989—2017)

现有企业

5

车间或生产设施排放口；总排放口

新建企业

2

3

江苏

《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》

(DB 32/3431—2018)

2

车间或生产设施废水排放口

4

江西

《工业废水铊污染物排放标准》

(DB 36/1149—2019)

5

车间或生产设施排放口；总排放口

1.5钢铁行业铊污染治理技术

铊在水体中通常以一价铊和三价铊存在。美国对于废水中铊污染治理采用活性铝净化法和离子交换法。近年来，我国涉及废水铊污染处理方法研究主要包括氧化絮凝法、吸附法、离子交换法、硫化沉淀法、生物法等。其中吸附法处理效率高、成本高；氧化絮凝法处理效果显著，但同时药剂投加量也较大；离子交换法去除效果明显，但操作复杂周期较长；硫化沉淀法有一定的去除效率，但容易造成二次污染；生物法价格相对较低，但工艺参数难以控制，耐冲击能力差。地方标准出台后，湖南、广东、江苏等省钢铁企业陆续开展废水铊污染治理改造工程来执行地方标准。根据各地钢铁企业改造工艺技术来看，钢铁工业烧结脱硫废水处理以“沉淀+氧化+吸附”的三级处理技术路线为主，相关工程实例见表1.4。

表1.4 钢铁行业含铊废水处理工程实例

企业编号

脱硫工艺

处理技术

进水浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

出水浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

废水处理量/ ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)

改造增加的运行成本/万元

1

石灰石法

化学沉淀+氧化+吸附

80 ~ 200

5

150

16

2

石灰石法

化学沉淀+氧化+吸附

800 ~ 4000

5

200

18

3

氧化镁法

絮凝沉淀+氧化+铁碳吸附+纳米过滤

1360

2

400

160

4

氧化镁法

化学沉淀+絮凝沉淀

500 ~ 2800

2

1200

CT-NM系列重金属废水处理制剂，通过开键吸附螯合沉淀等技术，能够让水中的重金属离子快速形成不溶性沉淀物而去除。主要应于选矿、冶炼等企业废水中含铜、铅、锌、锰、镍、钴、砷、铊等重金属废水的处理，经处理后的废水可达国家规定的排放标准。

CT-NM-3#重金属废水处理制剂，通过开键吸附螯合沉淀等技术，能够让水中的重金属离子“铊”快速形成不溶性沉淀物而去除。

一、药剂参数

二、处理工艺流程

三、CT-NM系列重金属处理制剂主要特点及优势：

处理成本低，用量少，用量约为0.15-2‰，自流加药，不耗电。

适用范围广，可用于各种成分复杂的重金属废液。

操作简单，可随时根据废水量调节制剂用量。

反应流程短，日处理废水量适应范围广。