

### 石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用 含硫废物技术规范

Technical specification for environmental protection of  
sulfur-containing waste for collaborative resource utilization of  
gypsum-sulfuric acid co-production cement plant

(征求意见稿)

2020-XX-XX 发布

2020-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

# 目 次

1 范围 .....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 协同资源化利用含硫废物设施技术要求.....	5
4.1 总体技术要求.....	5
4.2 含硫废物贮存设施.....	6
4.3 含硫废物预处理设施.....	6
4.4 协同资源化利用含硫废物技术要求.....	7
4.5 厂内输送设施.....	8
4.6 分析化验室.....	错误! 未定义书签。
5 含硫废物特性要求.....	错误! 未定义书签。
5.1 禁止下列废物进入石膏制酸联产水泥装置: .....	错误! 未定义书签。
5.2 入窑处置的废物特性要求.....	错误! 未定义书签。
6 协同资源化利用含硫废物操作技术要求.....	错误! 未定义书签。
6.1 含硫废物的准入评估.....	错误! 未定义书签。
6.2 含硫废物的接收与分析.....	错误! 未定义书签。
6.3 含硫废物贮存的技术要求.....	错误! 未定义书签。
6.4 含硫废物预处理的技术要求.....	错误! 未定义书签。
6.5 含硫废物内输送的技术要求.....	错误! 未定义书签。
6.6 含硫废物投加的技术要求.....	错误! 未定义书签。
7 协同资源化利用含硫废物污染物排放控制要求.....	错误! 未定义书签。
7.1 产品环境安全性控制.....	错误! 未定义书签。
7.2 烟气排放控制.....	错误! 未定义书签。
7.3 废水排放控制.....	错误! 未定义书签。
8 人员与制度要求.....	9
8.1 专业技术人员配置.....	10
8.2 人员培训制度.....	10
8.3 安全管理制度.....	10
8.4 人员健康管理制度.....	10
8.5 应急管理制度.....	错误! 未定义书签。
8.6 操作运行记录制度.....	11

8.7 环境管理制度.....	错误！未定义书签。
9 特殊废物协同处置技术要求.....	错误！未定义书签。
9.1 应急事件废物.....	错误！未定义书签。
9.2 不明性质废物.....	错误！未定义书签。

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：山东鲁北企业集团总公司、山东鲁北化工股份有限公司、石油和化工行业石膏化学分解综合利用工程研究中心、山东省含硫类固液废弃物资源化工程研究中心、石油和化工行业环境保护废石膏-废硫酸协同处理工程中心、中国科学院过程工程研究所、中国化工环保协会。

本文件主要起草人：

# 石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物

## 技术规范

### 1 范围

本文件规定了石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物的总体要求、含硫废物特性、设施要求、运行管理等内容。

本文件适用于有机废硫酸、含硫焦油、脱硫废液、硫泡沫、石膏、石膏等含硫废物在石膏制硫酸联产水泥装置中的协同资源化利用。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 175	通用硅酸盐水泥
GB/T 534	工业硫酸
GB 4915	水泥工业大气污染物排放标准
GB 5085.1	危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别
GB 5085.4	危险废物鉴别标准易燃性鉴别
GB 5085.5	危险废物鉴别标准反应性鉴别
GB 8978	污水综合排放标准
GB 14554	恶臭污染物排放标准
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 26132	硫酸工业污染物排放标准
GB 50016	建筑设计防火规范
GBZ 2	工业场所有害因素职业接触限值
HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 75	固定污染源烟气（SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、颗粒物）排放连续监测技术规范
HJ/T 76	固定污染源烟气（SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法
HJ/T 176	危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范
HJ/T 298	危险废物鉴别技术规范

### 3 术语和定义

#### 3.1

石膏制硫酸联产水泥装置 gypsum-sulfuric acid co-production cement plant

石膏生产线烘干脱水后与焦炭、黏土等辅料按配比混合、粉磨均匀成生料，生料经预热后加

入回转窑中。生成的CaO与物料中的成分发生矿化反应生成水泥熟料，熟料与石膏、煤渣等按配比磨制成水泥。窑气经酸洗净化、干燥，两转两吸系统，其中的SO<sub>2</sub>在催化剂的作用下转化成SO<sub>3</sub>，SO<sub>3</sub>经吸收后得硫酸，尾气经脱硫处理后达标排放。在窑尾配加了旋风预热器的回转式煅烧窑的主体装置。

### 3.2

#### 含硫废物 sulfur-containing wastes

工业生产过程中脱硫或参与化学反应副产的含硫类副产品等。

### 3.3

#### 工业副产石膏 industrial by-product gypsum

在工业化生产进程中烟气脱硫、硫酸与各类物质反应后或中和酸性废水所排出的工业固体废弃物（主要成分为硫酸钙）如：烟气脱硫石膏、磷石膏、柠檬酸石膏、盐石膏、味精石膏、氟石膏、钛石膏、中和石膏、医药石膏、印染石膏、硼石膏、芒硝石膏、乳酸石膏等。

### 3.4

#### 预处理 pretreatment

满足含硫废物处置利用要求，对固体废物进行干燥、破碎、筛分、中和、搅拌、混合、配伍等前期处理，或对废液进行中和、浓缩、蒸馏、分离等前期处理的过程。

## 4 总体要求

### 4.1 技术要求范围

本文件规定利用石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物的特性要求、装置要求、三废排放控制、产品质量控制标准。

### 4.2 安全、卫生、消防、应急要求

生产的主辅装置的安全、卫生、消防、应急要求等其他应符合国家及行业法规和标准规定。

### 4.3 环境检测

按照国家规定开展环境监测，放到总体要求，按照国家要求管理办法。自行检测能力的要求，按照排污许可证申请与核发技术规范要求。

### 4.4 污染物排放

生产的主辅装置的污染物排放应满足国家和地方的排放标准要求。

#### 4.4.1 烟气排放控制

a) 烟气需要有净化处理设置，处理达标后达标排放同时满足硫酸工业污染物排放标准（GB26132）、地方排放标准和环评报告三者中最高的标准。

b) 烟气中重金属和二噁英类排放同时满足国家标准（GB18484）。

c) 按照要求（国标或地标及排污许可证）对排放烟气进行监测。装置设计、建设必须同时配备在线连续监测系统（CEMS），系统满足HJ75要求，检测方法HJ76。

#### 4.4.2 废水排放控制

a) 含硫废物贮存和预处理设施以及运输车辆清洗产生的废水应经收集处置后达标（执行园区污水处理厂接管标准和GB8978排放）。

b) 硫酸装置净化产生的废水收集处置后达标执行园区污水处理厂接管标准和硫酸工业污染物排放标准GB26132排放。

#### 4.4.3 其他污染物排放控制

a) 厂界恶臭污染物限值应按照 GB14554 执行。

b) 含硫废物贮存、预处理等设施产生的废气可导入回转窑高温区焚烧，或者经过单独处理达到GB14554规定的限值后排放。

### 4.5 制定协同资源化利用方案

4.5.1 依据含硫废物的分析检测结果，制定含硫废物协同资源化利用方案。含硫废物协同资源化利用方案应包括固体废物贮存、输送、预处理、配伍、入窑焚烧处置的技术流程和技术参数，以及安全风险预防和安全操作规程。

4.5.2 制定协同资源化利用方案时应注意以下关键环节：

- 按含硫废物特性进行分类，不同含硫废物在预处理的混合、搅拌过程中，确保不发生会导致急剧增温、爆炸、燃烧的化学反应，不产生有害气体，禁止将不相容的含硫废物进行混合；
- 固体废物及其混合物在贮存、厂内运输、预处理和入窑输送过程中不对所接触材料造成腐蚀破坏；
- 入窑含硫废物中有害物质或元素的含量和投加速率满足本标准相关要求，防止对产品质量或制酸系统造成不利影响。

4.5.3 在制定处置方案过程中，如果无法确认是否满足4.5.2条的要求，应通过相容性测试确认。

## 5 含硫废物特性要求

### 5.1 入厂要求

#### 5.1.1 接收要求

含硫废物要求满足以下要求：含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤1.5%、F≤0.35%；

硫酸浓度≥50%、含硫（S）≥5%，（以S计）

#### 5.1.2 符合以下条件之一的不应入厂

- a) 含有国家规定的放射性废物；
- b) 含有爆炸物及高反应性废物；
- c) 未经拆解的废电池、废家用电器和电子产品；
- d) 含有损害水泥、硫酸系统的物质或元素的固体废物；
- e) 未知特性和未经鉴定的废物。

### 5.2 入窑处置的含硫废物特性要求

入窑处置的含硫废物特性应满足以下要求：

a) 废酸及含硫废物组成基本稳定；

b) 入窑固体废物应具有稳定的化学组成和物理特性，其化学组成、理化性质等不应影响生产过程和水泥、硫酸产品质量产生不利影响；

c) 含硫废物中，液态的要动性良好，易于雾化；

d) 入窑物料(包括常规原料、燃料和固体废物)中重金属的最大允许投加量不应大于表1所列限值，对于单位为mg/kg-cem 的重金属，最大允许投加量还包括磨制水泥时由混合材带入的重金属。

表 1 重金属最大允许投加量限值

重金属	单位	重金属的最大允许投加量	
汞 (Hg)	mg/kg-cli	0.23	
铊+镉+铅+15×砷 (Tl+Cd+Pb+15×As)		230	
铍+铬+10×锡+50×锑+铜+锰+镍+钒 (Be+Cr+10Sn+50Sb+Cu+Mn+Ni+V)		1150	
总铬 (Cr)	mg/kg-cem	320	
六价铬 (Cr <sup>6+</sup> )		10 <sup>1</sup>	
锌 (Zn)		37760	
锰 (Mn)		3350	
镍 (Ni)		640	
钼 (Mo)		310	
砷 (As)		4280	
镉 (Cd)		40	
铅 (Pb)		1590	
铜 (Cu)		7920	
汞 (Hg)		4 <sup>2</sup>	
注1：计入窑物料中的总铬和混合材中的六价铬。 注2：仅计混合材中的汞。			

### 5.3 含硫废物的准入评估

#### 5.3.1 评估条件

为保证协同资源化利用的运行安全，保证进转化器二氧化硫浓度，确保烟气排放达标及水泥质量，应对拟协同资源化利用的含硫废物进行取样及特性分析。

#### 5.3.2 评估要求

a) 对入厂前含硫废物采集分析的样品，经双方确认后封装保存，用于事故和纠纷的调查。备份样品应该保存到停止协同处置该含硫废物之后。如果在保存期间备份样品的特性发生变化，应更换备份样品，保证备份样品特性与所协同处置含硫废物特性的一致性。

b) 在对拟协含硫废物进行取样和特性分析前，应该对含硫废物产生过程进行调查分析，在此基础上制定取样分析方案；样品采集完成后，按照本标准第5.2章的要求项目，进行分析测试。取样频率和取样方法应参照HJ/T20和HJ/T298要求执行。



c)在完成样品分析测试以后,根据下列要求对含硫废物是否可以进入协同资源化利用区域进行判断:

- 危险废物类别符合经营许可证规定的类别要求,满足国家和当地的相关法律和法规;协同资源化利用过程中的人员健康和环境安全风险能够得到有效控制。

- 该类含硫废物的协同资源化利用不会对装置的稳定生产、烟气排放、产品质量产生不利影响。

d)对于同一单位同一生产工艺产生的不同批次含硫废物,在生产工艺操作参数未改变的前提下,可以仅对首批次含硫废物进行采样分析,其后产生的含硫废物采样分析在第6.3节制定处置方案时进行。

### 5.3.3 入厂时固体废物的检查

a)在含硫废物进入处置装置前,首先通过表观和气味,初步判定是否需要处置的含硫废物或与合同标注的废物类别一致,并对含硫废物进行称重,确认符合签订的合同。

b)如果接收的含硫废物属于危险废物时,应进行下列各项的检查:

- 检查危险废物标签,所标注内容应与《危险废物转移联单》一致;
- 通过表观和气味初步判断,危险废物类别是否与《危险废物转移联单》一致;
- 对危险废物进行称重,重量应与《危险废物转移联单》一致;
- 检查危险废物包装是否符合要求,应无破损和泄漏现象;
- 必要时,进行放射性检验。

在完成上述检查并确认符合各项要求时,含硫废物产生方可进入贮存库或预处理车间。

c)如果与合同或约定的不一致,或危险废物包装发生破损或泄露,应立即与含硫废物产生单位、运输单位和运输责任人联系,共同进行现场判断。拟入厂危险废物与《危险废物转移联单》不一致时还应向当地生态环境行政主管部门报告。

如果在协同资源化利用企业现场有条件进行处置,在确保含硫废物分析、贮存、输送、预处理和利用过程中不会对生产安全和生态环境产生不利影响时,可以进入企业贮存库或者预处理车间,经特性分析鉴别后按照常规程序进行。

如果无法确定废物特性,将该批次废物作为不明性质废物,不得接收。

如果确定无法协同资源化利用该批次含硫废物,应立即向当地生态环境行政主管部门报告,退回含硫废物原产生单位,或送至有关主管部门指定的其他专业处置单位。必要时应通知当地安全生产行政主管部门和公安机关。

## 6 含硫废物协同资源化利用技术要求

### 6.1 一般规定

6.1.1 满足以下条件的石膏制硫酸联产水泥装置可用于协同资源化利用含硫废物:

- a)采用新型干法回转窑的石膏制硫酸联产水泥装置。
- b)硫酸生产规模不小于330吨/日。

c) 对于改造利用原有设施协同处置固体废物的石膏制酸窑，在改造之前原有设施应连续两年达标(同步建设的除外)。

d) 含硫废物分解率 $\geq 98.5\%$ 。

6.1.2 用于协同资源化利用含硫废物的生产设施所在位置应该满足危险废物贮存污染控制标准 GB18597 要求。

## 6.2 含硫废物贮存设施

6.2.1 含硫废物贮存设施应专门建设，以保证含硫废物不与其它废物混合贮存。应与石膏制酸装置的常规原料、燃料和产品分开贮存，禁止共用同一贮存设施。

6.2.2 含硫废物贮存设施应符合 GB50016 等相关消防规范的要求。与回转窑和预热器保持一定的安全距离；贮存设施内应张贴严禁烟火的明显标识；应根据含硫废物特性、贮存和卸载区条件配置相应的消防警报设备和灭火药剂；贮存设施中的电子设备应接地，并装备抗静电设备；应设置防爆通讯设备并保持通畅完好。

6.2.3 贮存设施的设计、安全防护、污染防治等应满足 GB18597 和 HJ/T 176 中的相关要求；危险废物贮存区应标有明确的安全警告和清晰的撤离路线；危险废物贮存区及附近应配备紧急人体清洗冲淋设施，并标明用途。

6.2.4 贮存设施应有良好的防腐蚀、防渗性能，以及必要的防雨、防尘功能。贮存设施的操作运行和管理应满足 GB18597 和 HJ/T 176 中的相关要求。

6.2.5 不明性质废物在厂内暂存时间不得超过1周。

## 6.3 厂内输送设施

6.3.1 在含硫废物装卸场所、贮存场所、预处理区域、投加区域等各个区域之间，应根据含硫废物特性和设施要求配备必要的密封输送设备。在进行含硫废物的厂内输送时，应采取必要的措施防止含硫废物的扬尘、溢出和泄漏。

6.3.2 含硫废物的物流出入口以及转运、输送路线应远离办公和生活服务设施。

6.3.3 输送设备所用材料应适应含硫废物特性，确保不被腐蚀和与废酸发生任何反应。

6.3.4 管道输送设备应保持有良好的密闭性能，防止含硫废物的滴漏和溢出。

6.3.5 采用车辆在厂内运输含硫废物时，应按照运输车辆的专用路线行驶。运输车辆应定期进行清洗。

6.3.4 厂内危险废物输送设施、维护产生的各种废物均应作为危险废物进行管理和处置。

## 6.4 含硫废物预处理设施

6.4.1 含硫废物的混合搅拌等预处理设施有较好的密闭性，并保证与操作人员隔离；含挥发性和半挥发性有毒有害成分的含硫废物的预处理设施应布置在室内车间，车间内应设置通风换气装置，排出气体应通过处理达标后排放或导入回转窑高温区焚烧。

6.4.2 预处理设施所用材料需适应含硫废物特性以确保不被腐蚀，并不与含硫废物发生任何反应。

- 6.4.3 应根据入厂含硫废物的特性和入窑含硫废物的要求，按照含硫废物协同资源化利用方案，对含硫废物进行破碎、筛分、分选、中和、沉淀、干燥、配伍、混合、搅拌、均质等预处理。
- 6.4.4 含硫废物一般经混合搅拌等预处理后进入回转窑，若含硫废物中有较大的颗粒物，可根据需要配备沉淀、中和、过滤等装置。
- 6.4.5 预处理后的含硫废物应该具备理化性质较均匀，保证运行工况的连续稳定。同时满足企业已有设施进行输送、投加的要求。
- 6.4.6 应采取措施，保证预处理操作区域的环境质量满足GBZ 2、GB14554、GB8978的要求。
- 6.4.7 危险废物预处理区域及附近应配备紧急人体清洗冲淋设施，并标明用途。
- 6.4.8 预处理设施应符合GB50016等相关消防规范的要求。预处理区应设置足够数量的砂土或碎石膏粉，以用于液态废物泄漏后阻止其向外的溢出。
- 6.4.9 应定期检查并及时更换预处理区域内的过期消防器材和消防材料，以保证消防器材和消防材料的有效性。

## 6.5 投加设施

- 6.5.1 投加时应保证回转窑系统工况的稳定。
- 6.5.2 根据含硫废物的特性和进料装置的要求和投加口的工况特点，选择适当的含硫废物投加位置或废液的喷入位置。
- 6.5.3 制定协同资源化利用企业应根据装置生产工艺特点，控制随物料入窑的投加量，以保证装置的正常生产和熟料质量符合国家标准。

## 6.6 协同资源化利用含硫废物技术要求

6.6.1 含硫废物投加位置应根据含硫废物特性从以下三处选择：

- a) 窑头高温段，包括主燃烧器投加点和窑门罩投加点。
- b) 窑尾高温段，包括窑尾烟室和上升烟道投加点。
- c) 生料配料系统（生料磨）。

6.6.2 不同位置的投加应满足以下特殊要求：

- a) 生料磨投加可借用常规生料投料设施，处置较大颗粒状非挥发性固体废物。
- b) 主燃烧器投加设施应采用多通道燃烧器，并配备泵力或气力输送装置；窑门罩投加设施应在密闭状态下通过输送装置，并在窑门罩的适当位置开设投料口。
- c) 窑尾投加设施应配备泵力、气力或机械传输带输送装置，并在窑尾烟室、上升烟道适当位置开设投料口，使之适合小颗粒状非挥发性废物的输送和投加。
- d) 含硫废物或废酸通过喷枪雾化后喷入回转窑内。

6.6.3 含硫废物利用设施

用于协同资源化利用含硫废物的石膏制硫酸联产水泥装置应具备以下功能：

- a) 配备粉尘、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>浓度在线监测设备，包括尾气压力、O<sub>2</sub>浓度、烟气温度等，连续监测装置需满足HJ/T76的要求，并与当地监控中心联网，保证污染物排放达标。

b) 主要排放中污染物浓度达到GB 26132的要求，烟气中重金属和二噁英类排放同时满足国家标准GB18484。排气筒配备粉尘、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 浓度在线监测设备，连续监测装置需满足HJ/T76的要求，并与当地监控中心联网，保证污染物排放达标。

#### 6.6.4 烟气处理设施

- a) 烟气净化处理系统宜采用湿法烟气净化方式，并考虑防腐蚀、防磨损、防阻塞的措施。
- b) 严格控制工艺参数和流动工况。

#### 6.6.5 控制系统

- a) 选用安全可靠、技术先进、安装维护方便、经济合理的仪表。
- b) 含硫废物利用工程的操作、控制、监视、管理应通过分散控制系统（DCS）或PLC控制系统完成。
- c) 应设置报警系统，包括工艺参数超标报警、烟气排放超标报警、设备设施故障报警等。
- d) 在设计危险废物储存的仓库等地也应设立监视系统和报警系统。

### 6.7 质量控制技术要求

6.7.1 生产的水泥、硫酸产品质量应满足GB175、GB/T534的要求。

6.7.2 协同资源化利用含硫废物的生产的水泥产品中污染物的浸出应满足国家相关标准。

6.7.3 协同资源化利用含硫废物的硫酸产品符合工业硫酸GB/T 534外，所含有害物质还应满足表2中浓度限值要求。

表2 有害物质浓度限值

序号	控制项目	限值要求/（%）	检测方法
1	TOC	0.1	GB13193
2	砷	0.001	GB/T 534
3	汞	0.01	GB/T 534
4	铅	0.02	GB/T 534
5	铬	0.01	GB5085
6	镉	0.01	GB5085

### 6.8 二次污染控制技术要求

**处理过程中产生的废气、废水等废弃物怎么处理，哪个节点采用什么工艺，达到什么标准**

6.8.1 重点控制的污染物为：二氧化硫、氮氧化物、颗粒物、硫酸雾。提高工艺运行的稳定性和污染控制的有效性，并逐步减少排放总量。

6.8.2 企业可根据实际情况，主排放口（制酸装置）选择石灰/石灰石-石膏法、有机溶液法、活性焦法、氨法、钠碱法、钙钠双碱法、金属氧化物法、柠檬酸钠法、催化法等脱硫技术处理尾气中的二氧化硫。鼓励利用钙法尾气脱硫。

6.8.3 一般排放口：生料磨、煤磨、水泥磨、熟料库、熟料库等其他通风生产设备和扬尘点采用袋式除尘器。

6.8.4 硫酸净化酸性废水宜采用石灰、电石渣等中和处理工艺或回用。主要污染物鼓励利用石灰

石或电石渣处理酸性废水。

6.8.5 生产中的设备冷却水、冲洗水，脱盐废水、锅炉排污水及循环排污水应收集处理、循环利用或达标排放。

## 7 分析检测

### 7.1 分析化验室

7.1.1 从事含硫废物利用的经营性企业，应在危废分析化验室的基础上，增加必要的含硫废物分析化验设备。包括但不限于：热值、水分、含量、TOC、粒径分布、废酸组分等。

7.1.2 分析化验室应具备以下检测能力：

a) 具备HJ/T20 要求的采样制样能力、工具和仪器。

b) 所协同资源化利用的固体废物、生产原料中砷 (As)、汞 (Hg)、铅 (Pb)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、氟 (F)、氯 (Cl)、磷 (P) 和硫 (S) 的分析。

c) 相容性测试，一般需要配备粘度仪、搅拌机、温度计、压力计、pH 计、反应气体收集装置等。

d) 满足GB5085.1 要求的腐蚀性检测；满足GB5085.4 要求的易燃性检测；满足GB5085.5要求的反应性检测。

e) 满足一般排放口中污染物浓度满足GB4915的要求；主要排放中污染物浓度达到GB 26132的要求，烟气中重金属和二噁英类排放同时满足国家标准GB18484 监测要求的烟气污染物检测。

f) 满足其他相关标准中要求的水泥、硫酸产品环境安全性检测。

7.1.3 分析化验室应设有样品保存库，用于贮存留样样品。

7.1.4 本标准第4.6.2 条a)、b) 以及c) 款为企业必须具备的条件，其他分析项目如果不具备条件，可经当地环保部门许可后委托有资质的分析监测机构进行采样分析监测。

### 7.2 入厂后含硫废物的检验

7.2.1 含硫废物入厂后或进去装置前应及时进行取样分析，以判断含硫废物特性和类别是否符合要求。如果发现含硫废物特性与合同标注的含硫废物特性不一致时，应参照第6.2.1c) 条款的规定进行处理。

7.2.2 企业应对各个产废单位的相关信息定期进行统计分析，评估其管理能力和含硫废物的稳定性，并根据评估情况适当减少检验频次。

7.2.3 含硫废物入厂检查和检验结果应该记录备案，与含硫废物协同资源化利用方案共同入档保存。入厂检查和检验结果记录及含硫废物协同资源化利用方案的保存时间不应低于3年。

### 7.3 出厂检测

成品出厂检验应根据GB 175通用硅酸盐水泥和GB/T 534工业硫酸产品标准对产品进行逐项检验，并记录各项检验项目的原始检验过程情况。

## 8 运行管理

### 8.1 一般规定

- 8.1.1 运行维护及安全管理符合相应行业设施运行的规定，同时满足本文件要求。
- 8.1.2 根据燃原料及回转窑主体工程符合变化及时调整，保证连续稳定达标排放。
- 8.1.3 定期对设备、电气、仪表及建（构）筑物进行检查维护，确保装置稳定可靠运行。
- 8.1.4 企业应建立健全各项管理制度，以及运行、操作和维护技术规程；建立主要运行设备台账。

## 8.2 专业技术人员配置

- 8.2.1 对外经营的处置单位，具有3名以上具备环境科学与工程专业中级以上职称的专业技术人员。
- 8.2.2 从事危险废物处置利用的单位应配备依法取得资质的专职安全管理人员。

## 8.3 培训制度

- 8.3.1 针对协同资源化利用技术的特点，企业应建立相应的培训制度，并针对管理人员、技术人员和操作人员分别进行专门的培训。
- 8.3.2 培训主要内容包括：固体废物管理、危险化学品管理、固体废物处置技术、生产运行操作技术、现场安全预防和人员防护等。

## 8.4 安全管理制度

- 8.4.1 企业应遵守相关职业健康与安全生产标准和规范。
- 8.4.2 企业应遵守危险化学品的相关安全法规，包括《危险化学品安全管理条例》和《废弃危险化学品污染环境防治办法》，避免危险废物不当操作和管理造成的安全事故。
- 8.4.3 从固体废物处置利用的企业应根据企业特点制定相应的安全生产管理制度，针对含硫废物收集、贮存、运输、协同资源化利用过程中可能出现的安全问题，建立安全生产守则基本要求、消防安全管理制度、危险作业管理制度、事故管理制度及其他安全生产管理制度。

## 8.5 生态环境管理制度

- 8.5.1 企业应与通过相关计量认可认证的环境监测机构签订监测合同，定期开展监测，按照《排污许可管理办法（试行）》，将监测结果以书面形式向生态环境主管部门报告；
- 8.5.2 企业应按照《危险废物经营许可证管理办法》要求办理《危险废物许可证》，企业自建内部处置则按照环评要求进行；
- 8.5.3 企业应依法及时向生态环境主管部门报告危险废物管理计划；
- 8.5.4 企业的预处理、贮存、处置场所和盛装危险废物的容器等须按照相关标准设立危险废物标识；
- 8.5.5 应当按照国家有关规定，投保环境污染责任保险。

## 8.6 健康管理制度

- 8.6.1 建立从事危险废物作业人员的劳动保护制度，遵守 HJ/T176 中有关劳动安全卫生和劳动保护的要求。
- 8.6.2 企业应建立从业人员定期体检制度，明确从业人员在上岗前、离岗前和在岗过程中的体检

频次和体检内容，并按期体检。

8.6.3 建立从业人员健康档案。

8.7 设施维护与运行

8.7.1 应对管理和运行人员定期培训，使管理和运行人员系统掌握装置正常运行的具体操作指标和应急情况的处理措施。

8.7.2 运行人员应按照运行管理制度和技术规程要求做好巡检和交接班，并做好记录。

8.7.3 维修人员应根据维护保养规定定期检查，并做好维护保养记录。

**8.8 原始记录归档**

企业应建立生产设施运行状况、设施维护和生产活动等的登记制度，主要记录内容应包括：

8.8.1 含硫废物的来源、重量、类别、入厂时间、运输车辆车牌号等。

8.8.2 日记录（每日贮存、预处理和处置的含硫废物类别、数量等；运输车辆消毒记录；预处理和设施运行工艺控制参数记录，包括有害元素投加速率、废物投加速率、投加位置等；维修情况记录和生产事故的记录）。

8.8.3 环境监测记录（烟气中污染物排放和产品的污染控制监测结果）。

**8.9 事故应急预案**

8.9.1 企业应按照相关要求，建立包括安全生产事故和突发环境事件在内的全面应急管理制度。

8.9.2 企业应急管理制度主要内容包括：应急管理组织体系，生产安全事故应急救援预案管理、突发环境事件应急预案管理、应急管理培训、应急演练、应急物资保障等。

8.9.3 根据国家法律法规及实际演练情况，做好预案演练、培训、修订等工作。适时修订应急预案，做到科学、易操作。

8.9.4 事故处理时应做好记录、分析原因，防止同类事故重复发生。

# 石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利 用含硫废物环境保护技术规范 编制说明

(征求意见稿)

《石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物环境保护技术规范》

编制组

2020年11月25日



# 《石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物环境保护技术规范》编制说明

## 1 任务来源

含硫废物的资源化利用可以提高我国相关行业的清洁化水平，山东鲁北企业集团总公司开发了石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物技术。为促进我国石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫危险废物事业的健康发展，进一步规范石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物环境保护技术，中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会下达了标准编制计划（2017年第二批中国石化联合会团体标准项目计划表第23项），制定具有可操作性和实用性的石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物环境保护技术规范，由山东鲁北企业集团总公司、中国化工环保协会、中国科学院过程工程研究所承担编制任务。

本技术规范由适用范围、规范性引用文件、术语和定义、总则、技术规定五部分组成，其编制主要参考了我国的各项环境保护法律、法规、标准和文件，以及行业中该技术成熟的规范性操作。

## 2 编制的必要性

在我国环境治理力度加大、成品油质量加快升级的带动下，烷基化油在汽油中的比例会逐步加大，烷基化汽油具有高辛烷值、低硫含量、无烯烃芳烃、出油率高、经济效益好等优势，成为高标号汽油的首选原料，迅速占据国内炼油业深加工市场。该过程通常采用浓硫酸作为催化剂，经过净化洗涤、吸收，硫酸浓度逐渐降低，每生产1吨烃化油约产生0.1吨的废硫酸。目前国内烷基化装置总产能已经超过1900万吨/年，每年烷基化的排出废硫酸超过160万吨，且呈逐年增加趋势。废硫酸成分除含80%~92%的硫酸外，还含有3%~8%的有机物。烷基化废酸呈黑色黏稠状，腐蚀性强，对环境危害极大，无再利用价值，必须处理。

同时国内现有石化、化工、钢铁、煤气化等行业的众多企业在各自生产出主要目标产品的过程的同时会副产出大量的富含硫磺、硫酸、硫氰酸铵和硫代硫酸铵等含硫废液，中国硫酸工业协会初步统计目前国内每年废硫酸排放量近1亿吨。这样的废液所含化学组分多种多样，但由于主要的成分为硫酸及硫酸盐类物质，腐蚀性强，会严重污染环境，危害人民的身体健康。利用含硫废液为原料制硫酸，最大限度的利用硫资源，实现硫元素的体系内循环，既经济又环保。含硫废液为原料制酸是符合环保要求的“清洁生产”装置，具有巨大的环境效益、社会效益和经济效益。

目前，含硫废液传统处理方式是建设热裂解装置，用天然气（或燃料油）在裂解炉中燃烧放热，以废硫酸制酸。这一技术尽管已成熟，但存在投资大、成本极高的问题。另外一种方法废硫酸中的有机物脱碳再生方法是采用溶剂抽提有机物或强氧化剂氧化，分出或转化废酸中的有机物，使废酸复新、重复使用。该技术虽然可行，但因为成本更高，还未形成大规模的工业化生产。

石膏制硫酸联产水泥装置在山东鲁北企业集团已经连续稳定运行 20 多年，解决了磷石膏的资源化利用难题，实现了硫资源的循环利用。利用石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用烷基化废酸及含硫废液等危险废物，在石膏煅烧窑中加入废硫酸及含硫废液，废硫酸及含硫废液的有机物充分燃烧并热量利用，硫酸分解成后 SO<sub>2</sub> 再制成合格硫酸，无二次污染，是解决废硫酸的绝佳办法。相比较热解、抽提或氧化等方法，石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物具有明显的经济效益和环境效益。利石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用烷基化废酸及含硫废液等危险废物具有较大的发展潜力。

2014 年 3 月国家环境保护部发布实施了《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范(HJ 662—2013)》，规范了水泥窑协同处置固体废物的管理，对防止固体废物协同处置过程及其产品对环境造成二次污染，保护生态环境和人体健康做了有效的技术规范。石膏制硫酸联产水泥装置和传统的石灰石制水泥行业有一定借鉴，但是常规的水泥窑缺少尾气制酸装置并适用于含硫废物的协同资源化利用。所以缺乏对石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用烷基化废酸及含硫废液这一技术操作和运行规范的研究，不了解利用石膏制硫酸联产水泥装置处理危险废物的特殊管理方式和关键技术；缺乏对产排污环节的评价研究，危险废环境管理部门只能参照水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范管理，缺乏专业技术规范；同时，国家也缺少相应的管理法律、法规和技术标准对石膏制硫酸联产水泥装置协同处置烷基化废酸及含硫废液等危险废物进行有效的规范和管理。这些问题始终困扰着相关企业和环保管理部门。

因此，为促进我国石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物的危险废物事业的健康发展，急需参照国内外其它行业先进的协同处置经验与中国实际相结合，制定适合我国国情的石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物等危险废物环境保护技术规范。

### 3 制定原则和依据

#### 3.1 编制依据

GBZ 2	工业场所有害因素职业接触限值
GB175	通用硅酸盐水泥

GB/T534	工业硫酸
GB4915	水泥工业大气污染物排放标准
GB5085.1	危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别
GB5085.4	危险废物鉴别标准易燃性鉴别
GB5085.5	危险废物鉴别标准反应性鉴别
GB8978	污水综合排放标准
GB14554	恶臭污染物排放标准
GB18484	危险废物焚烧污染控制标准
GB18597	危险废物贮存污染控制标准
GB 26132	硫酸工业污染物排放标准
GB50016	建筑设计防火规范
HJ/T20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T75	固定污染源烟气（SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、颗粒物）排放连续监测技术规范
HJ/T76	固定污染源烟气（SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法
HJ/T176	危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范
HJ/T298	危险废物鉴别技术规范

《危险化学品安全管理条例》（中华人民共和国国务院令344号）

《危险废物经营单位编制应急预案指南》（国家环境保护总局公告2007年第48号）

《废弃危险化学品污染环境防治办法》（国家环境保护总局令2005年第27号）

《关于加强环境应急管理工作的意见》（环发[2009]130号）

《突发事件应急预案管理暂行办法》（环发[2010]113号）

《关于京津冀大气污染传输通道城市执行大气污染物特别排放限值的公告》（公告 2018 年 第 9 号）

### 3.2 编制原则

本规范的编制遵循以下原则：

（1）法律和法规为准绳，从技术角度来贯彻实施上述条例和规定的要求。保护环境，控制危险废物协同处置过程可能造成的环境污染，包括烟气排放控制、水泥产品环境安全控制、废物泄漏和逸散控制。

(2) 根据废酸及含硫废液等危险废物协同处置特点, 保护协同处置过程的人体健康和安全, 降低协同处置过程的事故风险。对该行业危险废物环境保护技术规范具有广泛的指导意义。

(3) 在符合现行环境保护法律法规要求的前提下, 吸取行业相对成熟的、科学有效的技术方法。确保协同处置过程不影响水泥产品质量。

## 4 主要工作过程

编制工作承担单位在工作过程中广泛收集、分析了国内外相关资料, 深入石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物企业进行了现场调查研究, 并选择典型含硫危险废物在水泥窑内进行了试烧试验和分析评价, 同时针对具体问题在实验室内进行了大量实验研究。在此基础上, 组织起草了《石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物环境保护技术规范》。本技术规范起草过程中征求了有关专家的意见, 经过反复修改和完善, 形成了《石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物环境保护技术规范》的征求意见稿。

## 5 国内外相关情况说明

### 5.1 石膏制硫酸技术国内外情况简要说明

#### 5.1.1 石膏制硫酸技术国际上发展历程

石膏制硫酸的研究, 早在 1847 年德国科技人员就积极地进行了研究。1915 年, 德国人 Müller 以碳作为还原剂, 掺入  $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SiO_2$  等倍半氧化物在高温下分解的方法。后来 Kühne 在此基础上进一步研究并用于工业化生产。1931 年德国 Bayer 燃料公司建成了石膏制硫酸与水泥工厂, 被称为 Bayer 法。1926 年英国帝国化工公司就成了伯明翰厂。1931 年至 1961 年先后在英、法、奥等国先后建成投产了 26 套以石膏为原料的工业化生产装置, 其平均日产硫酸和水泥各 160 t。进入 20 世纪 60 年代中期, 随着湿法磷酸工业的发展, 大量的副产磷石膏利用引起人们的重视。磷石膏不但堆存占地, 而且极易造成环境污染。1968 年奥地利林茨化学公司第一次使用磷石膏代替天然石膏在日产 200t 的硫酸装置上成功运行, 随后在回转窑尾部增加立筒预热器, 使热耗降了 15%~20%, 称之为 OSW——KRUPP (O-K) 法。1970 年, 奥地利和东德合作采用 O-K 法为南非费德米司公司的发拉巴瓦厂建设了年产 10 万 t 磷石膏制硫酸与水泥生产装置, 于 1972 年 12 月建成投产。70 年代规模最大的是德国的考斯维希厂, 建有四台  $\phi 3.2m \times 80m$  回转窑, 年产能力 24.5 万 t。当时世界最高的石膏法硫酸生产总量每年达 150 万 t。在 60 年代初英国石膏制酸量占到 38%, 同时一些缺少硫资源的波兰、巴基斯坦、印度等国也积极建设石膏制硫酸装置。到 20 世纪 70 年中期, 因硫铁矿、有色烟气制酸的开发以及石化炼油厂副产硫磺的供应。以石膏为原料生产硫酸与水泥装置由于工艺路线长、操作难度大及经济效益差

等原因发展很慢，但此领域的研究创新始终未停止。

### 5.1.2 石膏制硫酸技术国内发展现状

1954 年我国就开始在此领域的研究。1954~1966 年国家先后多次派考察团赴东德、波兰和奥地利等国进行考察学习，先后在上海、太原、南京、北京等地进行了中间试验。基本上解决了石膏烘干脱水、生料配比、熟料煅烧、窑气制酸等技术难题，回转窑操作不稳定、气氛难控制、回转窑“结圈”始终没有攻克，一直未实现工业化生产。太原西山石膏矿和湖北应城磷肥厂还在立窑上进行煅烧石膏制硫酸与水泥全流程小试验。1972 年南化研究院采用单层扩大沸腾炉进行热态试验。1972 年济南工农磷肥厂做了配上制酸系统的全流程性工业试验，采用回转窑煅烧方式，肯定了该技术的可行性。1973 年应城磷肥厂也进行了 1000 t/a 的沸腾炉试验，至 1975 年最后一次实验，运转 30d，日产硫酸 3t，产石灰 1.5t。上述试验均未获成功。

针对磷石膏的高温分解特性，熟料具有低碱、抗收缩、后期强度高特性的应用开发；石膏酸采用臭氧、双氧水等强氧化剂脱色；磷石膏制备硫铝酸盐水泥技术研发。进一步加强磷复肥与水泥行业的联合，实现优势互补，利用磷石膏中硫酸钙的钙元素与水泥熟料中碳酸钙耦合，实现钙、硫元素的循环利用。

山东鲁北企业集团总公司自 20 世纪 70 年代以来一直从事石膏制硫酸联产水泥技术的研究和开发，在总结国内外技术的基础上，1982 年无棣县硫酸厂取得了 7500 t/a 盐石膏制硫酸工业试验的成功，1984 年和 1985 年先后完成了以云南磷石膏和枣庄天然石膏为原料制取硫酸与水泥的试验，通过了省部级和国家级技术鉴定，填补了国内空白。1990 年建成投产了“年产 3 万吨磷铵、副产磷石膏制 4 万吨硫酸联产 6 万吨水泥”装置(简称“三四六”工程)，使磷石膏制硫酸联产水泥技术实现了新的突破，达到长周期安全稳定生产，产品产量达到原设计能力的 200%。采用化学分解石膏制硫酸联产水泥是解决工业副产石膏堆存污染、实现钙硫资源循环利用的有效途径。为了实现磷铵、硫酸、水泥联产装置大型化，山东鲁北企业集团总公司于 1997 年 5 月开工建设“年产 15 万吨磷铵、副产磷石膏制 20 万吨硫酸联产 30 万吨水泥”装置(简称“15、20、30”工程)，1999 年相继建成投产。在装置投产运行及国产化攻关成果的基础上，通过技术创新改造，目前已达到“年产 30 万吨磷铵、副产磷石膏制 40 万吨硫酸联产 60 万吨水泥”的生产能力(简称“30、40、60”工程)，成为世界石膏制酸史上技术最先进、规模最大的联产装置。

在石膏煅烧窑中加入废硫酸及含硫废液，废硫酸及含硫废液的有机物充分燃烧并热量利用，在 1200~1450℃高温下分解煅烧成 SO<sub>2</sub>，含 SO<sub>2</sub> 气体到硫酸装置制成硫酸，固相 CaO 在 1450℃与 SiO<sub>2</sub>

等煅烧成水泥熟料，水泥熟料和灰渣磨制成水泥。该装置年产 6 万 t 硫酸 8 万 t 水泥，日产量分别为 180t、250t。在原料加入不变情况下，使用齐鲁石化炼油厂废硫酸，向石膏煅烧窑喷加热的废硫酸 1.5t/h，窑尾 SO<sub>2</sub> 含量由 6.2%提高到 7.5%，窑尾风量略有增加，维持原来的压力值，硫酸日产量达到 206t，水泥熟料产量不变。经过近一年多试烧共处理了 6000t 废硫酸，生产稳定，水泥热耗增加 2~4%左右，其它指标无明显变化，获得较好经济效益。随之在大型石膏制硫酸联产水泥装置处置烷基化废酸及含硫废液，2015 年 1 月 21 日，山东鲁北企业集团总公司完成的废硫酸—石膏资源化利用技术开发与示范项目通过了中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。该成果一举解决了废硫酸和工业副产石膏处理两大难题。鉴定专家一致认为，该成果在废硫酸—石膏联合制酸方面属国内外首创，整体技术达到国际先进水平，建议进一步优化工艺技术参数，扩大应用范围。

**5.2 项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：**该标准项目是对应标准是《硫酸工业污染物排放标准 (GB26132--2010)》、《危险废物焚烧污染控制标准 --GB 18484--2001 代替 GWKB 2--1999》和《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599--2001) 及其修改单的公告(公告 2013 年 第 36 号)》的相关标准。

**5.3 与国内相关标准间的关系：**为规范水泥窑协同处置固体废物的管理，防止固体废物协同处置过程及其产品对环境造成二次污染，保护生态环境和人体健康，制定了《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范(HJ662--2013)》。该标准规定了利用水泥窑协同处置固体废物的设施选择、设备建设和改造、操作运行以及污染控制等方面的环境保护技术要求。但是该规范对协调处置危险废物中硫含量和重金属做出了具体规定，严格控制。本技术对烷基化废酸含硫量不做具体要求，且越高越好，不涉及重金属，因此需要制定跟本技术相关的技术规范。

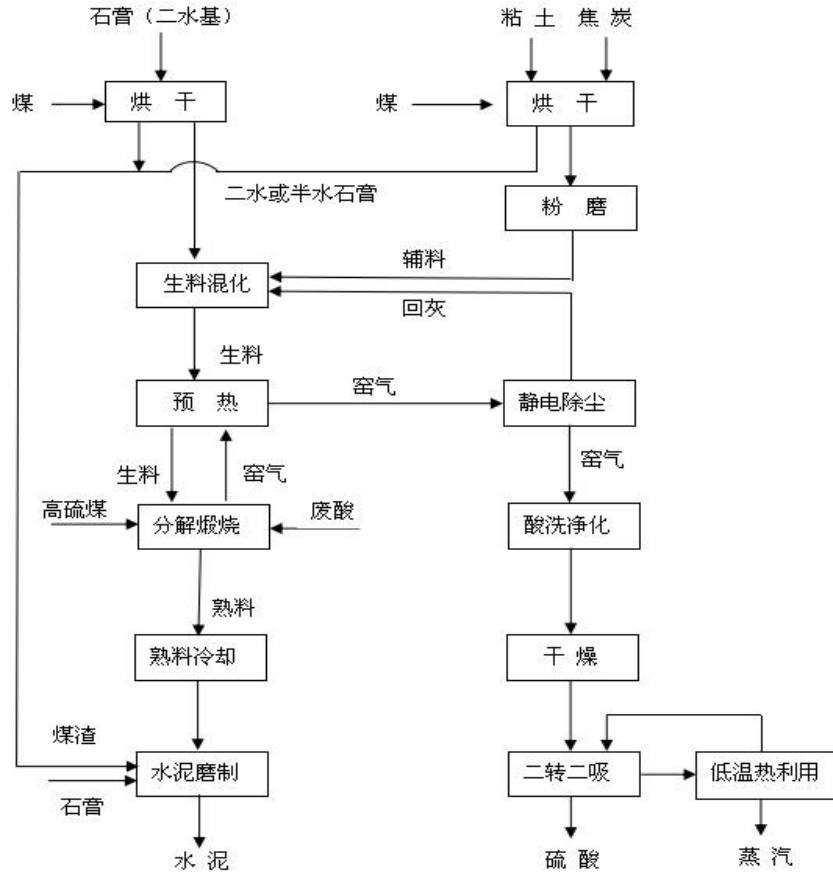


图 1 鲁北工业副产石膏制硫酸联产水泥工艺流程

## 6 主要条文说明

### 6.1 使用范围的确定

根据规范编制原则，确定本标准规定了石膏制硫酸联产水泥装置协同资源化利用含硫废物的设施选择、设备建设和改造、操作运行以及污染控制等方面的环境保护技术要求。本规范适用有机废硫酸、脱硫废液、硫泡沫、硫膏、硫酸污染的土壤、应急事件含硫废弃物等含硫废物在石膏制硫酸联产水泥装置中协同资源化利用。

### 6.2 规范性文件

本部分列出了在本规范中所引用的国家标准、行业技术标准、技术规范 and 国务院有关部门的相关管理办法和规定性文件。

### 6.3 术语和定义的确定

根据本规范行业特点，对裂解、带预热器的制酸回转窑、固体废物、危险废物、应急事件废弃物、含硫废物、工业副产石膏、预处理、标准状态进行了定义。

### 6.4 技术规范要求

#### 6.4.1 含硫废物利用资源化利用设施技术要求

本规范第4章规定了含硫废物利用资源化利用企业在硬件配置方面的要求。

##### 6.4.1.1 总体技术要求

规定了满足石膏制硫酸联产水泥装置可用于协同资源化利用含硫废物的基本要求：

- a) 采用新型干法回转窑的石膏制硫酸联产水泥装置。
- b) 硫酸生产规模不小于330吨/日。
- c) 对于改造利用原有设施协同处置固体废物的石膏制酸窑，在改造之前原有设施应连续两年达标(同步建设的除外)。
- d) 含硫废物分解率 $\geq 98.5\%$ 。

##### 6.4.1.2 含硫废物贮存设施

本规范4.2节规定了含硫废物利用资源化利用企业的危险废物贮存设施技术要求。

危险废物在协同处置企业的贮存设施首先应满足目前我国危险废物贮存设施相关标准规范中的要求，包括危险废物贮存设施的设计、安全防护、污染防治等应满足《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597)和《危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范》(HJ/T176)中的相关要求；危险废物贮存区应标有明确的安全警告和清晰的撤离路线；危险废物贮存区及附近应配备紧急人体清洗冲淋设施，并标明用途。含硫废物贮存设施应符合GB50016等相关消防规范的要求。与回转窑和预热器保持一定的安全距离；贮存设施内应张贴严禁烟火的明显标识；应根据含硫废物特性、贮存和卸载区条件配置相应的消防警报设备和灭火药剂；贮存设施中的电子设备应接地，并装备抗静电设备；应设置防爆通讯设备并保持通畅完好。危险废物贮存设施应有良好的防腐蚀、防渗性能，以及必要的防雨、防尘功能。

##### 6.4.1.3 含硫废物预处理设施

本规范4.3节规定了含硫废物预处理设施的技术要求，包括预处理设施基本要求和针对不同废物特性的预处理流程和预处理设施要求。

- a) 含硫废物的混合搅拌等预处理设施有较好的密闭性，并保证与操作人员隔离；含挥发性和半挥发性有毒有害成分的含硫废物的预处理设施应布置在室内车间，车间内应设置通风换气装置，排出气体应通过处理达标后排放或导入回转窑高温区焚烧。
- b) 预处理设施所用材料需适应含硫废物特性以确保不被腐蚀，并不与含硫废物发生任何反应。
- c) 危险废物预处理区域及附近应配备紧急人体清洗冲淋设施，并标明用途。
- d) 预处理设施应符合GB50016等相关消防规范的要求。



e) 含硫废物一般经混合搅拌等预处理后进入回转窑，若含硫废物中有较大的颗粒物，可根据需要配备沉淀、中和、过滤等装置。

#### 6.4.2 协同资源化利用含硫废物技术要求

本规范4.5节规定了石膏制酸联产水泥装置回转窑可用于协同资源化利用含硫废物技术要求。

##### 6.4.2.1 含硫废物投加位置应根据含硫废物特性从以下三处选择：

- a) 窑头高温段，包括主燃烧器投加点和窑门罩投加点。
- b) 窑尾高温段，包括窑尾烟室和上升烟道投加点。
- c) 生料配料系统（生料磨）。

##### 6.4.2.2 不同位置的投加应满足以下特殊要求：

- a) 生料磨投加可借用常规生料投料设施，处置较大颗粒状非挥发性固体废物。
- b) 主燃烧器投加设施应采用多通道燃烧器，并配备泵力或气力输送装置；窑门罩投加设施应在密闭状态下通过输送装置，并在窑门罩的适当位置开设投料口。
- c) 窑尾投加设施应配备泵力、气力或机械传输带输送装置，并在窑尾烟室、上升烟道适当位置开设投料口，使之适合小颗粒状非挥发性废物的输送和投加。
- d) 含硫废物或废酸通过喷枪雾化后喷入回转窑内。

##### 6.4.2.3 含硫废物利用设施

用于协同资源化利用含硫废物的石膏制硫酸联产水泥装置应具备以下功能：

- a) 配备粉尘、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>浓度在线监测设备，包括尾气压力、O<sub>2</sub>浓度、烟气温度等，连续监测装置需满足HJ/T76 的要求，并与当地监控中心联网，保证污染物排放达标。
- b) 主要排放中污染物浓度达到 GB 26132 的要求，烟气中重金属和二噁英类排放同时满足国家标准（GB18484）。排气筒配备粉尘、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 浓度在线监测设备，连续监测装置需满足 HJ/T76 的要求，并与当地监控中心联网，保证污染物排放达标。

##### 6.4.2.4 烟气处理设施

- a) 烟气净化处理系统宜采用湿法烟气净化方式，并考虑防腐蚀、防磨损、防阻塞的措施。
- b) 严格控制工艺参数和流动工况，废硫酸分解率≥99.95%。

##### 6.4.2.5 控制系统

- a) 选用安全可靠、技术先进、安装维护方便、经济合理的仪表。
- b) 含硫废物利用工程的操作、控制、监视、管理应通过分散控制系统（DCS）或PLC控制系统完成。

- c) 应设置报警系统，包括工艺参数超标报警、烟气排放超标报警、设备设施故障报警等。
- d) 在设计危险废物储存的仓库等地也应设立监视系统和报警系统。

#### **6.4.2.6 厂内输送设施**

本规范 4.5 节规定了含硫废物在协同资源化利用企业内输送转运的设施要求。含硫废物的厂内输送设施应能有效防止废物的滴漏、溢出、飘散、遗撒，应采用不被废物腐蚀和与废物发生反应的材料。

#### **6.4.2.7 分析化验室**

本规范 4.9 节规定了协同资源化利用企业分析化验室的配置要求，包括分析检测项目和样品保存要求。

### **6.5 含硫废物特性要求**

本规范第 5 章规定了适合协同资源化利用的含硫废物特性要求。规定了禁止进入石膏制酸联产水泥装置协同资源化利用的含硫废物特性要求。

#### **6.5.1 规定了禁止进入石膏制酸联产水泥装置的含硫废物基本种类：**

- a) 含有放射性废物。
- b) 含有爆炸物及高反应性废物。
- c) 含汞、含铬等重金属。
- d) 未经拆解的废电池、废家用电器和电子产品。
- e) 含有金属块等异物。
- f) 含有损害水泥、硫酸系统的物质或元素的固体废物。
- g) 未知特性和未经鉴定的废物。

#### **6.5.2 规定了进入石膏制硫酸联产水泥装置的含硫废物特性要求**

- a) 废酸及含硫废物组成基本稳定。
- b) 入窑固体废物应具有稳定的化学组成和物理特性，其化学组成、理化性质等不应对生产过程和水泥、硫酸产品质量产生不利影响。
- c) 入窑含硫废物中如含有表 1 中所列重金属成分，其含量应该满足本标准第 6.6.3 条的要求。
- d) 含硫废物中，液态的要流动性良好，易于雾化。

### **6.6 协同资源化利用操作技术要求**

本规范第 6 章规定了协同资源化利用企业在运行操作方面的要求。

### 6.6.1 含硫废物的准入评估

本规范规定了含硫废物在入厂前进行特性分析的程序和要求。为确保待接收的含硫废物符合协同资源化利用要求，降低废物在运输、贮存、预处理和协同处置过程中的事故风险，在与产废单位签订协同处置合同及废物运输到协同处置企业之前，应对废物进行取样分析并进行准入评估。

本规范指出了废物在入厂前进行特性分析的目的。规定了入厂前废物分析的程序。

### 6.6.2 含硫废物的接受与分析

本规范 6.2 节规定了协同资源化利用企业对含硫废物的接受和入厂后分析的要求。

本规范规定了入厂时含硫废物进行检查的程序和要求。通过含硫废物的入厂检查，核实含硫废物特性是否与准入评估时所得信息一致，对废物进行入厂控制。

### 6.6.3 含硫废物贮存的技术要求

本规范 6.3 节规定了危险废物贮存的技术要求。

危险废物在协同处置企业贮存的操作运行和管理首先应满足目前我国危险废物贮存相关标准规范中的要求，包括《危险废物贮存污染控制标准》（GB18597）和《危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范》（HJ/T176）。

### 6.6.4 含硫废物预处理的技术要求

本规范 6.4 节提出了含硫废物预处理的技术要求。

规定了含硫废物预处理后应该具备的特性，列举了废物预处理的各种方式。按照含硫废物协同资源化利用方案，对含硫废物进行破碎、筛分、分选、中和、沉淀、干燥、配伍、混合、搅拌、均质等预处理。

预处理过程的污染控制和环境保护。预处理过程可能产生粉尘、恶臭、废水等污染物，本规范规定了预处理区域的环境质量应分别满足《工业场所有害因素职业接触限值》（GBZ 2）、《恶臭污染物排放标准》（GB14554）、《污水综合排放标准》（GB8978）的限值标准。

预处理区域的安全防护。本规范规定了预处理区域的防火和防泄漏外逸的要求。应定期检查并及时更换预处理区域内的过期消防器材和消防材料，以保证消防器材和消防材料的有效性。预处理区应设置足够数量的砂土或碎木屑，以用于液态废物泄漏后阻止其向外的溢出。

### 6.6.5 含硫废物厂内输送的技术要求

本规范 6.5 节规定了含硫废物在厂内输送的技术要求。

含硫废物在厂内各环节间进行输送时，应采取必要的措施防止含硫废物的扬尘、溢出和泄漏。含硫废

物运输车辆应定期进行清洗。采用车辆在厂内运输危险废物时,应按照运输车辆的专用路线行驶。厂内危险废物输送设施、维护产生的各种废物均应作为危险废物进行管理和处置。

### 6.6.6 含硫废物投加的技术要求

本规范定了含硫废物投加的技术要求。投加时应保证回转窑系统工况的稳定。根据含硫废物的特性和进料装置的要求和投加口的工况特点,选择适当的含硫废物投加位置或废液的喷入位置。

协同处置企业应根据装置生产工艺特点,控制随物料入窑的投加量,以保证装置的正常生产和熟料质量符合国家标准。入窑物料(包括常规原料、燃料和固体废物)中重金属的最大允许投加量不应大于表1所列限值,对于单位为mg/kg-cem的重金属,最大允许投加量还包括磨制水泥时由混合材带入的重金属。

表1 重金属最大允许投加量限值

重金属	单位	重金属的最大允许投加量
汞(Hg)	mg/kg-cl i	0.23
铊+镉+铅+15×砷 (Tl+Cd+Pb+15×As)		230
铍+铬+10×锡+50×锑+铜+锰+镍+钒 (Be+Cr+10Sn+50Sb+Cu+Mn+Ni+V)		1150
总铬(Cr)	mg/kg-cem	320
六价铬(Cr <sup>6+</sup> )		10 <sup>(1)</sup>
锌(Zn)		37760
锰(Mn)		3350
镍(Ni)		640
钼(Mo)		310
砷(As)		4280
镉(Cd)		40
铅(Pb)		1590
铜(Cu)		7920
汞(Hg)		4 <sup>(2)</sup>
注(1): 计入窑物料中的总铬和混合材中的六价铬。		

注（2）：仅计混合材中的汞。

## 6.7 协同资源化利用含硫废物的污染物排放控制要求

本规范 7 节规定了产品的质量要求，并对协同资源化利用含硫废物的的污染物排放控制提出要求。

烟气排放控制，处理达标后达标排放同时满足硫酸工业污染物排放标准（GB26132）、地方排放标准和环评报告三者中最高的标准。烟气中重金属和二噁英类排放同时满足国家标准（GB18484）。

废水排放控制，废水收集处置后达标（执行园区污水处理厂接管标准和硫酸工业污染物排放标准 GB26132）排放。

其他污染物排放控制，厂界恶臭污染物限值应按照 GB14554 执行。

产品环境安全性控制，生产的水泥、硫酸产品质量应满足 GB175、GB/T534 的要求。

## 6.8 人员和制度要求

本规范第 8 章规定了协同资源化利用含硫废物企业的人员配置和制度建设方面的要求。

### 6.8.1 专业技术人员配置

本规范规定了协同资源化利用含硫废物企业专业技术人员配置的要求。

为确保安全生产，危险废物协同处置企业应配备具有资质的专职安全管理人员，主要管理人员必须取得上岗资质。

### 6.8.2 人员培训制度

本规范规定了协同资源化利用含硫废物企业人员培训的要求。

本规范规定了企业应建立相应的培训制度，培训对象为管理人员、技术人员和操作人员，不同的培训对象对应不同的培训内容，应分别进行专门的培训。培训的主要内容，即危险废物管理、危险化学品管理、水泥窑协同处置技术、硫酸生产管理技术、现场安全预防和人员防护等。

### 6.8.3 安全管理制度

本规范规定了协同资源化利用含硫废物企业安全管理的要求。

本规范条规定从事协同资源化利用含硫废物的企业应遵守危险化学品的相关安全法规，包括《危险化学品安全管理条例》和《废弃危险化学品污染环境防治办法》。制定相应的安全生产管理制度以及制定方法。

安全生产管理制度应针对危险废物收集、贮存、运输、协同处置过程中可能出现的安全问题，包括安全生产守则基本要求、消防安全管理制度、危险作业管理制度、剧毒品物管理制度、事故管理制

度及其他安全生产管理制度等一系列制度。

#### **6.8.4 人员健康管理制度**

本规范规定了协同资源化利用含硫废物企业人员健康管理的要求，并按期体检。

#### **6.8.5 事故应急管理制度**

本规范规定了协同资源化利用含硫废物企业事故应急管理的要求。企业必须建立事故应急管理制度。

#### **6.8.6 操作运行记录制度**

本规范规定了协同资源化利用含硫废物企业操作运行记录的要求，需记录的主要内容。

#### **6.8.7 环境管理制度**

本规范规定了协同资源化利用含硫废物企业应建立环境管理制度。

### **6.9 特殊废物协同处置技术要求**

本规范第 9 章规定了协同资源化利用含硫废物企业的对于应急事件废物和不明性质废物处理方面的要求。

#### **6.9.1 应急事件废物**

协同处置应急事件废物应经当地省级环境保护主管部门的批准并接受其技术指导。在对应急事件废物进行协同处置之前，应该根据废物产生源特性对废物进行必要的检测，确定废物特性后按照本标准要求确定协同处置方案。如果应急事件废物难以确定特性，应将该废物作为不明性质废物，按照第 9.2 节规定处理。

#### **6.9.2 不明性质废物**

在接收不明性质废物后，应立即报告当地环境保护行政主管部门，必要时应报告当地安全生产行政主管部门和公安部门。在确认不明性质废物不具有爆炸性后，可采取常规分析方法取样分析，确认废物性质后按照本标准的相关要求进行协同处置。如果不明性质废物可能具有爆炸性，或者无法判断不明性质废物是否具有爆炸性，或者协同处置企业不具有对不明性质废物进行取样分析的能力，则不予接收。不明性质废物在确认其性质之前，应单独贮存。不明性质废物单独贮存时间不得超过一周。

### **7 标准实施的环境效益和经济分析**

目前，我国工业副产石膏年产生量约 2 亿吨，废硫酸年产生量约 1 亿吨，该技术是解决以上巨量含硫固液废弃物的最有效技术方案。多年运行实践证明，石膏制酸装置协同资源化利用废硫酸及废石膏等含硫废物的综合利用技术已处于世界领先水平，为消除工业副产石膏和含硫废物的污染做出贡献。

献，风险因素小。

目前硫磺及有色冶炼制硫酸成本低，吨成本在 280~370 元，而传统的裂解处理烷基化废硫酸制硫酸吨成本高达 750 元以上。石膏制硫酸成本在 280~320 元，如在石膏制硫酸装置处理废硫酸，硫酸吨成本可控制在 140 元以下。若采用最新集成技术新建石膏制酸装置，硫酸吨成本可控制在 240 元左右，如同时处理废酸其成本应在 80 元以下。

按吨硫酸价格 200 元、水泥价格 380 元计，现装置不处理废硫酸年销售收入 3.1 亿元、利润 0.50 亿元；同时处理废硫酸时年增加销售收入 0.67 亿元、利润 0.80 亿元

## **8 标准实施建议**

### **8.1 实施动态调整**

根据石膏制硫酸工业生产及污染防治技术发展情况，结合国家环境管理工作需要以及相关产业政策调整等要求，及时对本规范进行相应调整和更新。

### **8.2 适时开展标准实施评估**

建议适时开展本标准实施效果评估，必要时开展标准的修订工作。