

钨冶炼固体废物利用处置技术指南 第2部分：玻璃化处理

Guideline on techniques for utilization and disposal of solid waste from tungsten smelting process—Part II: Vitrification treatment

2020 - 10 - 22 发布

2020 - 10 - 22 实施

目 次

前 言	II
引 言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 设施要求	2
5 技术要求	2
6 环境管理要求	3
附 录 A（资料性附录） 钨渣玻璃化处理工艺流程和产污环节示意图	5
附 录 B（资料性附录） 钨渣玻璃化处理产物酸溶失率的测定方法	6
附 录 C（资料性附录） 钨渣玻璃化处理产物资源化利用技术要求	8

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020 给出的规定起草。

本文件是 DB36/T 1295 《钨冶炼固体废物利用处置技术指南》的第 2 部分。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件发布机构不应承担识别这些专利的责任。

本文件由江西省市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：生态环境部南京环境科学研究所。

本文件主要起草人：张后虎，葛峰，马兵，张可桂，胡佳慧，张明珠，潘宝骝，徐珂珂，云晶晶。

引 言

本文件旨在为江西省钨冶炼行业提供钨冶炼固体废物利用处置技术指导,并针对该类废物的有条件豁免管理提出具体技术要求。《钨冶炼固体废物利用处置技术指南》包括但不限于以下两个部分:

——第1部分:水泥窑协同处置。目的在于明确采用水泥窑协同处置技术处置钨冶炼固体废物的设施要求、技术要求和环境管理要求。

——第2部分:玻璃化处理。目的在于明确采用玻璃化处理技术处理钨渣的设施要求、技术要求和环境管理要求。

本文件的发布将有效解决江西地区钨冶炼固体废物利用处置和监管难题,有助于推动钨冶炼行业污染防治技术进步,改善生态环境质量。

钨冶炼固体废物利用处置技术指南 第2部分：玻璃化处理

1 范围

本文件规定了钨渣玻璃化处理设施要求、技术要求和环境管理要求。

本文件适用于仲钨酸铵生产过程中碱分解产生的碱煮渣（钨渣）的玻璃化处理。

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 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 14848 地下水质量标准
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB/T 18046 用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB/T 30810 水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法
- HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 75 固定污染源烟气（SO₂、NO_x、颗粒物）排放连续监测技术规范
- HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
- HJ 557 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法
- HJ 2025 危险废物收集 贮存 运输技术规范
- 污染源自动监控管理办法（国家环境保护总局令第28号）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

钨渣 tungsten smelting slag

仲钨酸铵生产过程中碱分解产生的碱煮渣。

3.2

玻璃化处理 vitrification treatment

将固体废物或固体废物与易于形成玻璃相的熔剂和助剂混合,在高温条件下无机物质形成均匀的熔融态,冷却后形成具有无定形结构的玻璃态物质的过程,是实现固体废物减量化、资源化和无害化的一种处理方法。

3.3

碱度系数 alkalinity coefficient

预处理配伍时氧化钙含量与氧化硅、氧化铝含量之和的比率,即:氧化钙/(氧化硅+氧化铝)。

3.4

玻璃化处理产物 vitrification production

固体废物玻璃化处理过程无机非金属成分形成的熔融固化物,分为玻璃态物质和非玻璃态物质。

3.5

酸溶失率 loss on acid dissolution

物质经醋酸/醋酸钠缓冲溶液溶解处理后损失的质量占溶解前质量的百分数。

4 设施要求

4.1 玻璃化设施

玻璃化设施的炉内工作温度应在 1400℃ 以上,生料在炉内应有足够的停留时间,确保玻璃化处理产物经生料熔融、重金属固化后从出料口流出。玻璃化设施应为密闭式、微负压设计,以防有害气体外泄。

4.2 贮存设施

钨渣贮存设施应符合 GB 18597 要求,贮存设施容量不宜小于日处理能力的 7 倍。

4.3 预处理设施

采用玻璃化技术处理钨渣时,应配置球磨机、烘干机和混料机等具备破碎、粉磨、干化及配伍等功能的预处理设施和相应的废水、废气污染防治设施。

4.4 加料设施

物料输送装置应具备自动进料功能。投料时投加口应保持密闭,并配置可调节投加速率的计量装置实现定量投料。

5 技术要求

5.1 预处理技术要求

钨渣在进行混合配料前,宜采取烘干、压干或压滤等方式控制含水率 $\leq 30\%$;颗粒较大的钨渣,宜通过破碎、粉磨处理控制钨渣粒径在 2mm 以下。

5.2 投料技术要求

钨渣玻璃化处理时，可采用氧化钙、硅藻土、页岩、高岭土、石英砂、膨润土、铝矾土、粉煤灰、废弃玻璃等进行配料，入炉物料碱度系数宜控制在 0.3~0.6。

5.3 运行技术要求

钨渣玻璃化处理工艺流程见附录 A，物料经高温熔融后应采取冷却（水淬或空冷等）处理，确保产物快速冷却形成玻璃态物质。

5.4 玻璃化处理产物技术要求

5.4.1 玻璃相含量

按照 GB/T 18046 附录 C 规定的方法测定玻璃化处理产物中玻璃相含量，要求玻璃相含量应不小于 85%。

5.4.2 酸溶失率

钨渣制备的玻璃化处理产物酸溶失率测定方法见附录 B，酸溶失率应不大于 5%。

5.4.3 有害物质控制

5.4.3.1 利用钨渣制备的玻璃化处理产物的浸出毒性应低于 GB 5085.3 限值要求。

5.4.3.2 钨渣玻璃化处理产物用作替代材料使用时，应满足国家或地方、行业标准对替代材料有害物质的限值要求。

5.4.3.3 用作一般工业固体废物处置场导气层或导排层替代材料时，水浸出和酸浸出有害物质含量不得超过附录 C 中表 C.1 规定的限值。水浸出液制备应按照 HJ 557 规定执行，酸浸出液制备应按照 HJ/T 299 规定执行。

5.4.3.4 用作路基材料、混凝土骨料、掺合料、水泥混合材料等建筑材料或喷砂原料时，水浸出和酸浸出有害物质含量不得超过附录 C 中表 C.2 规定的限值。水浸出液制备及检测应按照 HJ 557、GB/T 14848 规定执行，酸浸出液制备及检测应按照 HJ/T 299、GB/T 30810 规定执行。

5.4.4 抽样检测

取样应按 HJ/T 20 规定进行。样品应具备代表性，可连续取样或在 20 个部位取等量样品，总样品量不宜小于 20 kg。总样品混合均匀后宜按照四分法缩取出比试验所需量大一倍的试样。

6 环境管理要求

6.1 贮存

钨渣应单独贮存，不得与其他废物、原料、燃料混合贮存。贮存场地和设施的建设、管理和运行须符合 GB 18597、HJ 2025 的有关规定。

6.2 运输

钨渣运输应执行危险废物转移联单制度。废物运输过程应使用具有定位系统的重型自卸货车或半挂车按照预先确定路线行驶，并采取防泄漏、防散落、防扬尘、防雨、防风等措施。

6.3 预处理

钨渣在干燥、破碎和配伍等预处理工序应配备相应的污染防治设施。

6.4 污染物排放控制

钨渣玻璃化处理单位产生的各类污染物排放应符合 GB 8978 和 GB 16297 等相关标准要求。

6.5 环境监测要求

6.5.1 钨渣玻璃化处理单位应建立自行监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其周边环境质量开展自行监测，应保存原始监测记录，并定期公布监测结果。

6.5.2 新建、现有钨渣处理单位安装污染物排放自动监控设备，应按《污染源自动监控管理办法》等有关规定执行。

6.5.3 钨渣玻璃化处理单位应按照环境监测管理规定和技术规范的要求，设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

6.5.4 对钨渣玻璃化处理单位排放废气的采样，应根据待监测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行采集。排气筒中大气污染物的采样监测应按照 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ/T 75 规定执行；无组织大气污染物的采样监测应按 HJ/T 55 规定执行。

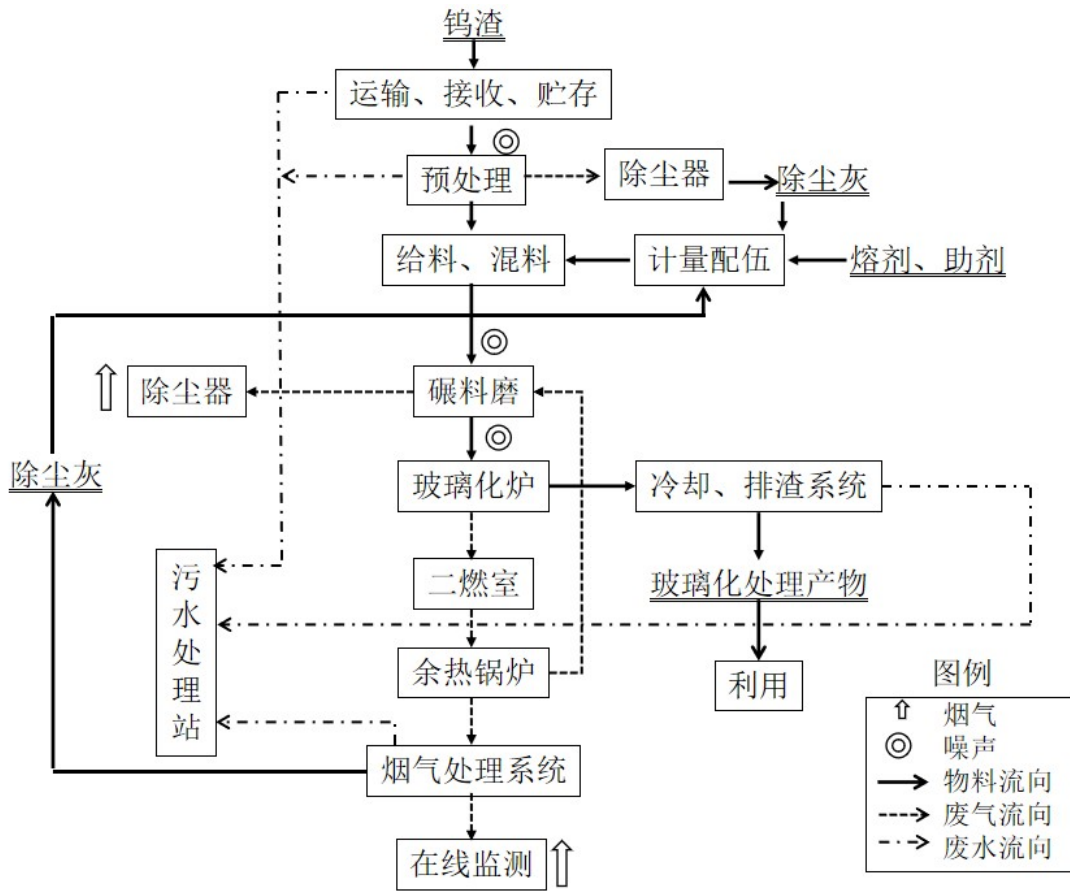
6.6 环境应急管理

钨渣运输单位、玻璃化处理单位应分别就运输、处理环节制定突发环境事件应急预案，并定期组织应急演练。

6.7 豁免管理

钨渣采用玻璃化技术处理，在满足本文件要求前提下，可对运输和处理环节进行豁免管理。

附录 A
 (资料性附录)
 钨渣玻璃化处理工艺流程和产污环节示意图



图A.1 钨渣玻璃化处理工艺流程和产污环节示意图

附录 B

(资料性附录)

钨渣玻璃化处理产物酸溶失率的测定方法

B.1 方法原理

本方法以醋酸-醋酸钠缓冲溶液为浸提剂，溶解玻璃化处理产物，通过酸溶后玻璃化处理产物质量的损失判断产物的玻璃化程度。

B.2 试验用试剂和材料

B.2.1 试验用水：应符合GB/T 6682规定的三级水。

B.2.2 冰醋酸：分析纯。

B.2.3 醋酸钠：分析纯。

B.2.4 氢氧化钠：分析纯。

B.2.5 浸提剂：醋酸-醋酸钠缓冲溶液，分别取1mol/L的醋酸钠和1mol/L的醋酸按体积比49:51混合，混合后缓冲溶液的pH值为4.6。

B.3 仪器设备

B.3.1 破碎设备：颚式破碎机、锤子、研磨器或其他具有相同功能的破碎研磨工具。

B.3.2 密封浸出瓶：耐腐蚀的玻璃、高密度聚乙烯或聚丙烯瓶，具有适当的形状和容量以便最大限度地减少空间。其中，玻璃瓶必须配备惰性材料瓶塞。

B.3.3 pH计：在25°C时，精度为 ± 0.05 pH。

B.3.4 室温温度计：精确至 ± 0.5 °C。

B.3.5 实验天平：可以称量100克，精确至0.01g。

B.3.6 过滤器：孔径为0.45 μ m的微孔滤膜。

B.3.7 搅拌器：翻转式或摇摆式搅拌，20转/分钟。

B.3.8 鼓风干燥箱：可控制温度（110 \pm 5）°C。

B.3.9 干燥器：内装变色硅胶。

B.4 试验步骤

B.4.1 样品采集与保存

按照本文件5.4.4的规定进行取样，按照HJ/20的相关规定进行样品的保存。

B.4.2 破碎与筛分

样品破碎前需要进行干燥。对于粒径大的颗粒通过颚式破碎机、锤子或研磨器降低粒径，确保样品颗粒至少95%质量可以通过1mm孔径的筛网。如果超过该粒径的材料部分大于5%的质量，则应将大于1mm的整个部分分离并再次破碎。任何情况下都不应对材料进行精细研磨。

B.4.3 混匀与称量

B.4.3.1 将通过1mm筛的样品混合均匀，然后将样品置于鼓风干燥箱中，温度设置为（110±5）℃，时间2h，干燥后取出移入干燥器冷却至室温，称重。重复上述步骤进行检查性烘干，每次加热30min，直至恒重。滤膜的干燥过程同上。

B.4.3.2 称取恒重的试验样品质量为（100±5）g，精确至0.01g。其中，试验样品干质量计为 M_0 ，滤膜的干质量计为 M_1 。

注1：恒重是指连续两次称量之差不大于0.02g。

B.4.4 浸出步骤

B.4.4.1 首先将密封浸出瓶清洗干净并干燥，称取试验样品放入浸出瓶中，向浸出瓶中加入1L浸提剂，浸提剂pH值介于4.6~4.8，然后将密封的浸出瓶置于翻转式或摇摆式搅拌器上，搅拌（6±0.5）h，搅拌完毕后静置等待过滤。试验过程中，应定期检查浸出剂的pH值并记录该值，建议在浸出阶段开始后30min、60min、180min以及试验结束时检查pH值。其中，至少在浸出阶段开始后30min及试验结束时进行两次pH值检查。

B.4.4.2 为了使试验有效，浸出阶段pH值应控制在4.5~5.5，通过添加醋酸溶液或氢氧化钠溶液调节pH值，如果在试验期间测量的pH值不在4.5~5.5，则试验无效。

B.4.5 液-固分离

B.4.5.1 利用真空或加压过滤的方式，经0.45μm的微孔滤膜，通过过滤分离包含在浸出瓶中的固相和液相。转移浸出瓶中残留固相时，应使用浸提剂冲洗。

B.4.5.2 当浸出瓶中的残留固体全部被转移到滤膜上，分别用100mL试验用水冲洗滤膜上的残留固体3次。冲洗完毕后，将含有残留固体的滤膜放入鼓风干燥箱中，温度设置为（110±5）℃，时间2h，干燥后取出移入干燥器冷却至室温，称重。重复上述步骤进行检查性烘干，每次加热30min，直至恒重，称量。其中，含残留固体的滤膜干质量记为 M_2 。

B.5 酸溶失率计算

酸溶失率按下式计算：

$$PM = \frac{M_0 - (M_2 - M_1)}{M_0} \times 100$$

式中：

PM —玻璃化处理产物酸溶失率，%；

M_0 —玻璃化处理产物试验样品干质量，单位为克（g）；

M_1 —酸溶试验前滤膜的干质量，单位为克（g）；

M_2 —酸溶试验后滤膜及残留固体的干质量，单位为克（g）。

附 录 C
(资料性附录)

钨渣玻璃化处理产物资源化利用技术要求

表C.1 玻璃化处理产物用作导气层和导排层替代材料时浸出液中有害物质含量限值

序号	有害物质项目	限值 (mg/L)	检测方法
1	总铜	0.5	原子吸收分光光谱法
			二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
2	总锌	2.0	原子吸收分光光谱法
			双硫脲分光光度法
3	总镉	0.1	原子吸收分光光谱法
4	总铅	1.0	原子吸收分光光谱法
5	总铬	1.5	高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法
6	铬(六价)	0.5	二苯碳酰二肼分光光度法
7	总汞	0.05	冷原子吸收分光光度法
8	总铍	0.005	活性炭吸附-铬青 R 分光光度法
9	总镍	1.0	火焰原子吸收分光光谱法
			丁二酮肟分光光度法
10	总砷	0.5	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
11	总锰	2.0	高碘酸钾分光光度法
			火焰原子吸收分光光度法

表C.2 玻璃化处理产物用作建筑材料和喷砂原料时浸出液中有害物质含量限值

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	/