



化学工业 固体废物资源化 技术与应用

钱汉卿 徐怡珊 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

化学工业固体废物资源化 技术与应用

钱汉卿 徐怡珊 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统地汇集了化工、石油炼制、磷肥、纯碱、氯碱、无机盐、硫酸、有机原料、塑料、橡胶、化学纤维、农药和染料及催化剂等工业固体废物的来源、组成与特征,并着重介绍了各类工业固体废物的处理处置方法以及资源化技术,其内容涉及反应原理、工艺流程及控制参数、主要设备、经济分析及适用范围。

书中理论联系实际,注重具有针对性、实用性和前沿性的新技术。除了系统介绍了石油、化工固体废物资源化技术和工程实例外,还侧重反映了该领域的最新成果和发展趋势。可供化工、石油等行业的生产管理和环境保护的科技工作者,以及高等院校相关专业师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

化学工业固体废物资源化技术与应用/钱汉卿,徐怡珊编著.
—北京:中国石化出版社,2007
ISBN 978-7-80229-223-9

I. 化… II. ①钱…②徐… III. 化学工业-固体废物-废物综合利用 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 143101 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 24.75 印张 619 千字

2007 年 2 月第 1 版 2007 年 2 月第 1 次印刷

定价:60.00 元

编 者 的 话

固体废物对环境的污染以及造成的资源浪费,是当今世界环境保护和资源保护的主要问题之一。联合国环境规划署已将固体废物控制或资源化列为全球重大环境问题。一些工业发达国家把固体废物资源化作为解决固体废物污染和能源紧张的方式之一,将其列入国民经济的重要政策,投入巨资进行技术开发;也有的国家把固体废物引入资源范畴,将固体废物资源化作为废物处理的替代方案。

我国是发展中国家,虽然资源丰富,但人均资源不足,且资源利用低,属资源消耗型发展经济。据有关资料报导,社会需要的最终产品仅占原料的 20% ~ 30%。我国废物资源利用率也很低,如工业固体废物利用率仅 20% ~ 30%。“再生资源”流失造成的直接经济损失每年达 300 ~ 400 亿元。

据 2004 年的统计,我国工业固体废物产生量达 12 亿吨,特别是石油和化工废物,不仅量大,且有害有毒物多,污染的危害严重。由于我国的固体废物防治工作,相对于废水、废气污染控制起步较晚,加上技术比较落后,投入也不足,固体废物污染的防治面临着严峻的形势。

开发固体废物,使之无害化、减量化、资源化需要有一系列行之有效的开发技术和手段,并有与之配套的设备和设施。我国目前在这一领域与国外存在较大差距,因此加强对固体废物防治技术的开发、研究和推广,交流资源化技术的信息具有特别重要的意义。

基于以上原因,并结合多年科研的知识和经验,编著了《化学工业固体废物资源化技术与应用》这本书。书中系统地介绍了石油炼制、磷肥、纯碱、氯碱、无机盐、铬盐、硫酸、有机原料、塑料、橡胶、化学纤维、农药和染料及催化剂等工业固体废物的来源、组成与特性,以及处理与资源化技术,内容包括了化学反应原理、工艺过程、主要设备、经济分析及适用范围等。

本书的第 13 章和第 14 章由徐怡珊撰写,其余各章均由钱汉卿撰写。初稿完成后,由钱汉卿统编、整理,并对部分章节进行修改、增补和调整。

本书作者参考、引用了大量文献资料,对丰富本书内容,拓宽深度和广度,起到很大的帮助作用,在此对相关作者深表谢意。限于篇幅和时间,被引用的书本和论文集中编写在参考文献中,不再一一详细地列出引用之处。

由于作者水平有限,编写时间又很仓促,书中难免会存在不足和错误之处,请读者批评指正。

前 言

资源、环境、人口是全人类面临的共同问题，也是实现世界各国经济与社会 21 世纪发展目标面临的重大问题。

近 40 年来，世界资源正以惊人的速度被开发和消耗，有些资源已经濒于枯竭。根据推算，世界石油资源按已探明的储量和消耗量的增长，只需五六十年就可耗尽；世界煤炭资源按已探明的储量的消耗推算，到公元 2350 年，也将耗去储量的 80% 左右。

20 世纪 70 年代出现的能源危机，增长了人们对固体废物资源化的紧迫感。欧洲国家把固体废物资源化作为解决固体废物污染和能源紧张的方式之一，将其列入国民经济政策的一部分，投入巨资进行开发。日本由于资源贫乏，将固体废物资源化列为国家的重要政策，当作紧迫课题进行研究。美国把固体废物引入资源范畴，将固体废物资源化作为废物处理的替代方案。

我国资源形势也十分严峻。虽然改革开放 20 多年来，我国的经济的发展举世瞩目，综合国力显著增强。但由于长期以来一直沿用粗放型的增长方式，技术和管理水平落后，投入多、产出少、消费高、浪费大，导致资源不足，环境污染严重，生态破坏加剧。如果继续沿用这种传统的发展模式，势必造成资源与环境更大的压力，阻碍国民经济的进一步发展。因此，必须转变经济增长方式，变粗放经营为集约经营，在发展经济的同时要合理利用资源，消除污染，保护好生态环境，走可持续发展的道路。

资源的不合理利用和浪费，是环境污染的主要原因。消除污染，应从资源的合理利用和节约利用入手，其中废物的资源化或综合利用是主要的内容。理想的资源综合利用，是将资源的各种成分同时开发利用，然而，受技术条件的制约，多数情况是，资源的主要成分被利用了，其余成分作为“废物”被抛弃。所以，资源综合利用的主要形式表现为“废物”的利用。因此，20 世纪 70 年代以来，废物的资源化已成为许多国家发展经济和保护环境的一项重大方针和政策。例如美国目前为防治环境污染，一年需要资金 2600 亿美元。据工业部门估计，利用废物进行再资源化，可使一些工业生产所造成的空气污染减少 60% ~ 80%，水污染减少 76%，从而节约了大量的资金，并大大改善了环境质量。西欧和日本等天然资源匮乏的国家，迫于资源和能源危机，对废物的再生利用有极浓厚的兴趣，逐步孕育“二次物料革命”的趋势。欧洲共同体国家固体废物的再利用率已近 60%。由于利用废物为原材料，使之平安地渡过二次能源危机和多次资源危机。日本工业固体废物的资源化，1973 年为 16%，1976 年上升到 41%，1980 年又猛增至 1973 年的 3.4 倍，将废物资源化作为重要课题进行开发研究，以期有效地利用有限的资源来摆脱对国外资源的依赖，确保社会经济的稳定发展。

从我国的情况来看，由于工艺落后，装备水平低，管理不善，目前矿物利用率为 60%，能源利用率为 50%，环境污染严重，生态破坏加剧的趋势尚未得到有效控制。据测算，我国能源利用率若能达到世界先进水平，每年可减少 3 亿吨标准煤的消耗，这将使大气环境质量得到很大地改善。我国固体废物综合利用率若提高 1 个百分点，每年就可减少约 1000 万吨污染物排放。由此可知，只有同时重视能源的节约和资源合理利用，才能有效地控制环境污染，保证自然资源的充分利用和永续利用。

资源化是经济和环境协调发展的重要措施，因为环境对于经济的发展起着既制约又促进的双重作用。环境对经济的制约作用主要表现在：环境受到污染后，不仅使社会受到巨大的经济损失，而且在环境资源枯竭后，经济的发展就会受到限制。环境对经济的促进作用主要表现在：生态系统的良性循环使资源再生增殖的能力大于经济对资源的需求，从而为人类进行工农业生产提供了丰富的物质基础。处理经济与环境的关系，就可以使其在发展中统一起来。

环境是资源，而且是资源的总和。只有综合利用资源，才能做到对资源进行最合理的开发和最充分的利用，达到经济效益、社会效益和环境效益的统一。

发达国家曾有过只顾发展经济不顾环境保护，以牺牲环境为代价去谋求经济发展，与污染形成了公害，引起广大人民的强烈反对，影响到经济进一步发展时，才被迫去治理。这些惨痛的教训告诉我们，“先污染、后治理”的路是走不通的。今天发达国家吸取了过去的经验教训，对环境管理已有成熟的经验可借鉴，我国在发展经济的过程中，如果还盲目地以牺牲环境去追求经济的发展，它所造成的代价，可能比发达国家更为惨重。

从我国目前每年排放的固体废物来看，绝大部分还是可以综合利用的，资源的潜力是巨大的，我们应该进一步提高对资源化意义的认识，加强领导，制订正确的政策，推动各行各业进行广泛的开发，使固体废物为经济发展，为人类造福。

众所周知，固体废物属于“二次资源”或再生资源。再生资源与原生资源相比，可以省去开矿、采掘、选矿、富集等一系列复杂程序，保护和延长原生资源寿命，弥补资源的不足，保证资源的永续。

我国是一个发展中国家，面对经济建设的巨大需求与资源、能源供应严重不足的局面，执行固体废物资源化，不但可为国家节约投资、降低能耗和生产成本，并可减少自然资源的开采，还可治理环境，维持生态系统良性循环，是一项强国富民的有效措施。

推行固体废物的资源化，首先要了解国外环保科技的发展趋势和管理模式，结合国内实际情况，加快科技进步和创新，大力开发研究资源化技术；其次要引导和鼓励工业企业积极应用资源化技术，为解决工业固体废物污染防治，解决人类面临的全球与局部环境问题提供有力支持和做出应有的贡献。

目 录

第1章 概论 (1)	技术 (54)
1.1 固体废物的来源、分类和特征 (1)	4.3.1 氨碱法废盐泥制轻质碳酸镁 (54)
1.2 固体废物的污染与危害 (4)	4.3.2 蒸氨废液制氯化钙和再生盐 (55)
1.3 固体废物污染防治方法和技术 (8)	4.3.3 氨碱废渣制建筑胶凝材料 (57)
1.4 固体废物的管理与技术对策 (9)	4.3.4 联碱废液与水玻璃制取白炭黑 (58)
第2章 石油炼制工业 (16)	4.3.5 利用蒸氨废液和盐泥制钙镁肥 (59)
2.1 石油炼制固体废物来源及性质 (16)	4.3.6 纯碱废渣烧制水泥 (61)
2.2 治理现状及防治技术 (19)	4.3.7 利用氨碱厂废清液兑卤晒盐 (63)
2.3 固体废物资源化技术 (20)	4.3.8 从纯碱废液中精制氯化钙溶液 (63)
2.3.1 废碱液的综合利用 (20)	4.3.9 固体氯化钙应用的开发 (64)
2.3.2 废酸液的回收利用 (24)	4.4 氨碱厂废渣利用的经济合理性评述 (64)
2.3.3 页岩渣的利用 (27)	第5章 氯碱工业 (66)
2.3.4 废白土的处理与回收 ... (29)	5.1 我国氯碱工业生产现状 (66)
第3章 磷肥工业 (31)	5.2 氯碱工业固体废物来源及排放量 (67)
3.1 磷肥生产工艺、固体废物来源及组成 (31)	5.3 国外氯碱工业的发展与国内差距 (71)
3.2 磷肥工业固体废物资源化技术 (33)	5.4 固体废物的资源化技术 (73)
3.2.1 磷石膏的综合利用 (33)	5.4.1 盐泥碳化法制轻质 MgO 和 $MgCO_3$ (73)
3.2.2 磷泥的综合利用 (44)	5.4.2 从盐泥中回收利用 $BaSO_4$ (76)
3.2.3 黄磷炉渣制取水泥矿化剂和混合材料 (47)	5.4.3 电石渣的综合利用 (77)
3.2.4 利用含氟硅胶制取白炭黑 (49)	5.4.4 氯乙烯副产二氯乙烷等高沸物生产塑化防腐漆 (81)
第4章 纯碱工业 (51)	
4.1 纯碱生产工艺、废物来源及组成 (51)	
4.2 治理现状及综合利用现状 (53)	
4.3 纯碱固体废物资源化	

5.5 氯碱工业固体废物的防治对策 和建议	(84)	来源及组成	(115)
5.5.1 烧碱生产中采用清洁生产 工艺技术	(84)	7.3 铬渣的污染及处理处置 现状	(118)
5.5.2 结合我国实际情况, 可持续 地发展氯乙烯产业	(84)	7.3.1 铬渣的危害	(118)
5.5.3 运用行政和经济手段, 加快氯碱行业产业结构的 调整	(86)	7.3.2 我国铬渣污染现状	(118)
5.5.4 开展固体废物污染防治 技术的开发研究, 促进 固体废物的资源化	(86)	7.3.3 铬渣治理及资源化 现状	(119)
5.5.5 完善行业法规制度, 强 化生产管理和行业环境 监督	(86)	7.4 铬渣的解毒与资源化 技术	(120)
第6章 无机盐工业	(88)	7.4.1 铬渣的解毒处理	(120)
6.1 无机盐生产工艺、废物来源 和组成	(88)	7.4.2 铬渣的资源化技术	(121)
6.2 治理现状及存在问题	(89)	7.5 发达国家铬盐生产及其污染 防治现状和发展趋势	(133)
6.3 固体废物资源化技术	(91)	7.5.1 铬盐生产的发展趋势 ...	(133)
6.3.1 磷渣、磷泥的综合 利用	(91)	7.5.2 研究改进固体废物处理 处置技术和对策	(134)
6.3.2 钡渣、钡泥的综合 利用	(94)	7.5.3 强化对固体废物的污染 控制	(134)
6.3.3 利用钛白生产废硫酸 制硫酸锰	(97)	7.6 我国铬盐要持续发展 面临的问题	(135)
6.3.4 硫化碱渣和二氧化硫 生产硫代硫酸钠	(99)	7.7 我国铬渣污染的防治 对策	(135)
6.3.5 硫脲生产的综合 利用	(101)	7.7.1 审视铬盐的进出口, 禁止 出口, 鼓励进口	(135)
6.3.6 从保险粉滤渣中回收 锌粉	(101)	7.7.2 统筹规划, 合理布局, 促进铬盐产业结构的 调整	(136)
6.3.7 立德粉生产废渣的 回收利用	(103)	7.7.3 采用清洁生产技术代替 落后工艺	(137)
6.3.8 硼泥的综合利用	(107)	7.7.4 稳定矿源, 提高铬矿品位, 执行精料政策	(138)
6.3.9 明矾渣泥的综合 利用	(110)	7.7.5 开展铬盐治理技术的研究 和开发, 加快历史遗留 铬渣的处置	(138)
第7章 铬渣的解毒和资源化	(115)	7.7.6 有法必依, 强化执法, 加强铬盐行业环境监督 管理	(138)
7.1 我国铬盐生产现状	(115)	第8章 硫酸工业	(140)
7.2 铬盐生产工艺、固体废物 来源及组成	(140)	8.1 硫酸生产工艺、废物来源 及组成	(140)

8.2 国外硫铁矿烧渣处理及综合利用技术	(141)	9.3.5 对苯二酚生产中含锰废液的综合利用	(171)
8.3 我国硫铁矿烧渣的综合利用技术	(144)	9.3.6 苯酚丙酮生产中含酸废液的回收利用	(175)
8.3.1 高温氯化法处理硫铁矿烧渣	(144)	9.3.7 利用四氯化碳副产盐酸生产人造金红石	(178)
8.3.2 从硫铁矿烧渣中提取金、银、铁	(146)	9.3.8 从二氟一氯甲烷副产盐酸生产氯化钙	(180)
8.3.3 硫铁矿烧渣制取聚合硫酸铁	(147)	9.3.9 利用氯乙酸母液生产氯酸甲酯和二氯乙酸甲酯	(181)
8.3.4 硫铁矿烧渣制取硫酸亚铁	(148)	9.3.10 从环氧丙烷残液中回收有机氯化物	(182)
8.3.5 硫铁矿烧渣制取氧化铁红	(150)	9.3.11 环氧丙烷和环氧氯丙烷副产二氯丙烷的综合利用	(184)
8.3.6 硫铁矿烧渣制取氧化铁黄	(152)	9.4.12 裂解聚碳酸酯废料回收双酚 A	(186)
8.3.7 硫铁矿烧渣磁选铁精矿	(154)	第10章 化学纤维工业	(188)
8.3.8 硫铁矿烧渣重选铁精矿	(155)	10.1 化学纤维工艺过程、固体废物来源及组成	(188)
8.3.9 硫铁矿烧渣作水泥助熔剂	(155)	10.2 治理现状,防治技术及存在问题	(189)
8.3.10 利用硫铁矿烧渣制砖	(156)	10.3 固体废物资源化工业应用	(191)
8.4 硫铁矿资源利用的经济技术评价	(158)	10.3.1 从己二酸废液中回收二元酸	(191)
第9章 有机原料工业	(160)	10.3.2 利用 EI 废液生产 MB 系列浮选剂	(192)
9.1 有机原料工业的废物来源、组成及产生量	(161)	10.3.3 从己二胺生产废液中回收环己亚胺	(194)
9.2 固体废物的处理方法和现状	(162)	10.3.4 尼龙 66 废液的回收利用	(197)
9.3 固体废物资源化技术	(163)	10.3.5 聚酯废料和涤纶废丝利用	(199)
9.3.1 丁辛醇生产副产物异丁醛加氢制异丁醇	(163)	10.3.6 用废腈纶制取高分子增稠剂	(201)
9.3.2 从丁醇轻组分残液中回收异丁醇	(166)	10.3.7 利用己二胺焦油制取系列精细化工产品	(202)
9.3.3 缩合法处理甲醛废液制乌洛托平	(167)	10.3.8 环己烷氧化副产物利用	(204)
9.3.4 季戊四醇生产母液的综合利用	(168)		

10.3.9 从化纤渣泥中 回收锌	(205)	12.4 废塑料的改性和利用	(231)
10.3.10 硫酸中和法回收碱洗液 中的对苯二甲酸	(206)	12.5 废塑料热分解技术	(233)
第11章 农药、染料工业	(208)	12.6 废塑料燃烧或分解为 新能源	(234)
11.1 农药、染料合成工艺过程、固体 废物来源及特点	(208)	12.7 废塑料制化工原料	(235)
11.2 固体废物资源化技术	(209)	12.8 利用焦化工艺转化废塑料 为焦化产品	(236)
11.2.1 氯乙酸母液的回收 和利用	(209)	12.9 废塑料发电	(236)
11.2.2 利用氯仿下脚料生产 甲酸钠	(212)	12.10 废塑料再生利用技术 评述	(236)
11.2.3 从还原吡叻 2G 氯化 母液中回收造纸助剂 CA 及废酸	(213)	12.11 废塑料处理和资源化 技术	(237)
11.2.4 利用偶合母液中醋酸制取 醛酸钠	(214)	12.11.1 废聚苯乙烯泡沫塑料 回收利用	(237)
11.2.5 从双乙烯酮残液制取 醋酸丁酯	(214)	12.11.2 废塑料热分解回收 油品	(244)
11.2.6 保险粉生产中盐析母液的 综合利用	(215)	第13章 废橡胶的处理与资 源化	(249)
11.2.7 从对硝基酚钠母液 回收对硝基酚钠和 邻硝基酚	(216)	13.1 国内外废橡胶再生 利用概况	(249)
11.2.8 从分散盐 2BLN 母液中 回收 2, 4—二硝基 苯酚	(217)	13.2 废橡胶的种类及利用途径 ..	(250)
11.2.9 从染料生产中的含铜废渣 回收硫酸铜	(217)	13.3 再生胶的综合利用	(252)
11.2.10 双倍硫化青 BRN 氧化 滤液回收硫代硫 酸钠	(220)	13.3.1 再生胶的制造方法 ..	(252)
11.2.11 用 SO_3 代替发烟硫酸磺 化苯系生物	(221)	13.3.2 影响废橡胶再生的主要 因素	(254)
第12章 废塑料处理与资源化	(223)	13.3.3 再生胶产品性能及再生 效果评价	(255)
12.1 废塑料来源、特性及 用途	(223)	13.3.4 再生胶的综合利用 ..	(256)
12.2 废塑料的鉴别与分选	(225)	13.4 胶粉的综合利用	(258)
12.3 废塑料直接再生利用 技术	(228)	13.4.1 胶粉的制备方法	(259)
		13.4.2 胶粉的分类和性质 ..	(261)
		13.4.3 胶粉对胶料性能的 影响	(262)
		13.4.4 胶粉的改性和活化 ..	(262)
		13.4.5 胶粉的应用	(264)
		13.5 废橡胶的热分解	(268)
		13.5.1 流化床热分解	(268)
		13.5.2 催化热分解	(269)
		13.6 废橡胶作燃料	(270)
		13.7 对废橡胶再生利用的建议 ..	(271)

第14章 煤矸石的资源化	(272)
14.1 煤矸石的矿物组成 与化学成分	(272)
14.2 煤矸石的危害及利用 途径	(273)
14.3 煤矸石在化学工业中的 应用	(277)
14.3.1 用煤矸石制结晶 氯化铝	(277)
14.3.2 用煤矸石制聚合 氯化铝	(278)
14.3.3 用煤矸石制取氧化铝和 氢氧化铝	(280)
14.3.4 用煤矸石制硫酸铝 ...	(282)
14.3.5 用煤矸石制铵明矾 ...	(283)
14.3.6 用煤矸石制水玻璃 ...	(284)
14.3.7 用煤矸石制白炭黑 ...	(285)
14.3.8 用煤矸石制备分子筛 ...	(287)
14.3.9 煤矸石制工业填料 ...	(289)
14.3.10 煤矸石微生物肥料 ...	(291)
14.3.11 煤矸石有机复合 肥料	(292)
14.5 对煤矸石资源化的建议 ...	(292)
第15章 废催化剂的处理和 回收	(294)
15.1 废催化剂的来源及特点 ...	(294)
15.2 废催化剂的处理和回收 技术	(295)
15.2.1 从废催化剂中回收 金属铂	(295)
15.2.2 从废催化剂中回收 金属镍	(297)
15.2.3 利用废钒催化剂 生产 V_2O_5	(298)
15.2.4 从废钴锰催化剂中回收 钴锰	(301)
15.2.5 从废银催化剂中回收 金属银	(303)
15.2.6 从废钼催化剂中 回收钼	(304)

15.2.7 从含钡废催化剂中 回收钡	(306)
15.2.8 铂、铑分离与铑的 回收	(308)
15.2.9 含 Cu-Zn 废催化剂的综合 利用	(309)
15.2.10 用铝、钴废催化剂制取 硫酸钾铝(明矾)	(312)
第16章 污泥处理及其 资源化	(313)
16.1 污泥的性质及主要技术 指标	(313)
16.2 污泥浓缩	(315)
16.3 污泥脱水	(319)
16.4 污泥资源化技术	(324)
16.4.1 污泥堆肥化	(324)
16.4.2 污泥消化制甲烷气 ...	(327)
16.4.3 污泥燃料化	(331)
16.4.4 污泥的建材化	(335)
第17章 能源工业	(339)
17.1 粉煤灰的处理和分选	(339)
17.2 粉煤灰的资源化技术	(342)
17.2.1 粉煤灰制分子筛	(342)
17.2.2 粉煤灰作塑料、橡胶 填充剂	(343)
17.2.3 从粉煤灰中分选 空心微珠	(344)
17.2.4 从粉煤灰中回收 煤炭	(346)
17.2.5 从粉煤灰中提取 Al_2O_3	(346)
17.2.6 从粉煤灰中选铁	(347)
17.2.7 用粉煤灰制取 硅铝铁合金	(348)
17.2.8 粉煤灰制取聚硅酸铝铁 絮凝剂	(348)
17.2.9 粉煤灰作建筑材料 ...	(349)
17.3 锅炉渣的利用	(357)
17.3.1 锅炉渣的来源和 组成	(357)

17.3.2 锅炉渣的利用	(357)	18.3 危险废物的管理与控制 ...	(375)
第 18 章 危险废物的管理与		18.3.1 危险废物的减量化、	
控制	(363)	资源化	(375)
18.1 危险废物的分类及鉴别 ...	(363)	18.3.2 危险废物的收集、运输	
18.1.1 危险废物的定义、来源		和储存	(376)
及分类	(363)	18.3.3 危险废物的焚烧	(377)
18.1.2 危险废物的危害及		18.3.4 危险废物的安全填埋	
鉴别方法	(370)	处置	(378)
18.2 我国危险废物管理现状及		参考文献.....	(380)
发展趋势	(374)		

第 1 章 概 论

1.1 固体废物的来源、分类和特征

1.1.1 来源及分类

石油和化工固体废物是指石油和化学工业生产过程中产生的固体、半固体或浆状废弃物。包括石油和化工生产过程中进行化合、分解、合成等化学反应时产生的不合格产品(包括中间产品)、副产物、失效催化剂、废添加剂、未反应的原料及原料中夹带的杂质等直接从反应装置排出的或在产品精制、分离、洗涤时由相应装置排出的工艺废物。此外,还有空气污染控制设施排出的粉尘;废水处理产生的污泥;设备检修和事故泄漏产生的固体废物,以及报废的旧设备、化学品容器和工业垃圾等。

为了便于环境管理,国际上也将容器盛装的易燃、易爆、有毒、腐蚀等具有危险性的废液、废气,从法律角度上定为固体废物。执行固体废物管理法规,划入固体废物管理范畴。

“废物”是一个相对概念。在某一条件下为废物,在另一条件下却可能成为宝贵的原料,所以工业固体废物在某种意义上可被视为“二次资源”。

工业固体废物的分类通常按形态、化学性质、危险性、来源等来区分。

石油和化学工业固体废物最常用的分类方法是按来源进行分类,也就是按废物产生的行业和工艺过程进行分类。例如石油炼制生产中产生的酸碱废液、废催化剂、废白土、页岩渣等;石油化工生产中产生的废碱液、焦油、多乙二醇和二氯丙烷残液、PTA 残渣、废催化剂等;硫酸生产中产生的硫铁矿烧渣;铬盐生产中产生的铬渣;氯碱生产中产生的盐泥及电石渣等。表 1-1 列出按来源进行分类的石油和化工主要固体废物。

表 1-1 石油和化工主要固体废物

序号	行业名称及产品		生产方法及过程	主要固体废物	产生量/(t/t 产品)
1	石油炼制工业			废酸碱液、废白土、废催化剂 添加剂渣(钡渣、锌渣、酚渣)	
2	磷肥工业	黄磷	电炉法	电炉炉渣	8~10
		磷酸	湿法	磷石膏	3~4.9
3	纯碱工业		氨碱法	蒸馏废液	9~10m ³ /t
4	氯碱工业	烧碱	隔膜法	盐泥	0.04~0.05
				石棉	0.004~0.005
		聚氯乙烯	电石乙炔法	电石渣	1.92(干基)
				含汞催化剂	0.0014
				卤代烃高沸物	0.002
				铬渣	0.7~3.0
5	铬盐生产	氧化焙烧法	含铬芒硝	0.5~0.8	
			含铬硫氢酸钠	1.35	

续表

序号	行业名称及产品		生产方法及过程	主要固体废物	产生量/(t/t 产品)
6	硫酸工业		硫铁矿制酸	硫酸矿烧渣	0.7~1.0
7	有机原料工业	醋酸生产	乙醛氧化制乙醛	精馏塔残液及侧线副产丁烯醛	
			乙醛氧化制 HAC	稀 HAC 回收烃残液	
		丁二烯生产	DMF 抽提法	精制残液、焦油	
			丁烯氧化脱氢法	焦油、可溶性醛、烃	
		乙醛生产	乙烯直接氧化法	精馏残液及侧线高沸物	
			乙醛水合法	含汞废催化剂	
			乙醇氧化法	精馏残液	
		环氧乙烷及乙二醇	乙烯直接氧化法	多乙二醇、含银废催化剂	
		环氧乙烷	乙烯氯化(钙法)	皂化废渣	3
		丙烯腈合成	氨氧化法	浓缩残液、反应系废硫酸液	
		环氧丙烷	氯醇法	皂化废渣、二氯丙烷残液	
		环氧氯丙烷	丙烯高温氯化法	皂化废渣、精馏塔和回收塔残液	
		苯酚丙酮	(烃化) 异丙苯法 (回收)	异丙苯、焦油 酚、酚钠	
8	无机盐工业	黄磷	电炉法	电炉渣	8~10
				磷泥	
		氰化钠	氨钠法	氰化钠废渣	渣中含氰量 1%~4%
		钡盐	还原法生产碳酸钡	钡渣、钡泥	1.1
9	化学纤维工业	聚酯纤维	PTA 法	精制及氧化 PTA 残渣	
		聚酰胺纤维	尼龙 66 法	二元酸废液、酮醇及己二酸废液 废催化剂、锦纶废块和废丝	
		腈纶纤维	NaSCN-步法	纺丝废液、废硅藻土、腈纶废块废丝	
		丙纶纤维		无规聚丙烯	
		维纶纤维	乙烯、醋酸为原料 的气相法	炭黑废渣、过滤残液、废丝	

也可按照工业固体废物对人体和环境的危害性,将固体废物分为一般固体废物和危险废物。一般固体废物常指对人体健康或环境危害较小的废物,如硫铁矿烧渣、纯碱白灰渣、合成氨煤造气炉渣、聚酯废料等;危险废物则指具有毒性、腐蚀性、反应性、易燃性、爆炸性、浸出毒性等特性之一,由于其数量、浓度、物理化学性质或易传播性引起死亡率增加,无法治愈的疾病发病率增高或者对人体健康或环境造成危害的固体、半固体、液体废弃物等。

其中所谓浸出毒性是指固体的危险废物遇水浸沥,其中有害的物质迁移转化,污染环境所浸出的有害物质的毒性。凡是浸出液中任何一种危害成分的浓度超过表 1-2 所列的浓度值,则该废物是具有浸出毒性的危险废物。此标准适用于任何生产过程及生活所产生的固态的危险废物的浸出毒性鉴别。

表 1-2 浸出毒性鉴别标准值

序号	项 目	浸出液最高允许 浓度/(mg/L)	序号	项 目	浸出液最高允许 浓度/(mg/L)
1	有机汞	不得检出	8	锌及其化合物(以总锌计)	50
2	汞及其化合物(以总汞计)	0.05	9	铍及其化合物(以总铍计)	0.1
3	铅(以总铅计)	3	10	钼及其化合物(以总钼计)	100
4	镉(以总镉计)	0.3	11	镍及其化合物(以总镍计)	10
5	总铬	10	12	砷及其化合物(以总砷计)	1.5
6	六价铬	1.5	13	无机氟化物(不包括氟化钙)	50
7	铜及其化合物(以总铜计)	50	14	氰化物(以 CN 计)	1.0

1.1.2 特征

石油和化学工业既有基础原料工业,又有加工产业的产业部门,与国民经济各部门及人民生活有着极为密切的关系,是国民经济发展的重要产业部门。石油和化工的发展水平,已成为衡量一个国家综合国力的重要标志之一。

石油和化工属于技术密集型产业,门类品种繁多,技术过程复杂,设备装置特殊,具有较强的专业性和行业特点。从原料到产品以物料的转换来看,现代石油和化工具有如下特点:

(1) 复杂性和多样性 不少石油和化工过程是在高温、高压、低温、低压和有催化剂存在条件下进行的,所用的技术比较复杂,物料的高速流动和化学反应的高速进行更增加了复杂性。尤其是化工生产中,为了制取一种产品,往往需要多种原料和各种生产技术,而制取同一种产品也可采用不同原料和不同的技术路线。同样地,同一种原料也有不同的利用方式,生产不同的产品。化工单元操作不下数十种之多,化学反应也是类型繁多。因此,在石油和化工生产中,原料、工艺、设备、产品等方面充满了多样性,可以有多种方案的选择和组合。

(2) 装置日趋大型化 大型化是指单套装置的生产能力的扩大。大型化可使物料和能量消耗降低,可以减少投资和运行费用,提高劳动生产率,降低生产成本。目前单套乙烯装置的年生产能力已达 120 万吨,合成氨已达 80 万吨,硫酸已达 50 万吨。

(3) 生态危险性 很多石油和化工产品属易燃易爆、强腐蚀、有毒有害的危险物质,在高温、高压、高速的生产条件下容易发生事故。石油和化工生产中排出的废料大多是有毒有害的污染物,如不妥善处理和处置,会对环境造成严重污染。此外,生产装置大型化,对环境会造成潜在的危险,一旦产生事故如泄漏、起火、爆炸,将有大量有毒有害物外逸,造成惨重的经济损失和生态破坏。

由于上述的特点,决定了石油和化工固体废物具有以下特征:

1. 排放量大

石油和化学工业的固体废物产生量较大。据统计,2004 年全国工业固体废物产生量为 12 亿吨,石油和化工的产生量,占全国第五位。石油化工的主要原料是石油,在加工过程中每处理 8000 万吨的原油,就要损失 20 万吨。为原油总量的 0.25%。这些油除通过水、气

流失外，其中大部分流失在固体废物中，如油品酸碱精制过程排出的大量废碱液中，油含量可高达 5% ~ 10%。特别是化学工业的固体废物的产生量和组成往往随着产品品种、生产工艺、装置规模和原料质量不同而有较大的差异。由表 1-1 可见，化工生产固体废物产生量较大，一般生产每吨产品产生 1 ~ 3t 固体废物，有的产品可高达 8 ~ 10t。

2. 组成复杂有机物浓度高

石油和化学工业中排出的固体废物，不仅组成复杂，且有机物浓度高，如石油炼制工业排出的废碱液中，环烷酸含量高达 10% ~ 15%，酚含量高达 10% ~ 20%，油含量高达 5% ~ 10%。此外，在石油化工、化纤行业产生的固体废物，绝大多数为有机物，含有多种有机酸、醛醇、酮、酯、醚等，如在环氧乙烷生产中排出的有机氯废液，有机氯含量为 60%。对苯二甲酸二甲酯残液中，对苯二甲酸二甲酯含量也在 11% 以上。

还有罐底泥、池底泥，其油含量都高于 60%。

3. 危险废物种类多、有毒物含量高

石油和化学工业固体废物中，有相当一部分具有急毒毒性、反应性、腐蚀性等特征，对人体健康和环境有危害或潜在危害。如石油炼制产生的酸碱废液，不仅含有油、环烷酸、酚、沥青等有机物，还含有毒性和腐蚀性较大的游离酸、碱和硫化物。其 pH 低时可达 1 ~ 2，高时可达 12。硫化物含量在 5000 ~ 10000mg/L 之间，COD 为 30000 ~ 70000mg/L，甚至有时更高。化学工业中产生的固体废物，因性质不同危害程度也不一样，但大多数都是属于危险性废物，有毒物含量很高，如铬渣、磷渣、氰渣、无机盐废渣（锌、铅、镉、砷、钡等）、蒸馏残液（苯、苯酚、腈类、硝基苯、芳香胺类、有机磷农药等）及含汞废催化剂等，如得不到有效的处理处置，会对人体和环境构成很大的威胁和危害。

4. 废物资源化可能性大

石油和化工产生的固体废物，既是生产中的废物，又是可贵的二次资源。在废催化剂中含有贵金属和稀有金属钠、铈、银、钴、铼等，只要采取适当的物理、化学、熔炼等加工方式，就可从废催化剂中回收价值昂贵的稀有金属，并获得很高的经济效益。石油炼制的废碱液，已成为生产硫酸、环烷酸、粗酚的原料。有机合成工业中的丁辛醇生产产生的副产物异丁醛，经加氢和催化反应后生产异丁醇。磷肥工业利用磷石膏制取硫酸联产水泥已获得工业化生产，还可利用磷石膏制取水泥缓凝剂、土壤改良剂、早强水泥等。聚酰胺纤维生产已实现从己二酸废液中回收二元酸、己二胺废液中回收环己亚胺、己二胺焦油中制取系列化工产品的工业化生产。这些废物的利用，不仅消除了对环境的污染，还创造了很高的经济效益。

应该指出，石油和化工生产中尚有很多固体废物没有得到利用，有的是还没有资源化技术，有的虽有技术，但经济上没有过关，需要继续开发研究。但应充分认识到，石油和化学工业中固体废物资源化是大有可为的，需要解决的问题很多，任重而道远。随着国民经济的迅速发展，科学技术的不断进步，固体废物逐渐趋向资源化，达到综合利用，变废为宝的目的，是今后努力的方向。

1.2 固体废物的污染与危害

1.2.1 固体废物的污染途径

在自然条件影响下，固体废物的露天堆存和处理处置不当，会使固体废物中有害成分转

入大气、水体和土壤，参与生态系统的物质循环，具有潜在的、长期的危害性。因此，固体废物，尤其是有害固体废物的进入环境，能通过各种途径危害人体健康。例如工业固体废物所含化学物质形成的污染致人疾病的途径见图 1-1；生活垃圾是多种病原微生物的孽生地，能形成病原体型的污染，生活固体废物中病原体微生物传播疾病的途径见图 1-2。

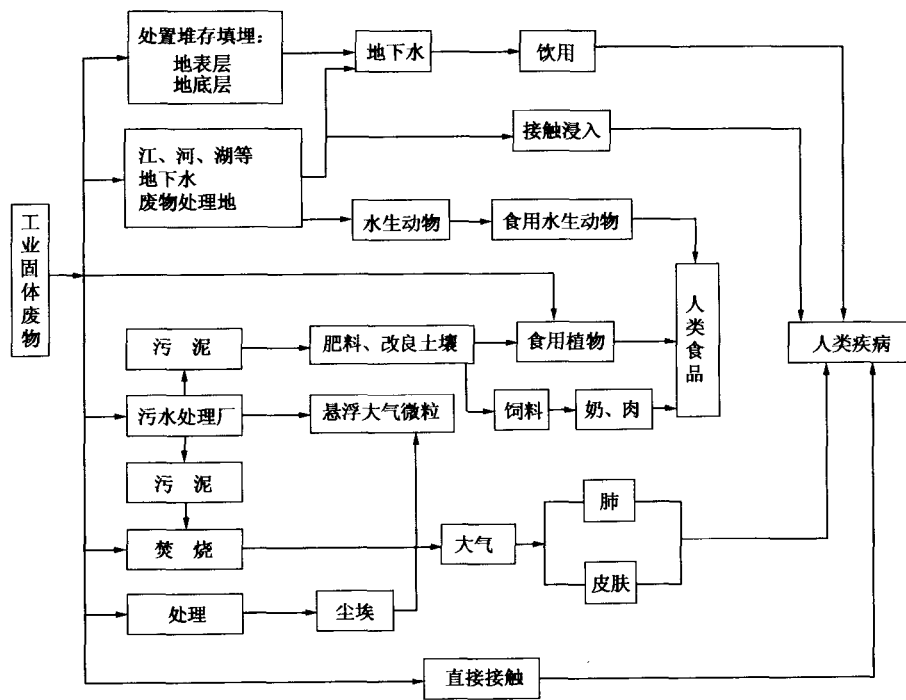


图 1-1 工业固体废物中化学物质致人疾病的途径

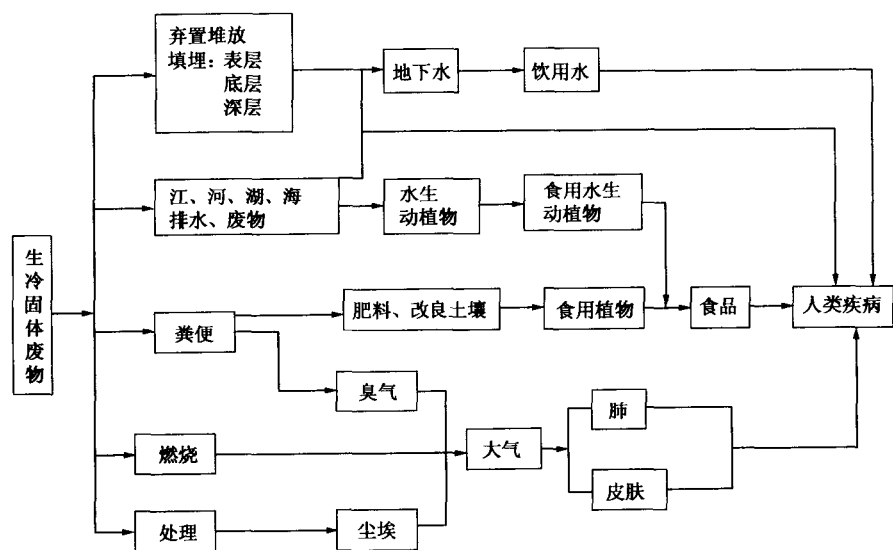


图 1-2 生活固体废物中病原体微生物传播疾病的途径