

进口固体废物属性鉴别案例汇编

中华人民共和国防城港出入境检验检疫局
中华人民共和国深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心

编著



图书在版编目(CIP)数据

进口固体废物属性鉴别案例汇编 / 刘志红, 唐梦奇
主编. — 南宁: 广西科学技术出版社, 2015. 6
ISBN 978-7-5551-0444-5

I. ①进… II. ①刘… ②唐… III. ①固体废物—属性—鉴别—案例 IV. ①X705

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第125370号

进口固体废物属性鉴别案例汇编

中华人民共和国防城港出入境检验检疫局 编著
中华人民共和国深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心

责任编辑: 饶江
封面设计: 韦娇林

责任校对: 黄琼芳 袁霞
责任印制: 韦文印

出版人: 韦鸿学
社址: 广西南宁市东葛路66号
网 址: <http://www.gxkjs.com>

出版发行: 广西科学技术出版社
邮政编码: 530022

经 销: 全国各地新华书店
印 刷: 广西大华印刷有限公司
地 址: 广西南宁市高新区科园路62号
开 本: 787 mm×1092 mm 1/16
字 数: 300千字
版 次: 2015年6月第1版
书 号: ISBN 978-7-5551-0444-5
定 价: 70.00元

邮政编码: 530007

印 张: 16
印 次: 2015年6月第1次印刷

版权所有 侵权必究

质量服务承诺: 如发现缺页、错页、倒装等印装质量问题, 可直接向本社调换。

编委会

主 任：朱国伟

副 主 任：韦彦强 梁 烽

主 编：刘志红 唐梦奇

副 主 编：余淑媛 冯均利

编写人员：刘志红 唐梦奇 余淑媛 冯均利 任 聪

罗明贵 黎香荣 阮贵武 李 勇 杨俊凡

刘顺琼 韦新红 谢毓群 陈智鹏

前 言

我国对固体废物的进口施行严格的管理，将固体废物分为三类：禁止进口固体废物、限制进口类可用作原料的固体废物和自动许可进口类可用作原料的固体废物。环境保护部、商务部、国家发展和改革委员会、海关总署、国家质检总局等部委联合发布了《禁止进口固体废物目录》《限制进口类可用作原料的固体废物目录》和《自动许可进口类可用作原料的固体废物目录》。国外一些企业将固体废物假以正常货物品名向我国输入，以逃避我国严格的管理，危害我国环境安全，并扰乱了正常进口贸易秩序。为此，需对可疑进口货物是否属于固体废物和固体废物类别进行鉴别。2011年8月五部委联合发布了《固体废物进口管理办法》，赋予了口岸检验检疫部门进行固体废物属性鉴别的职责。

目前，我国固体废物属性鉴别的主要依据有《进口废物管理目录》《固体废物鉴别导则（试行）》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》《固体废物属性鉴别机构名单及鉴别程序》《固体废物进口管理办法》。

对进口物料进行固体废物属性鉴别，必须结合其外观形态、工艺来源、元素组成和物相组成等物理和化学特性，推断出物料产生的真实来源，从而判定其是否属于固体废物以及固体废物类别。

防城港出入境检验检疫局和深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心在近几年开展固体废物属性鉴别业务过程中积累了数百个各类物料的案例，从中选取了有代表性的案例汇编成《进口固体废物属性鉴别案例汇编》一书。本书大致按样品主要含有的元素分为含铜类物料固体废物属性鉴别案例、含锌类物料固体废物属性鉴别案例、含铅类物料固体废物属性鉴别案例、含铁类物料固体废物属性鉴别案例、含钴类物料固体废物属性鉴别案例、含铝类物料固体废物属性鉴别案例、含镍类物料固体废物属性鉴别案例、含锡类物料固体废物属性鉴别案例、含其他元素类物料固体废物属性鉴别案例，以及城市垃圾类物料固体废物属性鉴别

案例、有机物类物料固体废物属性鉴别案例等十一章。我国对《进口废物管理目录》进行动态调整，对进口物料进行固体废物属性鉴别，是建立在鉴别当时现行有效的《进口废物管理目录》基础上的。因此，为方便读者查阅，本书附录部分列出了 2009 年、2011 年和 2013 年发布的《进口废物管理目录》。

本书案例中鉴别的样品属于未知来源和未知特性的物料。其鉴别过程不仅专业性要求较高，而且相对复杂，涵盖了分析研究和比较推导等过程。鉴别判定是基于当时的物理和化学特性分析、鉴别人员认识水平做出的，如存在不足甚至错误，衷心希望广大读者批评和指正！本书的编写出版得到了有关部门和人员的帮助，在固体废物属性鉴别过程中得到了相关专家的指导，在此一并表示衷心的感谢！

本书涵盖了近年来我国大部分进口物料种类固体废物属性鉴别，实用性强，希望能为政府相关监督执法人员、固体废物鉴别技术人员及其他与固体废物工作相关的人员提供参考，为共同保护我国的环境安全、推进生态文明建设及维护正常进口贸易秩序发挥积极作用。

编 者

2015 年 5 月

目 录

第一章 含铜类物料固体废物属性鉴别案例	(1)
案例 1.1 废催化剂	(3)
案例 1.2 电路板的腐蚀液（或蚀刻液）回收处理的污泥	(6)
案例 1.3 含铜废液经处理产生的污泥	(10)
案例 1.4 废弃电器电子元器件焚烧处理产物	(13)
案例 1.5 湿法炼锌工艺过程产生的各种浸出渣的混合物料	(16)
案例 1.6 铜火法冶炼转炉渣	(20)
案例 1.7 含铜二次资源（废料）再熔炼产生的以 ZnO 烟尘为主的混合物	(23)
案例 1.8 处理含铜含锌废料产生的灰渣	(26)
案例 1.9 烧结铅锌冶炼矿渣	(29)
案例 1.10 废催化剂和矿物的混合物	(33)
案例 1.11 粗铜	(37)
案例 1.12 铜精矿	(39)
案例 1.13 铜铈	(42)
第二章 含锌类物料固体废物属性鉴别案例	(45)
案例 2.1 湿法炼锌浸出液产生的除铁渣	(47)
案例 2.2 电弧炉炼钢产生的含锌收集烟尘	(52)
案例 2.3 电弧炉炼钢产生的含锌收集烟尘	(56)
案例 2.4 其他含锌残渣或化工废物	(62)
案例 2.5 粗氧化锌	(66)
案例 2.6 锌矿	(69)
案例 2.7 锌矿	(72)
第三章 含铅类物料固体废物属性鉴别案例	(75)
案例 3.1 铅膏	(77)
案例 3.2 含铅冶炼渣	(80)
案例 3.3 粗铅电解精炼过程中产生的铅阳极泥	(84)
案例 3.4 铅矿	(87)

案例 3.5	含锌含铅矿物	(90)
案例 3.6	铅冶炼过程中破碎烧结块筛下的粉料	(93)
第四章	含铁类物料固体废物属性鉴别案例	(97)
案例 4.1	转炉炼钢除尘灰	(99)
案例 4.2	转炉炼钢除尘泥	(102)
案例 4.3	电炉炼钢除尘灰	(105)
案例 4.4	湿法炼锌除铁渣	(109)
案例 4.5	氧化铁皮	(114)
案例 4.6	铁矿	(117)
案例 4.7	铁精矿粉生产球团矿过程中产生的散料	(120)
案例 4.8	钛铁矿	(123)
第五章	含钴类物料固体废物属性鉴别案例	(127)
案例 5.1	废催化剂	(129)
案例 5.2	钴湿法冶炼中间品	(133)
案例 5.3	含铜、钴、镍、锰的物料经湿法处理得到的中间品	(136)
第六章	含铝类物料固体废物属性鉴别案例	(139)
案例 6	铝基废催化剂	(141)
第七章	含镍类物料固体废物属性鉴别案例	(143)
案例 7.1	含镍镀液处理后的中间产物	(145)
案例 7.2	含镍镀液处理后的中间产物	(147)
案例 7.3	电镀污泥经热处理后的产物	(150)
案例 7.4	含镍、钒、钼的废催化剂经处理的产物	(154)
案例 7.5	含镍、钒、钼的废催化剂	(157)
案例 7.6	粗制氢氧化镍	(160)
案例 7.7	粗制硫酸镍	(164)
第八章	含锡类物料固体废物属性鉴别案例	(167)
案例 8.1	含砷含锡烟尘	(169)
案例 8.2	锡矿火法冶炼中间产物“硬头”	(173)
第九章	含其他元素类物料固体废物属性鉴别案例	(175)
案例 9.1	多晶硅坩埚底料	(177)
案例 9.2	废硫化橡胶粉	(179)
案例 9.3	玻璃粉碎料	(183)
案例 9.4	脱硫石膏	(184)
案例 9.5	锆矿砂	(187)

第十章 城市垃圾类物料固体废物属性鉴别案例	(189)
案例 10.1 建筑垃圾	(191)
案例 10.2 建筑垃圾	(193)
案例 10.3 城市垃圾	(194)
第十一章 有机类物料固体废物属性鉴别案例	(197)
案例 11.1 对苯二甲酸次级品	(199)
案例 11.2 对苯二甲酸次级品	(202)
案例 11.3 聚乙烯颗粒和聚丙烯颗粒的混合物	(204)
案例 11.4 石油树脂	(206)
案例 11.5 石油树脂	(208)
案例 11.6 废塑料	(210)
案例 11.7 废旧轿车轮胎	(212)
案例 11.8 废旧载重汽车轮胎	(214)
案例 11.9 废橡胶	(216)
案例 11.10 医疗废物	(218)
附录	(221)
附录 1 《进口废物管理目录》(2009 年第 36 号公告)	(223)
附录 2 《进口废物管理目录》(2009 年第 78 号公告)	(239)
附录 3 《进口废物管理目录》(2011 年第 93 号公告)	(241)
附录 4 《进口废物管理目录》(2013 年第 7 号公告)	(245)

第一章
含铜类物料
固体废物属性鉴别案例

案例 1.1 废催化剂

1. 鉴别背景

2010 年 8 月实验室受某单位委托，对申报名称为“铜矿砂”的样品进行固体废物属性鉴别。在实验分析、查阅相关文献及咨询专家等的基础上形成了以下鉴别结果。

2. 样品外观描述

样品主体为灰色、暗灰绿色的形状规则的柱状颗粒，夹杂少量近圆球形或不规则形颗粒和粉末样。其外观形态如图 1.1.1 所示。

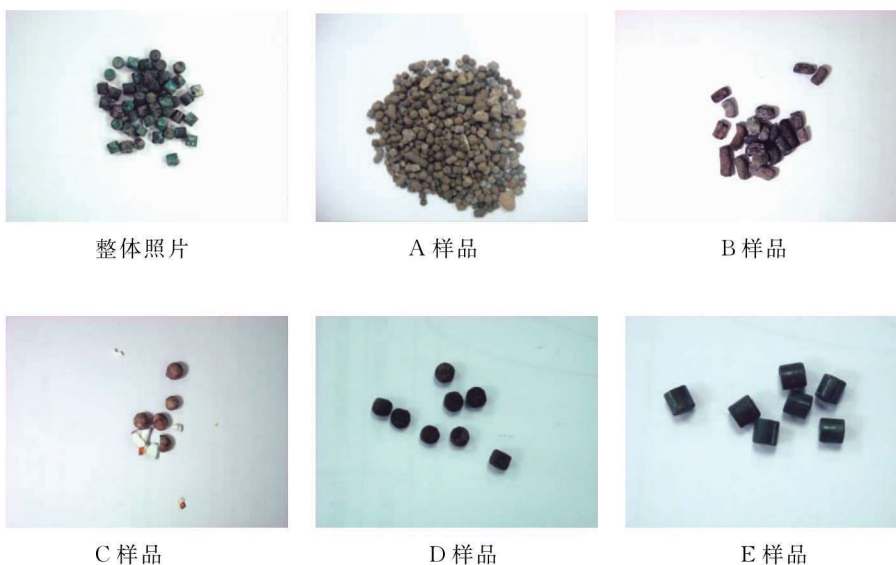


图 1.1.1 样品

3. 样品实验分析

(1) 随机抽取样品进行 X 射线荧光光谱半定量分析，发现不同外观的样品组成和含量有较大差异。选取不同外观特征的样品进行测试，如规则的外表面光滑的蓝绿色的短柱状颗粒（A 样品，如图 1.1.1 所示）、灰色柱状物（B 样品，如图 1.1.1 所示）、少量的白色小球（C 样品，如图 1.1.1 所示）、规则的外表面光滑的黑色短柱状颗粒（D 样品，如图 1.1.1 所示）和外表面不光滑的灰黑色圆颗粒（E 样品，如图 1.1.1 所示），结果见表 1.1.1。

表 1.1.1 样品主要成分及含量（干态，除卤素外以氧化物计，含量归一化至 100%）

成分 含量(%)	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Cl
随机样	23.9	49.2	9.1	7.1	7.6	0.5	0.1	0.1	2.2
样品 A	20.1	42.8	27.1	4.2	0.3	0.8	0.2	0.1	4.3
样品 B	0.5	60.0	0.1	33.2	0.8	1.9	0.2	0.1	3.0
样品 C	0.1	2.3	—	3.3	82.9	0.2	0.1	0.1	1.1
样品 D	21.3	36.6	40.5	1.4	—	0.2	—	—	—
样品 E	56.5	33.9	—	1.0	7.5	0.6	—	0.3	—

注：“—”表示未检出。

(2) 随机抽取样品进行 X 射线衍射，结果见表 1.1.2。

表 1.1.2 样品的物相组成

样品	主要物相组成
随机样	ZnO、Cu ₃ Zn(OH) ₆ Cl ₂ 、CuO
样品 A	Cu ₃ Zn(OH) ₆ Cl ₂ 、CuO、Cu _{0.6} Zn _{0.4} Al ₂ O ₄
样品 B	ZnO、ZnS

(3) 随机抽取样品采用碳硫仪进行碳和硫含量分析，测定的结果为样品含 C 0.50%、含 S 2.16%。

(4) B 样中加入浓盐酸有臭鸡蛋味产生，证实 B 样品中有 ZnS 的物相。

4. 固体废物属性鉴别分析

从样品的外形和成分判断其疑为废催化剂。从文献分析含铜催化剂主要为废联醇催化剂 C207，或低变催化剂 B204^[1]，其主要组成是 CuO 37%~40%、ZnO 37%~40%、Al₂O₃ 5%~10%、石墨 1.5%。使用过的催化剂，活性铜已被氧化为 CuO 失去活性，机械强度也下降很多，成为黑色柱体与粉末的混合物，并带有部分油污粉尘烧结成的盐状废物。另一种催化剂为铜—铬催化剂^[2]，是糠醛加氢制糠醇时最常用的催化剂，废催化剂中 Cr₂O₃ 质量分数为 29.2%，其中含有 2.55% 的六价铬，CuO 38.2%，SiO₂ 12.9%。根据样品特征和文献资料综合推断，样品为含铜、锌、铬的废催化剂^[3]或混合废催化剂。

5. 鉴别结论

从以上分析结果及文献资料综合判断，所送样品为废催化剂，属于固体

废物。

参照我国《禁止进口固体废物目录》中“其他化工废物”（海关商品编号：3825690000）进行判断，所送样品属于我国目前禁止进口的固体废物。

参考文献

- [1] 曾仲武. 由废铜锌基催化剂制联醇或低温变换催化剂 [J]. 浙江化工, 1999, 30 (2): 44—46.
- [2] 刘爱贤, 邱光敏. 由铜—铬废催化剂制备 $K_2Cr_2O_7$ 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1999, 23 (6): 104—105.
- [3] 汪源成, 何新秀. 用离子交换法分离测定废旧催化剂中铜、锌、铬、铝和钛 [J]. 矿物岩石, 1991, 11 (2): 117—120.

案例 1.2 电路板的腐蚀液（或蚀刻液）回收处理的污泥

1. 鉴别背景

2013 年 4 月实验室受某单位委托，对申报名称为“铜铈”的样品进行固体废物属性鉴别。在实验分析、查阅相关文献及咨询专家等的基础上形成了以下鉴别结果。

2. 样品外观描述

样品外观为褐色块状物及粉末，黏附少量蓝色粉末，含水，有结块，结块可捏碎，有刺激性气味。其外观形态见图 1.2.1。



图 1.2.1 样品

3. 样品实验分析

(1) 随机抽取样品进行 X 射线荧光光谱半定量分析，结果见表 1.2.1。

表 1.2.1 样品主要成分及含量（干态，除卤素外以氧化物计，含量归一化至 100%）

成 分	Fe ₂ O ₃	CuO	Cl	P ₂ O ₅	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	ZnO	NiO	SnO ₂
含量 (%)	55.5	17.8	13.2	4.1	3.0	1.6	1.1	0.9	0.8	0.6	0.5	0.3

(2) 随机抽取样品进行 X 射线衍射分析，结果见图 1.2.2，样品的主要物相为 Cu₂Cl(OH)₃、FeO(OH)。

不是褐铁矿。

(2) 样品与铜铈的成分、物相、外观不符合。铜铈^[3]主要由铜和铁的硫化物构成，通常呈黑色或棕色小颗粒（铜铈倒入水中制得）或者为一种颜色暗淡，具有金属外观的粗团块。

(3) 样品与正常火法炼铜中产生的炉渣、转炉渣、精炼渣不相符。火法炼铜是生产铜的主要方法，目前世界上 80% 的铜是火法冶金生产的，其在熔炼、吹炼、精炼过程中分别产生炉渣、转炉渣、精炼渣，其冶炼工艺如图 1.2.3 所示^[4]；造铈熔炼所产炉渣是炉料和燃料中各种氧化物相互熔融而成的共熔体，主要的氧化物是 SiO_2 和 FeO ，其次是 CaO 、 Al_2O_3 和 MgO ，固体炉渣主要由 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等硅酸盐复杂分子组成；铜冶炼转炉渣^[5]是火法炼铜转炉吹炼过程中产生的炉渣，是复杂的硅酸盐，转炉渣中的铜主要以硫化物形态存在，少量以氧化物或金属形态存在；铜在精炼炉渣中呈游离 Cu_2O 、金属铜、硅酸铜、亚铁酸铜等形态存在。

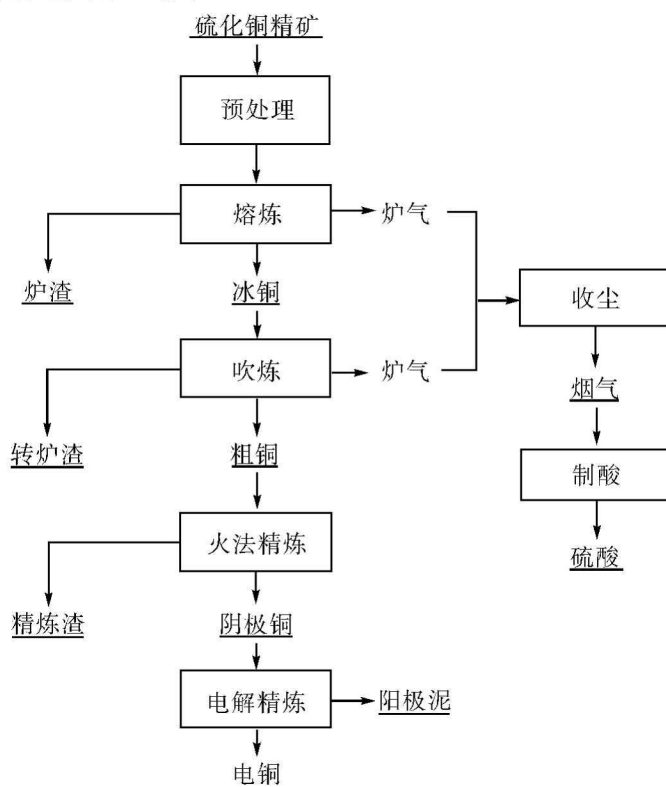


图 1.2.3 火法炼铜工艺流程图

(4) 样品非铜矿或锌矿湿法冶炼的浸出渣。湿法冶炼一般利用硫酸或碱性溶液(氨水)浸出,用硫酸浸出,浸出渣中含有一定量的硫酸盐物质;用氨水浸出,浸出渣一般含有较浓的氨味,判断不是湿法冶炼的浸出渣。

(5) 样品含较高含量的铜和氯,与腐蚀液、蚀刻液污泥有一定的相似性^[5]。铜蚀刻液分酸性蚀刻液、碱式蚀刻液、氯化铁蚀刻液等,铜蚀刻废液为印刷电路板经蚀刻后的含铜废蚀刻液,铜蚀刻废液主要成分为 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ^[6],氯化铁的蚀刻原理为: $\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$, $\text{FeCl}_3 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$, $2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}(\text{O}) = 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$, $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2$,随着蚀刻反应的进行,蚀刻液内的铜含量、蚀刻液的 pH 增大,蚀刻速度发生变化。随着三氯化铁的减少, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀、 Cu_2Cl_2 的膜的生成,致使蚀刻速度变慢。因此推断样品中高含量的铁来源于 FeCl_3 蚀刻液。

(6) 从以上分析结果及文献资料综合判断,样品不是铜矿或铜精矿,不是其他天然矿物;样品也不是铜铈;与《限制进口类可用作原料的固体废物目录》中“含铜大于 10% 的铜冶炼转炉渣;其他铜冶炼渣”(海关商品编号:2620999020)不相符。推断样品来源为生产电路板或印刷电路板的腐蚀液(或蚀刻液)回收处理过程的污泥。

5. 鉴别结论

所送样品为生产电路板或印刷电路板的腐蚀液(或蚀刻液)回收处理过程的污泥,属于固体废物。

参照我国《禁止进口固体废物名录》中“主要含铜的矿渣、矿灰及残渣”(海关商品编号:2620300000)和“其他化工废物(海关商品编号:3825690000)”进行判断,所送样品属于我国目前禁止进口的固体废物。

参考文献

- [1] 编委会. 铁矿石质量检验新技术新工艺及分析测定新标准实用手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [2] 张红新, 李洪潮, 张成强, 等. 某易泥化褐铁矿选矿试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2011, (3): 19-21.
- [3] 海关总署关税征管司. 进出口税则商品及品目注释 [M]. 北京: 中国商务出版社, 2012.
- [4] 彭容秋. 铜冶金 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- [5] 周炳炎, 王琪. 固体废物特性分析和属性鉴别案例精选 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [6] 蒋福宾, 陈彤. 铜蚀刻废液生产硫酸铜工艺中氯的除去 [J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2000, 25 (2): 105-107.