

危险废物处理技术

赵由才 主编

蒲敏 黄仁华 副主编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

危险废物处理技术

赵由才 主编
蒲 敏 黄仁华 副主编

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

危险废物处理技术/赵由才主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.8
ISBN 7-5025-4725-8

I. 危… II. 赵… III. 危险材料-废物处理 IV. X7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 073258 号

危险废物处理技术

赵由才 主编

蒲敏 黄仁华 副主编

责任编辑: 管德存 刘兴春

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 关飞

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 21½ 字数 538 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4725-8/X·325

定 价: 46.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

危险废物是指列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险性的废物。含放射性的固体废物一般单独列为一类，有专门的处理处置方法和措施，在本书中未加以描述。危险废物是固体废物的一种，亦称有害有毒废物。在无毒无害固体废物、城市生活垃圾（亦称城市固体废物）和危险废物三大类中，危险废物是最难处理的一类。危险废物包括医疗垃圾、废树脂、药渣、含重金属污泥、酸和碱废物等。与环境保护密切相关的固体废物是城市生活垃圾和有害有毒废物。目前，我国有关城市生活垃圾的处理技术、规范和标准均已比较完善，处理设施也比较普遍，但危险废物的处理仍然处于初级阶段，收集与处理设施较少，规范与标准还未建立起来。然而，危险废物的数量正在迅速增加，由于处理设施匮乏，危险废物的任意排放已经对环境造成严重的污染和破坏。因此，危险废物的处理与处置开始受到各级政府、科技界、产业界和环境保护企业界的重视。

危险废物的管理原则与城市生活垃圾一样，必须优先考虑减量化，然后是资源化利用（包括分选和分类收集与运输），对那些必须产生和处理的危险废物，才考虑其处理。已经产生的、必须单独处理的危险废物，其处理优先程序是通过物理、化学和生物方法，把危险废物中的有毒有害成分分离出来并加以利用，使之转化为无毒无害废物；其次是减容化，尽可能降低危险废物体积，如采用焚烧方法；第三是把危险废物中的有毒有害成分通过固化或稳定化，降低这些有毒有害成分的迁移能力，同时采取永久性措施加以贮存，如在危险废物填埋场中填埋。

危险废物的来源很多，如工业部门产生的废物，受到严重污染的河流、湖泊疏浚出来的含重金属和有毒有害有机物的污泥，城市生活垃圾中的废电池、废电器等废物以及焚烧过程中产生的飞灰等。工业部门产生的危险废物，应该通过采用清洁生产工艺，使之减量化；对那些必须产生的废物，也应该尽可能在内部循环利用或就地去毒化；实在无法消纳的危险废物，必须送到危险废物处理场（如焚烧厂或安全填埋场）处理。对含重金属和有毒有害有机物的污泥，也要通过脱水、焚烧、压实等方法，使之最大限度地减量化后再送到安全填埋场填埋。城市生活垃圾中的危险废物，其成分比较复杂，处理原则是把危险废物尽可能分选出来，分选后的一般生活垃圾进行焚烧、堆肥、填埋或发酵处理，危险废物则进行回收利用。

安全填埋场是危险废物最终的处理场所。不过，安全填埋场造价非常高昂，同时，填埋场中填埋的危险废物将永远存在。虽然对安全填埋场建设要求十分严格，所用材料均是最牢靠的，但最牢靠的材料也有使用寿命（如100年）。由于危险废物的存在年限可能远远超过安全填埋场人工铺设材料（如高分子内衬等）的使用寿命，因此，一定要千方百计地降低进入安全填埋场的危险废物数量，一方面延长造价高昂的填埋场的使用寿命；另一方面降低安全填埋场的环境风险。

危险废物种类繁多，处理方法各异，如焚烧、生物降解、填埋、浸取、固化和稳定化等。每一种危险废物均有其相应的处理方法。在选择危险废物处理方法时，应该根据处理对象的化学组成、物理性质、生物可降解特性确定处理方法。把危险废物转化为一般废物是危

险废物处理的优先原则，如含重金属废物（污泥等），在处理时首先是考虑把重金属从污泥中分离出来，使之转化为一般废物。另外一种方法是源头控制，使污泥不含过量的重金属。

清洁生产是降低危险废物数量的最佳途径之一。发达国家基本上对含镉和砷的废物均列为危险废物，并且凡是被列为危险废物的废物，其处理费用与一般废物相比将高几倍至上千倍。在生产过程中不采用或少用有毒有害原料或可能产生有毒有害废物的原料，可以大幅度降低危险废物的产量。

把有毒有害废物与一般废物分开收集与运输也是降低危险废物产量的有效途径。

鉴于我国危险废物产生量在不断增加，今后将会进行许多危险废物处理设施的建设和运营。我国目前在危险废物方面的书籍极其有限；许多介绍危险废物处理技术的资料分散于各种固体废物的书籍中，缺乏系统性。本书针对我国目前危险废物处理与资源化现状，结合国际上在危险废物处理与资源化方面的最新技术，全面系统地描述危险废物的产生、收集与运输、分类、含重金属废物的去毒化、焚烧、安全填埋场、预处理等内容，重点是处理与资源化技术与工程建设。

目前，作者编写的同类书籍还有赵由才主编的《固体废物污染控制与资源化》；赵由才和朱青山主编的《城市生活垃圾卫生填埋场技术与管理手册》；张益和赵由才主编的《生活垃圾焚烧技术》；赵由才和黄仁华主编的《城市生活垃圾卫生填埋场现场运行指南》；赵由才主编的《生活垃圾资源化原理与技术》；赵由才主编的《环境工程化学》等。本书是在这些著作的基础上，结合作者多年来的科研成果，全面完整地描述危险废物污染控制与资源化新技术、新方法、新理论。主要适合于大、中专院校师生、从事危险废物处理的工程技术人员、有关管理人员等阅读和参考，也可作为高等院校相关专业本科生、研究生的教材。

书中所引用的国内外大量文献资料在参考文献或文中尽可能列出，但由于受参考文献数目的限制，加上作者在撰写时出现的疏忽，某些文献可能被遗漏，请有关原作者谅解。

参加编写的人员有陈皓（第一章第一节至第四节），郭亚萍（第一章第五节至第六节），熊岚（第二章第一节至第四节），唐圣钧（第二章第五节），蒲敏、徐洋（第三章），李茂德（第四章），宋立杰、赵由才（第五章），陈彬、黄仁华、赵由才（第六章），石磊、谢梦琴、赵由才（第七章）。全书由赵由才任主编，蒲敏、黄仁华任副主编，胡家伦任主审，负责统稿和审阅。兰吉武、牛冬杰协助了部分稿子的修改工作。

编者

2003.6

内 容 提 要

本书集作者多年研究成果及国内外先进技术经验而成，针对我国目前危险废物处理与资源化现状，结合国际上在危险废物处理与资源化方面的最新技术，全面系统地介绍了危险废物的涵义、产生、收集、分类、运输与管理，重金属危险废物的去毒化，危险废物的安全填埋场，危险废物的焚烧处理、预处理，危险废物的固化/稳定化，工业危险废物的处理与资源化等内容，重点是处理与资源化技术与工程建设。

本书内容丰富，系统性、技术性和针对性强，可供从事危险废物的工程技术人员、管理人员等参考，也供大、中专、高等院校相关专业师生参阅。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 危险废物简介.....	1
第二节 危险废物的判别方法 (一)——危害特性鉴别法	6
第三节 危险废物的判别方法 (二)——列表定义鉴别法.....	13
第四节 危险废物的分类体系	17
第五节 危险废物的来源和预测	19
第六节 危险废物对环境的污染	24
第七节 危险废物处理与资源化方面的发展方向	36
第二章 危险废物管理	48
第一节 危险废物污染环境及其控制标准体系	48
第二节 危险废物污染防治法规体系	51
第三节 许可证制度和区域管理	56
第四节 发达国家的危险废物管理	61
第五节 危险废物的分类、收集与运输	66
第三章 安全填埋场	70
第一节 概述	70
第二节 选址	73
第三节 环境影响评价	79
第四节 总体设计	82
第五节 填埋工艺	87
第六节 场底防渗系统	89
第七节 渗滤液产生与处理.....	100
第八节 填埋气体的导排.....	106
第九节 终场覆盖与封场.....	110
第十节 现场运行管理.....	112
第十一节 环境监测.....	114
第十二节 填埋场设备管理.....	117
第十三节 填埋场安全技术与管理.....	125
第十四节 突发事故处理.....	136
第四章 危险废物的焚烧处理	139
第一节 概论.....	139
第二节 焚烧过程及技术原理.....	141
第三节 焚烧过程平衡分析.....	149
第四节 危险废物的成分测定和热值测定.....	154
第五节 危险废物的焚烧系统.....	156

第六节	焚烧炉	162
第七节	危险废物焚烧炉设计的要点及基本原则	172
第八节	焚烧烟气的净化处理技术	175
第九节	医疗废物的焚烧	184
第十节	含有毒有害有机废物的焚烧与去毒化	188
第五章	危险废物的固化/稳定化	191
第一节	概述	191
第二节	固化/稳定化技术	194
第三节	药剂稳定化处理技术	207
第四节	垃圾焚烧厂飞灰稳定化	211
第五节	固化/稳定化产物性能的评价方法	218
第六节	我国对固化/稳定化废物的有关规定	232
第六章	含重金属危险废物的去毒化	234
第一节	含重金属废物的浸取	234
第二节	浸取液的处理	238
第三节	含重金属废物的再利用	251
第四节	废电池的综合利用	264
第七章	工业危险废物的处理与资源化	279
第一节	工业危险废物概况	279
第二节	工业危险废物常用处理技术	286
第三节	钢铁工业危险废物的处理与资源化	292
第四节	有色金属和稀有金属工业危险废物处理与资源化	308
第五节	化学工业危险废物处理与资源化	317
第六节	石油化工工业危险废物处理与资源化	322
第七节	实施清洁生产, 减少工业危险废物	329
参考文献		336

第一章 绪 论

第一节 危险废物简介

一、危险废物的概念

危险废物又称为“有害废物”、“有毒废渣”等，其英文名称为“Hazardous Wastes”（以下统称为危险废物）。发达国家虽然对危险废物已经建立了各种法规和制度，但关于危险废物的定义，各国、各组织有自己的提法，还没有在国际上形成统一的意见。例如，前联邦德国定义危险废物为“有害于人类健康、污染空气和水质的一些易爆、易燃或能引起疾病的废弃物”；英国的定义是“凡是有毒、有害、污染和存在于地面上能危害环境的所有物质”为危险废物；加拿大则将危险废物定义为“特殊废弃物”，即指废弃物中不适合采用一般处理方法或不适合进入城市污水或生活垃圾处理系统处理处置的有害物质，这些物质往往要单独进行焚烧、安全填埋或其他特殊处置。

我国出版的有关著作对危险废物的提法也不完全统一。从字面上来说，危险废物（Hazardous Wastes）是由“hazardous”和“wastes”组成的，因此，可以以这两个词为着眼点来理解危险废物的概念。

首先，危险废物应属于“废物（wastes）”的范畴，也就是指没有直接用途并且可以丢弃的物质。美国和欧洲的危险废物法规都把危险废物归在固体废物中，把危险废物的管理系统列为固体废物管理系统的子集。但随着危险废物概念的发展及其管理系统的完善，危险废物的概念已经超出了常规的固体废物的范畴。通常所指的固体废物指固体、污泥、焦油等类似的物质，而许多液体及密封贮存的气体由于浓度极高或含有有害物质都被列为危险废物。因此，危险废物的范围正随着对废物性质认识的加深而逐渐扩大，现在危险废物形态的定义已包括固体、半固体、液体以及贮存在容器中的气体。

“危险废物”概念的另一个组成部分“hazardous”是认识和鉴别危险废物的关键，可以说“hazardous”是危险废物的基本性质，因此，在定义危险废物之前应先了解有害物质的概念。有害物质是指一些对生物体、饮用水、土壤环境、水体环境以及大气环境具有直接危害或者潜在危害的物质，这些危害主要包括爆炸性、易燃性、腐蚀性、活泼化学反应性、毒性、传染性以及某些令人厌恶的特性。综上所述，危险废物是指含有一种或一种以上这些有害物质或其中的各组分相互作用后会产生上述有害物质的废弃物，具有毒性、易燃性、反应性、传染性、腐蚀性、放射性等危害。所以，危险废物对人类或其他生物构成危害或存在潜在危害。

二、危险废物的简单历史

人类接触危险废物的历史已经相当悠久了。自然界中本身就存在着许多的有害物质，人们在生存发展的过程中，既从环境中摄取必要的生活生产物资进行生活生产活动时，同时也会不可避免地接触、制造甚至摄入某些有毒有害的物质。然而，这些危险物质的数量以及其和人类的接触是极其有限的；同时，随着生活经验的积累，人们知道怎样去识别、克服、抵

御周围的危险废物，并可将这些生活经验代代相传。

随着工业革命在欧洲兴起并迅速在世界各地蔓延发展至今，工业革命带给人类的不仅是超过历史上任何时期的物质文明发展，同时还带来了超过历史所有时期产生数量总和的危险废物。各种有毒有害的废弃物的数量和品种不断增多，如各种矿渣、废酸废碱、合成农药、油漆、防腐剂、医疗废物等，这些废物似乎已在人类生活的环境中无处不有。可以这样说，随着工业的蓬勃发展，人类文明的进步，危险废物也在同步增加；而人们对一些合成物质危害性的认识往往需要一个过程，致使很难做到防患于未然。危险废物造成了许多无法挽回的悲剧，这些教训十分惨痛。

密苏里州的泰姆士（Time）海滨就是一个曾令美国人痛心疾首的地方，如今它仍然像一座警钟一样提醒着人们必须严格认识各种废物的特性，安全处置危险废物。在19世纪60年代初期，那儿还是一个美丽富饶的农业区，但到了20世纪60年代末70年代初，周边的工业发展迅猛，许多化工厂产生的废物无处可去，于是大量的化工废料用沥青稀释后用于控制道路粉尘和扬尘，主要用于泥路和马场（当时这是一种合法行为）。到了1971年5月，当含有化工废料的沥青被喷洒在一个马场以后，许多动物突然死亡，甚至当这个马场把污染区域表层的15.24cm（6英寸）土壤移走以后，动物仍然在继续死亡。后来的化学测试表明这个村庄的二噁英浓度高达 100×10^{-6} 。这次泰姆士海滨动物死亡事件及1976年意大利化工厂爆炸事件使人们充分认识到二噁英的毒性，认识到危险废物对人类及环境造成的危害。对于泰姆士海滨，美国EPA最终不得不买下当地所有的地产，疏散了所有的居民，并规定该地区将不再作为居住区。纽约运河也有着类似的教训。自1940年以来，每年约有超过 2×10^4 t、80多个品种的化学废弃物排放进纽约运河，这一严重的问题直到1970年才得到公众的重视。在公众强烈的呼吁下，1989年联邦政府不得不花140亿美元用于清理纽约运河河道和搬迁居民。

事实上，每一个工业国家在迅速发展工业的过程中，或多或少都有过类似的经历，都有过因危险废物处置不当造成的公害事件，我国也不例外。我国从工业开始发展至今，由于危险废物问题而引起的环境公害已有多起。例如，辽宁锦州合金厂当时累计堆存了约0.25Mt铬渣，污染面积达35km²，污染区内的1800多口井水无法使用；20世纪60年代云南锡业公司将砷渣排入个旧湖，造成3000多人亚急性中毒事件。危险废物污染问题在我国已经十分突出，因此认清危险废物的危害、采取积极措施进行控制十分必要。

三、危险废物的危害特性

危险废物之所以会引起危害主要是由于这些废物具有危害特性，这些危害特性主要包括腐蚀性、急性毒性、浸出毒性、反应性、传染性、放射性等。具体含义如下。

a. 可燃性 燃点较低的废物，或者经摩擦或自发反应而易于发热从而进行剧烈、持续燃烧的废物，便是具有可燃性。国家规定燃点低于60℃的废物即具有可燃性。

b. 腐蚀性 含水废物的浸出液或不含水废物加入水后的浸出液，能使接触物质发生质变，就可以说该废物具有腐蚀性。按照规定，浸出液 $\text{pH} \leq 2$ 或 $\text{pH} \geq 12.5$ 的废物；或温度 $\geq 55^\circ\text{C}$ 时，浸出液对规定的牌号钢材腐蚀速率大于0.64cm/a的废物为具有腐蚀性的物质。

c. 反应性 在无引发条件的情况下，由于本身不稳定而易发生剧烈变化，如与水能反应形成爆炸性混合物，或产生有毒的气体、蒸汽、烟雾或臭气；在受热的条件下能爆炸；常温常压下即可发生爆炸等，此类废物则可认为具有反应性。

危险废物的毒性表现为以下三类。

(1) 浸出毒性 用规定方法对废物进行浸取，在浸取液中若有一种或一种以上有害成分，其浓度超过规定标准，就可认定具有毒性。

(2) 急性毒性 指一次投给实验动物加大剂量的毒性物质，在短时间内所出现的毒性。通常用一群实验动物出现半数死亡的剂量即半致死剂量表示。按照摄毒的方式急性毒性又可分口服毒性、吸入毒性和皮肤吸收毒性。

(3) 其他毒性 包括生物富集性、刺激性、遗传变异性、水生生物毒性及传染性等。

上述这些危险特性在某些文献中会以代码的形式来表示，相应的代码如表 1-1 所列。

表 1-1 危险特性代码含义

感染性	易燃性	腐蚀性	反应性	毒性	急性毒性
In	I	C	R	T	H

危险废物的危害特性表现为短期的急性危害和表现为长期的潜在性危害，短期的急性危害主要指急性中毒、火灾、爆炸等；长期的潜在性危害主要指慢性中毒、致癌、致畸形、致突变、污染地面水或地下水等。这些危害中与安全相关的性质有腐蚀性、爆炸性、可燃性、反应性；与健康相关的性质有致癌性、传染性、刺激性、突变性、毒性、放射性，致畸变性。

四、危险废物对环境的污染

近年来，危险废物对环境和健康的影响日益受到公众和法律的关注。危险废物中的有害物质不仅能造成直接的危害，还会在土壤、水体、大气等自然环境中迁移、滞留、转化，污染土壤、水体、大气等人类赖以生存的生态环境，从而最终影响到生态和健康。

(一) 对土壤的污染

危险废物是伴随生产和生活过程中发生的，如处置不当，任意露天堆放，不仅会占用一定的土地，导致可利用土地资源减少，而且大量的有毒废渣在自然界的风化作用下到处流失，很容易就接触到土壤；而这些有毒物质一旦进入土壤，会被土壤所吸附，对土壤造成污染。其中的有毒物质会杀死土壤中微生物和原生动物，破坏土壤中的微生态，反过来又会降低土壤对污染物的降解能力；其中的酸、碱和盐类等物质会改变土壤的性质和结构，导致土质酸化、碱化、硬化，影响植物根系的发育和生长，破坏生态环境；同时许多有毒的有机物和重金属会在植物体内积蓄，当土壤中种有牧草和食用作物时，由于生物积累作用，会最终在人体内积聚，对肝脏和神经系统造成严重损害，诱发癌症和使胎儿畸形。

美国密苏里州的泰姆上海滨就是一个典型的例子。英国威尔士北部的康卫盆地，由于某铅锌尾矿没有妥善处置，受到雨水冲刷，毁坏了大片肥沃草原，土壤中铅含量超过极限 100 多倍，严重地污染了植物和牲畜，不仅经济损失巨大，还使居民饱受病痛之苦。20 世纪 80 年代，我国内蒙古的某尾矿堆由于任意堆放也污染了大片土地，造成一个乡的居民被迫搬迁。据报道目前我国受危险废物污染的农田已达 25 万亩。

(二) 对水域的污染

危险废物可以通过多种途径污染水体，如可随地表径流进入河流湖泊，或随风迁徙落入水体，特别是当危险废物露天放置时，有害物质在雨水的作用下，很容易流入江河湖海，造成水体的严重污染与破坏。最为严重的是有些企业甚至将危险废物直接倒入河流、湖泊或沿海海域中，造成更大污染。其中的有毒有害物质进入水体后，首先会导致水质恶化，对人类

的饮用水安全造成威胁，危害人体健康；其次会影响水生生物正常生长，甚至杀死水中生物，破坏水体生态平衡；危险废物中往往含有大量的重金属和人工合成的有机物，这些物质大都稳定性极高，难以降解，水体一旦遭受污染就很难恢复；对于含有传染性病原菌的危险废物，如医院的医疗废物等，一旦进入水体，将会迅速引起传染性疾病的快速蔓延，后果不堪设想。许多有机型的危险废物长期堆放后也会和城市垃圾一样产生渗滤液。渗滤液危害众所周知，它可进入土壤使地下水受污染，或直接流入河流、湖泊和海洋，造成水资源的水质型短缺。

美国的罗芙运河事件就是典型的危险废物污染地下水事件。20世纪30~50年代，美国的胡克化学工业公司，在纽约尼亚加拉瀑布附近的罗芙运河河谷填埋了2800多吨桶装有害废物后，覆土填平，并在上面兴建了学校和住宅。1978年的大雨和融化的雪水造成了包括二噁英在内的大量有害化学品外溢；尔后，该地区的井水开始变臭，婴儿畸形，居民开始身患各种各样的疾病。事后有关部门检测后发现该地区的有害物质多达82种，其中致癌物质11种，而这些物质的浓度超标500多倍。情势危机，美国总统立即颁布了一项紧急法令，封闭住宅，关闭学校，710多户居民搬出避难，并拨出2700万美元补救治理。

(三) 对大气的污染

危险废物在堆放过程中，在温度、水分的作用下，某些有机物质发生分解，产生有害气体；有些危险废物本身含有大量的易挥发的有机物，在堆放过程中会逐渐散发出来；还有一些危险废物具有强烈的反应性和可燃性，在和其他物质反应过程中或自燃时会放出大量 CO_2 、 SO_2 等气体，污染环境，而火势一旦蔓延，则难以救护；以微粒状态存在的危险废物，在大风吹动下，将随风飘扬，扩散至远处，既污染环境，影响人体健康，又会玷污建筑物、花果树木，影响市容与卫生，扩大危害面积与范围；此外，危险废物在运输与处理的过程中，产生的有害气体和粉尘也常是十分严重的。扩散到大气中的有害气体和粉尘不但会造成大气质量的恶化，一旦进入人体和其他生物群落，还会危害到人类健康和生态平衡。

(四) 危险废物中有害物质的物理、化学和生物转化

危险废物对健康和环境的危害除了与有害物质的成分、稳定性有关外，还与这些物质在自然条件下的物理、化学和生物转化规律有关。

1. 物理转化

自然条件下危险废物的物理转化主要是指其成分相的变化，而相变化中最主要的形式就是污染物有其他形态转化为气态，进入大气环境。气态物质产生的主要机理是挥发、生物降解和化学反应，其中挥发是最为主要的，属于物理过程。挥发的数量和速度与污染物的分子量、性质、温度、气压、比表面积、吸附强度等因素有关，通常低分子有机物在温度较高、通风良好的情况下较易挥发，因而挥发是危险废物污染大气的主要途径之一。

2. 化学转化

危险废物的各种组分在环境中会发生各种化学反应而转化成新的物质。这种化学转化有两种结果：一是理想情况下，反应后的生成物稳定、无害，这样的反应可作为危险废物处理的借鉴；二是反应后的生成物仍然有毒有害，比如不完全燃烧后的产物，不仅种类繁多，而且大都是有害的，甚至某些中间产物的毒性还大大超过了原始污染物（如无机汞在环境中会转化成毒性更大的有机汞等），这也是危险废物受到越来越多关注的原因之一。在自然的环境中，除反应性物质外，大多数危险废物的稳定性很强，化学转化过程非常缓慢，因此，要通过化学转化在短时间内实现危险废物的稳定化、无害化，必须采用人为干扰的强制手段，

比如焚烧。

3. 生物转化

除化学反应外，危险废物裸露在自然环境中，在迁移的同时还会和土壤、大气及水环境中的各种微生物及动植物接触，这就给危险废物的生物转化创造了条件。危险废物中的铬、铅、汞等重金属单质和无机化合物能被生物转化成一些剧毒的化合物，例如在厌氧条件下，会产生甲基汞、二甲砷、二甲硒等剧毒化合物；电池的外壳腐烂后，汞被释放出来，在厌氧条件下，经过几年就会发生汞的生物转化。危险有机物同样具有以上特点，但是降解速率一般很慢。可生物降解的化合物在降解过程中往往会经历以下一个或多个过程：氨化和酯的水解；脱羧基作用；脱氨基作用；脱卤作用；酸碱中和；羟基化作用；氧化作用；还原作用；断链作用。这些作用多数使原化合物失去毒性，但也不排除产生新的有毒化合物的可能，有些产物可能会比原化合物毒性更强。

4. 化学和生物转化的协同作用

除了上面提到的化学和生物转化，某些危险废物的转化是化学与生物转化共同作用的结果。图 1-1 表示了 TCA (1,1,1-三氯乙烷) 在转变成水和二氧化碳的过程中既有化学作用又有生物作用，两者相互协同共同作用，缺一不可。

5. 有害物质的稳定性

危险废物中的有害物质在环境中虽然会自发地发生物理、化学和生物的转变，但这些物质中的大部分不仅处理困难，而且在环境中十分稳定，很难转化。因此，在危险废物的管理中，了解这些危险化合物的环境稳定性是十分关键的问题。通常危险废物被分为非稳定和稳定两大类，见表 1-2。

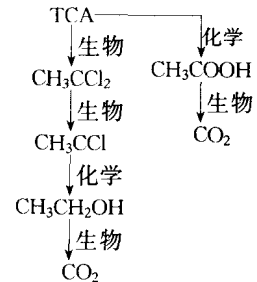


图 1-1 TCA 的化学生物协同转化过程示意图

表 1-2 含有稳定化合物和非稳定化合物的危险废物

典型化合物			危害性
非稳定性化合物	有机化合物	油、低分子溶剂、一些可生物降解的杀虫剂(有机磷、甲氨基酯、苯胺、尿素) 废油、洗涤剂	在源头或释放点,对环境和生物产生毒害,这种毒性是急性和亚急性的
	无机化合物	非金属单质、无机化合物	
稳定性化合物	有机化合物	高分子含氯芳烃、一些杀虫剂(含氯杀虫剂如六六六、DDT、六氯化苯)、PCBs	在源头或释放点,也许会发生急性毒性,也可能是慢性中毒,有机废物在食物链内扩散并导致生物富集。由于环境的传递作用,即使生物处在较低水平的污染物中也可能慢性中毒
	无机化合物		

由于无机化合物中非金属单质及化合物的性质较为活泼，容易反应；而重金属属于非降解性物质，一般只进行迁移转化，因此通常意义上的化合物的稳定性主要指有机化合物的稳定性，并用半衰期来表示。一般来说，半衰期越大，则说明这种化合物越稳定，在环境中越不易降解，则引起危害的可能性就越大，时间就越长。表 1-3 列出了卤化烷烃的半衰期。

综上所述，危险废物对环境的污染，对人体健康的影响，丝毫不弱于废水、废气，甚至其危险性还超过了后两者，因此，必须采取严格措施，进行及时、合理的处理处置。

表 1-3 卤化链烃的半衰期

化合物	半衰期/年	产物	化合物	半衰期/年	产物
溴化甲烷	0.10		1,1,1,2-四氯乙烷	384	三氯乙烯
溴苯海拉明	137		三氯乙烯	0.9	
氯仿	1.3		四氯乙烯	0.7	
四氯化碳	7000		溴丙烷	0.07	溴丙烯
氯乙烷	0.12	乙炔	二溴丙烷	0.88	
1,1,2-三氯乙烷	170	1,1-二氯乙烯			

第二节 危险废物的判别方法 (一)——危害特性鉴别法

危险废物的鉴别方法主要有两种：一是危害特性鉴别法；二是危险废物定义法。首先介绍危害特性鉴别法。

根据危险废物的定义，某种废物只要具备一种或一种以上的危险特性就属于危险废物。所谓危险特性鉴别法，就是按照一定的标准通过测试废物的性质来判别该废物是否属于危险废物。由于危险特性种类较多，从实用的角度通常主要鉴别废物的腐蚀性、可燃性、反应性、毒性这 4 种性质。

我国在这方面的起步较晚，直至 1996 年才正式发布了关于腐蚀性和毒性鉴别的国家标准。《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1~3—1996) 规定了腐蚀性鉴别、急性毒性初筛和浸出毒性鉴别三大类的标准、方法和要求，其中浸出毒性鉴别以无机重金属为主，而有机的浸出毒性、危险废物的反应性、易燃性、感染性等危险特性的鉴别标准目前还没有制定，鉴定时只能参考国外的有关标准。

一、危险特性的法规定义

(一) 可燃性

规定可燃性的目的，在于识别那些常规贮存、处置和运输条件下存在着火危害，或者是一旦着火能够严重加剧火情的废弃物。

美国的 RCRA 法规 (40CFR261.21) 对可燃性做了严格规定，凡废弃物的代表样品具有下列任何一种性质，那么这种废弃物就具有可燃性：

① 非水溶液液体，含乙醇（体积比）小于 24%，采用 ASTM 标准规定的方法以闭杯试验器测定，或采用其他等效的标准方法测定，其闪点 $< 60^{\circ}\text{C}$ (140°F)；

② 非液体物质，在标准温度和压力条件下能够因摩擦、吸潮或自发化学变化而引起火灾，并且，一旦着火即猛烈持久地燃烧，造成危害；

③ 根据炸药局的标准方法，或按环保局批准的等效试验方法测定后属于可燃性压缩气体；

④ 能够产生氧气快速促进有机物燃烧的任何一种物质（如氯酸盐、高锰酸盐、无机过氧化物或硝酸盐）。

(二) 腐蚀性

腐蚀性特性的鉴别目的在于识别由于具有下列能力而可能对人体健康或环境产生危害的废弃物：

① 如果排入填埋环境，能够使有毒金属游离出来；

② 能够腐蚀处置、贮存、运输和管理设备；

③ 偶然接触能够破坏人或动物体组织。

为了识别这类潜在的危害性物质，美国环境保护局已选定两种性质以定义腐蚀性废弃物，这两种性质是 pH 值和对 SAE1020 型钢的腐蚀性。

RCRA 法规对腐蚀性废弃物的定义为：具有以下任何一种性质的废弃物即具有腐蚀性特性：

① 含水废弃物，根据标准方法测得其 $\text{pH} < 2$ 或 $\text{pH} > 12.5$ 。

② 液体废弃物，根据标准化的试验方法，在 55°C (130°F) 试验温度下测定，对 (SAE1020) 的腐蚀率 $> 6.35\text{mm}$ (0.250 英寸)/每年。

(三) 反应性

定义危险废物反应性的目的在于识别那些因其极端不稳定性和易于猛烈反应或爆炸而给废弃物管理过程中所有环节带来问题的废弃物。

RCRA 法规对反应性废弃物的定义为：如果一种固体废物的代表性样品具有下列任何一种性质，该废弃物即具有反应性特性：

① 通常是不稳定的，而且不用起爆就易发生猛烈的变化；

② 与水发生猛烈的反应；

③ 与水生成潜在的爆炸性混合物；

④ 与水混合时产生数量足以对人体健康或环境带来危险的有毒气体、蒸汽或烟雾；

⑤ 含氰化物或硫化物，并且，当它暴露于 $\text{pH} = 2 \sim 12.5$ 的条件时，能够产生数量足以对人体健康或环境带来危险的有毒气体，蒸汽成烟雾（即存在反应性氰化物和反应性硫化物）；

⑥ 如果遇到强引爆源或在密封条件下受热，能够发生起爆或爆炸反应；

⑦ 易于在标准温度和标准压力发生起爆或爆炸分解或反应；

⑧ 属于违禁爆炸物，或 CFR 法规中定义的 A 类爆炸物或 B 类爆炸物。

上述反应特性的定义在很大程度上采用的是叙述性的解释，这是因为在度量反应性定义所包含的各种类型的影响时，现有的试验方法存在着一系列缺陷，不能度量所有这些反应性特征。

(四) 毒性

规定毒性定义的目的，在于识别那些常规贮存、处置和运输条件下对环境生物和人类健康存在危害或潜在危害的废弃物。

危险废物的毒性包括急性毒性和浸出毒性。我国对这两种毒性的定义如下。

(1) 急性毒性 能引起小鼠（大鼠）在 48h 内死亡数量达到半数以上为具有急性毒性特性，并可以根据标准的实验方法，进行半致死剂量 (LD_{50}) 试验，评定毒性大小。

(2) 浸出毒性 按规定的浸出程序对固体废物进行浸出试验，浸出液中有一种或一种以上的污染物浓度超过 GB 5085.3—1996《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》所规定的阈值，则该废物被确定为具有浸出毒性。

二、危险废物采集和制备

(一) 采样方案设计

在评价危险废物的物理、化学性质的过程中，一种非常重要的环节就是采样。采样前，首先应进行采样方案（即采样计划）的设计。方案内容包括采样目的和要求、背景调查和现场踏勘、采样程序、质量控制、采样记录和报告等。

在这里值得一提的是采样分析的目的，往往采样分析的目的不同，采样的方式以及后续

的测试指标都会有所不同。危险废物的采样的目的一般有两种：一是要求采集代表性样品，并把代表性样品定义为具有整个废弃物的平均性质的样品，要求采样必须具有准确度；二是在申请把废弃物从危险废物清单中排除的场合，它规定必须在能够代表废弃物变化性的一段足够长的时期内采集足够多的样品，即要注重样品的变异性，因此，一般任何情况下都不得少于4个样品。在日常的废弃物的理化性质评价中，一般以前一个目的为多，以下内容将着重介绍以分析废物特性、采集代表性样品为目的的采样和鉴定过程。

(二) 废弃物的性质对采样的影响

在制定取样计划时还必须注意废弃物本身及其性质对采样过程的影响。

(1) 物理状态 废弃物的物理状态对取样工作的大多数环节都有影响。取样装置将根据样品是气体、液体、固体或多相物质的混合物而不同；同时液体是黏稠的还是可以自由流动的，固体是软的还是粉状的，是整块的还是类似于黏土状的，对取样装置也有影响。不同物理状态危险废物的取样设备见表 1-4。

表 1-4 不同物理状态危险废物的取样设备

废弃物种类	废弃物位置或容器								
	桶	包、袋	开放车箱货车	封闭车箱货车	储罐储箱	垃圾堆	塘、坑	传送器	管道
自由流动的液体和浆液	Coliwasa	N/A	N/A	Coliwasa	重瓶	N/A	舀式	N/A	舀式
污泥	长铲	N/A	长铲	长铲	长铲	a	a		
湿粉、湿粒	长铲	长铲	长铲	长铲	长铲	长铲	长铲	铲勺	舀式
干粉、干粒	套管	套管	套管	套管	a	套管	套管	铲勺	舀式
砂、密实的粉粒	钻式	钻式	钻式	钻式	套管	套管	a	舀式	舀式
大粒固体	大长铲	大长铲	大长铲	大长铲	大长铲	大长铲	大长铲	长铲	舀式

注：1. a 类取样场合必须根据取样点和废弃物的具体条件具体选择或设计取样设备，与一般的取样设备有所不同；
2. N/A 为不存在以该种位置或容器存放的废弃物。

大多数固体样品、污泥或含有大量悬浮物的液体，需用大口样品容器；其他形态的可以用小口容器；气体样品、吸附在固体上或溶解在液体中的气体，则需用带有气密密封的样品瓶。

危险废物的物理状态还会影响取样装置的使用方法。对于能够承受取样队员及其取样设备的像土壤一样的样品，对于容纳有黏稠污泥或废液的池塘，必须制定不同的取样计划。

如果危险废物的物理状态具有分层（例如密度或黏度有变化的或者有悬浮固相的废液）和均化作用或随机不均匀性，取样方案也应有区别。

(2) 体积 废弃物的体积会影响取样设备和取样方案的选择。从 1km² 的池塘和从 1m² 的容器取样，取样方案当然不同。用 Coliwasa 或鼓式取样器可以从 1m 深的地方取样，可是如果要从 10m 深处取样就需要用重瓶。

(3) 危害性质 危险废物当然具有各种危害特性，如毒性、可燃性、腐蚀性、反应性等，具有不同危害特性的废弃物在取样或运输时的安全与卫生防护措施和方法，也有很大差异。

(4) 组成 选用的取样方案必须能够反映危险废物在时间或空间上的均匀性、随机不均匀性或分层现象，以使所取样品具有代表性。

(三) 取样点和取样量

由于所采样品为危险废物，在布置采样点时应尽可能考虑周全。应考虑的影响因

素有：首先要考虑采样时接近并采集样品的便利性，接近并采集样品的便利性差别很大，有些废弃物只要简单地打开阀门就可采集，有些废弃物则可能要排空整个储罐或使用笨重的仪器才能采集，因此必须在设计取样计划时确定选定的采样位置是否可以接近以及采集样品的便利性如何；其次，危险废物的采样点还应考虑取样中的危险性，采样人员不仅要对有毒的、具有腐蚀性、反应性的废料有所准备，还应避免电击危险或在密闭空间内被窒息的可能性，总之在采样计划中必须包括取样人员在取样点取样时的卫生及安全措施；此外，考虑采样点时还应考虑暂时事件、气候环境等的影响。

采样时的采样点数可以根据表 1-5 确定，采样计划除了要确定最小的采样点数，还应确定每个采样点应采集的样品的最低质量，这与危险废物的形态和粒度有关。每个采样点所采集的样品的份量应该相当，其相对误差不大于 20%。如用采样铲，则要求采样铲容量能保证一次在一个地点或部位能取到足够数量的样品。具体要求见表 1-6。

表 1-5 危险废物批量大小与最小取样点数

批量大小(单位:液体 kL, 固体 t)	最少取样点数	批量大小(单位:液体 kL, 固体 t)	最少取样点数
<5	5	500~1000	25
5~10	10	1000~5000	30
50~100	15	>5000	35
100~500	20		

表 1-6 采样份量和采样铲容量的选择

最大粒度/mm	最小份量质量/kg	采样铲容量/ml	最大粒度/mm	最小份量质量/kg	采样铲容量/ml
>150	30		20~40	2	800
100~150	15	16000	10~20	1	300
50~100	5	7000	<10	0.5	125
40~50	3	1700			

注：液体废物的份样量以不小于 100ml 的采样瓶（或采样器）所盛的量为宜。

(四) 样品的制备

1. 制样工具

制样工具包括粉碎机（破碎机）、药碾、钢锤、标准套筛、十字分样板、机械缩分器等。

2. 制样要求

在样品制备过程中，应防止样品产生任何化学变化或受到任何化学污染。如果制样过程可能会对样品的性质产生显著的影响，或引起样品化学性质和化学组成的变化，应重新考虑制样的方法和程序使样品尽量保持原来的状态。对于固体或半固体样品，含水率高的应在室温条件下自然干燥，让样品能够易于破碎、筛分和缩分，但若含有挥发性有毒有害物质要注意这些物质在干燥过程中可能会有损失而导致影响了后续的分析结果。固体样品制备完后应过筛装瓶待用。

3. 制样程序

对于固体样品可采用的制样程序有粉碎和缩分。粉碎是指用机械或人工的方法把全部样品逐级破碎，使之能通过 5mm 的筛孔，粉碎过程中，对于某些较难破碎的样品，不能随意丢弃以防样品没有代表性。样品粉碎之后，在进行各项危险特性的鉴别试验前，要根据要求的样品量进行进一步缩分。缩分的过程如下：首先将样品在清洁、平整、不吸水的板面上堆成圆锥形，每铲物料从圆锥顶端落下，均匀地从锥尖散落（不要让圆锥的中心发生偏移），反复地转动锥体（至少要转 3 周）让物料充分混合；然后把物料从圆锥顶端往下轻轻地压平