

危险废物污染防治 理论与技术

李金惠 谭全银 曾现来 王萌萌 编著



非外借



科学出版社

危险废物污染防治 理论与技术

李金惠 谭全银 曾现来 王萌萌 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

作者以长期从事危险废物管理实践和科研教学的成果积累为基础,借鉴他人研究成果,完成了本书。本书以生命周期的全过程管理为主线,阐述了危险废物从“摇篮”到“坟墓”的全过程管理:从危险废物的产生、分类到污染防治、综合利用、处理处置,以及最终的安全填埋。

本书可以作为高等院校环境类专业本科生和研究生或非环境类专业学生的选修、培训教材,同时对环境保护部门和企事业单位环境保护管理人员、科技人员等也有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

危险废物污染防治理论与技术/李金惠等编著. —北京:科学出版社, 2018.2
ISBN 978-7-03-056491-7

I. ①危… II. ①李… III. ①危险物品管理—废物管理 IV. ①X7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 022780 号

责任编辑: 杨 震 刘 冉 宁 倩 / 责任校对: 韩 杨
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 北京图阅盛世

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 2 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 2 月第一次印刷 印张: 17 3/4

字数: 355 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

危险废物管理是当前世界的重要环境议题之一，由于涉及废物越境转运，其也是国际贸易重要议题之一。1972年《联合国人类环境会议宣言》（简称《人类环境宣言》）要求各国对其管辖范围内出口的危险废物和留在其境内的危险废物实行同样严格的控制。1989年国际社会通过的《控制危险废物越境转移及其处置的巴塞尔公约》（简称《巴塞尔公约》）以保护人类健康和环境免受危险废物和其他废物的产生、转移和处置可能造成的不利影响为主要目标。2001年国际社会缔结的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（简称《斯德哥尔摩公约》）、2013年缔结的《关于汞的水俣公约》等国际公约的形成均表达了人类对于危险废物的关注。

1995年10月制定颁布的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》是我国危险废物管理的基础，该法的制定将我国固体废物的环境管理提到了前所未有的高度。1998年国家环境保护总局、国家经济贸易委员会、对外贸易经济合作部、公安部等四部委联合发布的《国家危险废物名录》，旨在加强危险废物的管理，2008年、2016年相继更新了该名录。2004年颁布的《危险废物经营许可证管理办法》也分别在2013年和2016年进行了修订。一系列法规和标准的制定颁布，完善了我国整个危险废物的管理体系和制度。

危险废物管理涉及大量法律法规，是一个产业，也是一个发展方向，培养了大量掌握危险废物管理政策、处理处置技术和设施运营管理方面的人才。国外在1994年已经出版了权威本科和研究生教育经典教科书 *Hazardous Waste Management*，并于2001年进行了修订，作为第二版出版。编者于2002年受委托开展该书第二版的翻译工作并于2004年年初完成译稿。该书是国外工程类学生的教科书，对复杂的跨学科领域进行了全面的介绍，为学生介绍了大量的背景知识，以便他们思考并致力于解决危险废物问题。

本书是在 *Hazardous Waste Management* 第二版框架的基础上，结合研究生教学的知识需求和专业背景及我国国情编写的。本书涵盖内容广泛，着重阐述了危险废物产生状况、危害特性、国内外法律规范和管理特点、危险废物处理处置技术方法和资源化回收利用技术等。为了加深研究生对危险废物管理与处理处置技术的认识和了解，清华大学自2003年开设研究生课程“危险废物管理”，其讲义即本书的初稿。

本书的出版受到 2014 年国家科技支撑计划“电子废弃物清洁化处理与利用技术研究及示范”项目之课题四废旧电子电器资源化过程污染控制及资源化产品环境安全控制技术研究（课题号 2014BAC03B04）的资助。

本书由于编者水平和时间有限，以及涉及的专业领域广泛，难免有不足之处，请读者予以指正。

李金惠于北京清华园

2017 年 9 月

目 录

前言

第一章 危险废物概述	1
第一节 危险废物的定义及特性	1
一、危险废物定义	1
二、历史溯源	2
三、危险废物特性	3
第二节 危险废物的产生及分类	8
一、危险废物产生	8
二、危险废物分类	11
第三节 危险废物对环境的污染	13
一、危险废物的危害特性	13
二、部分危险废物特性及危害	14
第四节 危险废物职业安全与健康	16
一、安全措施	16
二、危险废物的安全标志	21
三、标签上的危险用语	22
四、标签上的安全用语	23
思考题	24
第二章 国际危险废物管理政策与法规	25
第一节 控制危险废物越境转移及其处置的巴塞尔公约	25
一、《巴塞尔公约》提出背景	25
二、《巴塞尔公约》主要内容	26
第二节 关于废物和化学品的国际公约	40
一、《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》	40
二、《香港国际安全与无害环境拆船公约》	41
三、《关于汞的水俣公约》	42
四、《伦敦倾废公约》	43
思考题	44

第三章 国家或地区危险废物管理政策与法规	45
第一节 美国的危险废物管理	45
一、美国危险废物管理法规	45
二、美国危险废物管理体制	47
三、美国危险废物产生者管理	50
第二节 欧洲的危险废物管理	51
一、欧盟危险废物管理概述	51
二、典型欧盟国家危险废物管理实践	53
第三节 日本危险废物管理	56
一、日本危险废物的分类	56
二、日本危险废物管理法规	57
三、日本危险废物管理体制	58
第四节 中国的危险废物管理	59
一、中国危险废物管理法规	59
二、中国危险废物管理体制	62
思考题	65
第四章 危险废物采样及鉴别	66
第一节 危险废物的采样和分析	66
一、危险废物的采样	66
二、危险废物的分析	70
第二节 危险废物鉴别	71
一、国外危险废物鉴别	71
二、中国危险废物鉴别	73
思考题	79
第五章 危险废物污染预防	80
第一节 概述	80
第二节 运营能力的提升	80
一、减量化程序	81
二、员工参与	82
三、材料流通	82
四、预防物料损失	82
五、废物隔离	83
六、成本统计核算	83
七、生产调度计划	83

第三节 生产技术的改造	83
一、生产工艺改进	83
二、设备/装置改进	84
三、操作条件改进	85
四、生产过程自动化	85
第四节 原料输入的控制	85
一、总量控制	85
二、物料纯化	86
三、物料替代	86
四、物料稀释	86
第五节 产品的改进	86
思考题	87
第六章 危险废物设施建设与运营	88
第一节 危险废物设施的种类与功能	88
一、回收利用设施	88
二、处理设施	90
三、处置设施	91
四、协同处置设施	92
五、综合处理设施	92
六、其他处置设施	93
第二节 危险废物设施的规划选址	95
一、设施的规划	95
二、设施的选址方法	96
三、设施的选址要求	96
第三节 危险废物设施的环境风险评价	97
一、环境影响评价	97
二、环境风险评价	98
三、设施的环境风险评价	98
第四节 危险废物设施建设项目可行性研究报告编制	104
一、可行性研究报告	104
二、可行性研究报告编制大纲	105
第五节 设施的运营管理与监测	106
一、设施运营管理	106
二、设施的监测	108
思考题	108

第七章 危险废物资源化利用	109
第一节 危险废物交换	109
一、概述	109
二、废物交换定义及类型	110
三、废物交换流程及创新回收模式	110
四、废物交换系统	112
第二节 有价物质回收	114
一、危险废物有价物质回收原则	114
二、危险废物有价物质回收方法	114
第三节 危险废物综合利用	124
一、概述	124
二、含铬废渣的综合利用	124
三、废催化剂的综合利用	125
四、废酸液的综合利用	127
五、废碱液的综合利用	128
六、废电路板的综合利用	128
第四节 水泥窑协同处置	130
一、水泥窑协同处置技术简述	131
二、危险废物水泥窑协同处置	131
三、危险废物在水泥生产中的利用途径	133
四、国外水泥窑协同处置应用现状	134
五、国内水泥窑协同处置应用现状	135
六、水泥窑协同处置标准体系	137
思考题	138
第八章 危险废物处理技术	139
第一节 物理处理技术	139
一、压实	139
二、破碎/分选	139
三、固化	141
四、沉降	141
五、增稠	142
六、萃取	143
七、蒸馏	143

第二节 化学处理技术	144
一、沉淀及絮凝	144
二、化学氧化	145
三、化学还原	151
四、中和	151
五、油水分离	152
六、溶剂/燃料回收	153
第三节 生物处理技术	153
一、典型有机污染物的生物降解	153
二、典型重金属污染物的生物处理	155
思考题	156
第九章 危险废物焚烧处置技术	157
第一节 危险废物焚烧处置	157
一、概述	157
二、焚烧机理	158
三、焚烧反应	159
第二节 危险废物焚烧处置理论	159
一、燃烧	159
二、气体	162
第三节 危险废物焚烧预处理及配伍	162
一、危险废物焚烧预处理	163
二、危险废物焚烧配伍	163
第四节 危险废物焚烧设备	164
一、概述	164
二、回转窑焚烧炉	165
三、炉排焚烧炉	168
四、流化床焚烧炉	170
五、液体注射焚烧炉	171
六、其他焚烧设备	174
第五节 危险废物焚烧工艺	174
一、焚烧工艺简介	174
二、焚烧控制要求	175
第六节 焚烧烟气处理和热回收	175
一、热量利用	175
二、尾气处理	177

三、排放监测	180
思考题	180
第十章 危险废物填埋处置技术	182
第一节 危险废物填埋场规划与选址	182
一、填埋场规划	182
二、填埋场选址	182
第二节 危险废物填埋场	186
一、填埋场类型	186
二、填埋场构造	187
三、填埋场组成	187
四、填埋场容量	187
第三节 危险废物填埋预处理技术	187
一、基本概念	188
二、物理化学过程	188
三、固化/稳定化技术	189
第四节 填埋场防渗层和渗滤液收集系统	194
一、填埋场防渗层系统	194
二、填埋场渗滤液控制系统	198
第五节 填埋场覆盖系统	200
一、覆盖系统的设计	200
二、覆盖系统的性能	201
第六节 填埋场气体的产生与控制	201
一、填埋场气体组成	201
二、填埋场气体产生	201
三、填埋场气体控制系统	203
四、填埋场气体处理系统	206
第七节 封场及环境监测	207
一、封场和封场后所要考虑的问题	207
二、封场和封场后规范	208
三、环境监测	208
思考题	209
第十一章 危险废物环境风险评价与管理	210
第一节 危险废物环境风险评价	210
一、危险废物环境风险评价方法	210

二、危险废物环境风险评价程序	211
第二节 危险废物环境风险管理	220
一、风险应急措施	220
二、焚烧炉事故风险及应急防范措施	221
三、二噁英污染风险分析及预防/应急措施	222
四、有毒有害物质泄漏风险及应急防范措施	223
五、填埋场渗滤液污染风险及应急防范措施	223
六、溃坝风险防范措施	223
第三节 石化企业风险评价	224
一、石油化工项目环境风险评价总体要求	224
二、石油化工项目环境风险评价内容	224
思考题	226
第十二章 污染场地修复	227
第一节 污染场地环境调查	227
一、场地调查原则	227
二、场地调查内容	228
三、场地调查计划	230
四、样品采集与测试	231
第二节 污染场地的风险评价	233
一、危害识别	233
二、暴露评估	235
三、毒性评估	237
四、风险表征	238
五、修复建议目标值的确定	242
第三节 污染场地的修复	246
一、污染场地修复原则	246
二、污染场地修复步骤	247
第四节 污染场地修复技术	251
一、化学处理方法	251
二、物理分离技术	252
三、固化/稳定化技术	254
四、高温处理技术	255
五、微生物修复技术	257
思考题	258
参考文献	260

第一章 危险废物概述

第一节 危险废物的定义及特性

一、危险废物定义

“危险废物”这个术语从 20 世纪 70 年代开始被广泛接受，但是不同的国家对危险废物有不同的法律定义，并且呈周期性变化，因此本书涉及的废物类别实质上更为广泛。各个国家对危险废物也有不同的称呼，如日本称其为特别管理的一般废弃物（general waste）、特别管理的产业废弃物（industrial waste），马来西亚称其为特别管理废物（scheduled waste）。

很多国家都已建立了自己的危险废物定义，以具体鉴别和分类危险废物。这些定义可能缺少科学严谨性，但是都反映了一个国家政府的环境、社会和政治方针，因此会因政府不同而异。

在提及危险废物之前，首先提供一个实用的工作定义——废物^[1]：“废物是不能直接利用并被永久抛弃的可移动物体”，该定义说明废物一般是固体废物。美国国家环境保护局（Environmental Protection Agency, EPA）（简称美国国家环保局）、中国环境保护部都将危险废物作为固体废物的一部分进行管理。为了将固体废物和非固体废物区分开，中国还制定了专门的《固体废物鉴别导则》。

在美国，固体废物的定义如下：任何废水处理厂、水供给处理厂或者污染大气控制设施产生的垃圾、废渣、污泥，以及工业、商业、矿业、农业生产和团体活动产生的其他被丢弃的物质，包括固态、液态、半固态或装在容器内的气态物质。《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》中定义的固体废物是指在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质。

附注 1-1 美国《资源保护与回收法》（RCRA）中的危险废物是指：经不适当处置或直接排放到环境之中，含某种化学成分或其他特性以至足以引起疾病、死亡或其他危害人类身体健康和其他生命体的固体废物。

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》中危险废物是指：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特性的固体废物。

定义废物是否危险时最关键的是要包括废物为“危险的”（如对人体健康或环境带来实质或潜在危险）术语。毒性，尤其是致癌潜在性，位列特征清单的头条。然而，如果显示出一系列的其他特征，如可燃性、易燃性、反应性、爆炸性、腐蚀性、放射性、传染性、具有特殊气味、对光敏感或生物积累性，也都认为是危险的。放射性废物在国际上和大多数国家都遵从不同于危险废物的特殊管理制度和技术方法，因此不在本书的覆盖范围。

联合国环境署（UNE）[原称联合国环境规划署（UNEP）]把危险废物定义为：“除放射性废物以外的废物（固体、污泥、液体和装于容器的气体），它的化学反应性、毒性、易爆性、腐蚀性和其他特性引起或可能引起对人体健康或环境的危害。不管它是单独的或与其他废物混在一起，不管是新产生的或是已被处置的或正在运输中的，在法律上都称危险废物。”世界卫生组织（WHO）的定义是：“危险废物是一种具有物理、化学或生物特性的废物，需要特殊的管理与处置过程，以免引起健康危害或产生其他有害环境的作用。”

上述危险废物的定义存在一些共同之处：第一，都承认危险废物属于废物；第二，都意识到危险废物对人类和环境具有极大危害，因此在定义中做出了强调；第三，基于危险废物的危害性，都比较重视对危险废物进行管理；第四，多以“概括性定义+列举”的方式对危险废物进行界定。

二、历史溯源

20 世纪 50 年代，危险物质通过不同环境路径暴露的情况在工厂外开始发生。首先是无机化合物，如铅和汞，随后扩展到 20 世纪出现的合成有机化合物，里程碑的事件

附注 1-2 《中国 21 世纪议程》中危险废物是指“固体废物中具有毒性、反应性、腐蚀性、易爆炸性和易燃性废物”。《危险废物鉴别标准通则》（GB 5085.7—2007）中危险废物是指：具有腐蚀性、急性毒性、浸出毒性、反应性、传染性、放射性等一种及一种以上危害特性的废物。

附注 1-3 德国对危险废物的定义是：从商业或贸易过程产生的，成分、性质和数量对人体健康、空气或水体具有特别危害的废物，或者是具有爆炸性、燃烧性或可能引起疾病的废物。

日本在 1991 年《废弃物处理法》修订案中，将“具有爆炸性、毒性、感染性以及可能对人体健康和生活环境产生危害、威胁的物质”列为“特别管理产业废弃物”，相当于统称的危险废物。

附注 1-4 1989 年 3 月 22 日通过的《控制危险废物越境转移及其处置的巴塞尔公约》（简称《巴塞尔公约》）确定的危险废物定义：为本公约的目的，越境转移所涉下列废物即为“危险废物”：（a）属于《巴塞尔公约》附件一所载任何类别的废物，除非它们不具备《巴塞尔公约》附件三所列的任何特性；（b）任一出口、进口或过境缔约国的国内立法确定为或视为危险废物的不包括在上述（a）项内的废物。

是 DDT 残余物在鸟群中的影响^[2]。日本的汞污染事件以及多氯联苯 (PCBs)、二噁英和其他有机物质污染事件,更加突出了危险废物对人类的危害^[3-5]。

位于美国加利福尼亚州的拉夫运河(Love Canal)干涸废弃后,在 20 世纪 40~50 年代被胡克化学公司和其他公司作为危险废物处置场所使用。1953 年,这条充满各种有毒废弃物的运河被公司填埋覆盖后转赠给当地的教育机构,此后,在这片土地上陆续盖起了大量的住宅和一所学校。自 1977 年开始,这里的居民不断罹患各种怪病,孕妇流产、婴儿畸形、癫痫、直肠出血等病症也频频发生,人们开始面临化学物质引起的健康问题。样品分析显示,处置场中含有 100 多种化学物质,其中包括二噁英^[6]。该事件最后导致 1980 年美国国会通过了《综合环境响应、赔偿及责任法》,即《超级基金法》,拉夫运河事件也唤醒了世界对化学废弃物的认识。

时代海滩(Times Beach)事件则是美国一起恶性二噁英污染事件。20 世纪 60 年代末,化工厂废物被稀释进入废旧润滑油是合法的,并被喷洒在泥土路面和牧场中以控制灰尘,但这造成了许多动物的死亡。化学实验表明,密苏里州时代海滩中二噁英的污染浓度为 100 ppm ($1\text{ppm}=10^{-6}$),最后,美国国家环保局购买了所有社区财产并永久疏散了居民。这些事件加强了公众的意识和关注,推动了环境保护运动,最后促进了危险废物管理的立法。

事实上,每一个工业国家在工业发展的过程中,均有因危险废物处置不当造成的公害事件,我国也不例外。例如,20 世纪 60 年代云南锡业股份有限公司将砷渣排入旧湖,造成 3000 多人亚急性中毒事件;2014 年 4 月,浙江温州中金岭南科技环保有限公司向瓯江倾倒化学污泥约 4200t,导致倾倒水域重金属含量超标数十倍;2015 年 5 月,河北保定市蠡县,李某通过中间人与不法犯罪团伙勾结,非法倾倒工业废液 3400 余 t,致 1 人死亡;2015 年 10 月,山东章丘张某、陈某雇用罐车运输化工废液向煤矿井内倾倒时,导致 4 人中毒死亡。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^[7]。

三、危险废物特性

危险废物的物理化学及生物特性包括:①有毒有害物质释放到环境中的特性;②有毒有害物质在环境中迁移转化及富集的特性;③有毒有害物质的生物毒性。所涉及的主要参数有:有毒有害物质的溶解度、分子量、挥发度、饱和蒸气压、在土壤中的滞留因子、空气扩散系数、土壤/水分配系数、降解系数、生物富集因子、致癌性反应系数及非致癌性参考剂量等^[8]。

(一) 环境释放特征

有毒有害物质环境释放特征主要是指与释放到环境中的速率有关的特性,主

要包括物质溶解度和饱和蒸气压。

1. 溶解度 (S)

室温 ($20^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$) 条件下, 多数物质的溶解度在 $1\sim 10^5$ mg/L 范围内。按照国际化学品安全手册的分类, 物质溶解度分类标准如表 1-1 所示, 可从化学手册及数据库中查得物质的溶解度。此外, 有五种常用方法估算溶解度, 各自所需信息及方法的适用性如表 1-2 所示。

表 1-1 物质溶解度的分类标准

类别	不溶解	微溶	适度溶解	溶解	易溶
溶解度/(mg/L)	<1	1~10	10~100	100~1000	>1000

表 1-2 常用溶解度估算方法

方法	方法基础	所需信息	注释
1	回归方程	辛醇/水分配系数 K_{ow} , 熔点 T_m	计算简单, 其中 K_{ow} 可以根据物质结构估算, 使用较为普遍
2	原子分裂算法	结构, 熔点 T_m	适用性较差, 仅适用于烃类和卤代烃类化合物
3	估算活度系数理论方程	结构, 熔解热 ΔH_f , 熔点 T_m	比较准确, 适用性差
4	回归方程	水/纯有机碳分配系数 K_{oc}	准确性差, 计算简便
5	方程	水生生物富集因子 BCF	准确性差, 计算简便

2. 饱和蒸气压 (p_0)

物质的饱和蒸气压直接反映物质的挥发能力, 影响有毒有害物质的挥发速率。物质饱和蒸气压一般取 20°C 时的值, 且随温度升高而增大。其值的分布范围为 $10^{-5}\sim 300$ mmHg ($1\text{ mmHg}=0.1333\text{ kPa}$)。物质挥发性分类如表 1-3 所示。

表 1-3 物质按饱和蒸气压分类

类别	饱和蒸气压/mmHg
高度挥发物质	>10
中度挥发物质	$10^{-3}\sim 10$
微量挥发物质	$10^{-5}\sim 10^{-3}$
不挥发物质	< 10^{-5}

国际化学品安全规划署推荐 20°C 时物质饱和蒸气压的计算方法:

$$p_{20} = (1013 / 760) \times 10^C \quad (1-1)$$

式中, p_{20} 为 20℃ 时饱和蒸气压 (mbar, 1mbar=0.1kPa)。

$$C = 2.8808 - \frac{(a_n \times t_b + b_n)(t_b - 20)}{(296.1 - 0.15t_b)} \quad (1-2)$$

式中, t_b 为此物质在 101.3kPa 时的沸点 (℃); a_n , b_n 为 20℃ 时物质饱和蒸气压的计算系数; n 为此物质或化合物的分组号。

物质或化合物的分组号可以从表 1-4 中查得 (卤素衍生物分在同一组; 难以分类的物质选择 $n=4$; 计算的 $p_{20} < 0.1$ mbar 时可能偏离真实值较大), 分组号确定后, a_n 和 b_n 值可以从表 1-5 中查得。

表 1-4 物质及化合物分组号

物质分组	n
含有少量非碳和氢的烃类; 醚类; 硅酮; 硫化物	2
醛类; 环氧化合物; 酯类 (高级); 酮类; 含氮化合物	3
酯类 (低级, 氧含量较高); 酚类 (高级和多元酚)	4
羧酸; 酸酐	5
醇类; 乙二醇类; 水	7

表 1-5 20℃ 时物质或化合物饱和蒸气压的计算系数

n	a_n	b_n	n	a_n	b_n
1	0.0021	4.31	5	0.0023	5.22
2	0.0021	4.54	6	0.0023	5.44
3	0.0021	4.77	7	0.0023	5.67
4	0.0022	5.00	8	0.0023	5.90

(二) 环境迁移特征

1. 滞留因子

滞留因子 (R_d) 描述的是有毒有害物质在土壤中的滞后现象, 一般由迁移时的吸附作用产生, 滞留因子为

$$R_d = 1 + \rho_b \frac{K_d}{\theta} \quad (1-3)$$

式中, ρ_b 为土壤密度 (g/cm^3); θ 为土壤含水率 (cm^3/cm^3); K_d 为有毒有害物质的土壤/水分配系数 (cm^3/g)。无机物的 K_d 可根据实验数据取得; 有机物的 K_d 可通过公式计算:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (1-4)$$

式中, K_{oc} 为有机物在水与纯有机碳间的分配系数 (cm^3/g); f_{oc} 为土壤中有机碳含量 (g/g)。