



危险废物

环境管理与安全处理处置及污染控制标准

实务全书

WEIXIAN FEIWU HUANJING GUANLI YU ANQUAN CHULI CHUZH I WURAN KONGZHI BIAOZHUN SHIWUQUANSHU



吉林电子出版社

危险废物环境管理与安全 处理处置及污染控制 标准实务全书

主编：陈任华

第三卷

吉林电子出版社

危险废物环境管理与安全
处理处置及污染控制标准实务全书

出版发行:吉林电子出版社

光盘生产:北京影光光盘厂

出版日期:2004年3月

光盘出片号:ISBN 7-900359-10-9

定价:798.00元(1CD+全书三卷)

强的实力。Enviropace 与 Dunwell 合作,由 Enviropace 提供废油的系统收集、筛选与初步处理。回收的油类送到 Dunwell 公司进行再精炼和深度处理,然后通过 Dunwell 公司庞大的销售网络再循环回到商业用途中。

2. Dunwell 公司的再精炼技术

这座工厂每 24h 运行能处理 $5000 \times 10^4 \text{t}$ (原有文献可能有误,根据其规模应为 50 t)原料油,或最大能力时每月能处理约 $(12 \sim 14) \times 10^8 \text{t}$ (注:此数据原文可能有误,正确数据应为 1200 ~ 1400t)。根据需求,并做一些改进,这个能力还可以提高。这种源于美国的技术,其可靠性已在世界各地得到证实。用这种技术建造一座有类似能力的新厂的费用范围为 400 万 ~ 600 万美元,而其他技术可能要高达 1000 万 ~ 1500 万美元。合理的投资和已经证明成功的技术是这项计划能在香港实施的两个主要原因。Dunwell 公司再精炼技术全流程示意图见图 7-5-4。

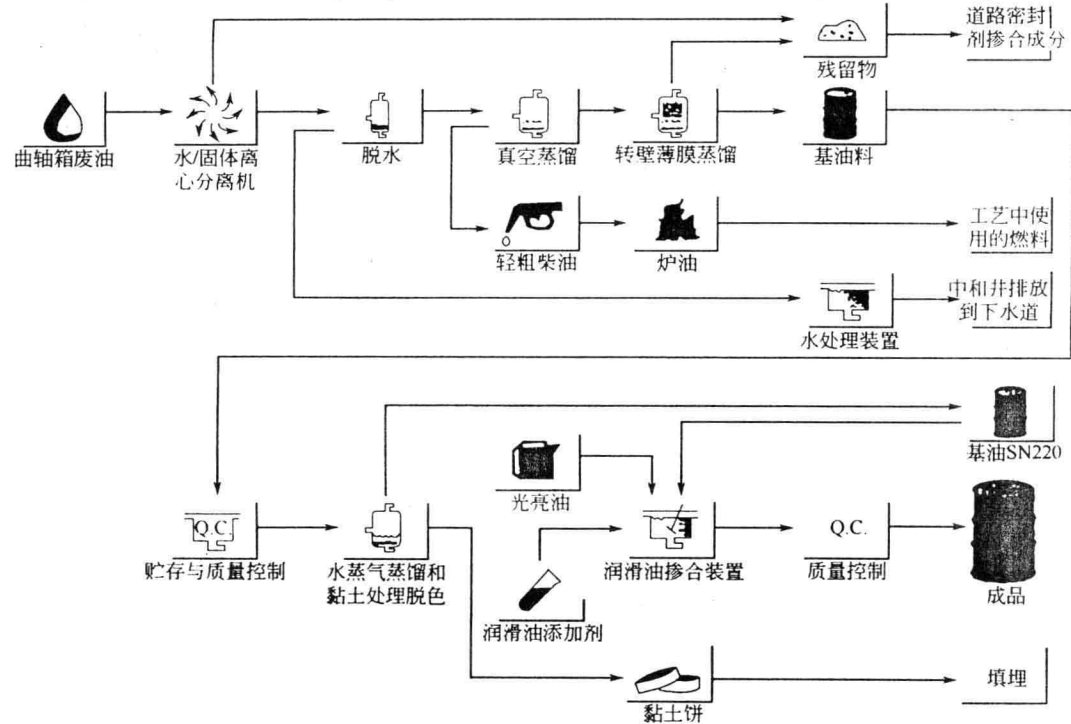


图 7-5-4 Dunwell 公司全流程示意

(1)脱水 原料筛选对于控制产出质量非常重要。Dunwell 公司与 Enviropace 公司的合作已经使得有可能进行废油的筛选和预处理,从而在向处理厂交货之前最大限度减少所不希望的污染物,如重金属、多氯联苯、水和大固体颗粒。留下的少量水(5%以下)将用离心法和在大约 100℃蒸馏脱水。然后脱除的水进入一座室内水处理装置,最后排入下水道。

(2)脱燃料 下一步是把温度提高到 160℃,使较轻的燃料油能蒸出来,用来作为工厂锅炉的燃料。

(3)转壁薄膜蒸发器(WFE)转壁薄膜蒸发器是整个废油再精炼工艺的核心。在 WFE 反

应器塔壁之间的高温热油升温至 330 ~ 350℃。然后,一个带有石墨刮刀的旋转装置紧贴着有废油的热圆筒内壁转动。在这个温度和真空下,油将蒸发和冷凝成非常纯的馏出物。底部沥青泵送到贮罐,作为沥青增充剂销售。

(4)黏土深度处理 馏出物分批泵送到一个黏土深度处理槽,混入约 3%(体积)的黏土。同时进行高温汽提,黏土将与馏出物反应而实现化学稳定、除臭,并使色值从 3.5(浅棕色),改善到大约 1 ~ 1.5(花生油颜色),以满足成品基料的需要。用一套压滤机来除去油中的黏土和任何沥青。残留物可以在填埋场处置。本工艺在脱水后可产生约 75%的良好清洁基础油料。

第六章 二噁英类废物的管理与处理处置

20 世纪 50 年代,发现二噁英类化合物能对生产杀虫剂的工人引起一系列的健康问题。60~70 年代,含有 M% 英类化合物的 DDT、六六六等杀虫剂被广泛使用。1962 年,美国的卡逊女士在她的《寂静的春天》一书写到为了杀灭榆树上的甲虫,美国密西根州东兰辛市用 DDT 喷洒杀虫,秋天树叶落在地上,蠕虫吃了树叶,来年春天,树上的知更鸟吃了蠕虫,一周之内,全市的知更鸟几乎全部死光。卡松女士描写的使用有机氯杀虫剂后荒芜、寂静的地球景象震惊了整个世界。80 年代,人们发现二噁英不仅仅来源于杀虫剂,而更广泛来源于其他含氯的工业品。到 80 年代末,世界上的每一个人都暴露在二噁英的污染之下。从局部的农场到海洋深处,甚至北极,无所不在。直到 90 年代,二噁英对人类健康和环境的危害才有了较明确的定论。1994 年美国环境保护局(EPA)发布了人们期待已久的“二噁英再评估”报告。这一报告的起源是由于美国的化学和造纸工业认为随着有机氯杀虫剂被禁用,二噁英通常的污染源已经减少,因而要求政府修改、调低对二噁英的毒性和污染的评估。然而与化学和造纸业的观点相反,EPA 的重新评估报告认为二噁英能引起公众健康长时间、大范围的损害。新的毒理和内分泌学研究证明,二噁英除对人和动物具有致癌作用外,极小剂量的二噁英也可能造成激素分泌的紊乱,影响青春期发育和引起神经、免疫系统的损害。

1999 年 5 月比利时的二噁英污染事件,引起全球震惊,美国、加拿大、中国、日本、中国香港等 40 多个国家和地区的政府禁止进口和销售比利时、法国等四国可能受污染的食品。这一事件造成巨大的经济损失和社会影响,被认为是 20 世纪最大的有毒有害化学物质污染食品事件。

一、二噁英的来源

二噁英产生于城市垃圾、工业废物、木材和废木料等物质的焚烧过程,氯酚、除草剂、杀虫剂、脱叶剂等含氯化合物加工和使用过程,造纸制浆和漂白过程,森林大火,火山活动。氯在冶金、水消毒和一些无机化工中的使用,也是二噁英重要的来源。美国环境保护局估计,大约有 100 种左右的杀虫剂含有二噁英。含氯化合物应用广泛,用量巨大。据估计全球有机氯化合物产量每年高达 $110 \times 10^8 \text{t}$,含氯约 $(2500 \sim 3000) \times 10^4 \text{t}$ 。尽管在这一过程中产生的二噁英的量是产品生产量的 $1/10^{10} \sim 1/10^{12}$,但仍然是二噁英的一个重要来源。世界范围大气中二噁英的来源见表 7-6-1。

美国二噁英年排放总量约 40kg,其中固体废物焚烧所产生的二噁英占 60.3%,燃料燃烧占 15.4%,废铜冶炼占 11.2%,森林火灾占 4.5%,民用废物处理占 2.6%,镁的生产占 2.4%,医院废物焚烧占 1.4%,工业废物和危险废物焚烧占 0.8%,制浆造纸占 0.8%,石油脱

焦占 0.3%,车辆废气占 0.2%,其他占 0.1%。

表 7-6-1 世界范围大气中二噁英的来源

来 源	排放量 /(千克当量/a)	波动范围 /(千克当量/a)	来 源	排放量 /(千克当量/a)	波动范围 /(千克当量/a)
城市垃圾焚烧					
黏合剂及危险废 物焚烧	1130	680 ~ 1580	铜的再生利用	78	47 ~ 109
金属生产	680	400 ~ 900	含铅汽油燃烧	11	6 ~ 16
黏合剂(非燃危险 品)	350	210 ~ 490	不含铅汽油烧 烧总计	1	0.6 ~ 1.4
医院废物焚烧	320	190 ~ 450		3000	2400 ~ 3600
	84	49 ~ 119			

二、二噁英的特性及其影响

1. 二噁英的物理化学特性

二噁英(Dioxin)是一类有机氯芳香族化合物的俗称,由 2 组共 210 种氯代三环芳烃类化合物组成,包括 75 种多氯代二苯并二噁英(PCDDS)和 135 种多氯代二苯并呋喃(PCDFS),此外还有 209 种多氯联苯为二噁英类似物。二噁英难溶于水,无色无味,有一定的脂溶性,在较低大气压下易挥发,但具有良好的热传递性又不具可燃性,化学性质稳定,通常以微小颗粒状态存在于大气、土壤和水中。美国环境保护局确认的二噁英类物质有 30 种,其中包括多氯二苯二噁英(PCDDS)7 种、多氯二苯呋喃(PCDFS)10 种、多氯联苯(PCBs)13 种。其中以毒性大、致癌作用强的 2,3,7,8-一四氯二苯并二噁英(TCDD)为代表。

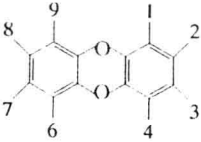


图 7-6-1 二噁英的
分子结构

每种二噁英化合物都有一条核心三环结构,由通过一对氧原子相连的两个苯环组成。图 7-6-1 是二噁英核环的化学结构式。

在其未被取代的形式下,所有外环的八个位置都被 H 原子占据着,也有部分或全部被取代的形式,其中一个或更多的氢可以被氯、溴、胺类、羟基类、甲基类或者其他任何这类化合物取代。二噁英的许多环境影响都集中在氯代二噁英上,这种二噁英的核心苯环上的八个位置被一个或更多的氢原子占据着。理论上,有 75 种氯代二噁英,每个都有不同的物理。化学特性和毒性,只是由于每种分子中的氯原子数目和排列不同。

二噁英没有任何产品用途,对人体健康和生态环境均具有负面影响,在我国加入的《关

于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中被列入需要最大限度地减少并在可行的情况下消除的持久性有机污染物。在《控制危险废物越境转移及其控制的巴塞尔公约》中,含有该物质的废物被列为危险废物。二噁英生成量是很少的,但它们一旦形成了,就非常稳定。例如,在 60 年代和 70 年代,在氯酚除草剂化合物的批量生产中,曾产生了大量的氯代二噁英。对氯代二噁英的关注已经很大程度上直接指向高毒性的 4 氯代物、5 氯代物和 6 氯代物的形式。在四氯代物的异构体中 2,3,7,8-四氯苯环-*p*-二噁英(2,3,7,8-TCDD)已经在世界上引起特别的关注,因为它是现存的最毒的合成化合物之一。这种纯化合物在室温下是无色晶体状的固体,微溶于水,它的化学和物理特性总结在表 7-6-2 中。与其他任何有机化合物相比,这种化合物的生物降解率是很低的,因为它有非常低的蒸气压。

表 7-6-2 TCDD 的化学和物理特性^①

项 目		有关参数值
经验化学式		C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂
质量百分比/%	碳	44.7
	氧	9.95
	氢	1.25
	氯	44.1
相对分子质量		322
蒸汽压(25℃)/mmHg		1.7×10^{-6}
熔点/℃		305
分解温度/℃		> 700
溶解度/(g/L)	<i>o</i> -二氯苯	1.4
	氯苯	0.72
	苯	0.57
	<i>n</i> -辛醇	0.05
	甲醇	0.01
	丙酮	0.11
	水	2×10^{-7}

①化学文摘注册号,第 1746-01-6。

TCDD 不容易蒸发或挥发到空气中。虽然它能在紫外线辐射下光裂解脱氯,或者在焚烧装置(如废物焚烧炉)的高温下热破坏,但对自然分解途径来说,这两种机理都不重要。这种化合物紧紧附着在土壤颗粒上,并且很难迁移或浸出到地底或地表水中。被 2,3,7,8-TCDD 污染的水和土壤具有长期存在的趋势,对于它产生的持续的环境问题,还没有找到简单的救济方法。

2. 二噁英的环境影响

二噁英类化合物由于两个方面的原因造成对环境的特殊影响。首先,二噁英具有很长的物理、化学、生物学降解期,需要几十年甚至更长时间。由于在环境中长时间的积累,二噁英能在水体沉淀物和食物链中达到非常高的含量水平。由于它们非常长的半衰期以及能通过大气长距离的转移,因此可以说二噁英无处不在。例如在加拿大北极地区,由于工业污染和食物链的传递作用,出现了二噁英和快哺类、多氯联苯(PCBs)含量高的机体。其次,二噁英是高脂溶性而非水溶性,可在脂肪组织中产生生物积累,在食物链上浓度不断上升。在食物链的上层,二噁英蓄积的机体中的浓度高出周围空气、土壤和沉淀物中含量几百万倍。二噁英同样可在人体组织中蓄积,在人体的半衰期是5~10年。二噁英对人体的污染主要通过食物链。二噁英主要污染鱼、肉、蛋及奶制品。作为食物链的最顶端,人体受到污染的可能性很大。人体脂肪组织、血液和母乳常常受到二噁英类化合物的污染。人体二噁英的另一个污染途径是通过母婴传递,胎儿通过胎盘从母体受到污染,而婴儿通过母乳受到污染。在美国,一个婴儿每天的获得量是成人平均水平的10~20倍,所以婴儿在生命的第一年中将得到他一生中所得到的总量的10%。借助高灵敏度的仪器,正常人体中可测得一定量的二噁英,只是含量非常低,一般血清中其质量分数在一百亿分之一至一百二十亿分之一。到目前为止,人类TCDD中毒并没有针对性的解毒药物。由于TCDD的蓄积性,人体的排泄速度很慢,目前也没有有效的促进其排泄的手段。

3. 二噁英对人体的危害

二噁英具有类似人体激素的作用,称为“环境激素”。二噁英可以通过细胞膜进入细胞内,任何一个二噁英类分子能与细胞内的特殊蛋白受体结合成复合物,这一复合物能进入细胞核,作用于DNA,影响某些基因的表达。这一变化的结果可激发一连串的生物物理化学反应,包括激素的合成和分泌,还影响激素受体、酶、生长因子和其他物质。二噁英不像天然激素,它不被代谢和降解,对受体有高亲和力,因此非常小剂量的“错误信号”能对激素调控产生极大的作用,包括影响细胞分裂、组织再生、生长发育、代谢和免疫功能。二噁英被称为“毒素传递素”,影响和危害正常人体系统,如内分泌、免疫、神经系统等。暴露于二噁英,尤其是2,3,7,8-TCDD的实验动物,有明显的剂量反应关系。二噁英的很多损害发生在长期的低剂量接触。例如猴暴露于质量分数为 5×10^{-12} 的2,3,7,8-TCDD,影响神经系统的发育和引起子宫内膜异位;怀孕的大鼠在孕期中15天接受小剂量的TCDD,其雄性子代在出生时看上去很正常,但在发育期,雄性特征消失,随后产生解剖学改变,精子数减少,雌性激素上升,雌性化行为等症状交替出现。极小量的二噁英可以导致大鼠和猴免疫系统的改变。最近发现艾滋病病毒染色体能与二噁英受体复合物结合,激活病毒基因的转录,对疾病的感染起促进作用。

二噁英的非致癌影响虽然较少引起人们的注意,但有证据证明,PCDD和(或)PCDF能减少雄性激素的水平及引起性欲下降,增加糖尿病的危险性以及相关代谢疾病的危险性。许多试验证明在婴儿期,二噁英影响机体生理、智力和性发育。一些证据表明,在欧州、加拿大长期暴露于PCDDs、PCDFs和PCBs者,出现胸腺素水平下降,颅内出血倾向增加以及免疫抑制。

二噁英还可以导致癌症,引起极大关注。有关2,3,7,8-TCDD的所有18个致癌试验,均呈阳性结果。试验证明二噁英能引起无论何种性别的大鼠、小鼠、仓鼠及所有试验组动物

的肿瘤。因职业原因暴露于 TCDD 的流行病学调查得出这样的结论:TCDD 与人类呼吸系统、肺、胸腺、结缔组织和软组织、造血系统、肝等几乎所有肿瘤有关。毒性最大的二噁英类化合物 2,3,7,8-TCDD 最近被国际癌症研究所(IARC)认定为致癌物,也被美国 EPA 以及美国国家劳动与职业安全研究所认定为能引起人类肿瘤的致癌物。新的 IARC 总结性报告提供了重要的全球性的共识:二噁英对人类健康有重要的影响。二噁英类化合物的非致癌毒理学效应见表 7-6-3。

表 7-6-3 二噁英类化合物的非致癌毒理学效应

影 响	毒理学效应
对激素、受体、生长因子调节的影响	固醇类激素和受体(雄性激素、雌性激素、肾上腺皮质激素);胸腺激素;胰岛素;维生素 A;EGF 和受体;TGF- α ;TGF- β ;IL1 β , c-Ras, c-ErbA
对免疫系统的影响	细胞和体液免疫抑制;增加对传染源的敏感性;自身免疫反应
对生长发育的影响	先天缺陷;胎儿死亡;影响神经系统发育;智力障碍(低下);性别发育异常
雄性生殖系统影响	降低血清中雄性激素浓度;睾丸萎缩;睾丸结构异常;生殖器官大小异常;雌性化激素反应;雌性化行为反应
雌性生殖系统影响	生育能力下降;流产;死胎(无保持胚胎的能力);卵巢功能下降、消失;子宫内膜异位
其他影响	器官毒性(肝、脾、胸腺、皮肤、牙齿);糖尿病;体重减轻;消瘦综合征;糖和脂肪代谢改变

4. 二噁英对全球性公众健康的威胁

地球上的每一个人,从一出生直到生命结束,都暴露于二噁英类化合物之下。下述几个事实能证明暴露于二噁英类化合物对公众健康产生重要的影响。

①二噁英没有一个明显的不引起健康损害的安全剂量或“阈值”,不能认为低剂量的二噁英是安全的。

②目前人体的负荷等于或相当于引起实验动物代谢、生殖、生长发育和免疫影响的 1~2 个剂量,这说明目前人体最低的受二噁英污染状况,也具有对健康损害的危险。

③二噁英类化合物在环境中的含量水平,已经引起了野生动物大范围的污染,尤其是食鱼的鸟类和海洋动物。最重要的影响表现为内分泌介导的生长发育、生殖、神经、免疫功能的影响。如果野生动物体内的二噁英水平高到足以引起上述影响,人类作为食物链上更高层次的生物,也同样是十分危险的。美国 EPA 参与二噁英重新评估的主要毒理学家强调这样一个结论,普通人群的健康正处在最近科学界公布的二噁英危险性之下。从试验小鼠和大鼠获得的酶诱导的结果可以类推到人类,在目前的环境污染水平[1~10pg/(kg·d)],人们的体内均有一定的含量。动物试验研究表明产生免疫毒性的小鼠及生殖毒性的大鼠和一定量负荷的人体一样,均发生肝脏酶的诱变,因此有理由认为这些敏感的效应可能在受到污染的人群中发生。另外有多人追踪报道了自 20 世纪 50 年代以来,人类男性生殖机能和精子数下降可能与二噁英污染有关。普遍存在的二噁英类化合物污染,可能已经对人类健康造

成大范围的影响。二次大战前,没有人知道二噁英类化合物在干扰内分泌系统中起重要作用,随着污染的加重,此类危害越来越明确。虽然实验室研究、流行病学调查和野生动物研究都不能直接说明二噁英对人类健康的损害和引起肿瘤的概率,但这些实验足以提示人们需要进行关注。

三、二噁英废物的处理技术

对破坏或对二噁英进行解毒的方法,已进行了相当多的研究,也开发了一系列的实用技术,包括热力学技术和非热力学技术。表 7-6-4 列出了最有前景的处理技术。这些技术优缺点比较列于表 7-6-5 中。

表 7-6-4 二噁英处理技术

技术类别	处理技术	技术类别	处理技术
热力学处理技术	固定式旋转焚烧窑炉	非热力学处理技术	溶剂萃取
	移动式旋转焚烧窑炉		稳定化/固化
	液体注射焚烧炉		紫外线光分解/化学脱氯
	流化床焚烧炉		生物降解
	高温流体墙破坏		碳吸附
	红外线焚烧炉		
	超临界水氧化		
	等离子电弧热解		

表 7-6-5 二噁英废物的处理技术的比较分析

注:表中的“当前”是指 1988 年以前。

研究表明二噁英热分解和高温(远高于 1000℃)下氧化,即处理这些废物的热力学方法已经受到了广泛的注意。美国国家环境保护局指出,焚烧是处理含二噁英废物的推一技术,这一点已被充分地证明。焚烧和其他热处理工艺的处理要求对二噁英的破坏和去除率达到 99.9999%。有 4 种二噁英处理技术达到了上述要求:美国环境保护局移动式旋转窑焚烧炉、高温流动墙反应器、红外线焚烧炉以及超临界水氧化工艺。

在日本,熔融固化技术在 20 世纪 80 年代已经有比较完善的技术,并在 24 个废物焚烧厂实际运行。固化熔融一般在高温熔炉或电炉中进行,操作一般保持在大约 1400℃左右。冷却后,废物的物理和化学性质发生变化。废物熔融后体积和质量减少到大约为原来的 1/2~1/3,生成物是一种非常致密的物质。废物焚烧飞灰也得到稳定化处理。通过熔融和稳定化,金属化合物被稳定化在废物产品的“分子结构中”,因此可有效防止重金属在环境中的浸出和扩散。同时,其中的二噁英类物质(PCDDs/PCDFS)被分解,挥发性重金属类物质挥发并在熔融过程的飞灰中浓集。

表 7-6-5 二噁英废物的处理技术的比较分析

工艺名称	适用的废物流	发展阶段	达到的效果/破坏	成本	产生的剩余物
固定旋 转窑焚烧	固体、液体、 污泥	有几种改进的具 有商业价值的装置 用在 PCBs 上,至今 仍没有有二噁英上 的应用	对 PCBs 的破坏和去除 效率达到 99.9999% 以上, 在燃烧研究设备上的试验 中对二噁英的破坏和去除 效率达 99.999% 以上	对 PCBs 固体大约 0.25~0.70 美元/lb	处理后的废材料 (灰),洗涤器废水,空 气过滤器的颗粒物、燃 烧的气态产物
活动旋 转窑焚烧	固体、液体、 污泥	美国环境保护局 的活动装置已被批 准用于处理二噁英 废物; ENSCO 装置 已用于处理 PCBs 的 试验	美国环境保护局的装 置对二噁英的破坏和去 除效率达到 99.9999% 以上	数据不可取	处理后的废材料 (灰),洗涤器废水,空 气过滤器的颗粒物,燃 烧的气态产物
液体注 射焚烧	可泵送的液 体或污泥	大规模的陆上装 置已批准用于 PCBs,只有海洋焚 烧炉用来处理二噁 英废物	对 PCBs 废物的破坏 和去除效率达到 99.9999% 以上,海洋焚 烧炉在对含有二噁英除 草剂的柑橘的试验中其 去除率只有 99.9%	每吨在 200~500 美 元之间	同上;但灰分通常是 次要的
流化床 焚烧	固体、污泥	GA 技术的移动环 流床燃烧器有 TSCA 许可,其可在 美国各地焚烧 PCBs,但并没有在 二噁英上做过尝试	GA 装置对 PCBs 的 破坏和去除效率可达 99.9999% 以上	GA 装置处理每吨在 60~320 美元之间	处理后的灰分和颗 粒,尤其是来自空气过 滤器的
高温流 体墙破坏	主要是颗粒 状的污染土壤, 也可以用来处 理液体	Huber 固定装置 允许用来做二噁英 废物方面的研究,对 于被二噁英污染的 土壤,中试规模的移 动式反应器已在好 几个地区做过试验	中试规模移动装置表 明在时限内对 TCDD 污 染的土壤的破坏去除率 可达 99.999% 以上	每吨在 300~600 美 元之间	处理后的固体废物 (转化为玻璃珠),来自 集尘袋室的颗粒物,废 气(主要是氮气)
红外线 焚烧炉	被污染的固 体或污泥	中试规模的轻便 装置用在含二噁英 废物的试验,大规模 的装置用在其他的 应用上,但并不允许 用来处理 TCDD	对被 TCDD 污染的土 壤的破坏去除率可达 99.9999% 以上	焚烧炉的基本投资 在 $(2\sim3)\times 10^6$ 美元之 间,处理费用为每吨 200~1200 美元之间	被处理的材料(灰); 洗涤器捕捉到的颗粒 物(从洗涤器的水中分 离出来的)
熔盐	固体、液体、 污泥,高含灰量 的水将带来麻 烦	中试规模的装置 已做过各种废物的 试验,更高的发展还 不可预见	对六氯苯的破坏去除 率达 99.99999% 以上, 基准规模的反应器对 PCBs 的破坏去除率大于 99.9999%	数据不可取	用过的含灰的熔盐, 来自集尘袋室的颗粒 物
超临界 水氧化	可以处理有 机物含量少于 20% 的水溶液 或泥浆	中试规模装置已 对含二噁英的废物 做过试验,但结果仍 没有发表	技术开发者报告对含 二噁英的废物的破坏去 除率达 99.9999%,并没 有在文献中说明;实验 室的测试表明对含 PCBs 废物有 99.99% 以上的 有机氯化物转化率	每加仑 0.32~2.00 美元之间;每吨 77~ 480 美元 (1 USgal = 3.785 L)	高纯度水,无机盐, 二氧化碳,氮气

与其他处理技术相比,熔融固化技术的最大的优点是可以得到高质量的建筑材料。因此在进行废物的熔融固化技术处理时,除了必须达到的环境指标外,应充分注意熔融体的强

续表

工艺名称	适用的废物流	发展阶段	达到的效果/破坏	成本	产生的剩余物
等离子体光解法	液体废物(低黏度的污泥也是可能的)	大规模装置正在进行现场试验	对 PCBs 和 CCl_4 破坏率达 99.9999% 以上	每吨费用 300 ~ 1400 美元之间	排出可被点燃的废气(H_2 和 CO);含颗粒物的洗涤器废水
场内玻璃化	污染土壤(土壤类型不能影响工艺效果)	大规模用于放射性废水,中等规模的用于有机物污染的废水	对污染土壤有大于 99.9% 的破坏效率(不是抽气处理系统)	每立方米费用介于 120 ~ 250 美元之间	稳定/固化的熔融玻璃;挥发性的有机燃烧产物(需收集和处理的)
溶剂萃取	土壤,沉积的底部残留物	大规模的底部残留物萃取已在试验,中等规模的土壤洗涤机尚需进一步的研究	沉积残留物萃取: 340×10^{-6} 的 TCDD 可降至 0.2×10^{-6} ; 60% ~ 90% 可从土壤中去掉,但不能达到 1×10^{-6} 以下的破坏效果	数据不可取	处理后的废材料(土壤有机物、液体);萃取出来的浓的 TCDD 溶剂
稳定/固化处理	被污染的土壤	实验室规模使用水泥和乳化沥青;试验室也使用 K-20	使用水泥的试验表明能减少 TCDD 的浸析,但多于 27% 的固化材料随着浸析风化	数据不可取	稳定的基质(土壤加上水泥、沥青、或者其他稳定材料);基质中仍含有 TCDD
紫外线光解	液体,底部沉积物,以及二噁英能先被萃取或解吸到液体中的土壤	1980 年大规模的溶剂萃取/紫外线工艺处理了 4300 gal 的底部沉积物;热解吸/紫外线工艺目前正在做第二次场地的试验	用溶剂萃取/紫外线工艺处理 TCDD 的减少量可达 98.7% 以上,剩余物中含有 10^{-6} 数量级的浓缩的 TCDD;热解吸/紫外线工艺表明土壤中的 TCDD 的减少量可达 1×10^{-6} 以下	用溶剂萃取/紫外线工艺处理 4300 gal 的底部沉积物的费用为 1×10^6 美元;热解吸/紫外线工艺估计每吨的成本在 250 ~ 1250 美元之间	溶剂萃取/紫外线工艺产生已处理的底部沉积物,一条溶剂萃取流,一条含水的盐流;热解吸/紫外线工艺产生一条已处理的土壤流和一条溶剂萃取流
化学脱氯——APEG 工艺	被污染的土壤(该工艺的改进型用来处理被 PCBs 污染的油)	泥浆处理工艺正在中等规模地实施现场试验,场内工艺已被试验用在野外	实验室的研究表明采用泥浆法(批量工艺) TCDD 的减少量可以从 2000×10^{-9} 达到 1×10^{-9} 以下,场内处理工艺的实验室和野外试验并没有得到确认	场内 APEG 工艺每吨需 296 美元;泥浆(批量)工艺每吨 91 美元	含氯化盐的土壤(在泥浆工艺中试剂可回收)
生物降解(主要是场内增加微生物)	研究已定向在对污染土壤的场内处理(液体也是可能的)	现在是实验室规模(野外试验可能在明年或后年)	在一周时期内,在实验室条件下用白腐真菌使 2,3,7,8-TCDD 的代谢达到 50% ~ 60%,但减少量并没有达到低于 1×10^{-9} 水平	数据不可取	处理后的废物中间体,如含有 TCDD 代谢产物的土壤或水

注:表中的“当前”是指 1988 年以前。

度、耐腐蚀性甚至外观等对于建筑的全面要求。此外,对难熔物质的控制和高温操作条件下稳定技术是该技术有待发展完善的地方。熔融处理的经济成本也是影响该技术应用的一个方面。

许多非热力学技术是以某种方式从化学上改变二噁英分子结构,以使其毒性降低(例如去氯、紫外线辐射、生物降解)。也有人认为处理方法应以转移或固定二噁英为主,例如采用溶剂萃取、稳定化以及固化技术等。

美国疾病控制中心发现含有少于十亿分之一的二噁英的固体和其他固体残余物并不引发严重的健康风险。基于这一点,最近美国环境保护局认为只有二噁英废物处理残留物中

二噁英的含量等于或少于十亿分之一才能作废物填埋。这样,在非热力学方法的技术评价中,降低废物中二噁英的含量至十亿分之一或更少就成为最主要的准则。只有两种技术,即紫外线光分解热脱附和化学脱氯,被证明能够达到这种处理水平。

四、废物焚烧飞灰处理

废物焚烧技术是一种高温处理技术,废物中的有毒有害物质在高温下氧化、热解而被破坏,是一种同时实现无害化、减量化、资源化的处理技术。但是,废物焚烧也浓集和转移了某些污染物质,尤其以飞灰为代表。飞灰是指由烟气污染控制设备中所收集的细微颗粒,一般系经旋风集尘器、静电集尘器或滤袋集尘器收集的中和反应物(如 CaCl_2 , CaSO_4 等)及未完全反应的碱剂,如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。焚烧飞灰中还包含有铅、汞、铬、镉、砷等元素态、氧化态以及氯化态等重金属危险废物以及不完全燃烧物质,甚至含有二噁英物质(PCDDs/PCDFS),因此焚烧飞灰通常当作“需要特殊处理的一般废物”。在我国的城市生活垃圾焚烧污染控制标准和危险废物污染防治技术政策中,由于垃圾焚烧所产生的飞灰中可能含有这些有毒有害物质,因此规定需要按危险废物进行处理处置。

中国在飞灰处理方面出现了不少新兴的稳定化技术,但是没有提及是否解决了二噁英的问题。如住友重机械工业公司和住重环境工程公司及住金鹿岛矿化公司共同开发了高炉渣超细粉末用飞灰稳定化处理剂,现已开始销售。采用新处理剂可确实防止飞灰的有毒有害物质(铅、铬、铜、水银、砷等)的析出。北京贝达通科技公司和咸阳非金属矿研究设计院,对废物焚烧飞灰中的重金属 Pb^{2+} 吸附机理和作用进行研究,提出了利用非金属矿物特性对废物焚烧飞灰中 Pb^{2+} 稳定化处理办法。目前,在对废物焚烧飞灰进行最终处置之前必须先经过预处理后才能进行填埋处置,通常的适合目前中国国情的预处理方法有水泥固化法、化学药剂处理法等。

1. 水泥稳定化技术

以水泥为基料的方法一般都是用普通硅酸盐水泥(OPC),并加入添加剂来改善其物理性质和降低固化后的废物渗透损失。将危险废物与水及无水水泥拌和,其稳定化的机理是硅酸盐化合物与水形成水合产物,生成一种硅酸钙水合凝胶,这种凝胶然后膨胀并形成由连锁的硅酸盐胶纤维与水合产物组成的水泥基体。

废物焚烧飞灰的粒度不大而且比较均匀。该技术是将飞灰、水泥、添加剂和水在单独的混合器中进行混合,经过充分搅拌后再注入容器中。该法需要设备较少,但在搅拌混合以后的混合器需要洗涤,还会产生一定数量的洗涤废水。

该方法固化技术最适用于无机类型,尤其是含有重金属污染物的废物。由于水泥所具有的高 pH 值,使得大多数的重金属物质固化在固化体中。研究结果指出,铅主要沉积于水泥水化无颗粒的外表面,而镉则较为均匀的分布于整个水化物的颗粒之中。

用水泥稳定化飞灰的主要缺点是由于飞灰中某些污染物质,特别是高硫酸盐、氯化物、碱金属和重金属等物质的存在,会推迟固化时间,甚至影响最终的固化硬结结果。此外,飞灰中的有机物质也会对水泥的水化过程有干扰作用。1998 年意大利罗马大学的 Mangialardi 等人提出对废物焚烧飞灰进行水洗预处理,改善了飞灰水泥混合物的性质,使飞灰很好的包

容在水泥晶格中,飞灰的质量比可达到 75% ~ 90%,同时在经济方面也是有效可行的。

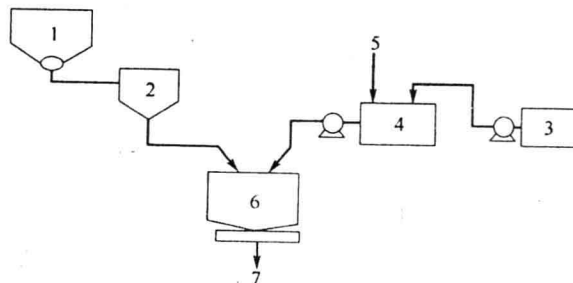


图 7-6-2 药剂稳定化处理流程图

1—废物贮槽;2—废物计量;3—药剂;4—稀释槽;
5—稀释水;6—机械搅拌设备;7—稳定化产物

2. 药剂稳定化技术

药剂稳定化技术以处理重金属为主,到目前为止已经发展了许多重金属稳定化技术。对于废物焚烧飞灰药剂稳定化处理,可以在实现废物无害化的同时,达到废物少增容或不增容,从而提高废物处理处置系统的总体效果和经济性,是一种行之有效的技术。在日本,已有明确的法律要求废物焚烧飞灰必须经过药剂稳定化处理后才能进行填埋处置。焚烧飞灰中含有的重金属以阳离子的形式(Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等)存在,较易溶出,且其粒径已经很小($d_{max} < 1mm$),故处理前不需要机械粉碎。其处理流程如图 7-6-2。

清华大学环境科学与工程系开发的新型稳定化药剂——重金属螯合剂,对飞灰中重金属的总捕集效率高达 97% 以上,其效果显著优于无机稳定化药剂 Na_2S 和石灰,且处理后的飞灰能达到重金属能够达到危险废物填埋控制标准。同时,其处理后的飞灰的最大浸出量远低于无机稳定化药剂处理后的飞灰,且能在较宽的 pH 值范围内都具有好的稳定化效果。

第八篇 危险废物环境管理与安全处置(巴塞尔公约)

一、巴塞尔公约

控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约

序 言

本公约缔约方

意识到危险废物和其他废物及其越境转移对人类和环境可能造成的损害,

铭记着危险废物和其他废物的产生、其复杂性和越境转移的增长对人类健康和环境所造成的威胁日趋严重,

又铭记着保护人类健康和环境免受这类废物的危害的最有效方法是把其产生的数量和(或)潜在危害程度减至最低限度,

深信各国应采取必要措施,以保证危险废物和其他废物的管理包括其越境转移和处置

符合保护人类健康和环境的目的,不论处置场所位于何处,

注意到各国应确保产生者必须以符合环境保护的方式在危险废物和其他废物的运输和处置方面履行义务,不论处置场所位于何处,

充分确认任何国家皆享有禁止来自外国的危险废物和其他废物进入其领土或在其领土内处置的主权权利,

又确认人们日益盼望禁止危险废物的越境转移及其在其他国家特别是在发展中国家的处置,

深信危险废物和其他废物应尽量在符合对环境无害的有效管理下,在废物产生国的国境内处置,

又意识到这类废物从产生国到任何其他国家的越境转移应仅在进行此种转移不致危害人类健康和环境并遵照本公约各项规定的情况下才予以许可,

认为加强对危险废物和其他废物越境转移的控制将起到鼓励其无害于环境的处置和减少,其越境转移量的作用,

深信各国应采取措施,适当交流有关危险废物和其他废物来往于那些国家的越境转移的资料并控制此种转移,

注意到一些国际和区域协定已处理了危险货物过境方面保护和维护环境的问题,

考虑到《联合国人类环境会议宣言》(1972年,斯德哥尔摩)和联合国环境规划署(环境署)理事会1987年6月17日第14/30号决定通过的《关于危险废物环境无害管理的开罗准则和原则》、联合国危险物品运输问题专家委员会的建议(于1957年拟定后,每两年订正一次)、在联合国系统内通过的有关建议、宣言、文书和条例以及其他国际和区域组织内部所做的工作和研究,

铭记着联合国大会第三十七届(1982年)会议所通过的《世界大自然宪章》的精神。原则、目标和任务乃是保护人类环境和养护自然资源方面的道德准则,

申明各国有责任履行其保护人类健康和保护及维护环境的国际义务并按照国际法承担责任,

确认在一旦发生对本公约或其任何议定书条款的重大违反事件时,则应适用有关的国际条约法的规定

意识到必须继续发展和实施无害于环境的低废技术、再循环方法、良好的管理制度,以便尽量减少危险废物和其他废物的产生,

又意识到国际上日益关注严格控制危险废物和其他废物越境转移的必要性,以及必须尽量把这类转移减少到最低限度,

对危险废物和其他废物越境转移中存在的非法运输问题表示关切,

并考虑到发展中国家管理危险废物和其他废物的能力有限,

确认有必要按照开罗准则和环境署理事会关于促进环境保护技术的转让的第14/16号决定的精神,促进特别向发展中国家转让技术,以便对于本国产生的危险废物和其他废物进行无害管理,

并确认应该按照有关的国际公约和建议从事危险废物和其他废物的运输,

并深信危险废物和其他废物的越境转移应仅仅在此种废物的运输和最后处置对环境无

害的情况下才给予许可,和

决心采取严格的控制措施来保护人类健康和环境,使其免受危险废物和其他废物的产生和管理可能造成的不利影响,

兹协议如下:

第 1 条 本公约的范围

1. 为本公约的目的,越境转移所涉下列废物即为“危险废物”:

(a) 属于附件一所载任何类别的废物,除非它们不具备附件三所列的任何特性;

(b) 任一出口、进口或过境缔约方的国内立法确定为或视为危险废物的不包括在(a)项内的废物。

2. 为本公约的目的,越境转移所涉载于附件二的任何类别的废物即为“其他废物”。

3. 由于具有放射性而应由专门适用于放射性物质的国际管制制度包括国际文书管辖的废物不属于本公约的范围。

4. 由船舶正常作业产生的废物,其排放已由其他国际文书作出规定者,不属于本公约的范围。

第 2 条 定 义

为本公约的目的:

1. “废物”是指处置的或打算予以处置的或按照国家法律规定必须加以处置的物质或物品;

2. “管理”是指对危险废物或其他废物的收集、运输和处置,包括对处置场所的事后处理;

3. “越境转移”是指危险废物或其他废物从一国的国家管辖地区移至或通过另一国的国家管辖地区的任何转移,或移至或通过不是任何国家的国家管辖地区的任何转移,但该转移须涉及至少两个国家;

4. “处置”是指本公约附件四所规定的任何作业;

5. “核准的场地或设施”是指经该场地或设施所在国的有关当局授权或批准从事危险废物或其他废物处置作业的场地或设施;

6. “主管当局”是指由一缔约方指定在该国认为适当的地理范围内负责接收第 6 条所规定关于危险废物或其他废物越境转移的通知及任何有关资料并负责对此类通知作出答复的一个政府当局;

7. “联络点”是指第 5 条所指一缔约方内负责接收和提交第 13 条和第 15 条所规定的资料的一个实体;

8. “危险废物或其他废物的环境无害管理”是指采取一切可行步骤,确保危险废物或其他废物的管理方式将能保护人类健康和环境,使其免受这类废物可能产生的不利后果;

9. “在一国国家管辖下的区域”是指任何陆地、海洋或空间区域,在该区域范围内一国按照国际法就人类健康或环境的保护方面履行行政和管理上的责任;

10. “出口国”是指危险废物或其他废物越境转移起始或预定起始的缔约方;