

“有机危废高效清洁稳定焚烧处置技术与装备”固废资源化专项

编者按:“有机危废高效清洁稳定焚烧处置技术与装备”是国家重点研发计划“固废资源化”重点专项内容,专项执行期2019—2023年,共计4年。本项目重点研究多种有机危废协同稳定焚烧交互反应机制,开发多种有机危废协同稳定强制焚烧技术及装备并开展工程示范。中国恩菲工程技术有限公司(以下简称“中国恩菲”)作为项目的主要参与单位之一,首次提出了有机危废“回转窑焚烧+电炉熔融”的资源化利用技术,并实现工程化示范。本专栏由5篇论文组成,分别从产排特性分析、理化性质与配伍、焚烧工艺计算和设备选型、熔融工艺计算和设备选型以及“回转窑焚烧+电炉熔融”工程示范等5部分梳理并总结中国恩菲在该项目中的研究成果,以期为我国危险废物资源化利用提供完整的解决方案。

典型有机危废的产排特性分析

高术杰 胡立琼

(中国恩菲工程技术有限公司,北京100038)

[摘要] 有机危废种类繁多、来源广泛,几乎覆盖国民经济所有行业,很难精确统计全部有机危废的各种属性和特征。本文按照《国家危险废物名录(2021年版)》的编排顺序,对其中具有代表性的11大类有机危废进行阐述,系统总结了各种有机危废产生的行业特点、产排特性,并分析其中的典型污染物,为危险废物的管理、安全处理处置以及污染控制提供依据。

[关键词] 有机危险废物;固体废物;资源化;无害化;行业特点;典型污染物;产排特性

[中图分类号] X327 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2022)05-0001-08

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.001

0 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特性的固体废物。而有机危废是部分或全部组成为有机物质的危险废物,通常具有较高的

毒性和易燃性。尤其是某些液态或半固态的有机危废,具有较低饱和蒸汽压,易于挥发,污染大气环境且存在安全风险;某些有机危废含较高的持久性有机污染物,这些污染物在环境中迁移、转化、富集,造成严重的生态环境破坏;此外,有机危废中的重金属对水体、土壤和生态环境存在潜在风险。

自2013年6月《最高人民法院、最高人民检察院关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》发布以来,危险废物的数量快速增长。2019年,我国196个大、中城市的工业危险废物产生量为4498.9万t,医疗废物产生量为84.3万t。2014—2019年,全国危险废物(含医疗废物)许可证数量增长1.18倍,危废持证单位核准收集和利用处置能力增长1.92倍,危废实际收集和利用处置量增长1.53倍^[1]。2020年,全国工业危险废物产生量为7281.8万t,利用处置量为7630.5万t^[2]。

根据《国家危险废物名录(2021年版)》,我国

[收稿日期] 2022-08-17

[基金项目] 国家重点研发计划:有机危废高效清洁稳定焚烧处置技术与装备(2019YFC1907000);中国五矿集团有限公司科技专项计划项目:矿冶与城市固废协同处置及资源化技术路线研究

[作者简介] 高术杰(1986—),男,山东烟台人,博士,高级工程师,主要从事市政固废处置环保工作。

[通讯作者] 胡立琼(1968—),女,重庆人,教授级高级工程师。

[引用格式] 高术杰,胡立琼.典型有机危废的产排特性分析[J].有色冶金节能,2022,38(5):1-8.

的危险废物划分为 50 大类 467 种。这些危险废物种类繁多、成分复杂,含有重金属、有机污染物等多种有毒有害物质,故适用于每种危险废物的处置方法也不相同。危险废物处置技术包括焚烧处置技术、非焚烧处置技术和安全填埋处置技术^[3],其中焚烧技术主要适用于有机成分多、热值高的危险废物,不适用于含汞废物和爆炸性废物。本文仅分析适宜采用焚烧技术的有机危废,通过系统总结各行业有机危废的产排特性,分析典型危废的基本性质和污染特征,为合理的配伍-焚烧工艺提供基础数据。

1 有机危废的产排特性分析

1.1 HW02 医药废物

1.1.1 医药制造业行业特点

医药废物主要来自医药制造业。2020 年,医药制造业的工业产值约 4.0 万亿元,包括化学原料药(化学合成类、发酵类和提取类)、中药类、混装制剂类和生物工程类。医药工业中约 80% 的污染源于化学原料药的生产过程^[4]。

我国化学原料药有上千个品种,涉及的各类原辅料达万种以上,包括抗微生物药、抗肿瘤药、免疫抑制及免疫调节剂、抗寄生虫药、中枢神经系统药、呼吸系统药、心血管系统药、消化系统药、血液及造血系统药、泌尿系统药、抗过敏药、内分泌系统药等。

1.1.2 化学原料药的典型污染物分析

我国化学原料药具有原辅材料类别多、用量大、生产工艺和污染因子成分复杂、排放量大的特点。根据产排污的工艺不同,可划分为发酵类、化学合成类和提取类药物^[4]。

1) 发酵类药物以抗生素为主,危废产物包括菌丝废渣,蒸馏釜残和高浓度母液,废酸和废碱,收集的粉尘,废活性炭、吸附剂和有机溶剂,废包装材料、废滤芯(滤膜)、废容器及清洗杂物等。

2) 化学合成类药物的化学原料包括丙酮、苯胺、苯、氯仿等,具有毒性、腐蚀性和易燃性,危废产物包括废催化剂、分离的蒸馏釜残和高浓度母液,废酸和废碱,收集的粉尘,废活性炭、吸附剂和有机溶剂,废包装材料、废滤芯(滤膜)、废容器及清洗杂物等。

3) 提取类药物的生产企业规模较小,危废产物包括废酸和废碱,收集的粉尘,废活性炭、吸附剂和有机溶剂,废包装材料、废滤芯(滤膜)、废容器及清洗杂物等。

医药废物中含有残留抗生素、菌体、有机污染物、残留药和重金属,普遍具有毒性和感染性,易诱发耐药菌甚至超级细菌的产生,破坏生态平衡;此外,医药废物中的有机溶剂具有易燃性和挥发性,且散发出特殊异味,对人体健康和周围环境造成严重威胁。

1.1.3 典型医药废物的排放特性

以抗生素的生产工艺为例,产生的抗生素废渣占 20%~40%。菌丝废渣、废水污泥和废活性炭等医药废物的产生系数^[5]见表 1。

表 1 典型医药废物的产生系数

典型医药废物	产生系数/ $t \cdot t^{-1}$	备注
菌丝废渣	3.20~67.00	含水率 90%
废水污泥	1.50	—
废活性炭	0.33	—

1.2 HW04 农药废物

1.2.1 农药原药行业的生产特点

农药废物主要源自农药原药的生产过程。根据国家统计局数据,2020 年,我国农药产业总产值约 3 000 亿,农药品种达 700 多种,农药原药产量为 214.8 万 t,其中产量最大的为有机磷农药草甘膦,约 60 万 t。在登记的农药品种^[6]中,除草剂 300 种,杀菌剂 203 种,杀虫剂 179 种,植物生长调节剂 59 种,杀鼠剂 3 种,植物诱抗剂 3 种,昆虫性信息素 1 种。其中,除草剂、杀虫剂和杀菌剂三大类农药在我国的使用总量超过 97%^[7]。

1.2.2 农药废物的典型污染物分析

我国农药工业的危险废物主要来自农药原药生产过程,种类繁多,差异性大。主要危险废物种类包括母液、精馏残渣、废酸/废碱、废盐、废有机溶剂和废催化剂、废水处理产生的污泥等。其中浓缩母液和污泥通常采用焚烧技术处置。

以草甘膦的生产工艺为例^[8],其产生的危险废物包括:

1) 母液。母液是农药生产过程中产生的以水相为主的废液,一般具有强烈刺激性、呈酸性或碱性、高 COD 等特点,大多数母液含有各种盐类物质,包括 NaCl、NH₄Cl 和 CaCl₂ 等,含盐量高低不等,低则可小于 10%,高则可超过 50%。

2) 精馏残渣。精馏残渣是精馏或蒸馏过程中产生的高沸点釜残,也是农药生产过程中产生类别

最多的危险废物,其中产量较大的有乙草胺、烟嘧磺隆等。

3) 废酸和废碱。废酸主要为废盐酸和废硫酸,大部分废酸都含有有机污染物,例如甲醛、甲醇、甲缩醛及其他有机物等;废碱包括氨水和氢氧化铝。

4) 废盐。生产1 t农药约产生1 t废盐,通常送刚性填埋场处理。

农药废物中的污染物种类和含量会因生产原料、生产工艺和预处理方式的不同而有所变化,含有原料残留、副反应产物和农药残留等物质是导致农药废物具有危险属性的主要原因。

1.2.3 典型农药废物的排放特性

以草甘膦的生产工艺为例,1 t草甘膦产生5~10 t草甘膦母液。母液成分复杂,含有草甘膦、双甘膦、亚磷酸、氯化钠、甘氨酸及其他有机物,各种物质总浓度高达30%~40%^[9]。其他农药废物的生产系数见表2。

表2 典型农药废物的产生系数

典型农药 废物	产生系数/ t·t ⁻¹	备注
母液	5~10	草甘膦、双甘膦、亚磷酸、氯化钠、甘氨酸等物质总浓度高达30%~40%
废酸	—	可循环利用
废盐	1	以氯化钠单一盐为主
污泥	—	处理废水时产生的沉渣和污泥

1.3 HW06 废有机溶剂与含有机溶剂废物

1.3.1 产生废有机溶剂的行业特点

工业有机溶剂的种类超过30 000种,最常用的500多种,广泛应用于化工、汽车制造、电子仪器、医药制造、涂料油漆、塑料制造、无机材料和造纸印刷等行业,主要用于清洗、去污、稀释和萃取等过程,也可作为原料或中间体用于化学合成。在工业生产中,较常用的有机溶剂有苯、甲苯、二甲苯、溶剂汽油、二氯乙烷和四氯化碳等。

废有机溶剂产生量最多的城市为重庆市,2015年的产生量为40万t^[10]。其中,化工制造行业产生的废有机溶剂占99%,基本实现资源再利用;电子仪器产生的废有机溶剂的资源利用率约80%;汽车制造业和医药制造业的废有机溶剂成分复杂,不适合回用,以焚烧为主。

1.3.2 废有机溶剂的典型污染物分析

废有机溶剂与含有机溶剂废物是VOCs污染的

重要来源之一,同时也对土壤和水环境造成污染。不同行业产生的废有机溶剂千差万别,即便是同一行业,若采用工艺不同,产生的废有机溶剂的成分和数量也不相同。

不同行业的废有机溶剂成分^[10]如下:

1) 化工行业,废溶剂成分包括丙酮、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸乙烯、甲醛、乙醛、氯仿、异佛尔酮。

2) 汽车制造,废溶剂成分包括乙酸乙酯、正丁醇、丙酮、水乙二醇、甲苯、二甲苯、三氯甲烷。

3) 电子仪器,废溶剂成分包括甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯、异丙醇、丙酮、丙醛、三氯乙烯、二氯甲烷。

4) 医药制造,废溶剂成分包括甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮、正乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷、乙醚、喹啉类、石油醚。

5) 涂料油漆,废溶剂成分包括甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、均三甲苯、偏三甲苯、异丙醇、乙酸乙酯。

6) 塑料制造,废溶剂成分主要是苯、二甲苯。

7) 无机材料,废溶剂成分主要是丙酮。

8) 造纸印刷,废溶剂成分为甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、甲醛、丁酮、乙酸乙酯。

9) 人造皮革,废溶剂成分为二甲基甲酰胺、天那水、甲醇。

10) 食品生产,废溶剂成分主要是乙醚、甲醇、石油醚。

11) 玩具家具,废溶剂成分主要是苯、甲苯、天那水。

废有机溶剂与含有机溶剂废物之所以具有危险废物属性,主要是因为有机溶剂在清洗、去污、稀释和萃取的过程掺杂了其他有害物质。绝大部分废有机溶剂可通过再生技术循环利用,少量含复杂成分的废有机溶剂采用焚烧技术实现无害化处置。

1.3.3 典型废有机溶剂的排放特性

不同行业废有机溶剂的产生系数^[10]见表3。

1.4 HW08 废矿物油与含矿物油废物

1.4.1 润滑油的行业特点

废矿物油主要是废弃的润滑油^[11]。2019年,我国润滑油产量约630万t,其中车用润滑油产量约368万t,工业用润滑油产量约261万t^[12]。废润滑油产量巨大,占每年润滑油产量的25%~40%^[13],由此可算出废润滑油产量为150~250万t;不过也

表3 不同行业废有机溶剂的产生系数

行业类别	产生系数	备注
化工	不同工艺,差别较大	废溶剂来自蒸馏塔蒸馏后产生的残液
汽车制造	废有机溶剂 2.625 t/万辆;漆渣 1.5 t/万辆	废溶剂来自汽车各部分喷漆后的清洗环节,以及压铸机和浇注机阶段使用的动力介质
电子仪器	不同工艺差别较大,0.002~3.25 t/万件	废溶剂来自锡膏印刷清洗放置 PCB 板的钢网环节,清洗、显影和洗氨环节,微组装和键合前后清洗基片和焊接环节
医药制造	不同工艺差别较大,产污系数 0.2~30 不等	废有机溶剂主要产生于汽提、萃取、层析、析晶环节
涂料油漆	1%~3%	废溶剂来自砂磨、调和和过滤环节
无机材料	1.25 t/t	废溶剂来自清洗浸润剂环节
造纸印刷	0.0056 t/亿只	废溶剂来自清洗印刷过程中多余的油墨工序
人造皮革	0.22 t/t	废溶剂来自湿法工艺的凝固及水洗环节
玩具家具	7.5×10^{-5} t/万个	废溶剂来自稀释剂调和玩具油漆环节以及玩具表面各部分喷漆后的清洗环节

有统计数据显示占比为 55%~65%,即废润滑油产量为 350~410 万 t^[11]。

润滑油主要由基础油和添加剂组成,根据用途可分为车用润滑油和工业润滑油。其中,车用润滑油包括制动器油、发动机油、自动变速器油、齿轮油和润滑脂等;工业润滑油包括淬火油、冷冻机油、防锈油等。

1.4.2 废矿物油的典型污染物分析

废矿物油中的污染物成分主要由矿物油的原辅料成分决定,基本上由基础油(70%~90%)和添加剂(5%~30%)组成^[13]。根据矿物油常用的基础油和添加剂的成分不同,废矿物油中可能存在的污染物分成 3 类,分别是芳香烃类、多环芳烃类和重金属类污染物。

1) 芳香烃类污染物种类包括苯、乙苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙烯基甲苯、苯乙烯等。

2) 多环芳烃类污染物种类包括萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽/芘和苯并[g,h,i]芘等。

3) 重金属类污染物种类包括:Cu、Zn、Ni、Cr、Pb、Mn、Ba、Co、Cd、Ag、Sb、Hg 等。

废矿物油之所以具有危险废物属性,是由于矿物油在使用过程中掺杂了其他有害物质。大部分废矿物油利用再生技术实现循环利用,少部分含复杂成分废矿物油采用焚烧技术实现无害化处置。

1.4.3 典型废矿物油的排放特性

不同类型废矿物油的产生系数^[11]见表 4。

表4 不同类型废矿物油的产生系数

典型废矿物油	产生系数/ t·t ⁻¹	备注
发动机油	0.6~0.8	更换周期:0.5 年或 5 000 km;更换量:4 L
制动器油	0.8~0.9	更换周期:2 年或 40 000 km;更换量:0.5~1 L
自动变速器油	0.8~0.9	更换周期:2~4 万 km;更换量:5 L
齿轮油	0.8~0.9	更换周期:2~3 万 km;更换量:2 L
淬火油	0.8~0.9	更换周期:1.5~2.0 年;更换量:2~3 t
冷冻机油	0.9	更换周期:1~1.5 年
液压油	0.8~0.9	更换周期:1 年
防锈油	0.1~0.2	

1.5 HW09 油/水、烃/水混合物或乳化液

1.5.1 切削液的行业特点

乳化液是一种使用量大、应用范围广泛的切削液。切削液是金属切削加工过程中用到的一类工艺用油(液),包括水基切削液和油基切削液,具有降低制品的切削温度、润滑制品表面利于切削的作用,同时还具备洗涤和防锈的功能,广泛应用于汽车、机械加工、金属制品和电气设备等行业。切削液的市场需求量远低于车用润滑油。根据车辆保有量对切削液需求量进行评估,不同的市场调查者站在不同角度,所得的市场需求量会有很大的差距^[14]。我国小型机械加工每年的切屑液/乳化液用量在千吨以上,现代化的冷轧厂每次更换废液可达数百吨^[15]。

乳化液属于水基切削液^[15],包括不含矿物油的合成切削液和含有乳化油的半合成切削液。为了达到基本功能,通常需要掺加各种基础油、乳化剂、防

锈剂、油性剂、极压剂和防锈剂等。

1.5.2 废乳化液的典型污染物分析

废乳化液的主要来源是金属加工过程中失效变质的乳化液。与钢板及加工部件相接触的乳化液会带走大量的机械杂质;另外,由于热量的转移,乳化液的温度急剧上升,在重复使用的过程中乳化液内的不饱和脂肪酸被空气中的氧气氧化分解,表面活性剂中的有机化合物和被分解的脂肪酸又在细菌作用下不断腐败变质。

废乳化液的主要成分各种乳化油、表面活性剂、清净剂、防锈剂、机械杂质及其他油脂^[15],油含量为15 000~30 000 mg/L, COD_{Cr}为18 000~250 000 mg/L, BOD为5 000~12 000 mg/L,亚硝酸钠含量为200~1 500 mg/L, pH为8~10。外观呈灰黑色,有难闻的臭味,其中的亚硝酸盐为强致癌物质。

废乳化液是工业生产过程中产生的最难处理废水之一^[16]。电子机械加工过程中使用的乳化液种类繁多,组成复杂,一种乳化液甚至含有60多种化合物。电子通讯行业所产生的废切削液 COD_{Cr}最高(可达380 000 mg/L),且分布范围较为广泛。随着加工精度及技术要求的提高,所产生的废乳化液 COD_{Cr}越来越高,污染也更加严重。因此,采用焚烧工艺处置废乳化液是一种较合理的技术手段。

1.6 HW11 精馏残渣

1.6.1 基础有机化工行业特点

精馏残渣来自基础化学原料制造、煤炭加工、精炼石油产品制造、燃气生产和供应、石墨及其他废金属矿物制品、环境治理、非特定行业,其中基础有机化工行业是精馏残渣产量最大的行业^[17],主要包括采用煤炭、石油和天然气等矿产能源制备生产各种有机原料的领域,既有精馏工段(精馏塔釜或精馏塔底部),也有非精馏工段(例如焦化生产过程)。

基础有机化工行业的特点是产量大、产物种类多,因此精馏残渣的产生量也相应较大,产生系数高,特征污染物也十分复杂。

1.6.2 精馏残渣典型污染物分析

精馏残渣中的有害污染物主要包括有机组分和重金属,根据不同的工艺,污染物种类和含量差别很大。液态精馏残渣密度一般为水的2~5倍,固态精馏残渣一般含水率为20%~50%。其中的有机物通常包括芳烃类、环烷烃、酚类、杂环类、烷烃类和烯烃类,重金属通常包括Cr、Ni、As、Cu、Cd、Pb和Zn等。

其中几个典型细分领域的精馏残渣^[18]如下:1)炼焦制造的精馏残渣包括焦油渣、脱硫废液、沥青渣、酸焦油、洗油残渣和污泥等。焦油渣主要成分为芳烃、杂环芳烃;脱硫废液主要成分为硫氰酸盐、硫代硫酸铵等;沥青渣主要成分为沥青;酸焦油主要成分为硫胺母液;洗油残渣主要成分为萘油、蓖油等重质烃类混合物;污泥主要成分为酚、氰、油和COD等。2)石化炼制的精馏残渣包括催化剂、废脱(吸)附剂、废碱渣、“三泥”及有机废液等。

1.6.3 典型精馏残渣的排放特性

苯乙烯、苯酚和苯酐产品的产量大,产生系数高^[18],分别为0.04 t/t、0.1 t/t和0.08 t/t。也有文献估算,每精馏1 t产品平均产生0.08 t残渣^[17]。

焦化行业的精馏残渣产生系数普遍偏小,为0.005~3.037 kg/t,但焦化行业大部分产能可达百万吨级别,因此精馏残渣产量远大于其他苯系精细产品^[18]。

1.7 HW12 染料、涂料废物

1.7.1 染料和涂料的行业特点

2020年,我国涂料行业全年总产量为2 459.1万t,工业规模3 106亿元;染料产量为76.9万t,工业总产值为670亿元。

建筑涂料、工业涂料的产量分别占我国涂料总产量的28%、45%;分散染料、活性染料分别占我国染料总产量的47%、27%。染料、涂料广泛应用于汽车、家电、五金、建材等表面涂装,其废物产生数量和总量在所有危险废物中均占较大比例。

1.7.2 染料、涂料废物的典型污染物分析

涂料行业的典型危险废物来自涂料生产、制造和使用三个阶段^[19]。

涂料原材料包括有机颜料和无机颜料,有机颜料分为偶氮类颜料、酞菁类颜料、蒽醌类颜料等;无机颜料分为钛系颜料、铅铬系颜料及铁系颜料。

按照所用溶剂不同,涂料可分为溶剂型涂料、水性涂料和粉末涂料。溶剂型涂料产生的危废包括废有机溶剂和污泥(含脂肪族烃、芳香烃、醇类及酮类);水性涂料仅产生废水处理污泥,一般不属于危废;粉末涂料产生的危废主要是废活性炭。

涂料使用阶段会产生废涂料、喷涂漆渣等典型危险废物,漆渣成分与涂料成分相同,由于加入了凝聚剂,可能还有无机金属盐或有机高分子物质。

染料行业的典型危险废物是废盐,每年产生的废盐约40万t。

1.7.3 染料、涂料废物的产排特性

以生产溶剂型涂料、水性涂料和粉末涂料的某涂料项目为例,污泥的产生系数为0.002 t/t,废有机溶剂的产生系数为0.004 t/t,废活性炭的产生系数为0.000 9 t/t^[19]。按照上述系数进行估算,我国每年产生大约5万t污泥、9万t废有机溶剂和数千吨废活性炭等涂料废物。

1.8 HW13 有机树脂类废物

1.8.1 产生废树脂的行业特点

废线路板(WPCBs)是废树脂的主要来源。2019年我国线路板产量达6.99亿m²,拆解处理废弃电器电子产品8300万台左右,约40万t^[20-21]。其中,废线路板的非金属材料部分占比约70%^[22],回收金属后得到的废树脂粉是典型的危险废物。根据上述数据,废树脂粉量约为28万t。

1.8.2 废树脂的污染物分析

废树脂粉的成分包括热固性树脂、玻璃纤维、陶瓷、溴化阻燃剂、残余金属以及其他添加剂,常采用焚烧或填埋的方式进行处理。然而,填埋易造成重金属和溴化阻燃剂浸出污染土壤和地下水,焚烧会产生二噁英、多溴化二苯二氮以及多溴化二苯并呋喃等有毒气体,污染环境^[22]。

1.9 HW16 感光材料废物

1.9.1 产生感光材料的行业特点

显影液(剂)是重要的感光材料,主要应用于印刷业^[23]和影视医疗等摄影行业。随着新型显示面板、半导体、太阳能电池、消费电子设备的升级换代,显影液的市场需求逐渐增加。2016年,我国显影剂市场规模约100亿元。显影液的主要成分有硫酸、硝酸及苯、甲醇、卤化银、硼酸、对苯二酚等。定影液的作用是固定显影所得到的影像,除去未感光的卤化银,包括定影剂(硫代硫酸钠、硫代硫酸铵)、保护剂、中和剂和坚膜剂等。

1.9.2 典型污染物分析

感光材料废物主要是废显影剂、定影剂、正负胶片、相纸及感光原料等,化学成分随各企业产品配方的不同有所差异,包括胶片、相纸和冲印药剂中尚未反应的卤化银、对氨基苯酚硫酸盐(也称米吐尔)、1-苯基-3-吡啶烷酮(也称菲尼酮)、对苯醌、对苯二酚、硫氰酸钠、铁氰化钾、硝酸铁、醋酸铅、重铬酸钾、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硼酸、溴化物,以及显影、漂定等过程中使用的各种颜料、乳剂与上述物质反应产生的各种产物^[24]。

含有感光材料的印刷产品、医疗影像照片等,通常混入生活垃圾焚烧进行无害化处理;而工业源感光材料生产企业将产生的边角料、副产品、不合格产品、过期产品废渣及废水污泥等作为危险废物管理。

1.10 HW17 表面处理废物

1.10.1 金属表面处理行业特点

金属表面处理工艺是改善金属材料表面性能、延长使用寿命的有效手段,包括镀层技术、化学转化膜技术以及热化学处理工艺等。金属电镀(镀锌、镀镍、镀锡、镀铬、镀铜)广泛用于各种由金属及塑料制成的工业品、消费品的表面处理。根据中商产业研究院数据^[25],2020年我国电镀行业市场规模约为4600亿元。

金属表面处理行业产生21种HW17表面处理危险废物、9种HW34废酸危险废物、1种HW06废有机溶剂和2种HW08废矿物油废物^[26]。

1.10.2 电镀行业典型污染物分析

电镀行业产生的危险废物^[26]包括:1)废有机溶剂、废石蜡油和润滑油。电镀前,需要对工件表面进行抛光以及去除油脂。2)废槽液、槽渣以及废水处理污泥。这些危险废物涉及多种重金属盐溶液。3)废腐蚀液、废洗涤液、废槽液、槽渣。这些危险废物源于金属或塑料表面酸(碱)洗、除油、除锈、洗涤、磷化、出光、化学抛光等过程。4)废酸。5)敏化处理产生的废渣和废水处理产生的污泥。其中,电镀污泥是表面处理行业产生量较大的危险废物,废酸是危害最大的危险废物。

1.10.3 电镀行业危废产排特性

2017年,电镀行业产生的危险废物超过200万t^[25],占全国危险废物总量的4%。产生系数及规律^[26]见表5。

表5 电镀行业的表面处理废物的产生系数

危险废物	产生系数/g·m ⁻²	备注
废槽液	0.33~1.80	
槽渣	14.34~33.58	
废水处理污泥	100~600	间歇产生
废腐蚀液、废洗涤液、废槽液和槽渣	43	

1.11 HW45 含有机卤化物废物

1.11.1 制备有机卤化物的行业特点

含卤精细化工品的应用范围很广,涉及国民经济的各个领域,其制备过程是卤化反应,即向有机物

分子中引入卤素原子制备含卤化合物的化学过程。

含有机卤化物废物主要来自基础化学原料制造等行业,包括乙烯溴化法生产二溴乙烯过程中废气净化产生的废液、废吸附剂,芳烃及其衍生物氯代反应过程中氯气和盐酸回收工艺产生的废液和废吸附剂,芳烃及其衍生物氯代反应过程中废水处理产生的污泥,氯乙烷生产过程中的塔底残余物,石墨作阳极隔膜法生产氯气和烧碱过程中废水处理产生的污泥,以及其他生产、销售及使用过程中产生的含有机卤化物废物(不包括 HW06 类)等。

1.11.2 含有机卤化物废物的污染物分析

有机卤化物并非都有害,例如某些属于有机卤化物的化疗药物,可被人体吸收治疗癌症^[27];也有很多有机卤化物是由自然界中的生物体形成的。但是,有机卤化物(AOX)被认定为是一种具有持久性、生物累积性和毒性的物质。例如,某些阻燃剂、防腐剂(含氯苯酚)、分散染料(氯苯和氯甲苯)、杀虫剂、除草剂等均为对环境具有很大危害性的有机卤化物。

2 有机危废利用处置现状分析

2.1 法规标准和制度体系建设

自2020年《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》(简称新《固废法》)实施以来,我国已经初步形成危险废物名录和鉴别、管理计划、申报登记、转移联单、经营许可、应急预案、标识、出口核准全过程、全方位管理的法律法规体系,涵盖了固体废物(包括有机危废)的产生、贮存、转运、处置等环节,有效促进和规范了有机危废污染防治和综合利用工作。

自2021年以来,国家相关管理部门先后印发了《强化危险废物监管和利用处置能力改革实施方案》《关于加强危险废物鉴别工作的通知》《危险废物转移管理办法》《危险废物排出管理清单(2021年版)》《医疗废物分类目录(2021年版)》和7个重点行业危险废物环境管理指南等一系列文件,为提升危险废物环境管理水平提供政策支持。各地政府也在不断探索适合本地区的危险废物管理模式,例如,全国近20个省市建立相关危险废物转移“白名单”制度;十多个省采用不同形式开展危险废物“点对点”定向利用许可证豁免管理;部分城市探索开展小微企业危险废物收集试点工作等。

2.2 有机危废利用处置现状

通常将含有有机物的危险废物简称为有机危废(不含医疗垃圾)。根据《巴塞尔公约》的定义,部分有机危废,例如废有机溶剂、废矿物油、废乳化液等可作为燃料、溶剂再生、循环利用物质、回收减除污染剂的组分和废油再提炼利用等;大部分的有机危废由于成分复杂、有害物质去除困难,通常采用焚烧、热解或水泥窑协同技术进行处置。

目前,最主要的处置技术是焚烧和水泥窑协同处置。焚烧技术的特点是适用性强,通过合理配伍能够实现有机危废的减量化,消除其中的VOCs和POPs等有害成分,为灰渣的填埋处置或进一步资源化利用提供保障;水泥窑协同处置可充分利用有机危废的热值,同时也是降低水泥建材行业碳排放的有效手段。最近几年,水泥窑协同处置项目具有价格优势,大部分热值高、易处置的危废进入了水泥窑处置单位,造成焚烧处置单位运行困难,安全生产及环境隐患增大^[28]。

3 结束语

随着“双碳”战略的深入推进和产业结构的变化,我国有机危废的产排特性和污染特征也逐渐发生改变。硫、氯含量高,热低值,轻抛货物多成为一大特点,这对危废处置企业提出了更高的要求。近几年,危废处置企业进入“红海”市场,产能过剩,经营压力骤增。精细化和智能化管控,降本增效,应该是每个危废处置企业闯出“蓝海”的必由之路。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国生态环境部.《2020年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报》[R/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/gtfwwrfz/>.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2020年中国生态环境统计年报[R/OL]. [2022-2-18]. https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202202/t20220218_969391.shtml.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 危险废物处置工程技术导则:HJ 2042—2014[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [4] 姚光远,刘玉强,刘景财,等. 我国医药制造业危险废物产生特性及污染防治分析[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(6): 1258-1265.
- [5] 袁巧云. 棘球白素B发酵废弃物资源化利用的初步研究[D]. 南京农业大学, 2010.

- [6] 李洋. 2020 年农药登记及新农业品种[J]. 世界农药, 2021, 43(3): 10-15.
- [7] 束放, 李永平, 魏启文. 2018 年种植业农药使用情况及 2019 年需求分析[J]. 中国植保导刊, 2019, 39(4): 73-76.
- [8] 迭庆杞, 黄泽春, 杨玉飞, 等. 我国农药工业危险废物产生和污染特性研究[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(6): 1266-1272.
- [9] 王韧. 我国农药行业清洁生产现状、存在的问题和建议[J]. 世界农药, 2016, 38(4): 35-40.
- [10] 牛茹轩, 高明, 蔡洪英, 等. 重庆市废有机溶剂产生特性[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 1101-1108.
- [11] 苏毅. 废矿物油的污染特性及其环境风险研究[D]. 重庆交通大学, 2015.
- [12] 安军信. 国内外润滑油市场现状及发展趋势分析[J]. 合成润滑材料, 2021, 48(1): 42-47.
- [13] 姜振鑫. 废润滑油资源化利用技术研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2021.
- [14] 傅树琴. 切削液的市场和技术现状[J]. 石油商技, 2006(6): 7-11.
- [15] 费洪剑. 废乳化液再生利用技术的研究[D]. 大连交通大学, 2018.
- [16] 吴宝强, 黄翔峰, 熊永娇, 等. 江苏某地区机械电子加工废乳化液污染特征分析[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 57-62.
- [17] 熊思. 重庆地区有机化工精馏残渣污染特性及其环境风险评价[D]. 北京化工大学, 2015.
- [18] 卢晓维. 苯系产品精馏残渣污染特性及其生物毒性研究[D]. 北京化工大学, 2015.
- [19] 崔长颖, 刘美佳, 孟棒棒, 等. 涂料行业典型危险废物产生节点与种类及环境管理建议[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(6): 1281-1286.
- [20] 刘晓静, 吴玉锋, 李彬, 等. 废线路板典型利用处置技术污染防控研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(10): 71-80.
- [21] 叶子玮. 废线路板非金属粉末作材料再生的研究进展[J]. 云南化工, 2021, 48(7): 16-17.
- [22] 郝娟娟, 王乙舒, 吴玉峰, 等. 废线路板非金属材料回收利用技术现状与展望[J]. 材料导报, 2021, 35(7): 7001-7012.
- [23] 曹从荣. 印刷行业危险废物产生节点及特性分析[J]. 交流平台, 2009(7): 37-40.
- [24] 刘纯新, 周红, 王波, 等. 废弃感光化学品的环境风险分析[J]. 化学通报, 2007(11): 874-879.
- [25] 郭瑞, 矫云阳, 杨强威, 等. 我国电镀行业危险废物环境管理对策[J]. 环境与可持续发展, 2020, 45(3): 112-115.
- [26] 刘婷婷, 赵彤, 王健, 等. 金属表面处理工艺危险废物产生节点和处置现状[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(5): 1027-1033.
- [27] 陈荣圻. 含卤纺织化学品与 AOX(待续)[J]. 染整技术, 2019, 41(12): 1-9, 42.
- [28] 彭晓静, 李清坤, 孟繁莉. 山东省危险废物管理现状及对策[J]. 资源节约与环保, 2021(9): 122-123.

Analysis of Production and Discharge Characteristics of Typical Hazardous Organic Wastes

GAO Shu-jie, HU Li-qiong

Abstract: Organic hazardous wastes have a wide variety of types and sources, which almost cover most industries of the national economy, and it is difficult to accurately count all the properties and characteristics of them. According to the order of *National Catalogue of Hazardous Wastes (2021 Edition)*, this paper described the representative 11 kinds of organic waste, summarized the industry category and the production and discharge characteristics of organic wastes and analyzed the typical pollutants systematically, which provide the basis for hazardous waste management, safe disposal and pollution control.

Key words: hazardous organic wastes; solid waste; recycling; harmless; industrial characteristics; typical pollutant; production and discharge characteristics