针对斯德哥尔摩公约第五条和附件 C 的
最佳可行技术

2006 年 12 月

日内瓦，瑞士

目录

第一章 导言

I.A 目的

I.B 文件结构和使用指南

I.C 附件 C 所列的化学品：定义、风险、毒性

I.D 《斯德哥尔摩公约》第 5 条和附件 C

I.E 与《巴塞尔公约》间的关系

I.F 和其他环境问题的关系

第二章 BAT 应用过程中替代工艺的考虑

II.A 《斯德哥尔摩公约》中的替代工艺的考虑

II.B 《斯德哥尔摩公约》和新污染源

II.C 替代技术的考虑方法

II.D 《斯德哥尔摩公约》的其它考虑

第三章 最佳可行技术与最佳环境实践：指南、原则和横向考虑

III.A 指南

III.B 一般原则及方法

III.C 横向考虑

(I) 附件 C 中化学物质的形成机理

(II) 废物管理考虑

(III) 最佳可行技术对附件 C 中所列化学物的协同效应

(IV) 烟道气和其他残渣的管理

(V) 对决策者和技术人员的培训

(VI) 测试、监测及报告

第四章 概述汇编第五、六章的源类别

第五章概述：附件 C 第二部分所列源类别

第六章概述：附件 C 第三部分所列源类别

第五章 附件 C 第二部分所列源的 BAT 和 BEP

V.A 废物焚烧炉

V.B 燃烧危险废物的水泥窑

V.C 使用元素氯或可生成元素氯的化合物进行漂白的纸浆生产

V.D 冶金工业中的热过程

第六章 附件 C 第三部分所列源的 BAT 和 BEP

A. 废物的露天焚烧，包括在填埋场的焚烧

B. 附件 C 第二部分中未提及的金属冶炼热过程

C. 居民燃烧源

D. 使用化石燃料的电力和工业锅炉

E. 使用木柴和其他生物质燃料的燃烧装置

F. 排放附件 C 所列化学品的化工生产

G. 焚尸炉

H. 机动车辆、尤其是使用含铅汽油的机动车辆

I. 屠宰后动物遗骸处理

J. 纺织品和皮革染色（使用氯醌）与修整（碱萃取）

K. 处理报废车辆的破碎作业工厂

L. 铜质电缆的低温焖烧

M. 废油提炼厂

目录

第一章 导言.....1

I.A 目的.....1

I.B 文件结构和使用指南.....3

I.C 附件C所列的化学品：定义、风险、毒性.....4

1. 什么是附件C所列的化学品？.....4

1.1 定义.....4

1.2 性质.....4

1.3 用途.....4

2. 附件C所列的化学品对人类有哪些危害？.....4

2.1 暴露.....4

2.2 PCDD 和PCDF.....4

2.3 PCB.....5

2.4 HCB.....5

3. 附件C所列的化学品毒性是如何测量的？.....5

3.1 毒性当量.....5

3.2 可耐受摄入量.....6

参考文献：.....7

I.D 《斯德哥尔摩公约》第 5 条和附件C.....8

I.E 与《巴塞尔公约》间的关系.....13

I.F 和其他环境问题的关系.....13

第二章 BAT应用过程中替代工艺的考虑.....15

II.A 《斯德哥尔摩公约》中的替代工艺的考虑.....15

II.B. 《斯德哥尔摩公约》和新污染源.....15

II.C. 替代技术的考虑方法.....15

1. 以可持续发展的眼光评价拟建设施.....16

2. 确定可行的替代方案.....16

3. 对拟定和替代方案进行对比评价.....16

4 优先考虑.....16

II.D 《斯德哥尔摩公约》的其它考虑 17
1. 健康、安全和环境的考虑 17
2. 社会和经济的考虑 17
3. 对附件C的考虑 18

第三章 最佳可行技术与最佳环境实践：指南、原则和横向考虑 19

III.A 指南 20
1. 常规考虑 20
2. 政策，法律及政府管理问题 20
3. 科学技术问题 20
4. 经济与社会影响 21
5. 新源与旧源 21
III.B 一般原则及方法 22
III.C 横向考虑 23
(i) 附件C中化学物质的形成机理 23
1. 附件C中化学物质的形成机理：综述 23
2. PCDD/PCDF的形成 24
2.1 热处理过程 24
2.2 工业—化学过程 25
(ii) 废物管理考虑 25
1. 概述 25
2. 前言 26
2.1 废物管理对环境与健康的重要性 26
2.2 定义 27
2.3 开发国家废弃物管理战略的重要性 28
2.4 一些待实施原则 28
2.5 世界可持续发展首脑会议（WSSD） 实施计划中提倡的相关方法措施 28
2.6 公众教育的重要性 29
2.7 相关工作人员培训的重要性 29
3. 对生产和产品的干涉 29
3.1 产品质量担保 30
3.2 鼓励企业采用环境管理体系 30
3.3 生产商责任 30

4. 优先进行源头削减.....30
5. 收集.....31
6. 回收.....31
7. 最终处置.....32
7.1 填埋.....32
8. 焚烧.....33
(iii) 最佳可行技术对附件C中所列化学物的协同效应.....34
1. 常规考虑.....34
2. 公共信息传播，公众意识树立与教育培训.....35
3. 烟道气清洁.....35
3.1 遏止、收集和通风.....35
3.2 粉尘分离工艺.....35
3.3 洗涤工艺.....35
3.4 吸附工艺.....35
3.5 催化工艺.....35
4. 废水处理.....35
5. 固体废渣处理.....36
6. 监测与报告.....36
(iv) 烟道气和其他残渣的管理.....36
1. 烟道气处理工艺（大气污染控制装置）.....36
1.1 PCDD/PCDF控制工艺的比较.....36
1.2 快速冷却系统.....38
1.3 后续燃烧器.....38
1.4 粉尘分离.....38
1.4.1 旋风除尘器和多管旋风除尘器.....38
1.4.2 静电除尘器.....38
1.4.3 袋式除尘器.....40
1.5 洗涤过程.....42
1.5.1 喷雾干洗.....42
1.5.2 湿式涤气器.....43
1.5.3 精细粉尘吸收器.....44
1.6 吸附工艺.....44
1.6.1 固定床过滤器.....44

1.6.2 流动注射工艺.....44
1.6.3 气体夹带炉.....45
1.6.4 树脂干式吸收.....45
1.7 PCDD/PCDF的催化氧化.....45
1.7.1 选择性催化反应.....45
1.7.2 催化袋式过滤器.....46
2. 对烟道气处理过程废渣的处置.....46
2.1 烟道气处理产生的固体废渣的管理.....47
2.1.1 废渣再利用.....47
2.1.2 稳定化和固化.....47
2.2 对烟道气处理产生的废渣的热处理.....48
2.3 对废干式吸附树脂的处理.....49
2.4 废水处理.....49
(v) 对决策者和技术人员的培训.....50
(vi) 测试、监测及报告.....50
1. 测试及监测.....50
1.1 对PCDD/PCDF和类二恶英PCB的采样分析.....50
1.2 检测限和检出限.....52
1.3 气体参比条件.....52
1.4 生物检测法.....53
2. 报告.....53
参考文献.....54

第四章 概述汇编第五、六章的源类别.....55

导言.....55
第五章概述：附件C第二部分所列源类别.....55
A. 废物焚烧炉.....55
(I) 城市生活垃圾、危险废物以及污泥.....55
(II) 医疗垃圾.....57
B. 燃烧危险废物的水泥窑.....58
C. 使用元素氯或可生成元素氯的化合物进行漂白的纸浆生产.....59
D. 冶金工业中的热过程.....60
(I) 铜材的再生生产.....60

(II) 钢铁工业中的烧结厂 60
(III) 铝材的再生生产 61
(IV) 锌的再生生产 62
第六章摘要：附件C第三部分所列源类别 62
A. 废物的露天焚烧，包括在填埋场的焚烧 62
B. 附件C第二部分中未提及的金属冶炼热过程 63
(I) 铅的再生生产 63
(II) 铝的初级生产 64
(III) 镁的冶炼 64
(IV) 钢材的再生生产 64
(V) 贱金属的初级熔炼 65
C. 居民燃烧源 66
D. 使用化石燃料的电力和工业锅炉 67
E 使用木柴和其他生物质燃料的燃烧装置 68
F. 排放附件C所列化学品的化工生产 68
G. 焚尸炉 69
H. 机动车辆、尤其是使用含铅汽油的机动车辆 69
I. 屠宰后动物遗骸处理 70
J. 纺织品和皮革染色（使用氯醌）与修整（碱萃取） 71
K. 处理报废车辆的破碎作业工厂 71
L. 铜质电缆的低温焖烧 72
M. 废油提炼厂 73

第一章 导言

I.A 目的

根据《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》相关要求，缔约方应该要求使用并广泛倡导最佳可行技术（BAT），同时推进最佳环境实践（BEP）的广泛应用。简而言之，每一个缔约方应该：

- 自本公约对该缔约方生效之日起两年内，缔约方必须针对附件 C 中所提到的化学药品排放的识别、描述建立相应（国家或地区）行动计划；该计划应涵盖排放源清单并参照附件 C 中的第二和第三部分的源分类内容（第 5 条(a)）；

- 对**新的排放源**
    - 根据行动计划实施时间表，缔约方应该推进和要求最佳可行技术（BAT）的实施，以控制与之相应的污染源种类，初期尤其应关注附件 C 第二部分中提到的源类别；对于第II部分提到的源类别，最佳可行技术（BAT）的实施应该是在确定可行性的基础上逐步开展的，但必须在本公约对该缔约方生效之日起四年内实施（第 5 条(d)）；
    - 对于以上提到的污染源种类，缔约方应该推进最佳环境实践（BEP）的实施（第 5 条(d)）；
    - 根据行动计划，对于附件 C 第三部分中列出，而没有在上面提到的污染源种类，缔约方应该推进最佳可行技术（BAT）的应用与最佳环境实践（BEP）的实施（第 5 条(e) (ii)）；

- 对**现存源**
    - 根据行动计划，对于附件 C 第二和第三部分列出的污染源种类，缔约方应推进最佳可行技术（BAT）的应用与最佳环境实践（BEP）的实施（第 5 条(e) (i)）；

在针对以上污染源采用 BAT/BEP 时，缔约方应该考虑参考附件 C 中有关预防和减排措施的方案以及缔约方大会决议通过的有关 BAT/BEP 的实施导则等内容（第 5 条(d)和(e)）。

2005 年 5 月 2-6 日，斯德哥尔摩公约缔约方第一次大会在乌拉圭Punta del Este举行，根据SC-1/19决议大会建立了BAT/BEP专家组，该专家组旨在，完成在增进和加强“有关公约第 5 条和附件C的

BAT/BEP草案”[1]实施的进程中可能会遇到的相关工作。该草案包含在UNEP/POPS/COP.1/INF/7 文件中。

2007 年 4 月 30 日至 5 月 4 日，斯德哥尔摩公约缔约方第三次大会在塞内加尔首都达喀尔举行，大会 SC-3/5 决议通过了现行的最佳可行技术修订草案和最佳环境实践临时导则，还邀请各缔约国和其他国家，向秘书处提供他们在实施该修订草案的进程中遇到的经验教训，以供交流。根据公约第 5 条，在应用与第 5 条(d)和(e)有关的 BAT/BEP 过程中，在缔约方大会上决议通过的草案和导则，应该成为参考文件。同时，对于那些与第 5 条和附件 C 规定义务相关的行动计划的实施，这些方案和导则可以从国家层面协助进行相关决策的制定。

[1] 关于公约第 5 条和附件 C 的 BAT/BEP 草案是由 BAT/BEP 专家组编制的，是政府间谈判委员第六次会议上本着为履行某些持久性有机污染物国际行动建立国际法律约束而编制的（见 UNEP/POPS/INC.6/22, 第 75 节）。

I.B 文件结构和使用指南

第一章作为整个文件的简介，包含了以下几部分：对于文件目的和结构的简介；对于斯德哥尔摩公约附件 C 所列出的化学药品的性状和危险性的描述;斯德哥尔摩公约中第 5 条和附件 C 中的相关条款；根据条款所应采取的相应措施的总结；这些条款与《巴塞尔公约》中有关危险废物的转移与处置相关条款关系的解释。

第二章主要提供了使用替代技术的指南，包括对于新的污染源应用最佳可行技术（BAT）时可能会用到的清单和《斯德哥尔摩公约》中的其他相关信息。

第三章概括了主要的应用指南，适用的原则以及处理多污染源问题时的注意事项。

第四章汇编了出现在第五和第六章的每一种污染源的相应总结。

第五章和**第六章**包括了针对附件 C 第二和第三部分中的每一种排放源的特定指导方针。
对每一类排放源都包含如下信息：

- 工艺过程描述；
- 附件 C 所列化学药品的排放源；
- 初级和二级处理措施；
- 执行标准；
- 工作绩效报告；
- 案例研究。

每一个指南都列出了参考文献和书目信息。

I.C 附件C所列的化学品：定义、风险、毒性

1. 什么是附件C所列的化学品？

1.1 定义

《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品包括：多氯二苯并对二恶英（PCDD）、多氯二苯并呋喃（PCDF）、多氯联苯（PCB）和六氯代苯（HCB）。

1.2 性质

附件 C 所列的化学品，除了具有毒性之外，还具有持久性、生物积累性和长距离转移性等特性。持久性污染物在环境中不容易降解，生物蓄积性物质可溶于脂肪并且出现在食物链的顶端，包括富集在人体内。附件 C 所列的化学品，作为半挥发性化合物，在环境中以蒸发、浓缩的形式进行转移。

1.3 用途

PCDD 和 PCDF 从未成为过商业产品，除了实验室中的少量合成外也从未因其它目的而被大量生产。

PCB 则因为它的阻燃性和绝缘性，被用作变压器、电容器以及其它电力设备的冷却剂和润滑剂。在其它的一些老式荧光照明设备和电力设备的电容器中，也可能含有 PCB。

HCB 被广泛用于洋葱、高粱、小麦和其它谷类作物种子的杀菌剂。它也被用于烟花、军火以及合成橡胶等产品的制造，并在杀虫剂生产中作为溶剂使用。

下面的导则和指南，不是针对 PCB 和 HCB 商业生产所制定的，而是针对他们以副产物的形式产生与排放的过程。

2. 附件C所列的化学品对人类有哪些危害？

2.1 暴露

因为这些化学药品在环境中到处存在，包括人类的几乎所有的生物都暴露在存在这些物质的环境中。暴露主要是由食用含脂肪的食物（包括母乳）引起的，也可能由事故和职业接触引起。由暴露而引起的健康伤害是由多种因素决定的，包括暴露的程度、持续时间和频率。

2.2 PCDD 和PCDF

很多关于这些化学物质的毒性信息是基于对其中毒性最强的 2,3,7,8-TCDD 动物实验得到的。实验表明，TCDD 与同类化合物可以对动物产生很多影响，对人类可能也会产生类似的效应。

世界卫生组织（WHO）下属的国际癌症研究所（IARC）将 2,3,7,8-TCDD 定义为毒性最强的二恶英类物质，并且通过对一些事故或职业重度暴露案例的研究确定该类物质对人类具有致癌性。动物实验的结果也表明，如果长期暴露于 PCDD/PCDF 会导致患癌症的风险增加。

多种动物实验还表明，暴露于 TCDD 还会造成广泛的生殖与发育方面的不良影响，包括生存能力的下降、结构变异、发育延迟以及机能变异。这些物质同时也具有神经系统毒性、免疫系统毒性和对包括甲状腺在内的内分泌器官的干扰性。虽然前面提到的动物实验主要是基于一些高剂量的情况，但科学家目前仍比较担忧，即使剂量较低的情况下对人类健康同样可能造成潜在的威胁，尤其是对于发育中的胎儿。

2.3 PCB

暴露于大量 PCB 环境下而产生的最普遍的健康影响主要是皮肤问题。对于那些长期暴露于 PCB 环境的工人的研究表明，PCB 会造成血液和尿液的变化，而这些变化说明肝脏可能已经受到了损害。在日本和台湾的米糠油事件中，大约有 2000 多个受害者通过食用有毒米糠油而摄入高浓度的 PCB 和 PCDF，在这些人群中肝癌的发病率要高出正常人群的 2～3 倍（IARC）。对于大多数人来说，目前的 PCB 暴露量不足以引起皮肤和肝脏疾病。现在很多学者正在研究受到 PCB 暴露影响的母亲是否会影响其下一代。

IARC 已经确定 PCB 物质对人类很可能有致癌作用。一些研究表明，暴露于 PCB 物质可能导致一些癌症，例如肝癌和胆囊疾病等。动物实验表明，连续两年以高 PCB 含量的食物饲养小鼠，会导致其患肝癌。

PCB 也可能会对发育或者内分泌系统产生不良影响。那些暴露于高含量 PCB 环境下或者是食用 PCB 含量较高的鱼类食品的妇女所生育的婴儿体重明显要轻于那些没有暴露于 PCB 的妇女所生育的婴儿。同时，这些婴儿在一系列的婴儿行为测试中表现得也与正常婴儿不同。其中一些婴儿出现运动障碍或者短期记忆减退等问题，而这些问题可能会持续几年的时间。

2.4 HCB

美国卫生及公共服务部将 HCB 确定为一种致癌物质。动物实验表明，长期摄取大量的 HCB 会损坏肝脏组织、甲状腺、神经系统、骨骼、肾脏、血液、免疫和内分泌系统。

3. 附件C所列的化学品毒性是如何测量的？

3.1 毒性当量

在 2,3,7,8 位有氯取代的 PCDD/PCDF 物质毒性较强。对于 PCB 类物质，毒性最强的则是共平面的 PCB，其毒性与 PCDD/PCDF 相近。这些物质的混合物的毒性由毒性当量（TEQ）表示。

确定混合物 TEQ 时，将每种物质的总量乘以一个与毒性最强的 2,3,7,8-TCDD 毒性相关的权重因子。该因子称为毒性当量因子（TEF）。1988 年，隶属于北大西洋公约组织的“现代社会挑战”委员会第一次对这类物质毒性当量因子做出规定，称之为 I-TEFs，其中包含 17 类 PCDD/PCDF 物质。联合国卫生组织（WHO）于 1997 年对 419 种 PCDD、PCDF、PCB 单体中的 29 种的 TEF 值做出了规定，并于 2005 年进行了修订（见表 1）。HCB 不存在 TEF。

3.2 可耐受摄入量

可耐受每日摄入量（TDI）指标的定义是：假设一个正常人每天摄入X/每天每公斤体重的化学物质，连续摄入一生而不会引起任何健康问题，这个摄入量X就称为可耐受每日摄入量。WHO在 1998 年公布的标准是每天每公斤体重摄入量为 1～4pg。[2]2001 年，FAO/WHO食品添加剂专家委员会设置了一个临时阈值，为每月每公斤体重的摄入量不超过 70pg，也就是每天每公斤体重摄入量为 2.3pg 左右。

表 1. 毒性当量因子

同分异构体	WHO/1997 哺乳类动物 TEFs	I-TEFs	WHO/2005 哺乳类动物 TEFs
PCDD			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0001	0.001	0.0003
PCDF			
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.03
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.03
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0001	0.001	0.0003
PCB			

[2] 1 pg (皮克)= 1×10^{-15} 千克 (1×10^{-12} 克)

同分异构体		WHO/1997 哺乳类动物 TEFs	I-TEFs	WHO/2005 哺乳类动物 TEFs
IUPAC 编号	**结构**			
非邻位取代		0.0001	n.a.	0.0001
77	3,3',4,4'-TCB	0.0001		0.0003
81	3,4,4',5-TCB	0.1		0.1
126	3,3',4,4',5-PeCB	0.01		0.03
169	3,3',4,4',5,5'-HxCB			
单邻位取代		0.0001		0.0003
105	2,3,3',4,4'-PeCB	0.0005		0.0003
114	2,3,4,4',5-PeCB	0.0001		0.0003
118	2,3',4,4',5-PeCB	0.0001		0.0003
123	2',3,4,4',5-PeCB	0.0005		0.0003
156	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005		0.0003
157	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.00001		0.0003
167	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.0001		0.0003
189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB			

参考文献：

文件：

Government of Japan. 2003. *Dioxins*. Information pamphlet. Government of Japan, Ministry of the Environment, Environmental Management Bureau, Office of Dioxins Control.

网站：

International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs. http://monographs.iarc.fr.

Joint Food and Agriculture Organization of the United Nations / World Health Organization (FAO/WHO) Expert Committee on Food Additives (JECFA), fifty-seventh meeting, Rome, 5–14 June 2001. *Summary And Conclusions.* http://www.fda.gov/ohrms/dockets/dockets/95s0316/95s-0316-rpt0254-05-vol186.pdf.

United States Center for Disease Control. *TOXFAQs for Hexachlorobenzene*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. www.atsdr.cdc.gov/tfacts90.html.

United States Center for Disease Control. *TOXFAQs for Polychlorinated Biphenyls*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. www.atsdr.cdc.gov/tfacts17.html.

WHO (World Health Organization). *Dioxins and Their Effect on Human Health.* WHO, Geneva. www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/.

WHO (World Health Organization). 2005. Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds, http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/

I.D 《斯德哥尔摩公约》第 5 条和附件C

方框 1. 《斯德哥尔摩公约》第 5 条

第 5 条

减少或消除源自无意生产的排放的措施

缔约方应至少采取下列措施，以减少附件 C 中所列化学品的人为排放，以求最大限度地持续减排，并在可行的情况下最终消除此类污染物：

(a) 自本公约对该缔约方生效之日起两年内，应制订区域或分区域的行动计划，并作为第 7 条中所列明的实施计划的一个组成部分进行实施，对附件 C 中化学品的排放进行定义和调查，同时推动(b)至(e)项所涉及的行动计划的实施。该行动计划应包括下列内容：

(i) 针对附件 C 所列出的污染源类别，对目前和预计出现的排放进行评估,该评估包括编制和改善排放源清单、对排放量进行估算等内容；

(ii) 评估缔约方对该类污染物排放管理的相关法律和政策的效率；

(iii) 根据前面第(i)和(ii)项所涉及的评估，制定相应战略计划以圆满完成本条款义务；

(iv) 制定为了使公众了解这些战略而进行教育和培训的工作计划；

(v) 每五年，对战略以及在履行本条款义务方面的成绩进行回顾总结；该总结应被列入依照第 15 条而提交的报告之中；

(vi) 制定行动实施时间表，包括战略计划和相应措施等内容。

(b) 推动现实可行的措施，以迅速实现污染减排乃至消除污染源；

(c) 根据附件 C 中关于预防和减排方法的一般性指导原则以及由缔约方大会通过的相应方针，发展替代或改进的材料、产品和工艺，以防止附件 C 中所列化学品的生成和排放；

(d) 根据行动计划实施时间表，缔约方应该推进和要求最佳可行技术（BAT）的实施，以控制与之相应的污染源种类，初期尤其应关注附件 C 第二部分中提到的源类别；对于第二部分提到的源类别，最佳可行技术（BAT）的实施应该是在确定可行性的基础上逐步开展的，但必须在本公约对缔约方生效之日起四年内实施。对于确定的类别，缔约方应推进最佳环境实践的实施。在针对以上污染源采用 BAT 与 BEP 时，缔约方应该考虑参考附件 C 中有关预防和减排措施的导则以及缔约方大会决议通过的有关 BAT 与 BEP 的实施方针等内容；

(e) 按照其行动计划，推进最佳可行技术（BAT）和最佳环境实践（BEP）的实施：

(i) 对于现存源，包括附件 C 第二和第三部分列出的污染源种类；

(ii) 对于新源，包括附件 C 第三部分中列出，而没有在（d）项提到的污染源种类。

采用 BAT/BEP 时，缔约方应该考虑参考附件 C 中有关预防和减排措施的导则以及缔

约方大会决议通过的有关 BAT 与 BEP 的实施方针等内容；

(f) 本款和附件 C 的目的：

(i) 为了预防和减少附件 C 第一部分列出的化学药品的排放以及它们对环境的影响，有多种方法与措施，“最佳可行技术”就是这些众多方法措施发展进程中最为有效和先进的、并且最具有可行性的技术；

(ii) “技术”包括使用的工艺和相应设备的设计、建造、维护、操作和拆除方法；

(iii) “可行”技术是指可操作的，并且在考虑到成本与效益的前提下，可以在经济上和技术上被广泛用于工业领域的技术。

(iv) “最佳”是指在保护环境这个问题上，最为有效；

(v) “最佳环境实践”是指最合理的环境控制方法与战略的应用；

(vi) “新污染源”是指至少自下列日期起一年之后建造或发生实质性改变的任何来源：

a．缔约方签署公约之日；或

b．附件 C 的修正对所涉缔约方生效之日、且所涉来源仅因该项修正而受本公约规定的约束。

(g) 缔约方可使用排放限值或运行标准来履行其依照本款在最佳可行技术方面所作出的承诺。

方框 2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C

附件 C

无意的生产

第一部分：依据第 5 条规定予以处理的持久性有机污染物

本附件适用于下列人为来源无意产生和排放的持久性有机污染物：

化学品
多氯二苯并对二恶英和多氯二苯并呋喃（PCDD/PCDF）
六氯苯（HCB）(化学文摘号：118-74-1)
多氯联苯（PCB）

第二部分：来源类别

多氯二苯并对二恶英和多氯二苯并呋喃（PCDD/PCDF）、六氯苯（HCB）和多氯联苯（PCB）同为在涉及有机物质和氯的热处理过程中无意产生和排放的化学品，均系不完全燃烧或化学反应所致。下列工业类别的污染源具有相对较高地产生和向环境中排放这些化学品的潜力：

(a) 废物焚化炉，包括城市生活垃圾、危险废物、医疗废物或污泥的多用途焚烧炉；

(b) 燃烧危险废物的水泥窑；

(c) 以元素氯或可生成元素氯的化学品作为漂白剂的纸浆生产；

(d) 冶金工业中的下列热处理过程：

(i) 铜的再生生产；

(ii) 钢铁工业的烧结工厂；

(iii) 铝的再生生产；

(iv) 锌的再生生产。

第三部分：来源类别

多氯二苯并对二恶英和多氯二苯并呋喃 (PCDD/PCDF)、六氯苯(HCB)和多氯联苯(PCB)亦可从下列来源类别无意生成和排放出来，其中包括：

(a) 废物露天焚烧，包括填埋场地的焚化；

(b) 第 部分中未提及的冶金工业中的其他热处理过程；

(c) 居民燃烧源；

(d) 使用化石燃料的电力和工业锅炉；

(e) 使用木材和其他生物燃料的燃烧装置；

(f) 无意产生和排放持久性有机污染物的特殊化学品生产过程，尤其是氯酚和氯醌的生产；

(g) 焚尸炉；

(h) 机动车辆，特别是使用含铅汽油的车辆；

(i) 动物遗骸的销毁；

(j) 纺织品和皮革染色(使用氯醌)和修整(碱萃取)；

(k) 处理报废车辆的破碎作业工厂；

(l) 铜制电缆线的低温焖烧；

(m) 废油提炼厂。

第四部分：定义

1. 本附件目的：

a) “PCB”是指按下列方式形成的芳香族化合物，即联苯分子上的氢原子(两个苯环由一个单一的碳-碳键连接在一起)可由多至 10 个氯原子取代。

b) PCDD/PCDF 是由两个苯环和氧原子组成的三环芳香化合物,在 PCDD 中两个苯环间由两个氧原子连接，在 PCDF 中则是两个苯环间由一个碳-碳键和一个氧原子连接，苯环上的氢原子可以由多至八个氯原子所取代。

2． 本附件中，PCDD/PCDF 的毒性用毒性当量的概念来表示，通过测定与 2,3,7,8-四氯代二苯并-*p*-二恶英相比较的相对毒性的方法来确定 PCDD/PCDF 和共平面 PCB 的各种同系物的毒性。本公约采用的毒性当量因子值与公认的国际标准一致，采用的是世界卫生组织于 1998 年针对 PCDD/PCDF 和共平面 PCB 制订的哺乳动物毒性当量因子值。毒性含量以毒性当量表示。

第五部分：关于最佳可行技术和最佳环境实践的一般性指南

本部分为缔约方提供关于预防和减少第 部分中所列化学品的排放的一般性指导。

A. 有关最佳可行技术和最佳环境实践的一般性预防措施

应优先考虑预防第 部分中所列化学品的产生和排放的方法。有用的措施包括：

(a) 采用低废技术；

(b) 使用危险性较小的物质；

(c) 促进对生产过程中使用和生成的物质（包括废物）的回收和循环利用；

(d) 当进料属于持久性有机污染物或者进料与持久性有机污染物的排放直接有关时,更换进料；

(e) 良好的场地管理和预防维护方案；

(f) 改进废物管理,以期停止露天和以其他不加控制的焚烧方式,包括填埋场地的焚烧。在审议关于建设新的废物处置设施的提议时,应考虑其他替代办法,例如最大限度减少城市生活垃圾和医疗废物的生成，包括资源回收、再使用、再循环、分拣废物、以及促进产生较少废物的产品使用等。同时公众卫生也是值得关注的重要事项；

(g) 尽量减少产品中作为污染物的这些化学品含量；

(h) 避免在漂白作业中使用元素氯或产生元素氯的其它化学药品。

B. 最佳可行技术

最佳可行技术的原则不是着眼于规定任何具体的工艺或技术,而是要在考虑到有关设施的技术特点、地理位置以及当地环境条件的前提下选择合适的工艺技术。减少第 部分所列化学品排放量的合理控制技术大致相同。在确定最佳可行技术时,无论是在一般情况下还是在特定情况中,在考虑到该措施的可能费用和收益以及防范和预防等问题的前提下，均应考虑以下因素：

(a) 常规考虑：

(i) 排放物的性质、影响和排放量：采用的技术依排放源的大小而有所不同；

(ii) 新的或已有设施投入使用的日期；

(iii) 采用最佳可行技术所需要的时间；

(iv) 生产过程中所使用的原材料的消耗量、性质及能源利用率；

(v) 需要防止或尽可能减少所涉排放对环境的总体影响及其对环境所构成的风险；

(vi) 需要防止意外事故和尽可能减少其对环境的不利后果；

(vii) 确保作业场所员工健康和安全；

(viii) 已在工业规模试用成功的类似的生产工艺、设施或操作方法；

(ix) 技术的进步以及在科学知识和认知方面的变化。

(b) 一般排减措施：当审核关于建造新的设施或对现有设施进行重大革新的提议时，如果该过程会导致附件所列化学品的排放,应优先考虑具有类似作用但可避免产生和排放此种化学品的替代工艺、技术或实践。如果此种设施确定将建造或作重大改建时,除第 部分 A 节概述列出的防止措施外,在确定最佳可行技术时也应考虑下列减排措施：

(i) 使用改良的烟气净化方法，诸如热氧化或催化氧化、除尘和吸附等；

(ii) 残余物、废水、垃圾和污泥处理方法，例如热处理、使有毒物质失活或去除毒性的化学方法；

(iii) 改变生产流程以实现污染物减排甚至消除，例如改用封闭系统；

(iv) 更改生产流程设计，通过对诸如焚烧温度或停留时间等参数的控制，改进燃烧工况以防止这些化学品的产生。.

C. 最佳环境实践

缔约方大会可拟定有关最佳环境实践的指南。

I.E 与《巴塞尔公约》间的关系

《关于危险废弃物转移与处置的巴塞尔公约》于 1989 年正式通过并于 1992 年生效。《巴塞尔公约》是除了《斯德哥尔摩公约》以外，另一个直接采用 BAT/BEP 来控制《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学品的国际性公约。该公约规定缔约方的责任主要包括：减少危险废物的产生、确保有足够的处理处置设施、确保采用环境友好的管理方式。

《斯德哥尔摩公约》第 6 条的第 2 段中明确了，减少和消除来自贮存和废物的污染物排放的方法：

> "缔约方大会应该尽量遵照《关于危险废弃物转移与处置的巴塞尔公约》的相应条款来展开相应工作，主要包括以下几点：
>
> （a） 建立一个评定危险废物的销毁与不可逆转移的标准，以确保不会出现持久性有机污染物的特征；
>
> （b） 判定哪些方法是环境友好的处置方法；
>
> （c） 建立一个附件A、B和C中所列化学品的浓度等级，以定义第 1 段（d）（ii）中提到的低有机污染物含量"[3]。

2006 年 12 月，《巴塞尔公约》缔约方大会第 8 次会议通过决议，更新了对含有持久性有机污染物或被其污染的废物进行环境友好管理的技术指南，更新了对含有多氯联苯、多氯三苯和多溴联苯或被其污染的废物进行环境友好管理的技术指南。《巴塞尔公约》建立的技术指南强调了《斯德哥尔摩公约》中第 6 条第 2 段提出的三大定义的相关内容。

除此之外，《巴塞尔公约》缔约方大会第 8 次会议还通过了以下三个新技术指南：对含有杀虫剂艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯、灭蚁灵或毒杀芬或被它们污染的废物进行环境友好管理的技术指南；对含有 DDT 或被其污染的废物进行环境友好管理的技术指南；对含有 PCDD/PCDF、HCB 或 PCB 或被它们污染的废物进行环境友好管理的技术指南。

I.F 和其他环境问题的关系

汞及其化合物的危害是国际公认的。因此必需开展对环境中汞及其化合物进行减排和消除的行动。《斯德哥尔摩公约》附件 C 列出的很多 POPs 排放源同时也向环境中排放汞、温室气体和其他污染物。鉴于此，当缔约方对 POPs 污染源实施 BAT/BEP 时，应考虑采取合适的措施，同时对汞等其他污染物进行减排。

---

[3] 《斯德哥尔摩公约》第 6 条第 1 段 d(ii)规定每个缔约方应该："(d) 采取适当措施，以确保此类废物、包括即将成为废物的产品和物品… (ii) 以销毁其持久性有机污染物成分或使之发生永久质变的方式予以处置，从而使之不再显示出持久性有机污染物的特性；或在永久质变并非可取的环境备选方法或在其持久性有机污染物含量低的情况下，考虑到国际规则、标准和指南、包括那些将依照第 2 款制订的标准和方法、以及涉及危险废物管理的有关全球和区域机制，以环境无害化的其他方式予以处置。"

根据《斯德哥尔摩公约》中的定义，尤其是第 5 条和附件 C 中的内容，“最佳可行技术”是指最合适的环境控制方法和战略的应用，其中“最佳”是指以最有效的方式保护环境。

同时要注意，不要在对 POPs 进行减排的过程中增加了其它环境污染物的排放。

第二章 BAT应用过程中替代工艺的考虑

II.A 《斯德哥尔摩公约》中的替代工艺的考虑

斯德哥尔摩公约为最佳可行技术（BAT）和最佳环境实践（BEP）提供了应用指南，鼓励缔约方优先考虑可以防止附件C第一部分所列化学品排放的方法。[1]公约特别强调了涉及最佳可行技术的“替代工艺”：

“当审核关于建造新的设施或对现有设施进行重大修缮的提议时，如果该过程会涉及附件所列化学品的排放,应优先考虑具有同等功能但可避免产生和排放此种化学品的替代工艺、技术或实践。”[2]

II.B. 《斯德哥尔摩公约》和新污染源

缔约方有义务对其行动计划中经鉴定的污染源要求使用最佳可行技术，尤其要首先关注附件C第二部分列出的污染源类别。[3]

当缔约方履行责任时，要确保优先考虑具有同等功能但可避免产生和排放附件 C 第一部分所列化学药品的替代工艺、技术或实践。

由此看来，《斯德哥尔摩公约》是具有挑战性的。它既要求积极探索可以避免 POPs 产生和释放的新技术、新工艺，又鼓励缔约方优先考虑这些新技术、新工艺。但是，这不意味着所有可能生成和排放附件 C 第一部分中化学品的设施都不能采用。绝对意义上的消除是不可行也不切实际的。尽管附件 C 第二和第三部分所列源会产生 POPs，但它们还是有许多其他用途的。

决定是否能最佳避免附件 C 第二、三部分或其它优先的污染源时，要在考虑到可行性的前提下对计划方案和替代方案进行对比。

II.C. 替代技术的考虑方法

当缔约方要对排放附件 C 中化学品的新源使用最佳可行技术时，决策者应该确保优先考虑避免此类化学品产生和排放的替代技术。在这个过程中，决策者应该应用一种叫做“清单方法”的方法对原定技术和替代技术进行对比，充分考虑可持续发展、环境、健康、安全和社会经济等因素。

该方法的要点如下：

[1] 见《斯德哥尔摩公约》附件 C，第五部分 A 引言。

[2] 见《斯德哥尔摩公约》附件 C，第五部分 B(b)。

[3] 见《斯德哥尔摩公约》第 5 条(d)。

1. 以可持续发展的眼光评价拟建设施

决策者应该站在国家可持续发展的高度上对拟建设施与替代方案进行评价。这样的评价有利于决策者更好地把握拟建设施与社会、经济和环境的关系，判定其是否有利于可持续发展。同时，决策者还应考虑附件 C 第五部分 B(b)列出的四点减排方法的可行性。

2. 确定可行的替代方案

缔约方需要确定具有相同作用但可避免附件 C 中化学品的产生和排放的工艺、技术和实践。在这个过程中应该参考可以对比这些工艺、技术和实践的导则（例如《巴塞尔公约》、世界卫生组织、联合国粮食与农业组织和其他政府与政府间组织的指南）。

为了协助缔约方来确定可行的和适当的替代措施，公约秘书处将在公约第 9 条框架下发挥信息交换机制的作用，建立、管理并促进可避免附件 C 中化学品产生和排放的工艺、技术和实践的编撰，这些技术可以替代能产生并排放附件 C 中化学品的工艺。要建立并维护这样一个机制，必须：

- 在一种透明的方式下运作；
- 信息及时更新；
- 应该充分考虑到各缔约方的经济水平差异，为发展中国家和其他经济转型期的国家提供一些可行的技术手段；
- 信息的提供应考虑到缔约方的地域差异，帮助他们致力于可持续发展，充分考虑环境，健康，安全和社会经济等因素。

3. 对拟定和替代方案进行对比评价

当可行的替代方案被确定之后，决策者就该对备选方案进行对比评价，也就是对拟定方案和几种可行的替代方案进行评价、对比。在一些特定的案例、场合，这种对比评价最好由当地的权威机构完成。但是，在大多数情况下，从可持续发展的角度考虑，这种对比评价最好在一个战略决策的层面进行。在实施评估时，应考虑到附件F[4]中对社会经济方面的考虑和附件C第五部分A节和B节的一些相关标准。

4 优先考虑

基于 3 中所列的比较评估结果，并充分考虑公约附件 F 和附件 C 中的相关标准，如果替代方案有以下特点，则予以优先考虑：

- 避免附件 C 中所列化学品的产生和排放；
- 与被替代方法具有相同的功效；

[4] 公约附件 F 中提到的关于第 8 条（附件 A、B、C 中列出的化学品）中评价的化学品的条目也与对比评价有关。

- 综合考虑社会，经济，环境，健康和安全等因素，符合一个国家的可持续发展战略。

II.D 《斯德哥尔摩公约》的其它考虑

1. 健康、安全和环境的考虑

公约第 1 条中指出："本公约的目的在于保护人类健康和环境免于受到持久性有机污染物的危害"。在对拟定方案和可行的替代方案进行对比评价时（第 II.C 中第 3 节），应该考虑到健康、安全和环境方面的因素。

首先对比替代方案与拟定方案对健康、安全和环境的影响，之后再进行"相同功效"方面的比较，最后进行可行性的比较。

2. 社会和经济的考虑

《斯德哥尔摩公约》附件 F 强调了一些社会经济信息，这些信息都是与缔约方大会通过决议采用的措施相关的。同时，这些信息也正是缔约方对替代方案和拟定方案进行对比评估时需要参考的社会经济信息。强烈建议缔约方建立一个包括以下项目的、适用于本国的清单，其中很多已经被包括在公约附件 C 中：

- 技术可行性；
- 成本，包括环境和健康成本；
- 成本效率；
- 功效(基层能力，例如训练有素的员工等)；
- 风险；
- 可行性；
- 可实现性；
- 可操作性 (应用方便) ；
- 对社会的正面和负面的影响，包括对健康（包括公众、环境和职业健康）、农业（包括水产业和林业）、当地传统技术、生态（生物多样性）、经济、可持续发展和社会成本等方面的影响。

通常，新的设施会对国家的经济发展和消除贫困做出贡献。《斯德哥尔摩公约》的实施，不应该妨碍这种贡献，而应该推动可持续发展和消除贫困的工作。

对于发展中国家和处于经济转型期的国家，公约[5]为他们提供了辅助资金，用以抵消他们履行公约义务时的增量成本。因此，在公约明确规定下，被授权使用最佳可行技术的缔约方，都应该获得履行公约义务时解决增量成本所需的辅助资金。

[5] 见《斯德哥尔摩公约》第 13.2 条。

在某些情况下，一个好的替代方案既可以通过使用本地物资与知识，而减少在引进外来物资上的花销，又可以避免附件 C 所列化学药品的产生与排放，同时还可能比原方案具有同等甚至更好的效果。这样的替代方案很好地适应了可持续发展的战略。

总之，公约规定的义务都是致力于公约保护人类健康和自然环境免受附件C中化学品危害[6]。公约在导言中就提到“健康问题，尤其是在发展中国家，暴露于POPs环境，特别是女性对于下一代的影响等问题”[7]。对附件C所列化学品的减排，同时也是一个可持续发展的过程，对于《斯德哥尔摩公约》合理的应用，可以在可持续发展与消除贫困的过程中减轻疾病和健康问题造成的负担。

3. 对附件C的考虑

在应用现有指南时，应充分考虑附件 C 第五部分 A 节和 B 节所有的相关内容。

[6] 见《斯德哥尔摩公约》第 1 条。

[7] 见《斯德哥尔摩公约》第 2 段。

第三章 最佳可行技术与最佳环境实践：指南、原则和横向考虑

目录

III.A 指南.....20
III.B 一般原则及方法.....22
III.C 横向考虑.....23

III.A 指南

1. 常规考虑

《斯德哥尔摩公约》第 5 条要求：缔约方自本公约对其生效之日起两年之内，制定一项履约行动计划以查明附件 C 中所列化学物质的排放并说明其特点和予以处理。目前附件 C 中列出的无意排放产生的持久性有机污染物包括多氯二苯并对二恶英(PCDD)和多氯二苯并呋喃(PCDF)以及六氯苯(HCB)、多氯联苯(PCB)。

这个行动计划，同时也作为满足公约第 7 条要求的缔约方国家实施方案的一部分，应当包括对公约附件 C 中所列化学物质的减排战略，以及相应的实施时间表。该计划还应确定各种行动的优先顺序，包括最有效减排和消除方法的污染源分类，此外还应包含一份附件 C 中化学物质的排放清单。

为遵守其履约行动计划的实施时间表并参照缔约方大会所采纳的指南，缔约方应当提倡并在某些情况下强制采用最佳可行技术，同时倡导对已鉴明的排放源实施最佳环境实践。缔约方还应提倡替代原料和替代工艺的研究发展，并在适宜的情况下对其使用加以强制，以杜绝附件 C 中化学物质的产生和排放。

2. 政策，法律及政府管理问题

不同国家之间，由于法律体系和社会经济情况的不同，政府为推行最佳可行技术和最佳环境实践所采取的方法可能存在差别。可能的实施策略包括排放评估报告，公众信息交流和教育机制，工业示范项目，以及经济手段、法规。相关内容应在缔约方的履约行动计划中得到明确。

针对附件 C 中持久性有机污染物的减排，可被推行的最佳可行技术分为以下三类：替代工艺的采用；防止附件 C 中持久性有机污染物产生的初级措施；控制并减少附件 C 中持久性有机污染物排放的次级措施。

3. 科学技术问题

科学的概念在这里是指对附件 C 中污染物的排放和存在水平的检测技术，而所谓的“最佳”可行技术和“最佳”环境实践也会随着时间的推移而不断完善。因此，该指南会周期性地进行更新，从而与相关科学技术的发展保持同步。

《斯德哥尔摩公约》中对“最佳”一词作如下定义：“对整个环境实行高水平全面保护最为有效”(详见公约第 5 条(iv)部分的 f 小段)。

根据《斯德哥尔摩公约》缔约方大会的 SC-1/15 号决议，应采取措施保证相关机制的建立以提供技术支持并促进技术转移，特别是对于那些目前尚无法获取某些受知识产权保护的技术工艺的缔约方。

缔约方在履行应用最佳可行技术的义务时，应将以上指导方针纳入考虑范围，且可以使用与最佳可行技术与最佳环境实践相对应的 PCDD/PCDF 排放水平作为参考。各缔约方有权根据上述指导方针建立各自的排放阈值。

4. 经济与社会影响

对于能产生附件 C 中所列化学污染物的具体工艺而言，一个国家的经济和社会状况是决定何为“最佳”可行技术和“最佳”环境实践的一个重要因素。对于大规模，资本集中且大量连续生产（如焚烧危险废物的水泥窑、钢铁工业的烧结工厂、化石燃料燃烧设备、大型废物焚烧炉）的工业制造过程，其中的技术与操作，以至其所属工厂、企业的运作在全球范围内都非常相似。在这种情况下，最佳可行技术与最佳环境实践可被所有国家以同样的方式应用。对于规模相对较小（如焚尸炉、家庭取暖和烹饪、工业锅炉、机动车）或涉及废物管理规模较小（废物焚烧和开放式燃烧）的排放过程，不同国家所能采取的技术与操作就可能存在很大不同。在这种情况下，要决定何为最佳可行技术和最佳环境实践，必须对不同的技术选择进行经济可行性分析，从而“最佳”意味着在现有社会经济条件下具有经济可行性的最佳选择。

5. 新源与旧源

对于那些在国家行动计划中已经明确要使用最佳可行技术的会产生污染物的新排放源来说，缔约方应当最先关注附件 C 第二部分所列的那些排放源。只要条件允许，缔约方对附件 C 第二部分所列新排放源应尽快分阶段采用最佳可行技术，且不能晚于自正式成为公约缔约方之日起的第四年。对于被国家行动计划认可并保证采用最佳可行技术的旧排放源，应当鼓励采用最佳可行技术。对于那些没有被缔约方行动计划授权采取行动的新排放源，也应鼓励采用最佳可行技术和最佳环境实践。

对新排放源采用最佳可行技术和最佳环境实践可以保证将附件 C 所列化学物质的排放最小化，也可以使这些技术和实践在对设备进行设计与操作的合适且经济的阶段被纳入考虑范围。当确定了涉及的工业和其它类型活动的范围后，国家可持续性发展策略也应当注意确保国家经济投资与上述方针相一致。

对国家行动计划已明确的旧排放源采用最佳可行技术与最佳环境实践时，应注意与国家整体行动计划相协调。

对于缔约方而言，公布旧排放源是减少整体排放的一个好机会。针对被国家行动计划认可的且享有优先性的旧排放源，缔约方应当考虑采取鼓励措施以对相关工艺流程和管理实践进行必要的改良，并最终实现对最佳可行技术和最佳环境实践的实施。这些改进措施可以分阶段进行，且可以作为对设备进行现代化改良计划的一部分。

III.B 一般原则及方法

缔约方若能考虑采取某些对《斯德哥尔摩公约》起支撑作用的环境管理原则及方法，可能有助于这些指南的实行和应用。以下为建议性的环境管理一般原则及方法。

1. **可持续发展。**“既满足当代人需求，又不损害未来人们满足其需求的能力的发展。”[1]

2. **可持续消费。**“为保障未来人的需求，使用那些既可以满足基本需求并改善生活质量，同时自然资源利用、有毒物质含量以及废物和污染排放均最少的服务以及相关产品。”[2]

3. **环境管理体系的开发与实施。**“通过建立相关组织架构、责任、程序、工艺流程以及资源的综合性系统以制定，实施并审查环境法规。”[3]

4. **利用科学技术以及本地知识辅助环境决策的制定。**“在保护知识产权并遵守国家法律前提下，加强对科学知识和相关技术以及本地知识的利用。”和“与科研，公共以及私人机构建立合作关系，综合学者意见进行决策以保证各科学，技术，发展和工程部门发挥更大的作用。”[4]

5. **预防原则。**“为保护环境，各国应视国家能力采取预防原则。对于那些非常严重的威胁或不可逆转损害，不能以科学技术匮乏为由延迟预防环境恶化的有效措施。”[5]

6. **推进环境成本内化以及污染者承担污染治理费用原则。**“为了保护公众利益且不损害国际贸易和投资，国家权力机关应当努力推进环境成本内化并采取一定经济手段，考虑要求污染制造者原则上承担污染治理费用。”[6]

7. **污染预防。**“使用那些可以避免或最小化污染物及废物的产生，并减少对人类健康和环境整体威胁的过程、实践、材料、产品或能源。”[7]

8. **污染综合预防控制。**“该原则针对于对大型工业生产活动产生的污染的综合预防和控制。为实现对环境整体的高质量保护，应设计并采取预防措施，或者当预防不具有可

---

1 World Commission on Environment and Development. 1987. www.un.org/documents/ga/res/42/ares42-187.htm.

2 UNEP (United Nations Environment Programme). 1994. Oslo Symposium: Sustainable Consumption. Oslo, Norway, January 1994. www.iisd.org/susprod/principles.htm.

3 UNEP (United Nations Environment Programme). 2002. Environmental Impact Assessment Training Resource Manual. Page 558. www.iaia.org/Non_Members/EIA/ManualContents/Vol1_EIA_Manual.pdf.

4 UN DESA (United Nations Department of Economic and Social Affairs) 2002 Plan of Implementation of the World Summit on Sustainable Development, page 50. http://www.un.org/esa/sustdev/documents/WSSD_POI_PD/English/WSSD_PlanImpl.pdf

5 UNEP (United Nations Environment Programme). 1992. Rio Declaration on Environment and Development. Principle 15. Rio de Janeiro, Brazil, 1992. www.unep.org/Documents/Default.asp?DocumentID=78&ArticleID=1163.

6 Preamble to Stockholm Convention and Principle 16 of the Rio Declaration on Environment and Development.

7 Environment Canada. 1995. Pollution Prevention – A Federal Strategy for Action. www.ec.gc.ca/cppic/aboutp2/en/glossary.cfm.

行性时，设计并采取措施减少污染向空气，水以及土壤的排放，包括对废弃物的处理。”[8]

9. **其他污染物控制的协同效益。**例如，对其他污染物的预防和控制也可能利于减少或消除附件 C 中化学物质。

10. **清洁生产。**“持续地将综合性环保策略应用于工艺流程、产品以及服务，提高整体效率，减少对人体和环境的威胁。清洁生产可以被应用于一切工业过程中，可以被应用于产品自身以及多种社会服务上。”[9]

11. **生命周期分析。**“系统性评价一种产品，工艺或操作在其整个生命周期中的环境存量（如废物产生和排放量）以及能源资源耗用量。”[10]

12. **生命周期管理。**“一种为实现更加可持续化的生产和消费，基于现有的环境评价工具以及经济，社会和环境的综合情况，贯穿产品和服务的整个生命周期的管理理念。”[11]

13. **有效消除。**“将排放到环境中的废水，废气和废物中的有毒物质最终降低到可量化的特定浓度以下。这个可量化的浓度水平要考虑一种污染物能被一些灵敏的常规取样和分析方法所精确测定的最低浓度。”[12]

14. **公民知情权。**“在环境领域的决策过程中，改善信息发布交流机制和提高公众参与度可以保证决策质量及其实施，提高公众环境意识，为公众提供机会以表达其意见，并促使公众权力机关将其意见纳入考虑范围。”[13]

III.C 横向考虑

(i) 附件C中化学物质的形成机理

1. 附件C中化学物质的形成机理：综述

多氯二苯并二恶英(PCDD)、多氯二苯并呋喃(PCDF)、六氯苯(HCB)以及多氯联苯(PCB)是某些工业化学过程中的副产物。这些工业化学过程包括化学品的生产过程、热处理过程，诸如废弃物焚烧等。副产物类持久性有机污染物中，仅有 PCDD/PCDF 的形成机理在相关的燃烧过程中有深入而广泛的研究，同时在非燃烧相关的化学过程也有一定程度的研究，虽然不如前者

[8] European Commission. 1996. Integrated Pollution Prevention and Control Directive. 96/61/EC. europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=EN&numdoc=31996L0061&model=guichet.

[9] UNEPTIE. www.uneptie.org/pc/cp/understanding_cp/home.htm.

[10] European Environment Agency. glossary.eea.eu.int/EEAGlossary.

[11] UNEPTIE. www.uneptie.org/pc/sustain/reports/lcini/lc-initiative-barcelona-workshop.pdf.

[12] Environment Canada. 1999. Canadian Environmental Protection Act, 1999. Section 65. www.ec.gc.ca/CEPARegistry/the_act/.

[13] Aarhus Convention on Access to Information, Public Participation in Decision Making and Access to Justice in Environmental Matters, United Nations Economic Commission for Europe, www.unece.org/env/pp

多；尽管如此，确切的形成情况及机理仍然没有被解决。已经明确的是，不同化学过程中主要的机理及反应途径可能不同，从而控制因素也会不同，因此不存在广泛适用的控制因素。

关于 PCB 和 HCB 的形成，我们掌握的知识相对很少，特别是对于燃烧过程。由于 PCDD/PCDF 与 PCB、HCB 的结构和存在有很大的相似性，我们通常假设，除了含氧物种以外，那些利于 PCDD/PCDF 形成的参数和影响因素同样也利于 PCB 和 HCB 的形成。

另一方面，在某些工业生产过程中 HCB 的产生量多于 PCDD/PCDF 和 PCB。该指南中的第五、六章将会介绍更多的具体过程和关于副产物的信息。

2. PCDD/PCDF的形成

2.1 热处理过程[14]

无论它们是元素态，还是有机物或无机物的形式的碳、氢、氧、氯，对于形成 PCDD/PCDF 来说都是必须的。在其合成过程中的某些阶段，碳元素（无论是存在于前驱产物还是由化学反应生成）还必须是苯环结构。

这些化合物的合成途径有两种：一种是由氯苯化合物等前驱物合成，另外一种则是由飞灰、活性炭，不完全燃烧产生的烟灰或小分子物质中碳质结构的从头合成反应合成。在不完全燃烧情况下，PCDD/PCDF 可以直接在燃烧过程中形成。

该合成反应的相关机理可能是均相的（反应发生在全气体阶段或全固体阶段）或是非均相的（涉及气态分子和固体表面的反应）。

PCDD/PCDF 的消除也可以通过保证足够高的焚烧温度和适当的停留时间，以及充分混合燃烧气体和废物或燃料来实现。良好焚烧操作应满足对“3T”——停留时间、温度和湍流的合理管理，并保证足够的氧供给以实现完全氧化。使用骤冷系统及其他已知工艺也是防止其生成的必要手段。

已知影响 PCDD/PCDF 的热合成的因素包括：

- 技术：PCDD/PCDF 的形成可能发生在不完全燃烧过程或管理不当的后续燃烧室和大气污染控制装置中。燃烧工艺有很多种，有非常简单粗陋的工艺，例如露天焚烧，也有复杂但高质量的燃烧工艺，例如使用最佳可行技术的焚烧；
- 温度：研究报告表明，PCDD/PCDF 在后续燃烧区域或大气污染控制装置中的形成温度范围在 200～650°C 之间；通常认为最容易生成 PCDD/PCDF 的温度范围是 200～450°C，其中峰值在大约 300°C；
- 金属：已知铜、铁、锌、铝、铬和锰催化 PCDD/PCDF 的生成反应，氯化反应和脱氯反应；

[14] PCDD/PCDF 可能作为原材料或废物中的污染物被带入因而出现在无 PCDD/PCDF 生成的过程中。

- 硫和氮：硫和一些含氮化学物质可以抑制 PCDD/PCDF 的生成，但可能会导致其他副产品的生成；
- 氯必须以无机、有机或元素态形势存在。它在飞灰中的存在或在气体阶段呈元素态的存在可能是至关重要的；
- PCB 也是 PCDF 生成的前体物质。

研究表明，某些其他可变因素及特定条件的组合对 PCDD/PCDF 的形成也起到重要作用。

2.2 工业—化学过程

对于 PCDD/PCDF 在热处理过程中的生成，碳、氢、氧和氯是必需元素。通常认为以下一种或多种条件利于 PCDD/PCDF 在热处理过程中的生成：

- 温度升高(> 150°C)；
- 碱性条件；
- 金属催化剂；
- 紫外线(UV)辐射或其他辐射源。

在含氯化学物质的生产过程中，PCDD/PCDF 的生成倾向性如下：

氯酚 >氯苯 > 脂肪族氯化物 > 无机氯化物

(ii) 废物管理考虑

1. 概述

固体废物的焚烧有很大的潜在可能性产生相对较多的持久性有机污染物。固体废物焚烧炉因此被作为排放源之一列在《斯德哥尔摩公约》附件 C 第二部分。露天焚烧（列在附件 C 第三部分），包括在填埋场的焚烧，同样可能导致持久性有机污染物的产生。针对这些排放源的最佳可行技术和最佳环境实践应考虑对环境安全的废物管理操作。对环境安全的废物管理会减少持久性有机污染物的排放，同时也是避免健康卫生问题、促进资源可持续性使用的一个重要因素。

针对预防和减少废弃物的重要原则包括源头削减原则、全生命周期原则、以及最大限度地回收循环利用原则。在许多情况下，在源头对那些可堆肥、再利用或回收的废物进行分离可以降低以上原则的施行难度。剩下的废物应通过环保安全的方式得到处理处置。针对收集系统，回收操作以及最终处置等各个阶段的可靠方案应适用于当地情况。对其进行应用时要注意考虑以下因素：废物预防的可能性、废弃物的组成、可行的回收机制、现行结构、以及财政、经济和社会影响因素。

一般来讲，应当优先采取那些可以预防公约附件 C 中化学物质排放的措施。为避免露天焚烧或其他形式无法控制的废弃物焚烧（包括填埋场的焚烧），应对废弃物管理方法加以改进。在建造新废弃物处置设备前，应考虑替代措施如能源再生、再利用、回收、废弃物分离等可以最大限度减少城市废物和医疗废物的措施，并鼓励使用那些可以产生更少废弃物的产品。同时公共健康问题也应被谨慎对待。

该章节将针对这些问题展开，但它不能作为解决所有与废弃物管理相关细节问题的依据。针对废弃物管理具体问题的综合性分析仍然重要。

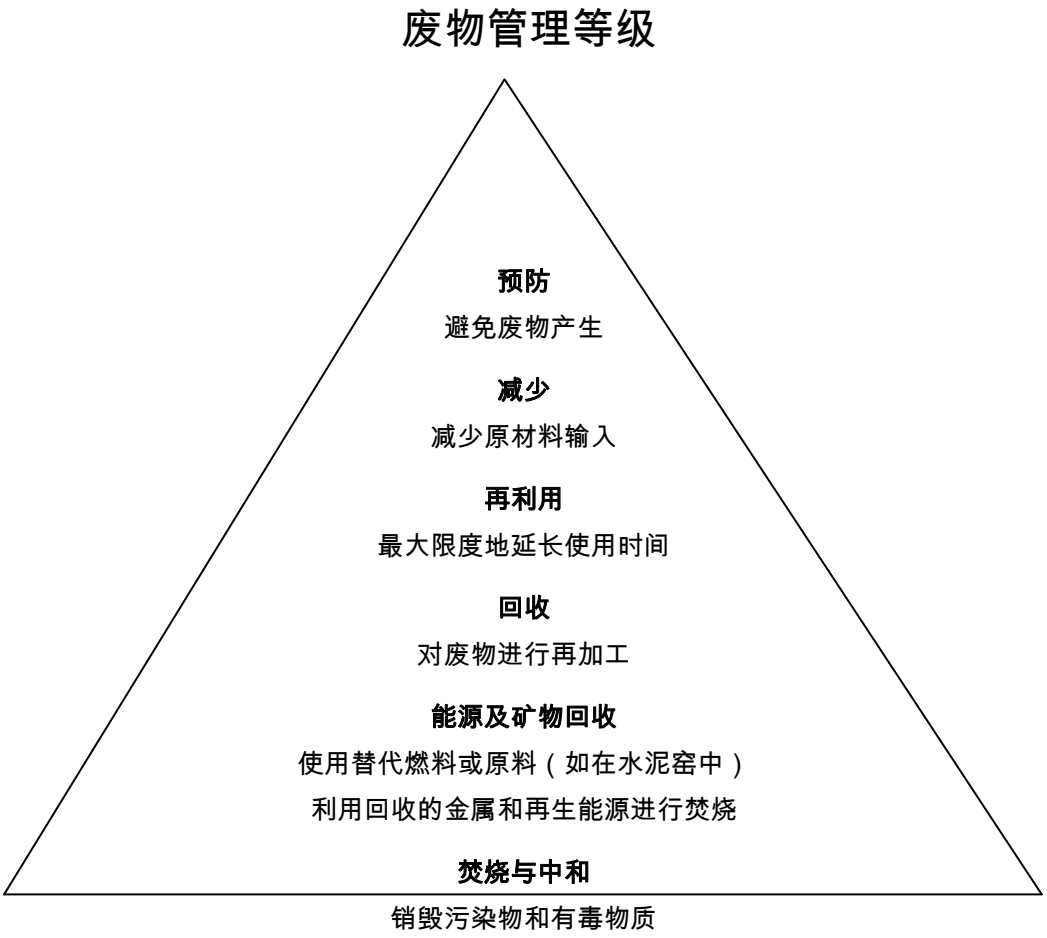
2. 前言

2.1 废物管理对环境与健康的重要性

安全的废弃物管理对人类健康保护和环境保护而言是十分重要的，还有助于避免能源损失。粗放式填埋可能污染水体；在填埋场或不合适的焚烧炉内的焚烧或露天焚烧可能产生大量附件 C 中化学物质或其他有毒物质如多环芳烃类、重金属及其他微量物质。因此整体改善废弃物管理系统对许多方面都有积极的影响。

废弃物管理涉及许多领域。第一步的“预防和减少”有助于最大限度地减少废弃物的产生及其潜在危险性。在工业生产过程中，开发并使用低废或无废技术，已对减少需处理废弃物的产生量发挥了积极影响。加大对生产商责任的关注和强调同样可以帮助解决，最起码可以减轻废弃物管理问题。（见图 1）

图 1：废物管理等级



2.2 定义

《巴塞尔公约》中对废物做如下定义："废物是已经被处置、或将要被处置、或依据国家法律被要求处置的物质或物品。"

《巴塞尔公约》将"处置"定义为可能会也可能不会带来"资源恢复、回收、资源化、直接再利用或其他方式利用"的可能性的操作。

《巴塞尔公约》附录 I 列出 45 种涉及越境迁移控制的危险废物，其特性列于巴塞尔公约的附录 III ：

- 爆炸性物质；
- 可燃液体；
- 可燃固体；

- 可自燃的物质或废物；
- 与水源接触的可释放可燃气体的物质或废物；
- 氧化物质；
- 有机过氧化物；
- （急性的）有毒物质
- 传染性物质；
- 腐蚀性物质；
- 与空气或水源接触的可释放有毒气体的物质
- （慢性或延迟发作的）有毒物质
- 生态毒性物质；
- 在处置后以任何方式可以生成具有上述特点的产物的物质（如渗滤液）

2.3 开发国家废弃物管理战略的重要性

废弃物管理影响社会及经济的各个方面，涉及地方、地区及国家权力机构；它还需要法律基础、财政机制、以及各层面公民与权力机关的协作。并且，进行良好的废弃物管理，其可行性必须建立在投资最小化的基础上。为保证废弃物管理系统的良好运行，不同层面的行动必须依据共同的被广泛认可的战略开展，因而将所有讨论和决策都建立在一个国家废弃物管理战略的基础上是十分必要的。任何废弃物管理系统的成功运作，特别是在发展中国家，都需要合适的技术转移以及国家能力建设，参见公约第 12 小节和第三章 A 中的科学技术相关问题。

2.4 一些待实施原则

在开发废弃物及危险废弃物管理战略（Basel Convention Secretariat 1993）时，应当考虑《巴塞尔公约》导则中的以下内容：

- 源头削减原则："通过使用合适的工厂以及采用合理过程设计，根据不同废物的质量和污染潜能，将其产生量最小化"；
- 一体化的生物循环原则："物质与产品应当得到合理设计与管理，以使其在产生、使用、回收和处置过程中对环境产生的影响最小化"。

为实现以上目的，应最大限度地开发产品与物质回收再利用的潜能。

2.5 世界可持续发展首脑会议（WSSD） 实施计划中提倡的相关方法措施

在 2002 年南非约翰内斯堡世界可持续发展首脑会议（WSSD）的实施计划中第 22 段有如下陈述：

“在当地政府机关和相关利益者的共同参与下，为了尽可能减少对环境的负面影响和提高能源效率，通过对发展中国家提供财政、技术等援助，在这些国家内预防或最大限度减少废物的产生，最大限度地进行回收再利用和使用环境友好的替代物质。

这需要各个层面的行动以完成以下任务：

(a) 开发废物管理系统，并给予废物预防、削减、回收再利用、使用安全环保的处置设备以最高优先性，包括采用相关技术回收废物中的能源，鼓励小范围内的自发性废物回收行动以支持市区和郊区废物管理，参与对发展中国家的国际援助并为之提供相关盈利机会；

(b) 通过鼓励生产可回收和可生物降解性产品并改良基础设施以促进废物产生的预防和削减。”

2.6 公众教育的重要性

一份废弃物管理计划的成功实施需要以下群体的协作：消费者、官方、废弃物管理者。所有这些利益共享者必须及时获得废弃物管理整体运作情况的信息，同时必须确保他们为管理的成功实行履行自己的义务。显然，公众意识需要在各个层面建立起来：例如，消费者必须被告知避免浪费的方法以及进行废物回收的好处；如果要减少，并最终停止露天焚烧这种处置方式，关于其危险性的信息宣传以及对替代工艺的鼓励也是必要的。

2.7 相关工作人员培训的重要性

为了有效地开展废弃物管理，对决策者和技术人员（参考第三章 C 横向考虑的 2.4 (v)）进行足够的培训是十分必要的。

3. 对生产和产品的干涉

所有工业技术产品在一定时间后都会成为废弃物。因此，产品的质量特别是其技术使用周期对于待处理消除的废弃物的产生量有至关重要的影响。

国家权力机关直接指定产品生命周期和鼓励生产高寿命产品的能力是有限的，但是却有其他一些非常有效的间接方法能够影响到生产的这些方面。

在许多国家，国家采购是整个经济市场的重要组成部分。通过明确质量标准和最小需求，国家采购可以影响到产品的质量。为响应世界可持续发展首脑会议，一些国家正在开发可持续采购的工具包，其中可持续采购应符合英国政府成立的可持续采购特别行动小组所制定的相关定义：“可持续采购是相关组织为满足其对商品、服务、劳动力和设施的需求，在为经济和社会带来效益，同时最大限度减少对环境的损害的前提下在整个生物圈范围内利用货币获取相应的价值的过程。”(Sustainable Procurement Task Force 2006).

一般来讲，以下措施是非常有用的：避免不必要的包装，鼓励使用持久性，不含有害有毒成分以及可再生、回收的原料和产品。

在产品标签上注明相关信息也是一条有力途径。这可以让消费者能够基于产品的环境效应，价格和质量来进行选择，从而将他们的需求引向那些在可持续发展原则下生产的商品。

3.1 产品质量担保

产品在失去其利用价值时即成为废弃物。倘若设计失当使产品的使用受限，则可能导致其使用期不必要的缩短。低质量的电器和轮胎在一段相对较短的使用期过后即可能成为废弃物，从而增加了废弃物的产生量。改善产品质量的可能途径之一就是对产品的最短质量担保期限进行法律上的规定。

3.2 鼓励企业采用环境管理体系

使用环境管理体系（例如国际标准化组织和欧盟生态管理与审计署即 EMAS 开发的环境管理体系）可以增加我们对工业生产过程及其对环境影响的了解。这也有助于减少废弃物产生量及其危险性。对产品负责任的管理和以环保角度出发的加工，可以在公司内部激发环保意识，提升其信誉及形象，带来更多商业机遇，并且使其与利益获得者的交流与合作变得更加容易。

3.3 生产商责任

生产商和其他利益相关者有产品服务或者其他方式的一些义务，而这些义务可以通过欧盟的“一体化产品政策”草案或者即将推出的废弃物控制和循环的重点战略——经济合作和发展组织（OECD 2000）的扩大化生产商责任项目来建立。在有些情况下，强制生产商收回废弃产品并保证它们得到安全处置也是一个有力手段。

4. 优先进行源头削减

一般来讲，社会应当对废物管理操作给予足够的关注，特别是在对新焚烧炉、新卫生填埋场、机械或生物处理设备等进行大规模投资或决定废弃并摧毁以上类型的现有设施之前。

废物管理的各种可取措施中，源头削减——最大限度地减少废物产生量及其毒性等危险特性——应当享有最高优先权。这是社会各部门共同担负的责任。较为成功的措施之一是尽量减少填埋和焚烧率，但应视整体情况而定。

在有些情况下，新建大型废物处理设备可能会削弱为减少废物和回收资源作出的努力。这些新设备的投资方可能会面临能否保证足够的废物来源以填补投资的压力。这种情况下，新建设备可能会给有效的废物削减工作带来阻力。因此，做出类似决定时必须在废物管理系统框架中进行整体考虑。

5. 收集

居民一般将废弃物丢弃在指定的废弃物容器内如金属或塑料垃圾箱或塑料袋、纸袋等。在大型建筑和公寓区内，废弃物容器一般被集中放置在人们习惯丢弃废弃物的地方。在大部分发达国家，定期从居民居所或其他建筑收集生活垃圾是很常规的，特别是因为食物垃圾腐烂较快。在城镇区域，废弃物被特别指定的、装有压实设备以增加其运载量的交通工具收集，并长距离运输至符合环境和卫生标准的垃圾填埋场以待处理处置。在大型城市群，研究表明把收集到的废弃物送到铁路，再由货车经铁路运输到垃圾填埋场是一种很经济的做法；大型货船也可被用于运输。在有些情况下，也可将废弃物捆扎以利于机械操作。

尽管存在有效的对混合废弃物进行分类的机械系统，在很多情况下在源头对废弃物进行分类并收集可回收产品，会减少经济成本，还可以使回收的产品更加清洁。特别是在纸质废弃物可能与某些潮湿的废弃物混合，或将被回收用作肥料和发酵剂的植物型废弃物可能与危险废弃物混杂的情况下，源头分类就显得尤为重要。

6. 回收

普遍来讲，城市固体废物中的一大部分可被堆肥处理，再利用或回收。在一些工业国超过50%的城市固体废物被回收。一些地区甚至达到了更高的回收率。类似于零废弃国际联盟（Zero Waste International Alliance）这样的非政府组织正致力于在若干国家实现废弃物的零填埋和零焚烧的宏伟目标。**零废弃**意味着设计和管理产品及生产工艺来减少废弃物及原材料的数量和毒性，保存并再生所有资源而非将其焚烧或填埋。**零废弃**计划已在多国实施，如斯洛伐克的 Palarikovo 和澳大利亚的堪培拉，详细信息参阅相关网站。

在大多数情况下，对混合废弃物的安全处置比源头削减（包括使用长寿命产品、修理及有效回收等措施）成本更高。对废弃物进行堆肥、再利用以及回收是否可行，需要综合考虑废弃物组成、现有收集回收系统以及经济可行性等多方面因素来确定。

例如，在很多情况下，对纸张和纸板、金属和玻璃器皿的回收都可以带来一定的收入，至少要比将其与其他废弃物混合运输和处理处置更为廉价。类似地，对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)材质的瓶子或其他塑料容器的收集和回收也可以为塑料回收产业提供数量可观的原料。

在许多发展中国家，从废物中回收的资源可以向小规模的资源再生和再生产活动提供重要的原材料。这些小规模的生产活动应当被鼓励。此外，还应努力推进对这些生产部门的健康和安全的改善工作，而目前这在许多国家还是非正规组织。

在源头分离环节，可由公共权力部门或私有企业完成对可回收废弃物的收集工作。在许多情况下，那些非正规组织也已经建立起了非常有效的组织结构来进行废弃物的收集。采用甚至是补充强化现有的组织结构可能会有经济和社会优势，因此应在开发或实施废弃物管理系统时也应纳入考虑范围。印度孟买和埃及开罗 (Kumar 2000; Faccini 1999)可作为居民联合社区组织成功对废弃物进行回收堆肥的案例。

7. 最终处置

即使我们在废弃物预防方面取得较好的成果并以高回收率为目标，仍有一部分废弃物需要进行最终处置。废弃物的数量、组成和毒性，以及对其进行处置的技术和经济可行性都是选择最终处置方式时需要考虑的因素。

如果混合废弃物中植物型废弃物的比重比较大，则应考虑并检测是否有堆肥或厌氧分解的可能性。在有些情况下废弃物主要由植物、尘土及沙粒组成，则将其他部分（如塑料等）分离后对其进行堆肥处置是一个可行之选。产生的肥料的质量及使用应接受评估。

当混合废弃物的组成中除了有生物可降解的物质，还有一大部分的塑料、金属等时，可以考虑对其进行生物处理或机械生物处理。机械生物处理过程包括为分离生物可降解性物质而对废物流进行的机械分类分离，其中被分离的生物可降解物质被传至生物处理环节。机械处理部分可被进一步改造，用于继续将生物不可降解性物质中的可回收成分分离。对废弃物中可燃部分进行回收再生也是可行的。可燃部分，也称作垃圾衍生燃料，在大多数情况下会受到重金属的污染且比普通燃料含有更多的氯。因此，这种情况下回收再生的产物燃料只能被用于配有空气污染控制设备和完善灰尘处置设备的装置中。生物处理的产物如果质量符合标准则可以用作堆肥，也可以被填埋。

7.1 填埋

在许多国家生活垃圾的处置方式一般为填埋。固体废物组成的显著变化（例如，塑料成分增加）以及对处置质量要求的提高使得地方部分土地被专门划出，进行相关工程改造并被用作地方填埋场。

在一次填埋中，固体废物成层堆放在准备好的废物池中并进行压实以减少废物体积。随后至少以每天一次的频率用合适的土状物质将其覆盖以防御害虫、飞蝇、鸟类等其他觅食动物并防止其中尖锐物品对人员造成伤害。许多废物，特别是危险废物，应当被运至特殊填埋场做单独处置。（进一步信息请参见《巴塞尔公约》的技术指导：关于特殊设计填埋（D5））。

固体废物中的易腐成分会进行有氧和厌氧过程。此过程中将生成填埋气（甲烷和二氧化碳的混合气）和其他有机化合物。其中许多物质可溶于水因而可溶解在填埋场任何剩余潮湿物质中，进而形成液体混合物，术语作“渗滤液”。渗滤液可能有很高污染性，必须防止其与地下水或地表水发生混合。对渗滤液的处理以及对填埋气的安全处置甚而使用，是环境友好型废物管理政策的重要组成部分。在任何情况下都必须防止渗滤液迁移，否则其将进一步在填埋场以外产生填埋气。

填埋是迄今为止大多数国家最常采用的固体废物处置方式。但由于这种处置方式曾经带来严重的环境和健康问题，填埋场的废弃以及对受污染场址进行清洁治理的成本也非常高，许多国家已经引进了特殊设计填埋理念，即依据废物的污染特性为其选择不同置放场址。这些场址

可以是天然的，也可以是扩建的或者直接使用衬垫，整个工程就是尽可能地使废弃物与环境隔绝。该情况下的填埋应为各种减少、缓和或消除其危险性的措施都已经被使用过后的最后选择。

8. 焚烧

过去 50 年内，在一些人口密度较高且缺乏适宜填埋场所的国家，焚烧已成为对不可回收废物的主要处置方式。由于城市固体废物中可燃成分很多，焚烧可产生剩余热。废物中的病原细菌和有机化学成分可以被几乎完全消灭。由于生活垃圾中的物质种类范围很广，包括不可燃成分，焚烧炉需要耐用且具有多种功能以应对成分多样，热值范围也较广的进料。传统方法中，加热炉建造在链式筛或摇动炉排原理基础上，有时也可能是回转窑。对于污水淤泥和工业废物，需要使用流化床燃烧。为保证高焚烧率，加热炉的操作温度和废物焚烧温度范围，废物达到并维持在加热炉操作温度所经历的时间，以及加热炉烟道内的气体湍流都需要得到严格控制。“3T 原则”——氧气充足条件下的温度、时间、湍流，是良好焚烧的基本要求（参见本指南第五章 A 中有关废物焚烧的内容）。

为避免气体或微粒物质排放，焚烧炉必须配备有效烟道气净化系统，其中往往包括催化转化或添加活性碳到烟道气和洗涤器中。若洗涤器中产生废水，必须增加废水处理环节。静电除尘器产生的飞灰以及大气污染控制装置产生的废渣几乎必然含有大量公约附件 C 所列化学物质，因此这些废物必须以可控制的方式得到处置。

由于需要对焚烧参数的可靠控制，高技术含量的烟道气净化系统，以及对能源再生设备（锅炉、涡轮机、发电机）的必要投资，因此焚烧是一项高度发展，较为有效但也相当昂贵的技术。尽管小废物投加量也具有可行性，但为了保证正常的经济效益，一般情况下必须保证每年有 100,000 吨的废物投加量。

过去几年中，一些对城市固体废物中不可回收成分的新型焚烧方法已经得到了一定的发展。在一些情况下，废物首先被压碎或磨碎，随后在特殊设计的工厂内焚烧。这种方法使得低温脱气、或低氧甚至无氧热解、以及忽略氧过量，成为可能。产生的气体最后经过净化后被高温燃烧。这一步使燃烧产生的废渣得以玻璃化，同时也为控制消除被附件 C 所列化学物质污染的废物提供了可能性。应当特别注意防止这一过程中的不完全燃烧产物向环境中排放。

附录 1 对传染性废物的处理处置

各国在边境上的检疫控制是防止疾病、害虫和病原微生物引入的重要屏障。须经检疫屏障拦截的产品和物质包括的种类范围很广，如飞机和船只携带的废弃物（包括食物和纸质废弃物）、竹篮或纪念品等原材料和经加工材料、滋生有害生物的物质（如带有害虫的木头）或带有野草籽的谷物、建筑材料或被土壤污染的机械装置。

在各种情况下，必须首先考虑用适当的方法消除含有隐患的物质或生物体。根据长期以来的经验，焚烧一般作为被推荐的处置方法，但蒸汽灭菌等非燃烧处置技术的使用也应当被考虑。2005 年新西兰奥克兰国际机场的案例就是由一个商业决策的例子，它利用地方团体资助，将高

温焚烧转型为蒸汽灭菌。2006 年初该机场每天可处理 22 吨的废弃物，并且到该消息被报导的 2006 年 12 月为止一直保持无故障运行。

附录 1 医疗废物管理案例分析 [15]

印度新德里的非政府组织 Srishti and ToxicsLink 自 1996 年以来一直支持医疗机构解决医疗废物的问题。根据他们的经验，管理层的自发努力是卫生保健机构所必须的最重要的品质。新德里的几家私营医院从 1998 年开始致力于这项事业，其后不久国家关于医疗废物的法规得到通过。这正是高层管理人员的决策和努力让体制及政策发生转变。如今这些医院都已根据其于 1998 年确立的义务建立了相应的系统。一般情况下，若医院高层人员将废弃物管理工作视为对自己及其他医护人员的不必要负担，则医院工作就是失责的。

在成功的废弃物管理中，领导层往往应定期直接与相关人员一起找出和解决各种问题。医疗和护理的主管人员也在废弃物管理中发挥着积极的作用。在其他的一些案例中，一个成功的医院项目往往建立在团队努力的基础上。一方面，管理层高层全力支持，另一方面，由副主任组建并领导一个完整的废弃物管理委员会。管理的成功实施还需要对所有相关工作人员进行常规有效的培训。同时也应该安排出一定的工作时间用于培训并强调培训的重要性。

由于 80%的医疗废物是普遍的、非传染性、非危险性废弃物，废弃物的分类和回收成为重要环节。许多医院安装了高压灭菌器（一种先进蒸汽处理系统，也被称作海卓科（hydroclave）或者微波单元）来处理大部分传染性废物。病原废弃物则被放入焚尸炉中处理。非传染性废物当作常规生活垃圾处置。由于针头等物品可能受污染并带有一定危险性，对尖锐物品的处理处置需做特殊考虑。一些尖锐废弃物被埋在经特殊设计的填埋坑。其他在高压灭菌锅中处理过的刀具在被捣碎之后，再对分离的塑料和金属进行加工处理。世界卫生组织在印度召开的生物医药刀具废物安全管理（*Safe Management of Bio-Medical Sharps Waste*）大会上共发表了 13 个特殊研究案例。非政府组织还支持适用于小型乡村机构设施的小范围、低成本的处理系统，如太阳能高压灭菌锅以及无害卫生保健国际竞赛中的其他针对乡村地区设计的替代处理器具。(www.medwastecontest.org).

(iii) 最佳可行技术对附件C中所列化学物的协同效应

1. 常规考虑

针对《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学物质的最佳可行技术的实施往往可以带来多种协同效应。反过来说，用以保护人类健康与环境免受其他污染物（包括颗粒物、汞等特定金属、

[15] 信息来源于: Srishti (New Delhi, India): http://www.toxicslink.org/ovrvw-prog.php?prognum=1 和 *Safe Management of Bio-Medical Sharps Waste in India*, SEA-EH-548, World Health Organization South-East Asia Regional Office, 2005.

氮氧化物、二氧化硫以及挥发性有机化合物等）影响的措施（包括烟道气清洁、废水及固体残渣处理、以及监测和报告）也可能有助于减少甚至消除附件 C 中化学物质。

下面对部分相关的协同效应进行概述，并针对特定排放源的最佳可行技术和最佳环境实践进行进一步说明。

2. 公共信息传播，公众意识树立与教育培训

与环境保护、健康相关的公共信息传播、公众意识树立和相关教育培训活动可能对附件 C 中化学物质和其他污染物的减排都有促进作用。

3. 烟道气清洁

对烟道气体的不同清洁工艺都有助于减少附件 C 中化学物质及其他污染物。例如：

3.1 遏止、收集和通风

这些措施可减少居民和职业人群与总颗粒物，PM10（小于 10 微米的颗粒物）和 PM2.5（小于 2.5 微米的颗粒物）的接触。附着于这些微粒物质之上的污染物如金属、金属化合物（例如铅）、以及挥发性有机化合物等气体污染物也可以通过这些措施得到减少。

3.2 粉尘分离工艺

一些设备如旋风器、静电除尘器以及袋式除尘器可以减少颗粒物及附着其上的污染物向环境中的排放量。

3.3 洗涤工艺

这些措施通过使用有效的除沫器可以减少颗粒物的扩散，还可以减少气体污染物如酸性气体和汞。烟道气脱硫可以减少二氧化硫的扩散。

3.4 吸附工艺

活性炭吸附等方法可以减少汞、挥发性有机化合物、SO_2、HCl、HF 以及 PCDD/PCDF 的排放。

3.5 催化工艺

如果系统中包括催化氧化，如为减少氮氧化物而采取的选择性催化反应等措施，也可以减少附件 C 中化学物质的气态排放。选择性催化反应也可以氧化元素态的汞，而汞为水溶性且可以在烟道气脱硫系统中被去除。催化性纤维过滤器也可以减少挥发性有机化合物。

4. 废水处理

废水一级处理可以去除悬浊固体。活性碳吸附等三级处理可以去除多种有机物。

废水处理中的滤饼是危险废物，必须得到安全环保的处置，如特殊工程设计的填埋。

5. 固体废渣处理

废渣固化以及热处理等措施可以减少污染物总量以及多种污染物向环境中的淋溶总量。

6. 监测与报告

需要相关设备对环境排放物进行监测、测量、评估和报告。这可以提供关于多种污染物的公众信息，并推动对这些设备的环境效能的持续改善。

除对普通污染物的常规监测，对多种污染物包括 PCDD/PCDF、HCB 和 PCB 的阶段性综合监测也可以提供关于附件 C 中化学物质及其他污染物的许多潜在排放源的有用信息。

(iv) 烟道气和其他残渣的管理

1. 烟道气处理工艺（大气污染控制装置）

原则上来讲，减少 PCDD 和 PCDF 的排放可采取以下尾气净化系统流程：

- 后续燃烧器；
- 快速冷却系统；
- 粉尘分离；
- 洗涤工艺；
- 吸附工艺；
- 催化氧化。

根据水的作用的不同，大气污染控制装置可以是湿式、干式、或半干式。湿式，以及有些情况下半干式大气污染控制装置需要添加额外流程以在产生的废水离开设备前将其清除。[16] 半干式和干式流程（以及废水处理环节之后的湿式流程）产生的固体废物必须得到安全环保的处置或在处置前进行特别处理和回收再利用。

关于固体废物焚烧的详细信息参见第五章 A 的 6.4 节。

1.1 PCDD/PCDF控制工艺的比较

至今减少烟道气中持久性有机污染物的最有效技术为那些使用吸附剂和颗粒控制以及使用催化剂的技术。表 1 总结了一些 PCDD/PCDF 控制技术的收集效率。

▪有▪▪▪ PCDD/PCDF 的控制成本可以通▪▪同使用▪有的大气▪染控制装置而降低：

[16] 烟道气上游的燃烧控制和其他影响《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学污染物形成和排放的因素在指南部分有详细描述（第五和第六章）。

- 通▪活性炭的注入，一台▪有的▪▪▪▪器或静▪除▪器可被▪建▪流▪注射反▪器来减少 PCDD/PCDF。减少 PCDD/PCDF 的▪外成本来自于▪存、运▪、注射、▪活性炭（用作▪外吸附▪）的▪置、▪碳的安全▪理、以及▪特性可能已▪生▪化的残渣的▪置。
- PCDD/PCDF可以使用一▪氧化催化▪来消除。▪有的一▪用于氮氧化物▪▪性去除的催化▪就可作此用途。若将PCDD/PCDF浓度降至 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 而增加一至两层催化剂，就会增大催化剂的表面积，从而带来额外成本。[17]

除了对 PCDD/PCDF 的去除或销毁，其他污染物如重金属、气溶胶等也可以被减少。

表1.对PCDD/PCDF控制系统的比较

控制系统名称	PCDD/PCDF 去除效率	其他功效
旋风（分离、除尘）器	低	粗尘去除
静电除尘器	低	用于除尘
袋式除尘器	中	用于除尘
湿式洗涤器	中	用于清除粉尘或酸性气体
淬火冷却和高效湿式洗涤器	中~高	可同时去除粉尘、气溶胶、氯化氢、氟化氢、重金属和二氧化硫
后续燃烧器	高	无残渣，但需要冷却烟道气体
催化氧化剂（选择性催化反应）	高（可消除 PCDD/PCDF 及其它有机物）	无残渣，可同时减少氮氧化物
催化袋式除尘器	高	可同时去除粉尘
树脂干式吸附 (碳粒分散于聚合物骨架中)	视具体物质而定	对 PCDD/PCDF 具有选择性；经使用后的材料可被焚烧
添加活性炭或焦炭/石灰或石灰石溶液以及随后的袋式除尘器的气流夹带式反应器	中~高	同时减少多种污染物如 PCDD/PCDF 以及汞；经使用后的物质可被焚烧 [a]
固定床或循环流化床反应器，活性炭或平炉焦炭吸附	高	同时减少多种污染物如 PCDD/PCDF 以及汞；经使用后的物质可被焚烧 [a]

[17] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克 (1×10^{-9} 克); Nm^3 = 标准立方米，干燥气体在 0°C 和 101.3 kPa 下测得. 报告 PCDD/PCDF 结果的信息可以参考第一章 C 和当前指南的第 3 子章节。

a. 由于碳吸附剂同样可吸附汞，对经使用后的碳进行再燃烧时需谨慎考虑汞的循环，因此需要增加汞去除环节。

1.2 快速冷却系统

利用水循环淬火冷却系统可以迅速将烟道气体温度降至附件 C 所列的化学污染物的形成温度以下。这些系统以及相关的废水处理系统必须被设计得能够用于处理较高浓度颗粒物负荷的废气，而颗粒物则会在随后的湿式洗涤器中被去除。

1.3 后续燃烧器

后燃烧器可以安置在燃烧室中也可以从中分离，作用是消除尾气中未燃烧或部分燃烧的碳化合物。根据实际情况可能需要催化剂、额外的燃烧空气或天然气燃烧器。适当条件下相关法规应当规定特定流程中为实现该消除目的所需的最低温度。必须采取措施保证后燃烧器合理运行。

1.4 粉尘分离

PCDD/PCDF 不仅通过尾气排放到环境中，同样颗粒物也是其排放的一个重要途径。细小的粉尘上富集 PCDD/PCDF 的主要原因是由于它们有较大的比表面积。在削减 PCDD/PCDF 的排放时，静电除尘器对于颗粒物的去除并非总是有效，而精心设计的纤维过滤器的效率则要高很多。如果添加吸附剂，去除效率则会更高。（Hübner et al. 2000）

1.4.1 旋风除尘器和多管旋风除尘器

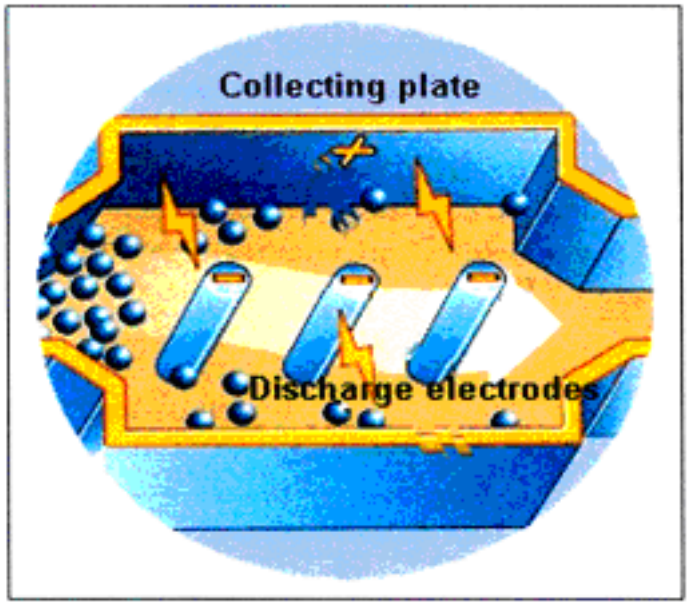
旋风除尘器和多管旋风除尘器（由若干小旋风除尘器组成）可利用离心力将微粒物质从气流中分离。在控制颗粒物排放方面，与静电除尘器、纤维过滤器等相比，旋风除尘器的效果要逊色得多，因此在较先进的烟道气体清洁流程中一般不会被单独使用。

1.4.2 静电除尘器

静电除尘器（在欧洲常称为静电过滤器）一般是通过向烟道气流中引入强电场以收集和控制燃烧器中的颗粒物（图 2）。这样可以使夹带在燃烧气中的颗粒带上电荷。

大型集尘板带有正电荷，吸引并收集颗粒物。收集效率与所夹带颗粒的电阻密切相关。静电除尘器可以有效地去除大部分颗粒物，包括吸附在颗粒物上的附件 C 中化学物质。

图 2.静电除尘器工作原理



来源： European Commission 2005.

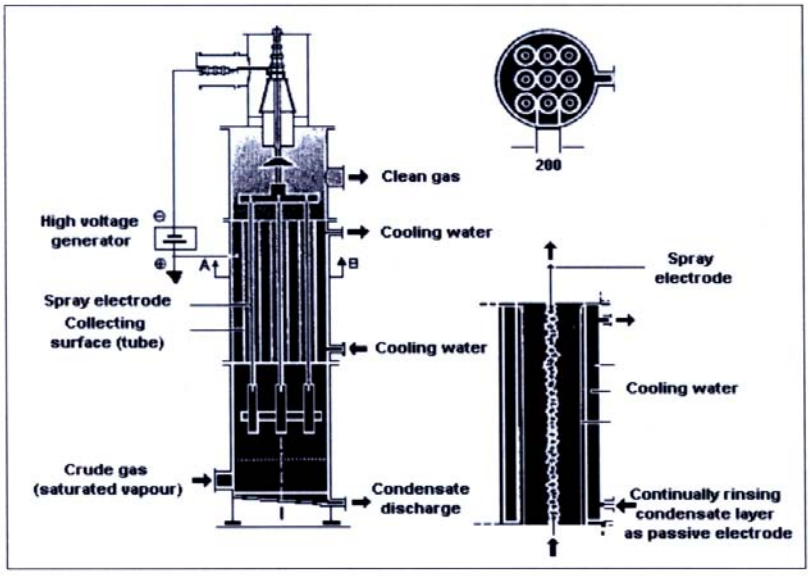
在静电除尘器中，当温度在 200～450ºC 之间时，就可能生成附件 C 中化学物质。当静电除尘器入口处的温度升至 200～300ºC 之间时，可观测到 PCDD/PCDF 的浓度随温度一起升高。当温度超过 300ºC 后，生成率开始下降。

静电除尘器的一般运行温度为 160 260°C。一般情况下，应尽量避免超出该温度范围运行，以减少生成 PCDD/PCDF 的可能性。

湿式静电除尘器使用液体（通常为水）来将污染物从集尘板上洗去。进气湿度高或温度较低时利于此项操作。

冷凝式静电除尘器使用外接水冷式塑料管束，微细液体或固体通过冷却水的骤冷作用来进行收集（图 3）。

图 3.冷凝式静电除尘器



来源： European Commission 2005.

1.4.3 袋式除尘器

袋式除尘器也被称作袋滤室、袋式过滤器或套式过滤器（图 4）。这些颗粒物控制装置可以有效去除可能附着于颗粒上的附件 C 中化学物质以及任何在尾气流中附着于颗粒上的液体蒸汽。

图 4.袋式除尘器简图

来源：European Commission 2005.

过滤器通常是由多个直径在 16～20cm，长度在 10m左右，由密织玻璃纤维材料或者聚四氟乙烯（PTFE）材料制成的滤袋按序排列组成（见表 2）。感应风扇迫使燃烧尾气通过编制紧密的滤袋，滤饼随后在滤袋的表面形成。滤袋的多孔性以及滤袋表面形成的滤饼使滤袋起到过滤介质的作用并截留粒径范围很宽的颗粒物，最小直径可低于 1 μm（尽管在 1 μm是截留效果已开始下降）。[18] 纤维过滤器易受水体损坏和侵蚀，为了避免这种情况，气流温度必须保持在露点（130～140°C）以上。某些过滤材料具有更强的抗腐蚀性。纤维过滤器对酸性物质敏感，因此运行时常辅以喷雾干燥器吸附系统以去除上游酸性气体。喷雾干燥也起到冷却进口处气体的作用。若没有该冷却环节，类似静电除尘器中的情形，纤维过滤其中也可能生成附件C中化学物质。表 3 对各种除尘系统进行了比较。

表2.各种纤维过滤材料特性

纤维过滤材料	最高温度 (°C)	抗性		
		酸	碱	物理延展性
棉花	80	差	好	很好
聚丙烯	95	非常好	非常好	很好
羊毛	100	中	差	很好
聚酯	135	好	好	很好
尼龙	205	差到中	非常好	非常好
聚四氟乙烯	235	非常好	非常好	中
聚酰胺	260	好	好	很好
玻璃纤维	260	中到好	中到好	中

来源： European Commission 2005.

表3.各种除尘系统的性能比较

除尘系统	典型运行环境中粉尘排放浓度	优点	缺点

[18] 1 μm (微米) = 1×10^{-6} 米.

除尘系统	典型运行环境中粉尘排放浓度	优点	缺点
旋风除尘器和多管旋风除尘器	旋风除尘器：200～300mg/m³ 多管旋风除尘器：100～150mg/m³	稳固，相对简单可靠适用于废物焚烧器	仅用于预除尘 与静电除尘器相比能耗较高
干式静电除尘器	<5～25 mg/m³	能耗较低，适用气体温度范围在 150～350°C，但由于 PCDD/PCDF 的问题该范围被限制于 200°C 以下（见右）	在 200～450°C 之间运行可产生 PCDD/ PCDF
湿式静电除尘器	< 5～20 mg/m³	可有效降低污染物浓度	主要适用于预除尘 产生废水 增加烟流可见性
袋式过滤器	< 5 mg/m³	废渣层可充当额外过滤层和吸附反应器	与静电除尘器相比能耗较高 对水的凝结作用敏感，抗腐蚀性较差

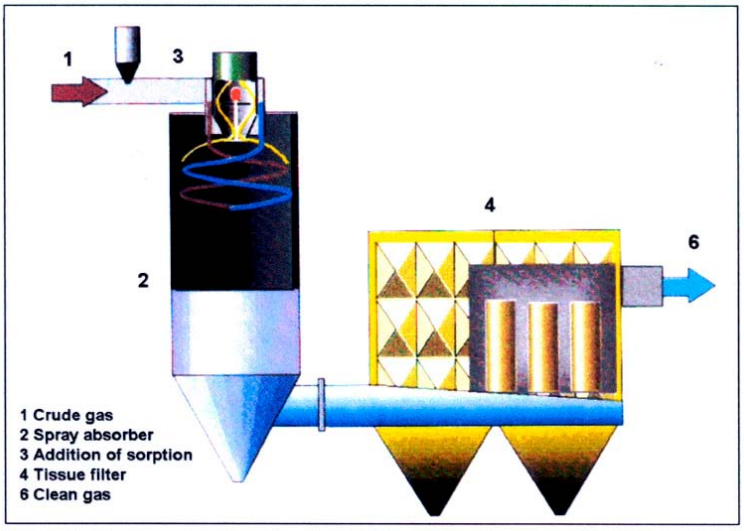
来源：European Commission 2005.

1.5 洗涤过程

1.5.1 喷雾干洗

喷雾干洗，又称作喷雾干燥器吸附或半湿式洗涤，可将酸性气体和颗粒物从燃烧尾气中去除。在典型的喷雾干燥器中，高温燃烧尾气进入洗涤反应容器中（图 5）。

图 5.喷雾干燥式洗涤/吸附



来源：European Commission 2005.

粉碎的熟石灰乳（水加石灰）首先被注入到速率可控的反应器中。浆液在反应器中迅速与燃烧气混合。浆液中的水快速蒸发，蒸发吸热使燃烧气温度迅速降低。熟石灰的中和能力可以降低燃烧气中酸性成分比重（如氯化氢和二氧化硫）达 90%之多。然而在废物焚烧炉中，一般情况下喷雾干燥式洗涤系统也可以使二氧化硫含量降低 93%，氯化氢含量降低 98%。由颗粒物和熟石灰组成的干燥产品将沉降在反应器容器底部或被下游颗粒收集装置（静电除尘器或纤维过滤器）收集。

喷雾干燥技术通常结合纤维过滤器或静电除尘器一起使用。除了减少酸性气体和颗粒物并控制挥发性金属，喷雾干燥也可以降低入口处温度，有助于减少附件 C 中化学物质的产生。通过将燃烧气温度迅速降至不利于 PCDD/PCDF 生成的范围，并提高对产生的颗粒物的收集率，可以基本避免 PCDD/PCDF 的生成和排放。

喷雾干燥产生的固体残渣中通常混有硫酸盐、亚硫酸盐、飞灰、污染物以及未反应吸附剂，因此必须被安全填埋。

1.5.2 湿式涤气器

湿式涤气器包含多个用于去除酸性气体和粉尘的环节。替代技术包括喷注、旋转、文丘里、喷淋、干燥塔以及填料塔涤气器 (European Commission 2005)。湿式涤气器有助于减少附件 C 中化学物质在蒸气态和颗粒态时的生成和排放。在二段式涤气器中，第一阶段通过引水去除氯化氢，第二阶段通过加入生石灰或熟石灰去除二氧化硫。在湿式涤气过程中可能生成石膏，这也可以减少需进行填埋的废物量。

在填料塔洗涤器中，含有聚丙烯内嵌有碳的填料，可专门用于去除 PCDD/PCDF。

在可用的技术中，湿式洗涤器对于酸性可溶气体具有最高的去除效率，而这个去除效率由洗涤液的 pH 值决定。洗涤液中的固体微粒也可能在移动气流中与 PCDD/PCDF 相互作用，从而影响周期性累计气体的监测结果和工厂降解效率之间关系的可信度。

在湿式涤气器使用的塑料物质中，多种 PCDD/PCDF 同系物的聚集可能导致记忆效应。该效应可能持续数小时甚至更长。因此，为减少记忆效应，宜于在湿式涤气过程之前去除 PCDD/PCDF。应当进行关于 PCDD/PCDF 在涤气器中逐渐增加状况的评估，并采取适宜措施解决 PCDD/PCDF 的逐渐增加问题，防止涤气器突然释放出大量 PCDD/PCDF。特别应注意考虑关停和启动期间产生记忆效应的可能性。

1.5.3 精细粉尘吸收器

精细粉尘吸收器配备有许多充满压缩空气和水的喷射器。这样的高效吸收器可以通过非常细微的喷雾，分离表面覆盖有 PCDD/PCDF 的粉尘，就像分散吸收液和高速水滴一样。另外，粉尘吸收器的尾气冷却和过冷作用会引发浓缩并强化对粉尘颗粒上挥发性组分的吸附。吸收液须进行废水处理。增加吸附剂使用量可进一步减少 PCDD/PCDF。用于分离酸性尾气的简单洗涤器难以去除 PCDD/PCDF。高效吸附器可达到的排放值范围为 0.2～0.4 ng I-TEQ/Nm^3，这相当于大约 95%的分离效率(Hübner et al. 2000)。该过程中产生的废物一般须进行特殊填埋。

1.6 吸附工艺

1.6.1 固定床过滤器

在一个固定床过程中 ,已清洁的尾气在 110～150°C 温度范围内通过以活性炭为基料的吸附剂。以下设备是必需的：净吸附剂供给、固定床反应器和废吸附剂系统。活性焦炭床分离残余粉尘、气溶胶以及气体污染物。为避免床层被残余粉尘等堵塞，活性焦炭床内以错流或逆流形式流动。

通常情况下，表面附有 PCDD/PCDF 的焦炭的处置方式为（内）焚烧，这种方法可以去除大部分有机污染物。无机污染物以结块形式排放或在尾气的精细清洁过程中被分离。经过固定床后可减少 99.9%的 PCDD/PCDF 并 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 样 Hübner et al. 2000; Hartenstein 2003

1.6.2 流动注射工艺

为改进 的分离效率，可将具有高 PCDD/PCDF 吸附容量的吸附剂注入尾气气流。一般而言，活性煤或炉式焦炭与熟石灰一起被用作吸附剂。分离过程在流程末尾的纤维过滤器中进行，期间吸附剂和粉尘将被分离，过滤层将被形成。必须保证合理处置含有 PCDD/PCDF 的滤后粉尘。传统操作温度在 135～200°C 之间。

通常情况下，表面附有 PCDD/PCDF 的焦炭的处置方式为（内）焚烧，这种方法可以去除大部分有机污染物。无机污染物以结块形式排放或在尾气的精细清洁过程中被分离。

通过采取流动注射的方法，过滤率可达 99%。PCDD/PCDF 的去除效率取决于所注射的吸附剂的质量、吸附剂 - 烟道气混合系统的有效性、颗粒过滤器的类型和系统操作。另一关键参

数是注射吸附剂的总流动速率。为最有效地应用此项技术，应使用集尘室，从而达到 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 样的高排放 Hübner et al. 2000; Hartenstein 2003

1.6.3 气体夹带炉

此项技术与吸附剂注射过程使用相同的吸附剂。但是，通常吸附剂与熟石灰或其他惰性物质如石灰石、生石灰、碳酸氢钠等混合使用。在用于烟道气精处理（一种传统烟道气净化系统）的气体夹带炉的上游环节，飞灰和酸性气体须被整体去除。新吸附剂供给、袋式除尘器、再循环系统和废吸附剂处理系统等是必需装置。常规运行温度范围为 110～150°C。这种方法也 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 高排放 Hartenstein 2003

1.6.4 树脂干式吸收

一种利用含有分散碳颗粒的塑料构造，结合对 PCDD/PCDF 的吸附和吸收的新式烟道气净化技术已经得到开发。在这种新型物质中，PCDD/PCDF 首先被聚合物基体吸附，然后扩散到碳颗粒表面并发生不可逆吸附。Adiox™ 材料最常用作气体净化系统中的塔填料。目前，一个湿式烟道气净化系统中安装有超过 30 条规模完整，气体流速在 5,000～100,000 Nm^3/h 之间的焚烧线路。去除效率取决于所安装的材料。该项技术可作为 PCDD/PCDF 清除系统主体，也可以被应用于湿式涤气器用来增加安全阈值或减少记忆效应。若 Adiox 材料被用于干式吸附器，单位安装量的去除效率将会更高(Andersson 2005)。

1.7 PCDD/PCDF的催化氧化

1.7.1 选择性催化反应

催化氧化过程一般用于减少氮的氧化物的排放，但也可用于去除 PCDD/PCDF。因此，为实现附件 C 中化学物质整体的低排放量，有效气体除尘（如，微粒物质排放量在 5 mg/m^3 以下）是必需的。但若仅需去除 PCDD/PCDF（如 DeDiox 工艺），则无需进行氨注射。在这种情况下的操作温度范围为 130～350°C 之间。

该处理过程的主要优点是操作简单，且除少量废催化剂外不产生废渣。因此，催化氧化不会带来废物处置问题。

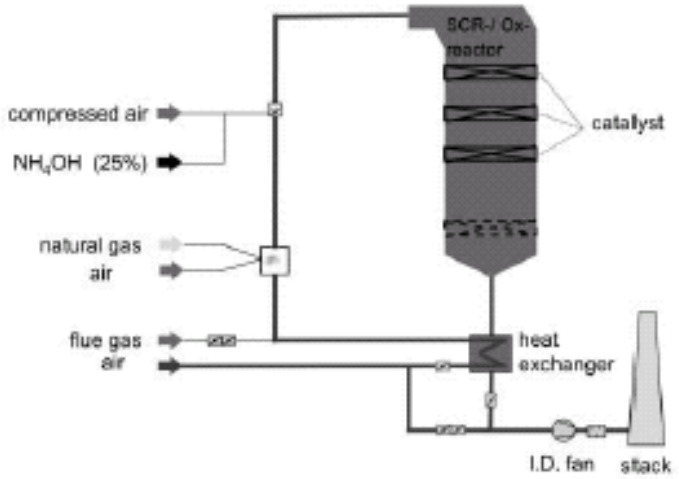
Cl_4DD 分解反应：$C_{12}H_4Cl_4O_2 + 11\ O_2 \rightarrow 12\ CO_2 + 4\ HCl$

一般来讲，设备在洁净气体环路中运行，例如，为避免催化剂中毒造成的催化剂快速损耗和失活作用，进行催化之前灰尘和重金属需被分离。

在催化氧化作用下，气体中仅 PCDD/PCDF 会被截留。而排放量可被减少到 95～99%。PCDD/PCDF 削减率取决于催化剂安装量、反应温度以及烟道气通过催化剂的空间速率。对 PCDD/PCDF 的检测显示其排放量低于 0.01 ng I-TEQ/Nm^3 (干燥条件, 11% O_2)。

在 PCDD/PCDF 和 NO_x 的共同去除的选择性催化氧化过程中，空气和氨的混合物被注射进烟道气流并经过催化剂网（图 6）。氨与 NO_x 反应生成水和氮气 (European Commission 2005; Hübner et al. 2000; Hartenstein 2003)。

图 6. 同时去除 NO_x 和 PCDD/PCDF 的高温选择性催化还原反应器



来源：Hartenstein 2003.

1.7.2 催化袋式过滤器

装有 PTFE 膜的催化袋式过滤器可以将洁净烟道气中的灰尘浓度浓缩至大约 1～2mg/Nm^3。目前已知该项技术被应用于固体废物焚烧、焚尸炉、金属工业和水泥厂。经催化剂浸渍或含有与催化剂粉末直接混合的纤维产品的过滤袋已被用于减少 PCDD/PCDF 排放。该种过滤袋在使用时一般不加入活性炭从而使 PCDD/PCDF 直接在催化剂表面被去除而不是被碳吸附，随后被作为固体废物排放。操作温度在 180～250°C 之间。

一个催化过滤系统包含微孔聚四氟乙烯（PTFE）纤维，其中催化剂微粒被加入到纤维结构中。在此过程中，PTFE 颗粒与催化剂混合并形成纤维。微孔 ePTFE 膜被层压形成 ePTFE/催化剂微孔纤维，从而作为过滤介质。随后该材料被织入过滤袋，过滤袋再装入袋滤室。德国和日本将此项技术应用于焚尸炉，并使排放量降至 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 以下(Xu et al. 2003)。

2. 对烟道气处理过程废渣的处置

为去除上述污染物而对烟道气进行的处理将产生大量废渣，这些废渣必须得到处置或在处置和可能的再利用之前得到附加处理。对这些废渣的合理处置和再利用方式取决于污染形式和程度以及废物组成（惰性组分）。烟道气处理产生的废渣可能是固体（如袋滤室或静电除尘器产生的废渣），废水或含有大量溶解及悬浊固体的浆液（如湿式静电除尘器或其他湿式涤气器产生的废渣）或废弃的吸附剂（如饱和树脂）。这些废渣除了惰性物质，还可能含有PCDD/PCDF，以及有毒金属如砷、铅、镉、汞等。[19] 这些废渣可以通过下面将提到的一种或多种方式进行处理。对烟道气处理产生的废渣的处理方式，目前已有应用的包括将其再利用于原过程、填埋、

[19] 基于 POPs 浓度的的废渣管理附加指导方针(包括 POPs 浓度很低时，按照 Stockholm Convention Article 6.1 (d) (ii))，可参考 Basel Convention Secretariat 2005.

稳定化和后续处置、玻璃固化、填入路程修建材料、在盐矿或煤矿中进行处置或稳定化处理、以及催化或热处理。

根据《控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》的附录 I，含有 PCDD 或 PCDF 的废物，包括飞灰，为危险废物。

2.1 烟道气处理产生的固体废渣的管理[20]

烟道气处理（或大气污染控制）产生的固体废渣的一个主要组成部分是飞灰。使用干式涤气器、旋风除尘器或纤维过滤器清除烟道气中的飞灰将会带来干燥微细的固体颗粒物，这些颗粒物根据其不同来源具有多种多样的特性和污染性。对多种燃烧源（包括城市固体废物和危险废物焚烧炉、冶钢电弧炉和水泥窑）采用的干式大气污染控制系统都可能产生此类细粒干燥微粒物质。这些干燥微粒废渣不同程度地含有金属（视原料而定），且对不同燃烧情况而言，其表面还可能吸附有 PCDD/PCDF 及其他多环芳烃。

这些干燥物质对环境的污染途径有很多，包括向地下水的渗透、扬沙、农田植物的吸收、人类或野生动物（也可能包括农场牲畜）的直接摄取。对此类物质的管理必须将以上可能的污染泄漏途径纳入考虑范围。根据这些干燥废渣中惰性成分的比重、金属和有机物的污染形式及程度的不同，可采取一系列管理措施，包括再利用以及处理处置。

2.1.1 废渣再利用

特定的再利用适用于干燥的固体废渣。

因为煤的飞灰的凝硬性能，它主要的再利用途径是道路或者建筑物建设，同时也可以被用在水泥和混凝土的生产。

飞灰绝不能被用作农业土壤改良或类似用途。飞灰如果被加入土壤可能导致灰尘及其他污染物的扩散。此过程如果被应用于农业生产，则会导致污染物质被植物吸收，从而进入食用植物的人体和动物体内。啄食和啃食动物可以直接吸收污染物，而人类食用这些动物或相关产品（如牛奶和鸡蛋）时将随即摄入污染物。

2.1.2 稳定化和固化

对烟道气控制系统产生的固体废渣的处理处置方式包括利用硅酸盐（Portland）水泥（或其他凝硬性材料）进行固化或稳定化，除仅使用该方法外，还可以采用添加剂或者各种热处理方法，随后进行适当的处置（由处理后的残渣的预期排放情况决定）。根据相关评估，一些污染性较小的废渣可能不需要在填埋处置前进行处理。

固化的主要目的是从废渣基体中生成具有利于减少污染排放的物理和化学特性的物质。例如，加入硅酸盐水泥一般可以降低废渣的液压传导性和孔隙率，同时增加耐久性、强度和体积。

[20] 第二段的这小段引自 European Commission 2005, chapter 2.7.3.

尽管有些有机粘合剂如沥青或者石蜡与聚乙烯也可以用来进行固化，但是固化方法一般常用的几种粘合剂大多为无机化合物，如水泥、石灰和其他凝硬性得材料如煤的飞灰、高炉底灰或水泥窑粉尘。当然，也可以使用粘合剂和各种享有专利权的或者非专利的添加剂的混合物。目前为止应用最广泛的固化工艺为水泥稳定化。

化学固化的主要理念是将重金属粘合成比它们最初出现在未经处理的废渣中时的状态更难溶解的形式。这些稳定化方法同时包括金属在新材料上的固化和金属吸附到矿物的过程。该过程包括残渣中重金属的增溶和随后在新材料上的固化或吸附。

多种固化方法都包括最初的清洗步骤，在这一步骤中大部分可溶性盐和部分金属在剩余金属发生化学粘合之前被萃取。这些方法的最后步骤是对固化产品进行脱水。

原则上讲，使用萃取和分离工艺的处理方法可以实现对废渣中特定成分的全部萃取。然而，该方法主要侧重于对重金属和酸存在情况下的盐类的萃取。

废弃物的稳定化和固化方法主要是为了控制金属污染物的排放，而对于 PCDD/PCDF 和多环芳烃则可能只能有一定程度的控制（尽管这些化合物疏水性很强所以一般来说不会很快发生渗漏或者呈现非常高的浓度）。诸如粘土或者活性炭这样的吸附剂能够与处理过的废弃物基体合成一体，因此添加吸附剂能够控制 PCDD/PCDF 和多环芳烃等有机物。实验室过滤试验或者其他方法应该被采用以评价这些处理方法的有效性。

2.2 对烟道气处理产生的废渣的热处理

对于尾气残余物的热处理可以分为三类：玻璃化、熔融和烧结。这些工艺的区别主要在于其产物的特点和性质上的差异：

- 玻璃化是通过将残余物用高温（一般为 1300～1500℃）处理，随后急速冷却（使用水或空气）得到一种类似玻璃形态的物质。冷却之后，熔融态的物质就形成了一种单相的产品，一般被称作“固化玻璃”。这种固化玻璃可以成为一种类似玻璃或者类似石头的产品，具体什么样主要取决于熔融的组分。有时候也会向残余物中添加一些添加剂以促使形成玻璃化的物质。
- 熔融工艺和玻璃化很相似，只是在冷却步骤时是通过控制使熔融物质尽量结晶化。因此这种工艺得到的是一个多相产品。操作温度和对于一些特殊金属相态可能的分离措施类似于玻璃化工艺。这种工艺也可以投加特殊的添加剂以促成熔融物质的结晶化。
- 烧结工艺包括对残余物的加热，使其中的颗粒物发生黏结以及残余物中的化学相发生重新配位。这种工艺得到的是一种高密度、低孔隙、高强度的产品。通常的操作温度在 900℃左右。当采用焚烧来处理城市固体废弃物时，在焚烧炉内就很可能发生某些程度的烧结作用。尤其是使用旋转窑炉的焚烧工艺中，尤其可以体现这一点。

无论具体是哪种工艺，对残余物使用热处理技术在大多数情况下都可以得到更均一、致密、且更不易浸出的产品。但是这种处理工艺的能耗非常高。

这些过程通常被用于固定金属和放射性污染物，并且能够明显地降低多种污染物渗出的可能性，而这些污染物很可能存在于烟道气处理后的固体废渣中。过滤测试可能会对评价这些处理方法的有效性非常有用。因为它们都是高温工艺，吸附在最初的干燥固体上的 PCDD/PCDF 或者其他多环芳烃会在部分处理工艺中被彻底破坏。尽管如此，作为高温工艺，必须对工艺本身排放的气体污染物进行监测，因为它本身也可能产生空气污染控制的残留问题，而这就需要用环境友好的方式进行管理。

2.3 对废干式吸附树脂的处理

在烟道气中的污染物质如 PCDD/PCDF 等排放到空气中之前，使用特定干式树脂进行去除也会出现诸如用过的树脂柱或者大块树脂材料这样的残留物。如果这些树脂是设计成可以通过热脱附或者其他方式进行再生的，那么再生过程本身就会产生残留物，或者空气污染，因而必须进行控制和管理。如果无效树脂在用过一次后（或者再生树脂不再有用时）需要进行填埋，那么对树脂上的污染物的浓度和种类的评价就能够帮助判断它们是可以不经处理直接填埋，还是需要在填埋前进行处理。对某些树脂来说，通过高温焚烧或者其他处理方法同时破坏树脂和吸附的污染物也是一种选择。

2.4 废水处理

许多工艺流程产生的废水都不能未经处理就排入露天环境。烟道气处理系统与化学加工的相似之处在于它们都可能需要废水处理环节。

多种湿式过程可能被用于清除烟道气中的污染物以防止其向大气扩散。过程中产生的废水也会因此而溶解或悬浮有一定的污染物质。

对于许多化学过程，特别是当金属成为主要关注对象时，处理这些废渣的第一步往往是固液分离。这一步通常可使用澄清池或澄清槽，而建造在土地上澄清池可能需要衬垫系统以防止污染物向地下水渗透。固体成分可以被进一步脱水干燥，然后以前文讨论过的针对固体物质的处理方式进行处理。水成分在达到可以排放回地下水或地表水区域的标准之前，可能需要对其中污染物作进一步的去除。处理方法包括加入化学试剂沉降金属盐，或使用吸附剂来去除有机物。而这些处理过程产生的废渣也需要合适的处理处置。

湿式工艺中的烟道气处理的废渣也可能含有有机成分，包括 PCDD/PCDF 或者其他多环芳烃。大型生物处理池能够降低这些可能存在于烟道气处理残留物中的污染物以及其他有机成分的浓度。

大部分废水难以再利用。然而，为去除硫，使用重质碳酸钙和熟石灰对烟道气进行的处理过程产生的废水可以再利用。在该处理过程中，废水中的固体废渣为完全氧化形态的高纯硫酸钙或石膏。这些石膏可被脱水并用于生产建筑用墙板，有时其造价比使用石膏矿低得多。

(v) 对决策者和技术人员的培训

在培训活动中，需要一定的技术支持来提高发展中国家（特别是某些落后国家）和经济转型期国家的国家能力。这得到了《斯德哥尔摩公约》的认可，见序言和第 12 小节，上面写到："缔约方认识到提供及时而适当的技术支持以响应发展中缔约方和处于经济转型期的缔约方的请求对于成功实施公约至关重要。"

在建设提高国家相关能力时，技术支持，特别是根据缔约方本身情况的需要，在环境原则、实践和工具方面进行的人员培训，可能有助于加深相关人员对相关操作、行动之程序的了解，作为缔约方国家实施方案一部分而被引入的最佳可行技术和最佳环境实践，也可以被更好地实施并维持。对该指南实施过程中涉及的公有和私有部门组织，在管理和技术两个层面上提供相关技术支持，特别是人员培训，是至关重要的。考虑到许多最佳可行技术本身，以及引进最佳环境实践需采取的相关措施的复杂性，在进行相关能力建设时，必须优先注意涉及到的健康安全问题以及生命周期管理，预防并减小相关风险。

(vi) 测试、监测及报告

1. 测试及监测

监测《斯德哥尔摩公约》附件 C 中化学物质的排放对实现公约目标而言是至关重要的。然而，一些发展中国家和处于经济转型期的国家不具备必要的经济实力、技术水平和实验设备，或在某些情况下，设备改良带来的经济利益不足以弥补进行监控的花费。因此，有必要建立并加强地区、亚地区及国家的相关技术和专家水平及实验设备。这种能力的加强也会促进在特定间隔内对存在源的监测工作。

作为最佳可行技术和最佳环境实践的一部分，对使用新设备或大力改进现有设备的提议，应包括针对在烟气中和在本指南给出的其他输出源中出现的附件C列出化学品，实现这些化学品达标排放而制定的评价计划。相应地，作为正在运行的一部分，这些设备应该通过在特定间隔进行监测以证明它们的成效水平可以得到连续保证[21, 22]。

1.1 对PCDD/PCDF和类二恶英PCB的采样分析

对PCDD/PCDF的采样分析已具有经认可的标准化的方法，但对于附件C中一切其他化学物质的采样分析方法尚不够成熟、系统（表 4）。必须开发并认证对PCB和HCB的采样和监测方

[21] 测定某个排放源的附件 C 所列的污染物浓度应该按照国家的或者国际的标准方法进行取样，分析和评价其一致性。

[22] 大多数情况下现有的目标值只针对 PCDD/PCDF。

法。烟道气体采样方法既包括采样周期为 4～8 小时的方法也包括拟连续性方法。目前针对PCDD/PCDF的管理体制法规大部分是基于毒性当量(TEQ)。[23]

对 PCDD/PCDF 排放的采样主要使用表 4 中的方法。

表4.对PCDD/PCDF和PCB的烟道排放采样分析方法

方法	分析对象	分析方法	参考
EN 1948	PCDD/PCDF	HRGC/HRMS	European Committee for Standardization
美国环保局方法 23	PCDD/PCDF	HRGC/HRMS	U.S. Environmental Protection Agency
VDI 方法 3499	PCDD/PCDF	HRGC/HRMS	Association of German Engineers (VDI)
加拿大方法 EPS 1/RM/2 和 EPS 1/RM/3	PCDD/PCDF, PCB	HRGC/HRMS	Environment Canada
日本工业标准 K 0311	PCDD/PCDF, 类二恶英 PCB	HRGC/HRMS	Japanese Industrial Standards Committee

PCDD/PCDF 分析使用高分辨质谱仪。在与取样和萃取对应的分析和回收峰浓度的每个阶段都必须进行质量控制。美国环保局的第 23 号方法特别指出所有的回收率必须在 70～130%之间。加拿大在其推荐方法 EPS 1/RM/2 中提供了更为详细的对一定浓度范围的二恶英及呋喃样品分析的质量保证指导。

欧洲标准 EN 1948 已被开发用于分离检测和量化固定污染源排放样品中浓度大约为 0.1 ng TEQ/Nm³的 PCDD/PCDF 和类二恶英 PCB。其中第一到第三部分细化了对 PCDD/PCDF 的采样、萃取和去除，以及定性定量分析（1996 年生效，修订版 2006 年生效）。第四部分细化了针对类二恶英 PCB 的相关操作标准（2006 年生效）。

在某市政固体废弃物焚烧炉中对 EN 1948 的有效性测试表明，17 种不同的 PCDD/PCDF 同系物的较低的检测限从 0.0001～0.0088 ng/Nm^3 不等(CEN 1996c; CEN 1996a, 1996b)。

2004 年 2 月 EN 1948-3(updating CEN 1996c)新草案的附录 B 中给出，完整程序的不确定度为 30～35%，外部可变性大约为 0.035 ± 0.05 ng I-TEQ/m^3。

考虑到各个同系物的毒性当量因素，所得的整体检测极限的变化范围在 0.001～0.004 ng I-TEQ/Nm^3 之间。可以合理推测 0.001 ng I-TEQ/m^3 以下的浓度应当被认为是低于检测极限的。

[23] 大多数情况下现在有目标值只针对 PCDD/PCDF。

Environment Canada 进行的一项研究对来自 36 台焚烧设备的 53 组 PCDD/PCDF 排放数据的采样分析进行了样品差异度的评估，评估出 PCDD/PCDF 排放的量化极限为 0.032ng I-TEQ/m^3，而该极限可能随样品体积、干扰物质及其他因素发生变化。

相关干扰可认为来自与 PCDD/PCDF 具有类似化学和物理特性的物质(CEN 1996c)。

1.2 检测限和检出限

检测限（LOD）是指在样品检测中能够可靠地将分析物浓度与背景浓度或空白浓度区分出来所需的最低分析物含量或浓度。

检出限（LOQ）则是指样品中的分析物能够在一个可接受的精度和准度水平下被定量检出所需要的分析物最低含量或浓度。如果必须指定一个较低的测定限以至于无法达到可接受的精度和准度水平，那么必须说明其检出限。使用这个方法时，必须使用含有大约 2 到 5 倍于估计的检测限浓度的分析物样品，并且进行最好是大于 20 次的独立测定。检出限是指在一个可接受的水平程度下的测得的浓度，这个水平程度用 RSD%（相对标准偏差）来表示。通常来说，检出限应该与刻度范围的最低标准浓度相一致。

就规定的限值而言或者在报告测定的浓度时，如何处理低于检出限（LOQ）的结果并没有一个统一的规则。通常法律和政策性条款只规定了报告结果的方式。对于报告而言，应该考虑如下的定义：

- 下限：　　没有可计量的峰以零计
- 上限：　　完整的检出限（LOQ）应该包含在结果的表述中

应当指定标准来定义下限和上限的浓度和报告值，因此检出限（LOQ）应该至少是规定限值或者影响水平或基线浓度的 1/5。

1.3 气体参比条件

表 5 列出了加拿大、欧盟、美国使用的参比条件的转化情况。

表5.参比条件转化情况

单位	国家/地区	温度 (°C)	气压 (atm)	气体状态
Nm^3 (Normal cubic meter)	欧盟	0	1	干燥；11% 氧气（对城市固体废物焚烧炉和废物共燃）;10% 氧气（对水泥厂）；对其它类型工厂无氧含量要求（对氧含量的报告依据其真实浓度，不作标准化）
Rm^3 (Reference cubic meter)	加拿大	25	1	干燥；11% 氧气（对焚烧炉，沿海纸浆和造纸厂锅炉），对烧结厂和炼钢电弧炉需调整氧含量

Sm^3 (or dscm) (Dry standard cubic meter)	美国	20	1	干燥；7% 氧气或 12%二氧化碳（对焚烧炉以及大部分燃烧源）

0.1 ng TEQ/Nm^3 (EU) = **0.131** ng TEQ/Sm^3 (U.S.) = **0.092** ng TEQ/Rm^3 (Canada)

1.4 生物检测法

四种生物检测法——三种报告基因生物检测（reporter gene bioassay）法和一种酶免疫检测法——已经被日本证实可用来检测废物焚烧炉排放的气体、灰尘和炉渣中的二恶英。这种方法成本较低，可以取代高分辨气相色谱/质谱仪，适用于测定承载量小于 2 吨/时的焚烧炉排放（针对新设备的排放标准：5 ng WHO-TEQ/Nm^3）以及所有焚烧炉的灰尘和炉渣排放（处理标准 3 ng WHO-TEQ/g ）。

表6.对烟囱排放和小型废物焚烧炉废渣排放的生物检测法

方法	分析原理	参考（研发商）
CALUX 检测	报告基因检测	Xenobiotic Detection Systems International
P450 人类报告基因系统	报告基因检测	Columbia Analytical Services
AhR 荧光素酶检测	报告基因检测	Sumitomo Chemical Co., Ltd

对合理监测的指导也是十分必要的。出于该方面考虑，联合国环境规划署(UNEP, 2004)已出台相关指导对各种测定方法的优先性作出规定，并减少环境影响评价测定方法的数量。欧盟委员会为监测的一般原则备有参考文件；一些企业和工业联盟已经接受了对其监测的要求。示范性法律法规也将有助于建立和实施对附件 C 种化学物质排放的监测。

2. 报告

对排放及其它相关信息的报告是《斯德哥尔摩公约》中第 9 条（信息交流）、第 10 条（公众信息、意识和教育）和第 11 条（研究、开发和监测）规定的缔约方责任的关键部分。缔约方寻求针对附件 C 中排放源的最佳环境实践时应参考这些章节中提及的措施，包括：

- 建立污染物排放和转移的登记机制以收集和传播关于附件 A、B 或 C（及其排放源）中所列化学物质的生产和排放的相关信息；
- 公众参与针对附件 C 中化学物质排放源的管理；
- 公众可获取附件 C 中排放源的监测数据（参考第 9 条第 5 段）；
- 公众可及时、定期地获取相关研究、开发和监测工作的结果（第 11 条第 2 段(e)）.

相关信息的完全公开化，可鼓励和促进公众参与。

参考文献

Andersson S. 2005. “PCDD/F Removal from Gases Using a Dry Adiox Absorber.” Organohalogen Compd. 67:2226–2229.

Association of German Engineers (VDI). 2003–2004. Emission measurement - Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) - Dilution method; Example of application of DIN EN 1948 for the concentration range 0,1 ng I-TEQ/m<(hoch)3> and supplement to DIN EN 194.

Basel Convention Secretariat. 2007. Updated General Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Wastes Consisting of, Containing or Contaminated with Persistent Organic Pollutants (POPs). Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

CEN (European Committee for Standardization). 1996a. “EN 1948-1: Sampling.” Part 1 of Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs. CEN, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996b. “EN 1948-2: Extraction and Clean-up.” Part 2 of Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs. CEN, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996c. “EN 1948-3: Identification and Quantification.” Part 3 of Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs. CEN, Brussels, Belgium.

Environment Canada, Standard Reference Methods for Source Testing: Measurement of Releases of Selected Semi-volatile Organic Compounds from Stationary Sources, Department of the Environment Report EPS 1/RM/2 1989

Environment Canada, A Method for the Analysis of Polychlorinated Dibenzo-Para-Dioxins (PCDD), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Samples from the Incineration of PCB Waste, Department of the Environment, Report EPS 1/RM/3, June 1989

European Commission. 2005. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. BAT Reference Document (BREF), Final Draft, July 2005. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.

Hartenstein H.U. 2003. “Dioxin and Furan Reduction Technologies for Combustion and Industrial Thermal Process Facilities.” In: The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part O: Persistent Organic Pollutants (ed. H. Fiedler). Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria. Vienna. www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M116.pdf

UNEP (2004): Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants, 1st edition, June 2004. http://www.chem.unep.ch/gmn/GuidanceGPM.pdf

Xu Z., Wedman E., Bucher R., Petzoldt O., Sasamoto T. and Wilkin M. 2003. “ Removal and Destruction of PCDD/F from Crematories by REMEDIA TM Catalytic Filter System.” Organohalogen Compd. 63:216–21

第四章 概述汇编第五、六章的源类别

导言

本章主要汇编了即将在第五、六章提到的源类别的概述，第五、六章介绍了与《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第 5 条和附件 C 相关的最佳可行技术指南草案和最佳环境实践的临时导则的相关内容。

后文即将提到的概述大致包含以下信息：

- 污染源的简单描述、用途和涉及到的工艺；
- 《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学品-PCDD/PCDF、PCB 和 HCB 的产生潜力；
- 可以用来减少附件 C 所列化学品排放的最佳可行技术（BAT）和最佳环境实践（BEP）；
- 有助于减排工作的初级和次级处理方法；
- 在保证可行性的前提下优于现有工艺和实践的替代方案；
- 最佳可行技术的执行标准。

第五章概述：附件C第二部分所列源类别

A. 废物焚烧炉

(I) 城市生活垃圾、危险废物以及污泥

概述

垃圾焚烧炉是《斯德哥尔摩公约》中指出的附件 C 中所列化学品的高排放源。

垃圾焚烧的主要目的包括：减容、能量回收、对危险废物进行破坏或减量、对剩余物进行消毒和再利用等。

当要兴建新的垃圾焚烧炉时，应优先考虑采取一些废物减量化的措施，比如资源回收、再利用、再循环、废物分离和使用垃圾产生量少的新式产品等。同时也要优先考虑可以减少持久性有机污染物排放的工艺。

环境友好的垃圾焚烧炉，其设计和运行要使用最佳可行技术（BAT）和最佳环境实践（BEP），以防止和减少公约附件 C 中化学品的产生和排放。

针对垃圾焚烧的最佳环境实践（BEP）包括合理的场外处理（例如废物的全局管理和对选址的环境影响的考虑等）和场内处理（例如废物检查、合理的废物处理、焚烧炉的操作和管理以及残余物处理等）。

针对垃圾焚烧的最佳可行技术（BAT）包括合理的选址、输入量控制、燃烧技术以及烟气、固体残余物和废水的处理等。

要想达到最佳的环境保护效果，协调垃圾焚烧的上游活动（例如废物管理技术）与下游活动（例如垃圾焚烧中固体残余物质的处理）是十分重要的。

对于按照最佳可行技术和最佳环境实践设计并运行的垃圾焚烧炉，产生的附件 C 中所列化学品主要以飞灰、底灰或滤渣形式排放到环境中去。因此对于以上形式废物的处理十分重要，例如可以进行预处理，或者在根据最佳可行技术专门设计并运行的垃圾填埋场进行填埋。

通过对初级和次级处理方法的结合，最佳可行技术可使 PCDD/PCDF 大气排放浓度低于 0.1 ngI-TEQ/Nm^3(11% O_2)。正常运行时，合理的垃圾焚烧厂设计还可以使排放浓度达到更低的水平。

在烟气净化系统污水的处理过程中使用最佳可行技术，可使 PCDD/PCDF 向大气的排放浓度低于 0.1 ngI-TEQ/l。

(II) 医疗垃圾

概述

医疗垃圾（传染性卫生保健废弃物、生物卫生保健废弃物、医疗刀具）要在专门的垃圾焚烧厂进行焚烧以减小其化学、生物和物理方面的危害，同时在无害化填埋前进行预处理可以实现垃圾减量的目标。

如果对医疗垃圾的焚烧没有采取最佳可行技术和最佳环境实践，就会有产生并排放高浓度 PCDD/PCDF 的潜在危险。考虑到设备建造、运行、维护和检测都会花费较高成本，对于小型医疗垃圾焚烧场来说，最佳可行技术的实施会比较困难。

焚烧的替代技术有杀菌（蒸汽、高压蒸汽和干热）、微波处理、碱性水解、生物处理和填埋。医疗垃圾管理最重要的一步是在源头对废弃物进行分离。由于 75～90%的医疗垃圾可作为城市生活垃圾，因此分选可以大大减少医疗垃圾的体积。包括垃圾减量和源分离的有效垃圾管理尤为重要。

对烟气净化系统产生的底灰和残留物的适当处理可以减少 PCDD/PCDF 向环境的排放。焚烧炉的最佳可行技术的使用也可以减少氯化氢和重金属（例如汞）的排放，同样可以有效减少填埋的残留物中污染物浓度。

只考虑焚烧，初级措施就足以确保对《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学品的减排。尽管如此，最佳可行技术还要求二次措施。

通过对初级和次级处理方法的结合，最佳可行技术可使 PCDD/PCDF 大气排放浓度低于 0.1 ngI-TEQ/Nm^3(11% O_2)。正常运行时，合理的垃圾焚烧厂设计还可以使排放浓度达到更低的水平。

在烟气净化系统污水的处理过程中使用最佳可行技术，可使 PCDD/PCDF 向大气排放浓度低于 0.1 ngI-TEQ/l

B. 燃烧危险废物的水泥窑

概述

水泥窑的主要任务是生产水泥熟料。用水泥窑焚烧废弃物旨在回收能源、替代化石和矿物燃料的使用。某些时候，也使用水泥窑处理危险废弃物。

水泥熟料的生产过程包括：碳酸钙（$CaCO_3$）在900℃下分解为氧化钙（CaO，石灰），接下来是在1450℃的回转窑中进行的煅烧。随后将熟料和石膏或其他添加剂一起研磨从而生成水泥。根据化学物理条件的不同，尤其是在高温反应步骤中条件的不同，可以将水泥生产工艺分为干法、湿法、半干法和半湿法。

水泥窑的燃烧过程可能会产生和释放《斯德哥尔摩公约》附件C所列的化学污染物。此外，在危险废弃物的存放地也可能释放化学污染物。

完善的水泥窑工艺条件设计和简单的初步处理方法可以在焚烧危险废物的过程中，减少附件 C 所列化学品的形成和排放，使 PCDD/PCDF 的排放浓度降低到 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（O_2 含量为 10%）以下，而达到这样的标准需要考虑清洁燃料、废物输入量、温度、炉灰清除等要素。如果需要，也可以使用二级处理方法进行进一步减排。

PCDD/PCDF 的排放数据是可获取的。

尽管有报道在水泥窑的烟尘和熟料中都检出了 PCDD/PCDF 的排放，但是目前仍在作进一步的调查。几乎没有检出 PCB 和 HCB 的排放。

在温度为 273K、压强在 101.3kPa，O_2 含量为 10%和干燥的条件下，使用最佳可行技术和最佳环境实践，可使 PCDD/PCDF 排放量减少到 0.1ngl-TEQ/Nm^3 以下。

C. 使用元素氯或可生成元素氯的化合物进行漂白的纸浆生产

概述

生产纸浆和纸制品的主要工序包括：原料的处理和准备、原料的储存（非木质原料的保存）、木材的去皮、破碎和农业残余物的清洁、筛分、制浆以及根据不同需要的漂白工艺，最后进行纸、纸板的加工。

在《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品中，只有 PCDD 和 PCDF 被明确指出会在使用元素氯的纸浆制造过程中生成。在 2,3,7,8 位含有氯元素的 17 种 PCDD/PCDF 同类物中，只有 2,3,7,8 - TCDD 和 2,3,7,8 - TCDF 两种物质被确定会在使用氯的化学漂白过程中生成。大多数的 2,3,7,8 - TCDD 和 2,3,7,8 - TCDF 是在漂白工序的 C 段，通过氯元素和 TCDD/TCDF 的前驱物发生反应产生的。在制浆的漂白工序中，不会形成 HCB 和 PCB 两种物质。

总的来说，可以采取以下措施来减少或消除木质和非木质漂白工艺中 2,3,7,8 - TCDD 和 2,3,7,8 - TCDF 的形成：通过使用氯氧化物（不含元素氯）或者其它完全不含氯的工艺代替氯元素漂白工艺；通过成倍地减少氯的使用或者增加二氧化氯的使用来减少元素氯的使用；使用无前驱物的添加剂和通过彻底冲洗来尽量减少二恶英和呋喃这类前驱物进入漂白工序；最大程度地去除杂质；以及减少使用含多氯代酚的纸浆。

D. 冶金工业中的热过程

(I) 铜材的再生生产

概述

铜材的再生生产中所使用的原料包括废铜屑、矿泥、废弃的电脑配件、电子元件和精炼厂的废渣。冶炼的过程包括进料预处理、熔融、合金和浇铸。如果过程中由金属催化剂（例如：铜）；进料中含有类似油、塑料或者绝缘皮之类的有机物；燃料不完全燃烧；冶炼温度在 250~500℃区间内，则该冶炼过程有可能产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学污染物。

最佳可行技术包括原料的预筛选、清洁、维持冶炼温度在 850℃以上、使用冶炼后快速冷却系统、活性碳吸附和纤维滤袋除尘系统。

使用了最佳可行技术和最佳环境实践的铜材再生生产过程中 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.5 ng I-TEQ/Nm^3。

(II) 钢铁工业中的烧结厂

概述

烧结厂通常属于钢铁厂的一个部门，它是钢铁生产中的预处理阶段。在这个过程中，铁矿中的细颗粒，还有一些含铁的氧化废物（集尘、氧化铁皮）被烧结成团。烧结过程对铁矿石细颗粒、焊剂、焦炭或煤进行加热产生半熔融态的物质，凝固形成多孔烧结物，生成的这些物质要符合大小和强度上的要求，以便随后进入高炉。

在烧结过程中，附件 C 化学药品似乎是通过再合成反应生成的。在烧结厂的尾气中可以检出大量的 PCDF。PCDD/PCDF 的形成机理可能是在点火后从烧结带的上部开始的，随后二恶英/呋喃和其它化合物在接近烧穿点附近的烧结物层下面开始冷却浓缩。

预防和减少烧结过程中 PCDD/PCDF 形成的初步方法包括：烧结厂稳定持续的运行、参数的连续检测、尾气的再循环、减少使用含持久性有机污染物污染或导致其形成的原料、以及对原料进行预处理。

控制和减少烧结过程中 PCDD/PCDF 排放的次级方法包括：吸收/吸附（例如：活性碳吸附）、尿素法抑制合成、高效除尘、尾气湿法吸收并对尾气吸收液和下水污泥进行合理处置与填埋。

使用了最佳可行技术和最佳环境实践的烧结厂 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.2 ng I-TEQ/Nm^3。

(III) 铝材的再生生产

概述

铝的再生生产是指利用回收的铝产品重新熔炼生产铝的过程，它主要包括：预处理、熔炼和精炼三个步骤。

在生产过程中需要用到燃料、助熔剂和一些合金，还需要添加氯气、氯化铝或者氯代有机物来去除其中的镁元素来提高金属的纯度。如果炼制的原料中含有有机物和含氯化合物、进行不完全燃烧、且温度可以满足 250℃到 500℃的范围，该过程就可能会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品污染。

最佳可行技术包括使用高温高级燃烧炉，无氯和无油进料（如果采用替代方法），使用冶炼后快速冷却系统、活性碳吸附和纤维滤袋除尘系统，同时在从熔融物中去除镁的过程中避免使用六氯乙烷等。

使用了最佳可行技术和最佳环境实践的铝材二次加工过程中 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.5 ng I-TEQ/Nm^3。

(IV) 锌的再生生产

概述

锌的再生生产是指利用铜合金和电弧钢生产过程中的尾尘，以及碎钢板和电镀过程中残余的锌进行熔炼再生产的步骤。

生产过程包括进料筛分、预处理、粉碎、热汗熔炉加热至 364℃、熔炼炉、精炼、蒸馏和合金等工序。如果炼制的原料（包括油和塑料）中含有有机物、含氯化合物，不完全燃烧，并且温度可以满足 250℃到 500℃的范围，该过程则可能会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品污染。

最佳可行技术包括：原料清洁、维持运行温度在 850℃以上、尾气和烟气收集、熔炼后的快速降温、使用活性碳吸附和纤维滤袋除尘系统。

使用了最佳可行技术和最佳环境实践的锌的二次熔炼过程中 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.5 ng I-TEQ/Nm^3。

第六章摘要：附件C第三部分所列源类别

A. 废物的露天焚烧，包括在填埋场的焚烧

概述

废物的露天焚烧是一个破坏环境的过程，这个过程会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中列出的化学物质以及大量其他由不完全燃烧而生成的污染物。与附件 C 第五部分 A 节的(f)小段相一致，最好是减少通过这种方法处理的废弃物的量，以达到总量减少的目的。

其他具有改进效果的技术，根据所燃烧的物质不同包括：减少不可燃组分，例如玻璃、碎金属块、湿垃圾以及其他一些燃烧值低的物质；避免焚烧氯含量较高的废弃物，无论是无机氯（氯盐）还是有机氯（PVC）；即使含量很小，也要避免含有铜、铁、铬、铝等催化金属。燃烧物质应该干燥、均一、或混合均匀，并且密度较低，如未经压缩的废弃物。

关于燃烧过程，其目标应当包括：提供足够的空气；维持稳定燃烧或者说是稳定质量损失；尽量减小或消除不完全燃烧；燃烧应控制在小型、充分混合、通风良好的炉中进行，而不是通风条件差的堆状物或容器中。

B. 附件C第二部分中未提及的金属冶炼热过程

(I) 铅的再生生产

概述

铅的再生熔融涉及到铅以及铅合金的产生，原料主要来自与机动车电池的残片，还有其他来源（管道、焊料、金属渣滓、铅制罩子）。生产过程包括碎片预处理、熔融和精练。如果不完全燃烧；进料中的塑料和残油等物质；以及温度在 250～500°C 之间，则有可能导致《斯德哥尔摩公约》附件 C 列出的化学物质的产生。

最佳可行技术包括使用无塑料和无油的材料，高于 850°C 的炉温，有效的气体收集，熔炼后的快速降温、使用活性碳吸附和纤维滤袋除尘系统。

使用了最佳可行技术和最佳环境实践的铅的再生熔炼过程中 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

(II) 铝的初级生产

概述

原铝是直接以铝矿石、铝矾土为原料加工而成的。铝矾土通过拜耳法被精炼为氧化铝，随后氧化铝通过霍尔 - 埃鲁法被电解生成金属铝（使用自焙阳极-索德博格阳极或预焙阳极技术）。

铝的初级生产过程并不是《斯德哥尔摩公约》附件 C 中化学品的主要来源。然而，PCDD 和 PCDF 污染可能是通过电解融解过程中的石墨电极产生的。

从铝的初级生产过程中减少附件 C 中的化学品的产生和释放的可行技术包括：改进电极生产和控制，使用先进熔融工艺。使用了最佳可行技术和最佳环境实践的铝的初级熔炼过程中 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

(III) 镁的冶炼

概述

镁主要由熔盐电极电解氯化镁或在含铁催化剂（或铝催化剂）存在的高温条件下对氧化镁进行还原得到，同时也可以从镁的再生回收中得到（例如，从石棉的残渣中获得）。

如果生产镁的过程中有多余的氯或氯化物；在高温的情况下有碳电极，则会导致《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品的产生并向大气和水体中排放。

替代技术包括通过使用非石墨电极消除碳源，使用活性炭等。然而，最佳可行技术的预期成效仍要取决于所用的过程类型以及水气的排放控制。

(IV) 钢材的再生生产

概述

再生钢材是直接用电弧炉融解含铁碎料产生的。电弧炉融解和炼制废铁原料，在相互独立的部分产生碳素钢、合金钢和不锈钢。含铁进料包括废料，如切割的汽车、金属车削残片或还原铁。这些废料也可以被铸造、钢铁的初级生产部分所利用。

《斯德哥尔摩公约》附件 C 中列出的化学品，比如 PCDD 和 PCDF，在电弧炉生产钢铁的过程中是最容易产生的。其通过非氯化的有机物质比如聚苯乙烯、煤炭、颗粒碳等在氯供体的存在下从头合成而产生。这些物质许多是以微量浓度存在于钢铁废料或者是原材料中的（如在加入的碳原材料中）。

初级的处理措施包括提供足够的尾气处理以及合适的尾气调节以防止从头合成 PCDD/PCDF 条件的出现。这包括后续燃烧的后燃器，随之尾气的快速淬火等。二次处理包括添加吸附剂（例如活性炭）以及纤维滤膜的高效除尘。

使用了最佳可行技术和最佳环境实践的钢的再生熔炼过程中 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

(v) 贱金属的初级熔炼

概述

初级贱金属的冶炼主要涉及镍、铅、铜、锌和钴的提取和精炼。一般说来，初级贱金属冶炼工艺包括有矿石的浓缩。在加入二次材料（比如回收物质）后，大多数初级冶炼工艺具有初级浓缩的技术能力。

生产技术包括高温冶金技术和湿法冶金技术。《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列出的化学品主要是由高温的冶金工艺过程产生；因此对于贱金属冶炼来说，湿法冶金技术在本节中不做最佳可行技术的讨论。

从不同的 PCDD 和 PCDF 排放源部门（比如焚烧炉、钢铁电弧炉、铁烧结厂）获得的信息显示，技术与工艺过程以及相应的尾气条件控制可以影响 PCDD/PCDF 的产生和最终排放。在修建新的贱金属冶炼工厂或使用新的冶炼方法时，应首先考虑湿法冶金技术，当技术和经济条件允许，可以作为高温冶金技术的替代方法。

初级处理技术包括使用湿法冶金技术、进料及碎片质量控制以减少导致 PCDD/PCDF 产生的污染物、还有使用闪速熔炼法。已有的二级处理包括高效的尾气清洁、SO_2 向硫酸的转换、烟气收集和高效除尘等。

使用了最佳可行技术的贱金属的初级熔炼过程中 PCDD/PCDF 的预期排放水平是< 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

C. 居民燃烧源

概述

这部分讨论了木材、煤炭、气体以及其他在居室内的加热和烹饪所用有机物的燃烧。燃烧发生在手烧锅炉、壁炉或者一些更大的中央加热系统、自动燃烧装置中。研究表明《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学品很大程度上是由于居民燃烧源排放的。化学品的排放量主要取决于使用的燃料以及其燃烧效率。而燃烧效率的高低取决于燃烧室的温度、气体混合程度、停留时间、供氧量以及燃料的自身性质等因素。由于其数量相对较大，居民燃烧源的器具对附件 C 中的化学品排放贡献显著。

在烹饪和加热时，使用高效清洁的燃料对于减少附件 C 中化学品的生成和排放非常重要。针对居室内燃烧，减少附件 C 所列化学品的策略包括：对燃料、燃烧器具的合理使用以及居室内不当燃烧对人体造成的危害进行广泛的宣传教育，增加居民相关意识。在工业设

施使用的减排技术不一定适用于的居民加热、烹饪的小型器具。但是，只要合理的炉灶设计加上正确的操作，都可以有效地减少附件 C 化学品的排放，同时改善室内空气质量。

最佳可行技术包括使用安装有减排烟道的炉子、使用干燥合适的木材。对于没有相应燃料和燃烧器具的国家和地区，针对居民燃烧源的最佳可行技术和最佳环境实践则需要把生活废物与燃料进行分离以免使废物进入炉灶。所有国家都应避免使用加工过的木材、浸过海水的木头或塑料作为点火材料或燃料。

全世界范围内，木材都是烹饪和加热广泛使用的材料。对居民燃烧源造成的附件 C 污染物排放的任何控制手段都必须考虑到当地的社会、经济、文化等因素。澳大利亚和新西兰的案例充分说明了这一点的重要性。

D. 使用化石燃料的电力和工业锅炉

概述

电力和工业上的锅炉通过燃烧燃料加热水或产生水蒸气，用于发电或工业过程。在燃烧化石燃料的锅炉中，其排放的《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列出的化学品的体积浓度一般都较低。然而考虑到发电、加热和蒸汽产生工业的广泛分布，对燃料大量需求，因此锅炉由于大量的化石燃料燃烧而产生的污染物排放量相当巨大。

减少附件 C 中所列出的化学品的排放措施包括：给予合适的燃烧条件和足够的燃烧时间，以保证燃料的充分燃烧；确保所使用的燃料不含 PCB、HCB 或者氯这些物质，并保证其他可催化 PCDD 和 PCDF 生成的物质含量较低；使用合适的空气净化装置减少尾气中所含的污染物；合适的处理处置、储存方法以及清灰装置的使用也可以减少这类物质的排放。

使用了最佳可行技术后，PCDD/PCDF 的预期排放水平会显著低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

E 使用木柴和其他生物质燃料的燃烧装置

概述

以生物质燃料和木材为燃料的燃烧装置的主要目的是能量的转化。大型的燃烧装置主要使用流化床燃烧和大型锅炉。小型工厂的工艺主要有下加热式炉和旋风吊炉。在纸浆和造纸工业中的回收锅炉则采用特殊的燃烧条件。技术选择和燃料特性与可提供的热量有关。

木材及其他生物质的燃烧能够产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学物质，特别是在燃料被污染的情况下。使用了最佳可行技术的生物质燃烧装置，特别是木材燃烧装置的 PCDD/PCDF 的排放水平可低于 0.1 ng TEQ/Nm^3。在这些一次措施中，燃料质量的控制是关键（包括去除加工木材）。对于未被污染的生物质的控制措施是使用优化的燃烧和除尘技术。稻草的燃烧会增加表面的污垢，这就需要使用不受炉渣和烟灰影响的燃烧技术。

应避免使用例如木材废物这样的已被污染的生物质。生物质燃烧产生的飞灰（尤其是细小的碎片），由于其重金属含量较高，需要被填埋。在很多国家（包括欧盟），加工过的木材由于含有氯化物和重金属，都被视为废物，而且按照废物焚烧规则和章程进行处理。

使用最佳可行技术和最佳环境实践的其他环境方面的收益还包括节约能源和避免由于化石燃料燃烧而产生的二氧化碳的排放（在有替代物的条件下）。

F. 排放附件C所列化学品的化工生产

概述

这一部分主要关注理论上可能产生的持久性有机物（特别是《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学品）的工业化学品制造过程。这些制造过程大都具有相同的步骤，包括有机或无机原料的氯化、产品的纯化、产物的分离（通常通过蒸馏实现）、高分子副产品的破坏和氯化氢的回收。对于可能包含持久性有机污染物的氯化有机副产物的分离与破坏是实现最佳

可行技术的关键所在。对一些产品，现代化的生产过程可以减少持久性有机污染物的形成。对于工业生产的最佳可行技术的效用已经制定了一系列标准。

G. 焚尸炉

概述

长久以来，火葬作为一种重要的处理尸体的方法，已被广大具有不同宗教和文化的国家地区所接受。在很多情况下，火葬在宗教上代表了一个人的圆满，被视为特定国家或文化的一种葬礼仪式；在另外一些国家这不过是除埋葬外的另一种处理尸体的方法。我们的指导并不是要重新定义这些现实活动或者是贬低它对人们的重大意义。相反，对于这些使用焚尸炉的缔约国，《斯德哥尔摩公约》只不过是帮助他们来寻找降低或者消除焚尸过程中附件 C 化学品产生和排放的方法。

PCDD、PCDF、HCB 和 PCB 的形成可能是由于尸体和伴随尸体燃烧的一些塑料中含有氯化物、污染物前驱物和氯元素等。削减附件 C 中污染物的产生和排放的方法包括避免氯化物的存在，焚尸炉设计燃烧温度不低于 850°C，燃烧气体要有 2 秒钟的停留时间并且有充足的空气来确保燃烧的进行。大型焚尸炉必须装备有空气污染控制设备来最小化二氧化硫、氯化氢、一氧化碳、挥发性有机物、颗粒物和持久性有机污染物的排放。使用了最佳可行技术后，PCDD/PCDF 的预期排放水平低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

H. 机动车辆、尤其是使用含铅汽油的机动车辆

概述

机动车使用的主要燃料是汽油和柴油。液化石油气、植物油等生物燃料，以及酒精-油混合物也开始变得日益重要。

人们发现使用汽油和柴油的机动车会排放出 PCDD 和 PCDF。机动车排放出的高浓度污染物源于燃料中的含氯和含溴的清洁剂。

如果要替换含铅汽油，则可以考虑以下燃料：无铅汽油（最好装有催化剂）；柴油（最好装有氧化催化剂和颗粒物过滤器）；液化石油气；压缩天然气；丙烷/丁烷；生物燃料；和酒精-油混合燃料。

最佳可行技术包括：禁止使用含卤素清洁剂；安装氧化催化剂或者颗粒物过滤器。

关于生物燃料、酒精-油混合燃料和液化石油气并没有测量数据，二冲程发动机也没有相关数据。

I. 屠宰后动物遗骸处理

概述

在动物遗骸焚烧过程中，PCDD、PCDF、PCB 和 HCB 的形成和排放来源于动物遗骸或伴随燃烧的塑料中含有的氯化物、污染物前驱物和氯元素。可采取一些措施来降低持久性有机污染物的形成和排放，包括：避免和其他废弃物共同燃烧；焚烧炉的最低焚烧温度为 850°C；燃烧气体要有 2 秒钟的停留时间并且有充足的空气来确保燃烧的进行。大型焚尸炉（大于 50kg/h）必须装备有空气污染控制设备来最小化二氧化硫、氯化氢、一氧化碳、挥发性有机物、颗粒物和持久性有机污染物的排放。使用了最佳可行技术后，PCDD/PCDF 的预期排放水平低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

虽然其他的处理手段，例如埋葬、填埋和堆肥并没有明显地排放附件 C 中的污染物，但是它们存在公共卫生、人们的厌恶和动物卫生等问题。碱性水解消化也是一种很有发展前景的处理动物尸体的办法。

J. 纺织品和皮革染色（使用氯醌）与修整（碱萃取）

概述

纺织品和皮革制品中都发现含有 PCDD 或 PCDF。纺织品和皮革工业中 PCDD/PCDF 的污染有以下原因：使用含氯化合物，特别是使用的五氯苯酚和二氯硝基苯等化学品以保护原料（例如棉花、羊毛和其他纤维、皮革）；使用含二氧(杂)芑的染料（例如二嗪和酞菁染料）。在最后的修整阶段和生产线产生的污泥的焚烧中则会产生少量的 PCDD/PCDF。

应该采取措施来替代上述染料色素的使用。

五氯苯酚和二氯硝基苯的替代物包括：2-苯并噻唑 (TCMTB)；o-苯基苯酚 (oPP)；4-氯-3-甲基苯酚(CMK)；2-n-辛基 l-4-噻唑啉-3-one (OIT)。

针对最佳可行技术，避免纺织品和皮革制造中 PCDD/PCDF 污染的最有效方法就是不使用这些二氧(杂)芑的染料，如果不得已使用的话，也应尽量选择浓度较低的（例如蒸馏过或纯化过的化学药品）。甚至要避免出现纺织品、装潢用品、皮革产品和地毯的燃烧，以预防 PCDD/PCDF 的生成。

该类工业污水处理和浮选产生的污泥，在进行燃烧时，为了减少和避免 PCDD/PCDF 的形成和排放，必须使用第 VI.D 章节中写到最佳可行技术。同时也应考虑使用其他环境友好技术。

K. 处理报废车辆的破碎作业工厂

概述

报废车辆的破碎作业也会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的污染物，所以也被作为污染源列于《斯德哥尔摩公约》附件 C 中。破碎机是内部装有砧头或破碎条和合金钢板的大型机器。电机驱动转子，由此带动直进式合金钢锤。在破碎机下面装有振动盘，以收

集炉中排出的破碎残片。严格而言，该过程会产生两种固态：一种是相对比较清洁，含有大量细小钢铁碎末（粒径 50mm）；另一种是含有非铁金属和其他材料混合呈绒毛状的细微粉尘。

有关破碎厂排放的相关数据很少。但相关研究表明 PCDD/PCDF 的排放量已经超过 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。目前还没足够的证据证明车辆的破碎和家庭电器的使用与 PCDD、PCDF 和 PCB 的产生有直接关系。目前的数据显示汽车破碎工厂的 PCDD/PCDF 和 PCB 的排放多与工业产品有关，与报废机动车中含有的油品、绝缘液体、汽车材料和其他用品等有关。

在任何情况下，避免破碎场的火灾事故（这可能会形成附件 C 中的污染物）都非常重要，需要采取相关措施。破碎厂含有可燃的塑料和纤维灰尘等物质，这就需要对破碎厂进行合理的管理，以免火灾发生。在废旧车辆破碎厂通常安装有微尘抑制系统（例如湿法破碎）和微尘收集系统（例如旋风吸尘、洗除器等）。安装这样的系统可以达到减排的效果。为了更好地控制粉尘，干燥后的残余物应该合理储存以尽量减少扩散。其他在燃烧时可能产生 PCDD/PCDF 的二恶英前驱物来源包括：含 PCB 的电容器、含有 PCB 或氯苯的废油和纺织品、以及含溴代阻燃剂的聚合物（可形成溴代的 PBDD 和 PBDF）等。

L. 铜质电缆的低温焖烧

概述

铜的回收通常是通过将电线和电缆的塑料外皮燃烧掉来完成。在 250～500°C 下低温焖烧，塑料外皮和少量油渍在铜的催化作用下会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中的污染物。

最佳可行技术包括：电缆切割；电缆抽芯和大于 850°C 高温焚烧。应该考虑对使用最佳可行技术的铜回收工厂给与经济上的补偿。

无法使用与最佳可行技术相关的成效水平 ,因为铜制电缆线采用低温焖烧根本不符合最佳可行技术和最佳环境实践。

M. 废油提炼厂

概述

废油提炼也是一种会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中污染物的潜在源。

废油（或者说用过的油）包括任何形式的石油精炼油、人工合成油、植物和动物油。废油主要可由两种途径获得：工业废油和植物或者动物油。工业废油主要包括：工业用油（例如液压油，润滑油，切割油）；仓库和车间用油；以及变压器用油。

废油通常都含有 PCDD、PCDF 和 PCB 等污染物。目前还没有数据表明 PCDD、PCDF 或者 PCB 是在废油提炼过程中新产生的。目前的数据表明，排放的 PCDD/PCDF 和 PCB 都是来自于油品在合成或者回收时所形成的污染物。这种意义上说，废油提炼只是附件 C 中污染物的分配转移途径而非形成途径。

根据可获得的信息得出废油管理措施有：再生利用、热解、焚烧或作为燃料。同时需要指出，在很多国家也存在倾倒和露天燃烧的情况。

关于废油焚烧处置和作燃料使用的信息可查询指南相关章节（第五章 A，废物焚烧炉；第五章 B，燃烧危险废物的水泥窑；第六章 A，废物的露天焚烧，包括填埋场燃烧；第六章 C，居民燃烧源；第六章 D，使用化石燃料的电力和工业锅炉）。

第五章

来源类别导则/指南

附件 C 第二部分来源类别

第二部分 来源类别(a):
废物焚烧炉

目 录

表目录.....iv
图目录.....iv
V.A 废物焚烧炉.....1
(i) 城市固体废物、危险废物及污泥.....1
1 简介.....1
2 工艺介绍.....2
2.1 城市固体废物焚烧.....3
2.1.1 城市固体废物焚烧炉的操作条件.....3
2.1.2 城市固体废物运送、贮存和前处理.....4
2.1.3 城市固体废物焚烧炉的设计.....4
2.2 危险废物焚烧.....4
2.2.1 危险废物焚烧炉的设计和运行.....5
2.2.2 危险废物运送、贮存和前处理.....6
2.3 污水处理厂污泥焚烧.....6
2.3.1 污泥焚烧炉设计与运行.....7
2.3.2 污泥前处理.....8
3 附件C中化学品的产生源.....8
4 城市固体废物、危险废物和污水污泥焚烧的替代工艺.....10
5 废物焚烧的最佳环境实践.....11
5.1 废物管理实践.....11
5.1.1 废物最小化.....11
5.1.2 源头分类和回收.....12
5.1.3 废物检查和特征.....12
5.1.4 在焚烧炉处除去不燃物.....12
5.1.5 适当的操作、存储和预处理.....12
5.1.6 缩短存储时间.....13
5.1.7 对进料设备建立质量要求.....13
5.1.8 废物装填.....13
5.2 焚烧炉运行和管理实践.....14
5.2.1 保证良好的燃烧状况.....14
5.2.2 避免冷启动、故障和停工.....14
5.2.3 设备常规检查和维护.....14

5.2.4 监测.....14
5.2.5 残渣的处理.....14
5.2.6 操作员培训.....15
5.2.7 提高公众意识.....15
6 焚烧的最佳可行技术.....15
6.1 选址.....16
6.2 废物输入和控制的最佳可行技术.....16
6.3 燃烧的最佳可行技术.....16
6.3.1 一般燃烧技术.....17
6.3.2 城市固体废物焚烧技术.....17
6.3.3 危险废物焚烧技术.....17
6.3.4 污水厂污泥的焚烧技术.....18
6.4 尾气处理的最佳可行技术.....18
6.4.1 除尘（颗粒物）技术.....18
6.4.2 酸性气体去除技术.....19
6.4.3 尾气精处理技术.....19
6.4.4 氮氧化物(NOx)催化去除技术.....19
6.5 焚烧残渣管理技术.....20
6.5.1 底灰和炉灰处理技术.....20
6.5.2 尾气处理残渣管理技术.....20
6.6 流出液的最佳可行技术.....21
6.7 最佳可行技术/最佳环境实践对其他污染物的影响.....21
6.8 新建的和经过重大改进的焚烧炉.....21
6.8.1 新的城市固体废物焚烧炉选址中的其他考虑因素.....21
6.8.2 新建危险废物焚烧炉选址中的其他考虑因素.....22
6.8.3 新建污泥焚烧炉选址中的其他考虑因素.....22
6.9 现有焚烧炉的改造.....22
7 最佳可行技术下的成效水平.....22
参考文献.....23
(ii) 医疗废物.....24
1 简介.....24
2 卫生保健废物范畴.....24
2.1 传染性卫生保健废物.....25

2.2 生物卫生保健废物.....25
2.3 刀具.....25
3 新源和现有源的替代技术.....25
3.1 新源.....25
3.2 现有源.....26
3.3 替代技术.....26
3.3.1 蒸汽灭菌.....27
3.3.2 高级蒸汽杀菌系统.....27
3.3.3 微波处理.....28
3.3.4 干热杀菌.....28
3.3.5 碱性水解.....28
3.3.6 生物处理.....28
3.3.7 特定废物填埋场.....28
4 关于卫生保健废物管理的最佳环境实践.....29
4.1 源头削减.....30
4.2 分类.....31
4.3 资源回收再生.....31
4.4 人员培训.....31
4.5 在废弃物产生地的收集.....31
4.6 运输到中转站.....31
5 卫生保健废物焚烧的应用技术.....32
5.1 工艺简介.....32
5.2 热处理技术.....33
5.2.1 热解炉.....33
5.2.2 回转窑.....34
5.2.3 炉排焚烧炉.....34
5.2.4 流化床焚烧炉.....34
5.2.5 标准模块焚烧炉.....35
5.3 烟气净化.....35
5.4 飞灰和底灰处理，废水处理.....35
6 最佳可行技术和最佳环境实践总结.....35
7 最佳可行技术的成效水平.....39
参考文献.....39

其它资料来源.....40

表目录

V.A (i)部分

表 1 城市固体废物焚烧炉废物和固体残渣.....9
表 2 现代处理设施产生的灰中有机物含量.....9
表 3 城市固体废物焚烧炉向不同介质的 PCDD/PCDF 排放估算.....10
表 4 监测技术举例.....12
表 5 隔离技术举例.....13

V.A (ii)部分

表 1 一般指南.....36
表 2 卫生保健废物焚烧 - 代表最佳可行性技术的燃烧工艺.....36
表 3 卫生保健废物焚烧 - 一般方法.....36
表 4 卫生保健废物焚烧：组织形式.....37
表 5 一级措施及优化方法以减少 PCDD/PCDF 排放.....37
表 6 二级措施.....38

图目录

V.A (i)部分

图 1 焚烧炉简单流程图.....3
图 2 典型城市固体废物焚烧炉.....4
图 3 回转窑焚烧系统示意图.....6
图 4 多膛污泥焚烧炉实例.....7

V.A (ii)部分

图 1 卫生保健废物分类和处理措施.....29
图 2 焚烧炉的简单流程图.....33

V.A 废物焚烧炉

(i) 城市固体废物、危险废物及污泥

概述

废物焚烧炉是《斯德哥尔摩公约》确定的对附件 C 中的化学品具有高产生和排放量的污染源。

废物焚烧的目的包括减容、回收能量、破坏或减少危险成分、消毒和回收部分残余物。

兴建新的废物焚烧炉时，应优先考虑废物减量措施，如资源回收利用、循环使用、废物分离和减量新方法。同时也应优先考虑减少 POPs 产生和排放的工艺。

废物焚烧炉的环境友好设计和运行需要应用最佳可行技术和最佳环境实践（BAT/BEP）（二者有所重叠）来抑制或减少附件 C 中化学品的产生和排放。

废物焚烧的最佳环境实践包括合理的外围流程（如总体的废物管理、选址时考虑环境因素）和现场流程（如废物审查、合适的废物处置、焚烧操作、管理实践和残余物处理）。

废物焚烧的最佳可行技术包括合理的选址、废物入场控制、焚烧工艺、尾气、固体残余物和污水处理。

为了最好地实现环境保护，需要协调与统筹废物焚烧过程与上游活动（如废物管理技术）和下游活动（如焚烧场固体残余物的处置）的关系。

根据最佳可行技术和最佳环境实践原则设计并运行的城市固体废物焚烧炉，对附件 C 中污染物的排放主要来自于飞灰、炉渣和污水处理产生的滤饼。因此，为这些废物类型提供一个安全的汇是极其重要的。例如，可以对它们进行前处理并可以将它们运至根据最佳可行技术设计和运行的填埋场进行最终处置。

当合理地将一级和二级措施结合时，采用最佳可行技术将使得排入大气中的 PCDD/PCDF 不超过 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（11% O_2）。而且，设计完好的废物焚烧厂进入正常运行后排放水平甚至更低。

采用了最佳可行技术的处理烟气洗涤废水的污水厂，其出水中的 PCDD/PCDF 浓度将低于 0.1 ng I-TEQ/l。

1 简介

废物焚烧炉是《斯德哥尔摩公约》确定的附件 C 中所列化学品的高产生和排放源。同时，废物的共焚烧也是附件 C 中所列化学品的一种排放源。

本节仅讨论专门的废物焚烧，而不包括废物的热处理过程，例如废物在水泥窑和大型废物焚烧厂进行的共焚烧过程，这些将在其他相关的章节中进行讨论。

当要建立废物处理设施时，《斯德哥尔摩公约》提出如下应优先考虑的因素：

- 使用一些替代措施来减少城市固体废物的产生量，例如能源回收利用、循环使用、废物分离和使用废物产生量少的新式产品（《斯德哥尔摩公约》，附件 C，第五部分，A(f)）；
- 一些能防止附件 C 所列化学品产生和排放的工艺。

本指南第三章 C(ii)中的废物管理措施和下面第 6 节的替代工艺都可以作为污染防治和控制策略。

2 工艺介绍

焚烧能用来处理多种废物。焚烧自身通常仅仅是复杂的废物处理系统的一部分（关于废物焚烧与管理的横向关系参见本指南第三章 C）。

废物焚烧的目的是减量和降低危害，同时捕获（可实现浓缩）或破坏潜在的可能会在焚烧过程中排放的有害成分。通过焚烧工艺也能够从废物中回收能源、矿物和化学成分。

焚烧炉具有多种型号和尺寸，也可被分为前焚烧和后焚烧。在进行城市固体废物、危险废物和废水厂污泥焚烧炉选择时也可以有大量组合和交叉。

焚烧炉一般设计为能够在 850～1,400°C 范围内实现完全氧化燃烧。在此区间内煅烧和熔化都可能发生。气化和热解代表了可供选择的热处理方法，能够限制初级燃烧气体（由废物转化的过程气体）的量，该气体可作化学进料或用于能量回收的焚烧。然而，与焚烧相比，这些系统应用较少且所报道的一些装置存在操作问题。

废物焚烧装置可分为如下部分：废物输送、贮存、前处理、焚烧/能量回收、尾气净化、固体残渣管理和工艺废水处理。废物的性质将大大影响到每一部分的设计和操作。

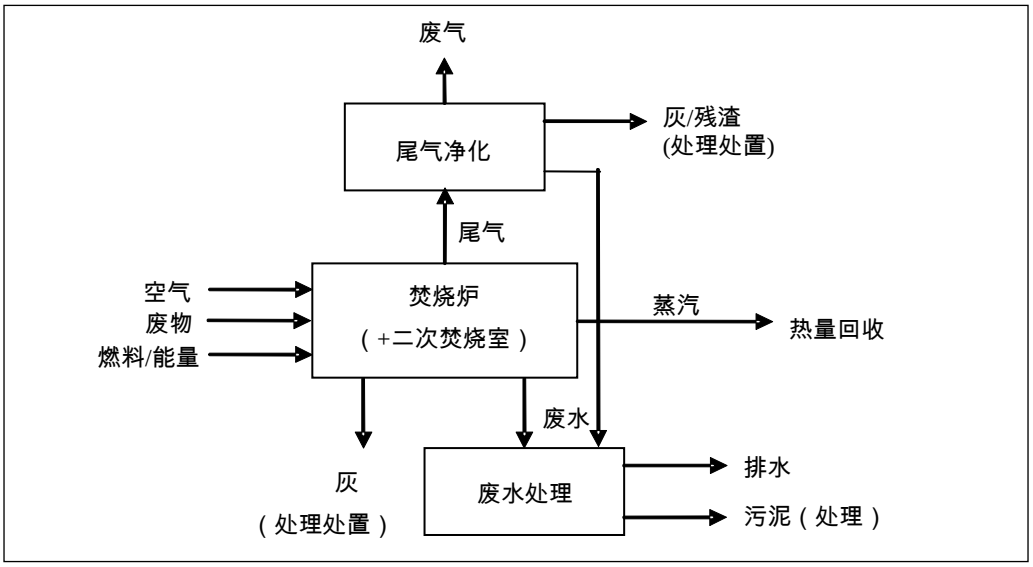
废物通常具有高度的多相性，主要包括有机成分、矿物、金属和水。在焚烧的过程中，大部分能量将以热量的形式存在于烟气中。

完全氧化燃烧时，烟气主要成分为水蒸气、氮气、二氧化碳和氧气。随着废物组分、操作条件和烟气处理系统的不同，将释放出酸性气体（SO_x、NO_x、HCl）、颗粒物（包括粒状金属）、大量挥发性有机物和挥发性金属（如汞）。同时城市固体废物和危险废物的焚烧将带来无意产生和排放的 POPs（PCDD/PCDF、PCB、HCB）。此外还可能释放出多溴二苯并对二恶英（PBDD）和多溴二苯并呋喃（PBDF）。当焚烧炉设计不当或操作条件较差时将使得上述污染物产生量大大增加。

根据焚烧主阶段温度的不同，挥发性金属和无机成分（如盐类）将全部或部分蒸发。这些物质将从进料废物转化到烟气和飞灰中。矿物残渣飞灰（粉尘）和更重的固态灰（底灰）将被产生。固态残渣的比例随着废物类别和具体的工艺设计而有着巨大的差异。

其它的排放物包括尾气处理及磨料过程中产生的废渣、工艺废水处理产生的滤饼、盐类和随污水排放的物质。简化的焚烧炉流程图如图 1 所示：

图 1 焚烧炉简单流程图



2.1 城市固体废物焚烧

尽管对于不能回收的废物进行填埋处理仍然是处置城市固体废物的主要方式;但是对许多发达国家和发展中国家来说,焚烧以及随后对残渣进行填埋的处理方式已经得到了相当广泛的应用（废物分类和循环利用参见第三章 C(ii)）。

关于废物填埋的欧洲理事会（European Council）指令（1999/31/EC）要求成员国建立执行减少可生物降解废物填埋处理的国家战略。该战略应该包括相应的措施,特别是循环利用、堆肥、沼气生产以及物质能量回收。

城市固体废物焚烧通常伴随着一些能量的回收，包括产生蒸汽和/或用于发电。焚烧炉还可设计为使用城市固体废物衍生燃料以及用于与化石燃料共燃烧。城市废物焚烧炉外形尺寸差异很大，小至每天只能处理几吨的单批处理单元，大至日处理能力超过 1000 吨的续批式处理单元。对这类设备采用最佳可行技术的资金投入会在几百万到几亿美元不等。

废物焚烧主要的好处在于将有机物质（包括毒性物质）破坏，减小废物的体积，以及将污染物（如重金属）浓缩至相对少量的灰中。若处理得当，污染物将得到较好的处置。而回收的能量是另一重要附加收益。

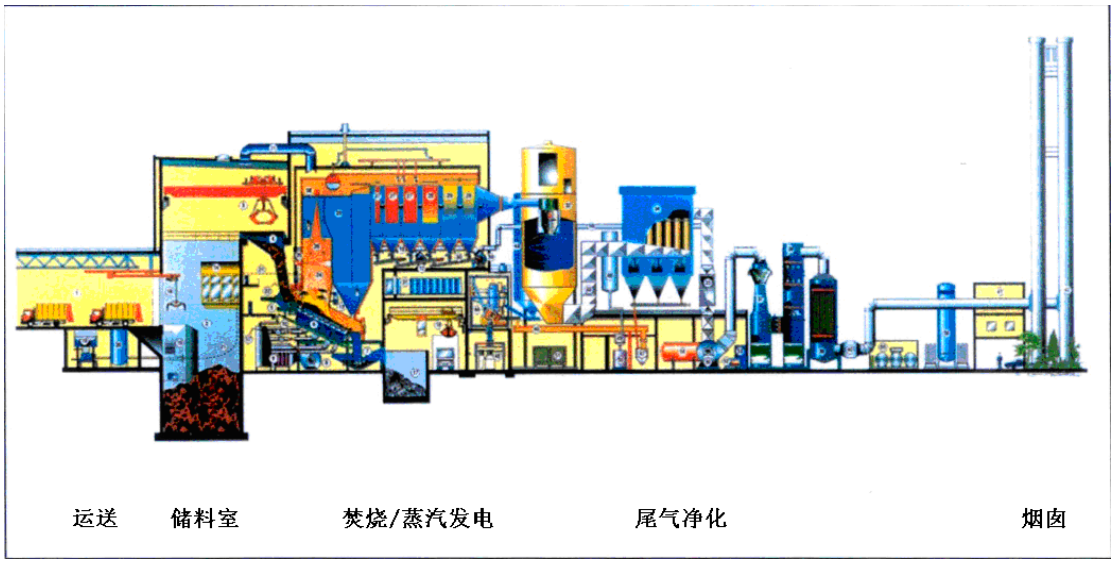
作为一种主要的工业设施，大型的城市废物焚烧炉可能是严重的污染源（见第 2 章）。

2.1.1 城市固体废物焚烧炉的操作条件

许多城市固体废物焚烧炉也会燃烧其他的废物，如大体积废物（来自于分类工厂）、污泥或废物前处理产生的高热值成分（来自于切料工厂）。在进行焚烧前需要仔细评估，确定焚烧厂（包括尾气净化、污水和废渣处理）能够处理这些废物，以及不会给人类健康和环境带来危害。氯、溴、铝、重金属含量、热值以及是否能够燃尽是重要的参数。高溴含量将产生溴代化合物，如 PBDD/PBDF。若忽视这些限制，焚烧厂将出现运行问题（如不时的停运来进行炉篦和换热器的清理）或带来坏的环境效应（如向水体的高排放，飞灰的高浸出性）。

大型城市固体废物焚烧炉典型布置图如图 2 所示。

图 2 典型城市固体废物焚烧炉



来源：European Commission 2006。

2.1.2 城市固体废物运送、贮存和前处理

废物通过卡车、船或火车送至焚烧厂。上游的循环利用或源分离过程将对处理效率产生重大影响。通过玻璃和金属的分离能够提高废物的单位能值。然而在某些焚烧厂金属是从焚烧后的底灰中分离的。将纸、板和塑料回收，会降低废物的能值但同时也会减少氯含量。将大块废物分开可以减少现场的分离或切料。

城市固体废物的前处理除了废物分离之外，还包括切料和碎料以便处理和进料均匀。储料室通常需要进行密闭，以避免废物湿度的增加；助燃气体被设计通过储料室后，以减小恶臭。

2.1.3 城市固体废物焚烧炉的设计

城市固体废物能在很多焚烧系统中进行焚烧，包括炉排炉、回转窑和流化床。无需预处理的模块焚烧炉在也在美国和亚洲使用。流化床技术要求城市固体废物在特定的尺寸范围内，这通常需要多级预处理并且对废物进行选择性收集。城市固体废物焚烧炉的日处理能力在 90～2700 吨之间（模块炉：4～270 吨/天）。

焚烧炉中还出现了其它基于相分离的工艺，包括废物的干燥、挥发、热解、碳化和氧化。应用蒸汽、空气、碳氧化物和氧气作为气化剂的气化工艺也被采用。这些工艺旨在减少烟气的产生并相应降低烟气处理成本。当这些工艺向商业化应用发展时遇到了技术上和经济上的难题，因此不再继续发展。虽然某些已经商业应用（如在日本），其它在欧洲正处于示范阶段，但它们与焚烧相比仍然只占有极少的份额。

2.2 危险废物焚烧

焚烧和其他形式的热处理也是处置危险废物的可选方法。危险废物与其他废物的区别就在于它们被列入有关废物的法律法规当中，并且会表现出危害特性。例如在美国，如果一种

废物表现出可燃性、腐蚀性、反应性或毒性，这种物质就被认为具有危险性。危险废物与其他废物的混合物也属于危险废物。

由于处理这些废物可能遇到较大的危险，并且这类物质的组成通常难以确定，在对这些物质进行运送、处理和贮存时，通常需要实施特殊的程序，并且要进行监管和控制。对处理后的残渣，也有必要进行特殊处理。

回转窑是危险废物焚烧最常见的燃烧技术。商业设备中的处理能力从 82 到 270 吨/天不等（European Commission, 2006）。特定的危险废物，特别是废弃的溶剂，也可作为燃料在水泥窑中燃烧。该种技术将在本指南第五章 B 进行介绍。

与城市固体废物焚烧相似，危险废物焚烧也具有破坏有机物质（包括毒性物质）、减容效果好和将污染物富集到相对少量的灰中等优点，此外还能够偶尔回收能量。

危险废物焚烧炉是环境污染重要的潜在源（见第 2 章）。

危险废物焚烧设施主要有如下两种：

- 提供商业化异地废物处理设施的商业焚烧厂。此类焚烧炉可处理多种废物并参与国际商用竞争；[1]
- 专用危险废物焚烧炉，通常包含在大型工业成套设备中，用来处理工厂产生的废物，例如建在化工厂用来处理含氯废物并回收 HCl 的焚烧炉。

除了回转窑焚烧产生的炉渣，危险废物焚烧炉的废渣都与城市固体废物焚烧炉的相似。

2.2.1 危险废物焚烧炉的设计和运行

回转窑是危险废物焚烧最常用的焚烧炉（图 3），有时炉排炉（包括与其它废物共焚烧）也被用来处理固体废物，而流化床焚烧炉则用于预处理过的废物。静态炉在化工厂的原位处理设施中应用较为广泛。

由于所处理废物的组成未知并通常具有危险性，与城市固体废物相比较，该种设备对废物的接受标准、存储、处理和前处理更为重视。在处理低热值废物时可能还需要加入辅助燃料。

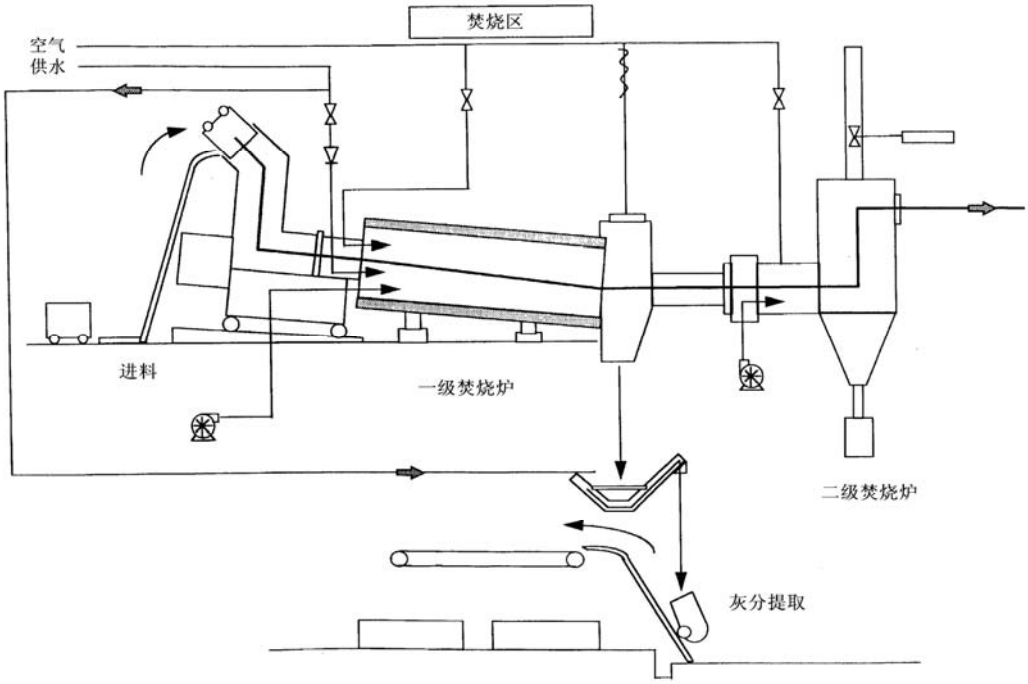
在回转窑中，固体废物、污泥、箱装或泵抽的废物通过斜鼓的上端投入窑中。窑中温度通常介于 850ºC（作为气化器时为 500ºC）至 1450ºC（作为高温灰分熔解窑）之间。鼓体的缓慢旋转使得停留时间为 30～90min。850～1000ºC 范围内，非卤代危险废物被破坏，卤代物如 PCDD/PCDF、PCB 和 HCB 则在 1100～1200ºC 被分解。

窑后的二级焚烧炉实现燃烧生成气体的氧化。液态废物或辅助燃料都可以从这里与二级气体一并注入，保持最小停留时间为 2s，温度在 850～1100ºC，以便有效分解大部分残留有机物（对燃烧工况要求的描述参见关于废物焚烧的 EU 指令 2000/76/EC）。

危险废物也能在水泥窑中进行焚烧。详见本指南第五章 B。

[1] 注意《关于危险废物迁移控制的巴塞尔公约》要求及其涉及到的危险废物运输处理的要求。

图 3 回转窑焚烧系统示意图



2.2.2 危险废物运送、贮存和前处理

在接受一种危险废物进行处理之前，必须对其进行评价并了解其特性。一般要求参考厂家提供的说明性文件，包括废物的来源、代码或其他指标、责任人和给出的特定危险废物。废物应适当包装以防在运输过程中发生反应和泄漏。

在焚烧地贮存时应该考虑废物的性质和物理特性。一般将危险固体废物存储在防漏的燃料室中，其中的空气可以进入燃烧过程。液态的废物一般存储在容器罐中，其上覆盖惰性气体层（例如氮气），并且通过管道输送到焚烧炉中。有些废物可以直接从运输容器中装入焚烧炉中。所有与废物接触的泵、管道和其他设备必须是防腐蚀的，并且是可靠近的，以满足清洗和采样的要求。

前处理过程包括废物的中和、去水和固化。可以使用粉碎机和搅拌机来处理容器或混合废物以实现更高的焚烧效率。

2.3 污水处理厂污泥焚烧

污水处理厂污泥的处置方法包括预处理后的农业应用、表层处置（如景观）、焚烧、与城市固体废物共同处置和共焚烧等。许多国家都对污泥进行焚烧处理，采用单独焚烧或者在城市固体废物焚烧炉及其他焚烧厂（如燃煤电厂、水泥窑）进行共焚烧。这个过程能否有效地处置污泥取决于一系列因素，主要包括污水处理厂是否将生活污水与工业废水混合处理（可能增加重金属的含量），处理场所（在海边可能引入含盐海水），是否存在前处理过程以及气候条件（降雨的稀释）（European Commission 2006）。

污泥的焚烧与城市固体废物及危险废物的焚烧存在一些不同。含水量、能值的差异、以及与其它废物的混合（如由于排水系统的交联引入工业废水）等，在前处理和处置时都需要特殊考虑。

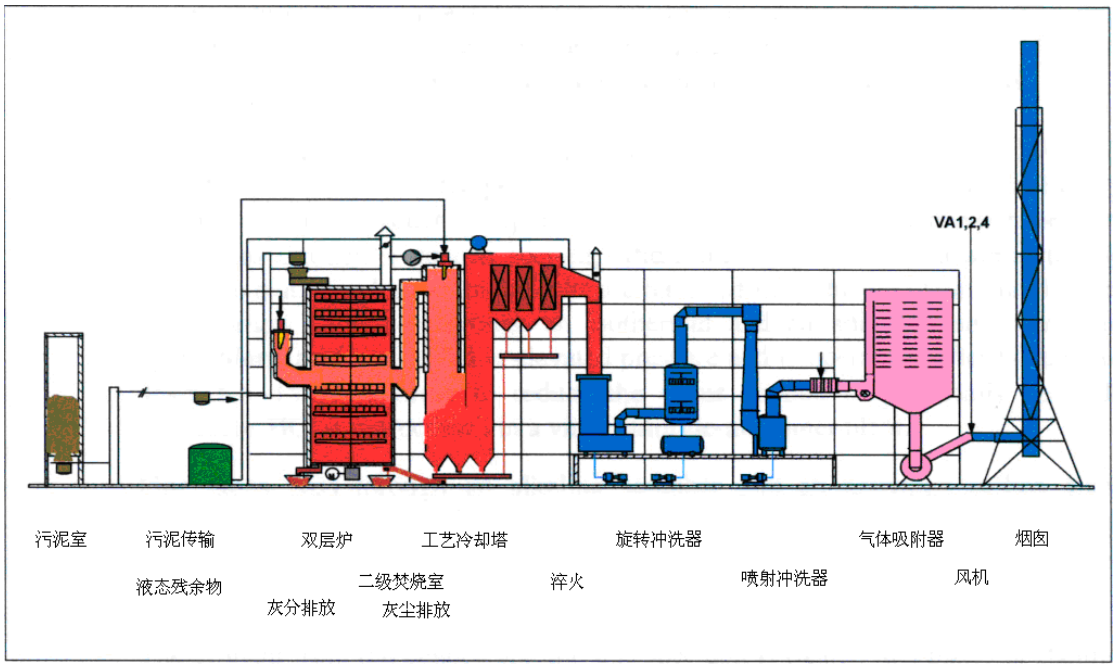
前处理过程，尤其是脱水和干燥过程，对污泥焚烧尤为重要。干燥过程减少了污泥的体积并增加了产物的热值。对于自身供热的焚烧过程来说，含水量至少要求减少到干重的 35%。如果与城市固体废物共同焚烧，则需要进一步进行干燥处理。

与城市固体废物焚烧炉和危险废物焚烧炉一样，进入污泥焚烧炉的污泥中也会含有附件 C 中列出的污染物和化学品以及它们的前体物，焚烧后也将产生并排放这些污染物到大气、水体和废渣中（见第 2 章）。污泥焚烧炉的废渣主要是飞灰、床灰（流化床）和烟气处理的残余物（见城市固体废物焚烧部分）。

2.3.1 污泥焚烧炉设计与运行

典型污泥焚烧炉可实现高达每年 80,000 吨的处理能力（35%干污泥）。最常见的炉型是多膛炉（图 4）和流化床，回转窑也有小规模的应用。

图 4 多膛污泥焚烧炉实例



来源：European Commission 2006

基于干固体含量（干燥度）的不同，往往需要提供辅助燃料（通常为燃油或天然气）。虽然某些流化床能在 820ºC 以下运行而不降低其处理效果，但仍优先选择 850～950ºC 的操作温度和 2s 的停留时间。980ºC 以上的操作温度能导致飞灰熔融（European Commission 2006）。

污泥也能与城市固体废物在流化床和大规模焚烧炉（炉排式）中共焚烧。在后一种情况下，污泥与废物的典型配比为 1:3，将干污泥加入焚烧炉或将排水污泥喷洒到炉排中。某些

时候，排水污泥或脱水污泥在进入焚烧炉前要在燃料室或容器中与城市固体废物进行混合。进料工艺在共焚烧所需附加投资中占有较大比重。

2.3.2 污泥前处理

污泥在运到焚烧设备之前完成了部分预处理。主要包括筛分、厌氧和好氧消化，以及加入参与处理的化学物质。

物理脱水过程能减小污泥的体积并提高热值。机械脱水器包括沉降器、离心机、带式压滤机和板框式压滤机。脱水之前常常加入调节剂（如絮凝剂）以便于排水。机械脱水一般可得到20～35%的固体含量（European Commission 2006）。

干燥过程中向污泥供热，从而进一步实现脱水并调节污泥。干燥所用的热量一般都是由焚烧过程自身提供的。干燥过程可以是直接的（污泥与热载体相接触），也可以是间接的（热量由蒸汽设备提供）。在直接干燥时，蒸汽和混合气体随后都必须进行净化。

自供热污泥焚烧要求35%的干固体含量。尽管机械脱水可以实现这个指标，但是一般还另外使用其他的干燥手段将干固体含量提高至80～95%以增加热值。与城市固体废物的共焚烧则需要进一步的干燥处理。

3 附件C中化学品的产生源

《斯德哥尔摩公约》附件 C 中化学品的产生机制参见本指南第三章 C(i)。

附件 C 中化学品能被排放到大气、水体（当配置湿式烟气净化系统或使用液体冲洗残渣去除一些有毒物质时）或存在于固体残留物中。

城市固体废物焚烧炉的固体残留物主要是底灰、炉灰和飞灰。除了来自于回转窑焚烧产生的矿渣外，危险废物焚烧产生的固体残渣与城市固体废物焚烧炉的相似。污泥焚烧的残渣主要为飞灰和床灰（来自于流化床焚烧）以及尾气处理产生的残渣（见城市固体废物焚烧炉部分）。

此外，来自于尾气处理的残渣因相应处理系统（干法、半干法、湿法）的不同而性质不同。应用湿法处理系统时，废水处理产生的滤饼和石膏将会出现累积。同时也应考虑空气精处理过程中的残渣。

空气精处理残渣处理方法要根据吸附剂的种类（活性炭、焦炭、石灰、碳酸氢钠、沸石）来选择。当满足相关工艺条件时，固定床反应器中（活性）炭残渣有时允许在废物焚烧厂内进行焚烧。若单独采用活性炭或炉焦炭作为吸附剂时，气流夹带床系统的废渣也能进行焚烧处理。而当活性炭与其它试剂混合使用时，废渣需要送至厂外进行处理处置，以避免产生腐蚀。

在某些国家，废物焚烧厂产生的废渣被归为危险废物，除了尾气脱硫产生的石膏、含铁或不含铁的金属废料。例如，奥地利法律中规定若废物中 PCDD/PCDF 浓度超过 100 ng I-TEQ/kg 的限值，则必须采用环境友好的方法进行处置，在特殊建造的填埋场进行填埋（经过前处理后），或进行地下封存。此外，其法律还规定废物在运输和中间贮存的过程中要避免灰尘的产生和扩散。（奥地利废物焚烧法令，Fed. Law Gazette Nr. II 389/2002）

典型城市固体废物焚烧炉固体残渣相对含量如表 1 所示。

表 1 城市固体废物焚烧炉废物和固体残渣

废物种类	干质量密度（kg/t 废物）
矿渣/灰（包括炉滤灰/筛屑）	200～350
锅炉和除尘器灰	20～40
烟气处理废渣（不包含过滤灰）：	
湿吸附 [a]	8～15
半湿吸附	15～35
干吸附	7～45
烟气处理与过滤灰：	
湿吸附 [a]	30～50
半湿吸附	40～65
干吸附	32～80
活性炭投加	0.5～1

a 湿吸附废渣具有特定干燥度（如 40～50%干固体）（74, TWG 注释, 2004）

来源：Umweltbundesamt Deutschland 2001

现代废物焚烧厂产生的灰分中典型有机物含量如表2所示。

废物焚烧厂向大气的排污主要与焚烧工况、烟气处理系统的设计与操作条件有关。大多数采用最佳可行技术的现代废物焚烧厂排放的PCDD/PCDF在0.0008～0.05 ng/ I-TEQ/ Nm^3(见 Stubenvoll, Böhmer et al. 2002)。当设计较差和操作不当时，排放量能超过150 ng/ I-TEQ/ Nm^3。

当尾气处理采用湿法时，才会排放PCDD/PCDF至水中，湿法处理包括中和、沉淀、絮凝和活性焦炭过滤等用来去除有机物的步骤。这些厂通常的排放量为0.01～0.3 ng/ I-TEQ/ l（如在欧洲理事会废物焚烧指令中PCDD/PCDF的排放限值为0.3 ng/ I-TEQ/ l）。

据报道，典型PCDD/PCDF含量在城市固体废物中为50～250 ng I-TEQ /kg，危险废物中则高达10,000 ng/kg I-TEQ，污泥中为8.5～73 ng/kg I-TEQ（European Commission 2006）。

表 2 现代处理设施产生的灰分中有机物含量

参量	底灰 (ng/kg)	炉灰 (ng/kg)	飞灰 (ng/kg)
PCDD/PCDF (I-TEQ)	< 1–10	20–500	200–10,000
PCB	< 0.005–0.05	0.004–0.05	10,000–250,000
PCBz[a]	< 0.002–0.05	200,000–1,000,000	100,000–4,000,000
PCPh[b]	< 0.002–0.05	20,000–500,000	50,000–10,000,000
PAH[c]	< 0.005–0.01	10,000–300,000	50,000–2,000,000

a. PCBz：多氯苯类.

b. PCPh：多氯酚类.

c. PAH：多环芳烃类.
资料来源：European Commission 2006.

表3给出了城市固体废物焚烧炉采用最佳可行技术设计和运行的典型参数，向不同介质排放PCDD/PCDF（I-TEQ）的估计情况（相关参数参见Stubenvoll, Böhmer et al. 2002 和European Commission 2006）。

表 3 城市固体废物焚烧炉向不同介质排放PCDD/PCDF的估算

介质	富集量/t 废物	单位	平均浓度	单位	特征排放量（μg/t 废物）
底灰	220	kg	46	ng I-TEQ /kg	10.12
飞灰	20	kg	2,950	ng I-TEQ /kg	59
滤饼	1	kg	4,000	ng I-TEQ/kg	4
废水	450	l	0.3	ng I-TEQ /l	0.135
空气	5,000	Nm^3	0.02	ng I-TEQ/ Nm^3	0.1
总排放					73.355

来源：Stubenvoll, Böhmer et al. 2002；European Commission 2006

从表3数据可以清晰看出二恶英主要来自于焚烧过程中的固体废物。在某些国家滤饼(如地下封存）和飞灰都必须在特殊的填埋场进行处置（有时还必须进行前处理），而在另一些国家底灰在经处理后能被用作他途（如道路建设）。

如果废物焚烧厂灰分及其它废物中的POPs总量和浸出速率较低（可以通过前处理实现），按照最佳可行技术设计并运行的特殊填埋场能够作为危险物质的最终归宿地，这样进一步排放的危险和再次暴露的几率都大大降低。在这种情况下现代废物焚烧厂的污染排放非常少。

4 城市固体废物、危险废物和污水污泥焚烧的替代工艺

废物管理概述见本指南第三章 C(ii)。

为了激励公约缔约方改进废物回收方法以较少废物的产生，《斯德哥尔摩公约》着重强调了采取减少附件 C 所列化合物产生和排放的替代处理处置方法的重要性。这些替代方法包括如下新兴技术：

对于城市固体废物处理的替代措施有：

- 零废物管理策略，通过立法和经济手段来消除废物产生；
- 废物减量化，源头分离和回收来减少需进行最终处理的废物体积；
- 堆肥，通过生物分解来减少废物体积；
- 机械生物处理，通过机械和生物处理方法来减少废物体积，产生残留物需要进行进一步的处理；
- 高温熔化，使用热处理方法来减少废物体积，产生残留物需要进行进一步的处理。

- 特殊建造的填埋场，容纳并隔离废物（有效收集和燃烧产生的甲烷可以回收能量，若不能实现能量回收时要将甲烷气燃烧掉）

对于危险废物，焚烧的替代措施有：

- 废物减量化、源头分离，同时使用填埋等最终处理技术；

对于POPs废物，可行的焚烧替代措施见《巴塞尔技术导则》（《巴塞尔公约》技术导则用于含POPs的废物的环境友好管理；2005）。

- 气相化学减量；
- 碱催化分解；
- 钠还原；
- 超临界水氧化。

对未受污染的污水污泥，替代措施有填埋和农田使用，尽管后一处理过程中污泥中的持久性有机物和其他一些有害物质会释放到环境中，但这些措施可以一定程度上避免附件 C 所列化学品的形成。农田使用时，未受污染的污泥应该进行分离收集。

国际组织还需要对上述技术作进一步的实践。同时在这个重要的领域中，还需要更多的创新技术。

5 废物焚烧的最佳环境实践

维护得当的设备、受过良好培训的操作人员、充分知情的公众和对焚烧过程长期的关注等等这些因素，对于减小废物焚烧过程中附件 C 所列化学品的产生和排放都是非常重要的。除此之外，有效的废物管理策略（如废物量最小化、源头分类以及循环利用）可改变待处理废物的体积和性质，显著地影响排放状况。

需要提醒的是，由于最佳环境实践组成的定义不是很明确，往往对于最佳环境实践和最佳可行技术的描述之间会存在一些交叉。最佳环境实践部分所列的一些实践方法也可能是应用最佳可行技术运行焚烧厂的先决条件。

本节阐述了废物焚烧炉运行的最佳环境实践。废物输送至焚烧厂前的相关实践见本指南其它相关部分（参见如横向考虑的第三章 C）。

5.1 废物管理实践

本指南第三章 C(ii)中所述的废物管理考虑和下面第 6 节中谈到的替代方法，在进行总体废物减量和控制策略时都必须进行考虑。

5.1.1 废物最小化

废物总量的减少能够减少废物焚烧过程中污染物的排放量和残渣量。将可生物降解部分用于堆肥并有意识地减小进入废物处理过程的包装材料量，能大大影响废物的体积。废物焚烧厂只承担废物最小化的次要责任。总之，不同管理层（地方、区域、国家）相关运作的协调和统一对于保护环境极为重要。

5.1.2 源头分类和回收

可回收物质（如铝及其他金属、玻璃、纸、可回收塑料、建筑和拆建废物）的分散和集中分类收集能够减小废物的体积，节省有用的资源并能去除不能燃烧的成分。分类回收需要相关部门的协调来进行。

5.1.3 废物检查和特征

对待处理废物的特征和性质有全面的了解是基本要求。不同国家和地区特定废物的性质可能会千差万别。若某些废物或组分不适于焚烧，需对其进行探测并分离。同时也需要进行检查、采样和分析。对危险废物来说更是如此。妥善保管废物清单和索引并随时更新。表 4 列出了适合于不同废物的检查工艺。

表 4　检查工艺举例

废物种类	技术	备注
混合城市废物	● 在仓库中直接观察 ● 对每一批废物现场检查 ● 称重 ● 放射性检查	工业和商业废物可能有更高的危险性
经过预处理的城市废物和垃圾衍生燃料	● 直接观察 ● 关键的属性/物质定期采样分析	
危险废物	● 直接观察 ● 对所有罐车采样分析 ● 对桶装的废物随机检查 ● 打开包装检查 ● 燃烧参数评价 ● 存储前对液态废物进行混合测试 ● 仓库中废物闪点控制 ● 对进料废物的原子组成进行筛选(例如使用 EDXRF[a])	对这部分来说，大量有效的操作过程尤为重要。只接受单一废物进行处理的工厂可以适当简化操作步骤。
污水处理厂污泥	● 对主要属性和物质定期采样分析 ● 干燥处理前检查石料/金属含量 ● 根据不同的污泥种类进行过程控制	

[a] EDXRF：能量扩散 X 射线荧光（光谱）

来源：European Commission 2006。

5.1.4 在焚烧炉处除去不燃物

对城市固体废物焚烧炉来说，在现场去除铁和有色金属是很常见的操作。

5.1.5 适当的操作、存储和预处理

适当的操作，特别是对于危险废物来说，是非常重要的。应该对废物进行合适的分类隔离以确保处理安全（表 5）。

储料区必须密封良好，能抵抗温度变化，并且有可控制的排水系统。同时也要考虑火情监测和控制系统，现场应备有充足的消防用水。存储和操作区域的设计应该考虑防止环境介质的污染，并且便于清除泼溅或者渗漏物。另外，将储料区的空气引入焚烧用气，可以减小储料区内的异味并降低挥发性 POPs 向环境介质的排放。对于污泥来说，预处理过程必须保证污泥得到足够的干燥和调节。

表 5　隔离技术举例

废物类型	分离技术
混合城市废物	一般只有在收到各种能明显区别的废物时才进行隔离 需要预处理的大体积物体能被隔离 为被拒收的废物准备紧急隔离场所
经过预处理的城市废物和垃圾衍生燃料	一般不实施隔离 为被拒收的废物准备紧急隔离场所
危险废物	需要大量的操作来隔离化学上不相容的物质（示例如下）： 磷化物生产废水 异氰酸盐生产废水 碱类物质生产废水 制酸生成的氰化物 制氧化剂生成的易燃物 对于隔离包装的废物，保持其隔离状态
污水处理厂的污泥	运送到焚烧炉前将污泥混合好 有些工业废水处理污泥可能是分开运送的，在混合前要进行隔离

资料来源：EC 2006。

5.1.6 缩短存储时间

恒定的废物供应对大型的城市固体废物焚烧炉连续稳定运行非常重要，但是也不需要将废物长时间贮存来保证供给。缩短存储时间可以防止发生废物腐败、不必要的反应以及容器标签损坏。对废物配送进行管理，并与提供方联系可以保证得到一个合适的存储时间。

5.1.7 对进料设备建立质量要求

操作者必须能够准确的估算废物的热值和其他性质以满足焚烧炉的设计参数。可以通过关键物质和参数的进料监测程序的结果来实现，该程序的取样分析频率和精度要求随着进料变化性增大而增大。

5.1.8 废物装填

对于接受不同种类城市固体废物的设备，正确混合和装填进料都是非常关键的。装填机的操作人员应该具有丰富的经验，并且能选择合适的废物种类进行混合以保持焚烧炉以最高效率运行。

5.2 焚烧炉运行和管理实践

5.2.1 保证良好的燃烧状况

为了最大限度地防止附件 C 所列化学物质的产生和排放，应格外注意燃烧和排放参数，并对其进行控制。在连续进料单位中，必须着重考虑废物进料时间、燃烧条件控制和燃烧后的管理（见下面第 6 节）。

5.2.2 避免冷启动、故障和停工

这些情况的发生意味着燃烧条件较差，即有利于副产物类 POPs 的形成。对于序批式小型标准模块焚烧炉来说，启动和停工是运行中常见的情况。对焚烧炉进行预热，并且在焚烧的初始阶段与清洁的化石燃料共同燃烧可以迅速达到有效的焚烧温度。在所有模式下，只有当达到要求的焚烧温度（如 850°C 以上）时，才能进行废物进料。故障可以通过阶段性检查和定期检修来减少。在进行过滤器旁路（“卸料堆放”）操作或出现严重焚烧故障时不能进料。

5.2.3 设备常规检查和维护

对于焚烧炉和空气污染控制设备应由操作者和相关单位进行例行常规检查以保证系统的完整性和焚烧炉及其组件的合理运行。

5.2.4 监测

对关键的运行参数如一氧化碳（CO）、体积流量、温度和氧含量应建立监测机制，以便提高焚烧效率。在燃烧城市固体废物时，低一氧化碳浓度意味着较高的燃烧效率。一般来说，如果烟囱尾气中一氧化碳的体积浓度较低（如在 50 ppm 或 30mg/m^3 以下），就认为燃烧室中燃烧效率较高。燃烧效率高时，焚烧炉中 PCDD/PCDF 的产生较少。对焚烧温度应进行记录。

烟气中的一氧化碳、氧气、颗粒物、氯化氢（HCl）、二氧化硫（SO_2）、氮氧化物（NO_x）、氢氟酸（HF）、气流量、温度、压力损失和 pH 值都需要进行常规监测。这些指标反映了焚烧条件，并能够对附件 C 中化学物质的产生和排放进行大致预测。周期性或半连续性（连续采样、周期分析）地对废气中的 PCDD/PCDF 进行测量能帮助操作者确保排放量最小，焚烧炉运行状况良好。

在日本，简单的生物监测方法是焚烧容量小于 2 吨/小时的废物焚烧厂，其二恶英周期检测的官方标准方法。

5.2.5 残渣的处理

对焚烧炉的炉底物和飞灰必须进行合理的处理、运输和处置。这包括将底灰与飞灰和其它烟气处理残渣分离，以避免底灰的污染并提供底灰的回用率。密闭运输和专业填埋是管理这些焚烧残渣的常用方法。

如果打算要对这些残渣进行回用，则需要对重金属及附件 C 中化学物质的含量以及潜在环境迁移性进行评价，并要遵循《巴塞尔公约》和《斯德哥尔摩公约》缔约方大会采纳的指南。对灰分的周期性分析同样能够反映焚烧炉状况和非允许废物的混入。

包括湿式废气净化产生的滤饼在内的洗涤液在许多国家被列为危险废物，必须得到合理的处理和处置（如在进入特殊建造的填埋场进行填埋前要进行稳定化处理）。

5.2.6 操作员培训

对工作人员的常规培训是废物焚烧炉合理运行的基本要求。例如在美国，操作员的培训和认证都是由美国机械工程师协会提供的（见本指南第三章 C(v)）。

5.2.7 提高公众意识

唤起和维持公众对废物焚烧项目的友好意识对项目的成功来说非常关键。宣传应该在项目的计划阶段尽早开始实施。对焚烧持支持态度的公众和市民将会在理解的基础上关注焚烧装置的建设和运行，而开诚布公地进行运作则会防止信息误传和误解的发生。

能提高公众意识和参与的有效措施包括：在报纸上发布预先通知，向居民发放信息，征求关于设计和运行的建议，举办公共信息展示，开展污染排放和转移登记，以及经常召开公众会议和讨论论坛。

焚烧项目的责任人和申请人须通过召开例会与关注此项的市民讨论，为公众提供参观的机会，在互联网上发布排放和运行的数据，以及在设备现场发布实时的运行和排放数据，顾及包括公共利益集团的所有利益相关者。与公众的磋商应该透明、有意义并真诚，这样才能有效。

6 焚烧的最佳可行技术

除了应用最佳环境实践来进行城市固体废物、危险废物和污泥焚烧之外，还有许多示范焚烧工程、烟气净化和残留物管理技术，用以阻止附件 C 中化学物质的产生和减少其排放。对这些技术仔细分析，以确认其是否属于最佳可行技术时，须参照 European Commission 关于废弃物焚烧的最佳可行技术文件（BREF）（European Commission 2006）。

同时也有可行的环境无害的非焚烧替代技术（本指南第三章 C(ii)）。本节旨在定义焚烧过程的最佳可行技术，包括焚烧厂的设计、运行和维护，以达到有效控制附件 C 中化学物质产生和排放的目的。

当要采用此处描述的最佳可行技术时，需要结合实际情况选择最佳焚烧类型。此处的最佳可行技术并不一定是最佳选择，因为实际情况存在差异，像这样的一般性指南不可能全部考虑到。因此，若只是对本指南中的最佳可行技术进行简单的组合，而不考虑实际情况，并不能从整体上给出一个最优的选择。（European Commission 2006）

最佳可行技术的使用同样也能降低盐酸和金属（尤其是汞）的排放。对底灰以及烟气净化残渣的合理处理有利于减少 PCDD/PCDF 向环境的排放并降低进行填埋后的次生排放。

对于焚烧来说，单独采用一级措施已经能够大大削减附件 C 中化学物质的排放。但最佳可行技术的实现需要采用一级和二级措施。二者有效结合后，PCDD/PCDF 向空气的排放

将不超过 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 (11% O_2)。而当设计完善的焚烧装置正常运行后，其排放量将更低。

采用最佳可行技术后，处理烟气净化废水的污水厂出水中的 PCDD/PCDF 值将低于 0.1 ng I-TEQ/l。

作为各种指南中一个范例，日本于 1997 年建立了一个关于 PCDD/PCDF 总排放 5 μg I-TEQ/吨废物（第 3 小节表 3）的长期规划，不仅包括空气中排放，也包括飞灰和底灰。

需要提醒地是，本章中许多关于最佳可行技术的结论摘自 European Commission 关于焚烧的 BREF 文件（European Commission 2006）。世界上不少焚烧厂是根据最佳可行技术中大多数参数进行设计并运行的，它们达到了排放限值要求。

6.1 选址

兴建废物焚烧厂时，需要考虑如下实际情况：

- 地方环境驱动力，如在安装后的排放或者某些源的可利用性方面，背景环境质量会影响到所要求的当地效能；
- 区域所产生废物的特殊性质以及安装后废物管理基础设施对不同废物种类和性质的影响；
- 成本以及实施特定技术的技术可能性与潜在优势的关系——尤其是考虑已有设备的运行时；
- 建造后对所产生残余物回收和处置的有效性、利用程度和价格选择；
- 能量回收的可能的消费者与价格；
- 影响更高费用容纳度的地方经济、市场和政治因素，能影响对某些技术的选择。

6.2 废物输入和控制的最佳可行技术

- 保持场地处于整齐和干净状态；
- 根据处理设备可能接收的废物种类建立并维持质量控制。包括：
  - 建立过程输入限制，确认主要风险；
  - 与废物提供者保持沟通以促进输入废物质量控制；
  - 控制焚烧场地进料质量；
  - 对来料废物进行检查、取样和分析；
  - 对放射性物质进行检测。

6.3 燃烧的最佳可行技术

最佳焚烧条件包括：

- 将燃料和燃烧气混合均匀以最小化长期存在的富燃焚烧产物袋；
- 达到足够高的温度，供给充足的氧气，以破坏碳氢化合物；
- 抑制淬火区或低温段的出现以防止未完全反应的燃料从燃烧室中排出。

通过焚烧炉设计和操作，妥善控制时间、温度、湍流度（3T 原则）以及氧气（气流），将有助于确保上述最佳条件。在大多数技术中，要实现完全焚烧需要温度达到或超过 850°C（废物的卤代有机物含量（以氯计）> 1%的，温度需高于 1,100°C）。通过燃料和燃烧气混合实现的湍流能帮助抑制燃烧室中冷区的形成，同时也减少碳黑的产生，提高焚烧效率。一级焚烧炉的二级燃烧室中推荐的停留时间为至少 2s（6%氧气）。

6.3.1 一般燃烧技术

- 保证焚烧炉的设计与待处理废物的特性相匹配。
- 保持燃烧区域的气相温度处于能完全氧化废物的最佳范围(如在城市固体废物炉排炉中为 850～950ºC，氯含量高时为 1,100～1,200ºC）。
- 在燃烧室中实现足够的停留时间（如氧气浓度 6%时最小停留时间 2s）和湍流混合以实现完全燃烧。
- 对一次和二次空气进行预热以辅助燃烧。
- 尽可能使用连续的操作方式代替序批式方式以避免焚烧炉在启动和停工时的排放。
- 建立对关键燃烧参数的监测系统，这些参数主要包括炉排移动速度、温度、压降、CO、CO_2 和 O_2 浓度。
- 为调节废物进料、炉排速度、温度、体积、以及一次和二次空气而实施控制手段。
- 安装自动辅助燃烧器来维持燃烧室中的最佳焚烧温度。
- 使用存储设备中的气体作为燃烧气体。
- 使用自动控制设备，当温度没达到最佳燃烧温度时自动停止进料。

6.3.2 城市固体废物焚烧技术

- 集中燃烧（移动炉排式）焚烧炉在不同类型城市固体废物的燃烧中比较成熟，并且有很长的运行历史。
- 用水冷却的炉排炉能对焚烧过程进行更好的控制，并且具有以更高的热值处理城市固体废物的能力。
- 带炉排的回转窑能接受不同种类的城市固体废物，但是处理量低于集中燃烧/移动炉排式焚烧炉。
- 带有运输系统的静止炉排炉（如 rams）具有较少的可移动部分，可能要求对废物进行预处理（如粉碎、分离）。
- 带有二次焚烧室的标准模块焚烧炉在小规模的应用中比较成熟，根据尺寸大小的不同，有些处理单元可能要求按序批式方式运行。
- 流化床焚烧炉和带有延展器/加煤器的焚烧炉在分类良好、均质废物（如垃圾衍生燃料）的焚烧中处理效果较好。

6.3.3 危险废物焚烧技术

- 回转窑在危险废物的焚烧中效果显著，并且能处理液态黏稠状以及固态废物。
- 水冷式水泥窑可以在较高的温度下运行，并能处理热值较高的废物。
- 废物热量回收锅炉在使用时需考虑周全，尤其是 PCDD/PCDF 可能再次生成。

- 可以通过破碎桶装和其他包装的危险废物来提高待处理废物(燃烧过程)的一致性。
- 均匀进料系统（如能压碎废物向焚烧炉提供恒定固体危险废物流量的螺旋传送器）能确保连续可控的进料状态并能保证均一的燃烧条件。

6.3.4 污水厂污泥的焚烧技术

- 流化床焚烧炉在污泥的热处理中有较成熟的应用。
- 循环流化床炉对燃料的适应性比鼓泡床好，但是需要旋风分离器来保存床层物质。
- 注意防止鼓泡床单元被堵塞。
- 使用回收的废热对污泥进行加热干燥有助于减少辅助燃料的使用。
- 污泥与城市固体废物的共燃烧炉中，进料技术是非常重要的。目前获得应用的技术包括：将干燥污泥以粉尘状的形式吹入；通过喷淋装置进料，并在炉排上进行分配和混合；干湿污泥与城市固体废物混合共同进料（European Commission 2006）[2]。

6.4 尾气处理的最佳可行技术

尾气离开燃烧室后处理过程的种类和顺序对设备的最佳运行和总投资的有效性都是非常重要的。影响技术选择的废物焚烧参数包括：废物类型、组成和变化性，燃烧工艺的类型，尾气流量和温度以及废水处理的必要性和可行性。下列的各项处理技术对防止附件 C 中化学物质的形成以及降低其排放都有直接或者间接的影响。最佳可行技术涉及到对尾气净化系统的合理组合使用。

6.4.1 除尘（颗粒物）技术

- 尾气除尘对所有焚烧炉的运行来说都是非常关键的。
- 静电除尘器和纤维过滤器对焚烧炉尾气中颗粒物的捕获具有较高的效率。初级除尘系统的比较见本指南第三章 C(iv)表 3。
- 旋风除尘器和多级旋风除尘器除尘效果较差，只能作为预除尘除去尾气中的粗大颗粒以降低下游除尘设备的负载。粗尘的预分离能减小高浓度 POPs 污染的飞灰的量。
- 静电除尘器的捕集效率随着粉尘电阻的增加而降低。当废物的组成变化较快时(如危险废物焚烧炉）应该考虑到这一点。
- 静电除尘器和纤维过滤器应在 200ºC 以下运行，避免 PCDD/PCDF 和附件 C 中其它物质的形成。
- 湿式静电除尘器能捕获粒径很小的颗粒物，但是需要对流出气体进行处理，一般在预除尘过程之后应用。
- 纤维过滤器(布袋除尘器)在废物焚烧中有广泛的应用，并且当其与半干式吸附剂注射(喷雾干燥)联用时，由于能为滤饼提供额外的过滤和反应表面积，处理效果更佳。

[2] 不同焚烧炉类型的焚烧技术比较的辅助资料见附件 I。

- 应该对通过纤维过滤器的压降和尾气温度（上游使用了洗涤系统时）进行监测，以保证滤饼没有脱落，并且布袋没有泄漏或变湿；一种采用静电探测器的布袋泄漏探测系统可选来检测纤维过滤器的效能。
- 纤维过滤器易受水的损坏和腐蚀，气流必须保持在露点（130～140ºC）以上，避免损坏和腐蚀。某些纤维材料是更加抗损坏的。本指南第三章 C(iv)表 2 中列出了滤料选择及其属性。

6.4.2 酸性气体去除技术

- 在洗涤液 pH 随去除率变化的示范技术中，可溶性酸性气体的湿式洗涤技术可以实现最高的去除效率。洗涤水中的固态颗粒物也能与移动气流中的 PCDD/PCDF 相互作用，由此影响周期性烟气监测结果和处理效果间关系的可靠性。
- 如果洗涤器不具有足够大的处理能力，则有必要对气流进行预除尘来防止洗涤器的堵塞。
- 在洗涤器的包装材料中充填含碳物质、活性炭或焦炭，尾气通过洗涤器后其中的 PCDD/PCDF 含量可降低 70%（European Commission 2006）但不会在整体排放中反映出来。
- 喷雾干燥器（半湿式洗涤）也能提供较高的去除效率，并且流出气体无须进一步处理。除了向其中加入碱性试剂以去除酸性气体，加入活性炭也能有效去除 PCDD/PCDF 和汞。喷雾干燥洗涤系统也能去除 93%的 SO_2 和 98%的 HCl。
- 如上所述，喷雾干燥器经常在纤维过滤器的上游使用。过滤器能捕集反应试剂和产物，同时也为滤饼提供了额外的反应面积。
- 在这样的组合工艺中，纤维过滤器的进口温度显得非常重要。一般要求进口温度在 130～140ºC 以上以防止冷凝以及布袋的腐蚀。
- 如果不大量地增加反应试剂和吸附剂的量，干式洗涤系统无法实现湿式和半湿（喷雾干燥）式的酸性气体净化效率。而增加试剂则会增加飞灰的体积。

6.4.3 尾气精处理技术

- 净化后的尾气送入烟囱之前还需要经过其他的除尘处理。废气的精处理技术涉及到纤维过滤器、湿式静电除尘器和文丘里净化器。
- 双层过滤（连续排列的滤层）一般可以实现 1 mg/m^3 或更低的烟尘捕集效率。
- 如果已经在上游安装了有效的处理技术，该项技术的额外效应可能不大，并且经济效应也会减小。
- 尾气精处理在大型的设备以及选择催化反应之前的进一步净化中有较大的应用。
- 通过注入活性炭或者在固定床中应用含碳物质能够实现吸附。

6.4.4 氮氧化物(NOx)催化去除技术

- 尽管选择催化还原的主要作用是减少 NO_x 的排放，这项技术也能对附件 C 中气态物质（如 PCDD/PCDF）实现 98～99.5%的去除率（European Commission 2006）。
- 需将尾气重新加热到催化剂运行的适合温度，即 250～400ºC。

- 如果上游应用了尾气精处理技术，则能提高选择催化还原系统的效果。系统安装在预除尘和酸性气体去除过程之后。
- 具有更高气体流量和更大经济规模的大型设备更容易接受选择催化还原技术的巨大成本（包括投资和能量需求）。

6.5 焚烧残渣管理技术

焚烧炉的残渣包括各种灰分（如底灰、炉灰、飞灰）以及其他气体处理过程的残渣（如湿式洗涤器的石膏）；气体处理过程包括湿式洗涤系统的流出液。

干式和半干式洗涤器通常比湿式洗涤器的残渣产生量大。此外，这些废物可能包括飞灰（当分离效果差时）、重金属（尤其是汞）和未反应的吸附剂。

由于残渣的成分可能有较大的波动，一般应该在处理、管理和处置过程中保持各种残渣的分离。这些残渣中附件 C 中化合物的存在和浓度受以下几个因素的影响：来料中的存在情况，燃烧过程中的残存与生成以及在尾气处理过程中的形成和捕集。技术的详情可见《巴塞尔技术导则》第 IV 章 G3，也可见本指南第三章 C(iv)第 2.1.2 和 2.2 节。当采用这些最佳可行技术和最佳环境实践时需因地制宜，结合实地情况。

6.5.1 底灰和炉灰处理技术

根据最佳可行技术设计并运行的焚烧炉，其底灰中附件 C 中化合物的含量很低（例如，在焚烧炉焚烧状况良好时），与城市土壤背景浓度处于同一数量级（即<1～10 ng I-TEQ/kg 灰分）。在炉灰中的含量可能较高（20～500 ng I-TEQ /kg 灰分），但都低于飞灰中的平均浓度（European Commission 2006）。

由于污染物浓度的不同，底灰与飞灰混合在许多国家是禁止的，因为混合会使底灰受到污染。对这些残渣进行分类收集和存储能为操作者提供更多的处置选择。

底灰（和流化床的炉渣）在许多国家是进行填埋处理的，但可以在预处理后当作建筑和筑路材料回用。使用前，必须对其中污染物的含量和渗漏特性进行评价，并且 POPs、重金属和其它一些参数的标准要更高。

前处理技术包括干、湿和热处理，以及筛选、粉碎和金属分离。

据了解，附件 C 中化合物的浸出性随着 pH 和腐殖质含量（有机物的存在）的增加而增加。由此对于混合废物处理设施来说，最好采用防渗的和专业填埋技术进行处置。

6.5.2 尾气处理残渣管理技术

与底灰不同，空气污染控制设备的残渣（主要包括飞灰和洗涤器的污泥）含有浓度相对较高的重金属、有机污染物（包括 PCDD/PCDF）、氯化物和硫化物。尾气净化阶段（如酸性气体和二恶英去除）飞灰和残渣的分离去除能避免低污染成分与高污染成分混合。

当底灰被进一步应用（如作为建筑材料）时，与其它尾气净化残渣相混合不属于最佳可行技术。

在许多国家，飞灰是在专门的填埋场进行填埋处理的。为了实现最佳可行技术，需要对其进行前处理（见第三章 C(iv)的横向考虑第 2.1.2 和 2.2 节）。

6.6 流出液的最佳可行技术

焚烧过程中的工艺废水主要来自于湿式洗涤技术。使用干式或半湿式的处理系统就能减少处理的需求。

污水处理的最佳可行技术包括对处理设施污水再循环和再使用的最优化，不同污染程度污水处理分离系统的应用，洗涤器出水的物理-化学处理，以及氨的去除。去除有机物时需要使用活性焦炭过滤器和嵌碳聚合物。

通过合理组合处理技术（参见横向考虑部分内容），处理过的污水中 PCDD/PCDF 可以控制在< 0.01～0.1 ng I-TEQ/l（European Commission 2006）。

6.7 最佳可行技术/最佳环境实践对其他污染物的影响

本指南中所描述的技术和实践都着重于它们在防止和削减附件 C 所列化合物方面的示范效应。很多实践内容也有利于削减其他污染物的排放，而且很多在设计时就是为了这样的目的（例如，将金属和其他无法燃烧的物质从废物分离出来、控制 NO_x 的选择性催化还原、控制酸性气体排放削减 SO_2、汞的活性炭吸附）。有些捕集其它污染而设计的技术（例如，高温入口静电除尘器），需要进行重新设计或取代来避免附件 C 中化合物形成和排放的增加。

在最终分析时，最佳可行技术/最佳环境实践的制定比单独控制附件 C 所列化合物的范围要广得多，将包括焚烧、能量回收、尾气处理、工艺废水处理和残留物处置等各个方面。不过这些措施主要的目的还是为了控制附件 C 所列化合物（关于共同利益的考虑见本指南第三章 C(iii)）。

6.8 新建的和经过重大改进的焚烧炉

《斯德哥尔摩公约》（附件 C，第 5 部分，B(b)）指出在缔约方对附件 C 中化合物的排放源提出新建或重大改进建议之前，必须“优先考虑具有相同的效果但能避免这类物质的形成和产生的替代工艺”。如果最终结果是仍然需要进行建造或改进，公约也提供了一套降低排放的措施以供考虑。虽然这些措施包含在对最佳环境实践和最佳可行技术先期讨论中，仍然存在其他的重要因素，以决定建造或改进一个废物焚烧炉是否可行。对人类健康和环境的直接和间接影响要通过合适的环境影响评价提上议程。附加的因素如下所示：

6.8.1 新的城市固体废物焚烧炉选址中的其他考虑因素

- 是否对服务区不可回收城市固体废物的性质和产生量有精确的预计？
- 废物的供应是否允许连续运行？
- 这种预计是否包含合理的废物最少化、回用和回收计划？
- 是否有充足的交通设施来满足收集和运输的需要？
- 是否调查过国内或国际对废物运输的限制？
- 是否有现场分离材料的现成市场？
- 对于现场产生的多余蒸汽和电力，是否存在接受它们的市场？
- 对焚烧的残渣是否有环境无害的处置方法？

6.8.2 新建危险废物焚烧炉选址中的其他考虑因素

- 是否对服务区危险废物的性质和产生量有精确的预计？
- 废物的供应是否允许连续运行？
- 能否满足运输的需要？
- 考虑到国际间的运输，是否已就越境转移达成必要的协议？
- 是否与供应商达成必要的协议以保证安全包装和操作？
- 对于现场产生的多余蒸汽和电力，是否存在接受它们的市场？
- 对焚烧的残渣是否有环境无害的处置方法？

6.8.3 新建污泥焚烧炉选址中的其他考虑因素

- 是否对服务区污泥的性质和产生量有精确的预计？
- 污泥的供应是否允许连续运行？
- 是否已确定服务区域内的污泥是否与工业或其他废物相混合？
- 是否打算将污泥与城市固体废物共焚烧，或者作为公共发电设施的辅助燃料？
- 对于现场产生的多余蒸汽和电力，是否存在接受它们的市场？
- 对处理后的残渣是否有环境无害的处置方法？

6.9 现有焚烧炉的改造

对一个现存的废物焚烧炉的重大改造可能基于一系列的原因。主要包括：处理能力扩大、必要的大修、焚烧效率和能量回收能力提升、以及空气污染控制和污水处理设施翻新。一些废物焚烧厂在进行这些设施改造后，其环境效应大大增加。进行改造前，除了上述的“优先考虑”以外，还需要考虑以下一些重要因素：

- 这样的改造将会对附件 C 中化合物的排放产生什么样的影响？
- 如果改造是增加一个空气污染控制设备，那么它是否与整套设备相匹配？
- 是否有足够空间应用最佳可行技术进行安装和运行它？例如可用空间的大小可能利于双层过滤系统的改造（连续排列的过滤器，但不一定是紧挨着的），而不是更换新的净化系统。
- 新改进的设备是否能与现有的空气污染和污水控制设施协同运行以减小排放量？

对现有设备进行改造的成本与焚烧厂特定情形有关，有时可能会比新建一个设备高出 25～50%（European Commission 2006）。影响成本升高的因素包括：额外的必要工程、替换下来设备的转移和处置、重新安装连接以及由于停机引起的生产损失。

7 最佳可行技术下的成效水平

将一级与二级措施合理结合，采用最佳可行技术后 PCDD/PCDF 向空气中的排放浓度不高于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 (11% O_2)。同时要注意的是在正常运行时，设计完好的废物焚烧厂其排放量可以比此水平更低。

采用最佳可行技术后，接收尾气处理污水的处理厂其出水中 PCDD/PCDF 的浓度低于 0.1 ng I-TEQ/l。

参考文献

Austrian Waste Incineration Ordinance, Fed. Law Gazette Nr. II 389/2002

Basel Convention Secretariat. 2002. *Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of Biomedical and Health-Care Waste.* Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

European Commission. 2006. *Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.

European Council Directive on the landfill of waste (1999/31/EC)

European Directive on the Incineration of Waste (2000/76/EC)

Stubenvoll J., Böhmer S. et al. 2002. *State of the Art for Waste Incineration Plants*. Umweltbundesamt, Vienna.
www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/industrie/pdfs/english_version.pdf.

Umweltbundesamt Berlin. 2001. Draft of a German Report for the creation of a BREF-document "Waste Incineration" Umweltbundesamt Berlin

UNEP (United Nations Environment Programme) Basel Convention Technical Guidelines:
General technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs); 2005

(ii) 医疗废物

概要

在特定的废物焚烧厂中进行医疗废物(传染性卫生保健废物、生物卫生保健废物和刀具)的焚烧可以最小化化学、生物和物理风险，并能作为预处理步骤减小进行安全填埋的废物的体积。

医疗废物焚烧时若未采用最佳可行技术/最佳环境实践，极有可能排放出高浓度的 PCDD/PCDF。鉴于设备建造、运行、维护和监测的高成本，最佳可行技术在小型医疗废物焚烧炉中应用起来具有较大的难度。

焚烧可能的替代工艺有灭菌（蒸汽、高级蒸汽、干热）、微波处理、碱性水解、生物处理以及填埋。医疗废物管理最重要的步骤是在源头进行不同种类废物的分离。医院产生的废物中 75～90%属于城市固体废物，将其分离能大大降低医疗废物的体积。有效的废物管理，包括废物减量和源头分离是很重要的。

底灰和尾气净化残渣的适当处理对减少 PCDD/PCDF 向环境的排放极为重要。采用最佳可行技术能降低盐酸和重金属（尤其是汞）的排放，同时也能有效地减少进行填埋的残余物的次生排放。

对于焚烧，单独采用一级措施能有效降低《斯德哥尔摩公约》附件 C 中化合物的排放。然而，最佳可行技术的实行需要采用一级和二级措施。

通过一级和二级措施的适当结合，PCDD/PCDF 向空气的排放不超过 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 (11% O_2)。而且在正常运行时，设计完好的废物焚烧厂其排放量甚至更低。

采用最佳可行技术后，接收尾气处理污水的处理厂其出水中 PCDD/PCDF 的浓度低于 0.1 ng I-TEQ/l。

1 简介

本章介绍医疗废物（这里被称作“卫生保健废物”）处理的最佳可行技术/最佳环境实践，在《斯德哥尔摩公约》中将医疗废物焚烧炉列在第二部分源目录中，它们能排放出大量公约附件 C 中的化合物。

本章主要讨论传染性卫生保健废物。与城市固体废物类似的废物从传染性废物中分离后能直接进行与城市固体废物处理一样的处理。若没有有效的废物分离实践和维持它们的管理和培训系统，需要处理的具有潜在传染性的废物总量会急剧增加。

其他可能的技术，如对传染性废物的杀菌，不会产生附件 C 所列化学品的排放。这些技术的优缺点及适应性都已另有介绍，此处不再赘述。

2 卫生保健废物范畴

医院产生大量的废物，可以分为不同的类别。卫生保健废物也可以由其他的来源产生，比如紧急医疗救护、输血或透析中心、实验室、动物研究、血库等等。这些废弃物中的 75～

90%是无危险的或者是普通的卫生保健废物，与城市废物类似，大部分来源于卫生保健设施的管理和家务功能，也可能包括维护时产生的废弃物。其它 10～25%卫生保健废物被认为是危险的而且可能造成各种健康危害。具有传染性的废弃物少于 10%。其它的废物类型包括有毒化学物质、具有细胞毒素的药品、易燃的和有辐射性的废弃物。

不同种类卫生保健废物可分类如下：

- 传染性卫生保健废物（危险性的）；
- 刀具（危险性的）；
- 解剖和病理学废物（比如尸体器官等）；
- 化学品，有毒或制药废物，包括有细胞毒素药品（抗肿瘤药物）（大部分是危险的）；
- 放射性废弃物；
- 普通非传染性废物（玻璃、纸、包装材料、食品等）。

为了编写本指南，以下的定义采用自《关于生物医疗和卫生保健废物的环境无害管理的技术导则》（《巴塞尔公约》秘书处 2002）。

2.1 传染性卫生保健废物[3]

传染性卫生保健废物包括被血液及其衍生物污染的废弃材料或设备，以及有危险的传染性病人的其他体液或排泄物。还包括来自血液传染病人血液透析（比如透析管、过滤膜等透析仪器，被血液污染的一次性被褥、亚麻布、围裙、手套或实验服）污染的废弃物；实验室废物（人工培育用于增量的生物制剂的培养菌和种群，包括实验室中用于转移、接种以及传染性试剂和受感染动物混合培养的器皿和设备）。

2.2 生物卫生保健废物

生物卫生保健废物是指所有身体器官和其他解剖废弃物，包括被公众和卫生医疗机构确认和在道德上要求进行特殊处理的血液、体液和病理废弃物。

2.3 刀具

刀具包括所有可以导致受伤，或侵入人体皮肤保护层的具有利刃或尖锐部件的生物医学和卫生保健废物。来自具有高危传染性疾病病人的刀具、隔离病房或其他被以上所提到的实验室废弃物污染的锋利部件都必须归为可传染性废弃物一类。

3 新源和现有源的替代技术

3.1 新源

当决定对来自卫生保健方面产生的废弃物进行处理时，首先考虑的应该是具有相似作用的替代工艺、技术或实践，避免附件 C 所列化学品的产生和排放。

[3] 传染性卫生保健废物的理解因国家环境、政策和法律而异。国际组织（WHO、联合国等）有其特定的理解。传染性是《巴塞尔公约》附件 III 和第 H6.2 类中指出的危险特性之一。

由于按照最佳可行性技术进行废物焚烧炉投资、操作、维护和监测费用较高，焚烧厂经济和有效地运行似乎不太可能，尤其是对于小型的医疗废物焚烧炉。许多小型焚烧厂纷纷倒闭而不是改造也验证了这一点。

因此，在大多数情况下，现场蒸汽灭菌和其他非焚烧的处理技术更为实用。另一些情况下，集中式焚烧比在现场分散处理更好。医疗废弃物的处理要纳入国家或地区废物管理计划。

3.2 现有源

由于现有小型医疗废物焚烧炉设计、操作和监测不当，这些设备不能认为是最佳可行性技术。污染消除设备不完善的医疗废物焚烧炉会排放各种各样的污染物，包括 PCDD/PCDF、重金属（比如铅、汞和镉）、颗粒物、酸性气体（HCl 和 SO_2）、CO 以及 NO_x。这些排放物会对工人安全、公众健康和环境造成极坏后果。

对旧厂的改造费用是考虑医疗废弃物处理的一个关键因素。在评价采用了最佳可行技术的焚烧单元费用时，决策者应该考虑各种因素，包括焚烧炉、净化和其他污染控制设备的投资和操作费用；对老式焚烧炉的二级炉膛改造费用；周期性烟道检查、连续监控、操作员培训和认证费用；以及维护和修理费用，尤其是涉及到难控制的磨损和故障。

因此，关闭现有的不合适的焚烧厂必须同时考虑引进替代的处理技术或者将废弃物转移到卫生保健废物集中处理设施。

3.3 替代技术

下列替代技术不会产生和排放附件 C 所列化合物，在选择最终去除方法时需要优先考虑。但是，这些技术可能有其他的优点和缺陷。如需要这些技术的更多信息，可以查看《巴塞尔公约》秘书处 2002 文件。

下列方法适合于传染性和生物废物以及刀具并有广泛应用[4]。建立有效的废物管理项目，如本章第 4 节所述，是实现如下技术的基础。危险化学废弃物、化学治疗废物、挥发性有机化合物、汞以及放射性废弃物不应当加入下列系统中，因为这会导致有毒物质向空气中的排放，或冷凝进入处理过的废水中。

替代技术如灭菌、微波处理、碱式水解和生物处理仍然需要最终的卫生填埋。

工作人员需要掌握废物处理、设备操作和维护方面的技能。另一问题是通过排放、事故泄漏或存储容器溢出、处理单元渗流、处理废水挥发而导致的化学消毒剂的职业性暴露。化学消毒剂往往以高浓度方式存放，这加大了危害性。

由于化学过程通常需要粉碎，以气溶胶形式排放的病原体也需关注。化学处理技术需要在封闭系统或是在负压下操作，产生的尾气要通过 HEPA（高效颗粒物吸附）和其它过滤器进行处理。

当选择使用非焚烧技术时需要考虑如下的因素（无害化卫生保健 欧洲 2004）：

- 法律接受度；

[4] 不同技术的费用数据可以从下列出版物中获得：*Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies*, chapter 11 (Health Care Without Harm 2001)。

- 处理能力；
- 废物类型；
- 微生物失活效率；
- 环境排放和废物残渣；
- 空间需求；
- 效用和其它安装要求；
- 废物减量；
- 职业安全和卫生；
- 噪音；
- 恶臭；
- 自动化；
- 可靠性
- 商业化水平；
- 技术供应商背景；
- 成本；
- 社区和成员接受度；

3.3.1 蒸汽灭菌

蒸汽灭菌或高压锅灭菌是将废弃物在压力容器或高压锅中暴露于高压的饱和蒸汽中。该技术不会产生不明废弃物，也不会减少废弃物的体积，除非加入粉碎机或研磨机。若废物未经适当分离，会导致危险物质（抗肿瘤药物或重金属如汞）进入焚烧炉，从而排放有毒污染物至空气、冷凝物和处理废水中。含有少量醇、酚、醛和其它有机物的刺激性气味可能会被产生，但是可以通过适当的气体处理设备（如颗粒物和碳滤器）减到最小。高压锅在典型条件下操作的独立排放测试是有用的。

高压锅有多种尺寸，处理量在一个循环几公斤至几吨不等，投资相对于其他替代技术要低。高压锅使用过程中至少需要一年一次的检修来确定是否在温度与时间的关系、真空度和蒸汽压力上有显著变化。

处理周期（最低要求为 121°C 下 30min）由热量穿透废物的能力决定。某些产生热量转移阻碍的废物或负荷结构需要更长的暴露时间和/或更高的温度。消毒水平需要通过适当的途径进行控制（如试验片、微生物测试）。

3.3.2 高级蒸汽杀菌系统

在蒸汽处理的全过程，高级高压灭菌器或者高级蒸汽杀菌系统都和预真空和各种机械处理相结合。很多这些高级系统都具有自动进料系统、真空和脱水后处理、处理后废物的冷却、用以去除异味的高效颗粒物过滤器或碳过滤器。

装有内部粉碎研磨器的高级系统可以同时处理刀具和病理废弃物，包括解剖残体。但粉碎机和其它机械设备带来了一些缺点，如相对较高的成本、噪音以及较高的维护费用。

与蒸汽灭菌处理一样，高级蒸汽灭菌处理同样需要适当的废物分类来避免向不同介质中排放有害物质（见图 1）。

3.3.3 微波处理

微波消毒从某种意义上来讲也是蒸汽消毒过程，因为消毒是通过微波能量产生的潮热和蒸汽。含有内部粉碎器的微波处理设备可以处理病理废物和刀具。不过缺点有相对较高的成本、噪音、粉碎装置较高的维护费用和令人厌恶的恶臭。产生恶臭的低浓度醇、酚、醛和其它有机物能够通过合理的空气处理设备去除（如颗粒和碳过滤器）。

3.3.4 干热杀菌

干热杀菌是将废弃物暴露在高温下，并经过充分的时间以保证所有废弃物的充分灭菌。干热杀菌过程通常比蒸汽处理需要更高的温度和更长的暴露时间。其常带有内部粉碎器（用以减少废弃物的体积）。该技术操作简单易自动化。

挥发性和半挥发性有机物、化疗废物、汞、其它有害化学废物和反射性废物不应该进行干热处理。干热处理往往会产生恶臭，要通过高效颗粒或碳过滤去除。处理后的热空气要在文丘里净化器里进行冷却，该过程也能去除部分颗粒物。

3.3.5 碱性水解

碱性水解（或者热碱消化）是分解有机物的另一种化学方法。它可降解大量化疗品、甲醛、定影液和其他有毒物质。典型的处理过程是在一个密封的不锈钢容器中将废弃物与碱混合加热到 110～150°C 之间。根据废物量、碱浓度和温度等条件的不同，处理过程可以持续 3～8 小时。商业化的系统是高度自动化的。对碱性水解产生的废弃物和碱液进行适当处理也是必要的。

3.3.6 生物处理

生物处理利用微生物或者生化药剂来降解废物。其中包括酶解、好氧/厌氧消化。处理需要在封闭系统中进行。厌氧消化可能会产生恶臭。

3.3.7 特定废物填埋场

（a）传染性废弃物（如传染性卫生保健废物、刀具、解剖和病理废物）

这些废弃物不能进行填埋处理。而经过杀菌后可以作为普通非传染性废物，进行填埋或上述第 V.A.(i)部分介绍的处理（刀具例外，还需要考虑其物理特性）。

（b）化学、有毒、药物废物和普通废物

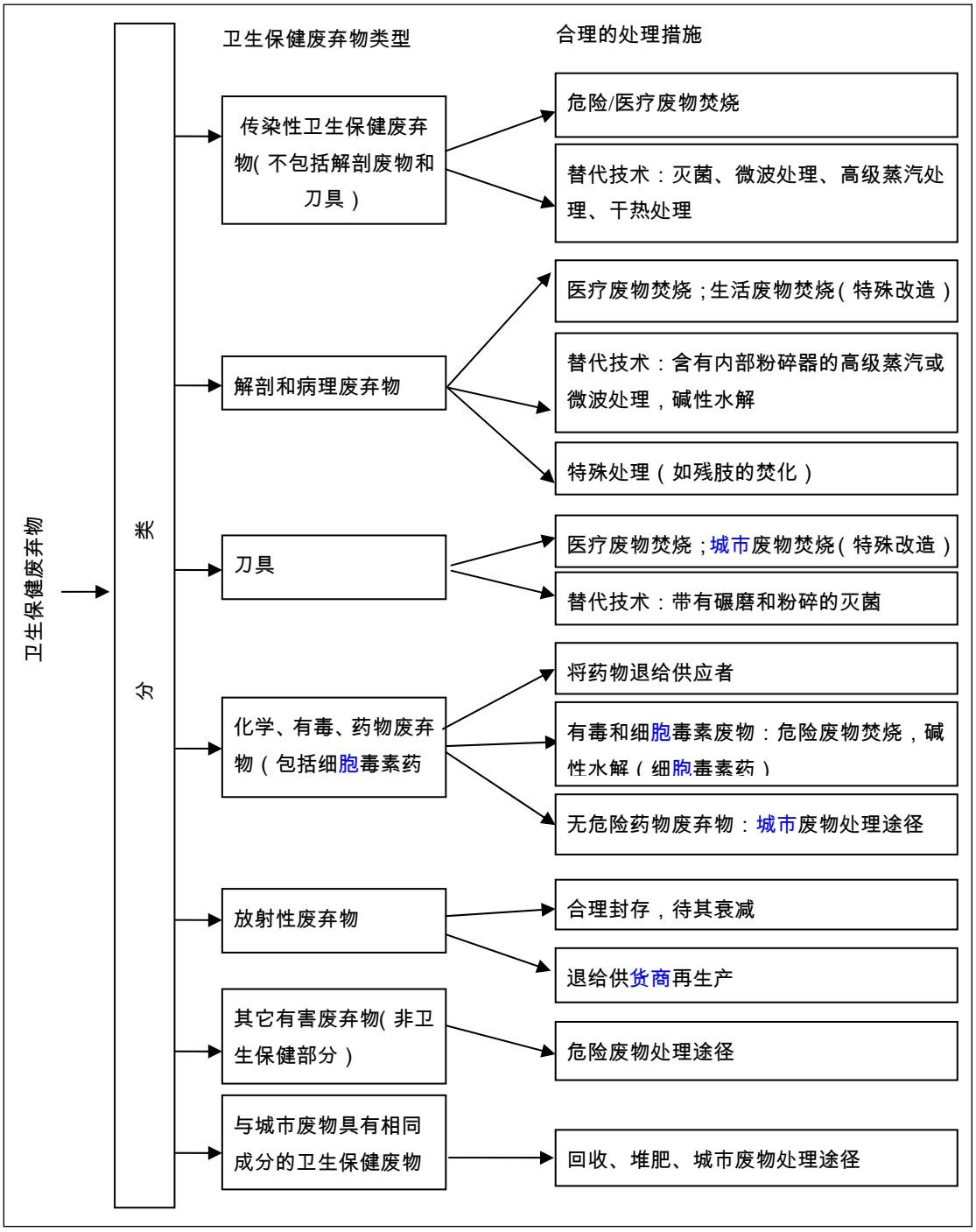
可以在特定的填埋场中进行处理，但是需要特别考虑它们的物化特性。

（c）放射性废物

这类废物不能填埋处理。

图 1（《巴塞尔公约》秘书处 2002，第 2 章，图 2，已采用）显示了卫生保健废物的分类和正确的处理措施。

图 1 卫生保健废物分类和处理措施



4 关于卫生保健废物管理的最佳环境实践

每一所医院都要建立废物管理计划，对废物进行彻底的分类与处理。这可以降低最终的处理费用。一所医院的管理计划里也可以包括来自于其它医院的部分废物，这样可以降低成本并可以提高废物总体管理的环境效应。

医院废弃物管理的主要目的为：

- 降低员工、公众和环境风险；
- 废物减量；

- 进行废物分类和分离；
- 在病房内指定存放区；
- 建立废物转移的安全路线；
- 建立安全合适的临时存储区；
- 废物环境无害处理处置。

在危险废物跨境转移和处置的《巴塞尔公约》的框架下，《生物医学和卫生保健废物环境无害管理技术导则》出版（《巴塞尔公约》秘书处 2002）。导则中详细介绍了卫生保健废物的危害、安全管理、合理的分类收集、处理处置方法和能力建设，被强烈建议采用。

在建立合适的卫生保健废物管理计划时需要做到：

- 对不同废弃物组分的性质和量进行描述；
- 确定避免或减少废弃物产生的方法(避免采用不必要的包装、优化包装大小、保存、工作过程评价、安全可行时设备的重复利用）；
- 建立培训和管理系统，确保对传染性、毒性废物和普通废物的有效分离和处理；
- 确定合适的收集、存储和转移容器；
- 拟定员工职责；
- 针对不同废物组分指定合适的处理方法；
- 对废物处理提供正确的记录和控制；
- 描述废物组分到最终处理场所的转移和最终处理方式；
- 估算各项工作的成本。

在实行合理有效的处理处置前，许多实践都是必须的。下面描述的实践能直接导致减少或避免附件 C 中化合物的产生和排放，而且相关原则可以影响废物的产生并有助于员工、公众和环境安全。

关于卫生保健废物管理的更详细信息参见其它来源（《巴塞尔公约》秘书处 2002；世界卫生组织 WHO 2000；无害卫生保健 欧洲 2004）。本文件中只给出一般最佳实践的简要概述。

4.1 源头削减

源头削减意味着在源头减少或消除废物的产生，比回收和再利用更重要。医疗人员、废物管理者和产物标准化委员会需要意识到他们所购买的产品将会产生多少废物。买方的积极参与在废物的源头削减方面很关键。需要采取一定的措施削减管制的医疗废物、危险废物、低水平放射性废物和普通废物。特殊的源头削减技术包括(需要注意的是替代产品要满足卫生和病患安全的要求）：

- 材料消减、更换或产品替代；
- 技术或工艺更换；
- 优先购买；
- 好的操作实践。

4.2 分类

首先，隔离是实现卫生保健废物有效管理的关键。它保证了正确处理的实施。废物要根据采用的处理方法进行相应的分类。分类应该在废弃物生产者的监控下进行，并且离产生源尽可能的近，即在病房、病床边、手术室、实验室、产房等等，并且需要由产生者实施，比如护士、医生或专门医师，以便及时监管废弃物并避免危险的二次分拣。

4.3 资源回收再生

废物的回收再生利用方法包括：

- 回收报纸、包装物、文件纸、玻璃、铝罐头、建筑碎片和其它可回收物质；
- 购买使用消费者回收的材料制作的产品；
- 将有机食品废物进行堆肥；
- 从照相药剂中回收银；

4.4 人员培训

对人员必须进行以下的指导培训：

- 关于卫生保健废物的危险；
- 不同卫生保健废物的分类及编码，以及其分类标准；
- 废弃物处理的成本；
- 从产生到处理的废弃物管理过程；
- 废物处理设施的操作和维护；
- 职责；
- 失误和管理不善所造成的后果。

4.5 在废弃物产生地的收集

- 在废物产生处或其附近设置不同颜色标示的容器用于不同废弃物成分的分类；
- 正确包装废弃物 :在刚性或半刚性容器里衬固体容器或塑料袋用于装非刀具传染性废弃物。塑料袋应能防潮，并且在一般情况下不易撕破或撑破。刀具应装在刚性、不易刺破并防漏的容器中。容器可以是能回收的（金属或耐高压加热的塑料），也可以是一次性的（厚纸板或塑料）。刀具容器应具有封盖；
- 容器正确标识，如标明传染性、细胞毒性废弃物等等；
- 容器装填不可超过四分之三；
- 如可能，高度传染性废弃物要立即用高压锅灭菌。因此需要用与建议的处理方法相适合的袋子进行包装。

4.6 运输到中转站

- 一旦一次容器装满后，必须被送到中转站；
- 确立一个制定的WHO推荐的存放地点，只有授权的人员才能通行；

- 处理废弃物的人员在收集运送和存放废弃物期间必须穿防护服（手套、鞋子）；
- 明确运送路线和时间；
- 不可对含有刀具或其它传染性废弃物的容器进行压缩；
- 不可手动进行传染性废弃物成分的分类。

5 卫生保健废物焚烧的应用技术

5.1 工艺简介

卫生保健废物不能进行露天焚烧。焚烧是一个用于处理和净化生物医疗和卫生保健废物的重要方法。本节给出了以下主要危险废弃物的焚烧指南：传染性卫生保健废物、生物保健废弃物以及刀具。

焚烧是一个高温的（850～1100ºC）干式氧化过程，可以减少有机物质和可燃物质，使其变成无机不可燃物质，并极大地减少废弃物的体积和重量。

高温热解是一个干馏的过程，其热转化发生在一个缺氧的环境中，温度在 500～600°C 之间。

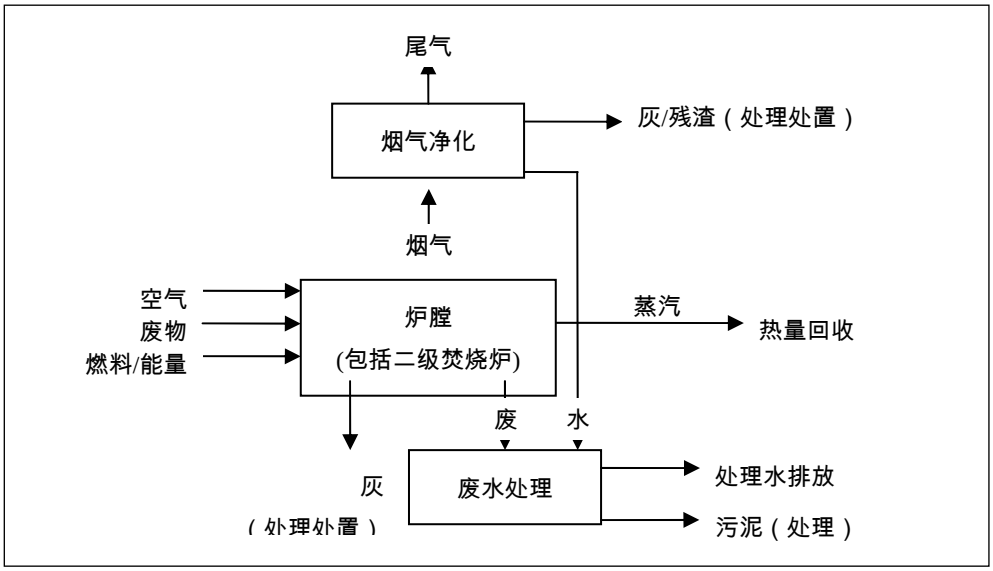
焚烧/高温热解只能在设计、运行和维护完好的工厂进行。系统设计应该与危险卫生保健废物性质（高含水率，高塑料含量）相匹配。因为以下工艺已经相当成熟，只有危险性的废弃物成分才能在这些工厂中进行焚烧。其他与城市废物类似的卫生保健废物应该预先分离出来，采用不同的工艺进行处理。

如果传染性废弃物不被立即焚烧（48 小时之内），必须将其存放在冷库中（最高温度 10°C）。工作和存放区应该设计得便于消毒。

一个焚烧厂基本上包括下列单元（图 2）：

- 燃炉或炉窑；
- 二次燃烧室；
- 干、湿和/或催化烟气净化装置（包括吸附技术）；
- 废水处理设备（当采用湿式烟气净化系统时）。

图 2 焚烧炉的简单流程图



下列工艺被认为是卫生保健废物热处理的最佳可行技术：

- 热解或废弃物气化；
- 回转窑；
- 特殊改造的传染性卫生保健废物炉排焚烧炉（城市废物处理线）；
- 流化床焚烧炉；
- 标准模块系统。

单燃烧室、鼓状以及砖结构的焚烧炉不被认为是最佳可行性技术。

5.2 热处理技术

5.2.1 热解炉

具有二次燃烧室的热解设备主要用于小型工厂，经常以非连续的模式进行操作。卫生保健废物装在桶里或布袋中进行装料。更大的工厂应该配备自动装载设备。在具有排气或气化系统的工厂中，排气和气化应在焚烧前于反应器中进行。

废弃物不连续地进入一个被加热到足够高温的蒸馏室，以便对废弃物进行蒸馏。从蒸馏室排出的气体在二次燃烧室与一个连续气流混合，并通过与增补燃料的共燃烧将温度维持在 900°C。二次燃烧室排出的燃烧气体在下游的热水锅炉中被冷却后进入烟气净化系统。锅炉将水转变成蒸汽，可用于发电，供医院、家庭或商业使用。为保证灰分的完全燃烧，从蒸馏室排出前先在煤气灶中进行燃烧。在小型焚烧厂中，生产能力和燃烧废弃物的波动由辅助燃料进行补偿。

相对于传统燃烧系统，热解设备烟气中的含尘量较小。而该设备需要大量附加燃料，因此就产生了较大的烟气体积。

典型的焚烧炉容量（现场处理）：200 千克到 20 吨/天。

5.2.2 回转窑

另外一种技术是回转窑（见本指南第五章 A(i)第 2.2 节）。卫生保健废物的燃烧既可以在小型回转窑中进行（如医院中），又可以在用于燃烧多种危险废弃物组分的较大的炉中进行，而后者更加常用。

废弃物由起重机从贮料舱运送到位于窑前的废料斜槽中。在大多数情况下，废弃物可以通过安装在废料槽上的闸门直接进入回转窑。高粘度和液态的废弃物可以透过回转窑前的墙注入。由于倾斜和回转窑旋转，废弃物被旋转，与在回转窑中流动的一次空气强烈接触。与炉排炉不同，回转窑是封闭的系统。因此液态和高粘度的物质都可以进入。从回转窑排出的气体在二次燃烧室中进行处理。为了保证令有机物完全降解的高温（850～1200°C，具体根据废弃物不同而定），二次燃烧室装配了可以在温度低于设定值后自动启动的火炉。

回转窑的末端会产生烧结或融化的炉渣。当其被投入除渣单元的水中，就形成了粒状的炉渣。当炉渣被烧结后，设备的这一部分就与炉排炉系统类似。回转窑和二次燃烧室在大多数情况下都被建成绝热陶瓷衬里的燃烧室。经过燃烧室后，烟气经过一个无效区域直到温度升到约 700°C。随后安装了大量的加热装置，比如蒸发器、超级加热器和进水预热器。废物加热锅炉和能量供应系统与炉排炉燃烧系统的类似。

焚烧炉容量：0.5～3 吨/小时（用于卫生保健废物的燃烧）。

5.2.3 炉排焚烧炉

在城市废物焚烧炉中焚烧卫生保健废物需要经过特殊改造。如果传染性废弃物要在城市固体废物焚烧炉中燃烧，必须预先对其进行消毒/灭菌，或将其装在合适的容器中自动加入焚烧炉中。要避免将传染性废弃物和其它类型的废弃物混合及直接处理。关于城市固体废物焚烧的相关信息参见本指南第五章 A(i)。

5.2.4 流化床焚烧炉

流化床焚烧炉被广泛应用于经过细致分类的废弃物的焚烧，例如垃圾衍生燃料和污泥。这项技术已经使用了几十年，主要用于燃烧均一的燃料。流化床焚化炉是一个直立圆筒形的带衬里的燃烧室。在底部，炉排或分配盘上的惰性材料床层（如沙子或烟灰）与空气一起形成流化状态。用于焚烧的废弃物从上部或侧面连续地加入流化沙床中。

预热的空气通过床盘的开口进入燃烧室，与燃烧室中的沙子一同形成流化床层。废弃物通过泵、星轮进料器或螺管传送器加入到反应器中。在流化床中发生干燥、挥发、点火以及燃烧。床层上部的自由空间（自由边界）温度大致在 850～950°C 之间。在流化床材料上部，设计自由边界用以保持气体处于燃烧区中。而床层本身的温度较低，大约在 650°C 左右。由于反应器很好的混合特性，流化床焚烧系统一般具有均匀的温度和氧气分布，这使得运行稳定。对于不同种类的废弃物，流化床燃烧需要一个预处理步骤以符合尺寸规格。对于某些废弃物来说，这可以通过对废弃物有选择性的收集或预处理如粉碎的联用来达到。某些类型的流化床（如旋转式流化床）可以比其他类型接受更大尺寸的废弃物。只有这种情况下，废弃物需要粗略地减少尺寸或者根本不需要。

5.2.5 标准模块焚烧炉

在美国、欧洲和亚洲，（城市固体）废物焚烧炉大量采用标准模块焚烧炉。标准模块焚烧炉包含两个垂直的燃烧室（一次和二次燃烧室）。设备的焚烧能力一般为 1～270 吨 / 天。标准模块系统有“富氧”和“贫氧”两种主要形式：

- “富氧”燃烧包括一次和二次燃烧室，两个燃烧室的供氧量都大于化学计量需求量（例如 100～250%过量空气）；
- 在“贫氧”（或受控）燃烧系统，一次燃烧室的供氧量维持在化学计量需求量。初级燃烧室产生的没有燃烧完全的气体进入二次燃烧室。二次燃烧室氧气过量，并使用辅助燃料（通常是天然气）提高燃烧温度保证其完全燃烧。二次燃烧室的温度高且稳定，燃烧气的紊流混合度好，则产生的颗粒物和有机污染物就少。

5.3 烟气净化

焚烧炉产生的烟气包括含有重金属的飞灰（颗粒物）、PCDD/PCDF、耐热有机化合物以及如氮氧化物、硫氧化物、碳氧化物和卤化氢之类的气体。由无控制模式（无烟气净化）产生的烟气浓度约为 2000 ng I-TEQ/m³（UNEP2005）[5]。

合适的烟气净化措施必须合理的联合应用，以保证最佳可行性技术的应用（见本指南第三章 C(iv)和第五章 A(i)第 6.4 节）。

5.4 飞灰和底灰处理，废水处理

主要的废弃物成分是飞灰、炉渣、废水处理产生的滤饼、石膏和废弃活性炭。这些废弃物是主要的危险废弃物，必须进行安全填埋。最常用的方法有：置于适当的双壁容器中进行填埋、固化后填埋以及热后处理（见本指南第五章 A(i)第 5 小节）。

6 最佳可行技术和最佳环境实践总结

除了应用最佳环境实践进行医疗废物焚烧之外，还有许多示范焚烧工程、烟气净化和残留物管理技术，用以防止附件 C 中化学物质的产生和减少其排放。对这些技术仔细分析，以确认其是否属于最佳可行技术时，须参照 European Commission 关于废弃物焚烧的最佳可行技术文件（BREF）。（European Commission 2006）

同时也有可行的环境无害的非焚烧替代技术（见本指南第三章 C(ii)）。本节旨在定义焚烧过程的最佳可行技术，包括焚烧厂的设计、运行和维护，以达到有效控制附件 C 中化学物质产生和排放的目的。

当要采用此处描述的最佳可行技术时，需要结合实际情况选择最佳焚烧类型。此处的最佳可行技术并不一定是最佳选择，因为实际情况存在差异，像这样的一般性指南不可能全部考虑到。因此，若只是对本指南中的最佳可行技术进行简单的组合，而不考虑实际情况，并不能从整体上给出一个最优的选择。（European Commission 2006）

---

[5] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克（1×10^{-9} 克）；Nm^3 = 标准立方米，0°C 和 101.3 kPa 下干气体体积。毒性测量的信息见本指南第一章 C 第 3 小节。

最佳可行技术的使用同样也能降低盐酸和金属（尤其是汞）的排放。对底灰以及烟气净化残渣的合理处理利于减少 PCDD/PCDF 向环境的排放并降低进行填埋后的次生排放。

对于焚烧来说，单独采用一级措施已经能够大大削减附件 C 中化学物质的排放。但最佳可行技术的实现需要采用一级和二级措施。二者有效结合后，PCDD/PCDF 向空气的排放将不超过 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 (11% O_2)。而当设计完善的焚烧装置正常运行后，其排放量将更低。

采用最佳可行技术后，处理烟气净化废水的污水厂出水中 PCDD/PCDF 值将低于 0.1 ng I-TEQ/l。

下述表格对医疗废物焚烧的最佳可行技术/最佳环境实践进行了总结。

表 1 一般指南

方法	描述	注意事项	备注
废弃物分类	明确的分类，在排放源将卫生保健废物和其他废弃物按卫生保健废物类别分类，以使待处理的废弃物量减到最小。		对附件 C 所列化学品的减少非直接有效，但是是废弃物管理综合概念的一部分
替代方法	特别地，如果现有或将建的设备不能满足操作条件，应该优先考虑比废物焚烧潜在环境影响更少的替代方法。	传染性卫生保健废物的替代处理方法有： • 蒸汽灭菌 • 高级蒸汽灭菌 • 微波处理 • 干热杀菌 • 生物处理 • 碱性水解 • 填埋	

表 2 卫生保健废物焚烧：代表最佳可行性技术的燃烧工艺

工艺	注意事项	备注
热解燃烧炉	适合于小型的设备（200 公斤/天到 10 吨/天）以及现场处理	高的投资和维护费用，需要经过良好训练的人员
回转窑	适于中型设备(0.5～3 吨/小时)	回转窑使用水冷，高的投资和维护费用，需要经过良好训练的人员，能源消耗较大
炉排炉(城市固体废物焚烧炉)		炉床使用水冷，城市固体废物焚烧炉需要为卫生保健废物作特殊的改造（比如自动装载），对传染性卫生保健废物无预先混合或直接处理
流化床焚烧炉		
标准模块焚烧炉	处理能力 1～270 吨/天	

表 3 卫生保健废物焚烧 - 一般方法

管理措施	排放特性	备注
只有当采取了削减附件 C 中化学物质的措施时才能进行焚烧（一级	可能会排放附件 C 中化学物质和挥发性金属	注意废弃物中可能的卤化物含量，采取合适的一级和二级措施(表 5、

管理措施	排放特性	备注
和二级措施，见表 5、6）		6） 注意可能的金属含量，采取合适的二级措施（表 6）
根据废弃物类型需要，对卫生保健废物进行合适的转运、存放和保障	对附件 C 所列化学品的减少非直接有效，但是废弃物管理综合概念的一部分	
工厂的选址：集中式危险卫生保健废物处理优于分散式现场处理		
卫生保健废物的焚烧只在专门的工厂或专为危险废弃物的大型焚烧炉中进行		卫生保健废物的性质（高含水率和含塑量）决定需要特殊的设备
如果不是使用专门的卫生保健废物焚烧炉，则应使用对传染性废弃物分开进料的系统	对附件 C 所列化学品的减少非直接有效，但是废弃物管理综合概念的一部分	
禁止焚烧放射性废弃物	对附件 C 所列化学品的减少无效	

表 4 卫生保健废物焚烧：组织形式

方法	注意事项
• 经过良好培训的人员 • 焚烧炉操作和监控，并定期维护（清洗燃烧室，防止进气口和燃料炉的堵塞，员工须着防护服） • 经常或连续地对相关污染物进行测量 • 建立环境监测（建立标准监测方案） • 建立并执行审核和汇报体系 • 基础设施、路面、通风 • 环境影响评价、建新厂时需听取公众的意见	焚烧炉的操作需要有资格的焚烧炉操作员，焚烧炉运行的整个周期（如 20 年或以上）都一直配备有合格的操作员。在某些地区购买高技术焚烧炉前应先进行员工的确认和配备。 如果没有有资格的操作员，卫生设施应该采取替代消毒工艺或承包给地方产业。 同样应该签订长期的关于维护、修理、改造（需要时）和最终处理处置焚烧残渣的合同。

表 5 减少PCDD/PCDF排放的一级措施及优化方法

燃烧条件优化的管理措施	备注
温度达到 850°C 后进料；应具有自动设备防止在达到此温度前进料	需要改造整个工序
安装辅助燃烧器（启动和关闭操作）	
一般地，避免焚烧过程的启动和停止	
避免低于 850°C 的温度以及低温区	
足够的氧含量；根据热值和进料的连续性控制氧气的加入	平均氧气含量：6%（体积）
最后一次注入空气、温度高于 850°C（1100°C 对于高浓度氯化废弃物，比如高于 1%卤代有机物的物质）、氧含量达到 6%后二次焚烧室中足够的停留时间（最小 2s）	由于塑料和水含量，足够的停留时间是必须的
尾气的高度混合以及减少过量空气：比如注入二次空气或回用烟气、燃烧气的预热、空气流量控制	优化的空气流进入可以产生更高的温度

燃烧条件优化的管理措施	备注
（在线）监测以便进行燃烧控制（温度、氧气含量、CO、烟灰），中央控制台对焚烧处理的操作与调整	

表 6 二级措施

管理措施	排放特性	适用性	备注
除尘			
通过烟灰净化器、机械振打器、声或蒸汽烟灰吹脱器避免颗粒物沉积，经常清洗有烟气在关键温度范围经过的部分			蒸汽烟灰吹脱可以增加 PCDD/PCDF 的形成速率
通过以下措施有效去除烟灰	与无控制的形式相比，< 10 %残余排放	中等	去除吸附在颗粒上的 PCDD/PCDF
纤维过滤器	1～0.1%剩余排放	较高	在温度< 260°C 时使用（根据材料决定）
陶瓷过滤器			新技术，在温度 800～1000°C 使用，不常用于废物焚烧炉
旋风除尘器（仅适用于烟气的预净化）	低效率	中等	只对大颗粒有效
静电除尘器	中等效率		在 450°C 下使用；增加了 PCDD/PCDF 的 de novo 合成的可能，对细颗粒的效率较低，更高的 NO_x 排放，较少热量回收
采用活性炭颗粒的高效吸附单元(电动文丘里管)			去除细粒子烟灰
以下方法可以减少附件 C 中化学物质的排放:			
催化氧化	高效率 (< 0.1 ng TEQ/m^3)	高成本，低操作费用	只用于气体化合物，需预去除重金属以及烟灰，加入 NH_3 可以附带去除 NO_x；需要很大的空间，大多数情况下催化剂可以由厂商再生，当有过多的 CO 时会过热，由于烟气的再热需要消耗更多的能量；没有固体残余物
气相淬火			在废弃物焚烧炉中不常见
涂附催化剂的纤维过滤器	高效 (< 0.1 ng TEQ/m^3)		如由 PTFE 生产，可平行除尘，由于 PCDD/PCDF 在催化剂表面分解，过滤器烟灰污染较低
在固定床、移动床和流化床反应器中混合活性炭、平炉焦炭、石灰和石灰石溶液的不同干、湿吸附方法			

管理措施	排放特性	适用性	备注
固定床反应器，用活性炭或平炉焦炭吸附	< 0.1 ng TEQ/m^3	高投资，中等的运行费用	对空间要求较高，须对烟气净化残渣（属于危险废弃物）进行处理，CO 长期监控，由于与煤粒的聚合而导致烟灰排放的增加，与活性炭相比，平炉焦炭的使用高出 2 到 5 倍，可在设备中焚烧用过的吸附剂，具有火灾/爆炸危险
气体夹带流或循环流化床反应器，使用活性焦炭/石灰或石灰石溶液，后接纤维过滤器	< 0.1 ng TEQ/m^3	低投资成本，中等操作费用	对只焚烧卫生保健废物的焚烧厂不常用，需对烟气净化残渣（属于危险废弃物）进行处理处理，有火灾/爆炸危险
合适的飞灰和底灰以及污水处理： • 安全填埋（如地下处置） • 在低温缺氧的情况下，催化处理纤维过滤器上的烟灰 • 3-R工艺洗涤纤维过滤器上的烟灰（以酸提取重金属） • 燃烧降解有机物（如回转窑，Hagenmeier-Trommel），后接纤维过滤器、洗涤净化器 • 纤维过滤器烟灰的玻璃化或其他固化方法（如水泥固化），然后填埋 • 等离子技术的应用（新技术）			废水处理和飞灰冷却产生的污泥是危险废弃物 烟道气可以导回焚烧炉的燃烧室

7 最佳可行技术的成效水平

通过一级和二级措施的合理组合，PCDD/PCDF 向空气的排放不高于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 (11% O_2)。设计完善的焚烧厂，当其正常运行时，排放值将更低。

采用最佳可行技术后，处理烟气净化废水的污水厂出水中 PCDD/PCDF 浓度低于 0.1 ng I-TEQ/l。

参考文献

Basel Convention Secretariat. 2002. *Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of Biomedical and Health-Care Waste.* Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

Health Care Without Harm. 2001. *Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies.* Chapter 11. Health Care Without Harm, Washington, D.C. www.noharm.org/nonincineration.

Health Care Without Harm Europe. 2004. *Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies in Europe*. www.noharm.org.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

WHO (World Health Organization). 1999. *Safe Management of Wastes from Health Care Activities*. WHO, Geneva.
WHO (World Health Organization). 2004 *Safe health-care waste management;* Policy Paper
UNEP (United Nations Environment Programme). 2005 Basel Convention Technical Guidelines: General technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs).

其它资料来源

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2001. *Canada-Wide Standards for Dioxins and Furans for Incineration.* CCME, Winnipeg.
www.ccme.ca/initiatives/standards.html?category_id=50#23.
EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources: Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators: Final Rule*. 40 CFR Part 60. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/1997/September/Day-15/a23835.htm.
EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. *Federal Plan Requirements for Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators Constructed on or before June 20, 1996: Final Rule.* 40 CFR Part 62. EPA, Washington, D.C.
www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/2000/August/Day-15/a20341.htm.
EPA (United States Environmental Protection Agency). 2004. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Proposed Standards for Hazardous Air Pollutants for Hazardous Waste Combustors.* Draft. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/fedrgstr.
European Commission. 2000. "Directive 2000/76/EC on the Incineration of Waste." *Official Journal of the European Communities* L332:91.
European Commission. 2006. *Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration.* BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.
Giroletti E. and Lodola L. 1993. *Waste Treatment and Management*. Medical Waste Treatment: ISPRA courses. unipv.it/webgiro/ricerch/Public/ISPRA93-medicalWaste.pdf.
Institute for Environmental Medicine and Hospital Hygiene. 2000. "Practical Guide for Optimising the Disposal of Hospital Waste: Reduction and Utilisation of Hospital Waste, with the Focus on Hazardous, Toxic and Infectious Waste." *LIFE96ENV/D/10*. University Clinical Centre, Freiburg.
Stubenvoll J., Böhmer S. et al. 2002. *State of the Art for Waste Incineration Plants*. Umweltbundesamt, Vienna.
www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/industrie/pdfs/english_version.pdf.
UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants*. New York and Geneva. www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.POPs.e.pdf.
UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases Edition 2.1*. UNEP, Geneva.
www.chem.unep.ch/pops/pcdd_activities/toolkit/Toolkit%202-%20version/Toolkit-2005_2-1_en.pdf.

第五章

来源类别导则/指南:

附件 C 第二部分来源类别

(b):

燃烧危险废物的水泥窑

目　录

第五章 1

来源类别导则/指南: 1

附件C第二部分来源类别 1

燃烧危险废物的水泥窑 2

B. 燃烧危险废物的水泥窑 1

导言 1

1.绪论 1

1.1 水泥工业概况 1

1.2 水泥窑燃烧废物 2

2. 其它相关信息 2

2.1 废物治理综合考虑（第三章C(ii)） 3

2.2 处理废物的其它方式 3

2.3 巴塞尔技术导则 3

3. 水泥生产过程 3

3.1 一般原则 3

3.2 原材料的准备 3

3.3 回转窑工艺 4

3.3.1 干法工艺 5

3.3.1.1 预热器干燥过程 5

3.3.1.2 预热器/预煅烧炉干燥过程 5

3.3.2 半干法工艺 6

3.3.3 半湿法工艺 6

3.3.4 湿法工艺 6

3.4 水泥研磨工艺过程 6

3.5 排放控制 6

4. 燃料 6

4.1 以常规燃料为动力的操作.....6
4.2 燃烧废物或危险废物.....7
4.2.1 利用废物和替代燃料的例子.....8
4.2.2 不可作为燃料的废物清单.....8
4.2.3 对废物选择的考虑.....9
4.2.3.1 水泥窑的操作.....9
4.2.3.2 熟料和水泥的质量.....10
4.2.3.3 非附件C所列的空气污染物排放.....10
4.2.4 输入流分析.....10
4.2.5 作为替代能源的废物的预处理和储存.....11
4.2.6 销毁率.....11
5. 工艺过程的输入与输出.....12
5.1 一般输出.....12
5.2 能源利用.....13
5.3 PCDD/PCDF 的排放.....13
5.3.1 PCDD/PCDF 的形成.....13
5.3.2 排放到大气中的PCDD/PCDF研究.....14
5.3.4 经由固体释放PCDD/PCDF的研究.....17
5.4 PCB 和HCB 的释放.....17
6. 最佳可行技术与最佳环境实践.....18
6.1 综合管理措施.....18
6.1.1 法律方面.....18
6.1.2 环境方面.....18
6.1.3 运行方面.....18
6.1.4 健康和安全方面.....19
6.1.5 信息交流机制和社会责任.....19
6.2 具体措施.....19
6.2.1 主要措施和过程优化.....20
6.2.1.1 过程优化.....20
6.2.1.2 危险废物处理的准备工作.....20
6.2.1.3 输入控制.....20
6.2.1.4 工艺参数的稳定.....21

6.2.1.5 工艺改造.....21
6.2.1.6 主要措施总结.....21
6.2.2 二级处理措施.....21
6.2.2.1 进一步改造除尘设备和灰尘再循环设备.....21
6.2.2.2 活性碳的注入.....22
6.2.2.3 活性碳过滤器.....22
6.2.2.4 选择性催化还原.....23
6.2.2.5 活性碳注射，一项新兴技术.....23
7. 基于最佳可行技术的性能要求.....23
8. 监测污染排放和运行参数.....23
参考文献.....24
其它来源.....26

B. 燃烧危险废物的水泥窑

$CaCO_3$ 900 CaO 1450°C

C

燃 烧 危 险 废 物 时 ，
C PCDD/PCDF
0.1 ng
I-TEQ/Nm^3 10%

PCDD/PCDF
PCDD/PCDF PCB HCB

PCDD/PCDF 0.1 ng
I-TEQ/Nm^3 273 K 101.3 kPa 10% O_2

导言

下面的草案对公约第 5 条和附件 C 第二部分所涉及到的水泥窑燃烧危险废物提供了有关最佳可技术和最佳环境实践的指南。在水泥窑中，废物可以被用作替代能源也可以是以销毁为目的。因此本节也考虑了公约第 6 条关于持久性有机污染物的处理要求。

《巴塞尔公约》缔约方就控制危险废物越境转移及它们的处置（《巴塞尔公约》秘书处 2005），制定了*关于含有持久性有机污染物（POPs）或者受 POPs 污染场地的环境友好管理总体技术指南*。在制定本章技术指南时，同时考虑了上述技术指南。这些技术指南指导了最佳可行技术应用于处理或不可逆转化持久性有机污染物，并且确定了水泥窑共燃烧过程能够用于处理和不可逆转化废物中的持久性有机污染物。

“ ” “ ”
“ ” 燃 烧 危 险 废 物
来 C b 和 （来 a

1.绪论

1.1 水泥工业概况

2003 19.4 20
01 16.9 2002 16.6 de Bas 2002; DFIU/IFARE
2002
3.6%
14.4% 4.7% 6.6% 67.5% 41.9%
4.1% 2.7% 2004 260 Cembureau 2004

欧洲国家每年水泥产量总 1.9
75% 16% 6%
3,000 Wulf-Schnabel and Lohse 1999
2005 10.38 45.4% 808 [1] 4000 60
% Karstensen 2006a
2002 468,000 81% Portland Cement
Association website

生产水泥的传统主要燃料是煤。像煤焦油、天燃气和石油等其它各类燃料也被广泛使用（European Commission 2001）。过去二十年中，欧洲水泥工业的能耗降低了约30%，这相当于每年可节约大概0.11亿吨煤（Cembureau 2004）。对于（水泥）窑，采用多种燃料或者根据不同燃料的最优成本来不时地更换燃料都是常见的。

1.2 水泥窑燃烧废物

1.1 600
18% Cembureau 2004

然而，必须要重申的是水泥窑主要用于生产熟料，并不是所有可以生产出合格熟料产品的操作条件都适用于处理废物，例如，与运行良好的焚化炉相比，水泥窑往往适合于在更低的排氧量和更高的一氧化碳浓度下工作。处理有机废物不仅需要高温和较长的停留时间，而且也需要足够的氧气以及对进行处置的有机污染物和氧气的充分混合。如果废物引入水泥窑的方式不恰当或是可用的氧气浓度太低，就不能完全处理废物。应用水泥窑燃烧废物，良好的设计和正确的操作都很关健。

处置废物不同于燃料或原材料替代。一些有很少空间作为垃圾掩埋场的国家，如日本、挪威、瑞士，已经采用水泥窑燃烧废物很多年了。近来，在一些缺乏现有废物处理和焚化 水泥窑燃烧废物成为最经济和最易实现的选择，并已投入使用。本章主要内容是给水泥窑燃烧废物中易出现的环境问题提供指导。即便 有良好的废物处理设施，通过水泥窑燃烧废物提高当地废物处理量也是有益的。

C(ii)

2. 其它相关信息

European Commission.2001. *Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain[2].(http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm)

[1] 来自欧洲水泥工业协会的通讯(2006).

European Commission.2005. *Reference Document on the Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries.* BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.(http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm)

Holcim. 2006. *Guidelines on Co-Processing Waste Materials in Cement Production.*The GTZ- Holcim public private partnership 2006. (http://www.holcim.com/gc/CORP/uploads/GuidelinesCOPROCEM_web.pdf)

CSI (Cement Sustainability Initiative). 2006. *Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process: Fuels and Raw Materials*. World Business Council for Sustainable Development, Geneva, Switzerland. (http://www.wbcsdcement.org/pdf/tf2/tf2_guidelines.pdf)

2.1 废物治理综合考虑（第三章C(ii)）

社会能以多种方式治理废物，这取决于废物的物理、化学性质以及当地的经济、社会和环境因素。其中一些治理废物的案例列表如下。当地环境条件会影响到治理方式的确定，比如废物处理设施、可供选择的原料市场以及可安全收集、管理和运送废物的基础设施（CSI 2005）。指南的第三章C(ii)阐述了废物管理决策等级。

2.2 处理废物的其它方式

C(ii)

2.3 巴塞尔技术导则

3. 水泥生产过程

H. Klee, World Business Council for Sustainable Development, personal communication 2004

3.1 一般原则

900°C

1400 1500°C

1

3.2 原材料的准备

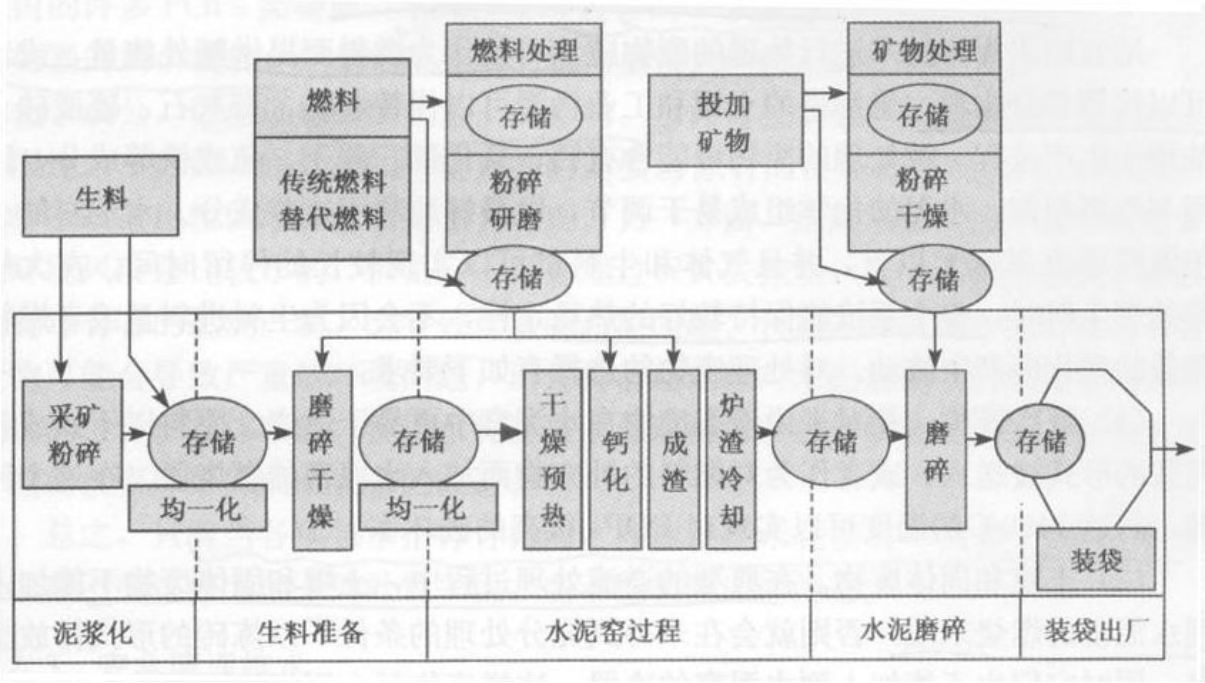
通常，固体燃料的准备（包括破碎、研磨和干燥）是在现场完成的。

[2] 这些文件目前 (2006)正在修订.

按控制比例混合的原材料经研磨形成了具有所规定的化学组成均一的混合物。对于干法和半干法的窑系统，要求研磨原材料成分至精细粉末，并将其干燥，以充分利用窑废气和/或较冷排风。对于相对湿度高的原材料，利用启动工序的辅助加热炉来干燥。

湿磨仅用于湿法和半湿法工艺过程。原材料成分和水一起研磨形成料浆。当原材料的湿度超过 20%（重量比）时，湿法工艺更可取。

图 1. 水泥生产工艺示意图



来源：European Commission 2001

3.3 回转窑工艺

原料物质（也被称为生料，入窑物料；在湿式工艺过程中被称为料浆）在回转窑中加热，它是一个大而倾斜并且不停旋转的钢铁炉。水泥窑采用逆流布置，即气体和固体反向流动通过水泥窑，使得它们之间的热传递更充分。水泥生料从回转窑的上部或冷端进料，坡度和旋转使得生料向较低的热端移动。窑在热端被点燃，通常以煤或石油为主要燃料。当生料通过水泥窑并被加热时，它被干燥并发生高温冶炼过程从而形成水泥熟料，熟料中含有大块融凝的不可燃物质。将燃料（包括化石燃料和替代燃料）引入水泥窑有多种方法。4.1 节将详细描述这些方法。

在温度大约为 1,000°C 时，熟料离开水泥窑热端，并进入熟料冷却器，这是一个典型的移动式制冷设备，通过它可吹入冷空气。

高温冶炼过程中，生产水泥的各种不同工艺路线可以使得水泥完成物理和化学转化。工艺路线的选择取决于设备的设计、运行方法和燃料消耗。

3.3.1 干法工艺

在干法工艺过程中，研磨并干燥原材料直至成为可流动的粉末。之后，再将干燥的原材料进料到预热器或预煅烧炉中，极少情况进料到长式干燥窑中。如果生料进窑之前，先预热，那么窑的能效会更高。

3.3.1.1 预热器干燥过程

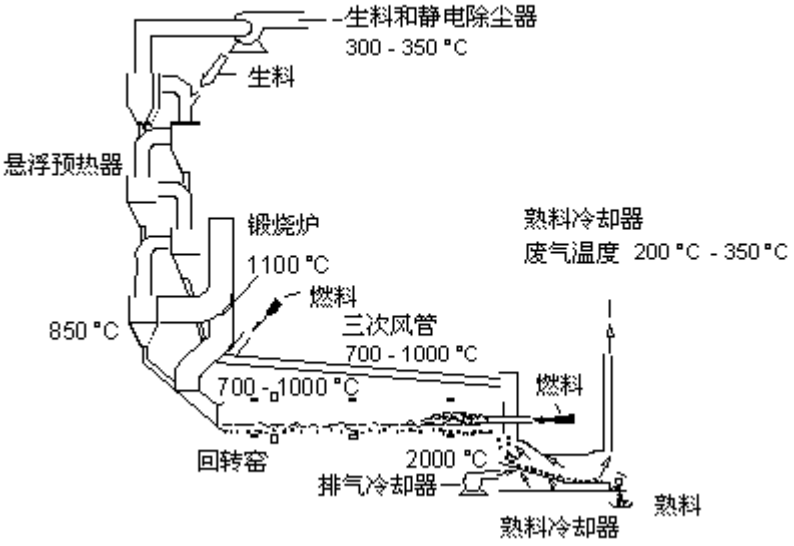
在预热过程中，预热器可以增加热效率。水泥生料预热器由一个包含系列旋风容器的立式塔组成。生料在塔的顶部引入。热的窑废气从塔底部进入，并反向通过向下移动的生料，同时预热生料。生料在气旋中与窑烟气分开，并进入下一个生产阶段。该生料进入水泥窑的温度要比进入传统长式干燥立窑的温度要高，所以预热器窑的长度比较短。

在预热系统中，有必要通过碱旁路系统（位于回转窑进料端和预热器塔之间），去除不需要的成分，比如某些碱组分。这些碱组分会在水泥窑中富集，使得除去沉积在壁管的垢变得困难，可能需要停窑处理。这个问题可通过抽出部分高碱性气体来缓解。如果碱旁路有一个单独的排气烟囱，那么它释放出的污染物与窑废气中的污染物相同。

3.3.1.2 预热器/预煅烧炉干燥过程

与预热器干燥过程类似，在生料引入水泥窑之前，配备有辅助燃烧系统的预煅烧炉可提高水泥生料的温度（图 2）。预煅烧炉燃烧管连接到预热塔底端。使用预煅烧炉的优点是增加水泥窑的生产能力。由于降低了燃烧区的热负荷，预煅烧炉还可以延长水泥窑的耐热寿命。这样的配置要求安装碱旁路系统用以控制碱成分，若废气从一个单独的排气烟囱中释放的话，那么它能够排放出和窑废气有相同成分的污染物。

图 2. 配备有悬浮预热器和预煅烧炉的回转窑



3.3.2 半干法工艺

在半干法处理工艺中，干的水泥生料与重量百分比为 12～14%的水混合以制成粒状水泥生料；随后水泥生料小球进入炉篦式预热器或配有四通的长式窑，从而在进入回转窑之前，热的窑废气可干燥小球，部分小球可被煅烧。

3.3.3 半湿法工艺

在半湿法工艺过程中，原料物质（通常含水量较高）在水中研磨形成可用泵传送的料浆，随后这些料浆在压滤机中脱水。将压滤后的滤饼制成小球，并引入到炉篦式预热器或直接引入滤饼干燥机以生产水泥生料。

3.3.4 湿法工艺

湿法工艺过程中，在水中研磨原料物质（通常含水量较高）形成可用泵传送的料浆。料浆直接进入水泥窑或首先进入料浆干燥机。湿法工艺过程是一种比较老的工艺，通常用于湿磨原材料的情况。由于要蒸发料浆中的水，这就使得湿法工艺要比干法工艺需要消耗更多的能量。

3.4 水泥研磨工艺过程

熟料、石膏和其它添加剂在球磨机中研磨可生成最终产品—水泥。之后，运送水泥到大的立式储存筒仓或被运送到装运车间。通过各式提取设备，水泥从储存筒仓中提取出并被运送到该厂的装卸站或直接被运输车辆运走。

3.5 排放控制

为了控制微细颗粒物质，现代水泥窑通常装备有静电除尘器或纤维过滤器，或两者兼有。在一些案例中，烟气在进入干燥空气污染控制设施之前，都要进行冷却。当原料呈高碱性并可以自身控制酸性气体时（Karstensen 2006b），水泥窑中不使用酸性气体污染控制装置，不过如果原材料硫含量过高的话，相当数量的水泥窑还是会配备湿式除尘器。

去除 NO_x 的技术主要是采用一级综合方法，如火焰冷却器、燃烧器设计、分级燃烧或通过喷氨进行的非催化还原。

4. 燃料

4.1 以常规燃料为动力的操作

水泥厂中使用的常规燃料包括化石燃料，如煤、褐煤，以及燃料油或天然气。通常单独使用这些燃料或与其它物质混合起来使用。此外，必须保证燃料中的热值，以及最低的重金属或硫含量。一些化石燃料（如煤）在使用之前，需要在研磨机上研磨。

为了使水泥窑运转稳定，生产出质量均一的熟料和使得燃料完全燃烧，调节燃料时必须要考虑一些重要标准。当燃料充分混合，且比表面较大时，燃料组分的燃烧会很快。液体燃料的注入应尽可能的连续顺畅稳定。固体燃料要求同时与其它燃料完全混合。但只要燃料同相态且高度均匀，这一点并非必须。

生产每吨熟料需要消耗 3,000～6,500MJ（不包括电和运输）的能量，这取决于采用的原材料和工艺过程。现在，大部分水泥窑使用煤和石油焦作为主要燃料，较少使用天然气和燃料油。除提拱能量外，一些燃料燃烧后会剩下包含硅石和铝化合物（还有其它微量元素）的煤灰。煤灰掺杂在原材料中调整了熟料的结构并成为最终产品的一部分。能源使用费用一般占生产费用的 30～40%。不同类型燃料的重要度顺序为：

- 煤粉和石油焦；
- 重质燃料油；
- 天然气。

燃料进入水泥窑潜在的进料点包括：

- 回转窑出口端的主燃烧器；
- 回转窑进口端过渡室的进料槽（块状燃料进料点）；
- 上升烟道的二级燃烧器；
- 进料到预煅烧炉的预煅烧炉烧嘴；
- 预煅烧炉/预加热器的进料槽（块状燃料进料点）；
- 在长式湿法和干法窑中，位于窑中部的进料阀（块状燃料进料点）；

若装置操作不当，会产生多氯二苯并对二恶英（PCDD）和多氯二苯并呋喃（PCDF）的排放。只有正确操作装置，才能使 PCDD/PCDF 的排放浓度远低于 0.1 ng TEQ/m^3。

4.2 燃烧废物或危险废物

选择废物和原料时，需要考虑以下以点：

- 对 CO_2 排放和燃料消耗的影响；
- 对燃料成本的影响；
- 对其它排出物如 NO_x、SO_2 颗粒物，其它持久性有机污染物、重金属、CO 和有机物质的影响；
- 对采矿业和石矿厂的影响；
- 热值和含水量等参数对水泥窑运转稳定性的影响；
- 产品质量的影响（如，水泥中氯离子的含量要小于 0.1%）。

对产品质量的要求，尤其是对水泥中氯含量要低于 0.1%的要求，限制了燃料的选择。因此，需要监测进料中的氯含量。

4.2.1 利用废物和替代燃料的例子

在一些国家，寻找化石燃料的替代品已经得到良好发展，并早以在三十年前就开始用废物作为替代燃料。只要废物的输入、处理和排放控制达到了严格的标准，一些国家政府就积极推行使用这种方法。然而，一些利益相关者和其他司法机构把这个过程等同于垃圾燃烧。在一些水泥窑燃烧废物运行良好的国家，已经规定了适合于水泥生产的废物种类（CSI 2005），包括：

- 废轮胎；
- 肉骨粉和动物脂肪；
- 塑料；
- 浸透的锯屑；
- 木头、纸、纸板箱、包装废物；
- 污泥（纸纤维、污水）；
- 农业和有机废物；
- 页岩，油页岩；
- 煤浆；
- 蒸馏渣滓；
- 精细煤或焦油/阳极/化学焦油的细颗粒；
- 废油、含油的水；
- 废溶剂。

控制废物参数（如，热值、含水量、灰分、氯离子的含量、重金属的含量）很重要。

4.2.2 不可作为燃料的废物清单

只有当所有环境、健康、安全、社会经济和操作标准的条件和要求都已满足后，才可以利用共处理工艺燃烧废物。因此，并不是所有废物都适合于共处理工艺。下列清单中的废物不适于水泥厂的共处理工艺过程：

- 核废物；
- 电子废物；
- 炸药；
- 矿物酸；

- 包含石棉的废物；
- 含高浓度的氰化物废品；
- 传染性医疗废物；
- 将要销毁的化学武器或生物武器；
- 完整的电池；
- 未分类整理的垃圾和其它不知组成成分的废物。

电子废物包括计算机及其附件、娱乐电子设施、通讯电子设施、玩具和白色家电（如厨房设施或医疗器械）。一方面，电子废物的平均组成包含了影响人类健康和环境的有害物质，如Cl、Br、P、Cd、Ni、Hg、PCB和高浓度的溴代阻燃剂；另一方面，电子废物中包含高浓度的稀有贵金属，应该尽力将这些稀有贵金属回收。共处理电子废物的塑料部分也是有意义的，但它首先需要拆解和分离（after Holcim, 2006）。

上述清单并非完整没有缺漏。一般来讲，热值较低且重金属含量高的废物不适合用水泥窑技术处理。由于城市固体废物不可预知的组成和它特有的性质，使得它们不适于在水泥窑中共焚烧。此外，个别公司会拒绝辅助原料，这取决于当地的环境。

4.2.3 对废物选择的考虑

废物选择是一个复杂的过程，受许多因素影响，比如，水泥窑的运转情况、废物本身的特性、对环境的总体影响、预期得到的水泥熟料的质量、形成并排放《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学品的可能性和其它释放到环境中的物质。操作者应制定一个燃料评价和接收程序。在此基础上，评估燃料对排放的影响和对新设备的需求，以确保不会对环境有负效应。

当选择燃料和原料时，应当考虑的因素包括（CSI 2005）：

4.2.3.1 水泥窑的操作

- 氯、硫、和碱含量：这些物质可能在水泥窑中累积，引起堵塞和水泥窑运行不稳定；过量的碱或氯可能会产生水泥窑灰或旁路窑尘（可能需要安装一个旁路），因此必须去除、回收或处理这些成分；
- 水含量：高水分含量可能会降低生产能力和效率；
- 燃料热值：热值是提供给工艺过程能量的重要参数；
- 灰分：灰分含量会影响水泥化学组成，因此需要调节原材料混合物的组成成分；
- 其它相关因素，如，处理能力和废气量；
- 水泥窑运行（如 CO 峰值）和燃料状态（液体，固体）的稳定性，废物的准备（辗碎和球磨）及均匀性。

4.2.3.2 熟料和水泥的质量

- 磷酸盐含量：这会影响凝固时间；
- 氯、硫、和碱含量：这会影响产品的整体质量；
- 铊和铬：影响水泥窑灰成分及水泥质量，也可能会引起铊、铬敏感者的过敏反应。

4.2.3.3 非附件 C 所列的空气污染物排放

- 原材料和附着于燃料和废物中的高硫含量：它的存在可能会造成 SO_2 的释放；
- 尾气控制：与主排气烟囱相似，碱旁路系统中也应安装有适当的尾气排放控制装置；
- 原材料或燃料中的氯化物：氯化物可能会与进料中的碱金属结合形成碱金属氯化物的微细颗粒物，并且难以控制这些细颗粒物；在一些情况下，氯化物会与石灰石进料中的氨结合产生主要由氯化铵组成的高度可见的细颗粒分散羽流；
- 燃料或原材料中的金属：原材料和燃料中通常含有不同浓度的金属。它们的挥发性决定了这些金属在燃烧过程中的行为。非挥发生性的金属化合物在燃烧过程中仍然存在，并成为水泥熟料的部分组成离开水泥窑。在烧结温度时，部分半挥性金属化合物进入气相并凝聚在水泥窑系统较冷部分的原料上。这就导致了水泥窑系统（内循环）的循环效应，其通过水泥熟料的输入与输出建立并保持平衡。如果挥发性金属不随窑烟气排出窑外，低温时它们可能凝聚在原材料颗粒上并有可能形成内或外循环。铊、汞及它们的化合物极易挥发，而镉、铅、硒和它们的化合物在燃烧过程中较易挥发（European Commission 2001）。
- 水泥窑灰金属浓度取决于给料和再循环。尤其当使用煤或废物燃料时，会增加水泥中金属含量。烟尘控制设备仅能够去除重金属成颗粒状态的部分。对像汞一类的挥发性金属气体组分的截留率不高。因此，应该限制挥发性金属引入水泥窑。当废物中含有挥发性重金属，如汞、铅和镉时，应该考虑该限制。用铜、铬、砷等加工过的木质品也应该根据烟气清洁系统的去除效率加以谨慎考虑。
- 燃料的选择也影响温室气体的排放。例如，用生物质取代化石燃料会减少 CO_2 排放；
- 废物可能会影响 NO_x 的排放，这取决于它们的组成和水含量。

4.2.4 输入流分析

- 记录交付人/供应者的名字和地址，记下废物的来源、容量、含水量、灰分、热值、氯、氟、硫和重金属的浓度；
- 每一个原料供应者从最开始就应该定期提供燃料的代表性样品，并在运送到水泥厂之前用于燃料评价；

- 供应者也应该提供关于即将运送燃料的详细数据表，包括燃料的化学、物理性质以及在运输、处理、使用中的健康、安全考虑；
- 依照规范测试并检测样品的物化性质。

4.2.5 作为替代能源的废物的预处理和储存

废物存储取决于原料的类型。通常，应关注怎样将污染物的排放浓度降到最低，关注怎样改进技术条件，提高卫生设施。

鉴于卫生考虑，应当将严重污染（含有大量的生物质），含水量高（大于 40%）的原料储存在特殊设计的容器内。动物骨粉装在容器中，通过气动方式或机械装置运输至贮藏库，全程必须在绝对密闭系统中进行，并加以严格监控。液体废物（废油、溶剂）需要储存在特殊设计的容器中以防止泄漏和爆炸。应该制定并贯彻特殊安全预防措施（例如，要考虑爆炸的风险）。

准备好废物燃料后，还需要在调节工厂的中间存储环节检测其品质。此时，通常使用容器。

水泥厂外，通常由供应者和废物处理专家组织完成对不同种类废物燃料的初步存储和准备。这样的集中式解决方案有助于水泥窑操作员的操作，他们的主要任务是生产水泥熟料。然而，废物燃料必须遵守验收设备的质量保证措施。这就意味着只有经过分离和预处理的废物才能在水泥厂存储，随后才能按比例进料到水泥窑。当废物材料市场快速发展时，适合作为燃料的废物的供应趋于多样化，因此，设计多功能存储和准备废物的工厂是可取的（Karstensen 2006b）。2003 年，欧盟首次规范了回收非危险废物作为固体能源的措施。

为了达到某些要求而混合废物并不是一个可取的做法，因为这会稀释污染物的浓度导致对环境的隐蔽性影响。

4.2.6 销毁率

只有输入控制、过程控制和排放控制方面达到规定要求，才可以共处理燃烧危险废物。这些工艺参数之一是废气含氧量。有机废物的完全销毁不仅需要高温和长的停留时间，而且还需要充足的氧、待销毁有机物正确的进料方式以及化合物与氧的充分混合。完善的设计和正确的操作对水泥窑燃烧废物同样重要。

利用水泥窑处理废物是比较经济的（例如，从异地接收废物），在大多数案例中，废物作为替代能源多用于硅酸盐水泥熟料的生产。液体废物一般直接进料到水泥窑热端。固体废物进料到设施中的煅烧带。对于长式窑，固体废物进料到窑的中间部分；对于预加热窑/预煅烧炉，固体废物进料到高温部位的进料搁板。

在燃烧危险废物的案例中，必须确保完全销毁像卤代有机物的可燃有毒化合物。当主燃烧带的温度大于 1,800°C 时，会完全销毁通过主燃烧器进料的废物。工作人员希望预煅烧炉中燃烧区的温度大于 1,000°C，但从二级燃烧器、预热器或预煅烧炉中进料的废物还是暴露在比较低的温度。

从回转窑上端进料的原料或块状燃料，通常含有挥发性组分。水泥窑中物料的运行是反向的，所以挥发性组分蒸发或高温分解后便从烟囱排放出去，而没有经过燃烧。从热端进料的液体废物会

经过温度逐渐升高的过程，而从窑中或进料端进料的批量废物并不经过这样的过程。一些挥发性有机物在冷却到低于临界温度以前，便很快从装料中排放出来，还没来得及同氧充分混合，也没有被点燃，因此形成了不完全燃烧产物。用于过程控制的 CO 传感器能够检测到不完全燃烧产物，因此可以采取纠正措施以使得完全燃烧。

危险废物燃料主要由有机物构成，并含有各种不同含量的金属组分。为了确定水泥窑是否能完全燃烧危险废物，应该追踪有机物的去向。

20 世纪 70 年代，考虑到在水泥窑中，有机物燃烧后会产生废物的颗料时，便开始了对水泥窑排放物进行监测。当测试二氯甲烷、四氯化碳、三氯苯、三氯乙烷和多氯联苯（PCB）类化学品排放物时，它们的销毁和去除效率达到了 99.995%，甚至更好（Karstensen 2006b）。

许多国家都在研究利用水泥窑燃烧包含 PCB 废物的潜在应用。实验结果表明设计合理，操作正确的水泥窑可以有效去除 PCB。几项权限（如美国有毒物质控制法案、加拿大联邦关于移动式 PCB 处理和销毁的规范）规定燃烧化合物的去除率要达到 99.9999%，这可以用作示范性的最佳可行技术标准。

5. 工艺过程的输入与输出

5.1 一般输出

水泥生产的主要环境问题是废气排放、能源使用以及由处理和储存水泥窑灰而引起的土壤和地下水污染。废水排放通常限于地表径流和循环冷却水，因此并没有造成严重的水污染。

水泥生产中主要的过程输出：

- 产品：研磨后的水泥熟料与其它成分混合便形成水泥；
- 窑废气：典型的窑产生的废气量是 1,700～2,500m^3/每公吨（metric ton）熟料（立方米每公吨熟料；参考条件，101.3 kPa，273 K，干气基）。在悬浮预加热窑和悬浮预煅烧窑中，每公吨熟料产生窑废气量大约为 2,000 m^3（干气基 101.3 kPa，273 K）；
- 水泥窑灰（收集于空气污染控制设备）：在美国，约有 64%的水泥窑灰回收入窑，其余水泥窑灰（以每吨熟料产生 40 千克的速率）主要被填埋（WISE 2002; EPA 2000）。2001 年，世界最大的水泥生产商之一 Holcim 公司产生的水泥窑灰（每吨熟料生成 29 千克）全部被出售或填埋（Holcim 公司网页）；
- 回收水泥窑灰通常会增加粉尘的碱含量，破坏窑衬，产生劣质水泥，增加颗粒物排放（EPA 1998b），增加必需处理的水泥窑灰的量，也增加了由于处理处置而产生的废气排放（EPA 1998a）。在欧洲，水泥窑灰通常作为原料循环到水泥窑中，或被直接用于生产水泥（Lohse and Wulf-Schnabel 1996）。通过使用除尘设施或使用碱旁路系统，可以避免碱金属在水泥窑系统中的累积。对于预加热窑和预煅烧窑，通过预热器塔的碱旁路系统可以从水泥窑系统去除的碱金属；
- 碱旁路废气：在装备有碱旁路的设施中，碱旁路废气是通过单独的排气管或通过主水泥窑烟囱排放的。美国环保署表明，碱旁路废气中的污染物成分与主水泥窑尾气中的污染物成分相

似，因此也同样需要污染物去除设备和监测设备（EPA 1999）。通常要求碱旁路对碱的去除率要高于 10%（Sutou, Harada and Ueno 2001）。然而，已出现碱旁路对碱的去除率达到 30%的报道（Holsiepe, Shenk and Keefe 2001）。

5.2 能源利用

30 40%
3,000 6,500 MJ
1,700 1,800
MJ [3]

- 干法工艺过程为 3,000～3,800，多级旋风预加热器和预煅烧器窑；
- 干法工艺过程为 3,100～4,200，配备有旋风预加热器的回转窑；
- 半干/半湿工艺过程（Lepol 窑）为 3,300～4,500；
- 长窑干法工艺过程最高达到 5,000；
- 长窑湿法工艺过程为 5,000～6,000；
- 立窑特种水泥为 3,100～6,500。

90 130 kWh European Commission 2001

0.5 2%
CSI 2005

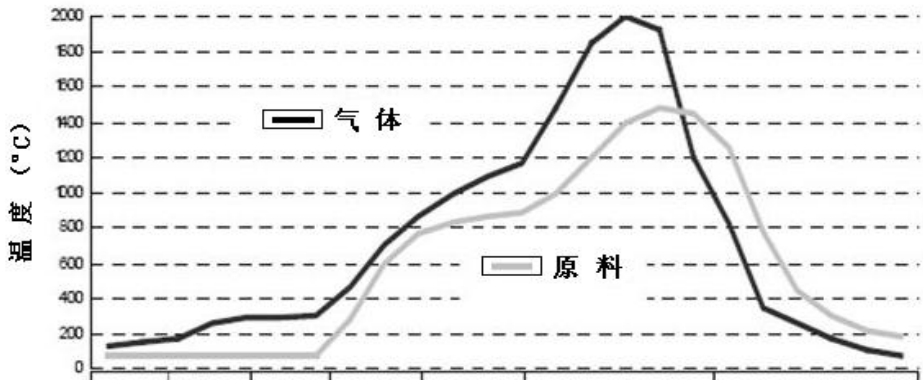
5.3 PCDD/PCDF 的排放

5.3.1 PCDD/PCDF 的形成

在加热（燃烧）过程，有机原料中的任何氯元素都可以促使形成 PCDD/PCDF。当预热器、空气污染控制设施中的温度为 200～450ºC，如果氯和碳氢化合物的前驱体可以足量充分混合，那么 PCDD/PCDF 可以通过从头合成机理形成。图 3 给出了，在配有旋风预热器和预煅烧器的水泥窑中，气体和原料在各阶段，温度与停留时间的关系曲线（Fabrellas et al. 2004）。

图 3. 配有旋风预热器和预煅烧炉的水泥窑中温度曲线及典型停留时间阶段

[3] 欧洲水泥工业协会简要修订了生产水泥和石灰的能量效率；2006 年 5 月 15 日。



	过滤器	生料粉磨	气冷塔	预热器	预分解器	回转窑	冷却器
气体停留时间	~ 15 sec	~ 2 sec	~ 10 sec	~ 10 sec	~ 3 sec	~ 10 sec	~ 1 sec
原料停留时间	60 sec-30 min	30 sec-30 min		~ 50 sec	~ 5 sec	~ 30 min	~ 30 min

来源： Fabrellas et al. 2004.

5.3.2 排放到大气中的 PCDD/PCDF 研究

2006 年，Karstensen 全面调查了发展中和发达国家水泥窑排放 PCDD/PCDF 的情况（Karstensen 2006）。其数据代表了 20 世纪 90 年代初至该文章发表前，所测量的燃烧和不燃烧废物的水泥窑超过 2200 个废气排放样品。表 1 总结了 PCDD/PCDF 测试结果，部分实例的情况如下：

表 1. PCDD/PCDF 测量数据概况

国家或公司	是否用替代燃料和原材料?	PCDD/PCDF[a] 的浓度（ng I-TEQ/m^3）	测量次数	每吨水泥[a]的排放因子（µg I-TEQ）
澳大利亚	是	0.001–0.07	55	0.0032–0.216
比利时	是	< 0.1	23	
加拿大	是	0.0054–0.057	30	
智利	是	0.0030–0.0194	5	
哥伦比亚	是	0.00023–0.0031	3	
丹麦	是	< 0.0006–0.0027	?	
埃及	是	< 0.001	3	
欧洲	是	< 0.001–0.163	230	< 0.001–5
德国 1989–1996	是	0.02	> 150	
德国 2001	是	< 0.065	106	
Holcim 公司 2001	是	0.0001–0.2395	71	0.104 (熟料)
Holcim 公司 2002	是	0.0001–0.292	82	0.073 (熟料)

国家或公司	是否用替代燃料和原材料?	PCDD/PCDF[a] 的浓度（ng I-TEQ/m^3）	测量次数	每吨水泥[a]的排放因子（µg I-TEQ）
Holcim 公司 2003	是	0.0003–0.169	91	0.058 (熟料)
海德尔堡	是	0.0003–0.44	> 170	
日本	是	0–0.126	164	
Lafarge 集团	是	0.003–0.231	64	
墨西哥	是	0.0005–0.024	3	
挪威	是	0.02–0.13	> 20	0.04–0.40
菲律宾	是	0.0059–0.013	5	
波兰	是	0.009–0.0819	7	
葡萄牙		0.0006–0.0009	4	
英国 RMC 工业公司	是	0.0014–0.0688	13	
泰国水泥集团	是	0.0006–0.022	4	
南非	(是)	0.00053–0.001	2	
西班牙	是	0.00695	89	0.014464
西班牙西麦克斯公司	是	0.0013–0.016	5	
西班牙 Cimpor 集团	是	0.00039–0.039	8	
Taiheiyo 水泥集团	是	0.011	67	
泰国	是	0.0001–0.018	12	0.00024–0.0045
英国	是	0.012–0.423	14	< 0.025–1.2
Uniland 公司		0.002–0.006	2	0.005–0.011
美国[b]	是	0.004– ~ 50	~ 750	< 0.216–16.7
委内瑞拉	是	0.0001–0.007	5	
越南		0.0095–0.014	3	

a. 以上数值是以一定范围或平均值给出，它们依据各个国家的规范不同而参考 10 或 11%O_2。

b. 来自于美国的高测量数据值获得于 20 世纪 90 年代；这些测量值是相近的。

来源：Karstensen 2006b.

在 Cembureau 完成的一项近期调查中，提供了来自 110 个水泥窑的 PCDD/PCDF 测量数据。调查的国家覆盖了捷克共和国、丹麦、法国、德国、匈牙利、意大利、荷兰、挪威、西班牙和英国。把在这个数据集里的所有数据考虑在内，平均浓度是 0.016 ng I-TEQ/m^3。测试的最低和最高浓度范围是小于 0.001 到 0.163 ng I-TEQ/m^3（Karstensen 2006b）。所有测试数据结果都用标准条件校正并表示出来（干气，273K，101.3kPa 和 10%O_2）。

Holcim 水泥公司在全世界范围内建造并运行水泥窑。最近，Holcim 公司报道 2001 年和 2002 年 PCDD/PCDF 平均值分别为 0.041 ng TEQ/Nm^3（71 个水泥窑）和 0.030 ng TEQ/Nm^3（82 个水泥窑）。在这些测量数据中，有 120 个数据来自经济合作发展组织（OECD）的国家，它们的平均值是 0.0307 ng TEQ/Nm^3；测量的最小和最大值分别是 0.0001 和 0.292 ng TEQ/Nm^3，九个湿法长窑的测量值超过了 0.1 ng TEQ/Nm^3。对于来自非经济合作发展组织（OECD）国家的 29 个测量数据，它们的平均值是 0.0146 ng TEQ/Nm^3；测量的最小和最大值分别是 0.0002 和 0.074 ng TEQ/Nm^3，并没有检测到高于 0.1 ng TEQ/Nm^3 的值（Karstensen 2006b）。上述表 1 总结了 PCDD/PCDF 的测量结果。

经验表明，静电除尘器中相对高的温度和使用高有机物含量的原料会产生附件 C 所列化学品的高浓度排放。

2004 年，英国干法长窑的PCDD/PCDF排放量达到 136 ng TEQ/m^3，平均值比历年多了 50 ng TEQ/m^3，总排放量比历年多了 40 g TEQ。有些水泥窑的静电除尘器需要在较高温度下工作，并且使用含高有机物浓度（伴有废燃料灰粉）的原料，这样的水泥窑现已经关闭[4]。

当空气污染控制设施在 200～230°C运行时，美国若干水泥窑的PCDD/PCDF排放浓度为 1.76 ng I-TEQ/m^3[5]。美国的测试数据表明对于一些燃烧危险废物的水泥窑，PCDD/PCDF排放浓度较高。

美国和德国研究表明，PCDD 排放浓度和静电除尘器/烟囱温度成正相关。在美国，设备中的静电除尘器工作温度为 255～400°C。400°C 时，PCDD 排放浓度最高，而在 255°C 时，排放浓度骤降 50 倍。这一结果已被一系列仪器测试结果所证实。静电除尘器/烟囱进口的温度低于 250°C 时，温度与 PCDD 排放浓度没有相关性。这与 PCDD 在城市废物燃烧炉中的形成机理一致（Karstensen 2006b）。

较详细的调查认为，若燃烧彻底，控制附件 C 所列化学品含量的主要因素是烟气清洁系统中除尘装置的运行温度。静电除尘器在较低温度（200°C 或更低）下运行的工厂，排放物浓度低，无论它们是否使用废物作为原料（UNEP 2003）。

Lafarge 研究了不同废物进料对在较低温度运行下预加热器/预煅烧炉的可能影响，其结果列于表 2。从热端进料的废物会经历升温和长停留时间的过程，而从窑中部或进料端进料的废物并不经历这个过程。在所有测试的样品中，PCDD/PCDF 排放浓度低（Karstensen 2006b）。

表 2. 进料到预加热器/预煅烧炉中的废物及其对 PCDD/PCDF 排放的影响

工厂	年份	替代燃料类型	PCDD/PCDF 排放浓度（ng I-TEQ/Nm^3）
1	2002	动物骨粉、塑料制品、纺织品	0.0025
2	2002	动物骨粉和浸渍锯屑	0.0033
3	2002	煤、塑料制品、轮胎	0.0021 和 0.0041

[4] 通讯来源：国际消除 POPs 网 IPCN——虚拟学术联合体。

[5] 1 ng (纳克)= 1 × 10^{-12} 千克(1 × 10^{-9} 克)；Nm^3 = 标准立方米，干气体积的测试条件：T = 0°C ，P = 101.3 kPa。毒性测量的信息见本指南第一章 C 第 3 段。

4	2002	轮胎	0.002 和 0.006
5	2002	石油焦、塑料制品和废油	0.001
6	2002	石油焦、向日葵壳和废油	0.012
7	2002	轮胎切屑	0.004 和 0.021
8	2002	溶剂	0.07
9	2002	浸渍锯屑 和溶剂	0.00003 和 0.00145
10	2002	溶剂	0.00029 和 0.00057
11	2002	污泥	< 0.011
12	2002	汽车废物和污泥	0.0036 和 0.07 和 0.0032

若干西欧国家要求燃烧危险废物工厂的 PCDD/PCDF 排放浓度极限值要低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3，上列数据表明水泥窑 PCDD/PCDF 排放浓度可以达到规定极限值的标准。

5.3.4 经由固体释放 PCDD/PCDF 的研究

水泥窑排放烟气的数据表明，设计合理、运行良好的设备，PCDD/PCDF 排放浓度非常低，这是因为这些设施从空气污染控制系统中回收的水泥窑灰中 PCDD/PCDF 含量非常低。排放到大气中 PCDD/PCDF 浓度较低的另一个原因是固体物质中 PCDD/PCDF 浓度较低。水泥生产产生的两大主要固体物是来自于冷却器的水泥熟料和空气污染控制设施捕获到的粉尘物质。

加入水泥可持续发展倡议（CSI）的公司提供了固体物质新的分析数据（Karstensen 2006b）。2005 年，8 个 CSI 公司报道了水泥熟料粉尘中 PCDD/PCDF 浓度。9 个样品 PCDD/PCDF 的平均值是 6.7 ng I-TEQ/kg，明显受到高浓度样品的影响。其中 PCDD/PCDF 最高浓度为 96 ng I-TEQ/kg。

2005 年，8 个 CSI 公司报道了 57 个水泥熟料样品的 PCDD/PCDF 浓度。所有样品的平均值是 1.24 ng I-TEQ/kg。熟料样品来自湿法和干法悬浮预热器窑。报道的最高浓度是 13 ng I-TEQ/kg。

2005 年，2 个 CSI 公司报道了 11 个水泥窑进料样品的 PCDD/PCDF 浓度，样品由水泥生料、颗料进料、料浆和原料成分组成。这些样品的平均值是 1.4 ng I-TEQ/kg。水泥窑进料样品来自湿法和干法悬浮预热器窑。报道的最高浓度是 7.1 ng I-TEQ/kg。

5.4 PCB 和 HCB 的释放

到目前为止，水泥厂并不定期监测六氯苯（HCB）和 PCB 的排放浓度。大多数测试并没有检测出 HCB。2001 年，德国检测了来自 13 个水泥窑的 40 个样品，结果表明 PCB_6 最大排放浓度是 0.4 μg PCB /Nm^3；其中有 9 个样品并没有检测出 PCB。来自越南共燃烧杀虫剂的测试结果表明，类二恶英 PCB 的排放浓度为 0.001 ng TEQ/m^3，HCB 排放浓度低于检出限 31 ng/m^3（Karstensen 2006b）。

6. 最佳可行技术与最佳环境实践

下文概述了水泥窑燃烧危险废物的最佳可行技术和最佳环境实践。

6.1 综合管理措施

6.1.1 法律方面

保证立法框架和规章制度的有效性，确保有力执行相关政策以及保证高水平的环境保护。

此外，在水泥窑正式指定作为危险废物（无论作为垃圾衍生燃料或需处理的废物）的授权接收单位之前或其间，应该构建既定的废物管理制度，该制度强调关于废物管理的第三部分 C(ii)所阐述的废物管理层次。在审批过程中，所有的相关当局都应该参加，关于此事，除其它事项外，水泥窑操作者应该：

- 与相关当局和公众建立公开、协调、互动、持续的沟通并保持诚信；
- 提供所有必要信息以确保有关当局能够评价危险废物处理过程对安全和环境的影响；
- 在规划过程中，建立社区顾问小组；
- Holcim 公司和 CSI 的导则提供了有关本章的最佳环境实践的指导。

6.1.2 环境方面

只有水泥窑运行的各个方面满足这些导则所描述的最佳可行技术，才可以利用水泥窑共燃烧危险废物。如果废物质量和进料都符合最佳可行技术，那么共燃烧废物将不会明显改变水泥窑烟囱排出物的浓度。然而，一些燃料中可能含有高挥发性的金属，如汞，它的捕获系数较低。为了控制汞的排放，有必要限制汞进入水泥窑系统。因此，在使用替代燃料之前，它们必须经过严格的验收和检查程序。

必须对排放物进行监测以证明符合现有的法律、法规和协议。

6.1.3 运行方面

鉴于供应链所有参与者的诚信，操作者必须只接收来自可信方的危险废物。在设备接收之前，应该知道废物的来源，拒收不适合共燃烧的废物。

必须有效监控物质的运输、处理、存储，确保完全符合现有的监管规定。这包括分析和报道相关参数，例如，热值、水分含量、重金属、灰分、硫含量和氯含量。残余样品的储存应该限制在一定时间内。

6.1.4 健康和安全方面

必须评估生产地点的适宜性，以避免潜在风险，生产地应远离人类居住地，远离可能受废物排放、后勤、运输影响的地方；避免基础设施释放蒸汽和臭味、泄露危险废物以及排放影响环境的其它物质（需运用技术手段处理）。

必须提供有关垃圾衍生燃料处理、操作程序以及紧急应变措施的足够文件和信息。设施管理人员必须公开、透明地告知工作人员相关健康、安全防范措施和标准。在开始用水泥窑燃烧危险废物（包括危险废物）之前，有必要让员工、监管当局和当地应急响应官员（例如，公安消防机构）了解这样的信息。

6.1.5 信息交流机制和社会责任

鉴于公开性和透明性，计划处理和共燃烧废物（包括危险废物和垃圾衍生燃料）的水泥窑操作者，必须提供所有必要信息。以使利益相关者了解利用水泥窑燃烧危险废物的目的，使他们意识到必须执行有力措施以避免对公众和环境的不利影响，了解各方的功能职责以及制定决策步骤。总之，应该考虑以下综合管理方面：

- 一般基础设施、铺筑施工、通风；
- 合理选择厂址和设施维护；
- 基本性能参数的总体控制和监测；
- 气体排出物（NO_x、SO_2、颗料物、金属）的控制和去除；
- 环境监测的发展（建立标准监测协议）；
- 审计系统和报告体制的发展；
- 贯彻利用废物和替代燃料的特定许可和审计系统；
- 通过排放监测以证明设备能够达到指定排放限值；
- 职业健康和安全措施：燃烧废物或替代燃料的水泥窑应该提供有效的方法和措施，以保护在进料过程中处理这些物质的工人；
- 全体职员应具有足够资格，应经过职业培训。

6.2 具体措施

对于新厂和设备有重大更新的厂家，有关水泥熟料生产的最佳可行技术是建设配备有多级预热器和预煅烧炉的干法窑。对于已存在的设施，则需要进行不同程度的改造。[6]

[6] 如果石灰石作为原料，则采用干法工艺过程是唯一合适的。利用预加热和预煅烧技术来处理白垩是可能的，白垩泥浆在处理过程前端的闪蒸干燥机中干燥。

6.2.1 主要措施和过程优化

6.2.1.1 过程优化

- 确保快速冷凝废气到温度低于 200°C 以下；
- 记下设备运行良好时的参数并使用这些作为基础数据以改进其它设备的运行情况。有这些数据后，通过加入控制剂量的废物来评估排放物浓度变化，确定所需的控制方法，以控制污染物排放。
- 控制水泥生产过程以维持稳定的工作条件，例如，优化过程控制（包括实现以计算机为基础的自动化控制系统）和使用现代化的重量分析固体燃料进料系统；
- 在现有的窑系统配置基础上，尽可能地采用预加热器和预煅烧炉以将能源使用降至最低；使用现代化的水泥窑冷却器以最大回收尾气的热量；

控制附件 C 所列化学品：控制附件 C 所列化学品的间接措施是综合排放控制策略的一项重要内容。这种措施普遍适用并且在技术上执行相对简单。

6.2.1.2 危险废物处理的准备工作

3.4

- 良好的维护、日常管理和安全验收废物时应执行正当程序；当废物到达现场时，要处理和存储废物；设计废物中间存储设备时，应该考虑每一种废物的危害和特性；
- 良好的维护、日常管理和操作程序，合理设计替代燃料的存储设备。

C

6.2.1.3 输入控制

在设备运行期间为了维持稳定状态，要求长期一致地输入一种废物或替代燃料（如，供应一个月或更长）；

进料到水泥窑的物质需要细致的挑选和控制；运行规范应该建立在产品质量/工艺过程或废气排放注意事项上，并且应被监测；

连续供应达到规范要求（如对重金属、氯、硫的限量）的替代燃料；

在启动和关闭程序过程时，不能使用垃圾衍生燃料。

不能将含有机化合物废物的生料（可充当前驱体）作为水泥窑进料。

卤代废物应该通过主燃烧器进料。

- 通常，废物通过预热器窑/预煅烧炉的主燃烧器或二级燃烧器进料。对于二级燃烧器，应确保在燃烧区温度大于 850°C 时，废物有足够长的停留时间（2s）；

能够作为前驱体的含有有机化合物的废物不能作为生料进料。

- 在启动和关闭程序时，不能使用废物燃料。*（原文重复）*

控制附件 C 所列化学品：控制这些化学品所采取的间接措施是综合排放控制策略的重要内容。这些措施普遍适用，在技术上执行相对简单。

6.2.1.4 工艺参数的稳定

燃料特性的一致性（包括替代燃料和化石燃料）；
燃料供应速率或分批炉料物质的导入频率要保持一致；
提供充足的过量氧以使得燃烧完全；

- 检测废气中 CO 浓度，此值不能超过反映不完全燃烧的预定水平。

控制附件 C 所列化学品：控制这些化学品所采取的间接措施是综合排放控制策略的重要内容。这些措施普遍适用，可以确保水泥窑运转稳定。

6.2.1.5 工艺改造

必须谨慎处理烟尘（也被称作水泥窑灰）。在很多案例中，烟尘会被重新导入水泥窑，经证实，这是可行的并且可以避免挥发性金属和碱性盐的过度排放。如果能将再循环最大限度地扩大，将会减少有关烟尘处理的问题。不能被回收的烟尘一定要以安全的方法处理。在一些案例中，被认为是危险废物的物质需要进行特殊的处理处置，这取决于废物中目标污染物（例如，重金属、持久性有机污染物）的浓度。

控制附件 C 所列化学品：控制这些化学品所采用的间接措施是综合排放控制策略的重要内容。

6.2.1.6 主要措施总结

通常，对于新的或已存在的装置来说，上述的主要措施已足以使烟气排放浓度低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。如果所有的措施不能够使烟气浓度低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3，那么需要考虑如下所述的二级处理措施。

6.2.2 二级处理措施

安装二级处理措施的目地是控制污染物排放，而不是促使形成持久性有机污染物，这些措施也能同时减少附件 C 所列化学品的排放。

6.2.2.1 进一步改造除尘设备和灰尘再循环设备

这些措施并不会明显降低废气中附件 C 所列化学品的浓度。结果表明，这个策略的效率将随着颗粒回收系统温度的升高而降低。随着时间的推移，水泥窑灰的再循环会使窑灰的成分发生改变，增加碱含量，引起运行问题。因而，必须处理一部分回收的窑灰，如果窑灰再循环率很高，那么窑

灰中很可能会富集半挥发性和挥发性的金属，这就要求设计用于处理或容纳废物的设施应实现细致的处理过程和安全处置。对这些设备的要求是：广泛适用性、适度的技术建设要求、良好的捕获吸附在颗粒物上的化学品（附件 C 所列）的能力。

由于相对高的废气温度，回转窑通常配备静电除尘器。而预热器窑中的废气温度比较低，所以经常使用纤维过滤器。

立式窑通常配备有纤维过滤器。有时配备有湿式除尘器。石灰研磨厂通常使用纤维过滤器，以收集产品并除去输送空气中的灰尘。水合工厂（其废气大约在 90°C 时为水汽所饱和）通常配备有湿式除尘器，然而，由于石灰有很高的反应活性，纤维过滤器也越来越多地被使用。

欧盟（European Commission 2001）信息表明来自点源的颗粒物质通常可用以下方法去除：

- 带有快速测量和控制设备的静电除尘器，以将 CO 排放量降到最低；
- 具有多级室和破裂包检测器的纤维过滤器。

有关最佳可行技术的排放浓度标准是每日平均 20～30 mg 粉尘/m^3。在水泥厂中，通过在各类装置中安装静电除尘器或纤维过滤器，可以使排放浓度达到这个水平。

6.2.2.2 活性碳的注入

纤维过滤器用于控制微粒排放，通过在纤维过滤器的上游装入粉末活性碳，可以高效去除金属和有机化合物。当污染物分布于废气流中，废气通过纤维过滤器袋中形成的滤饼时，活性碳会吸附污染物并富集于活性碳表面。低的运行温度对于成功应用这项技术来说很关键，因为形成 PCDD/PCDF 的从头合成机理要求温度范围是 250～400ºC ,活性碳会作为形成 PCDD/PCDF 的碳源。在温度低于 200ºC 时，活性碳能很好的吸附金属和 PCDD/PCDF。同时，温度必须保持在废气露点以上以避免冷凝和堵塞过滤袋。通常使用的操作温度接近 160ºC，然而这个仔细测定的数据稍微偏低。通常使用蒸发冷凝器控制温度，活性碳一般会被引入蒸发冷凝器中或被引入蒸发冷凝器的下游。应该注意的是如果水泥窑灰重新循环到窑里，那么这种技术对于汞排放控制就不是十分有效，因为收集的汞又重新释放到窑里，这就需要大部份仪器设备共同运行以实现对汞排放的完全控制。

这种技术普遍适用于控制附录 C 所列化学品，当操作温度优化适当时，可达到期望的去除率（> 90%）；这种技术对设备工艺构造的要求比较低，并且要比下列两种方法更便于改造。

6.2.2.3 活性碳过滤器

用这种方法除去某些污染物，可达到高的去除率（对一般污染物，去除率可大于 90%；对某些化合物，去除率可大于>99%）。活性碳床可去除废气中的 SO_2、有机化合物、NH_3、氨化合物、HCl、HF、和剩余灰尘（从静电除尘器或纤维过滤器排出的）。欧洲水泥厂唯一安装活性碳过滤器的是瑞典的 Siggenthal 公司。Siggenthal 是一个有四阶段旋风预热器的水泥窑，日生产能力是 2,000 吨熟料。测试表明对 SO_2、金属和 PCDD/PCDF 有高的去除率（European Commission 2001）。

控制附录 C 所列化学品：广泛适用性、施工技术要求。

6.2.2.4 选择性催化还原

通常，选择性催化还原设备应用于控制NO_x的排放。在 300～400°C（这要求在水泥窑中加热废气）和适当催化剂存在下，用NH_3作还原剂可将NO和NO_2还原为N_2。能够还原氮氧化物的一部分催化剂也适合于还原附件C所列污染物，如PCDD/PCDF。到目前为止，控制NO_x的选择性催化还原方法只在采用预加热器和半干法工艺的（Lepol）水泥窑系统进行过测试，但是它可能也适合于其它类型水泥窑（European Commission 2001）。废气使用的再加热过程需要高的能量成本，这样高的投资成本限制了它的广泛应用。具有选择性催化还原设备的第一个大规模工厂（Solnhofer Zementwerke）在 1999 年年底投入使用（IPTS 2004）。

控制附件 C 所列化学品：施工技术要求和资金/运行成本；使用适当的选择性催化剂以达到预期的高效控制附件 C 所列化学品的目的。

6.2.2.5 活性碳注射，一项新兴技术

向粉尘收集过滤器上游注射粉末活性碳，可高效去除金属和有机化合物。然而，应该注意以下几点：

- 运行温度要低于 160°C，这对成功应用这项技术很关键；
- 同时，温度也必须维持在酸露点之上以避免凝结和腐蚀；
- 通常情况下，水泥窑灰会再循环到水泥窑中，此时注射活性碳技术对汞的去除率不高，因为收集的汞又会重新释放到窑中。
- 经实验证明，活性碳注射技术对 PCDD/PCDF 的排放控制作用不显著，因此，这项技术只应用于城市废物焚烧炉。

7. 基于最佳可行技术的性能要求

对于废气中 PCDD/PCDF 的控制，基于最佳可行技术的性能要求应低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3，参考条件：273 K、101.3 kPa、11%O_2、干气基。

8. 监测污染排放和运行参数

为了控制水泥窑运行过程，推荐连续监测以下参数（European Commission 2001）：

- 压力；
- 温度；
- 氧含量；
- NO_x；
- CO、SO_x（当其含量可能很高时才监测 SO_x）；
- SO_2（用 NO_x 和 SO_2 优化 CO 的技术正在发展）。

为了准确确定排放物含量，最佳可行技术要求连续测量以下参数（用于过程控制的这些数据若在某点后发生改变，那么需要重新测量这些参数）：

- 废气量（可通过较复杂的方法计算出）；
- 湿度；
- 颗粒物控制设施的入口温度；
- 灰尘/颗料物；
- O_2；
- NO_x；
- 粉尘；
- SO_2；
- CO。

最佳可行技术要求定期监测以下物质：

- 金属和它们的化合物；
- 总有机碳/有机成分；
- HCl、HF；
- NH_3；
- PCDD/PCDF。

在特殊的操作条件，需要监测以下数据：

- 在进行 POPs 销毁的水泥窑中，POPs 的销毁与去除率；
- 苯、甲苯、二甲苯；
- 多环芳烃；
- 其他有机污染物（主要是有机危险组分，如氯代苯、PCB - 包括共平面的同系物、氯奈）

当作为原料或燃料的废物中含有高浓度的金属时，监测这些金属的含量就变得尤为重要。

参考文献

Basel Convention Secretariat. 2005. *General Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Wastes Consisting of, Containing or Contaminated with Persistent Organic Pollutants (POPs).* Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

Cembureau. 2004. *Guidelines on Co-Processing of Waste Materials in Cement Production*. Cembureau, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996a. "EN 1948-1: Sampling." Part 1 of *Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs.* CEN, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996b. "EN 1948-2: Extraction and Clean-up." Part 2 of *Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs*. CEN, Brussels, Belgium.

CEN (European Committee for Standardization). 1996c. "EN 1948-3: Identification and Quantification." Part 3 of *Stationary Source Emissions: Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs*. CEN, Brussels, Belgium.

CSI (Cement Sustainability Initiative). 2005. *Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process: Fuels and Raw Materials*. World Business Council for Sustainable Development, Geneva, Switzerland.

de Bas P. 2002. *The Economics of Measurement of Emissions into the Air.* European Measurement Project. Pembroke College, Oxford, UK.

DFIU/IFARE (French-German Institute for Environmental Research). 2002. *Cement/Lime Industry*. Draft Background Document in preparation for 5th EGTEI Panel Meeting, 29 November 2002. www.citepa.org/forums/egtei/cement_lime_draft.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998a. *Technical Background Document on Control of Fugitive Dust at Cement Manufacturing Facilities*. Draft. EPA, Office of Solid Waste, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998b. *Technical Background Document on Ground Water Controls at CKD Landfills*. Draft. EPA, Office of Solid Waste, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1999. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Portland Cement Manufacturing Industry: Final Rule*. 40 CFR part 63, 14 June 1999. EPA, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. "Combustion Sources of CDD/CDF: Other High Temperature Sources." Chapter 5, *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds*. EPA/600/P-00/001Bb. EPA, Washington, D.C., September 2000.

European Commission. 2001. *Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.

Fabrellas B., Larrazabal D., Martinez M.A., Sanz P., Ruizl M.L., Abad E. and Rivera J. 2004. "Global Assessment of PCDD/PCDF Emissions from the Spanish Cement Sector: Effect of Conventional/Alternative Fuels." *Organohalogen Compd*. 66:905–911.

Holcim. *Sustainable Development: Environmental Performance.* www.holcim.com.

Holsiepe D., Shenk R. and Keefe B. 2001. *Partners in Progress: A Case Study on Upgrading for the New Millennium, Part 1*. Cement Americas. cementtour.cementamericas.com/ar/cement_partners_progress_case_2/.

IPTS (Institute for Prospective Technological Studies). 2004. *Promoting Environmental Technologies: Sectoral Analyses, Barriers and Measures*. Draft Report EUR 21002 EN, European Communities.

Karstensen K.H. 2006a. *Cement Production in Vertical Shaft Kilns in China: Status and Opportunities for Improvement*. Report to the United Nations Industrial Development Organization, 31 January 2006.

Karstensen K.H. 2006b. *Formation and Release of POPs in the Cement Industry*. Second edition, January 2006. World Business Council for Sustainable Development/SINTEF.

Lohse J. and Wulf-Schnabel J. 1996. *Expertise on the Environmental Risks Associated with the Co-Incineration of Wastes in the Cement Kiln "Four E" of CBR Usine de Lixhe, Belgium*. Okopol, Hamburg, Germany. www.oekopol.de/Archiv/Anlagen/CBRBelgien.htm.

Portland Cement Association. *Industry Overview*. www.cement.org/basics/cementindustry.asp.

Sutou K., Harada H. and Ueno N. 2001. *Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and Recycling of Waste*. Technical Conference on Cement Process Engineering, 21st Plenary Session of the VDZ Process Engineering Committee, Düsseldorf, Germany, 22 February 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

WISE (Waste Indicator System for the Environment). 2002. *Volume of Cement Kiln Dust Produced and Reused*. Indicators: Environmental Issue 1, Waste Generation. www.pepps.fsu.edu/WISE/.

Wulf-Schnabel J. and Lohse J. 1999. *Economic Evaluation of Dust Abatement in the European Cement Industry*. Report prepared for the European Commission DG XI, Contract No. B4-3040/98/000725/MAR/E1. www.oekopol.de/en/Archiv/archiv.htm.

其它来源

Environment Canada. 1999. *Level of Quantification Determination: PCDD/PCDF and Hexachlorobenzene*. Environment Canada, Environmental Technology Centre, Analysis and Air Quality Division. www.ec.gc.ca/envhome.html.

Holcim. 2004. *Guidelines on Co-Processing of Waste Material in Cement Production.* Version 6. Cooperation of Holcim and GTZ, December 2004.

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. 1997. *Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe*. Commissioned by EC DG XI, LUA-Materialien No. 43. European Dioxin Inventory.

Marlowe I. and Mansfield D. 2002. *Toward a Sustainable Cement Industry*. Substudy 10: Environment, Health and Safety Performance Improvement. AEA Technology. www.wbcsdcement.org/.

Stieglitz L., Jay K., Hell K., Wilhelm J., Polzer J. and Buekens A. 2003. Investigation of the Formation of Polychlorodibenzodioxins/Furans and of Other Organochlorine Compounds in Thermal Industrial Processes. Scientific Report FZKA 6867. Forschungszentrum Karlsruhe.

第五章

/ :

C 二 来源类别

第二部分 来源类别 (c):
以元素氯或可生成元素氯的化学品为漂白剂的纸浆生产

目 录

表格列表 ..... **Error! Bookmark not defined.**

插图列表 ..... **Error! Bookmark not defined.**

V. C. 1

1.简介 ..... **Error! Bookmark not defined.**

1.1 原料 2

1.2 技术与最终产品 3

2.工艺描述 3

2.1 制浆 3

2.2 漂白 6

3.使用含氯漂白药剂的生产过程的最佳可行技术 9

3.1 初级措施 9

3.2 二级措施 10

4.替换工艺 10

4.1 硫酸盐浆的全程无氯漂白 10

4.2非木浆的全程无氯漂白 12

5.结合最佳可行技术与最佳环境实践可获得的成效水平 12

5.1 预期报告 12

5.2 执行标准 13

参考文献 ..... **Error! Bookmark not defined.**

其它资源 ..... **Error! Bookmark not defined.**

表格列表

表 1.漂白工段中常用的化学处理 6

表 2.现行制浆厂执行标准概要 13

插图列表

图 1.增加二氧化氯基团替代氯基而消除 2,3,7,8-TCDF 示意图..... **Error! Bookmark not defined.**

图 2.应用 ECF 漂白工艺的现代硫酸盐浆生产的典型流程图 4

图 3.应用 Pandia 连续蒸煮器进行麦草制浆的典型流程图.....4

图 4.活性氯倍数和二氧化氯替代水平对 2,3,7,8-TCDD 形成的影响.....8

图 5.不包括中国、印度在内的世界漂白化学浆生产趋势.....12

V.C. 以元素氯或可生成元素氯的化学品为漂白剂的纸浆生产

概述

生产纸浆和纸制品的主要工序包括：原料的准备、预处理和储存（非木材料的保存）、木材去皮、粉碎、清洗农业残留物和去节点、然后制浆、处理纸浆，并根据需要进行漂白，最后进行造纸或生产纸板。

《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品中，明确指出在使用氯元素的制浆过程中会产生 PCDD 和 PCDF。氯取代在 2,3,7,8 位的 17 种 PCDD/PCDF 同系物中，只有 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 两种物质会在使用氯的漂白过程中产生。大多数的 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 是在漂白工序的 C 阶段，经由氯与 TCDD 和 TCDF 的前体物反应而生成的。在纸浆漂白过程中，不会生成 HCB 和 PCB。

总的来说，可以采取以下措施来减少或消除木质和非木漂白过程中 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 的产生：通过使用二氧化氯（无元素氯漂白）或全程无氯漂白工艺代替元素氯漂白工艺；通过减少氯倍数或增加二氧化氯替代氯气的量；通过使用前体物去除剂和彻底冲洗减少二苯并对二恶英、二苯并呋喃这类前体物质进入漂白工厂；最大化去节点；以及减少使用被多氯代酚污染的纸浆。

1. 介绍

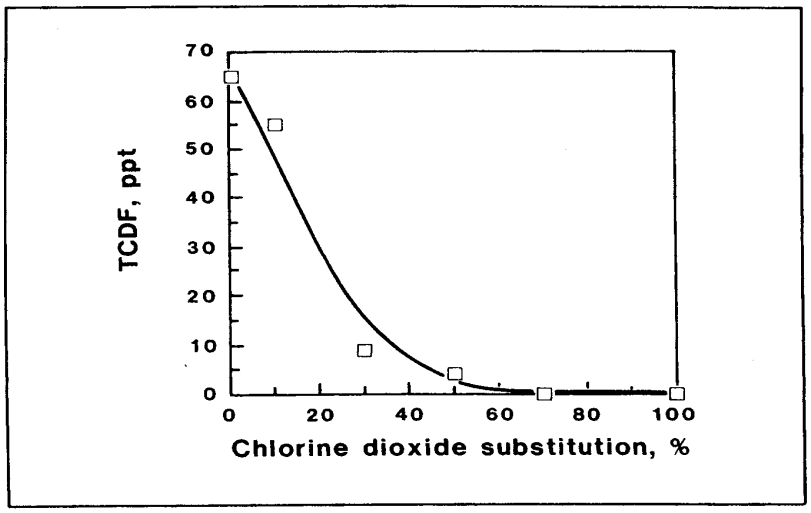
以下草案为使用元素氯或可生成元素氯的化合物进行化学纸浆漂白的最佳可行技术与最佳环境实践提供指导。纸浆漂白厂中，在漂白的多个阶段都可能释放 PCDD/PCDF：废水排入环境的过程中；由回收炉散发至空气中（参考第六章 E）；以及残渣被送至填埋厂的过程中（参考本指南第三章 C(ii)）

《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品中包括多氯二苯并对二恶英（PCDD）、多氯二苯并呋喃（PCDF）、六氯苯（HCB）和多氯化联苯（PCB）。化学纸浆漂白过程中并未生成 HCB 和 PCB。此外，氯取代在 2,3,7,8 位的 PCDD/PCDF 的 17 种同系物，都有类二恶英毒性，而 2,3,7,8-四氯二苯并对二恶英（2,3,7,8-TCDD）和 2,3,7,8-四氯二苯并二呋喃（2,3,7,8-TCDF）可能在化学纸浆漂白中产生。因此，任何有关使用元素氯或可生成元素氯的化合物进行化学纸浆漂白的最佳可行技术与最佳环境实践，都应该关注于减少或消除 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF。可吸附性卤代有机化合物（AOX）与二恶英或呋喃无关，因此这里不予以讨论。

20 世纪 80 年代中期，研究者发现在利用氯或次氯酸盐进行漂白的过程中会产生二恶英和呋喃，这引起了关于如何减少或消除它们的广泛研究。国际热点研究表明 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 生成反应的本质机理是未经漂白的纸浆中的二苯并二恶英（DBD）前体化合物和二苯并呋喃（DBF）前体化合物经由芳香环亲电取代发生的氯化，如图 1 所示。二氧化氯（ECF，无元素氯）和其他含氧化学药品，如分子氧、过氧化物和臭氧（TCF，全程无氯）已基本替代分子氯在漂白工艺中的应用。

超过 80%的化学纸浆由硫酸盐浆加工法制得（Gullichsen and Fogelholm 2000）。然而，超过 10%的世界纸浆制品由非木原料制成，在一些国家，如中国和印度，这些非木原料已成为主要纤维资源。在中国，造纸工业所有纸浆中超过 24%由麦秆、芦苇、竹子和其它的非木资源制成，然而西方国家一般很少使用非木资源。工厂处理的非木原料平均约为世界的十五分之一。1998 年，107 家北欧纸厂生产 2500 万吨产品，同期 6000 家中国纸厂生产 2800 万吨（Edelmann et al. 2000）。2005 年约 3600 家中国纸厂生产 5600 万吨纸产品（2005 中国造纸业年度报告）。

图 1.增加二氧化氯替代氯消除 2,3,7,8-TCDF 示意图



1.1 原料

纸浆和纸是由木材，以及一些非木材质，如麦秆、蔗渣、竹片、芦苇或者亚麻等制成的。目前，木浆满足世界上超过 90%的原始纤维制品要求，剩余的则由非木材质生产得到。2005 年，化学木浆的产量大约为 12600 万吨而非木浆的产量大约只有 1700 万吨（统计结果来自联合国粮农组织统计数据库）。非木纸浆主要在发展中国家生产，东欧、西欧以及北美地区国家也使用非木浆（Paavilainen 1998）。

造纸业使用的木材和非木材料基本上都是同种物质的复杂混合物——40～45%的纤维素，25～35%的半纤维素，20～30%的木素和 2～15%的抽提物。多数具有纤维状组织的木纤维素和纤维素材料都可以被处理成各种等级的纸和卡纸。不同原料的纤维并不相同，它们的形态结构

和化学性质也不同，这样使它们能够满足不同等级纸制品的要求（Paavilainen 1998）。小麦和水稻秸秆是最普遍的非木纤维原料。与硬木纸浆相似，麦秆用于生产短纤维纸浆。非木材料的典型特征为高硅含量（Myréen 2000）。

1.2 技术和最终产品

制浆和漂白技术必须与纸浆的质量和特性还有所制纸的等级相匹配。没有一种制浆或漂白工艺可以满足所有产品的要求。例如，新闻纸是一种强度适中、不透明、适印性强且拥有相对较短寿命的大规模生产的纸制品。因此，需牺牲产品最高可达到的强度及光亮度，从而达到制浆的高产量，并且由于纸浆的自然亮度比较好，对漂白的要求也较低。另一方面，如果要适合使用，包装纸就需要很高的强度，故采用低产量的不同生产途径以获得所需的强度是十分必要的，但是同新闻纸相似，包装纸对漂白的要求可能也较低。书写用纸、打印纸及外包装纸等需要保存多年且不变黄，对光亮度和耐久性等深层特性的要求就比较高，故对纸浆的脱木素水平和漂白过程的要求也比较高。因此，用途不同的纸对漂白的要求也各不相同。

2. 工艺描述

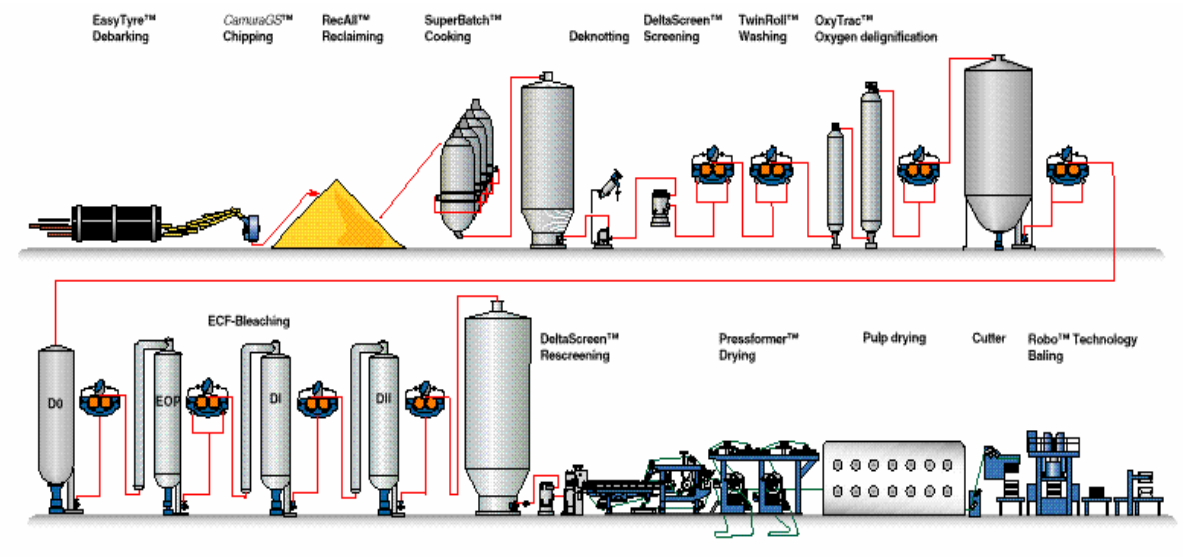
2.1 制浆方法

制造纸浆和纸制品的主要过程包括：原料的准备和预处理、储存（非木材料的保存）、木材去皮、粉碎、清洗农业残留物和去节点，然后制浆，处理纸浆并根据需要进行漂白，最后进行造纸或生产纸板。

制浆方法有机械制浆法、热磨机械浆法、化学机械浆法和化学制浆法。机械制浆法和热磨机械浆法主要应用于综合型工厂，机械制浆法是将圆木碾磨，然后将产生的碎片送入盘式精磨机进一步切碎。在该处理过程中，利用机械剪力将纤维分离，大多数木素仍然和纤维素结合在一起，但是后面还有一些很有效的化学分离。第一步是继碎片精磨后，直接将碎片送入造纸机使用。机械制浆法生产的纸浆通常无需漂白，但是如果要进行漂白则必须使用如连二亚硫酸盐或过氧化物等抛光剂（Gullichsen and Fogelholm 2000）。

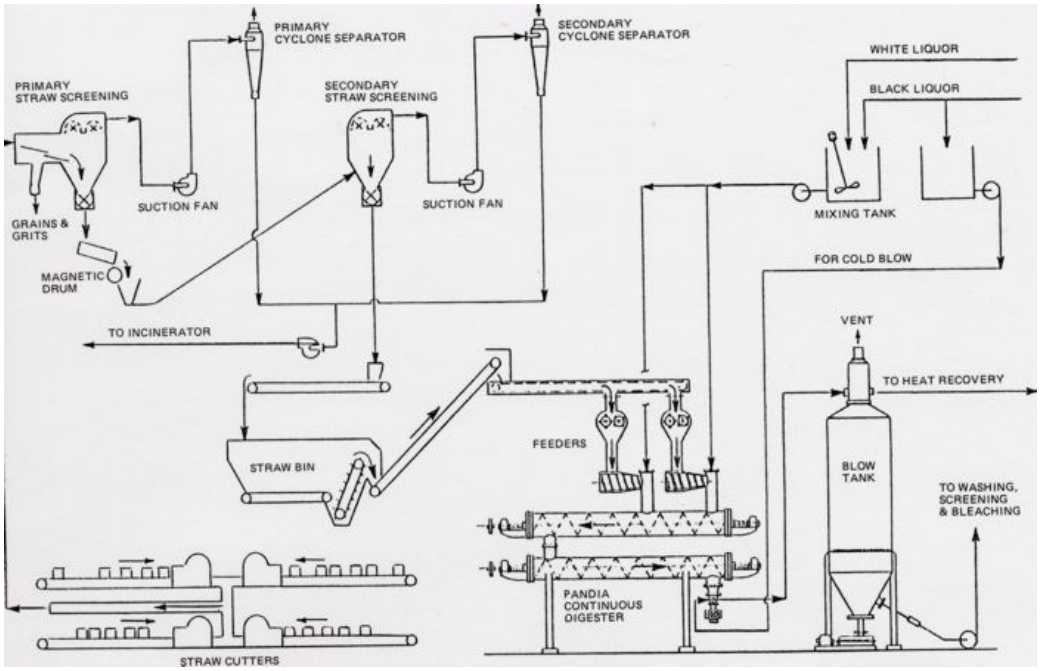
木结构中，木质素与纤维素是结合在一起的。化学制浆法是使用化学手段将木质素溶解从而达到释放纤维的目的。这样一来，木质素以及其它一些有机成分就进入溶液中。这个过程在消化器中进行（在使用时对其加热加压），处理木材原料时通常使用垂直固定的压力容器，对非木原料进行批量制浆过程中则使用球面旋转消化器或滚筒旋转消化器。图 2 和图 3 分别为现行的典型木浆和非木浆生产流程图。纤维素中残存的木质素可通过漂白过程清除。为提高化学试剂的使用效果，人们也对使用生化酶进行了一些尝试，但是产量低、影响纤维特性、成本高等劣势限制了生化酶的使用。

图 2. 应用 ECF 漂白工艺的现代硫酸盐浆生产的典型流程图



来源: Metso Automation Inc.

图 3. 应用 Pandia 连续消化系统的麦浆生产的典型流程图



来源: Kocurek 1983.

主要的化学、半化学和化学机械制浆技术有：

- 硫酸盐法（硫酸盐浆）：在碱性条件下使用氢氧化钠和硫化钠混合物从木质纤维和多数非木纤维中溶解木质素（化学方法）；

- 亚硫酸盐法：亚硫酸，亚硫酸氢盐，碱性和中性亚硫酸盐法（钙、镁、氨、钠）；包括蒽醌在内的几种不同的碱，在一定的 pH值范围下溶解木质素；适用于多数木质纤维（化学和半化学法）；
- 石灰，石灰 - 苏打法：特别适用于非木纤维；
- 在室温下单独使用氢氧化钠或与碳酸钠一同使用对冷苏打进行预处理：特别适用于硬木纤维和非木纤维（半化学法）；
- 苏打蒽醌（AQ）法：单独使用氢氧化钠或与碳酸钠一同使用，和蒽醌催化剂一起；适用于硬木纤维和非木纤维（化学法，类似于硫酸盐浆，但不含硫），减少异味；
- 有机溶剂溶解法：适用于木本和非木纤维，在作坊规模已有一些应用，但是只有一种工艺可以进行商业应用。

硫酸盐工艺即硫酸盐浆工艺是世界范围内最主要的制浆工艺，世界上 84%的化学浆和 63%的化学机械浆均由此种工艺生产而得。

非木浆几乎都是使用化学或半化学工艺生产的。在这些应用于非木材料的工艺中，苏打法是最重要的一种工艺，其次是硫酸盐浆工艺和中性亚硫酸盐工艺。基于传统的石灰和石灰 - 苏打工艺的米氏工艺目前仍在使用（Edelman et al. 2000; *Proceedings* 1992）。还有很多非木浆新生产工艺仍在研究调查中。

2.1.1

硫酸盐浆工艺使用一种含钠离子的碱性浆液，这种浆液由硫化钠（Na_2S）和氢氧化钠（NaOH）组成。纤维素在蒸煮车间随着木质素及部分半纤维素溶解进入蒸煮溶液（白液）从而释放出来。用过的蒸煮液（黑液）被回收作为生产制浆第一步的白液。在化学品回收车间中，燃烧处理大部分可溶解的木材物质，冷凝下来的废水主要含有机物，在漂白车间，这些有机物和漂白化学品的剩余物在漂白过程中溶解。许多小工厂并不回收废液。

由于非木纤维材料中含硅量很高，在蒸发过程中液体的粘度会迅速增大，且该回收系统中浓缩液很难达到很高的固体含量，导致回收非木纤维的残留液有很大的问题。不过，随着对可行工艺的要求增加，该回收技术领域目前受到了极大的重视。

2.1.2

这种纸浆工艺使用了一种与硫酸盐浆工艺相类似的简单的碱性蒸煮液，但是并不使用硫酸盐。在没有化学品回收的工厂里，所有可溶解的木材物质和制浆漂白过程中使用的化学药品（除了可能排入大气的可挥发组分），都残留在废水中。对于生产低产量、高光亮度的木浆来说，这种方法不足以脱除大部分木质素，而它在非木制浆中得到广泛应用。当加入氧气时可生产麦草纸浆。在苏打工艺中，化学过程被简化，由于没有硫的加入故不会产生不需要的副产物，并

且可通过碱石灰的苛化作用将碳酸钠转化成氢氧化钠以回收。蒸煮处理之后，不漂白的纸浆可以经过精制除去纤维。

2.1.3 亚硫酸盐制浆工艺

亚硫酸盐制浆工艺是以水合二氧化硫（亚硫酸根）以及含有钙、钠、镁、或铵根离子的碱为基础的工艺。不过这种工艺正在失去它的优势，世界上只有 10%的纸浆是使用这种工艺生产的。以非木纤维为原料，使用碱性亚硫酸盐工艺的制浆厂经常按批次生产，而且由于工厂规模较小，钠盐回收过程非常复杂，一般不进行药剂回收。相对硫酸盐纸浆，亚硫酸盐纸浆的光亮度要好一些，而且易于使用氧化性漂白剂，如过氧化物。

2.1.4 溶剂制浆工艺

溶剂制浆工艺既可用于木本材料制浆又可用于非木材料制浆。有机溶剂制浆法用到以下溶剂：甲酸、过氧甲酸、乙酸、乙醇、甲醇以及丙酮（Rousu and Antila 2002; Laxén and Halttunen 1992; Stern 2003; Edelman et al. 2000）。多数醇类和酸类的蒸煮法过程中都是无硫的，且使用这类方法可以很快得到易漂白纸浆。一些溶剂蒸煮法更适用于硬木材质（例如 Alcell），一些既适用于硬木材质又适用于软木材质（例如 NAEM、Organocell、Acetocell、Formacell 和 ASAM）。然而这些建议的方法无一适用于商业运作，机械生产线也已停用。溶剂制浆法在非木原料制浆过程中的适用性已有研究（例如 Alcell、Milox、Chempolis）。与传统的非木制浆工艺相比，一些实验室规模的数据表明，使用乙醇-苏打、ASAM 和有机细胞工艺的非木有机溶剂制浆法，产量会更高（Shatalov and Pereira 2005）。中试规模的 Milox、Formacell、ASAM 生产的纸浆，具有最佳可漂白性（Gullichsen and Fogelholm 2000）。

2.2 漂白

制浆后的漂白工艺是为增加纸浆光亮度的化学过程。为了达到光亮度要求，漂白工段进一步去除化学制浆后残留的木质素（脱木质素或脱木质素漂白）。单靠一次漂白是不能选择性地除去所有木质素，所以漂白工段一般经历 3 到 6 步处理过程。前面两步先大致将木质素萃取出来，随后的步骤再进一步去除木质素以完成漂白工段。应用此漂白过程使每种成分达到最佳的漂白效果。漂白中用水来洗去从纸浆中萃取出的废物（Gullichsen and Fogelholm 2000; Stenius 2000）。表 1 所列为漂白工段中常用的化学处理及其缩写。

表1. 漂白工段中常用的化学处理

处理	缩写	描述
氯气	C	在酸性介质下与元素氯反应
碱性萃取	E	使用氢氧化钠溶解反应产物
次氯酸盐	H	在碱性介质下与次氯酸盐反应
二氧化氯	D	与二氧化氯反应(ClO_2)

氯气和二氧化氯	CD	将二氧化氯添加至氯气阶段
氧气	O	在高压碱性条件下，与分子氧反应
氧气萃取	EO	使用氧气碱性萃取
过氧化物	P	在碱性介质中与过氧化氢（H_2O_2）反应
螯合作用	Q	在酸性介质中与螯合物 EDTA 或 DTPA 反应，以除去金属
臭氧	Z	使用气态臭氧（O_3）

若此过程不使用氯气和次氯酸盐，这种处理工艺可称为二氧化氯漂白或无元素氯漂白（ECF）。若此过程只使用含氧药剂作为氧化剂，例如氧气、碱性或酸性过氧化物，这种处理工艺可称之为氧化学漂白或全程无氯漂白（TCF）。

对于软木硫酸盐浆来说，大部分的漂白工艺通常经过 4 到 6 个步骤，就可以达到完全漂白的光亮度要求（89～91%）。CEHDED 和 CEDED 是 20 世纪 60-70 年代常用的漂白工艺（完全光亮）。现代工厂应用的典型工艺是 OD(EOP)D、OD(EOP)DP、Q(PO)DD、Q(PO)(DQ)(PO)和(Z(EO))DD（完全光亮）。

使用氧气脱木质素或进一步萃取的漂白工段中常用的工序是：O(D+C)(EO)D、O(CD)EDED 和 O(EO)DED。

由于硬木制浆的木质素含量较低，更容易被漂白。此外，由于较高的预漂光亮度，使硫酸盐浆更易被漂白。

对于非木浆和木浆来说，制浆过程都会清除一部分木质素。制浆工段后，再应用多种化学药剂和催化剂进一步分离木质素。应用于分离木质素的传统化学药剂有氯气和二氧化氯。对于非木浆，由于对最终产品的光亮度要求，一步式次氯酸盐漂白或传统的四步式漂白（CEHH，CEHD）仍被广泛采用（Zheng et al. 1997）。最近，加压氧气、臭氧和过氧化氢也被应用于漂白工艺中（Stern 2003）。

2.2.1

元素氯或次氯酸均为亲电漂白剂，可以与所有不饱和结构反应，即木质素结构；六聚木松香等多聚糖降解物和含碳-碳双键的提取物。这些亲电漂白剂可以和木质素中未被取代的芳香化合物的碳原子反应：

a. 氯化（当碳原子没有与氧原子成键时）；或

b. 氯化和解聚（通过取代 α-羟基）；或

c. 只解聚而不氯化（通过羟基化反应）。

这些氯化和解聚反应使得木质素呈碱性并可溶，从而可以在碱性漂白阶段从纸浆中去除。

2.2.2 2,3,7,8-TCDD/TCDF

大部分的四氯二苯并对二恶英（2,3,7,8-TCDD）和四氯二苯并呋喃（2,3,7,8-TCDF）都是在C-阶段产生的，该阶段氯和 TCDD 的前体物苯并二恶英（DBD）以及 TCDF 的前体苯并呋喃（DBF）发生反应。当这些前体物被氯化，关键反应就是亲电芳香取代。该反应的反应速率取决于前体物的浓度和氯的浓度。2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 的多少并不取决于纸浆中木质素的含量（Berry et al. 1989）。

非芳香族结构的化合物如六聚木松香酸等物质的氯化并不会产生多氯代芳香化合物的降解产物。

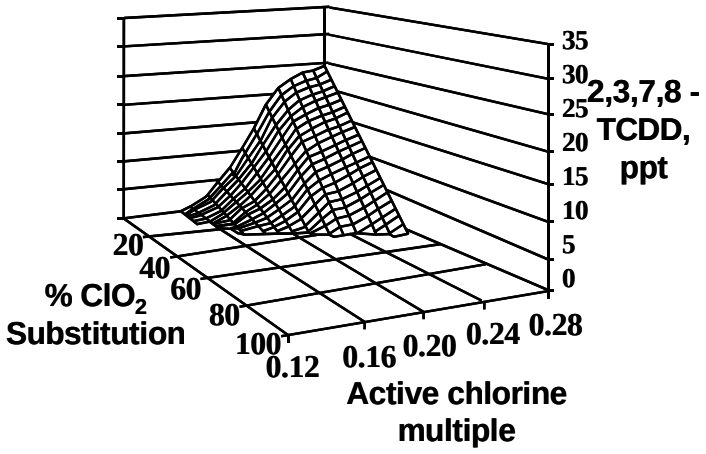
没有被氯化的二恶英前体物在某些矿物油中是很常见的，这些物质是纸浆和造纸工业中常用的消泡剂的成分，也是形成二恶英的主要前体物。木材本身可能也是二恶英前体物的来源，特别是在压缩木中前体物的浓度要高于普通的木材，而且压缩木的香豆酰类木质素的含量也很高，这种木质素可能就是类 DBD 和类 DBF 的前体物的来源。

2.2.3 2,3,7,8-TCDD/TCDF 的消除机理

为避免漂白过程中 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 的生成，可采用全程无氯漂白法，而要实现有效消除，则需减少漂白第一阶段的氯用量。这可以通过加强氯化前的清洗（使用氧气和过氧化物强化萃取步骤，以及增加二氧化氯替代）以减少原子氯倍数来完成（Rappe et al. 1989; Tana and Lehtinen 1996）。图 1 和图 4 表明增加二氧化氯的替代可减少 2,3,7,8-TCDF 和 2,3,7,8-TCDD 的形成。当二氧化氯的替代程度超过 85%时，可基本消除 2,3,7,8-TCDF 和 2,3,7,8-TCDD。

图 4 表明了活性氯倍数[1]和ClO_2替代水平的影响关系。在高活性氯倍数和低ClO_2替代的条件下，二恶英生成水平是变化的，与未漂浆中的DBD浓度有关。

图 4. 活性氯倍数和二氧化氯替代水平对 2,3,7,8-TCDD 形成的影响



[1] 活性氯倍数是指活性氯或相对等的氯量以百分比形式表达，即烘干的未漂白纸浆除以未漂白纸浆 kappa 值。

ClO_2 可以完全代替元素氯进行漂白（无元素氯漂白）。在这种工艺中，通常 ClO_2 是主要的漂白剂。ClO_2 之所以可以在漂白工序的第一阶段代替元素氯，是因为 ClO_2 中的氯原子的氧化能力是元素氯的 5 倍，并且同样具有对木质素的选择去除特性。在漂白工段中增强过氧化氢和氧气，或过氧化氢的碱抽提工艺可以增强氧化漂白的效果，即在 ClO_2 漂白步骤前减少纸浆中的木质素含量。增加 ClO_2 的使用可以减少氯代有机物质的产生并且可以消除二恶英和呋喃的形成。加强使用 ClO_2 替代氯作为漂白剂的工艺时，需要对原有的漂白工段进行改造并扩建现场 ClO_2 发生装置。

无元素氯漂白工艺对于硬木和软木来说是不相同的，在现行的造纸厂中，理念的可能性与现行的漂白工艺相结合。一般来说，为了达到某种光亮度要求，硬木原料需要的漂白剂要少于软木原料，也就是说硬木原料省去很多漂白步骤。近年来，由于含氧药剂的使用，硬木材料的二氧化氯用量已经减少了 1/3。常用的轻型无元素氯漂白工序有(DZ)(EOP)D、(DQ)(PO)和 D(EOP)D(PO)。根据不同的光亮度要求，这些工序对于硬木和软木同样适用（European Commission2000）。[2]

在二氧化氯生成系统中，作为副产物生成的氯的量很少。一些含杂质的分子氯会在二氧化氯作为漂白剂使用时生成。还有在一些二氧化氯预处理过程中，会产生不同量的含氯副产物。因此谨慎地选择二氧化氯生成工艺可减少含杂质分子氯和二恶英的生成。

使用 ClO_2 漂白生产的无元素氯纸浆（硫酸盐浆）在当前造纸业中有着举足轻重的地位，目前约已占到世界漂白制浆产量的 3/4。

3. 使用含氯漂白药剂的纸浆生产的最佳可行技术

3.1 一级措施

木质和非木漂白过程中，最大限度削减甚至消除 2,3,7,8-TCDD/TCDF 生成的主要最佳可行技术如下：

- 减少氯倍数或增加二氧化氯的替代量从而减少元素氯的使用；
- 使用二氧化氯进行漂白（无元素氯漂白，ECF）或使用全程无氯漂白（TCF）以消除元素氯；
- 使用不含苯并二恶英（DBD）和苯并呋喃（DBF）的消泡剂；
- 避免使用那些已被五氯苯酚钠（Zheng 1997）中的杂质 PCDD/PCDF 污染或是潜在被污染的非木原料（芦苇）；
- 有效的未漂纸浆清洗可减少氯倍数；
- 最大化去除节点和污垢以减少氯倍数；

[2] 详见表 1 所示。

- 不使用被多氯苯酚污染的木材碎片生产纸浆。

3.2 二级措施

建议使用以下措施：

- 替换：明确哪些物质是具有潜在危害的，然后使用毒性较小的物质替换。制作一个详细清单，包括使用的原料种类、化学药剂组成、数量、去向以及对环境的影响；
- 做好投资规划/投资周期：协调改进工序以减少引进新技术的瓶颈；
- 培训、教育并激励员工：对员工进行培训是一种既经济又有效的减少有害物质排放的方法；
- 过程监测及优化：减少污染物排放的同时维持低的排放水平，需改进过程监控，包括原料的详细说明及原料污染物前体的监控；
- 适当维护：为了保持工艺的高效率和污染物清除技术在一个较高水平上，充分维护还是很必要的；
- 环境管理体系：该体系明确定义了每个工厂在环境相关方面的职责。它提高大家环保意识，囊括了具体的目标、措施、处理方法、任务介绍、检查表和其他相关的文档，并且将环境问题与强化控制手段相结合；
- 环境监测和标准监测协议的发展，包括向新工厂发放监测证书。

4. 替代工艺

4.1 硫酸盐浆的全程无氯漂白

全程无氯漂白工艺（TCF）在 20 世纪 90 年代发展迅速，但是由于其纤维特性有缺陷，以及纸浆产量低和能量消耗较高的缺点，已逐渐失去吸引力。而无元素氯漂白工艺（ECF）已成为漂白的主要技术。一部分 TCF 工艺已经开始失去其在市场上的份额，而大量的 TCF 制浆厂正在向 ECF 制浆厂转型。当达到相同光亮度水平时，TCF 工艺会消耗更多的化学药剂，故 TCF 的运行成本要高于 ECF。

全程无氯漂白是一种完全不用含氯化学品的漂白工艺。在这种工艺中，常用的漂白剂是过氧化氢、臭氧混合物和过氧乙酸。在全程无氯漂白工序中，臭氧是最常用的过氧化物补充物。使用臭氧最主要的目的是拥有更强的脱木质素的能力。如果纸浆在长期蒸煮和氧化脱木质素后达到足够低的卡帕（kappa）值[3]，并且过渡元素（Mn^{2+}）也已在必要的螯合作用阶段被除去（Q-阶段），就可以获得市场上仅用过氧化物作为漂白剂制得纸浆的全部光亮级别的产品。

[3] 卡帕值是一种通过氧化性化学药品如高锰酸钾等的消耗，测量纸浆中残余木质素含量的间接指标。

不同的全程无氯漂白工序：

软木	硬木
Q(EP)(EP)(EP)	QPZP
Q(OP)(ZQ)(PO)	Q(OP)(ZQ)(PO)
Q(EOP)Q(PO)	Q(EOP)Q(PO)
Q(OP)ZQ(PO)	Q(OP)ZQ(PO)

注意：

Q = 酸性阶段，在这一阶段通过 EDTA 或者 DTPA 等螯合剂的作用去除金属元素。

EP = 抽提阶段，使用 NaOH 及 H_2O_2 溶液作为增强剂。

EOP = 碱抽提漂白阶段，使用 NaOH 并随后加入氧和 H_2O_2 溶液作增强剂。

EO = 抽提阶段，使用 NaOH 并随后加入气态氧作为增强剂。

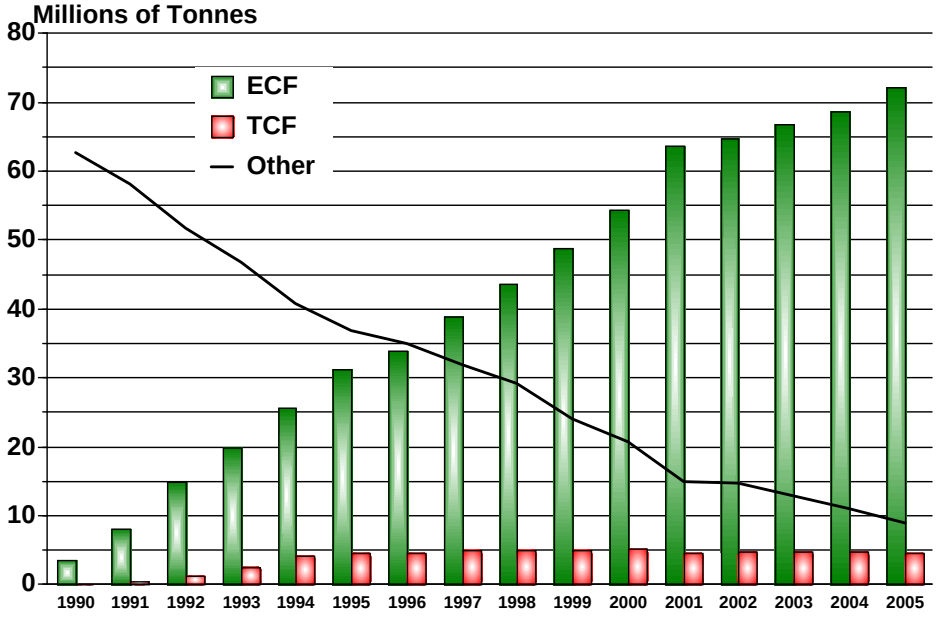
P = 碱性阶段，以 H_2O_2 为液体

Z = 使用气态臭氧的漂白阶段。

PO =加压过氧化物漂白。

图 5 显示全化学浆的世界生产趋势。TCF 硫酸盐浆和亚硫酸盐浆主要在北欧和中欧地区生产，其量占产品总量不足 5%。

图 5. 不包括中国、印度在内的世界纸浆漂白生产趋势



注意："其它（other）"指使用分子氯漂白的纸浆。

4.2 非木纸浆的全程无氯漂白

由于非木纸浆的可漂性较差，因此在使用传统的碱性非木工艺时，如果不使用含氯药剂就无法达到满意的漂白程度。非木材料还含有大量的金属离子，包括钾、钙、锰、铜和铁等。当使用不含氯元素的药剂进行漂白时，过渡金属元素会变成激发态从而非选择性地与纸浆发生化学反应，造成纸张产量和强度下降，故通常在漂白初级阶段加入螯合物以减少纤维中金属的含量。此外，漂白过程伴有草酸形成，它会与钙反应形成易沉淀的草酸钙。考虑到这点，对于传统的碱性非木纸浆漂白来说，不适宜使用全程无氯漂白工艺。对溶剂型 TCF 漂白工艺的研究一直持续不断。

5. 联合最佳可行技术与最佳环境实践的可获得的成效水平

当传统漂白工艺中二氧化氯的使用量超过 85%时，或使用无元素氯漂白或全程无氯漂白时，向水体排放的 2,3,7,8-TCDF 和 2,3,7,8-TCDD 将会低于排放标准 EPA Method 1613（参考表 2）。

5.1 效果报告

推荐的效果报告见本指南第三章 C(vi)。

当无法进行排放监测时（例如，分析能力不够），可采用相似类型及运行状况的工厂的 PCDD/PCDF 排放因子作为临时报告，直到可以获得每年排放的测试和分析数据。联合国环境规划署的*识别及量化二恶英与呋喃排放的标准工具包*的第 6.7.1 节提供了造纸厂的 PCDD/PCDF 排放因子（UNEP 2003）。

5.2 执行标准

表 2 总结了现有工厂的一些执行标准

表2. 现行纸浆厂执行标准概要

新建工厂	进入水体的 2,3,7,8-TCDD/TCDF pg/l	进入污泥的 2,3,7,8-TCDD/TCDF ng/kg	消泡剂 DBD 和 DBF mg/kg
加拿大联邦 [a]	最终处理废水中测量不到		DBD < 10 DBF < 40
美国，硫酸盐浆和苏打处理工艺 [b]	漂白工段废水中 2,3,7,8-TCDD < 10 2,3,7,8-TCDF ≤ 31.9	10/100	
美国，亚硫酸铵法 [b]	漂白工段废水中 2,3,7,8-TCDD < 10 2,3,7,8-TCDF < 10		
澳大利亚 [c]	最终处理废水中 2,3,7,8-TCDD < 15		
塔斯马尼亚，澳大利亚 [d]	最终处理废水中 2,3,7,8-TCDD < 10		
日本 [e]	< 10 pg TEQ/L		

来源：

a. Government of Canada. 1992. *Canadian Pulp and Paper Mill Defoamer and Wood Chip Regulations*. SOR/92-268. Canadian Department of Justice. www.ec.gc.ca/NOPP/DIVISION/EN/detail.cfm?par_docID=99.

b. United States Congress, Office of Technology Assessment. 1989. *Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp*. OTA-BP-O-54. United States Government Printing Office, Washington, D.C. govinfo.library.unt.edu/ota/Ota_2/DATA/1989/8931.PDF.

c. Government of Australia. 1990. *Bleaching and the Environment*. Industry Commission, Pulp and Paper: Report No. 1. Australian Government Publishing Service, Canberra. www.pc.gov.au/ic/inquiry/01pulp/finalreport/01pulp.pdf.

d. Resource Planning and Development Commission. 2004. *Development of New Environmental Emission Limit Guidelines for Any New Bleached Eucalypt Kraft Pulp Mill in Tasmania*. Government of Tasmania, Australia. http://www.rpdc.tas.gov.au/BEKM/pages/bekm.htm.

e. Member of EGB. 2005. Ministry of the Environment of Japan.

参考文献

Berry R.M., Flemming B.I. et al. 1989. “Toward Preventing the Formation of Dioxins during Chemical Pulp Bleaching.” *Pulp and Paper Canada* 90:8.

Edelman K., McKeough P., Sipilä K. et al. 2000. “Environment and Economics.” *Paper and Timber* 82:3.

European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.

Gullichsen J. and Fogelholm C.-J. 2000. *Papermaking Science and Technology* Book 6A: *Chemical Pulping*. Fapet Oy.

Kocurek M.J. 1983. *Pulp and Paper Manufacture* Vol. 3: *Secondary Fibres and Non-Wood Pulping*.

Laxén T. and Halttunen J. 1992. “Organosolv Pulping.” *Vesi – ja ympäristöhallinnon julkaisu –sarja A* 119 (in Finnish).

Myréen B. 2000. *Straw’s New Horizons*. http://www.conox.com/literature/ppa-oct.pdf.

Paavilainen L. 1998. “European Prospects for Using Nonwood Fibre.” *Pulp and Paper International* 40:6.

Proceedings. 1992. Second International Non-wood Fibre Pulping and Papermaking Conference, 6–9 April 1992, China.

Rappe C., Svansson S., Glas B**.** et. al. 1989. “On the Formation of PCDDs and PCDFs in the Bleaching of Pulp.” *Pulp and Paper Canada*.

Rousu P. and Antila J. 2002. “Sustainable Pulp Production from Agricultural Waste.” *Resources, Conservation and Recycling* 32.

Shatalov A.A. and Pereira H. 2005. “Arundo Donax L. Reed: New Perspectives for Pulping and Bleaching. Part 4. Peroxide Bleaching of Organosolv Pulps.” *Biosource Technology* 96.

Stenius P. 2000. *Papermaking Science and Technology* Book 3: *Forest Products Chemistry*. Fapet Oy.

Stern, B. 2003. *Making Paper From Montana’s Straw*. http://www.nativeforest.org/pdf/Straw_report.pdf.

Tana J. and Lehtinen K.J. 1996. *The Aquatic Environmental Impact of Pulping and Bleaching Operations: An Overview*. Finnish Environment Agency (SYKE).

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Zheng M.-H., Bao Z.-C., Wang K.-O. and Xu X.-B. 1997. “Levels of PCDDs and PCDFs in the Bleached Pulp from Chinese Pulp and Paper Industry.” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59.

其他资料

AET (Alliance for Environmental Technology). 2005. *Trends in World Bleached Chemical Pulp Production: 1990–2005*. AET, Washington, D.C.

CBNS (Center for the Biology of Natural Systems). 1996. *Pulp and Paper Production, Zeroing Out the Dioxins in the Great Lakes: Within Our Reach*. CBNS, Queens College, New York. www.cbns.qc.edu/cbns_ch5.pdf.

Chinese association of paper industry. 2005 annual report of China paper industry.

Environment Agency for England and Wales. 2000. *Technical Guidance for the Pulp and Paper Sector*. SEPA and EHS. www.environmentagency.gov.uk/business/444304/444635/107293/?version=1&lang=_e.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *Effluent Guidelines: Final Pulp and Paper Cluster Rule*. Federal Register: April 15, 1998, Vol. 63:72. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/waterscience/pulppaper/cluster.html.

FAOSTAT, http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=381&lang=en, 22.11.2006

Göttsching L. and Pakarinen H. 2000. *Recycled Fiber and Deinking.* Fapet Oy.

Government of Australia. 1990. *Bleaching and the Environment*. Industry Commission, Pulp and Paper: Report No. 1. Australian Government Publishing Service, Canberra. www.pc.gov.au/ic/inquiry/01pulp/finalreport/01pulp.pdf.

Government of Canada. 1992. *Canadian Pulp and Paper Mill Defoamer and Wood Chip Regulations*. SOR/92-268. Canadian Department of Justice. www.ec.gc.ca/NOPP/DIVISION/EN/detail.cfm?par_docID=99.

Gullichsen J. and Paulapuro H. 1999. *Papermaking Science and Technology* series, 19 volumes. Fapet Oy, Jyväskylä.

Ministry of Environment in Finland. 1997. *Finnish Background Report for the EC Documentation of Best Available Techniques for Pulp and Paper Industry*. The Finnish Environment 96. Edita Ltd, Helsinki.

Pryke D.C. and Barden M.T. 2005. "Environmental Performance of Maine's Bleached Kraft Pulp and Paper Mills." In *Proceedings*, International Pulp Bleaching Conference, June 2005.

Resource Planning and Development Commission. 2004. *Development of New Environmental Emission Limit Guidelines for Any New Bleached Eucalypt Kraft Pulp Mill in Tasmania.* Government of Tasmania, Australia. http://www.rpdc.tas.gov.au/BEKM/pages/bekm.htm.

United States Congress, Office of Technology Assessment. 1989. *Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp*. OTA-BP-O-54. United States Government Printing Office, Washington, D.C. govinfo.library.unt.edu/ota/Ota_2/DATA/1989/8931.PDF.

VTT Biotechnology. 2003. *Marcus Wallenberg Prize*. www.mwp.org.

Vu M.T.H., Alén R. and Pakkanen H. 2006. "ECF Bleaching of Bamboo Kraft Pulp*." Paper and Timber* 88:2.

World Bank. 1998. *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production*. www.wds.worldbank.org/servlet/WDS_IBank_Servlet?pcont=details&eid=000094946_990409050522.

第五章

来源类别导则/指南:
附件 C 中第二部分来源类别

第二部分 来源类别(d):
冶金工业中的热处理过程

目　录

目　录 I

V.D　冶金工业中的热处理过程 1

(i)　铜的再生生产 1

1.　工艺简介 1

2.　《斯德哥尔摩公约》附件C中所列污染物的来源 3

2.1　铜的再生熔炉排放物的基本信息 3

2.2　向空气排放的PCDD/PCDF 3

2.3　向其他介质的排放 4

3.　推荐工艺 4

4.　一级和二级处理方法 4

4.1　一级处理方法 4

4.1.1　原材料的预分类 5

4.1.2　有效的过程控制 5

4.2　二级处理方法 5

4.2.1　烟尘和大气污染物的回收 5

4.2.2　高效除尘 6

4.2.3　后续燃烧和淬火冷却 6

4.2.4　活性炭吸附 6

5.　最新研究 6

6.　方法小结 7

7.　联合最佳可行技术和最佳环境实践的成效水平 9

参考文献 9

其他来源 10

(ii)　钢铁工业的烧结工厂 11

1.　工艺简介 11

2.　《斯德哥尔摩公约》附件C中所列化学污染物的来源 13

2.1　向空气的排放 13

2.1.1　铁烧结车间的排放物的基本信息 13

2.1.2 PCDD/PCDF排放物 13
2.1.3 重要的研究成果 14
2.2 向其他介质的排放 14
3. 替代方法 14
3.1 直接还原 14
3.2 直接熔融 15
4. 一级和二级处理方法 15
4.1 一级处理方法 15
4.1.1 烧结带的稳定运行和一致运行 15
4.1.2 连续的工况监测 16
4.1.3 尾气的再流通 16
4.1.4 原料选择 16
4.1.5 原料预处理 16
4.1.6 尿素注入 17
4.2 二级处理方法 17
4.2.1 去除工艺 17
4.2.1.1 吸附/吸收和高效除尘 17
4.2.1.2 细小颗粒的湿式洗涤系统 18
4.2.2 常规方法 18
4.2.2.1 烧结尾气的颗粒物去除 19
4.2.2.2 烧结带的加盖 19
5 最新研究 19
6. 方法小结 19
7. 联合最佳可行技术和最佳环境实践的成效水平 24
参考文献 24
（iii） 铝的再生生产 26
1. 工艺简介 26
2. 《斯德哥尔摩公约》附件C中所列化学物质的来源 29
2.1 铝的再生熔炉中排放物的基本信息 29
2.2 向空气的PCDD/PCDF排放 30
2.3 向其它介质的排放 31
3. 推荐工艺 31

4. 一级和二级处理方法 31
4.1 一级处理方法 32
4.1.1 进料的预分类 32
4.1.2 有效的过程控制 32
4.1.3 除镁 32
4.2 二级处理方法 32
4.2.1 烟气收集 33
4.2.2 高效除尘 33
4.2.3 后续燃烧和淬火冷却 33
4.2.4 活性炭吸附 33
4.2.5 涂有催化剂的过滤器 33
4.3 最佳环境实践 34
5. 最新研究 35
6. 方法总结 35
7. 联合最佳可行技术和最适环境实践的性能水平 38
参考文献 38
其他来源 39
(iv) 锌的再生生产 40
1. 工艺简介 40
2. 《斯德哥尔摩公约》附录C中所列化学污染物的来源 43
2.1 锌的再生熔炉中排放物的基本信息 43
2.2 向空气中排放的PCDD/PCDF 43
2.3 向其它介质的排放 44
3. 推荐工艺 44
4. 一级和二级处理方法 44
4.1 一级处理方法 44
4.1.1 进料的预分类 44
4.1.2 有效过程控制 44
4.2 二级处理方法 45
4.2.1 烟气收集 45
4.2.2 高效除尘 45
4.2.3 后续燃烧和淬火冷却 45

4.2.4 活性炭吸附.....45

5. 最新研究.....46

6. 方法总结.....46

7. 联合最佳可行技术和最佳环境实践的成效水平.....48

参考文献.....48

其它来源.....49

V.D 冶金工业中的热处理过程

(i) 铜的再生生产

概述

铜的再生熔炼是指以铜的废料、矿泥、废弃的电脑部件和电子产品以及精炼厂的残渣作为原料的铜材加工，其涉及的工艺包括进料预处理、熔融、合金化和浇铸。以下几种情况均可能导致《斯德哥尔摩公约》附件 C 中的化学污染物的产生，即催化金属的存在（金属铜就是最好的例子）、进料中含有油、塑料和涂料等有机物、燃料的不完全燃烧或者操作温度在 250～500°C 区间。

最佳可行技术包括预筛选、清除进料中的有机物、保持操作温度在 850°C 以上、使用能够快速淬火的后燃器、活性炭吸附以及袋式除尘器除尘。

根据最佳可行技术和最佳环境实践，铜的再生生产对空气排放的 PCDD/PCDF 的成效水平 <0.5 ng I-TEQ/Nm^3 (在运行氧浓度下)。

1. 工艺简介

铜的再生熔炼主要是采用火法冶炼工艺，具体的工艺取决于进料的含铜量、粒径分布和其他组分。它的主要原料包括铜的废料、矿泥、废弃的电脑部件以及精炼厂和半成品加工中产生的残渣。这些材料可能含有诸如涂层或者油之类的有机物，因此需要使用去油和涂层的方法，或者设计适当的炼炉和消除系统 (European Commission 2001, p. 201 - 202). 铜可以在自身性能不改变的前提下无限次地循环使用。

下面引用的材料来自于美国环境保护署（EPA）的一个名为“铜的再生熔融、精炼和合金”的报告 (EPA 1995)。

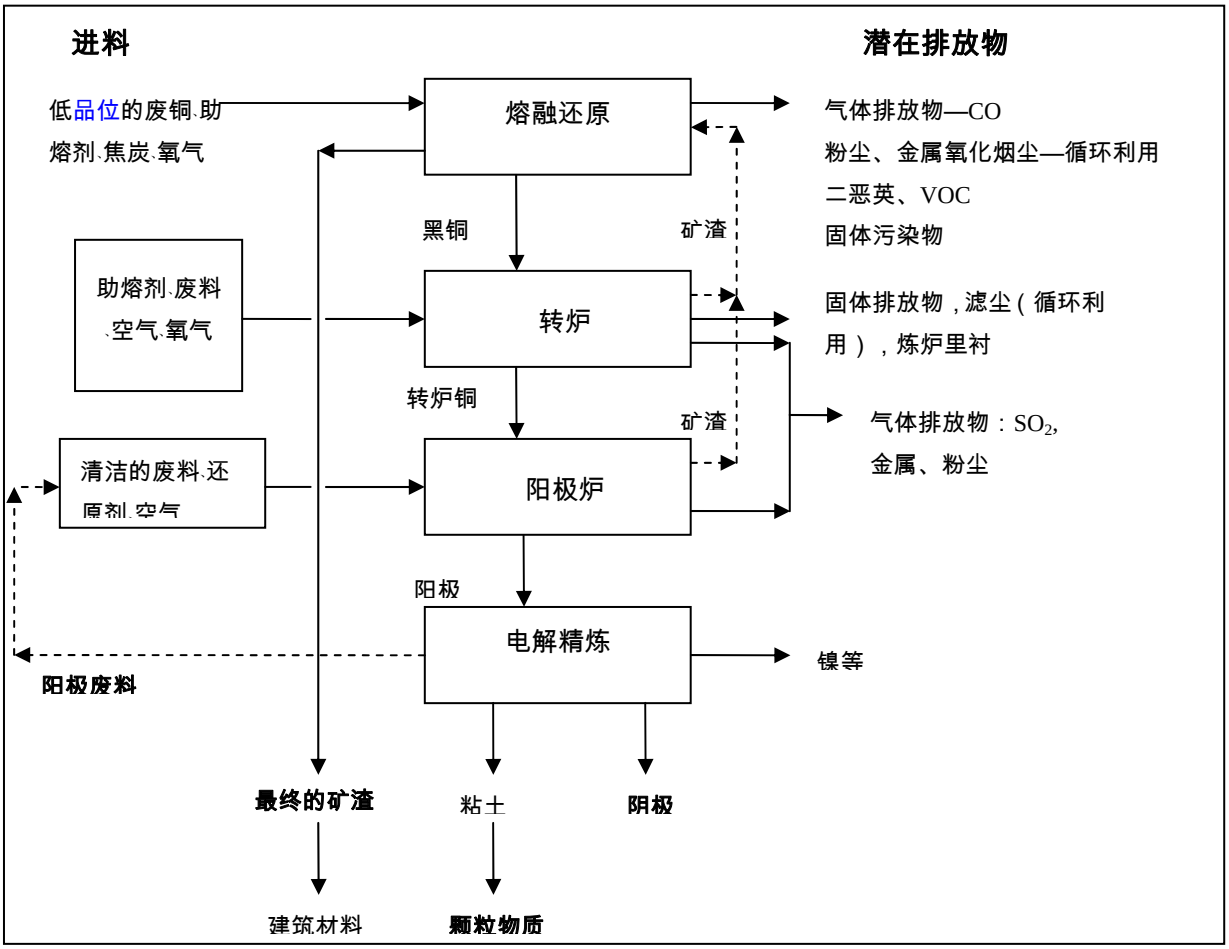
> “铜的再生生产可以分成 4 个独立的工序：废料预处理、熔融、合金化和浇铸。预处理包括对废料的清洁和压实，以备熔融工序使用。熔融过程则指通过加热和其他一些处理方法分离并纯化某些特定的金属。炼制合金时，一种或者多种其他的金属被添加到铜料里以获得具有特定目标性能的金属混合物。
>
> 废料的预处理过程可以通过人工的、机械的、火法或者湿法冶金等多种方式进行。人工和机械方法包括分拣、去皮、切碎和磁分离。火法冶金预处理则可能包括发汗处理（通过缓慢升高熔炉的空气温度从而使各种金属在不同温度熔化，以达到分离不同金属的目的）、燃烧铜质电线的绝缘皮和在转炉中的干燥过程促使油和其他有机物质挥发。湿法冶金预处理包括浮选和浸出两种方法来回收矿渣中的铜。硫酸浸出法被用来回收电解精炼厂的一种副产物——粘土中的金属铜。

低品位的铜废料的冶炼最开始是在高炉或者转炉中进行的，这个过程会生成矿渣和不纯的铜料。如果使用高炉，得到的铜料会被注入到转炉中，其纯度会被提升到 80%到 90%，之后再使用反射炉则可得到 99%纯度的铜。在这些火法精炼炉中，除了往铜料中添加助熔剂之外，还会自下而上地通入空气以氧化铜料中的杂质。

这些杂质将以矿渣的形式被去除。随后，通过减少熔炉中的空气，氧化铜(CuO)被转化为零价铜。火法炼制的铜被浇铸为电极的阳极，并在电解过程中使用。这些阳极被浸泡在含有硫酸铜的硫酸溶液中。金属铜从电极的阳极溶解，又在阴极沉积下来，之后这些达到 99.99%纯度的阴极铜被提取出来并重新浇铸。如果铜料的平均纯度在 90%以上，那么该工艺中的高炉和转炉则可以省略。

在合金化工序中，含铜废料与一种或多种其他金属（例如锡、锌、铅、铝或镍）一同进入到熔炉中，同时还添加助熔剂以去除杂质和保护熔融的金属铜不被空气所氧化。为了氧化过量的锌来调整金属组成，也可以向熔融的混合物中鼓入空气或者纯氧。从某种程度上说，合金化过程并不包含上面所提到的能获得较高纯度金属铜的熔融和精炼过程。

最后的再生步骤是指浇铸已经合金化的或者精炼后的金属产品。长柄勺或者小型的容器罐作为贮存器和流量的调节阀来引导熔化的金属注入到模具中，最后冷却、定型，得到的产品包括铜珠、拉丝锭、电极的阴极和阳极、铜锭和其他铸型的产品。”



来源: European Commission 2001, p. 217.

图 1 铜的再生熔炼

铁匠铺和小型工厂的金属再生行为可能也很重要，特别是在发展中国家和那些处于经济转型期的国家。他们的这些活动可能造成显著的污染并对人体健康产生负面影响。例如，铁匠铺熔炼锌的过程就是大气中汞排放的一个重要来源。用来熔炼锌和汞的技术非常简单：只需要将矿石在熔炉中加热几个小时，就可以得到金属锌和液态的汞。很多时候，整个熔炼过程没有任何污染控制设备。其他一些已知的铁匠铺和小型工厂在金属再生时得到的金属还包括锑、铁、铅、锰、锡、钨、金、银、铜和铝。

在上面提到的这些活动中，并没有可用的最佳可行技术和最佳环境实践，但是，为了尽可能地减少污染物排放，适当的通风和原料处理措施仍然很有必要。

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列污染物的来源

▪的再生▪程中形成的多▪二苯并▪二▪英（PCDD）和多▪苯并▪喃（PCDF），很可能是由于碳▪氧▪含▪前▪体（来自于▪料和燃料）和高效的▪催化▪（来自于▪料中的塑料和痕量的油）的存在。同▪，▪的再生系▪能▪提供理想的 PCDD/PCDF 形成条件，包括 200° 450°C 的高温、高含量的▪粒物和▪▪的停留▪▪，也是▪两▪▪染物形成的可能原因。由于▪是▪致 PCDD/PCDF 形成的最有效的金属催化▪，它的熔▪▪得我▪特▪▪注。

2.1 铜的再生熔炉排放物的基本信息

空气中排放的污染物包括氮氧化物（NO_x）、一氧化碳（CO）、粉尘和金属化合物、有机碳化合物和持久性有机污染物。如果原料中不含有硫化物，那么尾气中只含有少量或是不含有二氧化硫(SO_2)。废料的处理和熔融这两个工序中的空气污染物排放量是所有工序中最大的。粉尘和金属化合物在大多数工序中都有排放，其中在装料和除渣过程中特别容易以无规则的逸散形式排放。颗粒物可以利用静电除尘器或者袋式除尘器从收集和冷却的燃烧气中除去。由于批处理的原因，系统并不能随时保持大气的密闭性，因此在纯化和精炼阶段需要使用防尘罩。使用低氮氧化物的炼炉可以将氮氧化物的排放降到最低，而 CO 则可以在后续的碳氢化合物的燃烧炉中去除。在熔炼过程中，通过监控燃烧炉控制系统可以最大程度地减少 CO 的生成(European Commission 2001, p. 218–229)。

2.2 向空气排放的 PCDD/PCDF

在碱金属的熔炼过程中，如果进料中存在诸如油、塑料和含氯化合物等有机物，燃料的不完全燃烧或者从头合成反应都会导致 PCDD/PCDF 的产生。同时，再生熔炼的原料中也通常含有被污染的废料。

文献 European Commission 2001, p. 133 对此进行了描述：

> “某些原料中可能含有 PCDD/PCDF 或者他们的前体物，同时在熔炉或者废气处理系统中也可能发生从头合成反应。PCDD/PCDF 不仅易于吸附到固体物质上，也可以富集到粉尘、洗涤器固体和过滤器粉尘等环境介质上。

原料中的油和其他有机物质或者其他的一些碳源（既作可燃烧的燃料，又作还原剂，例如焦炭），能够产生细小的碳颗粒，而这些颗粒可在 250～500°C 温度范围内与无机或有机氯发生反应而生成 PCDD/PCDF。这个过程就是从头合成反应并且铜或者铁等金属对它有催化作用。

虽然 PCDD/PCDF 能够在高温（850°C 以上）和氧存在的条件下被降解，但是随着气体通过“再形成窗口”后冷却下来，从头合成反应仍有可能发生。这种窗口存在于尾气处理系统和熔炉的冷却器部分（例如进料区）。谨慎设计冷却系统，以求最大程度地减少进料在再形成窗口的停留时间，可以有效地防止从头合成反应的发生。”

2.3 向其他介质的排放

生产用水、地表水和冷却水都可能被悬浮固体、金属化合物、油和《斯德哥尔摩公约》附件 C 中的化学物所污染。大多数生产用水和冷却水都是循环使用的，但是生产废水则应该经过处理后再排放。由于含有大量的可再生的铜和其他有色金属，生产副产物和残留物通常会在生产过程中被再生并循环使用。废料通常由酸性粘土组成，需要就地处置。为了将铜和二恶英对环境的影响降到最低，必须格外小心以确保恰当地处置粘土废料和控制残留物污染。对于任何工艺的更替，都必须仔细地评价其是否需要对附件 C 中的化学污染物进行减排和控制。

3. 推荐工艺

▪料和▪量控制的不同会影响到生▪工▪的▪▪和配置。被▪▪是最佳可行技▪的熔▪和▪原的生▪工▪包括：高炉、袖珍熔炉（全封▪的）、▪吹式▪炉、密封埋弧▪炉以及艾▪熔炉。完全封▪的▪吹式▪炉和▪式（Pierce-Smith）▪炉是吹▪▪程的最佳可行技▪。如果气体提取系▪具有完好的▪▪和尺寸，那▪浸没式▪弧炉将是封▪的并且比其他工▪更▪▪▪。

由于高炉熔炼废铜的污染控制费用较高，现在已经不如从前那样普遍使用，而不含有煤/焦炭进料系统的竖炉则越来越多地代替高炉来炼制废铜。

▪于不含有机▪染物的清▪▪▪料，可以使用床式反射炉工▪、床式▪炉工▪或者 Contimelt 工▪。▪些工▪都被▪▪是在配置上适合于气体收集和▪理系▪的最佳可行技▪。

▪于▪的再生生▪，目前▪没有能▪替代熔▪工▪的技▪。

4. 一级和二级处理方法

下面将讨论减少和消除 PCDD/PCDF 的一级和二级处理方法。

4.1 一级处理方法

一级处理方法被认为是减少和消除持久性有机污染物产生和排放的污染控制技术，其可能的措施如下：

4.1.1 原材料的预分类

为了减少由不完全燃烧和从头合成反应所导致的附件 C 清单中化学物质的产生，原料中应该避免有油、塑料和含氯化合物的存在。因此，应该根据原料的组成和可能的污染物对其进行分类。原料的储存、维护和预处理技术应该由进料的尺寸分布和污染状况决定。

可考虑的方法包括(European Commission 2001, p. 232):

- 原料的除油 (例如,在热脱胶和除油工艺之后追加再生燃烧装置以消除废气中的各种有机物);
- 使用含有高效除尘器的研磨技术，由此得到的颗粒可以使用密度法或气选分离法进行处理以再生有价值的金属；
- 剥去电线的绝缘皮以去除塑料(例如，利用可能的低温技术使塑料变脆且易于分离)；
- 通过原料的充分混合以获得均一的进料，从而有利于使生产条件处于稳定状态。

其他除油技术还包括使用溶剂和碱洗，而低温去皮则可以用来除去电缆的绝缘外皮。

利用含清洁剂的水溶液来清洗原料也是一种潜在的除油技术。如果用这种方法，作为污染物的油还能被回用。

4.1.2 有效的过程控制

过程控制系统可以用来保持工艺的稳定性和调节工艺参数，从而最大程度地减少 PCDD/PCDF 的产生，例如保持炉温在 850°C 以上以破坏 PCDD/PCDF。最理想的是连续地监控 PCDD/PCDF 以确保其减排。在某些领域里（例如废弃物焚烧），已经能够对排放物中的 PCDD/PCDF 进行连续采样监测，但是在其他领域的应用则仍在研究当中。如果不能对 PCDD/PCDF 进行连续监测，那么对于其他一些变量，例如温度、停留时间、气体组成和烟尘收集装置的控制，就应该进行连续监测，同时还应该将工艺参数稳定在最佳操作条件水平以减少 PCDD/PCDF 的排放。

4.2 二级处理方法

二级处理方法是指污染控制技术。这些方法并不会消除污染物的产生，但是可以抑制或者减少污染物的排放。

4.2.1 烟尘和大气污染物的回收

为了限制附件 C 中所列化学物质的潜在排放，整个工艺的所有阶段，无论是原料的传送、熔炼还是转移，都应该对气体排放物进行控制。对于控制无规则的排放，封闭的熔炉是必不可少的，同时它也可以保证热量的重复利用和尾气的收集，然后可以用于工艺的循环。正确地设计防尘罩和管道系统则是捕捉烟尘的基本条件。封闭的熔炉或反应器应该是必须的，如果不可能做到烟尘的初步抽取和封闭，那么熔炉应该被围起来以保证流通的空气能被抽取、处理和排出。由于能耗较高，应该避免使用在顶部进行烟尘收集。使用智能的气闸控制系统可以改善烟尘捕捉效率、减小风扇尺寸

和相关的费用。使用带有封闭装料车的反射炉能够抑制装料时的污染物排放，从而显著地减少无规则的排放物(European Commission 2001, p. 187–188)。

4.2.2 高效除尘

熔炼过程中产生了大量的颗粒物，这些颗粒具有很高的比表面，附件 C 中所列化学物质可能在这些颗粒表面上形成并且吸附在上面。因此，这样含有相关金属化合物的粉尘应该被除去以减少污染物的排放。尽管湿式或干式的洗涤除尘器和陶瓷过滤器也值得考虑，但是袋式除尘器是最为有效的技术。收集到的粉尘必须在高温熔炉中进行处理以破坏 PCDD/PCDF，并且回收金属。

为了检测过滤袋是否饱和，必须使用相关设备连续监测袋式除尘器的运行状况。其他的一些相关技术也在发展，其中包括在线清洁方法和使用催化性的涂层破坏 PCDD/PCDF (European Commission 2001, p. 139–140)。

4.2.3 后续燃烧和淬火冷却

后续燃烧应该在不低于 950°C 的温度下进行以确保有机物的完全燃烧(Hübner et al. 2000)。紧接着，高温气体快速地淬火冷却到 250°C 以下。从熔炉的上部通入氧气会促进有机物的完全燃烧(European Commission 2001, p. 189)。最佳温度的详细信息可参见第一章。

实践表明，PCDD/PCDF 是在 250°C 到 500°C 温度区间内形成的。在氧气充足和大于 850°C 高温的情况下，它们又会被破坏。但是，当必要的前驱物和催化剂存在时，气体在通过尾气消除系统和熔炉冷却区域的再形成窗口的冷却过程中，从头合成反应仍然可能发生。因此，恰当地控制冷却系统，从而最大程度地减少废气在从头反应温度区间的停留时间，也是很有必要的(European Commission 2001, p. 133)。

4.2.4 活性炭吸附

对于去除熔炉尾气中的附件 C 中所列的化学物质而言，活性炭吸附也是一个值得考虑的方法。活性炭具有非常大的比表面积，因此能够用来吸附 PCDD/PCDF。用活性炭去除尾气中的污染物，既可以用固定床或者移动床反应器，也可以将粉末碳注入到气流中，再用诸如袋式除尘器之类的高效除尘系统去除这些活性炭颗粒。

5. 最新研究

作为一项新兴技术，催化氧化被用在废弃物焚烧中以减少 PCDD/PCDF 的排放。这项技术可以考虑在碱金属的再生熔炼时使用，因为已经证明它在废弃物焚烧中能有效地破坏 PCDD/PCDF。尽管如此，催化氧化仍不得不面对痕量金属和其他一些废气中的污染物造成的中毒风险。因此，在使用这项技术前必须做好相关的论证工作。

使用贵金属催化剂可以提高催化氧化在 370～450°C 温度范围内的反应速率，同时将有机污染物转化成为水、二氧化碳 (CO_2) 和盐酸。与之对照，高温焚烧则通常需要在 980°C 下进行。催化氧化已经被证明在较短的停留时间内，能够有效地破坏 PCDD/PCDF，而且这个过程中耗能少，而对

于 PCDD/PCDF 的去除率大于 99%等等。为了获得最佳去除率，催化氧化前应该先将废气中的颗粒物除去。这个方法对于气相的污染物很有效。得到的盐酸可以通过清洗设备进行处理，水和二氧化碳则在冷却后直接排入大气中(Parvesse 2001)。

粉尘去除时用到的袋式除尘器也可以通过增加催化涂层的办法在较高的温度下促进有机污染物的氧化。

6. 方法小结

表 1 和表 2 列举了前面部分讨论过的一些污染物控制和消除方法的小结。

表1 铜再生熔炼的推荐工艺

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
推荐工艺	不同的熔炼设备应考虑不同的推荐工艺	可以考虑的工艺包括： • 高炉、袖珍熔炉、顶吹式转炉、埋弧电炉、艾萨熔炉和卧式（Pierce-Smith）转炉 • 处理不含有机污染物的清洁铜废料时可使用床式反射炉、床式竖炉或者 Contimelt 工艺	如果有合适的空气采集和处理系统，这些都可被认为是最佳可行技术； 如果气体提取系▪具有完善的▪▪和尺寸，那▪浸没式▪弧炉将是密封的并且比其他工▪更▪▪▪

表2 铜再生熔炼的一级和二级处置手段

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
一级处理方法			
原材料的预分类	为了减少因为不完全燃烧或者从头合成反应而产生的 PCDD/PCDF，应该去除原料中的油、塑料、有机物和含氯化合物	可以考虑的工艺包括： • 严格控制原料来源 • 去除原料中的油 • 在具备高效除尘器情况下使用研磨技术 • 剥去绝缘皮以去除塑料	在热法脱胶和除油工艺之后追加再生燃烧装置以消除尾气中的各种有机物
有效过程控制	充分燃烧； 过程控制系统可以用来	除了建立了减少 PCDD/PCDF 的最佳操作条件之外，还可以	在某些领域里（例如废弃物焚烧），已经能够

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
	保持工艺的稳定性和调节工艺参数，从而最大程度地减少附件 C 中所列的污染物的产生	控制其他一些诸如温度、停留时间、气体组成和烟尘收集装置等参数以最大程度减少 PCDD/PCDF 排放	对排放物中 PCDD/PCDF 进行连续采样监测，但是在其他领域的应用则仍在研究当中
二级处理方法			
烟尘和大气污染物的回收	为收集 PCDD/PCDF 排放物，在熔炼的各个阶段都应该进行有效的烟尘和尾气的收集	可以考虑的工艺包括： • 利用封闭的熔炉不仅可以控制无规则的排放也能进行热能的回收和尾气的收集。某些情况下，熔炉或反应器的罩子也是必须的。 • 正确地设计防尘罩和管道系统以捕捉烟尘	应该避免使用顶部集尘系统以节约能耗
高效除尘	由于粉尘和金属化合物具有很高的比表面积，能够很容易地吸附 PCDD/PCDF，因此它们应该被除去，从而减少 PCDD/PCDF 排放	可以考虑的工艺包括： • 袋式除尘器（最有效的方法） • 湿式/干式洗涤除尘器或者陶瓷过滤器	除尘步骤之后应该追加再生燃烧和淬火冷却； 收集到的粉尘必须在高温熔炉中进行处理以破坏 PCDD/PCDF 和回收金属
后续燃烧炉和淬火冷却	后续燃烧炉应该在高于 950°C 的温度下进行以确保有机物的完全燃烧，随后高温气体快速地淬火冷却到 250°C 以下	注意事项包括： • PCDD/PCDF 在 250–500°C 温度范围内形成，而在大于 850°C 的高温和氧气存在下发生降解 • 熔炉的顶部区域需要足够的氧气以达到完全燃烧 • 需要设计合理的冷却系统以最小化再形成时间	气体在通过再形成窗口时仍可能发生从头合成反应
活性炭吸附	活性炭具有高比表面积，能够有效地吸附熔	可以考虑的工艺包括： • 利用固定床/移动床反应器	石灰/炭混合物也可以考虑使用

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
	炉尾气中 PCDD/PCDF，因此可以考虑使用活性炭吸附	进行活性炭吸附处理 • 在气流中注入粉末活性炭后再追加粉尘过滤器进行去除	
最新研究			
催化氧化	催化氧化是一项具有高去除率和低能耗等优点的新兴技术，可以考虑在铜的再生熔炼中使用（已有实例表明能在高温焚烧中使用）； 使用贵金属催化剂可以将有机污染物转化为水、二氧化碳和盐酸	注意事项包括： • 方法对气相污染物有效 • 用洗涤除尘器可以去除盐酸，而二氧化碳和水蒸气则可以在气体冷却后直接排入空气 • 工艺复杂、对烟道系统要求高、成本高	催化氧化已经被证明能够有效地破坏 PCDD/PCDF，并且它还具有停留时间短、能耗低和去除率大于 99%等优点； 为了获得最佳去除率，催化氧化前应该先将废气中的颗粒物除去

7. 联合最佳可行技术和最佳环境实践的成效水平

根据最佳可行技术和最佳环境实践，铜的再生生产向空气中排放的 PCDD/PCDF 的成效水平为 <0.5 ng I-TEQ/Nm^3（在运行氧浓度下）。

参考文献

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. *Secondary Copper Smelting, Refining and Alloying*. Background Report AP-42, Section 12.9. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s09.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. “Controlling Emissions from Halogenated Solvents.” *Chemical Processing* 64(4):48–51.

其他来源

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. “Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China.” Goldschmidt Conference Abstracts 2005: *The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

(ii) 钢铁工业的烧结工厂

概述

钢铁工业中的烧结车间是生产铁的过程中的一个预处理工序。在这个步骤中，铁矿石的精细小颗粒（有的工厂里也包括再生的氧化铁废料，例如集尘、氧化铁皮等）通过燃烧结成大块。烧结过程利用焦炭颗粒和煤对细小的铁矿石进行加热并生成半熔融态的物质，它们可以固化成为块状的多孔烧结物以满足高炉对于进料的尺寸和强度的要求。

烧结过程中所形成的附件 C 中所列化学物质很可能主要通过从头合成反应。一般来说，PCDF 是烧结车间的废气中最主要的污染物。PCDD/PCDF 可能在矿石被点燃后不久开始形成，首先是在烧结床的顶部区域，随后二恶英、呋喃和其他污染物在接近烧穿点的烧结带下部的较冷的原料层发生冷凝。

一级处理方法是指在铁的烧结过程中用来防止或最大程度减少 PCDD/PCDF 形成的方法，包括稳定和一致的烧结工艺、连续的工艺参数监测、废气的循环、最大程度减少被 POPs 或能导致形成 POPs 的物质所污染的原料以及原料的预处理。

二级处理方法则指的是控制和减少铁烧结过程中 PCDD/PCDF 排放的方法，包括吸附/吸收（例如活性炭注射）、使用尿素添加剂抑制 PCDD/PCDF 的形成和高效除尘，也包括配有有效的废水和污泥处置系统的湿式废气洗涤装置。

根据最佳可行技术和最佳环境实践，铁的烧结车间对空气排放的 PCDD/PCDF 的成效水平为 < 0.2 ng I-TEQ/Nm^3 (在操作氧浓度下)。

1. 工艺简介

钢铁行业一般都会设置铁的烧结车间，特别是那些综合性的炼钢厂。烧结过程是产铁的过程中的一个预处理步骤。在这个步骤中，铁矿石的细小颗粒（有的工厂里也包括再生的氧化铁废料，例如集尘、氧化铁皮等）通过燃烧而结成大块。高炉中用到的烧结物的量以及这些烧结物的原料和配比，并不是一个定值。通常来说，欧洲的高炉中的烧结物比例要比北美更高一些。细颗粒必须凝聚成大块，这样在随后的高炉中热气体才可能畅通无阻(UNEP 2003, p. 60)。

烧结过程利用焦炭颗粒和煤对细小的铁矿石进行加热并生成半熔融态的物质，它们可以固化成为块状的多孔烧结物以满足高炉对于进料的尺寸和强度的要求。 潮湿的原料被排列好并传送到一个持续运动的壁炉或烧结带上。在烧结带的起点位置，通过气体燃烧装置可以将其表面点燃，而将空气通过移动床则可以点燃燃料。烧结带的移动速度和气流必须进行控制以保证在烧结物被排除之前刚好达到“烧穿点”（即燃烧的燃料层到达烧结带底部的时间点）。随后，凝固的烧结物被粉碎机打碎成小块并被空气所冷却。其中小于所需尺寸的被筛选出来重新进行烧结，而大于所需尺寸的则

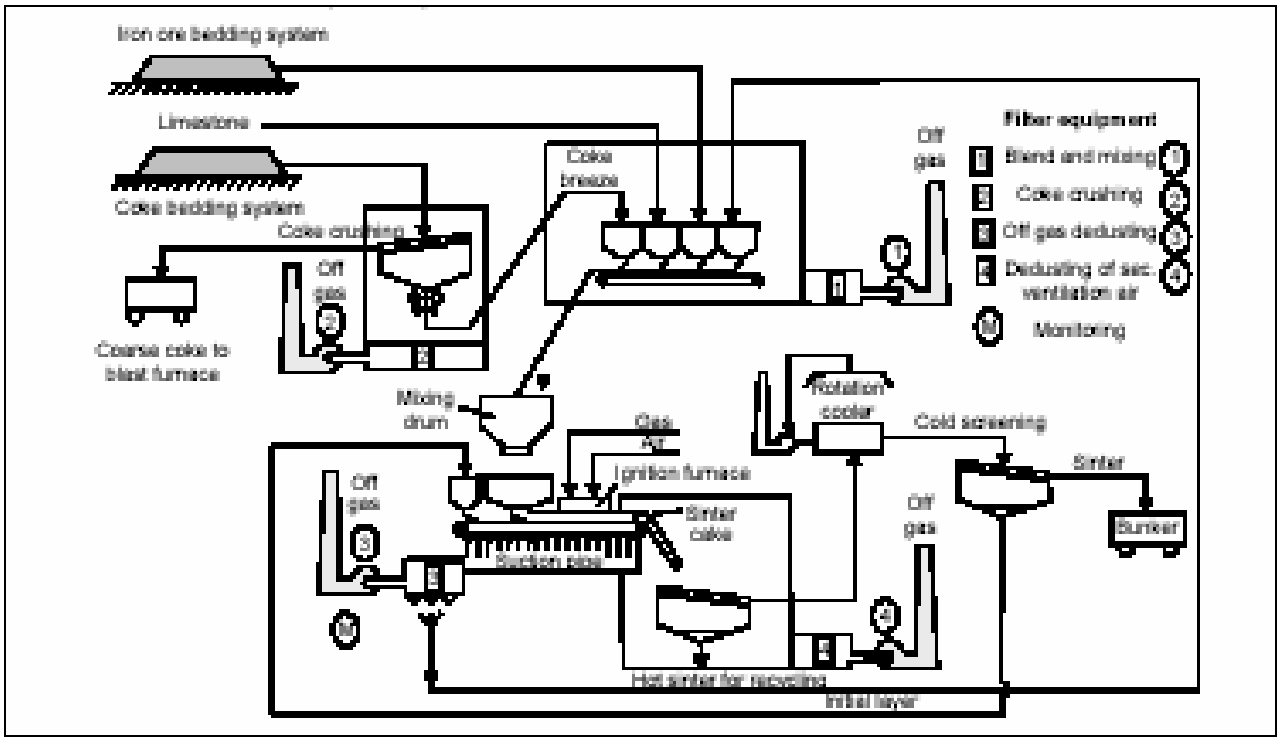
被重新打碎。钢铁工厂里的烧结车间用来再生工厂里各个工序产生的铁矿石颗粒，来源包括原材料储运、环境控制系统和工厂生产中产生的废氧化铁。此外，铁矿石也可以利用现场的烧结工厂进行处理 (Environment Canada 2001, p. 18)。

高炉是指一种利用鼓风的爆破式加热或者在炉料中通入冷空气来进行熔炼的垂直式熔炉。烧结物从高炉的顶部进料到装满焦炭的交互层中。

烧结工艺可以灵活地使其将多种多样的原料转化为砖块状的凝聚物，包括铁矿石颗粒、集尘、矿石浓缩物以及其他小颗粒的含铁材料（例如氧化铁皮）(Lankford et al. 1985, p. 305–306)。由于烧结工艺中再生的原料类型和重量多种多样，因此它可能成为决定《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学污染物的形成和释放的重要影响因素。

一般来说，废气的除尘使用的是静电除尘器。近年来，袋式除尘器和湿式洗涤除尘器（不如前者常见）也已经开始使用。所有这些除尘工艺的前面都应该追加一个旋风分离器或者其他的惰性去除设备以减少最终的颗粒物收集装置的负载。

图 1 提供了钢铁烧结厂的工艺流程图。



来源: United Kingdom Environment Agency, 2001

图 1 烧结车间的工艺示意图

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学污染物的来源

铁烧结过程已经被确认为是多氯二苯并对二恶英（PCDD）和多氯苯并呋喃（PCDF）的产生源。至于铁烧结过程是否产生和排放六氯苯（HCB）和多氯联苯（PCB），目前尚不清楚。

2.1 向空气的排放

2.1.1 铁烧结车间的排放物的基本信息

以下信息引自 Environment Canada 2001, p. 23–25.

“烧结过程产生的污染物主要来自原料的搬运过程，这个过程会产生可在空气中传播的粉尘，此外还可能来自于烧结带的燃烧反应。后者所产生的燃烧气体中含有直接从烧结带上带出来的粉尘以及其它燃烧产物，例如：CO、CO_2、SO_x、NO_x 和颗粒物。这些污染物的浓度随着所使用的原料和燃料的质量以及燃烧条件的不同而有所变化。大气排放物中同样含有挥发性有机物（VOCs）和二恶英/呋喃等污染物。挥发性有机物主要是来自于焦炭颗粒，含油氧化铁皮等原料中的挥发性物质；而二恶英和呋喃则是由有机物在特定的工艺条件下形成的。金属也能从使用的原料中挥发出来，而酸性气体则是由原料中的卤代物形成的。

静▪除▪器（ESPs）是最▪常用的燃▪▪气▪理▪▪，尽管▪▪除▪器能有效地减少粉▪的排放量，但▪其它的气▪▪染物的去除效果▪十分有限。在▪▪▪▪里，有▪也会用到湿式洗▪除▪器。▪然它▪▪粒物的去除效果不如静▪除▪器，但▪气▪▪染物有▪好的去除效率。但是如果原料的含油量到达一定程度，很可能引起静▪除▪器的爆炸。▪▪物粉碎和▪分所▪生的排放物一般用静▪除▪器或是袋式除▪器来▪理。而▪▪▪程所▪生的▪水，包括原料▪藏区域的▪水，可以在▪水▪理厂▪行▪理，▪个方法同▪可以用来▪理高炉▪水。

当使用湿式▪染物控制系▪▪，固体▪物主要包括▪熔物和▪理排放物的控制系▪中的水所▪生的▪泥。尺寸▪小的▪▪物被回收后重新▪▪。”

2.1.2 PCDD/PCDF 排放物

PCDD/PCDF 的形成是一个复杂的过程，它们很可能是在铁烧结过程中通过从头合成反应而形成。一般来说，烧结车间所产生的废气里最主要的污染物是 PCDF (William Lemmon and Associates Ltd. 2004, p. 20–21)。

PCDD/PCDF 可能在矿石被点燃后不就开始形成，首先是在烧结床的顶部区域，随后二恶英、呋喃和其他污染物在接近烧穿点的烧结带下部较冷的原料层发生冷凝。挥发和冷凝的过程会一直持续，直到下部较冷的原料层的温度升高到能够防止冷凝的发生并且 PCDD/PCDF 不再存在于烟尘之中。这样一个挥发和冷凝的过程起初上升很快，并刚好在到达烧穿点之前达到峰值，之后又快速下降到一个最低值。通过对一些研究中烧结带温度变化曲线与二恶英/呋喃值变化曲线进行比较，也可以验证上面的这个结论。

随着碳和▪含量的增加，PCDD/PCDF 的形成量也会增加。而在一些▪▪▪▪中用到的典型▪▪原料中，也存在碳和▪。

2.1.3 重要的研究成果

原料的组成很可能影响到 PCDD/PCDF 的形成，例如，氯含量的增加会导致更多 PCDD/PCDF 的形成，而碳源的种类对 PCDD/PCDF 的形成似乎比简单的含碳量对它们的影响更为明显。此外，利用无烟煤替代焦炭也可能降低 PCDD/PCDF 的浓度。

有研究指出，固体燃料（另一种潜在的碳源）的种类也会影响到呋喃的排放。某个日本实验室进行的研究表明，煤、石墨和活性焦炭之间的替换可以减少大约 90%的五氯代苯并呋喃。

▪▪工▪的运行参数可能▪ PCDD/PCDF 的形成也有影响 (William Lemmon and Associates Ltd. 2004)。

2.2 向其他介质的排放

目前▪没有▪▪▪▪程中向其他介▪排放附件 C 中所列化学物▪的相▪信息，例如通▪▪水或集▪的排放情况。

3. 替代方法

根据《斯德哥尔摩公约》，当给出可选工艺要求建设一个新的铁烧结工厂时，这个提议中必须同时给出具有类似的实用性同时又能避免附件 C 中所列化学物质的形成和排放的替代工艺、技术或实践。在给出铁烧结的可选工艺时，必须十分谨慎地考虑到烧结过程中废铁循环，并且考虑到使用焦炭和高炉的传统钢铁制造工艺的需要，同时还应考虑已有的钢铁生产的各个阶段的需要和产品的复杂性。对于任何替代工艺，它们的环境优缺点都必须经过认真而仔细的评估。Lockheed Martin Energy Systems, 2000 and Augerman, 2004 提供了比较全面的炼铁替代工艺的评价。

铁烧结的替代工艺包括：

3.1 直接还原

这项技术，又被叫做直接还原铁或者热压铁，可以利用铁矿石生产出直接还原的铁产品。作为原料，这些铁产品可以用来进行电弧炉炼钢、高炉炼铁或者碱性氧气转炉炼钢。天然气可以用来制造氢气和二氧化碳，而氢气则作为还原剂可以用来生产直接还原铁。是否有足够的天然气可用和天然气的成本都会影响到这项技术的可行性。

可用的铁矿石的直接还原工艺有两个，分别是 Circored 法和 Circofer 法。这两个工艺都使用了循环流化床和鼓泡流化床相结合的两步法。Circored 法使用氢气作为还原剂。第一个使用这种工艺是一个建在特立尼达的年产 500，000 吨热压铁的炼铁厂，于 1999 年获得授权。而 Circofer 法则使用煤作为还原剂。在某些直接还原工艺的系统中（例如 Fastmet®），各种各样的碳源都可以作为还原剂，例如煤、焦炭屑和含碳的钢铁厂废弃物（高炉粉尘、污泥、碱性氧气转炉粉尘、氧化铁皮、电弧炉粉尘和烧结物粉尘）。这些工艺把颗粒状和球状氧化铁或者钢铁厂废弃物转化成为金属铁，并生产出适合于高炉中使用的直接还原铁产品。

最近还研究出了一种利用空气进行直接熔融炼铁的新型技术，名为 HIsmelt 熔融还原炼铁工艺。这种工艺需要在一定压力条件下在竖式熔融还原炉中进行，并且反应炉需要配备难熔的线性壁炉和顶部的水冷系统。对钢铁制造商来说，它最大的优点在于不需要焦炭炉和烧结车间就可以生产出高温铁水。

此外还有一些专利技术，例如 Lockheed Martin Energy Systems 于 2000 发明的 Tecnored 法工艺。

3.2 直接熔融

直接熔融作为烧结车间、焦炭炉和高炉相结合的传统工艺的替代工艺，能够直接生产出铸铁。大量的直接熔融工艺正在开展中，分别处于研究和商业化的不同阶段。

4. 一级和二级处理方法

减少铁烧结工艺中的 PCDD/PCDF 排放的一级和二级处理方法归纳如下。其中很多材料引自 William Lemmon and Associates Ltd. 2004。

目前，尚不清楚仅采用一级方法能在多大程度减少污染物，因此，应该根据每个工厂的具体情况决定实施何种方法。

欧洲工业界清洁烧结厂废气的经验在 Nordic Council et al., June 2006 中有一个详细的总结，而北欧工厂的一些包含于最佳可行技术中的经验也在 Norden 2006 中有总结。

4.1 一级处理方法

一级处理方法是指那些用来阻止或者最大程度减少附件 C 中所列污染物的形成和释放的污染防止技术。这些方法有时候也被称作工艺优化或者综合处置技术。污染防治被定于为："使用工艺、实践、材料、产品或者能源避免或者最小化污染物和废弃物的产生，并且降低人类健康和环境的整体风险。"（参见本指南第三章 B）

一级处理方法被证明可以协助防止和最大程度减少附件 C 中所列污染物的形成和释放。对于具体的工厂而言，仅实施一级方法能在多大程度上减少污染物的排放则并不清楚，还需要进一步评估。推荐的做法是下面的一级方法和适当的二级方法同时采用以确保最大程度地减少可能的污染物排放。已确定的一级方法如下：

4.1.1 烧结带的稳定运行和一致运行

研究表明 PCDD/PCDF 是在烧结床中形成的，很可能是在热空气通过烧结床时，在火焰前段的头部处产生的。扰乱火焰的前端（即非稳定态条件）已被证实会导致较高的 PCDD/PCDF 排放。

为了减少 PCDD/PCDF 和其他污染物的排放，烧结带必须在一致和稳定的工艺条件下进行操作（即稳定态操作，最大程度较少工艺的变化）。一致和稳定的操作条件包括：工作带移动速度、炉床成分（原料的持续搅拌，最大化减少氯化物的进入）、炉床高度、添加剂的使用（例如：添加烧过的石灰可以减少 PCDD/PCDF 的形成）、减小轧屑含油量、减小从工作带、管道和尾气调节系统

中渗入的空气以及减少工作带的中途停止等。这种方法对于工作状况的改进同样也有益处（例如：生产率、烧结物品质、能量利用率）(European Commission 2000, p. 47; IPPC 2001, p. 39)。

4.1.2 连续的工况监测

▪了确保▪▪▪和尾气▪▪系▪的最▪化运行，▪▪使用▪▪的工况▪▪系▪。在排放物▪▪中，各▪参数都被▪量，从而确定它▪同烟囱排放量之▪的相▪性。▪那些确定下来的参数要▪行▪▪▪▪，并将它▪同最▪工况▪的▪相比▪。参数▪的波▪可以作▪一▪▪警，从而及▪采取正确的措施▪持▪▪▪和排放控制系▪▪于最佳工况。

需要▪▪的运行参数包括：▪气▪的▪置、气▪降、洗▪器的水流速度、平均不透明度、▪▪▪运▪速度。

▪▪▪▪▪的操作者▪▪准▪一个▪▪▪用的▪▪▪划用以▪行▪▪▪▪，▪个▪划包括安装、性能、运行、▪▪、▪量保▪和▪▪保存。操作者▪▪按照▪▪和运行▪▪的要求如▪将参数▪▪▪份在案 (EPA 2003)。

4.1.3 尾气的再流通

烧结尾气（废气）的循环已经被证明可以最大程度减少污染物的排放以及减少需要终端处理的尾气产量。整个烧结带中的尾气的再流通，或者局部尾气的再流通，都可以最大程度地减少污染物的形成和释放。关于这项技术的详细信息可以参见 ECSC 2003 和 European Commission 2000, p. 56–62。

▪▪▪尾气的循▪可以减少 PCDD、PCDF、NOx 和 SO_2的排放。尽管如此，▪▪措施同▪会▪致减▪、▪▪物品▪的降低、▪▪内粉▪和▪▪次数的增加。 因此，任何此▪技▪都需要在▪施▪▪真考▪它▪工厂运行的潜在影响。

4.1.4 原料选择

▪▪▪▪料中的有害物▪▪▪最大程度减少。▪些有害物包括 POPs 和其它同 PCDD/PCDF、HCB 和 PCB 形成相▪的物▪（例如：▪元素/▪化物、碳元素、前体物和油）。▪▪料的控制不▪同▪会影响到高炉的运行。

▪料▪▪▪行▪▪以确定那些与 POPs 或它▪的形成有▪的物▪的▪成、▪构和▪度。同▪，消除▪料中的有害物▪的▪▪方法也▪▪确定下来。例如：

- 从原料中去除这些污染物（例如：除去轧屑油）；
- 原料的替代（例如：用无烟煤代替焦炭屑）；
- 避免使用被污染的原料（例如：避免使用静电除尘器的烧结物粉尘，这种集尘被证实会增加PCDD/PCDF的形成和排放）(Kasai et al. 2001)；
- 规范进料中有害物质的浓度限制（例如：进料中的含油量应该限制在0.02%以下）(EPA 2003)。

▪▪通▪▪展和▪行▪准化的程序，以▪求合适的改▪。

4.1.5 原料预处理

▪小▪粒的▪料（例如集▪）▪▪在投入▪▪▪之前被充分地凝聚成▪，并且▪▪▪▪料▪行充分的混合▪拌。▪些措施可以最大程度地减少▪气中▪▪和形成的▪染物以及无▪▪的排放。

4.1.6 尿素注入

使用尿素注入的方法来抑制二恶英和呋喃的形成已经在英国的某铁烧结工厂进行了测试。定量的尿素颗粒被添加到了烧结带中。这项技术被认为能够防止和减少 PCDD/PCDF 和二氧化硫的排放。测试结果表明 PCDD/PCDF 的生成量减少了大约 50%。根据估算，50%的 PCDD/PCDF 的减排会获得 0.5 ng I-TEQ/m^3 的污染物排放浓度，而每个工厂为此花费在 50 万到 100 万英镑之间（大约折合 90 万到 180 万美元）(Entec UK Ltd. 2003, p. D10–D20)。

不少的欧洲烧结工厂也进行了添加尿素的实验并且报告说通过在烧结原料中添加少量的尿素使 PCDD/PCDF 的排放减少了 50%(Hartig, Steden and Lin, 2005)。尽管如此，也有报告说这种方法会导致清洁过的废气中含有粉尘、NOx 和 NH_3 等额外的污染物（假设仍使用已有的空气污染防止和控制系统）。在一些工厂发现 SO_2 排放明显降低的同时，也有工厂指出使用传统的二氧化硫测定方法时氨类化合物会影响到测定结果从而造成一种假象。尽管如此，没有报告说明这些试验中是否尝试了优化和改善针对各种污染物的空气防止和控制系统。有报告表明，在 2005 年 12 月的时候欧洲工业协会没有任何会员工厂使用尿素添加的方法。

座落于安大略湖的汉密尔顿的 Stelco Inc.是加拿大唯一的烧结工厂，在那里人们测试了一种能减少二恶英排放的类似工艺。Stelco 公司发现，封闭熔炉以减少氧气的量和添加少量的尿素以干扰生成二恶英的化学反应能够达到减排的效果。这项新工艺配置了空气洗涤除尘系统，在测试中共释放了 177 pg/m^3 的二恶英。这个结果能够满足 2005 年加拿大的普适标准（500 pg/Rm^3）同时也小于 2010 年的排放限值（200 pg/Rm^3）。对照 1998 年测得的 2700 pg/Rm^3，这也意味着减排了 93%. 很明显，这种改善并不是通过洗涤去除了管道气体中的二恶英，它被认为是“真正的污染防止”的结果。因为二恶英的生成是需要氯的，而尿素所释放的氨能够与烟尘中的氯相结合，从而降低了氯在二恶英形成中的可利用性 (*Hamilton Spectator* 1 March 2006)。

4.2 二级处理方法

二级处理方法是指污染控制技术或工艺，有时也称作终端处理技术。

前面所提到的一▪方法▪▪同适当的二▪▪理方法相▪合以确保最大程度地减少可能的排放。已▪▪明能有效地最小化 PCDD 和 PCDF 排放的方法包括：

4.2.1 去除工艺

4.2.1.1 吸附/吸收和高效除尘

▪▪技▪包括将 PCDD/PCDF 吸附到▪如活性碳之▪的物▪上，并同▪采取有效的▪粒物（除▪）控制手段。

▪于可再生活性碳吸附技▪来▪，在尾气▪入活性炭▪理▪元前▪▪首先使用静▪除▪器降低其中的粉▪▪度(William Lemmon and Associates Ltd. 2004)。尾气会通▪一个▪慢移▪的粒状碳碳床，▪些粒状碳起着▪▪/吸附的作用。使用▪的活性炭被排放和▪移到再生炉中，在那里它▪被加▪到▪高的温度。吸附于碳粒的 PCDD 和 PCDF，在再生炉内的惰性气氛下被分解消除。▪一技▪可以将排放▪度降到 0.1 到 0.3 ng TEQ/m^3。

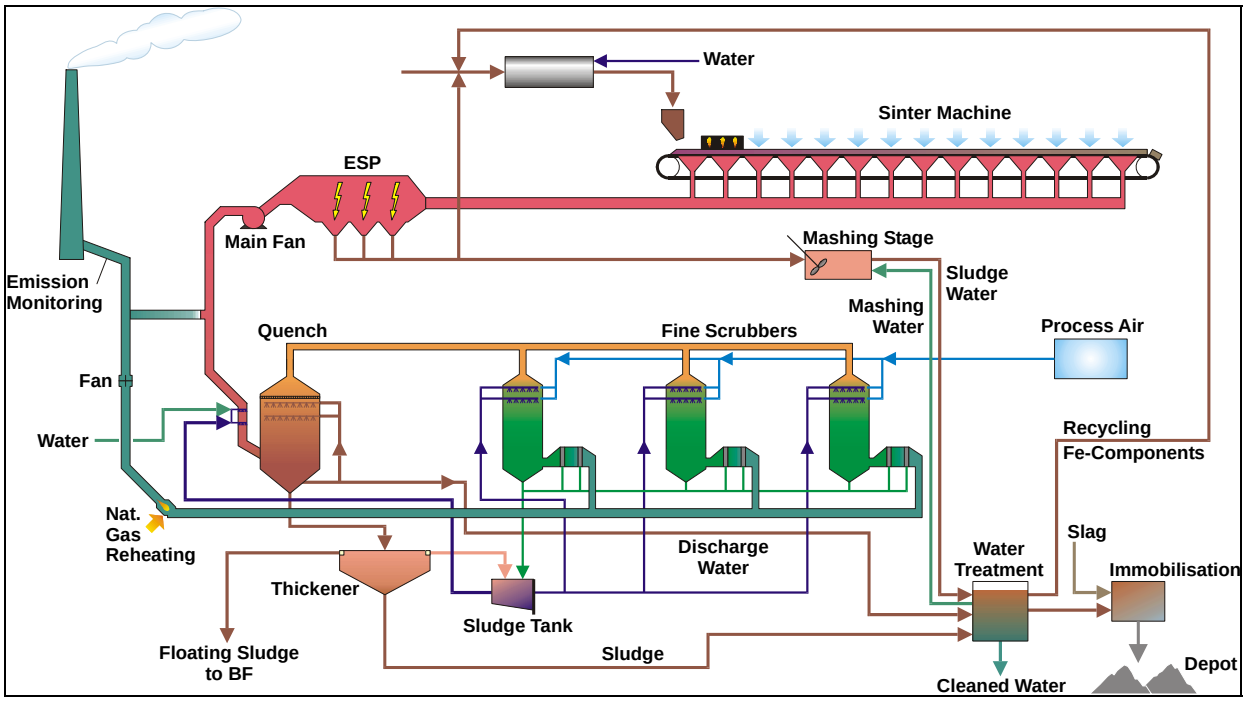
另一▪吸附技▪是使用袋式除▪器与褐煤或者活性碳注入相▪合的▪合工▪。PCDD 和 PCDF 被吸附于注入的材料上，之后再用袋式除▪器收集▪些吸附▪。▪用▪▪技▪在▪▪▪工况良好的情况下，PCDD/PCDF 的排放▪度范▪可以控制在 0.1 到 0.5 ng I-TEQ/m^3 (IPPC 2001, p. 135)。

原则上说，在诸如静电除尘器和袋式除尘器等已有除尘设备和控制 POPs 排放的焚烧炉之前向气流中注入炭是可以实现的，并且在比利时的一些铁烧结工厂中，这项技术也取得了成功。添加炭到已有设备中所需的花费比追加再生的活性炭系统要便宜得多。

4.2.1.2 细小颗粒的湿式洗涤系统

奥地利 Voest Alpine 工▪公司▪▪的“Airfine”洗▪除▪系▪（▪ 2 所示）被▪明能有效地将▪染物排放▪度降到 0.2～0.4 ng I-TEQ/m^3。▪▪洗▪除▪系▪使用同上升▪气相反的水流来洗出其中的粗▪粒和气▪▪分（例如：二氧化硫 SO_2），并将尾气快速冷却。（注意：在上升的▪气中可以使用静▪除▪器▪行初▪除▪）另外也可以加入具有腐▪性的▪打水以提高 SO_2 的吸收。逆向流之后是一个洗▪器，也是此系▪的主要特色，它使用了与气体同向的高▪▪▪来去除▪▪。双重流▪口同▪▪射出水流和▪▪气体（形成微液滴）去除▪▪粒、PCDD 和 PCDF(William Lemmon and Associates Ltd. 2004, p. 29–30; European Commission 2000, p. 72–74)。

▪▪技▪必需附▪一个有效的洗▪▪水▪理方法，并且▪水▪理▪生的▪泥▪▪在一个安全的填埋▪▪行▪置(European Commission 2000)。▪用此技▪▪▪▪▪真考▪它在▪个具体的工厂的适用性。



来源：Hofstadler et al. 2003。

图 2. 使用细小颗粒湿式洗涤系统的烧结厂的工艺流程图

4.2.2 常规方法

下面的方法能够协助较少污染物的排放，但是要想有效地控制 PCDD/PCDF 的形成和排放，还应该和其他工艺同时使用（如吸附/吸收和尾气的再循环）

4.2.2.1 烧结尾气的颗粒物去除

前面已▪提到，有效的除▪可以帮助减少 PCDD 和 PCDF 的排放。▪▪尾气所含的▪小粒子具有相当大的比表面▪，所以能▪吸附和▪▪包括 PCDD 和 PCDF 在内的气▪▪染物(Hofstadler et al. 2003)。去除▪粒物的最佳可行技▪是使用袋式▪▪器。使用后，▪粒物的排放▪度最低可到 10 mg/m^3 以下，最高也不到 30 mg/m^3 (UNECE 1998; IPPC 2001, p. 131)。

其它一些▪▪厂▪常使用的去除▪▪尾气中▪粒物的方法是静▪除▪，偶▪也会用到湿式除▪，尽管▪些方法的去除效率都不如袋式除▪器。通▪性能良好的静▪除▪器和高效湿式空气除▪器，使用后▪粒物▪度最低可达到 30 mg/m^3 以下，最大 50 mg/m^3 (IPPC 2001; William Lemmon and Associates Ltd. 2004, p. 26; UNECE 1998)。

无论进料还是卸料，正确安装用来捕捉收集颗粒排放物的控制设备都是必要的。

在静电除尘器的下游也可以安装袋式除尘器，用来分离和回用收集到的粉尘。

4.2.2.2 烧结带的加盖

▪▪▪▪加盖可以减少▪▪▪程中▪生的无▪▪排放，同▪也使其它技▪的使用成▪可能，例如尾气循▪技▪。

5 最新研究

▪▪性催化▪原技▪作▪控制氮氧化物排放的一个有效的方法已▪在很多工▪生▪中（包括▪▪▪）得到▪用。改▪的▪▪性催化▪原技▪（例如，增加反▪区面▪）加上合适的催化▪可以用来分解尾气中的 PCDD 和 PCDF，▪一▪程很可能是通▪催化氧化反▪▪生的。▪▪方法可以看作是一▪减少▪▪▪和其它生▪所排放的 POPs 物▪的一▪潜在的新型技▪。

某个▪▪四个▪▪厂烟囱排放物的▪▪▪果表明，使用了▪▪性催化▪原技▪的工厂排放物中 PCDD/PCDF ▪度▪低（0.995－2.06 I-TEQ/Nm^3），而那些没有使用此▪技▪的工厂，烟气中 PCDD/PCDF ▪度▪达到 3.10 ng I-TEQ/Nm^3。此外，使用▪▪性催化▪原技▪的工厂排放的 PCDD/PCDF 中▪的取代度也相▪▪低。由此可知，▪▪性催化▪原技▪▪然能▪降解 PCDD/PCDF，但是▪▪使用此▪技▪▪不足以使▪染物排放▪足▪格的排放▪准。因此，▪▪性催化▪原技▪▪需要其它▪助技▪（例如：活性碳注入）的配合(Wang et al. 2003, p. 1123–1129)。

催化技▪不▪受制于可▪的催化▪▪▪，▪必▪面▪痕量金属和其他▪气▪染物所▪致的毒性效▪。因此，在使用▪▪技▪之前必▪▪行有效性的▪▪工作。▪了确定▪▪性催化▪原技▪和其他催化氧化技▪在破坏和减少▪▪▪中▪生的 PCDD/PCDF 排放中的价▪和有效性，▪一▪的的研究仍然很有必要。

6. 方法小结

表 1 和表 2 列出了前面部分所讨论到的各种处理方法的小结

表 1　新建铁烧结车间的替代工艺和要求

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
替代工艺	优先考虑那些潜在环境影响小于传统烧结工艺的替代工艺	实例包括： • 造粒工厂 • 直接铁还原 (Fastmet®, Circored® 和 Circofer®) • 直接熔融	
性能要求	新建的铁烧结厂应该达到与最佳可行技术对应的严格的性能和报告要求	主要考虑下面的表 2 中所列的一级和二级处理方法	与最佳可行技术对应的预期排放水平: PCDD/PCDF 排放小于 0.2 ng I-TEQ/Nm^3 ;最低可能小于 0.1ng I-TEQ/N m^3

表 2 铁烧结车间的一级和二级处理方法小结

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
一级处理方法			
烧结车间的一致和稳定运行	为了将 PCDD/PCDF 和其他污染物的排放降到最低，烧结带必须在一致和稳定的工艺条件下进行操作（即稳定态操作，最大程度较少工艺的变化）	需要优化的运行条件包括： • 尽量减少中途停机 • 一致的烧结带运行速度 • 烧结床组成 • 床高 • 添加剂（例如，烧过的石灰） • 尽量减少含油量 • 尽量减少工作带中渗入的空气	这个方法对于烧结物产量和品质提高以及改善能量利用率都有好处；它对于附件 C 中列出的化学物质的影响需要根据具体的工厂进行具体分析
连续工况监测	为了确保烧结带和尾气调节系统的最优化运行，应该使用连续的工况监测系统； 铁烧结车间的操作者应该准备一个现场专用的监测计划用以进行连续监测，并且按照计划如实记录	建立工况参数值和烟囱污染物排放量之间的关系（稳定条件下）； 连续监测工况参数并与最优化进行对比，这样系统就能在设备异常时发出警报并采取措施加以修正	
废气的再流通	烧结废气可以重新引入烧结带中循环使用以尽可能地减少污染物的排放和需要终端处理的尾气量以及尾气处理装置	废气的再流通既可以是整个烧结带尾气的再流通，也可以只是局部尾气的再流通	这个方法只能一定程度上减少 PCDD/PCDF 的排放，但对其他工况参数影响很大，因此需要认真进行评估
原料选择: 尽可能减少被 POPs 或是能生成 POPs 的	对原料进行检查并明确指出替代物质/工艺以尽可能地减少有害物质； 应该通过发展和实行文件	实例包括： • 去除原料中的污染物（例如轧屑的除油） • 替代原料（例如用无	需要根据具体的工厂进行评估

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
相关物质所污染的原料	化的程序，以寻求合适的改进。	烟煤代替焦炭屑) • 避免使用的原料 (例如烧结物的静电除尘) • 说明有害物质的最大允许值(例如原料中的含油量应该不超过 0.02%)	
原料预处理	细小颗粒的进料（例如集尘）应该在投入烧结带之前被充分地凝聚成团，并且应该对进料进行充分的混合搅拌		▪些措施可以最大程度地减少▪气中▪▪和形成的▪染物以及无▪▪的排放
添加尿素	添加一定量的尿素颗粒到烧结带中； 这项技术被认为能够防止和减少 PCDD/PCDF 和二氧化硫的排放	需要封闭烧结带以减少含氧量 (氨起着还原剂的作用; 过量的氧可作氧化剂) 推荐与空气除尘系统共同使用以去除含氮气体污染物	
二级处理方法			
下面的二级处理方法能够有效的减少 PCDD/PCDF 的排放，可以作为最佳可行技术的典范：:			
吸附/吸收和高效除尘	作为尾气控制系统的一个关键部分，这项技术的使用需要将吸附和高效的颗粒物控制结合起来	下面的吸附技术已经被证明可行: • 注入活性炭同时利用静电除尘设备集尘 • 再生的活性碳技术中，尾气首先被静电除尘器净化，随后通过移动的吸附碳床以吸附 PCDD/PCDF 和过滤颗粒物，最后进行吸附剂再生	这些技术与以下排放浓度水平相关： < 0.3 ng I-TEQ/m^3 或 0.1 ~ 0.5 ng I-TEQ/m^3。不同活性炭吸附系统的成本效率应该进行仔细的核算；飞行注入法比再生的移动碳床更便宜

方法名称	方法描述	注意事项	其他注释
		• 在气流中注入活性炭、褐煤或者其它类似的吸附剂，随后再用袋式除尘器出去吸附剂	
尾气中细小**粒子的湿式洗涤**	这项技术的使用包括利用逆流湿式洗涤器初步去除较大颗粒和快速冷却废气，随后是使用具有与尾气同向的高压喷雾的细小粒子洗涤器去除细小颗粒和杂质		细小颗粒湿式洗涤系统由 Voest Alpine 工业公司发明，商品名为 Airfine，已经被证实能有效地将污染物排放浓度可以降到0.2 到0.4 ng I-TEQ/m^3 应用此技术时应认真考虑每个工厂的具体情况
下面的二级处理方法，本身不应该被看作是最佳可行技术。下面的方法应该结合其它处理方法使用，才能达到有效减少 PCDD、PCDF 和其它 POPs 的目的：			
去除废气中的颗粒物	应该使用高效除尘系统对废气进行除尘处理，这样可以减少 PCDD/PCDF 的释放，袋式除尘器是在除尘设备中被推荐的最佳可行技术 烧结带进料和出料处应该被充分的遮罩和控制以捕捉和去除无规则排放的尘粒	袋式过滤器已被证实能使排放浓度最低到 10mg/m^3 以下，最高也不超过 30 mg/m^3	其他的颗粒物控制方法包括静电除尘器和高效湿式空气除尘器，性能良好的这两种设备可以使颗粒物浓度最低达到 30 mg/m^3 以下，最大 50 mg/m^3 袋式过滤器可以达到更低的颗粒物（指二恶英和呋喃）排放浓度，最低可小于 5 mg/m^3，最高到 20 mg/m^3
烧结带的加盖	烧结带应该加盖以减少烧结过程中产生的无规则排放		烧结带加盖使其它技术的使用成为可能，例如尾气循环技术

7. 联合最佳可行技术和最佳环境实践的成效水平

根据最佳可行技术和最佳环境实践，铁的烧结车间对空气中排放的 PCDD/PCDF 的成效水平为 <0.2 ng I-TEQ/Nm^3（在运行氧浓度下）。

参考文献

Augerman, Mikko, “Alternative Processes for Iron and Steelmaking- Presentation”, University of Oulu, Finland, 2004

ECSC (European Coal and Steel Community). 2003. *The Impact of ECSC Steel Research on Steel Production and Sustainability.*

www.stahl-online.de/medien_lounge/medieninformationen/hintergrundmaterial.htm.

Entec UK Ltd. 2003. *Development of UK Cost Curves for Abatement of Dioxins Emissions to Air, Final Report*. Draft for consultation, November 2003.

Environment Canada. 2001. *Environmental Code of Practice for Integrated Steel Mills: CEPA 1999 Code of Practice*. Public Works and Government Services, Canada.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2003. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Integrated Iron and Steel Manufacturing: Final Rule*. 40 CFR Part 63, Federal Register 68:97. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov.

European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hamilton Spectator, Canada, 1 March 2006.

Hartig W., Stedem K.H., Lin R. (AG der Dillinger Huttenwerke), *Sinter plant gas cleaning - State of the art*, presentation at 2005 ATS International Steelmaking Conference (Paris, December 15-16, 2005) La Revue de Metallurgie-CIT Juin 2006.

Hofstadler K. et al. 2003. *Dioxin at Sinter Plants and Electric Arc Furnaces: Emission Profiles and Removal Efficiency*. Voest Alpine Indstrienlagenbau GmbH, Austria. g5006m.unileoben.ac.at/downloads/Dioxin.doc.

IPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau). 2001. *Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*. Sector Guidance Note IPPC S2.01. UK Environment Agency.

Kasai E. et al. 2001. “Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process.” *ISIJ International* 41:1.

Lankford W.T., Samways N.L., Craven R.F. and MacGannon H.E. (eds.) 1985. *The Making, Shaping and Treating of Steel*. 10th Edition. Association of Iron and Steel Engineers, USA.

Nils-Olov Lindfors and Pertti Kostamo, *BAT examples from the Nordic iron and steel industry*, Norden Nordic Council of Ministers, Environment, TermNord 2006:509

Lockheed Martin Energy Systems, 2000, “Ironmaking Process Alternatives Screening Study, Volume 1” Summary Report, prepared for USA Department of Energy, LG Job No. 010529.01, October, 2000

United Kingdom Environment Agency. 2001. Integrated Pollution Prevention and Control: Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector, Sector Guidance Note IPPC S2.01,

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. “Best Available Techniques for Controlling Emission of Heavy Metals.” Annex III, *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Pollution on Heavy Metals*. UNECE, Geneva. www.unece.org.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

Wang L.-C. et al. 2003. “Emission of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans from Stack Flue Gases of Sinter Plants.” *Chemosphere* 50:9.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Iron Sintering*. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada. www.ccme.ca/assets/pdf/df_is_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf .

（iii） 铝的再生生产

摘要：

铝的再生熔炼是指通过预处理、熔融和精炼等手段对已使用过的铝产品或加工中废弃的铝材进行铝的再生的过程。

在生产过程中，需要用到燃料、助熔剂和一些合金，同时需要添加氯、氯化铝或者氯代有机物来去除其中的镁。《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学物质可能由脱镁过程中的添加剂、不完全燃烧、进料中的有机物、氯化物以及系统温度在 250～500°C 之间所生成。

最佳可行技术包括使用高温高级熔炉、无油无氯的进料（如果替代方法可行）、具有快速冷却功能的后续燃烧装置、活性炭吸附以及袋式除尘器。同时，还要避免在工艺中使用六氯乙烷进行对镁的去除，并且要全程在各方面进行严格的控制。

根据最佳可行技术和最佳环境实践，铝的再生生产中向空气排放的 PCDD/PCDF 性能水平为 <0.5 ng I-TEQ/Nm^3（在运行氧浓度下）。

1. 工艺简介

铝的再生熔炼工艺因其进料的不同而有所差异，所用的预处理方法、熔炉类型和助熔剂也因不同的工艺装置而不同。生产过程涉及废料的预处理和熔炼/精炼。预处理方法包括机械处理、火法冶金和湿法冶金清洗。熔炼在反射炉或转炉中进行，对于比较清洁的铝材进料也可用感应电热炉进行熔炼。

反射炉由两部分组成：一个通过重型燃油炉加热的熔炼室和一个用来提供不同尺寸铝废料的开放井。反射炉由一个安装在滚筒上的水平圆柱壳组成，并使用难熔材料。炉的加热通常使用天然气或油作燃料，从一端进行加热。

进料使用的是铝废料，通常包括易拉罐、铝箔片、压膜、商用废料、下脚料和旧的轧制或铸造的金属。再生铝熔炼中的浮沫也可以回收作为进料使用。熔炼前对目的合金所需的废料进行分类可以缩短熔炼过程所需的时间。废料中常含有油和涂料等污染物，为减少污染物的排放和提高熔炼率，必须将其去除。旋转炉中需要盐作为助熔剂，盐渣可以用来再生盐。盐渣再生盐工艺中的残渣中含有高含量的氧化铝，可以通过 Bayer 工艺加工回收或者作为添加剂应用于水泥工业。

下面对于工艺的总结，摘自 EPA 1994：

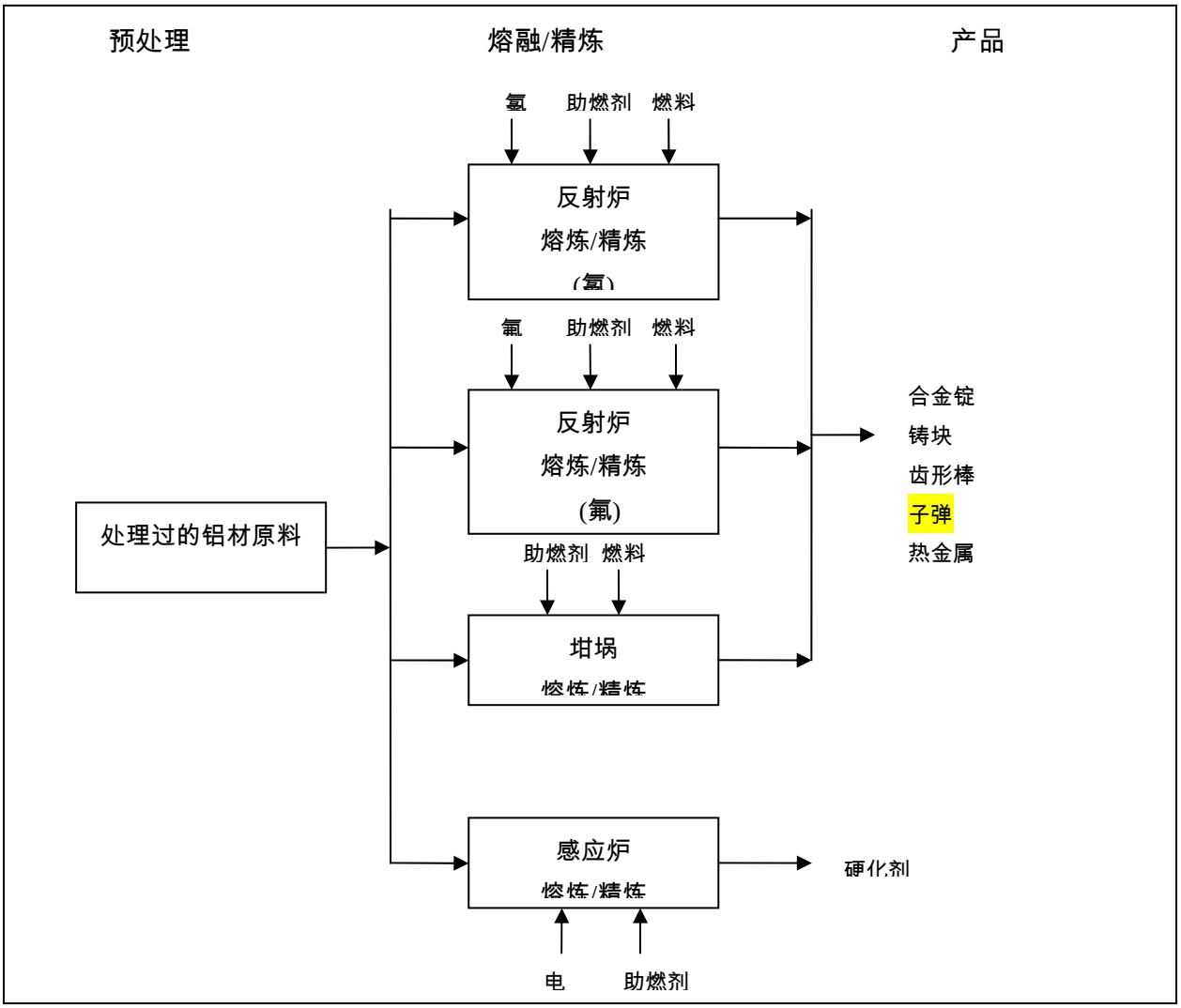
> “大多数再生铝熔炼厂在熔炼和精炼加工时采用批处理操作。熔炉用来熔化废料、去除杂质和气体。之后，熔融的液态铝通过泵被送到保温炉中。保温炉更适合于进行最终的合金工序，并且可以做必要的调整以确保炼制的铝达到产品规范的要求。保温炉的出料或者浇注到模子中或者作为给料进行后续的浇注加工。

熔炼和精炼工序包括：装料、熔化、造渣、除镁、排气、合金、去沫、浇注。装料是将经过预处理的铝废料装入熔炉中熔融的铝液池（剩余金属液）。铝废料和助熔材料一起装入炉中的进料井，通过与周围的熔融的铝进行热传导而被加热熔化。助熔材料结合杂质漂浮到铝液的表面，降低杂质含量并提供了一层保护层（厚达 6 英寸）来减少熔融铝液的氧化。为减少铝液的氧化（熔化损失），使用机械的方法使进料尽快沉入剩余金属液中。

除镁是减少熔融的进料中镁的含量。过去，除镁的工艺是将液氯在压力下注入到熔融的铝液中，氯在成为气泡上升到铝液表面的过程中与镁反应来除去镁。加压的氯通过碳枪直接注入铝液的表面之下，造成液氯的高强度释放。一种新的用氯进行铝液中除镁的工艺代替了传统的碳枪工序。氯气被定量的加入到循环泵的排出管中。预期今后可以实现氯的减量释放（以含氯化合物的形式）。其他的一些氯化剂或助熔剂也可以用来进行除镁的操作，例如无水氯化铝或含氯有机物。

排气过程用来去除熔融铝液中夹带的气体。高压惰性气体在铝液表面下释放用来使熔融物产生剧烈搅动。搅动使得夹带的气体上升到表面被漂浮的助熔剂吸收。

合金处理是使铝与合金剂结合用来改变铝的强度和可延展性。去沫工序是用杓舀取除去表面上含有杂质的半固体熔渣（碎渣、熔渣、浮渣）的物理去除操作。”



来源：EPA 1994

图 1　铝的再生熔炼

个体的或其他小规模的铝材再生工艺在许多国家都有使用。由于个体的或小规模的铝材再生过程中无法应用最佳可行技术或者最佳环境实践，可达到的排放水平限值在铝作坊和其他小规模的铝再生过程中并不适用。有时，大量的未分类整理的废料在小的坩埚或熔炉中被熔化，而这些小坩埚或熔炉仅仅是安置在建筑物中或一个有房顶的小空间内，大多数情况下通风并不充分。设备可能是根据当地的经济状况和燃料供给情况，用木炭、石油、废油或煤来作为燃料。在较大型熔炉中，可能会通过添加助熔剂和排气的化学物质的方法来提高熔融金属的质量。个体或其他小规模的生产过程可能会向环境释放大量的化学物质，包括持久性有机污染物。这样的生产工艺应该尽量避免，转而使用具有适当的空气污染控制系统的大型铝再生熔炉。

然而，在使用个体或小规模生产过程的地方，可以使用一定的措施来减少释放到环境中的污染物的数量。减少个体生产过程中排放出的持久性有机污染物及其他污染物的方法包括加入铝材废料的分类处理、使用较好的燃料供给（使用石油或天然气代替煤）、适合的通风、废气的过滤、对于废物恰当的管理以及恰当地选择消除毒气剂。这些措施可以通过教育、熟练的操作人员、市政管理的权威共同操作来实现。

有效的原料预分类可以在很大程度上减少持久性有机污染物的排放。在某些经济状况下，手工废料分类比机械分类化更可行，这主要取决于劳动力的价格与可使用资金之间的平衡。正确的训练和管理可以使铝材废料的手工废料分类效率提高，并且有可能提高能源的使用率和产品的质量，减少需要处理的熔渣的数量。虽然需要使用更多的燃料，但是进料的干燥处理和难溶物的预热处理可以减少熔融物中氢的生成，从而提高产品的质量而不需添加化学物质。

加工场所适当的通风措施可以减少加工场所污染物的含量。通过烟囱抽出废烟气以及通过提供自然气流的方法在坩埚旁形成围栏的方法有助于通风和废气的飘散，但并不能减少污染物的排放，除非提高燃烧质量。采用石油或天然气作为燃料可以减少持久性有机污染物的生成。

在较大的设备中，用管道运输废气以及合适的污染控制是可行的方法。对于过滤，在可以保证一个可靠的电源供给来驱动扇叶的转动时，干湿净气器都可以在污染控制方面有效的减少颗粒物质。湿净气器需要流出物的收集、处理和安全处置的合理安排。所有的污染控制系统都要求在装置安装前已有适当的残余物处理处置流程。如果流出物的处理设备不合适，那么干燥的空气控制装置应当是首选的。然而，在许多环境下，对微粒物质的贮藏要求很高。并且，在安全的处理流程得到肯定之前，合适的贮藏方法和废物的处理也是必须的。对废物的管理和处理，应用设备的协同定位和区域性协作将是非常有利的。

为减少熔融物中的气体而作为消除毒气剂使用的六氯乙烷会导致持有性有机污染物的大量释放。使用氟化钾或氟铝酸钾作为脱气剂在一些大型设备中已被证明是成功的。其他一些大型设备成功的使用氯作为脱气剂。而这些设备采用了合适和安全的处理处置方法，包括训练有素的操作人员。

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学物质的来源

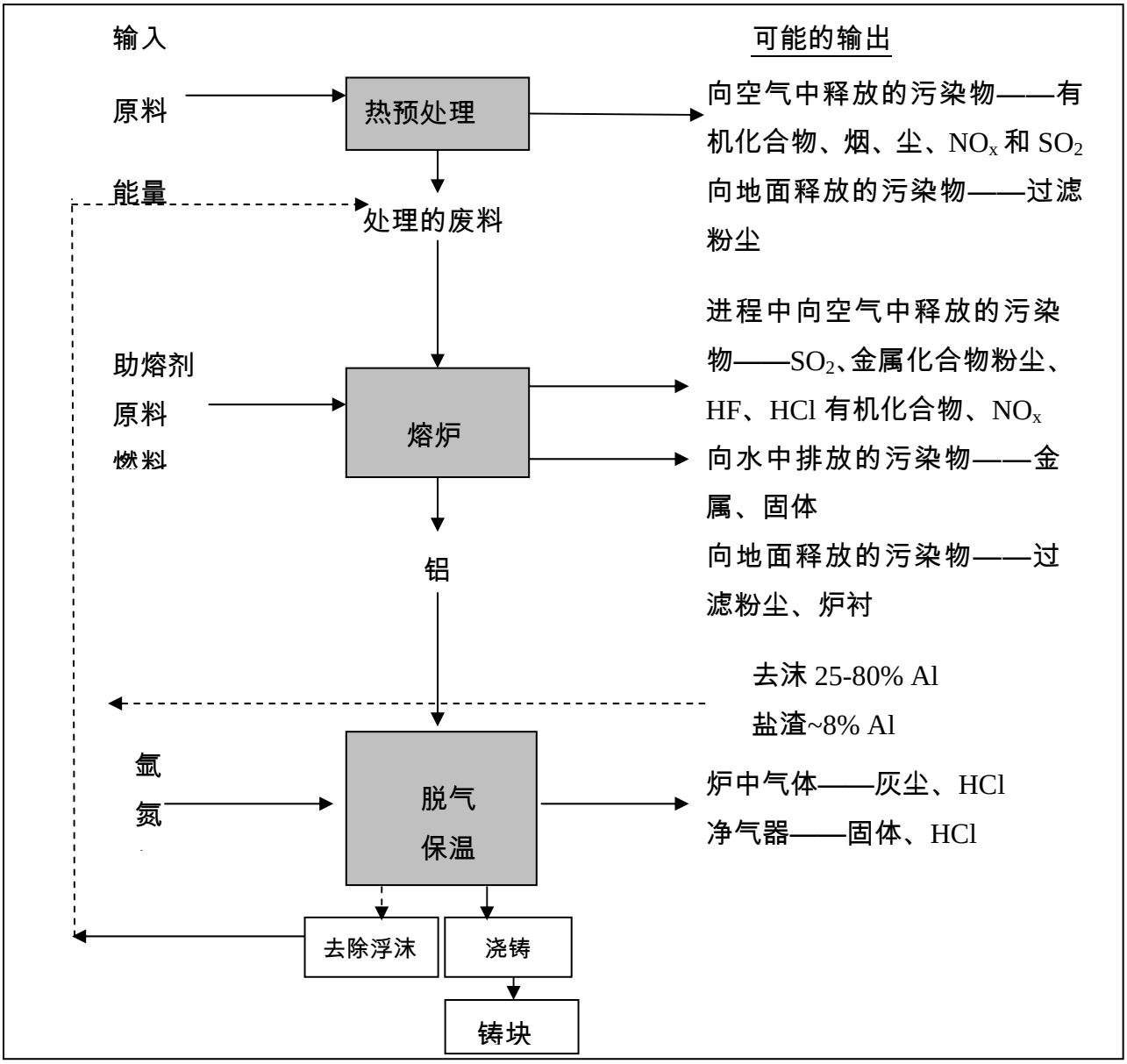
《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学物质的产生很可能是由于燃料的不完全燃烧、进料中污染物质的加入以及为除镁而加入的化学添加剂在反应进程的条件下生成的持久性有机污染物。

2.1 铝的再生熔炉中排放物的基本信息

向空气中释放的可能的污染物包括：灰尘、金属化合物、氯化物、氮氧化物（NO_x）、二氧化硫（SO_2）、多氯二苯并对二恶英(PCDD)和多氯苯并呋喃(PCDF)等有机物以及一氧化碳(CO)。浮沫的不适当的贮藏、处理和运输会导致氨的产生。使用氯和惰性气体的混合气并执行严格的控制措施可以减少氯化物的生成，并且可以使用干湿净气器去除氯化物。使用低含量 NO_x 和 SO_2 的燃料可以减少 NO_x 和 SO_2 的释放（European Commission 2001, p. 294–300）。

> “补充燃烧以及石灰、碳酸氢钠和碳等化学物质的添加可以减少燃烧过程中有机物质的释放。许多设备在这之后使用（高效）袋式过滤或陶粒过滤来去除灰尘使其浓度下降至 0.6 - 20 mg/Nm^3。之前常需经过一个火花避雷器或冷却室来保护过滤设备。另外，同流换热炉可以用于热量的回收利用。”（European Commission 2001）

图 2　铝的再生生产中的输入和输出



注：烟尘与挥发性有机物及二恶英有关（European Commission 2001）

2.2 向空气的 PCDD/PCDF 排放

PCDD/PCDF 的产生是由铝熔炼过程的不完全燃烧所致，同时，使用从头合成途径，当原料中含有有机物和氯化物，例如助熔剂、六氯乙烷、氯气、未完全燃烧的燃料、石油以及塑料时，也会产生 PCDD/PCDF。再生铝生产的原料中常含有污染的废料。

“废料上的油和其他有机物质或其他的碳来源（部分是燃料和还原剂，例如焦炭），会产生碳颗粒。碳颗粒在 250～500°C 的条件下可以与无机氯或有机氯反应生成 PCDD/PCDF。这个过程被称作从头合成途径，一些金属例如铜和铁对这一过程起催化作用。

尽管 PCDD/PCDF 在高温（850°C 以上）有氧条件下可以被分解，但是从头合成途径还是有可能在气体通过再形成窗口降温后进行。在处理系统和炉中的冷却部分，例如进料区，会设置这种挡板。通过合理的设计减少气体在冷却系统中的停留时间可以有效地阻止从头合成途径。”（European Commission 2001, p. 133）

“燃料的不完全燃烧以及原料中含有的有机物质会造成有机污染物的释放。使用高效的燃烧炉优化燃烧过程。如果进料中含有有机物质，那么应考虑到它们的峰值燃烧速率。据报道，废料的预清洁可以去除大部分的有机物质，从而提高熔化速率。但是，为了脱气和除镁所添加的含氯混合物以及氯化物（盐熔法）的使用仍然会导致 PCDD/PCDF 的生成。”(European Commission 2001, p. 297)

基于在日本所进行的再生铝生产操作所获得的信息，污染物的排放会因所使用的熔炉种类的不同而不同。在这项研究中，释放污染物量最大的熔炉类型是开放式反射炉。这样的反射炉释放量平均为 0.38 ng I-TEQ/Nm^3。实际上，只有这样的熔炉设计容许较大的铝废料材料进入，而这些较大的铝废料材料通常最容易含有对生成 PCDD/PCDF 有贡献的有机化合物。此研究的结果与这一事实相符合。（Government of Japan 2005）

2.3 向其它介质的排放

(European Commission 2001, p. 294–300)

“由原材料进行铝的再生生产本质上是一个干燥的过程。排放的废水一般仅限于冷却水和从表面及屋顶流下的降雨，而冷却水可以循环利用。开放贮存的原材料，例如有油的废料和堆积的固体，会使降水被污染。

添加氯化钠和氯化钾可以覆盖在熔融的金属表面来防止氧化，进而提高产量和热的利用效率，但同时也会造成盐渣的生成。盐渣通常是在旋转炉中产生，如果在地面堆积，会造成一定的环境污染。浮沫常作为铝的再生熔炼生产中其它部分的原材料，有时会经过磨碎和空气筛选的预处理方法分离铝和铝的氧化物。加工中用过的滤袋也需要经过处理。在一些情况下，如果是使用碳酸氢钠净化尾气，固体残余物可以和盐熔渣一起回收。其它的过滤烟尘可以通过热处理的方法去除其中的二恶英。炉衬和烟尘可以在盐熔处理过程中回收或去除。”

3. 推荐工艺

工艺的设计和配置要根据原料的不同和污染控制的质量而定。最佳可行性工艺包括：反射炉、旋转炉和倾斜旋转炉、感应炉和 Meltower 高炉。这些技术应当结合使用，同时要有适当的气体收集和处理系统。

在再生铝熔炼生产工艺方面，目前没有其他可替代的工艺。

4. 一级和二级处理方法

以下讨论减少和消除 PCDD/PCDF 的一级和二级处理方法。

4.1 一级处理方法

一级处理方法是指污染防止技术，即减少或消除持久性有机污染物的生成。可行的措施包括：

4.1.1 进料的预分类

应避免在不完全燃烧或从头合成途径中可能生成 PCDD/PCDF 的物质的含量来减少 PCDD/PCDF 的生成，包括进料中所含的油、塑料和氯化物等有机物质。原料的分类应当在熔融前进行，这样可以保证选择适合于熔炉种类和处理系统的原材料进行熔炼，并且容许将不适合的原材料运送到其它适合的设备进行处理。这可以避免或最小化在熔炼过程中氯化物盐熔剂的使用。

在预处理过程中，原材料应去除油、油漆和塑料。有机物和含氯化合物的去除可以减少潜在的 PCDD/PCDF 的生成量，所使用的方法包括金属屑离心分离机、金属屑烘干机和其它的热去除技术。为脱油而进行的热去除和脱油工艺之后应进行补充燃烧，这样可以去除废气中的有机物质 (European Commission 2001, p. 310) 。

使用激光和漩涡的现代废料分类工艺正在测试中。这些方法可以提供对原材料高效的选择性使其更加适合循环使用，并且可以提高其在循环设备中生产目标合金的能力(European Commission 2001, p. 294–300)。

4.1.2 有效的过程控制

使用过程控制系统，可以维持生产过程的稳定，并且通过参数调节来使 PCDD/PCDF 的产生最小化，例如维持熔炉的温度在 850°C 以上可以去除 PCDD/PCDF。理想上来说，通过持续监测 PCDD/PCDF 的释放，可以确保它们释放的减少。在一些领域（例如废物的焚烧），PCDD/PCDF 的持续监测模型已经建立，但是对这方面的研究仍在进行。在无法进行 PCDD/PCDF 的持续监测的地方，其它的可变量例如温度、停留时间、气体组成和烟尘收集器的控制应得到持续的监测，这样可以维持最适宜的操作环境的建立，来减少 PCDD/PCDF 的产生。

4.1.3 除镁

一种本质的用来控制附件 C 中所列化学物质的方法是正确的除镁（熔融物中镁的去除）措施。使用六氯乙烷片进行除镁已经被证实会导致高含量的 PCDD/PCDF 的排放，尤其是六氯苯，因此这种方法已经在欧洲被禁止使用。这是生产工艺中很重要的一个方面。考虑到实际、健康、安全和环保等方面，除镁方法的选择需要经过对可选方法仔细的评估而定。

4.2 二级处理方法

二级处理方法是指污染控制技术。这些方法不能阻止污染物的生成，但是可以防止污染物的排放。

4.2.1 烟气收集

在工艺的各个阶段，烟尘和废气的收集都应在大气排放控制中得到实施。使用密封的进料系统和熔炉是可行的方法。保持熔炉中的负压状态可以阻止因泄露而产生的污染物的排放。如果无法使用密封的系统，那么至少要使用加盖的设备。熔炉或反应器的罩子是必需的。当一级抽取和烟尘的罩子不可行时，熔炉应当被围住使得挥发性的气体可以被抽取、处理和排出(European Commission 2001, p. 187–188)。从顶部进行烟气收集的其它好处还包括可以减少工作人员在烟尘和重金属下的暴露。

4.2.2 高效除尘

由于颗粒物质具有很大的表面积，PCDD/PCDF、PCB 和 HCB 可以吸附在这些颗粒物上，因此，有必要对在熔炼过程中产生的颗粒物质进行去除。正确的分离和处理这些灰尘有助于控制 PCDD/PCDF。收集到的颗粒物应当在高温炉中进行处理以去除其中所含的 PCDD/PCDF，还可以回收其中的金属。可以使用的方法包括过滤除尘、干湿洗涤器和陶粒过滤器。

含有重碳酸钠的净气器废气可以去除盐熔产生的氯化物，生成氯化钠。然后，生成的氯化钠可以被过滤除尘去除，再添加到熔炉中。另外，在纤维滤带上使用有催化作用的材料可以通过氧化去除 PCDD/PCDF，同时可以收集已经吸收了这些污染物的颗粒物质（European Commission 2001, p. 294–300）。需要注意的是，应但确保快速冷却（见下）来保证污染物不会在灰尘去除系统中生成。

4.2.3 后续燃烧和淬火冷却

后续燃烧应在 950°C 以上的温度条件下进行来保证有机物的完全燃烧(Hübner et al. 2000)。之后要进行热气体的快速淬火，将气体的温度降低至 250°C 以下。在熔炉的上半部分添加氧气可以提高完全燃烧的比例(European Commission 2001, p. 189)。

据观察，PCDD/PCDF 在 250°C-500°C 的条件下生成，在 850°C 以上有氧存在时被破坏。然而，当气体经过处理系统中的再形成窗口和熔炉中的冷却部位时，气体被冷却，还是可能会进行从头合成途径的。因此，需要实现冷却系统的正确运行来最小化再形成时间(European Commission 2001, p. 133)。在对气体进行净化之前冷却气体的优点主要是减小了气体的体积，因此减小了处理设备的大小、输送管的大小和驱动气体运动所需的能量。

4.2.4 活性炭吸附

由于活性炭具有很大的表面积，PCDD/PCDF 可以吸附在上面，所以应考虑采用活性炭的处理方法。废气的活性炭处理技术包括使用固定或移动的接触床反应，或者在气流中添加活性炭，之后经过高效的除尘系统，例如纤维除尘系统。使用石灰和碳的混合物也是可行的。

4.2.5 涂有催化剂的过滤器

日本研究人员已经在实验中使用了涂有催化剂的过滤器，其结果令人鼓舞。这样的过滤系统由两个过滤器组成，一个用来收集烟尘，一个涂有催化剂来分解二恶英和呋喃。实验证明，在 180ºC-200ºC 的条件下，催化剂对二恶英和呋喃的分解具有很高的催化效率。

4.3 最佳环境实践

以下的方案选自日本铝合金精炼联合会（2004 年 3 月），可以被视作最佳环境实践：

最佳操作方案如下。以下主要项目是方案中的共有部分：

- 不要购买任何可能产生烟尘的物品。熔化材料时要逐步进行；
- 在进行熔炼和燃烧时不要产生烟尘；
- 优质燃烧会迅速产生烟尘；
- 在170°C或以下的温度快速冷却废气；
- 控制废气中一氧化碳的含量（CO ≤ 50 ppm，空气燃料比率管理）。

运行方案：

1. 关于原料和材料：
   - 在获得材料时和之后都要加强分类；
   - 对树脂和油脂进行分类和去除；
   - 在粉碎过程后进行对外来物质和树脂的分类和去除；
   - 退回无法去除树脂和油脂的材料。不要因为价钱便宜而购买这样的材料。
2. 在熔炼室中进行燃烧和熔炼时：
   - 尽可能减少火炉开关的次数来减少不完全燃烧和烟尘的产生；
   - 在火炉燃烧时加入原料，并将产生的烟尘进行再生燃烧。
3. 在开放井中进行燃烧和熔炼时：
   - 通过测定烟道尾气中一氧化碳与氧气的浓度来调整气体-燃料的比例；
   - 为了加热和燃烧供应到开放井中的原料产生的烟尘，将烟尘置于燃烧焰中；
   - 根据烟尘的产生调整熔融材料的供给量：
     - 补偿燃烧材料的供给（采用少量多次的方式）；
     - 保持燃烧空间来保证没有不完全燃烧；
     - 不要使烟尘从废气盖中泄露出来；
   - 保持烟尘收集器的运作（保证定期的检查和更换滤袋）
4. 除镁过程：
   - 保持加氯过程开始与燃烧过程结束之间的时间间隔和加氯过程完成与点燃的时间间隔在5-10分钟，同时进行抽气（残余的气体排出）；

- 在熔融金属过程中提高初始温度来提高效率；
- 根据镁的含量来进行组合材料的分类；
- 标准化氯及助熔剂的用量。

5. 旋转烘干时：

- 采用额外的侵蚀油（含有高含量氯的侵蚀油）来提高烟尘的侵蚀；
- 维持干燥炉中的废气，在高温下重新加热，然后快速冷却；
- 定期测定废气中一氧化碳的浓度。

6. 在去除油漆和烘烤易拉罐废料时（使用过的饮料罐）：

- 去除外来物质，例如树脂和树脂袋；
- 在稳定的循环系统和废气温度下进行重加热炉的稳定运行；

7. 概述：

- 维持并定期检查烟尘收集器的容量、滤袋的更换、摇动周期和抽气压力；
- 定期对熔炼工人进行室内环境教育；
- 现有的设备的目标应将二恶英和呋喃的含量控制在< 1 ng I-TEQ/Nm3。

5. 最新研究

催化氧化是一种应用在废物焚烧中消除 PCDD/PCDF 的新技术。由于在废物焚烧中能够有效的去除 PCDD/PCDF，应考虑将其应用到金属的再生熔炼中。然而，催化氧化因受到选择性催化的影响，会因为一些微量金属和其它的废气中所含的污染物而中毒。因此，在应用这一工艺前，还需进行确认工作。

催化氧化是利用一种贵金属催化剂提高在 370～450°C 之间的反应速率，将有机物氧化成水、二氧化碳和盐酸。然而，废物的焚烧过程通常发生在 980°C。催化氧化可以在较短的停留时间内破坏 PCDD/PCDF，需要较低的能量消耗并且能达到 99%的效率，因此应予以重视。为达到最优效率，在催化氧化之前应对废气进行颗粒去除工艺。这种方法对于气相的污染物效果尤为明显。产生的盐酸经过洗涤装置进行处理，而产生的水和二氧化碳冷却后直接排入环境中(Parvesse 2001)。

6. 方法总结

表 1 和表 2 列出了前面所讨论的方法的总结。

表 1　新建再生铝熔炉的推荐工艺

方法	描述	注意	其它
推荐工艺	使用新设备时，应考	可以考虑的工艺包括：反射	所有这些技术应结合合

方法	描述	注意	其它
	虑各种推荐的熔炼工艺	炉、旋转炉和倾斜旋转炉、感应炉和 Meltower 高炉	适的空气收集和处理装置使用

表 2 铝的再生熔炼的一级和二级处理方法总结

方法	描述	注意	其它
初步处理方法			
原料的预分类	应避免在不完全燃烧或从头合成途径中可能生成 PCDD/PCDF 的物质的含量来减少 PCDD/PCDF 的生成，包括进料中所含的油、塑料和氯化物等有机物质	可用工艺包括: • 尽可能地阻止或减少氯化物的使用 • 在预处理中净化原料中的油，油漆和塑料 • 使用热去除技术，例如：金属屑离心分离机或金属屑干燥剂	原料的分类应当在熔融前进行，这样可以保证选择适合于熔炉种类和处理系统的原材料进行熔炼，并且容许将不适合的原材料运送到其它适合的设备进行处理。 为脱油而进行的热去除和脱油工艺之后应进行补充燃烧，这样可以去除废气中的有机物质
有效过程控制	使用过程控制系统，可以维持生产过程的稳定，并且通过参数调节来使 PCDD/PCDF 的产生最小化	PCDD/PCDF 排放的最小化可以通过控制其它的可变量例如温度、停留时间、气体组成和烟尘收集器来维持最适宜的操作环境的建立，来减少 PCDD/PCDF 的产生	在一些领域（例如废物的焚烧），PCDD/PCDF 的持续监测模型已经建立，但是对这方面的研究仍在进行。
除镁物质的选择	仔细考虑对化学物质和控制过程的选择来确保对废气进行处理	使用六氯乙烷进行除镁会导致高含量的 PCDD/PCDF 和 HCB(没有关于 PCB 生成的报道)的排放，但确实在工艺上有着非常重要的优势	
二级处理方法			
烟气收集	在工艺的各个阶段，有效的烟尘和废气的收集都应在大气排	可用工艺包括: • 使用封闭的进料	在一级抽取和四周排烟罩不能使用的地方，应将熔

方法	描述	注意	其它
	放控制中得到实施	系统和熔炉 • 通过保持熔炉内的负压来阻止泄漏从而控制无规则排放 • 如果封闭单元不可用，需考虑遮罩 • 在熔炉或反应器四周使用排烟罩	炉包围，这样可以使挥发性气体被抽取、处理和排出。
高效除尘	由于颗粒物质具有很大的表面积 ,PCDD/PCDF、PCB 和 HCB 可以吸附在这些颗粒物上，因此，有必要对在熔炼过程中产生的颗粒物质进行去除。 正确的分离和处理这些灰尘有助于控制 PCDD/PCDF。	可用工艺包括: • 过滤除尘，湿式/干式洗涤器和陶粒过滤器 • 涂有催化剂的过滤袋可以通过氧化来破坏 PCDD/PCDF，同时，可以收集吸附了这些污染物的颗粒物质。	收集到的颗粒物应当在高温炉中进行处理以去除其中所含的 PCDD/PCDF ,还可以回收其中的金属。
后续燃烧和淬火冷却	后续燃烧应在 950°C 以上的温度条件下进行来保证有机物的完全燃烧。之后要进行热气体的快速淬火，在 250°C 以下的温度条件下进行。	注意: • PCDD/PCDF 物质形成于 250 ~ 500℃的温度范围内，并且当温度超过 850℃且有氧的时候可以被破坏 • 需要在炉内的上半部分提供足够的氧气以确保完全燃烧 • 需要冷却系统的正确设计以最小化再形成时间	当气体从再形成窗口中通过时，气体将被冷却，此时仍有可能发生从头合成途径。
活性碳吸附	由于活性炭具有很大的表面积，PCDD/PCDF 可以吸附在	可用工艺包括： • 使用固定床或移	石灰和碳的混合物也可以同样使用

方法	描述	注意	其它
	上面，所以应考虑采用活性炭的处理方法。	动床的活性碳处理反应器 • 向气流中添加活性炭，之后用一个高效除尘系统进行处理，例如滤袋除尘	
最新研究			
催化氧化	催化氧化是一项新兴的技术，高效且节能，因此应考虑使用。催化氧化是通过贵金属催化剂，将有机物转化为水、二氧化碳和盐酸	注意： • 对于蒸汽相的污染物的处理效率 • 生成的盐酸可以在洗涤装置中被处理，水和二氧化碳在冷却后排入环境中	在对 PCDD/PCDF 的去除中，具有更短的停留时间，更少的能耗以及 99%的去除效率。 在进行催化氧化前需对废气进行除尘处理以优化效率。

7. 联合最佳可行技术和最适环境实践的性能水平

根据最佳可行技术和最适环境实践，铝的再生生产对空气中排放的 PCDD/PCDF 成效水平为 <0.5 ng I-TEQ/Nm^3（在运行氧浓度下）。

参考文献

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. *Secondary Aluminium Operations*. Background Report AP-42, Section 12.8. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s08.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain._eippcb.jrc.es.

Government of Japan. 2005. *Technical Information on Measures for Dioxins Discharge Control at Secondary Aluminum Refineries*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Japan Aluminium Alloy Refiners Association. 2004. *New Operation Guidelines to Suppress DXNs Emissions Exhaust Gas*.

Parvesse T. 2001. “Controlling Emissions from Halogenated Solvents.” *Chemical Processing* 64(4):48–51.

其他来源

Brodie D.J. and Schmidt H.W. 1999. “Custom-Designed Fluid Bed Calciner for Nabalco Pty Ltd.” In: *Proceedings of 5th International Alumina Quality Workshop*, 21–26 March 1999, Bunbury, Australia.

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

Schmidt H.W. and Stockhausen W. 2002. “Latest Developments in Circulating Fluid Bed Calcination Based on Operating Experience of Large Calciners.” In: *Proceedings of 6th International Alumina Quality Workshop*, 8–13 September 2002, Brisbane, Australia.

Schmidt H.W., Stockhausen W. and Silberberg A.N. 1996. “Alumina Calcination with the Advanced Circulating Fluid Bed Technology.” In: *Light Metals* (ed. Hale W.) TMS, Pennsylvania, United States.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. “Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China.” Goldschmidt Conference Abstracts 2005: *The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

(iv) 锌的再生生产

概要

锌的再生熔炼是指从铜合金生产和电弧炉炼钢中的尾尘、钢废料以及镀锌工艺中的废料中生产锌的过程。

生产过程包括：进料分类、预处理净化、粉碎、热析炉（sweating furnace）加热至 364°C、熔炼炉、精炼、蒸馏和合金。进料中的污染物质（包括油和塑料）、不完全的燃烧以及 250～500°C 之间的温度条件都会产生《斯德哥尔摩公约》附录 C 中所列的化学物质。

最佳可行技术包括：清洁进料、维持温度在 850°C 以上、烟气收集、带有淬火冷却的后续燃烧装置、活性炭吸附和滤袋除尘。

根据最佳可行技术和最佳环境实践，锌的再生加工对空气中排放的 PCDD/PCDF 的成效水平为 <0.5 ng I-TEQ/Nm^3（在运行氧浓度下）。

1. 工艺简介

锌的再生熔炼是指利用各种原料生产锌的过程。原料包括铜合金生产和电弧炉炼钢中的尾尘(两者都有可能被《斯德哥尔摩公约》附录 C 中所列化学物质污染)、钢废料以及镀锌工艺中的废料。生产中使用的方法根据锌的纯度、污染的形式和程度的不同而不同。废料被加工成锌的尘粒、氧化物和锌片。生产过程主要涉及三个步骤：预处理、熔融和精炼（EPA 1981）。

在预处理阶段，废料根据所含的锌的含量和加工过程的需要进行分类，之后进行清洁和粉碎，再根据大小进行分类。使用热析炉来将废料加热至 364°C。在这一温度下，只有锌被熔化，其它的金属仍处于固体。熔化的锌在热析炉的底部被收集并回收利用。剩下的废料被冷却、回收，然后卖到其它加工厂。

预处理过程包括用碳酸钠溶液进行浸出将渣滓和浮沫转变成锌的氧化物，再还原成锌。一级锌熔炼可以对锌的氧化物进行精炼。

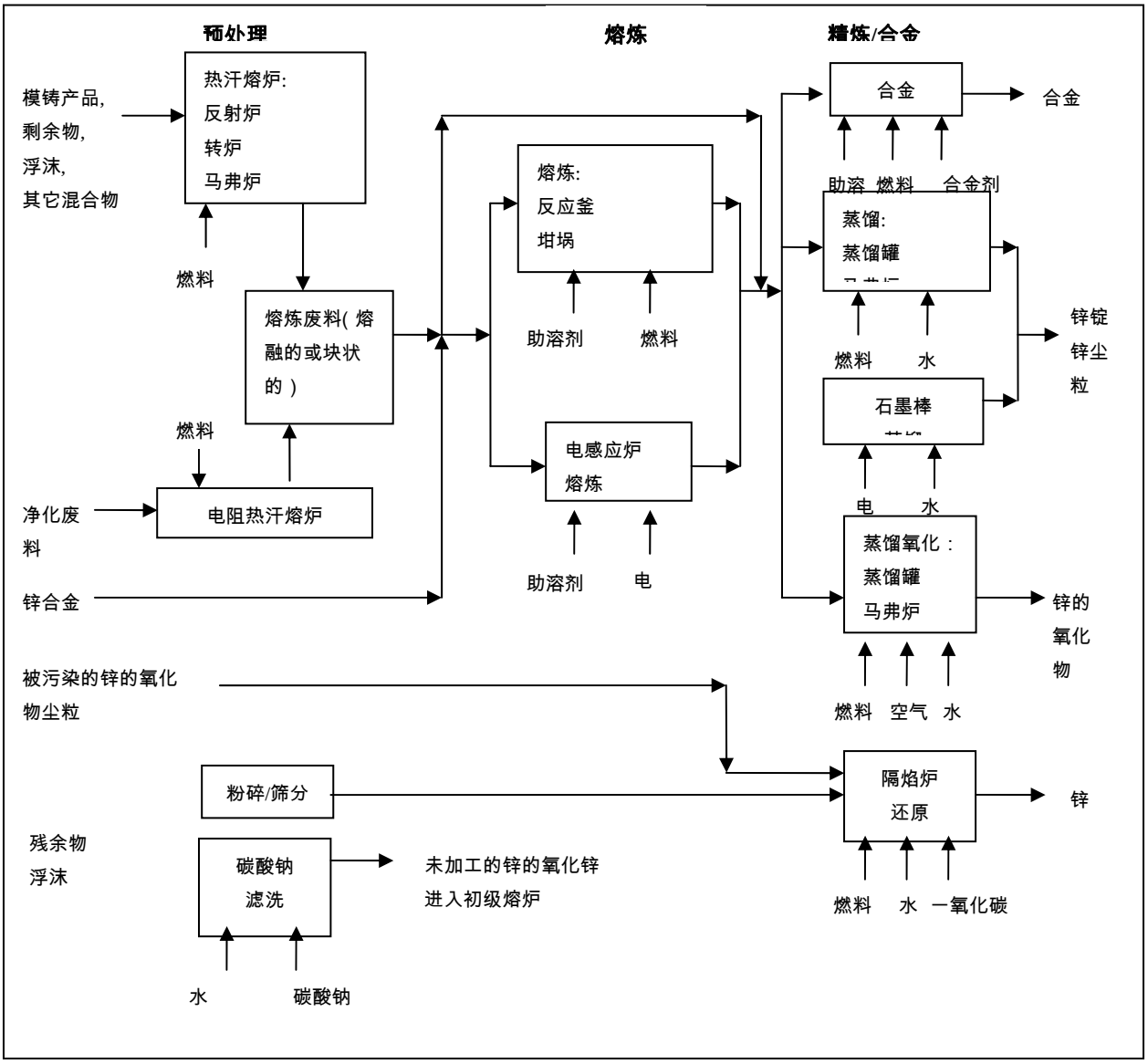
熔融过程会用到反应釜、坩埚、反射炉、还原炉和电感应炉。使用助熔材料可以分离熔融的锌中的杂质。搅动可以使杂质和助熔剂作为渣滓浮到熔融的锌的表面，然后被撇去。剩余的锌被倒入模具中或者在熔融状态下被运输进行精炼。在热析炉或熔化过程中，可以用经过预处理的原料生产合金。

精炼可以进一步去除较洁净锌合金废料中的杂质，还可以进一步去除隔焰炉中熔融状态下蒸发出的锌中的杂质。蒸馏是在隔焰炉中 982°C-1249°C 温度下将锌转变成锌蒸汽，再浓缩成固体锌尘粒或液体锌。依据温度、加工时间、有无氧化剂的存在和浓缩时所使用设备的不同几种，可能会得到

几种不同形式的锌。坩埚熔炼是一种简单的间接加热熔炼方法。使用这种方法时，合金在哪里被浇注成锌合金片主要取决于向坩埚中加入的废料。这种方法不需要进行蒸馏操作。

精炼过程的出品包括锌锭、锌尘粒、锌的氧化物和锌的合金。

图 1 概括了生产过程。



来源：EPA 1981

图 1 锌的再生熔炼

个体和小企业的金属回收起着重要的作用，尤其在发展中国家和经济过渡期国家中。个体和小企业的金属回收会在很大程度上造成环境污染并且对健康有不利影响。例如，个体的锌熔炼是大气层中水银的主要排放源之一。同时熔炼锌和水银的技术非常简单。将矿石在熔炉中加热几个小时，就可以得到锌和液体水银。在很多情况下，这样的熔炼过程中根本没有污染控制装置。其它的已知由个体和小企业的金属回收产生的金属包括锑、铁、铅、锰、锡、钨、金、银、铜和铝。

这些不是最佳可行技术或最佳环境实践。然而，至少应当保证适当的通风和对材料进行一定的处理。

2. 《斯德哥尔摩公约》附录 C 中所列化学污染物的来源

当同时存在碳和氯且温度在 250～450°C 之间时，可能会生成《斯德哥尔摩公约》附录 C 中所列的化学物质（主要研究的是 PCDD/PCDF）。应当注意的是，使用电弧炉炼钢和生产铜过程中的尾尘也会带入高含量的污染物。

2.1 锌的再生熔炉中排放物的基本信息

根据设备使用时间和技术的不同，锌的再生熔炼中污染物可能通过烟囱排放，也可能通过无规则逸散的方式排放。主要的污染物包括二氧化硫(SO_2)、其他含硫化合物、酸雾、氮氧化物(NO_x)、金属（尤其是锌）及其化合物、灰尘和 PCDD/PCDF。当所加工的再生原料含有较高含量的硫时，二氧化硫被收集并在酸性设备中被加工成硫酸。采用先进的抽取方法并使用密封的熔炉可以控制二氧化硫的无规则逸散排放。使用低含量氮氧化物的燃料和含氧燃料可以减少氮氧化物的排放。对于其它的某些物质，可以滤袋除尘等使用高效除尘措施进行收集，之后回收用于加工(European Commission 2001, p. 359–368)。

2.2 向空气中排放的 PCDD/PCDF

PCDD/PCDF 的产生可能是源于熔炼过程中使用被污染的原材料（例如电弧炉炼钢的尾气）、不完全燃烧、未燃烧的有机物质的从头合成途径或者废气冷却时下游区域中的含氯化合物。

> “对不纯的进料进行加工，例如含有从粉碎机中带出的非金属杂质时，会产生 PCDD/PCDF。相对较低的温度用来回收铅和锌（340°C 和 440°C）。锌的熔化可以在添加锌和氯化镁等助燃剂的条件下进行”（UNEP 2003, p. 78）。”

在锌的熔炼中所使用的低温在 250°C-500°C 的范围内，这也是 PCDD/PCDF 可以生成的温度。氯化物助燃剂的添加提供了氯源。在燃烧部分的不完全燃烧和尾气处理中冷却部分的从头合成途径，都可能生成 PCDD/PCDF。PCDD/PCDF 可以很容易的吸附在颗粒物质上，例如灰尘、过滤材料、洗涤材料上，然后可以通过向空气中排放、废水和处理剩余物的方式排放到环境中。

> “尽管在高温（850°C 以上）下有氧存在时，PCDD/PCDF 可以被破坏，但是当气体通过‘再形成窗口’被冷却时，从头合成途径还是会生成 PCDD/PCDF。换气窗存在于处理系统和熔炉的冷却部分，例如进料区。对冷却系统的精心设计来减少在换气窗的停留时间可以阻止从头合成反应”(European Commission 2001, p. 133)。

在日本政府的一项报告中，研究了减少二恶英的方法以及它们在日本的锌的再生生产设备中的影响。在已有的五个设备上，根据最佳可行技术和最佳环境实践，同时研究了几种不同的尾气处理技术。研究发现，二恶英的排放与所使用的熔炉种类有关。在引入尾气处理技术之前，二恶英的排放值为 0.91-40 ng I-TEQ/Nm^3，在引入尾气处理技术之后，二恶英的排放值为 0.32-11.7 ng I-TEQ/Nm^3。当在其中一台设备中引入两级滤袋过滤和两级活性炭吸附时，二恶英的排放浓度从 3.30 ng I-TEQ/Nm^3 减小至 0.49 ng I-TEQ/Nm^3（Government of Japan 2005）。

2.3 向其它介质的排放

从生产过程中的排出物、冷却水和流出物中产生的废水通过废水处理技术进行处理。生产过程中的剩余物通过回收利用的方式，经过下游的处理方法回收其中的金属，或者被安全的进行处理。湿洗涤器的使用会产生被污染的排出物和需要处理的剩余物；干颗粒回收器会产生可能被污染的固体剩余物。这些剩余物需要适当的管理来避免排放。

3. 推荐工艺

进料的不同和所期望产品质量的不同影响着工艺的设计和配置。这些工艺需要结合好的污染控制、气体收集和处理系统。可以认为是最佳可行技术的工艺包括：物理的分离、熔化及其它高温处理技术并随后进行氯化物的去除。(European Commission 2001, p.396)

目前没有其它的可替代的锌的二级生产技术的工艺。

4. 一级和二级处理方法

以下讨论减少和消除 PCDD/PCDF 的一级和二级处理方法。

4.1 一级处理方法

一级处理方法是指污染防止技术，即减少或消除持久性有机污染物的生成。可行的措施包括：

4.1.1 进料的预分类

被污染的进料例如电弧炉炼钢和生产铜的过程中的尾尘可能会增加 PCDD/PCDF 和附录 C 中所列其他化合物的水平。应当保证加工过程中的任何剩余物都被破坏、收集或处理。

熔炉进料中的杂质应当被分离以减少不完全燃烧和从头合成途径中 PCDD/PCDF 的形成。这些杂质包括锌废料中的油、油漆和塑料等。然而，在很多情况下，大多数有机物是通过添加燃料的方式加入的。进料储存、处理和预处理的方法也因材料大小的分布、污染物和金属含量的不同而不同。

结合风动法和密度分离技术，磨碎技术可以用来去除塑料。热处理去膜和脱油工艺进行脱油之后应当进行补充燃烧来去除尾气中的有机物(European Commission 2001, p. 232)。

4.1.2 有效过程控制

使用过程控制系统，可以维持生产过程的稳定，并且通过参数调节来使 PCDD/PCDF 的产生最小化，例如维持熔炉的温度在 850°C 以上可以去除 PCDD/PCDF。理想上来说，通过持续监测 PCDD/PCDF 的释放，可以确它们释放的减少。在一些领域（例如废物的焚烧），PCDD/PCDF 的持续监测模型已经建立，但是对这方面的研究仍在进行。在无法进行 PCDD/PCDF 的持续监测的地方，其它的可变量例如温度、停留时间、气体组成和烟尘收集器的控制应得到持续的监测，这样可以维持最适宜的操作环境的建立，来减少 PCDD/PCDF 的产生。

4.2 二级处理方法

二级处理方法是指污染控制技术，即防止污染物的排放。这些方法不能阻止污染物的生成。淬火虽然结合二级处理方法一起实现，但它可以用来减少或根本上消除冷却部分污染物的生成，因此是一级处理方法。

4.2.1 烟气收集

在熔炼生产的各个阶段都应保证烟气的有效收集来阻止 PCDD/PCDF 的排放。

“使用烟尘收集系统可以开发密封的熔炉系统并用来维持稳定的熔炉条件（真空度）来避免泄漏和无规则逸散。能维持熔炉密封或者有盖的系统是可行的。例如可以使用带遮盖的进料系统或者旋转真空进料管，这些进料是通过鼓风口或者缝中加入的。烟尘收集系统应当能够抽取出烟尘，并且在持续抽取中仅消耗较少的能量。烟气收集系统的最佳可行技术是，如果可能的话，在滤袋过滤之前安装冷却系统和热量回收系统”(European Commission 2001, p. 397)。

4.2.2 高效除尘

由于灰尘和金属化合物具有很大的表面积，PCDD/PCDF 可以吸附在这些颗粒物上，因此，有必要对由熔炼过程产生的灰尘和金属化合物进行去除。这些灰尘的去除将有助于减少 PCDD/PCDF 的排放。可以使用的方法包括过滤除尘、干/湿洗涤器和陶粒过滤器。收集的颗粒物质常在熔炉中回收利用。

使用高效材料的滤袋过滤是效率最好的选择。关于这种方法创新性的研究包括滤袋破裂探查系统、在线清洁方法和使用催化涂层来破坏 PCDD/PCDF (European Commission 2001, p. 139–140)。

4.2.3 后续燃烧和淬火冷却

后续燃烧应在 950°C 以上的温度条件下进行来保证有机物的完全燃烧(Hübner et al. 2000)。之后要进行热气体的快速淬火冷却，在 250°C 以下的温度条件下进行。在熔炉的上半部分添加氧气可以提高完全燃烧的比例(European Commission 2001, p. 189)。

据观察，PCDD/PCDF 在 250°C-500°C 的条件下生成，在 850°C 以上有氧存在时被破坏。然而，当气体经过处理系统中的再形成窗口和熔炉中的冷却部位时，气体被冷却，还是可能会进行从头合成途径的。因此，需要实现冷却系统的正确运行来缩短再形成时间(European Commission 2001, p. 133)。

4.2.4 活性炭吸附

由于活性炭具有很大的表面积，PCDD/PCDF 可以吸附在上面，所以应考虑采用活性炭的方法来处理废气。废气的活性炭处理技术包括使用固定或移动的接触床反应，或者在气流中添加活性炭，之后经过高效的除尘系统，例如纤维除尘系统。

5. 最新研究

催化氧化是一种应用在废物焚烧中消除 PCDD/PCDF 的新技术。由于在废物焚烧中能够有效的去除 PCDD/PCDF，应考虑将其应用到金属的再生熔炼中。然而，催化氧化因受到选择性催化的影响，会因为一些微量金属和其它的废气中所含的污染物而中毒。因此，在应用这一工艺前，还需进行确认工作。

催化氧化是利用一种贵金属催化剂提高在 370°C-450°C 之间的反应速率，将有机物氧化成水、二氧化碳和盐酸。相对的，废物的焚烧过程通常发生在 980°C。催化氧化可以在较短的停留时间内破坏 PCDD/PCDF，需要较低的能量消耗并且能达到 99%的效率，因此应予以重视。为达到最优效率，在催化氧化之前应对废气进行颗粒去除工艺。这种方法对于气相的污染物效果尤为明显。产生的盐酸经过洗涤装置进行处理，而产生的水和二氧化碳冷却后直接排入环境中(Parvesse 2001)。

6. 方法总结

表 1 和表 2 列出了前面所讨论的方法的总结。

表 1　新建的锌的再生熔炉的推荐工艺

方法	描述	注意事项	其它
推荐工艺	应该对新设备实施各种推荐的熔炼工艺	可选工艺包括: • 物理分离，熔炼和其它高温处理技术并之后进行氯化物去除工艺 • 使用 Waelz 窑炉，气旋炉或者转炉来升温使金属挥发，之后尾气中生成的金属氧化物用过滤装置进行回收	这些工艺应该同良好的运行控制，气体收集和处理系统联合使用。 Waelz 窑炉是 PCDD/PCDF（以及附录 C 所列其它化学物质）的主要来源之一——对 Waelz 窑炉的控制使用和运行是减少总排放量的关键。

表 2　锌的再生熔炉中一级和二级处理方法总结

方法	描述	注意事项	其它
一级处理方法			
进料的预处理	作为进料使用的电弧炉炼钢和生产铜的过程中的尾尘可能含有	可用的工艺包括： • 结合风动法和密度分离技术，磨碎技术可以用来去除塑	热处理去膜和脱油工艺进行脱油之后应当进行补充燃烧来去除

方法	描述	注意事项	其它
	高含量的 PCDD/PCDF（和附录 C 中所列的其他化合物）。熔炉进料中的杂质例如油和塑料应当被分离以减少不完全燃烧和从头合成途径中 PCDD/PCDF 的形成。	料。 • 使用热处理去膜和脱油工艺进行脱油。	尾气中的有机物。
有效过程控制	使用过程控制系统，可以维持生产过程的稳定，并且通过参数调节来使 PCDD/PCDF 的产生最小化。	PCDD/PCDF 排放的最小化可以通过控制其它的可变量例如温度、停留时间、气体组成和烟尘收集器，在建立了最适宜的操作环境之后，可以减少 PCDD/PCDF 的产生。	在一些领域(例如废物的焚烧)，PCDD/PCDF 的持续监测模型已经建立，但是对这方面的研究仍在进行。
二级处理方法			
烟气收集	在熔炼的各个阶段，有效的烟尘和废气的收集都应得到实施来减少 PCDD/PCDF 的排放	可用工艺包括: • 使用烟尘收集系统可以开发密封的熔炉系统并用来维持稳定的熔炉条件（真空度）来避免泄漏和无规则逸散 • 使用遮盖 • 使用带遮盖的进料系统或者旋转真空进料管，这些进料是通过鼓风口或者缝中加入的。	烟气收集系统的最佳可行技术是，如果可能的话，在滤袋过滤之前安装冷却系统和热量回收系统，除非是硫酸生产工艺中的一部分。
高效除尘	由于灰尘和金属化合物具有很大的表面积，PCDD/PCDF 可以吸附在这些颗粒物上，因此，有必要对由熔炼过程产生的灰尘和金属化合物进行去除。这些灰尘的去除将有助于减少 PCDD/PCDF 的	可用工艺包括： • 使用滤袋过滤、干/湿净气器和陶粒过滤	使用高效材料的滤袋过滤是效率最好的选择。收集的颗粒物质应在熔炉中回收利用。

方法	描述	注意事项	其它
	排放。		
后续燃烧和淬火冷却	后续燃烧应在 950°C 以上的温度条件下进行来保证有机物的完全燃烧。之后要进行热气体的快速淬火冷却，在 250°C 以下的温度条件下进行。	可用工艺包括： • PCDD/PCDF 在 250°C-500°C 的条件下生成，在 850°C 以上有氧存在时被破坏。 • 在熔炉的上半部分需要充足的氧气来保证完全燃烧。 • 需要对冷却系统进行精心的设计来最小化再形成时间。	当气体经过处理系统中的换气窗和熔炉中的冷却部位时，气体被冷却，还是可能会进行从头合成途径的。
活性炭吸附	由于活性炭具有很大的表面积，PCDD/PCDF 可以吸附在上面，所以应考虑采用活性炭的处理方法。	可用工艺包括： • 使用固定或移动的接触床反应进行活性炭吸附处理。 • 在气流中添加活性炭，之后经过高效的除尘系统	可以使用石灰和碳的混合物。
最新研究			
催化氧化	催化氧化是一项新兴的技术，高效且节能，因此应考虑使用。 催化氧化是通过贵金属催化剂，将有机物转化为水、二氧化碳和盐酸。	注意： • 对于蒸汽相的污染物的处理效率 • 生成的盐酸可以在洗涤装置中被处理，水和二氧化碳在冷却后排入环境中	在对 PCDD/PCDF 的去除中，具有更短的停留时间，更少的能耗以及 99%的去除效率。在进行催化氧化前需对废气进行除尘处理以优化效率。

7. 联合最佳可行技术和最佳环境实践的成效水平

根据最佳可行技术和最佳环境实践，锌的再生生产对空气中排放的 PCDD/PCDF 的成效水平为 <0.5 ng I-TEQ/Nm^3（在运行氧浓度下）。

参考文献

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1981. *Secondary Zinc Processing*. Background Report AP-42, Section 12.14. epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s14.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain._eippcb.jrc.es.

Government of Japan. 2005. *Report on Dioxin Reduction Technologies and their Effects in Secondary Zinc Production Facilities of Japan*. Government of Japan, Ministry of Economy, Trade and Industry.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M116.pdf.

Parvesse T. 2001. “Controlling Emissions from Halogenated Solvents.” *Chemical Processing* 64(4):48–51.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

其它来源

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. “Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China.” Goldschmidt Conference Abstracts 2005: *The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

第六章

来源类别导则/指南:
附件 C 第三部分来源类别

第三部分的来源类别:
废物的露天焚烧，包括在填埋场的焚烧

目录

图表列表 I

VI.A 废物的露天焚烧，包括在填埋场的焚烧 1

1. 导则 1

1.1 露天焚烧造成的公众健康威胁 1

1.2 露天焚烧现状 2

1.3 科学依据及总体考虑 3

2. 生物质的故意燃烧 5

2.1 农作物残余物与收割残余物 5

3. 混合废弃物的露天焚烧 7

3.1 生活垃圾，填埋/堆放场火灾，工业非危险废弃物 7

3.2 建筑垃圾、拆建废料及灾后废墟 11

4. 特殊材料与混合物质的露天焚烧 12

4.1 农用塑料 12

4.2 轮胎 13

4.3 漏油与油气释放 14

参考资料 15

图表列表

图 1. 露天焚烧处附近的放牧动物 3

图 2.通过露天焚烧处置混合废弃物的典型模式 4

图 3.集中清理废弃物的循环再利用 8

VI.A 废物的露天焚烧，包括在填埋场的焚烧

概要

露天焚烧破坏环境，焚烧过程中会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中列的化学品以及大量不完全燃烧的污染物。根据《斯德哥尔摩公约》附件 C 第五部分 A 节 f 小段，最佳指导方针就是尽量减少使用这种方法，以达到完全消除的目的。

根据燃烧物质的不同，改善焚烧条件的技术包括：减少不可燃组分，如玻璃、碎金属块、湿废物及热值较低的物质；避免焚烧含氯量较高的废弃物，无论是无机氯（氯盐）还是有机氯（聚氯乙烯 PVC）；避免焚烧如铜、铁、铬、铝等具有催化功能的金属，无论含量多少。物质被燃烧前应进行干燥均质处理或混合均匀，使其具有低密度，如未经压缩的废弃物。

对于燃烧过程，其目的是：提供充足的空气；维持稳定的燃烧或者说是稳定的质量损失；尽量减小或直接消除焖烧；控制燃烧在小型、翻转充分、通风良好的焚烧炉中进行，而不是通风条件差的大型垃圾堆放场或容器中

1. 导则

露天焚烧涵盖了多种不受控燃烧行为，包括垃圾堆放场内燃烧、坑内燃烧、平地燃烧与桶内燃烧。对于世界上许多地区的人来说，露天焚烧是最便宜、最简单、最卫生地减少与处理可燃性物质的方法。而对于那些没有使用过规模化设备废物处理的人来说，这是一种较好的处置方法。

1.1 露天焚烧造成的公众健康威胁

近期研究表明，露天焚烧对公众健康与环境的危害比已经了解到的更为严重。低温燃烧和露天焚烧的典型燃烧条件，会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学物质（大多数有毒或具有潜在危害性）。无论燃烧物组成如何，这些混合物都会在露天焚烧的过程中产生，而这些混合物一旦产生，便可长途迁移，沉淀并积累在土壤、植物和水中。

焚烧堆中的剩余灰烬同样存在污染物，这些污染物会迁移到土壤和水中。动物和鱼类摄取并在它们的组织中积累这些污染物，而植物则通过其叶表吸收这些污染物。当我们吃到这些受污染动、植物时，污染物便转移到了我们身上。此外，露天焚烧产生的烟与颗粒物会引发呼吸道的健康问题，特别是对儿童、老年人、患有哮喘或其他呼吸系统疾病以及患有慢性心脏病或慢性肺病的人。

1.2 露天焚烧现状

虽然本文件可指导露天焚烧，但这种方法依然会对环境造成的隐患，所以我们不应该将其作为特许文件，继续实行露天焚烧，而且无论何时，只要可能都应该尽快减少并取消露天焚烧。当然，当基础设施薄弱，没有其他可供选择的处置或恢复方法时；控制疾病和虫害要求时；在发生灾难或其他紧急情况时，露天焚烧仍是处置固体废物的有效方法（Great Lakes Binational Toxics Strategy 2004）。然而，生活垃圾决不可以在室内燃烧装置（炉灶、壁炉或火炉）中焚烧（见本指南第四章 C）。

垃圾露天焚烧（包括以减容为目地的填埋场垃圾焚烧）产生的有害物质将作为持久性有机污染物的偶然来源收录于《斯德哥尔摩公约》附件 C 第三部分。最重要的是，在附件 C 的第五部分 A 节的第 f 小段还指出“……终止包括填埋场焚烧在内的露天焚烧及其它非受控的垃圾燃烧”。

《斯德哥尔摩公约》关注不完全燃烧产生的持久性有机污染物，如多氯二苯并对二英（PCDD）、多氯二苯并呋喃（PCDF）、多氯联苯（PCB）和六氯苯（HCB）等，而露天焚烧会产生名单之外多环芳烃、颗粒物、苯和一氧化碳。估且不说这些物质的化学性质，只是露天焚烧产生的烟及难闻气味就会引起人们的厌恶，甚至会危害健康。将露天焚烧改为一种对环境较友好的垃圾处理方式，是不足以消除《斯德哥尔摩公约》所列持久性有机污染物。《斯德哥尔摩公约》实行的重点应该是建立露天焚烧的替代方案，而不是仅仅试图改进一种不良的方案。而本指导的条款不应该被理解为是对露天焚烧的接受或辩护。

我们应当尽力减少露天焚烧，政府部门、私营部门与民间团体应重点寻找废物垃圾管理措施的替代方法。主管公共卫生政策与教育的政府机构应当深入参与制定废物管理政策。《巴塞尔公约》技术提供了露天焚烧的替代方案与如何实行这些方案的基本指导（Basel Convention Secretariat 1994）。

各国应当积极建立并实施健全的垃圾管理措施，其中包括减少资源使用量、资源的再利用与循环、堆肥、现代卫生填埋及使用最佳可行技术的焚烧。公约的执行工作与财务机制可以用作支持建立垃圾管理系统模型，作为露天焚烧的替代方案。另外，关于露天焚烧引发的人类健康与环境的风险，针对教育对象（如公众、废物操作者）的教育方案和材料，应当被看作是为达到持续性最小化的全部努力的一部分（加拿大污染防治中心，2006 年；环保局，2006 年）。

许多国家的法律法规禁止掩盖各种形式的露天焚烧行为（新西兰政府，2006 年），许多法规提供了处理各类废物的具体指导，包括轮胎与废油。执行这些规定取决于公众是否有机会接触可接受的废物收集与处置办法。

在指南的这一部分，许多特殊类别的露天焚烧被归为一般类别，因为去除持久性有机污染物的排放措施对于各个类别都是相似的（Lemieux, Lutes and Santoianni 2004）。尽管没有考虑意外火灾及非废物物质的焚烧，但是它们也是持久性有机污染物的重要来源。公约的缔约方呼吁采取措施，逐步减少各种生物质燃烧，包括住宅区、机动车以及商业用途的燃烧。并且他们仍在考虑限制使用烟火或其它娱乐性行为的开放燃烧形式。

1.3 科学依据及总体考虑

废弃物组成随来源不同而有差异。住宅废物可能含有较多的有机物质；工业废物可能含有较多的金属及有机化工产品。一些废物本身就可能含有持久性有机污染物，甚至如衣物、皮革这样的住宅废物中也可能含有（UNEP 2003）。本指南第三章 C(i)和(ii)描述了 POPs 的形成机理及废物中的 POPs 与材料的关系。1.3.1 小节对露天焚烧的材料选择及焚烧过程提供了指导意见；2～4 小节给出了不同类型废物的组成信息。

长期以来，废物组成也随国家的不同而存在差异。来自各个国家的准确的废物组成数据有助于建立总体的废物管理策略，以增加可用材料的再循环、再利用并减少其露天焚烧的数量。

图 1. 露天焚烧处附近的动物放牧

放牧动物可能会受到露天焚烧的负面影响并有可能摄取有害物质。图文：肯尼亚 POPs 中心。

有关非控废物燃烧产生的持久性有机物的数据比较少。大多数试验是在所谓的桶燃烧中进行，但是有关垃圾堆火灾，以及深坑和土地上进行的露天焚烧的数据是有限的或没有。

联合国环境规划署的*识别及量化二恶英与呋喃排放的标准工具包*(UNEP 2003)提供了一个二恶英和呋喃释放量的合理计算依据。许多使用工具箱完成其二恶英和呋喃清单的缔约方发现，露天废物焚烧是产生二恶英和呋喃的四大主要来源之一。

1.3.1 燃烧过程

就短期来说，对于那些现在仍没有可行的替代方法来消除露天焚烧技术的地方，最好的办法就是减少露天焚烧处理废物的量。这一指导方针符合公约及其削减目标。

改进焚烧过程的因素包括：（Gullett 2003）：

就焚烧的废弃物来说：

- 去除废弃物中不可燃组分，包括玻璃、碎金属块以及一些可燃性差的物质；
- 避免焚烧含氯量较高的废弃物，无论是无机氯（氯盐）或是有机氯（聚氯乙烯 PVC）（Lemieux et al. 2003）；[1]
- 避免焚烧如铜、铁、铬、铝等具有催化功能的金属，无论含量多少；
- 物质被烧毁前应干燥均质或混合均匀，且具有低密度（如未经压缩的废弃物）。

从燃烧过程角度：

- 提供充足的空气；
- 维持稳定燃烧或质量损失速率；
- 最大限度减少，可能的话直接消除低温焖烧。低温焖烧阶段是产生持久性有机污染物最多的过程(Lemieux et al. 2003)；
- 控制燃烧在小型、充分混合、通风良好的炉中进行，而不是通风条件差的堆放场或容器中。

图 2. 通过露天焚烧处置混合废弃物的典型模式

具有潜在爆炸性（如气溶胶罐、易燃液体的非满容器）及危险性的物质应当被分离出来，尤其是指南其他部分规定的（见本指南第五章 A(i)第 2.2 小节）应运用最佳可行技术销毁的物质。

[1] “观察记录表明无机氯源(含氯 7%的氯化钙)与有机氯源(含氯 7%的 PVC)在毒性当量上没有区别”(Lemieux et al. 2003)。

1.3.2 焚烧后处理

对焚烧后的废弃物进行处理或填埋之前，必须使废弃物的火焰完全熄灭，否则可能导致大面积无法控制的燃烧或者持续的低温焖烧。混合废物中的灰烬应该远离植被，且应被填埋而不是在陆地上随意丢弃扩散。

1.3.3 健康与安全考虑

除了上述提及的指南，我们还应该采取措施减少二恶英和呋喃的暴露途径。众所周知，人类受这类物质的影响主要是通过食物链。因此，焚烧场址应远离用于食品生产的动植物生产区。此外，更要注意选址时应尽量远离居民生活区，或是处于居住区下风向地区。

除了使居民远离露天焚烧产生的臭味、滋扰以及潜在的毒性物质外，在任何情况下，无论是在垃圾填埋场还是废弃的工场，焚烧操作人员应当被安置在废弃物焚烧的上风向且不能与废弃物接触。工作人员应当穿着具有防护功能的衣物如手套、靴子、工作裤、并且戴上烟雾面具和护目镜。

1.3.4 中间燃烧技术及实践

燃烧装置，有时被卖主称作“焚烧炉”，一般是被当作焚烧垃圾卖掉。在某些情况下，这些装置可能简单如装废弃物的桶，但是并不符合最佳可行技术对焚烧的要求。根据本指南的划分，任何形式的废弃物燃烧都属于露天焚烧，无论是开放成堆状的还是在封闭的金属桶或是火炉中，都不符合最佳可行技术对市政、医疗或危险废弃物焚烧的要求。

由于缺乏持久性有机污染物的生成数据，应用中间燃烧装置控制污染物一直受到限制。我们强烈建议这些装置提供这类数据，特别是这些制造厂生产的废物。

2. 生物质的故意燃烧

2.1 农作物残余物与收割残余物

2.1.1 物质组成

一般来说，燃烧的生物质包括：木材、草类及其它植物。地区不同，生物质也不同，一般来说生物质包括剑麻、咖啡壳、玉米秸秆、甘蔗渣以及谷糠等等。这些材料可能由活着或死亡的植物，或是被切断且已经干燥的植物部分组成。尽管燃烧物质的地理界限很好划分，但故意燃烧不包括受控良好的燃烧．

生物质在不同情况下的含水量(生长时和收获后、雨季和旱季、低湿度和高湿度等)，燃料密度（每公顷的质量和压缩度或者其它量度）和种类变化都很大。生物质本身的氯含量变化也很大，而且有可能经过氯化合物的处理（有机氯农药和化肥），以及会促使持久性有机污染物形成的金属的处理（铜，例如用于处理木材的铜铬砷酸盐），还有一

些别的抑制剂的处理（例如含硫、含氮的物质）。所有这些处理手段都可能促使生物质在未经控制的燃烧时产生持久性有机污染物，特别是二恶英和呋喃（见 1.3 的总体过程考虑）。一些关于大规模生物质燃烧的研究已经发表（Lobert et al. 1999; Nussbaumer and Hasler 1998; Gullett and Touati 2003; Gullett and Touati 2002）。

2.1.2 消除露天焚烧的障碍；清除障碍的补偿或政策

政府可能会允许规范的燃烧，主要出于以下几点考虑：从经济利益的角度，可以降低成本；从农业的角度，灰分可以作为土壤的无机肥；此外，这种焚烧还有利于白蚁、爬虫及其它害虫的控制；并且这种焚烧简单易行，还可用于娱乐行业。然而，在以上所提及的各个方面中，政府都有权终止生物质的露天焚烧，并且教育公众关于露天焚烧造成的健康风险，尤其是大规模的焚烧行为。在某些时候，例如在杀灭白蚁时，这种生物质的露天焚烧往往是对环境危害最小的方法。由此看来，成本和可行性作为处置技术或环境管理的两个重要方面难以两全。

2.1.3 避免、减少和转移废弃物的策略和政策手段

如果可能，应将机械化收割与无害处理方式相结合，以无害的方式利用作物残料，可以减少大规模烧荒的行为。例如，在家畜饲养区，作物残料可以作为储存饲料；草可以晒为干草；其它作物废物可以用作草料或者发酵，还可以就地分解堆肥；高质量的木头可以作为木材使用；庭院垃圾可以用来堆肥并作为土壤改良剂使用；一些非传统的生物质可以用作造纸原料等等。一般来说，运用这些无害方式需要市场和基本设施在经济上的可行性作保障。

将农业植物残渣用于堆肥，将会获有不错的收益，尤其对于土地贫瘠的地区。对于农业来说，东南亚联合会提出的“零焚烧”技术应该应用于适用的地区和作物上（ASEAN Secretariat 2003）。减少和消除露天焚烧带来的持久性有机污染物可能会给传统农业改革提供一个的机会。

2.1.4 使用替代方法的障碍与清除障碍的政策工具

替代方法根据情况不同而存在差异。实行替代方法的障碍主要包括缺乏教育、政府来削减露天焚烧，以及缺乏可选机械和技术使得露天焚烧成为当地农业不可分割的部分。有时，各种替代方法的高成本也是一个障碍，对于任何变革，若要确实奏效，经济手段是必需的。这一领域的实际工程和研究也许有助于理解这些替代技术的可行性。

2.1.5 燃烧技术、特点及改进措施

在政府允许进行露天焚烧生物质的地方，应该使用指南中经改进的技术工艺。由天气状况制定的缜密燃烧计划将会使得污染物排放得到极大的控制，也会使下风向空气中污染物浓度降低。

在考虑到当地的需求和管理水平的前提下，应该尽量减少化学物质在农林业中的使用。在可以使用机械收割并可以对作物残渣加以利用的情况下，可以减少附带焚烧；当然，由于地域特性，土地管理方案中也会包含一些小规模的、有计划的燃烧，用以减少毁坏性更大且会排放持久性有机污染物的火灾。考虑到可能无法有效控制规范的燃烧，因此需要设置合理的二级辅助措施，包括灭火流程（培训、装备、计划）、基础设施（入口、通道）和管理计划。

3. 混合废弃物的露天焚烧

3.1 生活垃圾、填埋/堆放场火灾、工业非危险废弃物

3.1.1 物质组成

生活垃圾以及填埋场和堆放场垃圾的组成定性地看很相似。只有那些经过特殊工艺（例如回收、净化、堆肥及其它分离方式）处理的，从中去除了部分物质的生活垃圾和堆放垃圾之间才有区别。工业非危险废弃物一般由商业机构，例如商场、饭馆和轻制造业等产生。根据其具体的商业来源，这些废弃物会和前面提到的两种有所不同，但是也可能含有很多与生活垃圾类似的物质。

废物的露天焚烧已经成为了一个研究热点（Lemieux et al. 2003），但是关于垃圾场火灾和持久性有机污染物的数据似乎不多（Lemieux, Lutes and Santoianni 2004）。研究表明，不同国家尤其是发达国家和发展中国家的废弃物组成相差很大。在发展中国家，废弃物中的 50%都是如厨余垃圾的易腐烂垃圾。在发达国家，废弃物中更多的是方便包装袋和电子垃圾，除非这类废物被其它的处理处置系统先行去除了。当然，在不考虑发达程度的情况下，城市和农村，不同地区间废弃物的组成也有显著性差异。一般来说，生活垃圾和填埋场垃圾主要含有：纸张、塑料、纸张、诸如食物的有机垃圾以及玻璃、金属、木头、皮革及各种其它物质。如果控制不当，一些危险物，如洗涤剂、油漆、溶剂等将会进入无害填埋场或堆放场。

此外，消极的管理方法将改变填埋场和堆放场的组成和性能。一个现代的有独立分区的填埋场，每天都会在新埋的垃圾表层覆盖泥土，这样既降低了废物的含水量又降低了废物自燃的可能性。相比之下，传统堆放场则几乎没有分区，更易发生自燃事故。

由于有机物的厌氧降解，所有的垃圾处理场都会产生一些可燃气体（例如：甲烷）。如果不对这些气体加以控制，这些气体很容易形成一些高效燃料，或者自燃或者被人非法用于其它燃烧。同时，这些气体还是“温室气体”。考虑到安全因素并作为潜在能量回收之用，已设计出甲烷收集系统并应用于现代垃圾填埋场。

3.1.2 消除露天焚烧的障碍：清除障碍的补偿或政策

3.1.2.1 生活垃圾

生活垃圾焚烧，一般是在综合考虑成本、便利、以及当地习俗与社会接受能力后，人们认为有吸引力才会采用露天焚烧的方式。在那些远离都市，政府部门鞭长莫及的地区，人们会采取一些临时的方式处理垃圾。如果没有合适的处理系统，那么即使政府禁止，垃圾也会以一些临时的方式处理。

为了消除露天焚烧，必须找到合适的替代技术并使公众认识到这些替代技术的可行性，同时也要使他们认识到露天焚烧的危害。

图 3. 集中分类废物的循环再利用

分散或者集中的垃圾收集、回收或其它处理方式必须满足方便有效且较经济的要求。垃圾填埋场的建设与运行必需符合现代标准（Hickman and Eldredge 2004）。政府应当承担起建造废物处理系统等公共基础设施的责任。若需使用燃烧手段，应用焚烧的最佳可行技术且进行能量回收无疑是最好的选择。

政府部门必须承担建立废物回收利用与处理系统，并将其作为一项公共设施或服务的责任。国家和市政当局必须有决心消除垃圾露天焚烧并且制定执行相关法规。此外，在设立现代废物填埋场的地区，废物管理条例应包含建立新填埋场的条款，以维持处理能力。

设置废物管理系统也许并不意味着结束露天焚烧。垃圾被收集堆放于填埋场或堆放场中，并很容易发生自燃。因此必须对此制定相关的政策和措施，并且发展、应用这些政策和措施。收集填埋区沼气，按照条例要求的施工方法建设填埋场，并永久关闭一些废弃的堆放场都可以起到减少自燃和焚烧的作用。

3.1.2.2 意外人为燃烧

堆放场的意外人为燃烧可以通过禁止、颁发许可证以及限制接近填埋场和堆放场的方式来减少。很多情况下，明火是由在这一区域生活和工作的拾荒者引起的。这些明火，无论有意或是无意的，都可能点燃堆放的废弃物和填埋区沼气。因此相关负责单位应该制定规章制度，管理拾荒者的行为，给工人们提供一个安全的工作条件并限制其接近或者在填埋场居住。

3.1.2.3 故意人为燃烧

故意人为燃烧，主要指堆放场的焚烧减容，必须被负责部门禁止。为了避免垃圾填埋场焚烧减容，合理设计填埋场大小、空间安排、场址和管理方式以及废弃物减量消除计划则是十分必要的。

废弃物管理是一个系统工程。将废弃物进行集中处理相比单独处理来说，直接经济成本将会升高，但是一般来说，环境成本和对环境的负面影响将会降低。

3.1.3 避免、减少和转移废弃物的策略和政策工具

3.1.3.1 源减量

通过仔细研究当地的废物组成，可以制定具体的计划以达到废物减容的目的。例如，某些情况下，成批购买商品可以减少单独购买产生的包装袋。这些和其它类似的策略会受到人口密度的影响。

3.1.3.2 堆肥

在生活垃圾中可生物降解比例高且人口密度允许的地方，市政当局应该推行高效低廉的堆肥技术。实行这种处理方式时，除了看到它可以将有机废物转化为动物饲料或其它类似产物的优点外，也必须关注它可能传播疾病的缺点。因此，推广教育中要包含寄生虫、疾病和带菌体的控制问题。其次，一些有机废物中可能含有持久性有机污染物或在堆肥条件下可转化成持久性有机污染物的物质，对这些废物要进行单独的处理，以实现高效且低 POPs 含量的堆肥（EPA 2005）。某些时候，可以通过添加一定的生物降解物质来提高堆肥的效率。

3.1.3.3 再利用

如果废弃装置的部分或整体都可以被回收、清洗、修复或作为再造的材料，那么所需处理的负荷就会减少。很多情况下，再利用这些装置相比购买新装置，无论在投入劳力还是在价值创造上都要经济许多。

3.1.3.4 回收

大多数废弃物中都含有价值、可再生的组分。金属、玻璃、干净的纸张、瓦楞纸板、布料、塑料以及木头都是可回收资源。根据具体情况，采用集中收集和循环利用的模式将是十分划算的。其它一些情况下，在垃圾处理场设立一个安全的中转区（专用的垃圾筛选区）并鼓励发展废物回收市场，推动拾荒人员回收有用的废弃物。这项措施可以有效地创造就业机会，同时极大地支持了保护资源和消除贫穷等政策。

3.1.3.5 焚化

某些时候，附带能量回收的最佳可行焚烧技术会与露天焚烧技术共存。一般会选择最佳可行焚烧技术而不是露天焚烧，当然最佳可行焚烧技术也不是唯一的选择。相关部门必须注意了解当地对于消除露天焚烧的一些具体障碍，包括源减量、再利用、循环再生和最佳可行焚烧技术在内的减小环境负荷的垃圾处理方式。收集途径和成本可能成为一个障碍；然而，附带能量回收的最佳可行焚烧技术可以降低成本并提高能源利用率。

3.1.3.6 现代填埋

现代填埋与散乱堆放的区别主要是现代填埋场建造了填埋气和渗滤液收集装置，为实现再利用和回收提供了机会，优于露天焚烧。如上所述，政府部门必须接受这样一个事实：如果要消除露天焚烧，就必须提供教育，以宣传有优势的废物处置方法。

现代填埋技术与堆放有许多不同。作为工程设施，现代填埋场更安全、卫生，也较不易发生人为燃烧。同时这些填埋场也需要积极管理和安全措施以杜绝未经授权的人（如拾荒者）进入，因此现代填埋技术与露天焚烧与低技术倾倒相比，运营成本更高。

禁止工业危险废弃物和传染性废弃物与普通废弃物一同处理的政策，将有助于提高城市废弃物处理系统的安全性。政府应当通过实施法规禁止露天焚烧来鼓励使用上面提及的替代方法，例如：要求堆肥、循环利用与回收、对排污大户征税、或者建立一套简易、低廉的资源管理系统。

3.1.4 使用替代方法的障碍与清除障碍的政策工具

废物减量策略与露天焚烧的替代方法策略上大体相同。

3.1.5 燃烧技术和属性及改进方法

在一些地区，有些技术可以替代露天焚烧的技术；或者无法及时执行替代方法。那么政府部门不妨通过对公民开展教育来减少露天焚烧的危害。指南已概述这些改进的方法。

3.2 建筑垃圾、拆建废料及灾后废墟

3.2.1 物质组成

3.2.1.1 建筑垃圾

建筑垃圾主要由一些常见的建材及搬运建材的包装物（货板、麻袋等）。建材随尺寸、形状和地理位置不同而有所差别。发达国家和发展中国家，不同区域间的各种用途的建筑物，例如，商业用料、办公用料或住宅用料都会有明显的不同。一般的可燃建筑材料包括木材、纸张及其它一些纤维质的物品、沥青、油漆以及各种塑料。金属污染物一般属于不可燃污染物。

3.2.1.2 拆建废料

拆建废料，特别是灾后废墟，包含居住者的废弃物。这些废物也随着建筑物功能、地理位置和经济发展水平的不同而大不相同。部分工业操作中的燃烧残余物也应该被定义为灾后废墟或危险废弃物。

对于居民区，拆建废料与生活垃圾类似，并且在发展中国家，这些废弃物的量要更大。在发达国家，纺织品（布）、泡沫塑料（家具）硬塑料（器具）和纤维（地毯）这类废弃物所占比例会更大。

对于商用建筑，此类废弃物的组分将能代表楼内所进行的商业活动，且含有与居民区废物一样的家具和纤维废弃物，此外还有电子垃圾和大量纸张垃圾（办公用途）或者积压待销的产品。

3.2.2 消除露天焚烧的障碍；清除障碍的补偿或政策

对建筑垃圾或拆建废料的故意焚烧是一种价格低廉且方便的就地处理方法。采取该方法应考虑卫生要求、去除成本、就地掩埋的不便、或者无可行的替代方法。尽管作为处理方式来说这是一个下策，并且应该绝对避免，但是当环境到了危害公众健康的状况，则只能采取故意焚烧的手段了。若无替代方法，为了避免填埋场超负荷使用而采用故意焚烧方法，可及时清除地震后废墟（Nakao et al. 1997）。无论是所说的直接成本、发展成本还是使用其他处理方法的成本，这个问题名义上还是成本。

3.2.3 避免、减少与转移废弃物的策略和政策工具

回收未被污染的建筑废物并与有用的材料一起应用到其它建设工程，碎料可以作为遮盖物或循环利用。对于拆建来说，当只是拆解时，可以生产许多适合转售和再利用的装置。那些不可再利用或再加工的材料可以像建筑废物那样被分离、处理。

尽管从理论上说，对于灾后废墟的处理可以采取与拆建废料处理相同的策略，然而处理的规模远不相同。在灾难发生以后，唯一的选择就是直接将废墟转移至填埋场，允

许拾荒者如往常一样分捡废物或进行回收。紧急情况下，没有拾荒者或是焚烧设施的填埋场采用最佳可行技术是最好的选择，这取决于当地确切的条件。

政府可以禁止，并且一些政府已经禁止使用露天焚烧来处理拆建废料。在废弃物管理设施相对薄弱的地区，那些适用于生活垃圾回收的方法同样适用于拆建废料的处理。

3.2.4 使用替代方法的障碍与清除障碍的政策工具

如前所述，对于拆建废料的处理，可取代露天焚烧的方法有收集、分离、拆解、转售、再利用和循环。这些方法在经济上是可行的，或者通过更改一些关于处理这类材料的法律法规后实现经济上的可行性。这些修改主要指对于露天焚烧的禁令、消除税收和其他拆建废料填埋的财政障碍、或促进回收再利用的经济工具。在很多情况下，转售建筑设备在经济上都是可行的，这点在发展中国家尤为常见。

此外，在工程项目的合同中可以明确规定由承包人负责处理建筑垃圾。可行的处置方法也可以通过合约来明确。

3.2.5 燃烧技术、燃烧性质及改进方法

针对这些废物，指南的其它部分同样已经有详细的论述。露天焚烧只能是最不得已的手段并且应该在焚烧前尽量去除其中不易燃烧或完全不可燃烧的物质。

4. 特殊材料与混合物质的露天焚烧

4.1 农用塑料

4.1.1 物质组成

尽管乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）材质的薄膜也有使用，但其成本高，因而农用薄膜一般是聚乙烯材质。PVC 材料以前也曾使用过，但现在已不常见。农用薄膜一般用于寒冷季节覆盖田地以保温，以及捆包，饲料、肥料和农用化学品的包装袋或者温室覆膜。现在有些生产商可以提供具有降解能力的农用塑料，但这种需求并不普遍。

杀虫剂或其它农用化学品的硬质塑料容器是农用塑料的另一个用途。包装袋用的塑料通常是低密度的多层或单层聚乙烯材料；瓶、桶等容器一般采用高密度的聚乙烯，且容器内表面经过处理以减少容器与所盛物质发生反应。一项实验表明，焚烧含有残留农药的袋子后，只能检出极低水平的 PCDD/PCDF，而且没有出现 PCDD/PCDF 的空气排放和土壤残留（Oberacker et al. 1992）。随后出版的关于清洗容器和冲洗废液处理的过程规范将大大降低 PCDD/PCDF 物质产生的可能性。

4.1.2 消除露天焚烧的障碍；清除障碍的补偿或政策

那些远离废弃物收集系统的农用塑料一般就被直接丢弃了，这样是成本最低廉也是最便捷的方法。通过设立垃圾收集站可以减少对这些物质的焚烧，尤其是当同一地区的

农民使用同类材料时，这一效果更加明显。政府部门也可以通过制定教育方案和制定相关法律来禁止焚烧，扶持回收再生并且发展经济手段以支持这种倡议。

4.1.3 避免、减少和转移废弃物的策略和政策工具

在一些国家，农用薄膜被广泛的回收利用。如果这些塑料可以被明确地分类收集，那么这种循环利用将更加显著。在那些无法循环利用的地区，包括填埋在内的其它处理手段就被应用于处理农用薄膜上。使用添加剂，如紫外线抑制剂可以延长温室薄膜的使用寿命，减少处置量。没有特别的规划，这一地区所有的包装袋和化肥袋都将同其它塑料袋一样被丢弃。在一些地区，薄膜被回收用以加工木塑复合材料或者生产用于最佳可行燃烧技术焚烧炉的垃圾衍生燃料。对于塑料瓶，世界卫生组织建议采用清洗三次后，破碎掩埋的处理方法（Rosendaal 1997, ch. 10）。

4.1.4 使用替代方法的障碍与清除障碍的政策工具

废物减量策略与可替代露天焚烧的策略大致相同。

4.1.5 燃烧技术和属性及改进方法

农用薄膜，尽管是可燃的，但由于受其形成过程影响，更趋向于熔化和皱缩。燃烧的效果一般取决于物质的粉碎程度，通过增加比表面积或相应地减慢进料速度可以提高燃烧效率。高温、充足的空气都是良好的燃烧条件，但是如果只是焚烧薄膜一种物质，那么焚烧的规模可能是该技术的一个挑战。

即使是由可燃材料制成且是干燥的，由于表面积质量比的原因，瓶子还是不适合进行燃烧处理。在其燃烧过程中，可能需要添加替代燃料，并且这种燃料应该符合指南提出的要求。

4.2 轮胎

4.2.1 物质组成

轮胎由苯乙烯和丁二烯的共聚物或天然橡胶、聚酰胺、金属丝、碳黑和大量其它有机无机添加剂混合制成。轮胎含氯量很低，但由于轮胎经过硫化处理，因此与中硫煤相似，含硫量很高。硫可以抑制燃烧过程中 POPs 物质的形成，燃烧时产生的含氯 POPs 物质的概率要低于混合物焚烧。但是，如果焚烧规模过大且燃烧条件不好，轮胎的露天焚烧将成为 PCDD/PCDF 的生产源头，并且将产生大量其它的有害污染物，包括 SO_2 与多环芳烃。

4.2.2 消除露天焚烧的障碍；清除障碍的补偿或政策

自然（闪电）或人为原因可能会引燃轮胎。废轮胎堆有许多有害物，其中包括携带病菌的害虫的滋生。另外，废轮胎也占用了很大的空间，人为焚烧轮胎行为可以减缓这些问题。

4.2.3 避免、减少和转移废弃物的策略和政策工具

废轮胎在很多情况下都可以被翻新和再利用。在过去的三十年间，现代科技已经将轮胎的平均寿命延长到原来的十倍左右。这样长寿命的轮胎，也就降低了对轮胎的处置要求。此外，它们还可以被整个或者部分回收作它用。整个的，最好是切碎的轮胎可以进行填埋处理。但是，整个轮胎和那些未压碎的塑料瓶一样，会浮到堆放物的表面。堆放场表层的轮胎很可能会引起视觉不适与害虫滋生，同时存在自燃的潜在危险。

4.2.4 使用替代方法的障碍与清除障碍的政策工具

废旧轮胎可以被整个回收或粉碎成粉末。处理过的轮胎可作为橡胶改良沥青，用作道路表面材料。破碎的轮胎也可被压缩用作建筑材料。碎轮胎常被用作运动场的减震垫料。另外，旧轮胎也可经处理制成如隔离栏、帆、土壤侵蚀控制剂、凉鞋、防撞门器和垃圾桶等服务设施。需要注意的是，作为合成材料，热固性材料回收再生的橡胶受到一定的处理限制。在地表利用整个轮胎时，必须注意减少它们收集水的可能，以免滋生病虫害。

如果碎轮胎和整轮胎被送到水泥窑焚烧，那么燃烧必须在适宜的条件下进行，且要遵循本指南第五章 B 所描述的最佳可行技术。因此，水泥窑应满足 PCDD/PCDF 空气排放等级并与最佳可行技术标准一致（< 0.1 ng I-TEQ/Nm^3）。水泥窑粉尘和熟料排放附件 C 中所列化学品已有报导，而目前还在进行更深入的调查。

4.2.5 燃烧技术、燃烧属性和改进方案

露天焚烧轮胎导致了附件 C 中所列化学品的生成及排放。对于大规模堆放场，事实上没有可以改进轮胎露天焚烧的办法；另外，消除大规模的轮胎焚烧几乎是不可能的事情，这种情况可能还将持续几年。

4.3 漏油与油气释放

4.3.1 物质组成

原油、天然气与伴生天然气都含有大量的碳和氢以及少量的氧、硫、氯等元素。作为天然物或回收产物，它们可能都含有盐或盐水。陆上漏油燃烧应关注地面含盐或其他含氯物质，而海水漏油燃烧也与之类似，或在盐碱水体旁的油井受水污染后的原油燃烧。由于输油管线破裂而溢出的油的燃烧可以缓和冻河的潜在污染（Kruglov, Amirova and Loshkina 1996）。

在某种情况下，露天焚烧输油管道的漏油可能是相当大排放源。对于意外原油泄漏，生物修复方法在某些情况下可能是最有效的。

4.3.2 消除露天焚烧的障碍：清除障碍的补偿或政策

成本、便捷和安全度、以及缺少可行的回收或处理方法都是消除焚烧的障碍。

4.3.3 避免、减少和转移废弃物的策略和政策工具

通过燃烧的办法去除石油生产过程中伴生的天然气是很常见的。在某种程度上，这是一种浪费的做法而不是发生事故后的再回收方法，更好地处理伴生天然气或回收销售可以改进现有效能。

参考资料

ASEAN Secretariat. 2003. *Guidelines for the Implementation of the ASEAN Policy on Zero Burning*. www.dec.org/pdf_docs/PNACU609.pdf.

Basel Convention Secretariat. 1994. *Technical Guidelines on Wastes Collected from Households*. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

Canadian Centre for Pollution Prevention. 2006. *Great Lakes Trash and Open Burning Website*. www.c2p2online.com/main.php3?section=137&doc_id=289.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2005. *The Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States: The Year 2000 Update*. EPA/600/P-03/002A, Chapter 9. National Center for Environmental Assessment, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2006. *Backyard Burning.* www.epa.gov/msw/backyard/.

Government of New Zealand. 2006. *National Environmental Standards for Air Quality*. www.mfe.govt.nz/laws/standards/air-quality-standards.html.

Great Lakes Binational Toxics Strategy. 2004. *Strategy/Implementation Plan for Reducing the Prevalence of Household Garbage Burning (Barrel Burning) in Rural Areas of the Great Lakes*. Great Lakes Binational Toxics Strategy, Dioxins/Furans Workgroup, Burn Barrel Subgroup.

Gullett B.K. 2003. *PCDD/F from Uncontrolled Combustion*. First Session, Expert Group on Best Available Techniques and Best Environmental Practices.

Gullett B.K. and Touati A. 2002. “PCDD/F Emissions from Agricultural Field Burning.” *Organohalogen Compd.* 56:135–138.

Gullett B.K. and Touati A. 2003. “PCDD/F Emissions from Forest Fire Simulations.” *Atmospheric Environment* 37:803–813.

Hickman H.L. and Eldredge R.W. 2004. *A Brief History of Solid Waste Management in the US During the Last 50 Years.* www.forester.net/msw_0001_history.html.

Kruglov E.A., Amirova Z.K. and Loshkina E.A. 1996. “PCDDs and PCDFs in Snow Coat of an Industrial City as a Result of Oil Incineration at Accident Place.” *Organohalogen Compd.* 28:228–231.

Lemieux P.M., Gullett B.K., Lutes C.C., Winterrowd C.K. and Winters D. 2003. “Variables Affecting Emissions of PCDD/F from Uncontrolled Combustion of Household Waste in Barrels.” *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 53:523–531.

Lemieux P.M., Lutes C.C. and Santoianni D. 2004. “Emissions of Organic Air Toxics from Open Burning: A Comprehensive Review.” *Progress in Energy and Combustion Sci.* 30:1–32.

Lobert J., Keene W., Logan J. and Yevich R. 1999. “Global Chlorine Emissions from Biomass Burning: Reactive Chlorine Emissions Inventory.” *J. Geophys. Res.* 104:8373–8389.

Nakao T., Aozasa O., Ohta S. and Miyata H. 1997. “Formation of Dioxin Analogues by Open Air Incineration of Waste Wood and Fire of Buildings and Houses Concerning to Hanshin Great Earthquake in Japan.” *Organohalogen Compd.* 31:304–309.

Nussbaumer T. and Hasler P. 1998. *Emissions of PCDD/F from Biomass Combustion*. Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition.

Oberacker D.A., Lin P.C., Shaul G.M., Ferguson D.T., Engleman V.S., Jackson T.W., Chapman J.S., Evans J.D. and Martrano R.J. 1992. “Characterization of Emissions from Open Burning of Pesticide Bags.” In: *ACS Symposium Series 510: Pesticide Waste Management*.

Rosendaal J.A. 1997. *Vector Control Methods for Use by Individuals and Communities*. World Health Organization, Geneva.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

第六章

来源类别导则/指南：

附件 C 第 3 部分来源类别

第三部分种类来源(b)：

在附件 C 第二部分中未提及的冶金工业中的其他热处理过程

目　录

(i) 再生铅的生产 1

3．推荐的过程 5

4　一级和二级措施 5

4.1.1 原料的预分类 5

4.2 二级措施 6

4.2.1 烟气的收集 6

4.2.3 复燃室和淬火 7

4.2.4 活性炭的吸附 7

5．新兴研究 8

6．方法的总结 8

1.1 Bayer(精炼矾土)过程：将矾土转化为氧化铝 14

1.2 The Hall-Héroult process: 通过电解氧化铝生产铝 15

来源：Aluminium Association of Canada。 15

2 《斯德哥尔摩公约》附件C所列的化学物质的来源 17

2.1 PCDD/PCDF的排放 17

2.2 向陆地上排放 18

2.3 研究成果 18

2.4 关于原铝厂排放污染物的一般信息 19

4.1 一级措施 22

Source: William Lemmon and Associates Ltd 2004. 49

3．2 替代方法 58

4．1．1 原料的质量.....59

4．1．2 电弧炉操作.....59

4．1．3 废气收集处理系统的设计.....59

4．1．4 连续的参数检测系统.....60

4．2．1 废气粉尘收集.....60

4．2．2 袋式除尘器（也称作袋式过滤器）.....60

4．2．3 带有快速水冷装备的外置二次燃烧系统.....60

4．2．4 吸附剂的注入.....61

4．3 对于固体和废水处理的一级和二级措施.....61

1 过程简介.....70

2．1 向空气中排放.....73

2．1．2 PCDD/PCDF的排放.....73

2．2 向其它介质中的排放.....74

3 初级贱金属冶炼的替代工艺.....75

4．2．1 高效废气清理及转化SO_2为硫酸的技术：SO_2.....77

4．2．2 废气和废气收集.....78

4．2．3 高效的尘土去除系统.....79

表格清单：

表1：对于新建再生铅熔炼厂的措施

表2. 对于再生铅厂的一级和二级措施

表3　原铝生产过程中的污水，流出物和副产物和固体废弃物

表 1. 新型原铝生产厂的操作方法

表 2. 原铝生产厂初步和二级处理方法

表6显示了不同的炼镁工艺

表7 PCDD/PCDF按照来源排放的分类; Hydro Magnesium Canada

表8：不同炼镁工艺所排放的PCDD/PCDF的量

表9 炼镁工业中关于PCDD/PCDF的排放因数

表10 炼镁工业中关于六氯苯(HCB)的排放因数

表11关于镁厂的一级措施的简要介绍

表12关于镁厂的二级措施的简单描述

表13 对于新型电弧炼钢工艺的措施

表14 关于新建的或者现有的电弧炉的措施

表15 新型初级贱金属冶炼工艺的处理措施

表16 初级贱金属冶炼过程中的一级过程和二级过程

插图清单：

图 1：再生铅的熔炼

图 2 ：金属铝生产的简单流程图

图 3：生产铝的电解法的一般示意图

图 4 以氧化镁为原料的金属铝冶炼工艺流程

图 5 工艺流程图：Timminco 镁厂

图 6 简要的流程图：镁生产厂

图 7 展示了电弧炉污染物排放控制系统

图 8 关于初级贱金属冶炼的一般流程图

VI. B. 附件 C 第二部分未提及的冶金工业中的其他热处理过程

(i) 再生铅的生产

概述：

再生铅的熔炼包括铅和铅合金的生产，主要来自汽车废旧电池，还有其他用过的铅源（管道、焊料、浮渣、铅盖）。生产过程包括废料的预处理、熔化和提炼。不完全燃烧，进料中含高浓度油、塑料和其他有机材料，和温度介于 250～500°C 都可能产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学品。

最佳可行技术包括使用无塑胶和无油进料、高于 850°C 的炉温、有效的气体收集、后燃室和淬火、活性炭吸附、纤维除尘过滤器。

使用再生铅熔炉的最佳可行技术后，PCDD/PCDF 排放的成效水平为< 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（在可控制氧气浓度下）。

1．工艺介绍

以下工艺概述来自美国环保局（EPA 1986）。图 1 总结了整个工艺流程。

“再生铅熔炉用含铅废料生产铅和铅合金。60%以上的再生铅来自报废汽车电池。用于再生铅熔炼的其他原料包括车轮平衡块、管道、焊料、浮渣和和铅盖。

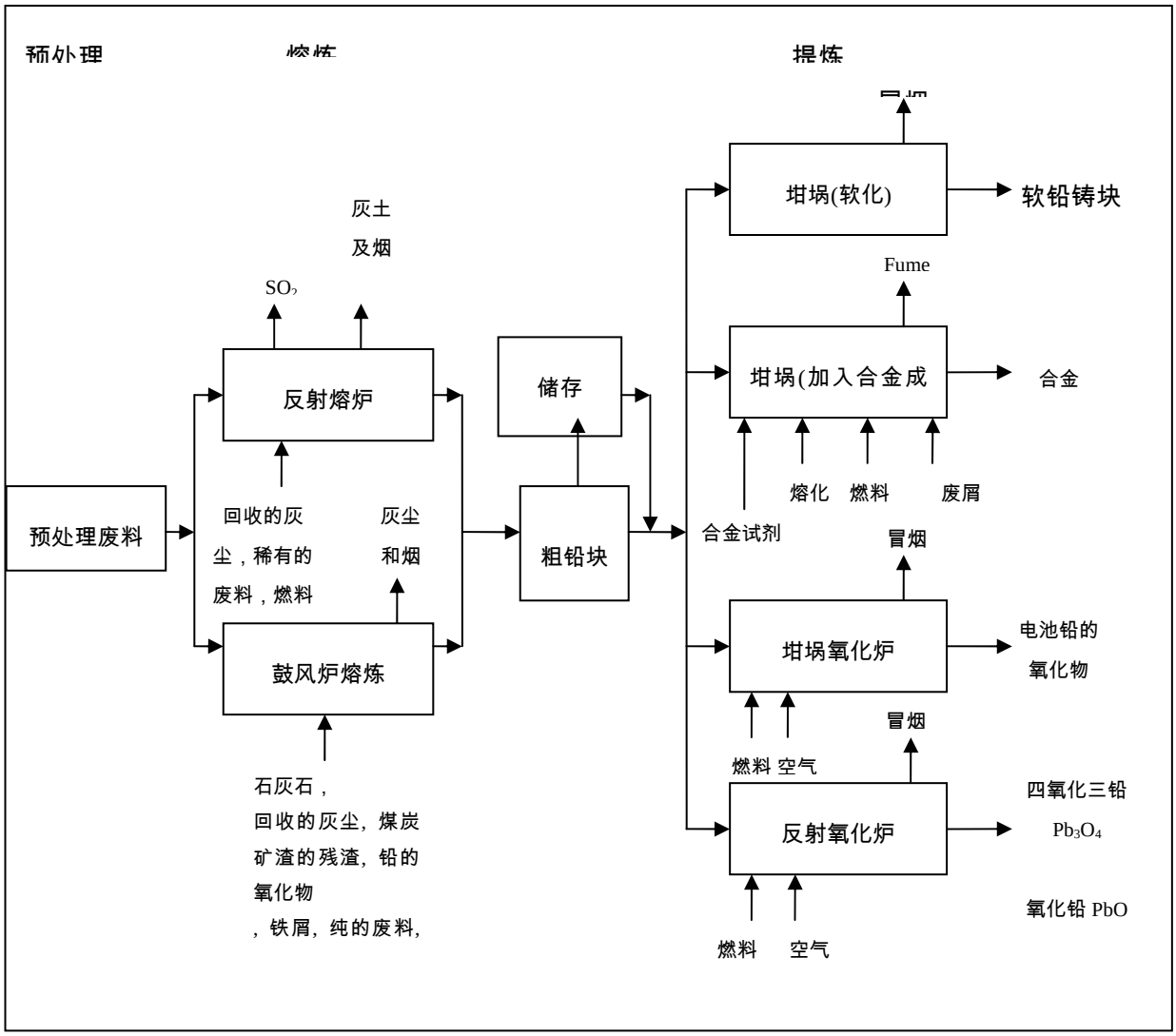
再生铅熔炼包括 3 项主要操作：废料的预处理、熔炼、提炼。废料预处理是从含铅的废料和残渣中去除金属与非金属污染物。用于废料的预处理过程包括电池破裂、压碎、熔化。电池破裂包括电池排液和破碎，接着将铅从非金属材料中手动分离。分离后的铅废料随后在燃气或燃油反射炉或者旋转炉中熔化，将铅和其他具有更高熔点的金属分离。旋转炉通常用

于处理低铅含量的废料和残渣，而反射炉用于处理高铅含量的废料。而部分纯化的铅定期从炉子中放出，随后在熔化炉或坩埚炉中进行深度加工。

熔炼过程产铅是从金属和非金属污染物中熔化和分离铅，并完成氧化物向单质铅的还原过程。熔炼过程在鼓风、反射和旋转炉中进行。在鼓风炉预处理的金属废料时，回收的炉渣、废铁屑、焦炭、回收的浮渣、烟尘、石灰石被用来作为炉子的进料。这个过程熔化铅所需热量由煤炭和鼓入熔炉中的空气反应得到。一部分焦炭燃烧产生热量熔化进料，而另一部分则还原氧化物生成单质铅。随着含铅进料的熔化，石灰石和铁漂浮到熔融盐浴的顶部并形成流体阻碍了铅产品的氧化。熔化的铅以基本稳定的速度从熔炉中流入一个保温坩埚中。

提炼和浇铸来自熔炉的粗铅包括以下几个步骤：软化、加入合金成分、氧化，其中氧化是由纯度和所需合金类型决定的。这些操作可以在反射炉中完成，但是釜式熔炉是使用最多的。合金炉仅用于熔化和混合铅与合金材料的铸块。锑、锡、砷、铜、镍是最常见的合金材料。氧化炉（釜式或反射式）用于氧化铅并在燃烧产生的空气流中夹带铅氧化物，再通过后续的高效除尘室进行回收。”

图 1. 再生铅的熔炼



2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 中的化学品的来源

斯德哥尔摩公约中附件 C 所列化学物质是由未燃烧的燃料和有机化合物与含氯化合物在 250～450°C 的温度区间反应产生的。

2.1 再生铅熔炉排放的一般信息

再生铅熔炉排放的气体可以通过烟囱排放或短暂排放，这取决于设备的年龄或技术。主要污染物是二氧化硫（SO_2）、其它含硫化合物和酸雾、氮氧化物（NO_x）、金属（尤其是

铅）和它们的化合物、粉尘和痕量的 PCDD/PCDF。二氧化硫在产酸工厂中可被收集加工成硫酸。短暂排放的二氧化硫可通过萃取和熔炉密闭来加以控制。NO_x 的减量可以通过使用低 NO_x 含量或氧燃料的燃料炉来完成。颗粒物通过高效的除尘方法收集，例如，袋式过滤器和送回原流程中（European Commission 2001, p. 359–368）

2.2 向大气中排放的 PCDD/PCDF

PCDD/PCDF 由金属冶炼的不完全燃烧产物通过反应产生，未燃烧的有机污染物和含氯化合物在冷却过程的 250～450°C 温度范围内发生从头合成。

关于该过程的描述见 European Commission 2001, p, 133：

“PCDD/PCDF 或它们的前体物可能在某些原料中就存在，并且在燃烧炉和烟气消除系统中存在从头合成的可能性。PCDD/PCDF 易被固体物质吸附，并且可被环境介质中的粉尘、洗涤固体和滤过的粉尘所收集。

废料上的油和其它有机材料的存在或者其它碳源（部分用作燃料和还原剂，如焦炭），可以产生细微的碳颗粒，这些碳粒与无机氯或者有机氯在 250～500°C 反应，生成 PCDD/PCDF。这个过程被称为从头合成，而且可以发生金属催化，如铜或铁。

尽管 PCDD/PCDF 在有氧环境下、大于 850°C 时可以被分解，但是气体通过“再形成窗口”冷却时，从头合成仍可能发生。这个窗口出现在消除系统和熔炉更冷的部分（如进料区）。谨慎设计冷却系统以尽量减少在该窗口的停留时间，从而防止从头合成。”

2.3 向其它介质中的排放

湿式洗涤的使用可以导致流出的液体和固体残渣可能含有附件 C 中所列的化学物质。捕获干燥微粒也会含有附件 C 中所列化学品。所有的都要适当地进行处理处置。

3．推荐的过程

进料变化和产品质量要求影响着工艺设计和构造。这些工艺应结合良好的过程控制、气体收集和消除系统来使用。可认为是最佳可行技术的工艺包括鼓风炉（与好的过程控制相结合）、ISA 冶炼炉/Ausmelt 炉、上端鼓风的旋转炉、电炉和旋转炉（European Commission 2001, p. 379）。

浸没式电弧炉是一个混合铜和铅的密封单元。如果气体提取系统具有完善的设计和尺寸，该炉工艺将比其它工艺更为洁净（European Commission 2001, p. 395）。

“微细材料由鼓风炉的鼓风口注入已被成功应用，这样可减少粉尘物质的处理，需提供将微细材料返回到烧结工厂的能量”（European Commission 2001, p. 404）。在装料时，该技术极大地降低了粉尘排放量，使得 PCDD/PCDF 因吸附在颗粒物上而排放减少。

对于再生铅熔炼生产的替代工艺，没有信息可提供。

4. 一级和二级措施

PCDD/PCDF 减排与消除的一级和二级措施讨论如下：

4.1 一级和二级措施

一级措施被认为是减少或者消除持久性有机污染物排放的污染防治技术。可能的措施包括：

4.1.1 原料的预分类

废料应当进行分类和预处理，以便去除有机化合物和塑料，从而减少通过不完全燃烧和从头合成产生的 PCDD/PCDF。应避免进料采用整块或不完全分离的电池。原料储存、处理和预处理技术将由原料大小、分布、污染物和金属含量来决定。

铣削和磨削与风力或密度分离技术结合，可以用来去除塑料。热去膜和热去油工艺可以实现除油。而在热去膜和去油工艺后，应通过后续燃烧破坏废气中的任何有机物质（European Commission 2001, p. 232）。

4.1.2 有效的过程控制

过程控制系统可用于维持过程稳定，并在最小化 PCDD/PCDF 产量的参数条件下操作，例如：维持炉温大于 850°C 以破坏 PCDD/PCDF。理想状态下，应连续监测 PCDD/PCDF，以确定排放的减少。PCDD/PCDF 已被证实在某些部门出现连续排放（如废物焚烧），但相关研究仍在继续。当缺乏对 PCDD/PCDF 的连续监测时，其它变量应当被连续监测和维持，如温度、停留时间、气体组成和废气收集装置，以便建立最适宜的操作条件用于 PCDD/PCDF 的减量。由于装置可能存在差异，因而所监测的变量需要符合现场状况。

“需要特别关注的是对熔炉和坩埚（用于熔化金属）温度的测量和控制，这样可预防或最小化烟气的产生”（European Commission 2001, p. 390）。

4.2 二级措施

二级措施是容纳和预防排放的污染物控制技术。这些方法不能防止污染物的形成。

4.2.1 烟气的收集

烟气和废气的收集应在熔炼的所有阶段都进行，以控制PCDD/PCDF的排放。

“所用的烟气收集系统可利用熔炉的密封系统并被设计用于维护熔炉适宜的低压，从而避免泄漏和短暂排放。熔炉的密封系统或排风罩可以被使用。例如：从排风罩、鼓风口、或喷头和从进料系统牢固的旋转阀加入物质。一个有效的烟气收集系统能够从源头提取烟气，并且收集任何烟气都消耗较少的能量。实际应用中，用于废气和烟气处理系统的最佳可行技术

在袋式过滤器前采用冷却和热回收，但作为硫酸生产的一部分时除外”（European Commission 2001, p. 397）。

4.2.2 高效除尘

熔化过程形成的粉尘和金属混合物应被除去。这些颗粒物具有高比表面积，使得PCDD/PCDF易被吸附。这些粉尘的去除有助于减少PCDD/PCDF的排放。所考虑的技术有袋式过滤器、湿/干式洗涤器、陶瓷过滤器。被收集的颗粒应当在炉子中重新循环。

使用高性能材料的袋式过滤器是最有效的选择。该方法的革新包括袋裂检测系统、在线净化技术和破坏PCDD/PCDF的催化涂层（European Commission 2001, p. 139–140）。

4.2.3 后燃室和淬火

后燃室（后燃烧）的最低运行温度为950°C，以保证有机化合物的完全燃烧（Hübner et al. 2000）。该阶段的后续工艺为快速淬火，可使高温气体降到250°C以下。炉上方注入的氧气可促进完全燃烧（European Commission 2001, p. 189）。

已观测到PCDD/PCDF可在250～500°C范围形成。在温度高于850°C有氧存在下可被破坏。在燃炉的降温冷却区域存在再形成温度窗口，使得气体在冷却过程中可能出现从头合成的情况。冷却系统应该进行适当操作以尽量减少再形成时间（European Commission 2001, p. 133）。

4.2.4 活性炭的吸附

活性炭吸附的方法可应用于熔炉废气中PCDD/PCDF的去除。活性炭有很大的表面积，PCDD/PCDF可在上面吸附。废气可以被使用固定床或移动床反应器的活性炭处理，或者将活性炭颗粒注入气流中，通过后续的高效粉尘去除系统（如袋式过滤器）进行去除。

5．最新研究

催化氧化是一种用于消除废物焚烧炉排放PCDD/PCDF的新技术。这个过程应考虑用于贱金属再生熔炉，因为它被证实可有效破坏废物焚烧炉中的PCDD/PCDF。催化氧化受制于催化剂，会受微量金属和其它废气污染物的影响而中毒。在应用该工艺之前确认工作是必须的。

催化氧化将有机物处理成水、二氧化碳（CO_2）和盐酸，在370～450°C范围使用一种贵金属催化剂来增加反应速率。相对而言，典型焚烧的温度高达980°C。催化氧化已经显示出在较短的停留时间和较低的能耗下可破坏99%的PCDD/PCDF，因而需重视。催化氧化前，应先考虑去除废气中的颗粒物，以达到最佳效率。该方法对于污染物的挥发相有效。所生成的盐酸在洗涤器中处理，而水及二氧化碳在冷却后排入大气（Parvesse 2001）。

6．方法的总结

表1和表2总结了上述所讨论的措施。

表1. 对于新建再生铅熔炼厂的措施

措施	描述	注意事项	其他评论
推荐过程	新设备应当考虑各种被推荐的熔炼过程	过程中需考虑： • 1 鼓风炉(拥有好的过程控制), ISA Smelt/Ausmelt熔炉 ,从顶部鼓风的旋转炉、电炉和旋转炉 • 2 浸没式电弧炉(它是一个密闭单元用于铜和铅材料的混合 ,如果气体抽出系统具有完善的设计和尺寸 ,它将比其它过程更清洁) • 3 从鼓风炉的鼓风口注入微细材料来减少粉尘材料的处理	这些过程应当在好的过程控制，气体收集和消除系统的共同作用下被使用

表2. 对于再生铅熔炼炉的一级和二级措施

方法	描述	注意事项	其他评论
一级措施			
原料的预分类	废料应当被分类和预处理以便清除有机物和塑料，这样可以减少 PCDD/PCDF 由于不完全燃烧而生成和	过程中需要考虑： • 避免整块电池进入或者不完全分离的时候进入 • 磨碎之后 ,用风力或者密度分选技术来移出塑料	用于除油的热去膜和热去油工艺应当通过后续燃烧来破坏任何存在于废气中的有机物质

方法	描述	注意事项	其他评论
	从头合成。 电池在进入熔炉之前应当破碎，塑料和其它无铅材料在进入熔炉之前应当被清除。	• 油的去除通过热去膜和热去油过程	
有效过程控制	过程控制系统的应用应该维持过程的稳定性和在最小化PCDD/PCDF产量的参数条件下操作	在确定减少PCDD/PCDFD的最优操作条件后，可通过控制其他变量来最小化PCDD/PCDF的排放，例如：温度、停留时间、气体组成和气体收集阀的控制。	PCDD/PCDF 的连续排放在某些部分已被证实（例如：废物燃烧），但是这方面研究仍在继续。 需要特别关注的是对熔炉和坩埚（用于熔化金属）温度的测量和控制，这样可预防或最小化烟气的产生。
二级措施			
烟尘和气体的收集	为了控制PCDD/PCDF的排放，烟尘和废气的收	过程中需要考虑： • 熔炉密封系统保持一个合适的炉内真空，避免泄漏和短暂	气体和烟气处理系统的最佳可行技术是在实际应用时，在袋式

方法	描述	注意事项	其他评论
	集应当在熔炼的各个阶段都被实施。	的排放 • 排风罩的使用 • 从排风罩、鼓风口、或喷头和从进料系统牢固的旋转阀加入物质	除尘器前，采用冷却和热回收
高效除尘	粉尘和金属混合物应当被去除，因为它们有很大的表面积，PCDD/PCDF 在上面可以很容易的被吸附。去除这些粉尘可以见减少PCDD/PCDF的排放	过程中需要考虑的： • 使用袋式过滤器，干/湿净气器及陶瓷的过滤器	应用高性能材料做成的袋式过滤器是最佳选择。 收集到的颗粒物应该重新回到熔炉中。
后续燃烧和淬火	后续燃烧应该在至少950°C的情况下进行以确保有机污染物的完全燃烧，紧接着将很热的气体淬火到250°C以下。	需要考虑的因素： • 在有氧条件下，PCDD/PCDF 在 250 ~ 500°C 时生成，在>850°C时被破坏。 • 在装置的上方需要有充足的氧气以保证充足的燃烧。 • 需要适当设计冷却系统以保证最短的再形成时间。	气体冷却时通过再形成窗口，仍有可能发生从头合成的反应。

方法	描述	注意事项	其他评论
活性炭吸附	由于活性炭有很大的表面积，是吸附 PCDD/PCDF 理想的材料，要重视活性炭的使用	过程中需要考虑： • 在用活性炭进行处理时，使用固定床或者活动床反应器。 • 向气流中注射活性炭，随后作为粉尘被去除	石灰/碳混合物也可以被使用
最新研究			
催化氧化	催化氧化是一个可以被考虑的新兴的技术，原因是它有很高的效率和很小的能量消耗。通过贵金属催化剂，催化氧化反应将有机物转变为水、CO_2和盐酸	需要考虑的： • 对于污染物的挥发相，这种方法是很有用的。 • 盐酸通过洗涤器处理，水和 CO_2 则经过冷却排放到大气之中。	催化氧化已经被表明能够在较短的停留时间内，应用较低的能耗破坏 99% 的 PCDD/PCDF。 为了取得最佳效率，在催化氧化之前，废弃应当进行去除颗粒的操作。

7. 最佳可行技术相关的成效水平

对于再生铅熔炉，应用最佳可行技术能够达到的PCDD/PCDF的成效水平是：PCDD/PCDF < 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（在可控制氧气浓度下）。

参考文献：

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1986. *Secondary Lead Processing*. ackground Report AP-42, Section 12.11. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s11.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. “Controlling Emissions from Halogenated Solvents.” *Chemical Processing* 64(4):48–51.

(ii) 原生铝的生产

概述

原生铝主要由铝土矿石生产。矾土通过 Bayer 工艺（精炼矾土）精炼成氧化铝。而氧化铝再通过 Hall-Héroult 工艺电解为金属的铝（使用自焙阳极-Söderberg 阳极或预焙阳极技术）。

原铝的生产并不被认为是《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学制品列表中重要的排放源。但是，通过电解熔炼过程应用石墨电极，污染物 PCDD/PCDF 可能会出现。

对于减少原铝生产中产生的附件C中所列化学物质产生及排放的可能的技术包括：改进阳极生产和控制，并使用先进的熔炼过程。原铝生产中用于PCDD/PCDF向空气排放的最佳可行技术，其成效水平是PCDD/PCDF的产量远远小于0.1 ng I-TEQ/Nm^3（在控制氧气浓度下）。

1. 工艺介绍

原铝一直到铝的生产直接来源于矾铝矿石。通过 Bayer 工艺（精炼矾土）将矾土矿石转变为氧化铝，之后氧化铝通过电解的途径（Hall-Héroult 工艺）转变为金属铝。本章不包括再生铝过程，这是本指南第三章 D(iii)所涉及的内容。

1.1 Bayer 工艺（精炼矾土)：将矾土转化为氧化铝

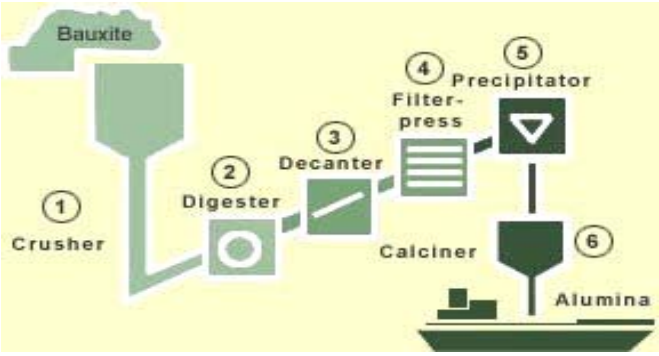
经过 Bayer 工艺（精炼矾土）可以将矾土变为氧化铝（图 2），矾土经过干燥、压碎、在地面上变为粉末和用苛性碱溶液混合，在蒸汽锅的高温高压环境中提取出氧化铝。一种包含着溶解的铝酸盐和金属氧化物混合物的泥浆会产生出来，称之为赤泥，赤泥是一种泥浆状物质。赤泥通过水洗，以回收和除掉化学品。铝酸盐溶液冷却并且出现氧化铝晶体，这样进

一步在沉淀槽中结晶成为水合氧化铝晶体。晶体通过淋洗，然后在旋转炉中或者流化床中煅烧来生产像食盐一样纯白的铝的氧化物或者氧化铝。

1.2 The Hall-Héroult process: 通过电解氧化铝生产铝

金属铝通过电解氧化铝进行生产(Hall-Héroult 工艺)。氧化铝溶解在冰晶石(氟铝酸钠)的熔融态电解浴中。电流通过电解液在阴极和阳极之间传导。熔融铝被产生并沉积到电解池的底部，再周期性地用虹吸管抽出并转移到反射保温炉中。在此完成合金、流出、排气以去除痕量杂质的过程。最后铝被浇铸或运送到制造工厂。

图 2 ：金属铝生产的简单流程图



来源：Aluminium Association of Canada。

1.3 铝的生产

有两种用于铝的生产技术(图 3)：这些使用自焙阳极-Söderberg 阳极和预焙阳极。

自焙阳极-Söderberg 阳极由石油煅烧焦炭与煤焦油沥青形成的粘土团原位合成，这个过程所需要的热量是由熔融电解池提供。当阳极被消耗的时候，更多的粘土团会通过阳极壳转移过来，这个过程不需要阳极的变化。通过破坏氧化铝的外壳和覆盖在熔化池的冻结的电解液，氧化铝周期性的被加入 Söderberg 电解槽中。根据阳极的放置位置，可以分为上插

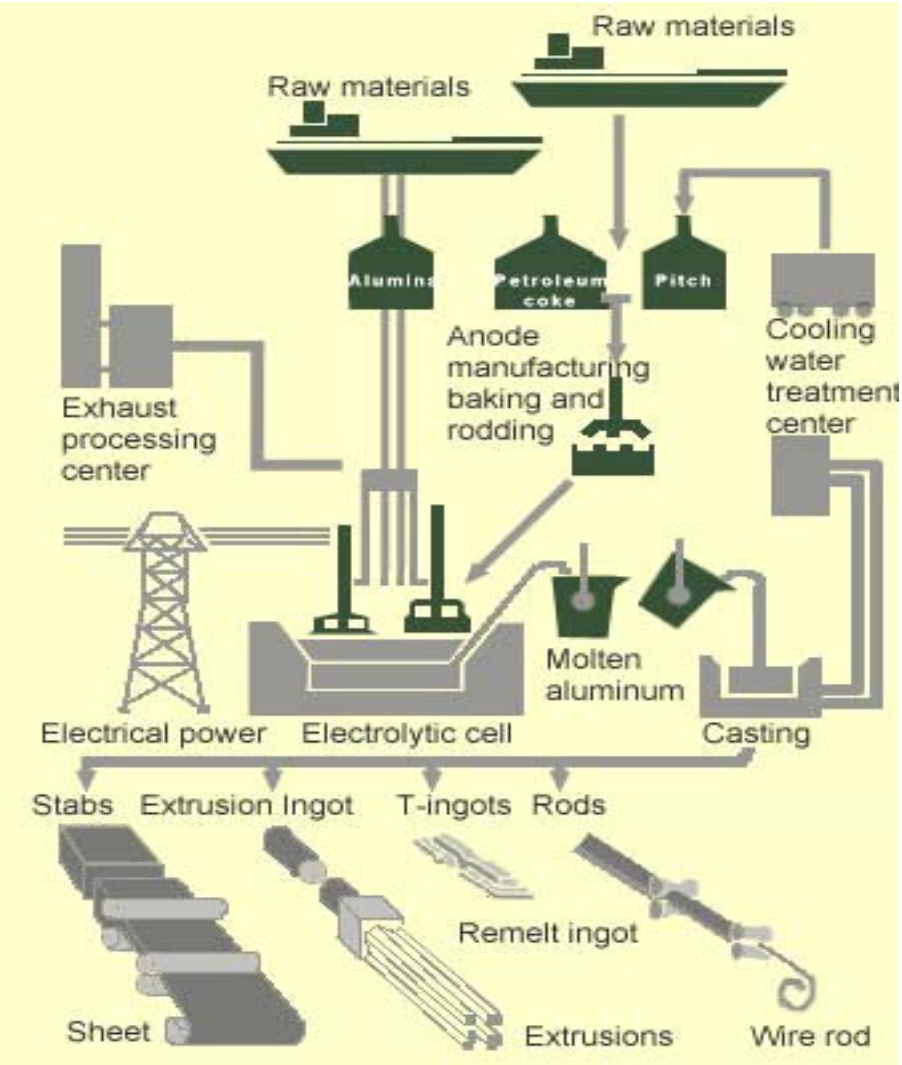
Söderberg 或侧插 Söderberg 电解槽。自动点进料系统的应用避免了经常地破坏外壳。

预焙阳极是由碳车间生产的，其来自石油煅烧焦炭与煤焦油沥青组成的混合物，呈块状并在阳极炉中烘焙。预焙阳极生产车间是原铝生产厂的一个组成部分。随着预焙阳极的消耗，它逐渐变为碎末，这就需要在所有的阳极消耗完之前，替换上新的预焙阳极。阳极的余料，也被称为阳极残端，被清理和返回碳车间重新使用。根据将氧化铝添加到电解池的方式，电解池又可以分为单侧预焙过程或者中心预焙过程。对于单侧预焙而言，在加入氧化铝之前，外壳的四周将被击碎；而对于中间打壳的预焙，加入氧化铝之前，外壳沿着中线或者电解池中心连线的几个选定的点被破坏。

由于磨损，典型的阴极是每 5 至 8 年才更换一次的，而这种磨损可以使融化的电解液和铝渗透进阴极。淘汰的阴极，被称为旧电解电池列，含有有毒有害物质，例如：氰化物和氟化物，这些都需要适当去除。

融化的氧化铝被周期性地通过真空虹吸管吸走，并且被转移到坩埚，含有金属液体的坩埚转移到铸造单元中，在这里铝又被转移到保温炉中。在这些熔炉中，合金元素被加入。被氧化了的液态铝的浮渣要被提取出来，使用密封的容器减少更多的氧化。氮气和氩气作为保护气体也会被应用。这个过程伴随着钠、镁、钙和氢的去除。处理后的气体根据其杂质的不同而变化。氩气或氮气用于去除氢；氯和氮气或氩气相混合用于去除金属杂质。

图 3：生产铝的电解法的一般示意图



来源：Aluminium Association of Canada。

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学物质的来源

原铝的生产过程不可能是 PCDD/PCDF 排放的显著来源，尽管通过石墨电极可能产生污染物（AEA Technology Environment 1999, p. 63）。PCDD/PCDF 排放水平通常被认为很低，而主要关注废料的热处理过程（UNEP 2003, p. 73）。这将在以下 2.3 节进行讨论。

2.1 PCDD/PCDF 的排放

在《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学物质中，只有有限的信息包括原铝生产过程

中的 PCDD/PCDF 的排放。一些文献中表明最初的排放检测显示 PCDD/PCDF 在原铝的生产中没有得到充分重视。据报道在应用自焙-Söderberg 阳极或预焙阳极技术生产每吨铝的过程中不太可能有不同的排放（AEA Technology Environment 1999, p. 63）。对排放源和与预焙阳极制造相关的消除单元的测试结果显示 PCDD 在这些排放源中不明显。但是如果含氯化合物或添加剂被使用，排放物则需要被检测（European Commission 2001, p. 669）。

由于在排气过程中使用氯和在燃烧气体中碳的出现，PCDD可能会产生，所以一些研究对于浇铸过程中产生的烟气进行了PCDD检测。结果显示在一级熔炉浇铸室中每年排放的量明显小于1克（European Commission 2001, p. 289）。对于原生及再生铝生产的精炼过程中潜在的PCDD/PCDF的生成，还没有进行充分的研究。这类源已被建议进行量化（European Commission 2001, p. 318）。

2.2 向陆地上排放

从矿石中生产原铝被认为并没有产生显著数量的 PCDD（New Zealand Ministry for the Environment 2000）。*英国向陆地和水体排放二恶英的回顾*表明使用石墨电极有可能产生 PCDD/PCDF 污染物（UK Environment Agency 1997）。瑞典的数据表明在电解池中的废旧矿泥可能含有 7.8 ng Nordic-TEQ kg^{-1} 的 PCDD/PCDF。但是，如果阴极是由高纯度的碳材料做成，并且还原过程不涉及氯或含氯材料，就不可能产生 PCDD/PCDF。

因为对浇注到挤压坯料中的铝碎块进行脱气，采用了氯或含氯的产品，所以回收的金属中可能含有 PCDD/PCDF。

2.3 研究成果

在铝生产过程中无意生成的 PCDD/PCDF 的信息很有限。这表明原铝生产未被认为是

PCDD/PCDF 的显著排放源。有一份报告表明没有检测出二恶英和呋喃的排放（ESP Environmental Ltd., 2000）。但是 2001 年俄罗斯一份对 Krasnoyarsk 市的 PCDD/PCDF 研究表明，该市铝生产厂要对于大气中 70%和陆地上 22%的工业 PCDD/PCDF 排放负责（Kucherenko et al. 2001）。为了证实原铝生产是否是二恶英和呋喃的一个显著源，需要进行更多这方面的研究。

2.4 关于原铝生产厂排放的一般信息

温室气体是铝生产过程的主要污染物，是由矿石燃料燃烧、碳阳极消耗、阳极产生碳氟化合物所致。除温室气体外，生产铝的熔炉还排放其他大气污染物，以及某些固体废物（废旧的电解电池列）和液体（SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:14）。

> “碳阳极的使用导致二氧化硫（SO_2）、羰基硫化物（COS）、多环芳烃（PAHs）、氮氧化物（NO_x）的排放。碳阳极中大量的硫作为 COS 释放，而在排放到电解车间气体洗涤器烟囱前，COS 并没有完全被氧化为 SO_2。硫排放主要是以 SO_2 为主，伴随少量 COS。随着制造阳极的石油焦炭中硫含量的增加，铝还原排放的含硫气体量会随之增加。PAHs 是由生产阳极的某种沥青中所含碳氢化合物不完全燃烧所产生。预焙阳极的使用实际上可以消除 PAHs 的排放，这主要与 Söderberg 阳极有关。NO_x 的排放主要是由于阳极烘焙熔炉中的燃料燃烧造成的”（SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:14）。

> “氧化铝的电解也导致氟化物（氟化物颗粒和 HF 气体）和其他颗粒物的排放。现代氧化铝注射干燥洗涤器系统已经能够从电解槽气体中去除超过 99%的氟化物，而且现代预焙熔炉排放很少的氟化物。在生产铝的熔炉中，阳极的替换

和废旧阳极端的冷却是氟化物的重要来源，这是烟囱排放氟化物量的 4～5 倍（经过洗涤器处理废气之后）”（SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:16）。

当缺乏新进料时，氧化铝浓度会降低到某个浓度以下，“阳极效应”会导致在熔炼坩埚中产生碳氟化合物。因为氧化铝中供氧不足，碳阳极会优先与冰晶石溶液中的氟发生反应。当发生这种情况时，四氟化碳（CF_4）和六氟乙烷（C_2F_6）将产生，电压会骤增。碳氟化合物产生量依赖于反应釜的进料控制效率。当反应釜中未配备合适的控制装置，阳极效应产生的碳氟化合物成为最大的源，占熔炉总排放量的50%以上（基于CO_2换算）。实际上，任何点进料的电脑控制反应釜都可在低阳极效应频率下运行。旧的技术，如上插和侧插Söderberg电解槽，有较高的碳氟化合物生成速率。通常，这些技术没有单独的反应釜传感系统，而且进料没有自动散装系统。现代预焙熔炉的过程控制技术可以使碳氟化合物排放量降低到熔炉温室气体排放量的5%以下。当反应釜未采用现代控制技术时，由于阳极消耗所产生的CO_2又是一个大污染源（SNC-Lavalin Environment 2002, p. 3:10–11）。

表 3　原铝生产过程中气体排放、污水、副产物和固体废物

过程	大气排放[a]	污水	副产物及固体废弃物
氧化铝精炼	颗粒物	含有浆粉、沙砾、腐蚀物的废水	赤泥、草酸钠
阳极的生产	[b]颗粒物、氟化物、多环芳烃、SO_2、PCDD/PCDF[b]	含有悬浮固体、氟化物和有机物的废水	碳尘、焦油、难降解废物
铝的熔炼	CO、CO_2、SO_2、氟化物(气态和颗粒物)、碳氟化合物(CF_4,	湿空气污染控制的污水（湿式静电除尘）	废弃的电解电池列、湿空气污染

	C_2F_6)、多环芳烃、PCDD/PCDF[b]		控制的废物、污泥

a. 燃烧有关的排放除外。

b. 基于Krasnoyars的研究（Kucherenko et al. 2001）。

来源：Energetics Inc. 1997。

3. 原铝熔炼的替代工艺（最新技术）

《斯德哥尔摩公约》规定向新建原铝厂提建议时，应考虑优先使用替代工艺，具有类似作用的技术或实践应避免目标物质的生成和排放。

当前大量对原铝生产过程中减少能耗和排放的研究正在积极进行（European Commission 2001, p. 335; SNC-Lavalin Environment 2002; Welch 1999; USGS 2001; BCS Inc. 2003, p. 41–58）。这些研究包括：

惰性阳极的使用：无碳的惰性阳极是尺寸稳定、不易损耗，并且产生氧而不产生CO_2。惰性阳极的使用不再需要碳阳极车间（同时避免工艺中多环芳烃的排放）；

可湿性阴极：新的阴极材料或者对现有阴极材料增加涂层可以带来更好的能量效率。

垂直电极—低温电解（VELTE）：这个过程使用非损耗金属合金阳极、湿润阴极和一个电解浴，在750°C相对低温的情况下，氧化铝颗粒散乱地悬浮在电解槽中以保持氧化铝饱和。这项技术生产原铝，相对Hall-Héroult工艺可以能耗更低、成本更少、环境破坏更低。

导流槽技术：其特点是用二溴化钛涂覆阴极并且减少金属衬垫，这将减少阳极与阴极之间的距离，因此能够降低所需电压和减少热量损失。

碳热技术：比起Hall-Héroult工艺，碳热技术可以减少造铝过程中的化学反应和消耗更少的物理空间。这个过程在以下四个方面有着重要的意义：减少能量消耗和减少阳极效应中

碳氟化合物的排放、减少危险的废旧电解电池列和减少通过消耗碳电极产生的碳氢化合物。

高岭石减量技术：这种通过使用粘土而减少氯化铝的铝生产方法正在兴起，因为这个过程中原料是很容易得到的并且比较便宜。热力学也提供了在少量电的消耗情况下高速反应的依据，并且在这个过程中没有矾土废渣的产生。

4．一级和二级措施

对于原铝生产过程中的PCDD/PCDF排放的一级和二级措施总结如下：

对于仅执行一级措施而减少的排放量程度还不是很清楚。因此，推荐在现有工厂同时执行一级和二级措施。

注意没有制定专门针对原铝熔炼厂中PCDD/PCDF的排放的二级措施。下面是一些常规措施，在原铝生产过程中，这些措施可能会减少污染物排放，包括PCDD/PCDF的排放。

4.1 一级措施

一级措施被认为是一种污染防治措施，它们能够预防或者减少一些目标污染物的生成与排放，这些污染物包括：颗粒物、氟化物、多环芳烃、二氧化硫、二氧化碳、一氧化碳和碳氟化合物。这些措施有时会被用作工艺优化或综合措施。污染物的防治被定义为“杜绝或最小化污染物和废物产生的过程、实践、材料、产品或能量，并且减少对人类健康和环境的整体风险”（见本指南第三章B）。注意还没有识别PCDD/PCDF的一级措施。

对于新熔炉，在铝的炼制过程中使用预焙技术而不是 Söderberg 技术是一项有意义的污染预防措施（World Bank 1998）。使用带有自动多点进料的中间工作预焙电解槽，被认为是原铝生产的最佳可行技术（European Commission 2001, p. 325）。

“多点进料装置能够更加精确的进料并提高进料量，实现更好的电解槽操作。该装置位于电解槽的中心，因而可以切断溶解的氧化铝向阳极反应位扩散。控制氧化铝呈离散状态的加入使溶解加快，这样利于增加电解槽的稳定性和控制或最小化阳极效应，并且减少了阴极表面不溶解性矿泥的生成。用现代商业的行话说，多点进料装置能够“最及时地供应氧化铝”以使电解槽达到最佳运行状态。多点进料装置的改进使得更加精确的电解槽控制变成可能”（BCS Inc. 2003, p. 47）。

为了减少阳极效应的频率和控制操作变量，尤其是控制化学药剂和氧化铝的饱和度以确保电解槽能够在最佳状态下工作，先进的过程控制装置正在被应用（BCS Inc. 2003）。

一级措施有助于减少一些目标污染物的生成和排放，包括（European Commission 2001, p. 326, 675–676）：

1 对于环境管理、操作控制及维护的确定系统；

2 动态的电解槽数据库和电解槽运行参数的监控，其中后者能够最小化能耗和减少阳极效应的次数和周期，基于以上两点，可以使用电脑控制电解过程。

3 如果当地的、区域性的或者大范围的环境影响需要 SO_2 减排，如果可行，则使用低硫的碳源作为阳极或者阳极黏土，或者使用 SO_2 净化系统。

4.2 二级措施

二级措施被认为是污染控制工艺或者技术，有时被称为末端处理技术。注意接下来并未考虑到二级措施仅用于 PCDD/PCDF 的减排，而是考虑到了其他污染物的减排。

下列措施已经被证实有效地减少原铝生产过程中的污染物排放，并且应当被考虑为最佳可行技术（European Commission 2001, p. 326, 675–676）：

1 进料制备：密封和萃取磨碎的原料与混合的原料，袋式过滤器用于净化；

2 完全罩住电解槽，连着废气处理和过滤系统；使用牢固的电解槽罩和足够的萃取速率；密封的阳极残端冷却系统；

3 长期具有超过 99%的电解槽烟气收集率；最低频率地开启槽罩和更换阳极；

4 原铝熔融过程产生的气体需要用氧化铝湿式静电除尘器和袋式过滤器进行除尘、除氟化物和 HF。对氟化物总洗涤效率要大于 99.8%，被收集的氧化铝返回电解槽中；

5 使用低 NO_x 的燃烧炉或低氧燃料焚烧；通过控制焚烧炉的火焰燃烧来优化能源利用率并减少多环芳烃和 NO_x 的排放；

6 如果存在完整的阳极生产厂，生产中产生的气体应该经过氧化铝除尘器和过滤除尘系统处理，收集到的氧化铝应该回用于电解槽。混合和成型工序中产生的焦油可以用焦炭过滤装置来处理；

7 需要通过后续燃烧处理氰化物、焦油和烃类化合物，尤其是如果这些化合物没有被其它处理系统去除的话；

8 如果需要，使用湿式或者半干式除尘器用来去除SO_2；

9 如果需要，使用生物过滤器去除臭味组分；

10 使用封闭或间接的冷却系统；

5. 措施的总结

表4和表5介绍之前讨论措施的总结

表3. 用于新原铝生产厂的措施

方法	描述	建议	其它注释
替代工艺	相比传统铝制造业的工艺，具有对环境影响更小的替代工艺，应优先考虑	举例包括： • 惰性阳极 • 可湿性阴极 • 垂直电极 - 低温电解 • 导流槽技术 • 碳热技术 • 高岭石还原技术	这些工艺仍在发展阶段
预焙烧技术	使用带自动多点进料的中间工作预焙电极电解槽被认为是最佳可行技术		
成效水平	新建原铝生产工厂应该执行更严格的标准并且应该使用最佳可行技术和工艺	表5中所列的一级和二级措施应当被考虑	还没有确定原铝生产厂的 PCDD/PCDF 排放标准

表 4. 原铝生产厂一级和二级措施总结

措施	描述	建议	其它注释
一级措施			
环境管理系统，操作			

措施	描述	建议	其它注释
控制和维护			
电脑过程控制和监测	减少能耗和阳极效应发生的次数和持续周期		
进料选择： 使用含硫低的碳作为阳极和阳极黏土	如果需要 ,控制二氧化硫的排放	使用 SO_2 洗涤系统	
二级措施			
进料准备：原料封闭研磨和混合。使用袋式过滤器	阻止颗粒物的排放		
电解槽的完全遮盖	罩子要完全遮住电解槽 ,并且使用废气处理和过滤系统		
烟气收集及处理	烟气的收集率应大于 99%。 应用氧化铝洗涤器和袋式过滤器进行气体的除尘、除氟化物和 HF		开启电解槽罩子和更换阳极的时间应当最短
低NO_x燃烧炉或者低含氧燃料燃烧	优化燃烧炉的燃烧来减少多环芳烃和NO_x的产生		
氧化铝洗涤器	产生的气体应该经过氧化铝洗涤器和袋式过滤器系统处理		氧化铝应该回用于电解槽。焦油可以用

措施	描述	建议	其它注释
			焦炭过滤器来处理
后续燃烧	如果氰化物、焦油和多环芳烃类化合物没有被其它装置除去，应当销毁它们		
湿式或半干式除尘器	如果需要的话，去除SO_2		
生物过滤器	如果需要，去除臭味组分		

6. 最佳可行技术相关的成效水平

应用最佳可行技术能够达到的成效水平是：原铝生产过程中，向空气中排放的 PCDD/PCDF 的量远远小于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（在可控制氧浓度下）。

参考文献：

AEA Technology Environment. 1999. *Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe*. Prepared for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany, on behalf of European Commission DG Environment.

Aluminium Association of Canada. aac.aluminium.qc.ca/anglais/production/index.html.

BCS Inc. 2003. *U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspectives, Theoretical Limits and New Opportunities*. Prepared under contract for the United States Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy.

Energetics Inc. 1997. *Energy and Environmental Profile of the U.S. Aluminum Industry*. Prepared for the United States Dept of Energy, Office of Industrial Technologies, Maryland. www.oit.doe.gov/aluminum/pdfs/alprofile.pdf.

ESP Environmental Ltd. 2000. *Anglesey Aluminum Dioxin and Furan Emission Survey*. ESP Environmental Ltd, Carmarthenshire, Wales.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Kucherenko A., Kluyev N., Yufit S., Cheleptchikov A. and Brodskj E. 2001. “Study of Dioxin Sources in Krasnoyarsk, Russia.” *Organohalogen Compounds* 53:275–278.

New Zealand Ministry for the Environment. 2000. *New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources*. www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-emissions-inventory-mar00.pdf.

SNC-Lavalin Environment. 2002. *Evaluation of Feasibility and Roadmap for Implementing Aluminium Production Technologies That Reduce/Eliminate Greenhouse Gases and Other Emissions*. Prepared for Environment Canada.

UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

USGS (United States Geological Survey). 2001. *Technological Advancement: A Factor in Increasing Resource Use*. Open-File Report 01-197. pubs.usgs.gov/of/of01-197/html/app2.htm.

Welch B.J. 1999. “Aluminum Production Paths in the New Millennium.” *Journal of Metals* 51:5. www.tms.org/pubs/journals/JOM/9905/Welch-9905.html.

World Bank. 1998. “Industry Sector Guidelines – Aluminum Manufacturing.” In: *Pollution Prevention and Abatement Handbook*. World Bank, Washington, D.C.

(iii) 镁的生产

概述

镁通过两种途径生产：氯化镁的融盐电解；或氧化镁混合硅铁或铝，在高温下还原，也用于再生镁的还原（如从石棉残渣中获得）。

镁生产过程中加入氯或氯化物、使用碳阳极和高温会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学物质，并最终排放到大气和水体中。

替代技术包括使用非石墨阳极去除碳源和使用活性炭。然而，最佳可行技术的成效水平决定于工艺类型和控制大气和水体排放的技术。

1 过程描述

金属镁的生产主要有两条工艺路线。第一种工艺是从原料回收氯化镁，然后通过熔盐电解生成镁。第二种工艺是通过氧化镁混合硅铁或者铝，在高温条件下还原生成镁。这两种工艺的实例随后进行描述。

镁也可以从各种含镁的再生原料和废料中回收和生产（VAMI 2004）。

1.1 以氯化镁作为原料生产镁

该工艺可使用氧化态的原材料生产金属镁，包括：菱镁矿、Brusite、蛇纹岩等矿石。生产镁的原料还可以是含硫酸镁的原料或者与氯化物的混合物，以及海水。无论哪种原料，电解产生的氯需进行循环，用于将氧化镁或硫酸镁转化为氯化镁（VAMI 2004）。

氧化镁生产镁的工艺包含以下几个过程（图 4）:

1 使用盐酸浸出原料并且净化产生的溶液；

2　从合成的光卤石或上述氯化物混合溶液中分离出氯化镁产品；

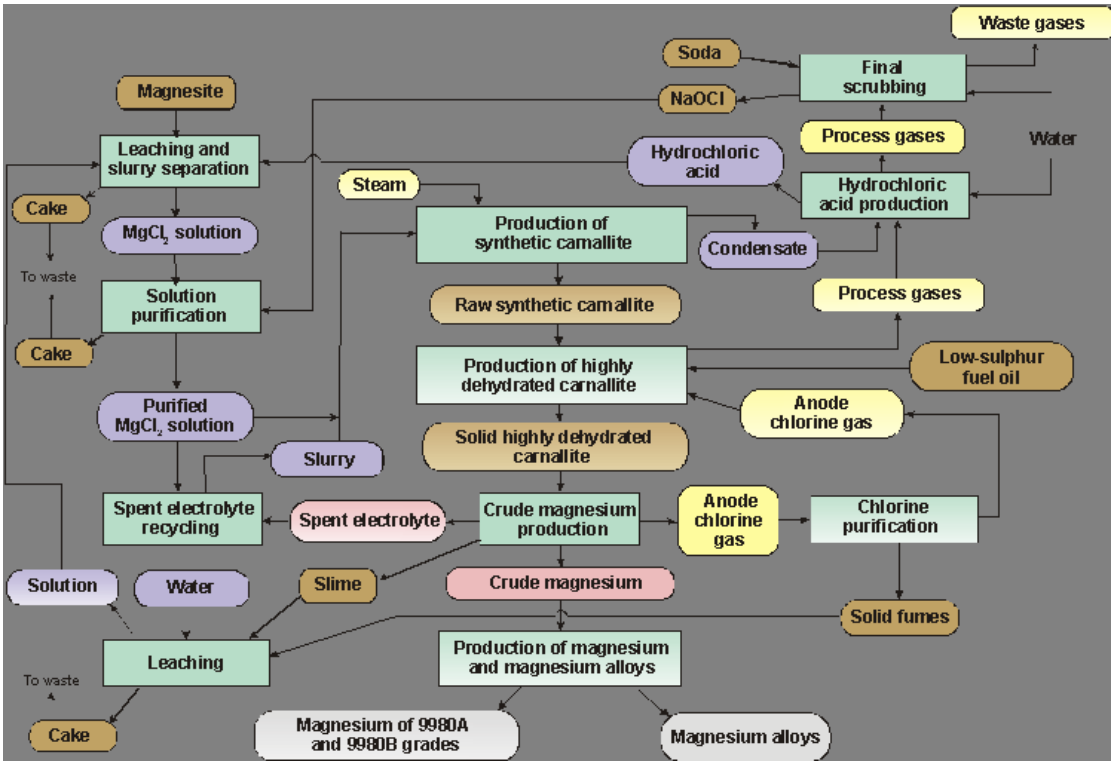
3　在流化床中利用含有氯化氢的热气流将上述产品脱水，这将产生固体的脱水产物，其中氧化镁和水分的含量都不超过 0.3%；

4　将上述产物投入电解剂或生产流程的最初单元，之后进行电解，最后的产物是镁和氯气。

电解过程中产生的氯气将被送入流化床焚烧炉中，在那里它将变为氯化氢（HCl）。流化床焚化炉的废气（含 HCl）或通过水处理生成盐酸（被用于原料浸出）；或被水中悬浮的氧化镁中和生成氯化镁溶液。

电解过程产生的废电解液被用于合成光卤石。所有含氯废物产品都可以用于中性氧化物的生产。从环境的角度，这种过程是很有意义的。

图 4 以氧化镁为原料的金属镁生产工艺流程



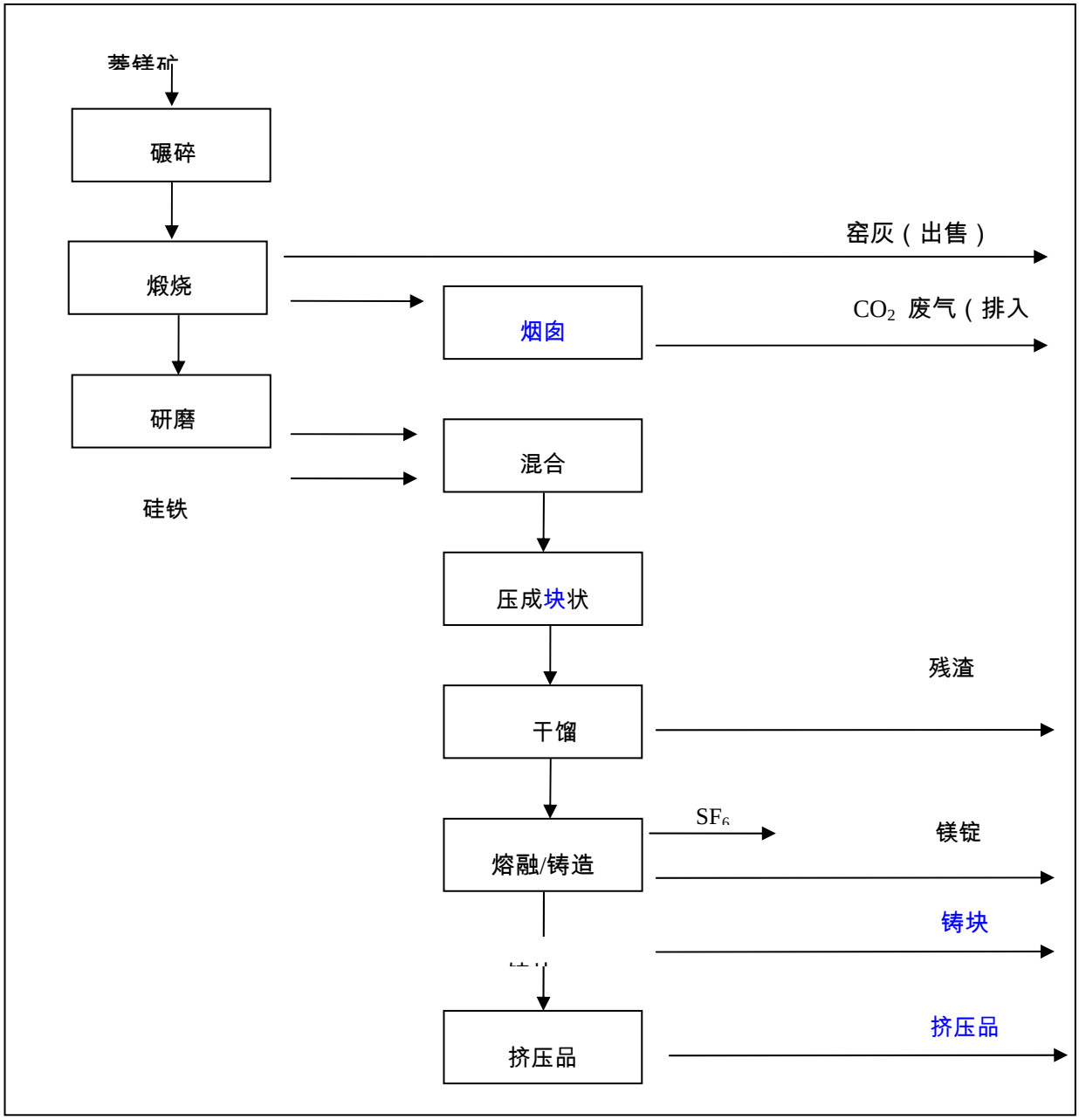
来源：VAMI 2004。

1.2 Pidgeon 工艺（热还原工艺）

在Pidgeon工艺中，镁在真空和高温状态下使用硅作为还原剂，由煅烧白云石来得到。在该过程中，碾碎的细白云石（镁和钙的碳酸盐）被加入旋转窑进行煅烧，排放出二氧化碳，剩下煅烧后的白云石产品。之后将煅烧后的白云石在球磨机中研碎成粉末，再与细小的硅铁和氟石混合。分批称取煅烧过的白云石、硅铁和氟石粉末，放入旋转搅拌机中混合。混合物随后通过压块过程制成块状（Noranda Magnesium website）。

随后，块状物被放入还原炉。还原操作为序批式工艺，镁以蒸汽形式排放，镁蒸汽通过炉外壁的蒸馏水冷装置进行冷却。在从还原炉移出后，镁在水压作用下从套筒中脱出。而还原剩余的残渣从蒸馏水冷装置上去除并转移到废料堆放处。

图 5 工艺流程图：Timminco 镁厂



来源：Hatch and Associates 1995。

1.3 不同过程和注意事项

许多国家都使用各种热过程生产镁。这些都是基于在20世纪40年代由加拿大开发的Pidgeon工艺。煅烧后的白云石（CaO:MgO）与硅铁（FeSi）在真空下熔合。镁融化后形成蒸气释放出来，再通过冷凝离开反应器，形成金属沉积物，随后将其移走和重新铸造成为可以工业应用的镁锭。蒸馏器通常采用燃烧煤来加热。这会导致持久性有机污染物的显著排放。

所产生的含有铁、硅酸钙、一部分未反应的氧化镁的废渣和煤燃烧产生粉尘，必须进行处置。使用冷却水时，不要被过程废物所污染。

这些过程受制于可提供的原料的属性、所建议设备的尺寸、可利用的基础设施和当地情况。经过改进的工艺，可减少对环境的影响和能耗。然而，这些工艺只有在获得许可时才能使用，因此并不是容易推广。南非已经开发了一套接近连续运行的工艺，其在常压下运行（Mintek工艺）并获得许可。工厂细致的规范和高效的操作可以有效控制污染物排放，从而利用最少的能源实现原料最大限度转化为产品。可使用的方法很多，但是最终的选择要依据经济和工艺需求的结合情况。适当的大气污染控制需要恰当且足够的设施用以处理处置固体废物。

选择降低能量消耗的工艺可能会减少持久性有机污染物的排放。因而连续工艺可以提高能量利用率，这是因为前后两个周期之间仅需要提供较少的热量用于回升反应器操作温度。一个广泛应用并获得许可的工艺是Magnatherm工艺，它采用电感加热来替代蒸馏器的煤燃烧加热。其结果是没有燃烧产生的持久性有机污染物。该工艺也可以半连续状态运行，比起Pidgeon工艺，其真空度更低。油或气体燃料代替煤炭供热，可以大幅度减少持久性有机污染物的产生，并且在这些燃料有可靠的配送网络的地区，推荐采用替代燃料。

2．《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学品的来源

2.1 向空气中排放

2.1.1 镁生产中排放污染物的一般信息

镁的生产设施会产生多种污染物，包括粉尘、二氧化硫（SO_2）、氮氧化物（NO_x）、氯气（Cl_2）和氯化氢（HCl），有时整个生产过程会出现六氟化硫（SF_6）的排放。

粉尘和二氧化硫主要是来自白云石和氧化镁（MgO）的煅烧，以及镁球干燥和氯化废气的处理过程。

白云石和氧化镁（MgO）煅烧过程和镁球干燥过程会产生氮氧化物。电解和氯化过程以及氯化气体调节系统都会排放氯气和氯化氢。

整个生产过程都在排放二氧化碳，而六氟化硫（SF_6）主要由铸造车间排放。

2.1.2 PCDD/PCDF的排放

通过对挪威一家炼镁厂的电解过程测试可以发现，PCDD/PCDF 主要是在熔炉中产生，而熔炉中充满氯气，其内的 MgO 球和焦炭在 700～800°C 下转化为氯化镁（$MgCl_2$）（Oehme, Manø and Bjerke 1989; European Commission 2001）。

应用 HCl 和石墨片（氯化）来净化 MgO 或者用石墨电极来电解 $MgCl_2$，都可以产生 PCDD/PCDF（UNEP 2003）。

加拿大安大略省的 Timminco Ltd 利用热还原 Pidgeon 技术炼制镁，他们报道向空气中排放的 PCDD/PCDF 是 0.416 g TEQ/年（CCME 2003）。

根据先前一家挪威的炼镁厂（Norsk Hydro）在 1992～2001 年的 PCDD 排放数据显示，在炼制镁的过程中，PCDD/PCDF 的排放量大约是 0.03～0.25 mg I-TEQ/吨镁。当工厂中安装了额外的气体净化系统之后，PCDD/PCDF 的排放量由原来的 0.3 mg I-TEQ/吨镁减少到 0.1 mg I-TEQ/吨镁（Personal Communication, Norway Member, June 2006）。

表 6 表示不同镁生产工艺的空气排放情况；注意表中数值代表了上述 Norsk Hydro 公司的效果变化。

表 6 不同镁生产工艺的 PCDD/PCDF 排放情况

工艺类型	污染物来源	排放量[1] (ng/Nm^3)	浓度 (µg TEQ/t)
电解	来自用氯化废气的处理	0.8	12
	来自氯化排放气	0.8	28
	来自电解或者氯化过程		13
热过程	还原、精炼和熔融过程	0.08	3
Norsk Hydro工艺			< 1.0

表7表明加拿大Hydro Magnesium报道PCDD/PCDF向空气中的总排放量是0.456 g I-TEQ/年[2]

表7 PCDD/PCDF排放源；Hydro Magnesium Canada

来源	g TEQ/year
溶解	0.001
脱水	0.112
电解	0.277
铸造	0.025
HCl合成	0.0003
Mg的重熔	0.050

[1] 1 ng (纳克) = 1 × 10^{-12} 千克 (1 × 10^{-9} 克) ;Nm^3 = 标准立方米 ,干燥气体体积的测定在 0^0C 和 101.3kPa。毒性测量的信息见本指南第一章 C 第 3 小节。

[2] 加拿大的 Hydro Magnesium 出席 2000 年 12 月 12 日在蒙特利尔电解镁国际信息交流会，这个交流会是由环境部长 Laperriere 所组织的。

2.2 向其它介质中排放

2.2.1 水体

金属镁生产过程中产生的水体污染物主要是金属混合物，呈悬浮固体状。然而，在镁电解工艺所排放的废水中仍能发现氯代烃类和 PCDD/PCDF 类物质。（表 8）

表 8. 不同镁生产工艺所排放的 PCDD/PCDF 的量

类型	ng/m^3	ug TEQ/t of Mg
电解	100	13
热处理	0.08	3
Norsk Hydro工艺		< 0.1

来源：Hydro Magnesium Canada。

挪威提供了 Norsk Hydro 公司在 1992～2001 年间 PCDD/PCDF 排放的数据，如下（Personal Communication, Norway Member, June 2006）：

1 PCDD/PCDF 向水中的排放量：0.03～0.09 mg I-TEQ/吨镁

2 六氯苯向水中排放的量：0.02～0.2 g I-TEQ/吨镁。

2.2.2 陆地

用于废气处理的湿式洗涤器工艺可以产生含 PCDD/PCDF 的残余物。如果废水处理系统包括处置残余物的浅水池，这样就会形成对陆地的排放。

表 9 镁生产工业中 PCDD/PCDF 的排放因子

	排放因子: µg TEQ/t of Mg				
	空气	水	陆地	产物	残渣
在Cl_2作用下，用MgO/C热处理工艺生产，并且无流出液和气体处理装置	250	9,000	未应用	未应用	0
应用MgO/C热处理工艺生产	50	30	未应用	未应用	9000
热还原工艺	3	未确定	未应用	未应用	未应用

来源: UNEP 2005.

表10 镁生产工业中六氯苯（HCB）的排放因子

	排放因子: µg/kg				
	空气	水	陆地	过程中产生量	从陆地上挥发
Norsk Hydro, Posrgrunn[a]	700–3,000	未确定	未确定	未确定	未确定
Norsk Hydro, Bécancour[a]	90–170	2.4	60–120	未确定	未确定
Noranda, Asbestos[b]	439	0	8	未估计	~6

a. 来源: Bramley 1998.

b. 来源: Kemp 2004. 注意设备运行只有设计能力的50%，因此排放因子应该被夸大了。

3. 镁生产的替代工艺

尽管生产效率和生产力的提高是新型替代技术进步和发展的原动力，但是，对环境的影响也应该有所考虑。这意味着从源头上消除或减少污染物的形成，以及结合有效的污染消除系统，应该是项目初期设计应考虑的部分。

3.1 Norsk Hydro 脱水工艺

加拿大的 Norsk Hydro 公司已经开发和成功地在其工厂实施了一种新的 $MgCl_2$ 脱水技术（European Commission 2001）。相比现有工艺，该工艺能够更多地减少污染物，尤其是 PCDD/PCDF 的排放（表 9 和表 10）。

这个工厂首先使用盐酸来溶解菱镁矿石生产$MgCl_2$盐水。然后通过纯化去除浸提液中的各种杂质（如铝、铁、锰）。再使用流化床技术将盐水蒸发、造粒、干燥。这样就可以得到无水$MgCl_2$产物。

Hydro的电解槽的工作电流约400 kA。$MgCl_2$球粒被连续地从脱水车间输送到电解槽中。电解过程主要得到金属镁和氯气。产生的氯气和氢气反应生成氯化氢，然后返回到菱镁矿溶解阶段。熔融态的镁则在一定条件下进行浇铸。最终产物是纯金属镁和镁合金的铸锭或摩板。

3.2 Noranda 公司从石棉废料中回收镁

Noranda[3]公司使用一种新型的从石棉废料中回收镁的工艺（Noranda Inc. website）。这将在下面进行介绍：

将蛇纹岩变为高等级金属镁：在 Noranda 公司所采用的金属镁生产工艺中，蛇纹岩通过一系列的化学反应和过滤步骤后得到了非常纯净的无水氯化镁。随后将得到的产物加入高效电解槽中电解得到金属镁和氯气。氯气被完全收集和循环利用。该公司项目采用活性碳吸附系统，其环境成效包括对空气的 PCDD/PCDF 排放量不超过 0.09g TEQ。

进料制备：Noranda 公司的镁生产工艺采用蛇纹岩（$3MgO•2SiO_2•2H_2O$），其为含镁量 23%的矿渣。将这些矿石开采、运送至镁冶炼厂。随后进行碾碎、筛选和磁力分选。再将这

[3] 在 2003 年 4 月，这个工厂因为市场的原因倒闭了。

些原料用盐酸浸出，生成含硅和铁杂质的氯化镁盐水溶液。

盐水净化：为了纯化氯化镁溶液，盐水溶液要经过进一步的净化来去除主要杂质，如硼。这些杂质通过沉淀作用从盐水中提取出来。

流化床干燥：高纯盐水通过干燥得到颗粒状的氯化镁。这步骤会生成部分干燥的氯化镁（$MgCl_2$）。HCl 则被回收用于浸出阶段。

熔融氯化器：氯化镁颗粒在电解液中熔化，并且通过注入气相 HCl 进行氯化。酸和水将被回收用于浸出阶段。

电解池：金属镁由强电流通过电解液进行电解而得到。电解过程产生的氯气要被洗去，然后和氢反应重新生成酸，这些酸将重新变为气体，并回用于氯化过程。

浇铸：金属镁被敲打随后浇铸成镁锭。

排放物的净化：该套生产设备带有气体净化装置，用于净化生产中排放的污染物和流通空气夹带的污染物。氯气被全部收集、回收并回用到生产过程中。气体排放到大气前，通过洗涤去除颗粒物和其它污染物。该过程不会向环境排放水相流出液。

3.3 热处理工艺和从废料中回收镁

从废料中回收镁将可能产生和排放《斯德哥尔摩公约》附件C中所列的化学物质。

与其它再生金属工艺类似，金属镁再生过程中的不完全燃烧、受污染的进料、不完善的过程控制、熔炉的温度偏低特别是反应出现在冷却区（200～450°C），都会强化二恶英的形成。

高效的过程操作和各种二级处理方法，包括适当的后续燃烧、快速的气体冷却、有效的除尘和增加活性炭注入，都将减少排放。粉尘和废液可能会引起附件C中所列化学物质浓度

的增加，所以需要进行适当处理。

4 一级和二级措施

4.1 一级措施

考虑到PCDD/PCDF的排放，电解过程是重点关注的对象，因为工艺中出现了碳和氯以及相应的高温条件。

减少目标污染物形成和排放的一级措施，包括采用无碳阳极（可能使用金属阳极）替代石墨，从而消除碳源。20世纪70年代初期，氯工业就采用过金属阳极代替石墨阳极，其产生的PCDF量极低（Eurochlor 2001）。

新的$MgCl_2$脱水工艺被发现产生更少的PCDD/PCDF（表9和表10）

被提议的英属哥伦比亚地区的 Cogburn 镁冶炼项目，采用 STI/VAMI 技术使其产生的氯代烃较 Magnola 镁冶炼厂更低，这是因为后者没有使用氯化器。其他信息见第 5 小节。

4.2 二级措施

措施包括：

1 使用纳滤技术处理废水，并使用专门为固体残渣和污水设计的处理措施；

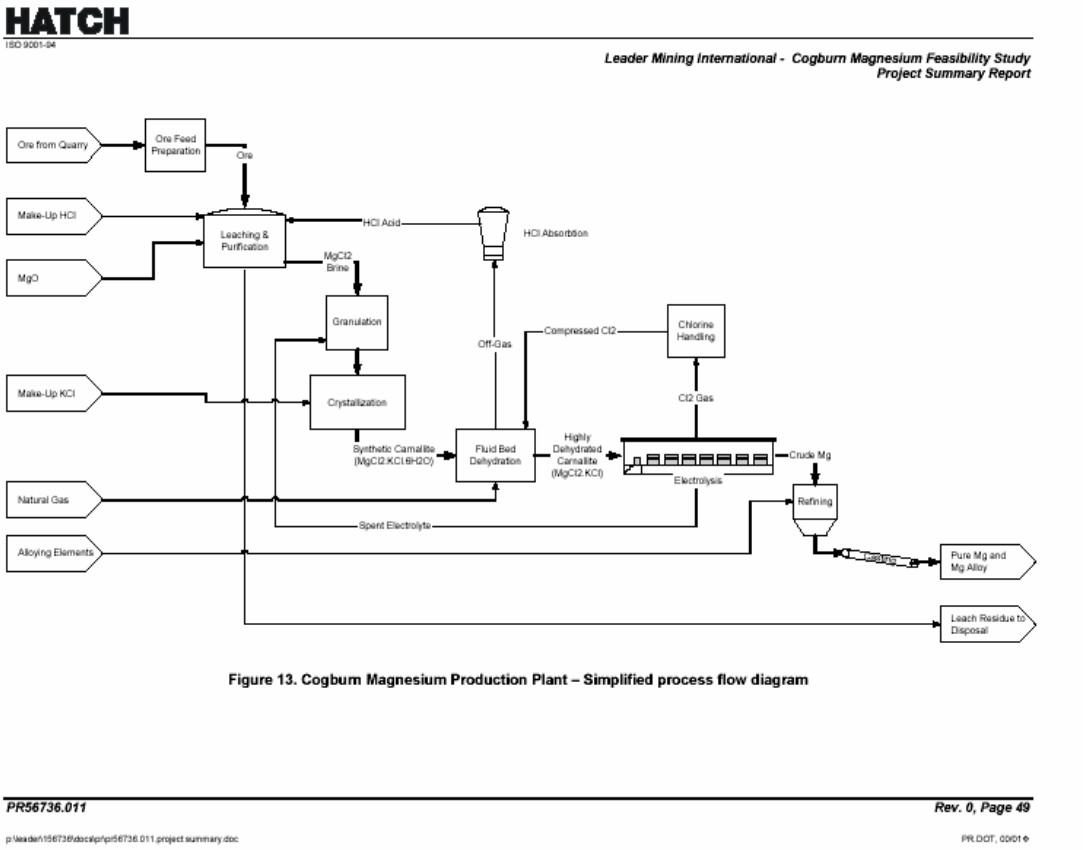
2 在焚烧前，使用湿式洗涤器和湿式静电除尘器清洗氯化器产生的废气，通过袋式过滤器来清洗和去除镁电解过程产生的被空气夹带的盐。

3 使用活性碳：Cogburn镁冶炼项目中有两套氯代烃去除系统；它们都是在液相流出物中使用活性炭去除氯代烃。

5. 最新研究

英属哥伦比亚地区的Cogburn镁冶炼项目，计划采用STI/VAMI电解槽技术来分解$MgCl_2$得到金属镁和氯气（图6）。当今的镁冶炼工业，多采用单极无隔膜电解槽。STI/VAMI技术采用流通式设计，电解槽容器内电极板都联在一起。每个电解槽单独进料。镁和电解液通过一个封闭的流动槽系统，从一个电解槽流到另一个电解槽。在电解槽的流动管路的末端，镁被收集到一个分离槽中，用虹吸管吸出转移至浇铸车间。这套系统目前已经在以色列的死海镁冶炼厂投入使用（Hatch and Associates 2003）。

图6 简要流程图：Cogburn镁生产厂



来源：Hatch and Associates 2003。

6. 措施的总结

表11与表12提供了上述部分讨论过的措施的简介。

表11 关于镁生产厂一级措施的概述

措施	描述	注意事项
替代工艺	与传统镁制造过程相比，那些对于环境有更小影响的替换过程应当优先考虑。	举例： ● Norsk Hydro公司的$MgCl_2$盐卤脱水工艺 ● 消除碳源：用非石墨阳极代替石墨阳极
进料质量	可利用的镁废料和其他含镁的原料的增加将更多的用于熔炼生产。	熔炼炉应保证使用高品质的镁矿，并且不含污染物质。
预处理技术	煅烧白云石会产生大量的粉尘	使用气体悬浮煅烧设备可以显著地减少污染

表12 关于镁生产厂二级措施的概述

措施	描述	注意事项
废气处理	在镁厂来自氯化炉的废气包含像PCDD/PCDF和含氯的碳氢化合物的污染物	使用湿式除尘器和湿式静电除尘器去除气溶胶，随后使用焚烧技术破坏PCDD/PCDF和其他挥发性有机物。 也可以使用活性炭吸附污染物

废液处理	污水可从镁生产厂中各部分收集，例如来自氯化阶段的洗涤器废水，含PCDD/PCDF和氯代烃	通过絮凝、沉淀和过滤将固体去除，紧接着通过活性炭注入来去除污染物。

7 用于镁生产过程的最佳可行技术对于六氯苯排放的成效水平

对于镁的不同生产工艺，与用于六氯苯的最佳可行技术相关的成效水平不能够被提供。

参考文献：

Bramley M.J. 1998. *Dioxin and Hexachlorobenzene Releases from Magnesium Production in North America: Lessons from Noranda's Magnola Project in Asbestos, Quebec*. Greenpeace, Canada.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2003. *Status of Activities Related to Dioxins and Furans Canada-Wide Standards*. CCME, Winnipeg. www.ccme.ca/assets/pdf/d_f_sector_status_rpt_e.pdf.

Eurochlor. 2001. *Effect of Dioxins on Human Health*. www.eurochlor.org/chlorine/issues/dioxins.htm.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hatch and Associates. 1995. *Addendum to Primary Non-Ferrous Smelting and Refining Sector in Canada: Magnesium*. Prepared for Environment Canada.

Hatch and Associates. 2003. *Binder No. 1 Project Summary For Production Feasibility Study For Cogburn Magnesium Plant*. Prepared for Leader Mining International. www.leadermining.com/Binder_No1_Project_Summary.pdf.

Noranda Inc. *Noranda Magnesium – A Production Breakthrough*. my.noranda.com/Noranda/magnesium/Introducing+Noranda+Magnesium/A+Production+Breakthrough/_A+Production+Breakthrough.htm.

Noranda Magnesium. *Magnesium Production: Thermal Reduction – Pidgeon Process*. www.norandamagnesium.com/.

Norsk Hydro. 2001. *Environmental Report 2001, Light Metals: Specific Values*. www.hydro.com/de/global_commitment/environment/reports/light_metals_main.html.

Oehme M., Larssen S. and Brevik E.M. 1991. "Emission Factors of PCDD/CDF for Road Vehicles Obtained by a Tunnel Experiment." *Chemosphere* 23:1699–1708.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

VAMI (Russian National Aluminium-Magnesium Institute). 2004. *Magnesium Production Process from Magnesium Oxide Resources*. www.vami.ru/processes/magnesium/sposob_proizvod_magnia_is_oksidnogo_siria.htm.

(iv) 再生钢材的生产

概述

再生钢材通过电弧炉直接融解含铁碎料生产。电弧炉融解和提炼废铁原料，在独立的钢厂中产生碳素钢、合金钢和不锈钢。含铁的原料包括残片，比如汽车碎片和金属车削残片，或还原铁。另外，在铸造厂、原生铁厂、钢厂的熔炉中也使用再生铁的原料。

在电弧炉生产钢铁的过程中，由于不含氯的有机物（如塑料、煤和颗粒碳）在含氯供体的环境中燃烧，因此最容易通过从头合成来生成《斯德哥尔摩公约》附件 C 中列出的化学物质，比如 PCDD 和 PCDF。这些物质多以微量浓度存在于钢铁残片或者过程原料（如注入的活性碳）中。

一级措施包括适当的废气处理和合适的废气调节，以防从头合成 PCDD/PCDF 的条件产生。这包括后续燃烧的后燃器，随之废气的快速淬火。二级措施包括添加吸附剂（如活性炭）和袋式过滤器的高效除尘。

用于再生钢材生产的最佳可行技术，其相关PCDD/PCDF空气排放的成效水平为 < 0.1 ng /Nm^3（在可控制氧气浓度下）。

1 过程简介

1.1 一般过程简介

含铁材料的直接熔炼，如铁屑，一般都会由电弧炉完成，这种熔炉在现代钢铁生产厂中扮演重要角色。使用电弧炉提炼废铁，可以在不同部门生产碳素钢、合金钢和不锈钢。

电弧炉是一个圆柱形的容器，它有一个碟形的，由难熔材料制成的炉壁，和一个从可移

动圆顶盖上伸下来的电极。耐火砖组成了电弧炉的衬里。衬墙里含有水冷面板，其被覆盖以减小热损失。电极也可装备水冷系统。

使用电弧炉炼钢的工艺流程包括进料、熔化、提炼、除渣和出钢。除废钢以外，原料也可以包括生铁和合金元素。随着炉中的废钢被熔化，要向炼钢炉不断补充新的原料。电弧炉产热是电流在两极间通过装填的物料时产生。除了电能，天然气、氧气和其它燃料也可作为电弧炉的能源。

其他用于提炼含铁材料的技术是熔铁炉（cupola furnace）（热和冷），感应炉和鼓风炉。

熔铁炉用于铸铁和铸钢的生产。熔铁炉是用碳进行加热的立式熔炉，它可以按批次装入原料或有时通过振动式滑槽来连续不断地进料。装填的材料熔融所需的热量由焦炭燃烧来提供，而所需空气（热或冷）由熔炉侧面的鼓风口鼓入。实际的熔融区域在该立式炉下面三分之一处。热量利用过程就像居民烧煤的炉子一样。这个装置的熔炼能力主要取决于能够被鼓入装置的空气的体积，燃煤的量和熔炉的直径（Quass, Fermann and Bröker 2000）。

感应炉是用外部电线圈来加热的简单坩埚或管槽。管槽式感应炉主要用于熔炼大尺寸的铁料。装填进熔炉的金属因感应而诱发电流，由此产生热量。熔炉可以配备烟气抽提罩和除尘装置，可以在产生浮渣和浇铸操作时使用。感应炉在进料和出料操作时通常会使用移动式烟罩系统。该烟罩结构牢固，从而能够抵抗某些机械冲击。有效固定的或边缘抽提的装置也有使用。对某些材料，该熔炉的效率较低，但可以增加，尤其是小尺寸的进料。可通过将大料切割成小料来增加熔炉效率，并且需要将烟气收集罩适当的配置。某些连续过程在操作允许的情况下可以在进料之间保留熔融金属的一部分尾液在炉底。它们也可在真空下运行，如在熔化超级合金、高合金钢或纯净金属时，以及在某些金属蒸馏的场合。熔炉温度可以自动调节，这样可以在熔化挥发性或可氧化性金属时将烟气的产生最小化，如锌或含锌合金。这些熔炉也常被用作熔融金属的保温，以便炼制合金和浇铸。熔炉中的感应电流可导致金属的

电磁搅动，这样可促进进料和所有加入的合金材料的混合（European Commission 2001）。

鼓风炉是一个立式炉，通过鼓风口中鼓入热的或者冷的空气来熔炼金属。熔渣由鼓风炉顶部装入，和焦炭呈层状交替放置。

1.2 熔炉的进料

熔炉主要的进料是废铁片，包含钢厂内的铁屑（如边料）、钢铁加工厂的切割料（如汽车制造厂）、使用过的废料（如废旧汽车和其它用具）（European Commission 2000）。在熔炼过程中还要添加还原剂或者合金成分。直接还原的铁料也越来越多地用作原料，因为它杂质少，而且价格稳定（European Commission 2000）。

加入造渣材料与不要的材料混合，形成炉渣。炉渣可以从熔融钢铁中去除钢的杂质（如硅、硫、磷）。熔炉中可以加入氧气来加速炼钢过程。在加热熔炼结束时，炉口向前，熔融的钢水被倾倒出来。

1.3 电弧炉

许多钢厂为了增加产量，将电弧炉用于熔化阶段，钢（水）包冶金设备用于最后的精炼和合金阶段。有时，钢包会根据品质要求，通过真空脱气减少钢水中的气体含量。

从电弧炉中或钢包中流出的钢水连续不断地进入一个浇铸装置来铸造铸件，包括：钢板、钢锭或钢梁。有时，形材被火焰切割成一定长度，送至热轧车间进行深度加工。其他炼钢厂可能设有再热炉。钢锭冷却后，在将钢锭压轧成其它形状前，先送入再热炉进行回火处理。

从铁的废料中生产钢材要比直接从铁矿中生产钢材能耗更少（EPRI 1997）。电弧炉炼钢生产是一个重要的循环过程，有利于钢铁资源的循环利用和废物的最小化。

在炼钢产业中应用电弧炉可带来 3 个好处：对于炼钢厂更低的资本成本；与综合制钢的焦炭炉、鼓风炉和氧气顶吹转炉相比，炼钢的能耗明显更少；避免了使用焦炭炉。

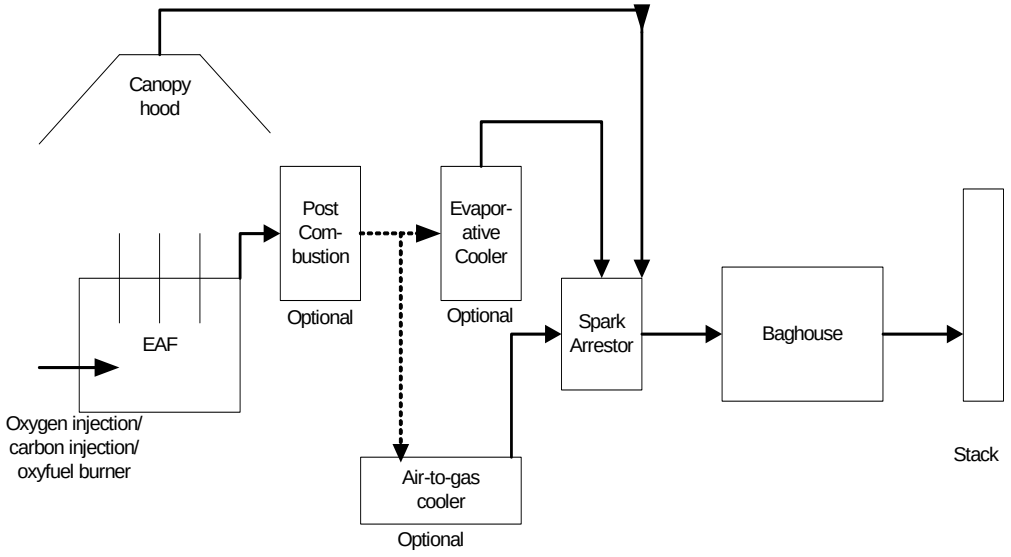
电弧炉炼钢是一个动态的批处理过程，钢材进出炉加热大约需要1小时或更少（不锈钢和特殊钢生产除外）。炼钢工艺时常变化，从炉顶移开进料和铁废料的熔融（伴随废钢原料中污染物引起的排放，如油、塑料）到精炼阶段和最终的钢水出炉。在整个热处理循环中，电弧炉和燃烧过程的工况都在变化。

近些年来，更多新的电弧炉开始装有可以利用废气热量预热原料的系统，这样可回收能量。被称作转轴（shaft）技术的工艺和Consteel工艺是两种已被介绍过的可行技术。转轴系统可设计用于再加热100%的废钢原料（European Commission 2000）。

一些电弧炉利用洒水或者蒸发冷却系统来冷却炙热的废气，或者在废气排放控制系统前安装热交换器。熔炉可以装有干式、半干式或湿式气体污染控制系统。半干式和湿式气体净化系统可能是炼钢过程中废水的产生来源。

图7表示电弧炉和常规袋式除尘器排放控制系统。

图7. 常规电弧熔排放控制系统



来源：William Lemmon and Associates Ltd 2004。

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学物质的来源

2.1 排放

2.1.1 PCDD/PCDF的形成

电弧炉炼钢是一个序批式工艺，这导致在进料加热过程中排放的波动。不同设备的气体处理系统在构造和设计上存在差异。这些因素造成过程废气中污染物浓度的变化。

高温冶金过程会产生含着细小金属和金属氧化物烟尘的颗粒物。高效污染控制系统被用于去除废气中的颗粒物。

芳香族卤代化合物，包括PCDD/PCDF、氯苯和PCB，可能会在热处理过程中形成，而且已在电弧炉废气中被检出。这些化合物中最重要的组分是PCDD/PCDF。原料预热工序很可能导致芳香族卤代污染物的排放量升高。

一篇题为《用于制钢电弧炉的技术污染防治选择的研究》的报告（William Lemmon and

Associates Ltd 2004）是加拿大环境部长根据联合国环境发展署（UNEP）最近的文件《PCDD/PCDF 的形成：回顾》（UNEP 2003a）所准备的，这可用于理解 PCDD/PCDF 的形成机理。该报告的相关内容摘要如下：

PCDD/PCDF 的形成过程还没有被完全了解。大部分关于这些物质在燃烧过程中的信息来源于实验室研究、小试系统和城市垃圾焚烧炉。

在电弧炉炼钢过程中，PCDD/PCDF 更可能通过不含氯的有机物（如塑料、煤和颗粒碳）在含氯供体的环境中燃烧的从头合成来产生。这些物质多以微量浓度存在于钢铁残片或者过程原料（如注入的活性碳）中。俄亥俄 Valley 铝业公司（Ovaco）曾经表明当使用不锈钢废料作为原料时，PCDD/PCDF 排放量很低，部分还来自其他电弧炉，并且推测这可能是粉尘中的金属催化作用所致（Ovaco 2006 communication）。

PCDD/PCDF的形成和脱氯存在内在的对立性，在相同的温度范围内，尤其是在电弧炉的工况下，这种对立性是存在的。通常，PCDD/PCDF的脱氯出现在温度大于750°C的有氧条件下。当温度超过750°C时，脱氯速率会随所要求的停留时间的减少而增加。

氧气含量增加也会导致 PCDD/PCDF 生成量的增加。但持续增加氧气浓度（如 O_2 超过 10%），是否还是这种情况尚不清楚。在热解条件下（氧缺乏），PCDD/PCDF 的脱氯在 300°C 以上发生。

在 PCDD/PCDF 的形成中，一些金属会成为催化剂。铜就是一种强催化剂，而铁的催化活性相对较弱。

高氯取代的 PCDD 在 125～60°C 时开始冷凝，并且冷凝的速度随着温度的降低而加快。低氯取代的 PCDF 最后冷凝，这可以解释电弧炉排放测试中，PCDF 主要由四氯和五氯的 PCDF 组成。

排放检测结果表明：当从气体调节系统和气体冷却装置出来的气体温度仍在 225°C 以上时，PCDD/PCDF 的排放浓度较高，这表明在气体调节系统中发生了从头合成。

在电弧炉排放测试中，PCDF 通常占到了 PCDD/PCDF 浓度的 60～90%。

两种呋喃的同系物，2,3,7,8-TCDF（四氯呋喃）和 2,3,4,7,8-TCDF，通常占电弧炉排放的 PCDD/PCDF 毒性当量浓度的 60～75%。这个结果同理论计算的 PCDD/PCDF 冷凝点相符合，而这两种呋喃是在气体温度下降时最后冷凝出来的。

最新的发现表明，电弧炉炼钢过程中，PCDD/PCDF 形成的主要机制是从头合成。造成 PCDD/PCDF 排放浓度变化的原因包括，进料组分的变化、不同工厂和操作导致炉况的变化、气体调节和净化系统工况的变化、还有袋式除尘器除尘效率的差异。

与电弧炉相比，电感应炉需要更加清洁的铁料，它通过磁场来熔化这些铁料。电感应炉与电弧电炉有相似之处，但其 PCDD/PCDF 的产生要明显比电弧炉少。

对于用于钢铁铸造的熔铁炉的排放，德国提交到*欧洲二恶英排放清单第 2 阶段*（Quass, Fermann and Bröker 2000）的报告总结了在德国 25 个冷鼓风熔铁炉排放的结果，冷鼓风熔铁炉（也称为冷空气或冷风熔铁炉）在 UNEP 2003b 中被识别为具有较高的排放潜力：

“对于铸造厂，几乎没有任何数据是可利用的：根据德国的调查，发现热空气熔铁炉和配有袋式除尘器的感应炉空气排放较低，所使用的排放因子为 0.03 μg TEQ/t 产物。冷空气熔铁炉表现出较高的排放，采用袋式除尘器的工厂排放因子定为 1 μg TEQ/t。

旋转炉的有限测试再次表明存在更高的排放量，其采有袋式除尘器净化气体的工厂，排放因子定为 4.3 μg TEQ/t。当使用冷空气熔铁炉或旋转炉的工厂没有采用袋式除尘器或类似的净化气体的设备时，应使用更高的排放因子，10 μg TEQ/t。如果发现采用低质铁料（高污染物含量）或对于熔炉气体没有很好的净化，这些情况都应该被说明。”

Quass, Fermann 和 Bröker 在 2000 年做的调查，关注了良好控制的冷鼓风熔铁炉（生产铸铁），其装备有袋式除尘器用于颗粒排放控制。这个研究表明 18 个独立排放样品的浓度范围为 0.003～0.184 ng I-TEQ/Nm^3，对 6 个测试熔炉中的 4 个进行 3 次运行结果的平均，其排放量都小于 0.1 I-TEQ/Nm^3（城市垃圾焚烧炉的排放限值）。另外，“对于所有测试炉，其平均排放因子确定为 0.35 μg I-TEQ/t 熔铁，而最大值为 1.45 μg I-TEQ/t”。Quass, Fermann 和 Bröker 的结论是：

“钢铁铸造用的冷鼓风熔铁炉，基于其废气浓度水平，它不是 PCDD/PCDF 排放的重要来源，因为排放浓度不高。因此，该测量结果与调查开始前的少量已知数据一致。

然而注意，North Rhine-Westphalia 的调查数据仅来自 6 个熔炉。这并不能确切表明这些熔炉代表了德国所有冷鼓风熔铁炉的情况。在该项目中，一个熔炉产生的经过过滤器收集的粉尘中 PCDD/PCDF 浓度被发现高达约 12 μg I-TEQ/kg。这要高于那些被检测过的工厂的最高排放浓度（这些工厂过滤收集的粉尘最高浓度为 0.4 μg I-TEQ）。另外，过滤收集的粉尘中 PCDD/PCDF 浓度呈现不断的波动。因此，尽管过滤收集的粉尘中的浓度和废气中的浓度成正相关（从测量结果得到），但并不能对过滤收集的粉尘中具有更高浓度 PCDD/PCDF 的熔炉进行相关性的外推。为了说明这个问

题，进一步的研究是需要的，例如，在一个比较长的周期中测定熔炉经过滤收集的粉尘中 PCDD/PCDF 浓度。

基于 PCDD/PCDF 排放量与铸造废料和所用回收料的量的表观关系，可以判断粘附在铸造废料（油漆残余物、油等）上的污染物对排放有影响。为了降低二恶英浓度，减少废料用量是有意义的，但这也减少了铸造厂的收益。所产生的问题是废料上的某些污染物是否对 PCDD/PCDF 的产生和排放有重要作用。如果是这样，则需要从装填的原料中有选择地去除这些废料。”

2.1.2 关于电弧炉的PCDD/PCDF研究

在欧洲，关于电弧炉中的 PCDD/PCDF 的产生和控制的研究有很多。最早是上世纪 90 年代早期 Badische Stahlwerke GmbH（BSW）在德国 Kehl/Rheim 开展的工作（Weiss and Karcher 1996）。欧洲其它的钢铁公司紧随着 BSW 公司，在国家环保机构的要求下，纷纷开展了这方面的工作。

电弧炉操作的结果总结如下：

BSW公司的研究确定，废钢料中烃类物质的浓度越高，所排放的挥发性有机物和PCDD/PCDF排放量也越高。

通过BSW、ProfilARBED、Differdange和Gerdau Ameristeel Cambridge等公司进行的排放检测结果表明：当气体调节系统或气体冷却装置出来的气体温度仍在225°C以上时，PCDD/PCDF的排放浓度较高。这也说明了，在气体调节系统中发生了从头合成。

在加拿大进行的电弧炉检测结果表明：PCDF占了排放物中PCDD/PCDF毒性当量浓度的60～90%。类似结果在欧洲的电弧炉排放测试中也出现过。

在加拿大进行的电弧炉检测结果表明：两种PCDF的同系物，2,3,7,8-TCDF和2,3,4,7,8-TCDF，占了电弧炉所排放的PCDD/PCDF毒性当量浓度的60～75%。欧洲对于电弧炉的检测中也得到类似结果。这些结果同理论计算的PCDD/PCDF的冷凝点也相符合，而这两种同系物是在气体温度下降时最后冷凝出来的。

从加拿大的电弧炉测试数据中可以得知，不管总PCDD/PCDF毒性当量浓度是多少，同系物的毒性当量浓度都处于一个差不多的水平。

结果表明在电弧炉制钢过程中，从头合成是PCDD/PCDF形成的主要途径。

造成PCDD/PCDF在电弧炉制钢过程排放浓度变化的原因包括进料组分的变化、不同工厂和操作导致炉况的变化、气体调节和净化系统工况的变化、还有除尘室除尘效率的差异。目前还没有公开可用的信息确定这些因素相对的重要性。

日本政府的一份报告研究了减少制钢电弧炉PCDD/PCDF和共平面PCB排放指南中相关措施的执行情况，针对38个非综合钢铁生产工厂中的19个进行调查。当工厂执行单一措施时，工厂排放浓度下降80～87%，而当执行两项或者更多措施时，排放减少96%或更多。执行这些措施比不执行这些措施的工厂，排放浓度要平均减少84%，平均浓度是0.42 ng I-TEQ/Nm^3。两个工厂（占调查工厂的10%）达到目标性能水平，排放降低到0.1 ng I-TEQ/Nm^3（Government of Japan 2006）。

2.1.3 回顾电弧燃烧化学和PCDD/PCDF的形成

电弧炉燃烧化学和 PCDD/PCDF 形成的关系回顾总结如下：

PCDD/PCDF可以由相关氯代前体物生成，如多氯联苯、氯酚和氯苯。

电弧炉在炼钢过程中，炉内环境十分复杂并且不断变化。燃烧反应所产生的条件适合PCDD/PCDF的生成。原料中的烃类物质进入电弧炉后，可以蒸发、裂解、部分燃烧或者完全燃烧，这依赖于电弧炉、炉局部区域、或进料后的燃烧状况。其它碳源包括注入的碳粒和石墨电极。如果氧含量和温度条件允许，PCDD/PCDF形成和脱氯的双重过程是同时进行的，一部分PCDD/PCDF在形成中，另一部分则在进行脱氯。

对炉内二次燃烧的优化研究表明，一般的炼钢操作条件可能在炉内局部区域形成适宜PCDD/PCDF生成的如下条件：氧气充足、拥有活性碳粒和温度在800°C以下，如熔化过程及后续的一些阶段。在上面的条件下，如果存在具有催化作用的金属和进料中含微量氯，很容易在炉内发生从头合成。由于完全混合状态不存在，就会有一部分的PCDD/PCDF无法通过足够高温来进行脱氯，这部分PCDD/PCDF则会从电弧炉中排入废气。

大多数关于电弧炉冶炼中燃烧反应和内部二次燃烧的研究都是以如何提高电弧炉中钢铁产量为研究目标的，这些研究主要是使用烃类、一氧化碳和氢气等物质燃烧产生的化学能来替代传统电弧炉冶炼的电能。这样可以减少能量输入，从而降低生产每吨金属的成本。

对炼钢原料进行预热可能会导致很多排放物的增加。这些污染物包括氯代芳烃化合物，例如：PCDD/PCDF、氯苯、多氯联苯，和多环芳烃；还包括受油漆、塑料、润滑剂或其它有机化合物污染的废料产生的不完全燃烧产物。这些污染物可以通过炉内的二次燃烧得到大量去除（这与外部废气的二次燃烧恰好相反），二次燃烧是通过辅助的氧气燃烧器燃烧一氧化碳和烃类来实现，并回收化学能。原料的预热会增加有

机物在废气中的含量和可能形成含氯化合物。排放情况依赖于废气系统的总能量平衡。在Ovaco的实例中，原料预热可以减少PCDD/PCDF的产生（和很可能增加轻质有机物的排放），这是由于原料的预热可冷却废气；在过滤器中低废气温度可以使得重有机化合物与粉尘分离。

内部二次燃烧要比外部二次燃烧更有利于预防PCDD/PCDF的产生。

2.2 PCDD/PCDF 向固体中和废水中的排放

世界上大多数电弧炉炼钢工厂使用干式气体调节系统（如袋式除尘器），干式气体调节系统不产生废水。

一些现有的电弧炉厂可能装备了半干式空气污染控制系统（European Commission 2000）。在静电除尘器去除颗粒物前，半干式系统用水来部分冷却和调节废气。在过程中，调节水与其蒸汽的平衡，可以使半干式处理系统达到零污水排放。无接触冷却水是主要的冷却水源，但是，一些工厂可能使用处理后的水和水厂提供的水（EPA 2002）。

一些标准中将零排放定为半干式废气净系统的最佳可行技术。

在一些欧洲国家，某些工厂采用湿式洗涤器进行电弧炉废气的净化。然而，无法获取这些工厂污水量和处理方法的信息（European Commission 2000）。因此，湿空气污染控制系统进行PCDD/PCDF排放的处理和减量，不能判断就是最佳可行技术。

由电弧炉的干式空气污染控制系统收集的粉尘残余物中，已经发现了显著水平的PCDD/PCDF。

3. 用于电钢生产的电弧炉改进和替代工艺

3.1 改进工艺

在过去十年中，电弧炼钢工艺一直在改进。人们的主要关注点在电弧炉的设计以求提高产量和能源利用率，并减少冶炼成本，这种情况尤其是在欧洲很普遍。

有两个主要推动力：一是随着生产力的提高，人们想减少炼钢的成本，二是汽车工业对质量要求的提高。除了以上两点，还有第三个原因，那就是环境压力。生产力的提高缩短了生产周期，并且增加能源利用率和提高化学能源的使用。

品质保证要通过废旧钢材选料、实际运行条件和增加辅助工艺(如钢包冶炼和真空脱气)来实现。环境压力包括对 PCDD/PCDF 排放减量和烟雾状前体减量(如细颗粒物)的要求。对于生产厂，一种选择就是使用更高质量并且含有更少污染物的废料(William Lemmon and Associates Ltd 2004)。

第二种选择是利用还原铁或者相似的原料(由铁矿生产的和比起劣质铁料含更低污染物浓度的铁料)来代替部分含铁废料。直接生产还原铁的商家在增加，国际市场也逐渐增大，由于还原铁的产量大，因此某些电弧炉炼钢厂直接购买还原铁而不是自己生产。对直接使用还原铁作为原料所产生的 PCDD/PCDF 排放情况的了解还很有限，但是考虑到其过程特征，其排放量可能很少。无法获取电弧炉使用还原铁制钢所产生和排放 PCDD/PCDF 的信息。

第三种选择是在电弧炉炼钢中使用热的金属。可以预见电弧炉炼钢将向更短的加热周期和更高产率方向改进(Fruehan 1998)。无法获取这种方法所产生的PCDD/PCDF的情况。预热部分废钢料可以节省60kWh/吨的能量，预热全部废钢材时，每吨液态钢可节约能源100 kWh。对废钢材进行预热的适用性还取决于当地环境，并且要经过多个工厂的验证。

除了上述对于原料进行预热外，对于电弧炼钢技术的改进，效益通常是间接的，包括减少颗粒物和 PCDD/PCDF 排放。通常改进生产工艺的目标是完善操作流程和提高能量效率，从而提高生产和降低生产成本。

3.2 替代方法

对于高产率的钢厂，还没有更好的替代方法来取代电弧炉炼钢技术。尽管以前在少量熔炉中使用过其他的电弧炉炼钢的电极，但是目前还没有可以替代石墨电极的电极。

4. 一级和二级措施

对于减少电弧炉 PCDD/PCDF 排放的一级和二级措施在本章节进行介绍。本章许多资料都从 William Lemmon and Associates Ltd 2004 获取。这些措施中的一些也用于熔铁炉和电感应炉。

只执行一级措施导致的排放减量程度，还不是很确定。在现有的和将要建造的工厂中执行一级和二级措施是很有必要的，这将可以实现理想的排放水平。在 2006 年，一个电弧炉炼钢工厂升级了污染防治措施并使用由 Finlay 和 Peng 提供的控制系统。

钢厂部分或完全实施下列污染防治措施应该是可行的。

4.1 一级减排措施

一级措施也常称为污染防治技术，可用来避免、抑制或者减少在二级制钢过程中 PCDD/PCDF 的形成或脱氯。

作为常规措施，对于电弧炉制钢工艺的所有操作和环节，工厂污染防治项目的整体应包括最佳环境、操作和维护实践。

下面所列的各种操作选择可作为一级措施，有些并不是对于所有的炼钢工厂都适用，有些则还需要进一步的调查。所列技术已基于实际的电弧炉操作，而且许多原则也考虑应用于熔铁炉和感应炉中，它们还未被证明适用于这些领域。然而，许多试验结果显示对于其它类型的熔炉，排放量低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3，这表明联合下列措施和二级措施，将有效限制排放。

4.1.1 原料的质量

电炉炼钢的主要原料是废钢铁材料。这些废钢中含有的污染物包括：油、塑料和其它烃类污染物。为了减少这些污染物进入熔炉中，应用一些污染防治方法包括使用原材料明细表，改进的质量控制程序，和改变原材料类型（例如避免使用含油废钢或者用油清洗过的废钢材），并且制定规则来防止这些污染物的进入。

4.1.2 电弧炉操作

电弧炉炼钢运行实践中所进行的改进是为了提高操作性和能量利用率，以便间接地减少 PCDD/PCDF 的产生或者可能的脱氯。用于 PCDD/PCDF 减排的污染防治措施包括：缩小炉顶的敞开进料时间，减少空气向电炉内的渗漏，和避免或减少操作延时。在温度低于 125°C 条件下，PCDD/PCDF 的冷凝加快，先从高氯代的开始。

4.1.3 废气调节处理系统的设计

废气调节系统包括在废气进入除尘室净化前的废气收集、冷却和疏导。废气调节系统的状况可能会便于 PCDD/PCDF 的从头合成过程，除非采取措施避免可能引起从头合成反应的条件。污染防治技术包括尺寸适当的系统、最大程度的混合废气、废气快速冷却到 200°C 以下、以及完善的运行和维护措施的开发和实施。

4.1.4 连续参数监测系统

一个连续的参数监测系统是基于废气调节系统运行的最优参数，以及规范的操作和维护程序（这类程序用于减少废气调节系统中 PCDD/PCDF 从头合成的）。

4.2 二级减排措施

二级措施，通常被称为污染物控制技术，总结如下：

4.2.1 废气粉尘收集

捕捉所有来自电弧炉产生的废气，包括短暂排放，是控制系统的一项重要功能。提高熔炉一级和二级排放的粉尘收集效率，可通过联合废气和烟罩系统、或投料口和烟罩系统、或建造空气散逸装置来实现。

4.2.2 袋式除尘器收集器（也除尘室）

一些从电弧炉中排放的 PCDD/PCDF 将吸附在细小颗粒上。随着废气温度的降低，各种 PCDD/PCDF 由于其沸点不同而越来越多的冷凝吸附在颗粒物上，或者冷凝成颗粒状物质。良好设计及操作的袋式除尘器可以达到 5 mg 粉尘/Nm^3 的效果，减少粉尘即可减少 PCDD/PCDF 的排放。

4.2.3 带有快速水冷装备的外置二次燃烧系统

这项技术是电弧炉制钢早期的 PCDD/PCDF 排放控制技术。外置二次燃烧系统最初开发用于在耐火材料衬里燃烧室中燃烧电弧炉废气中的 CO 和 H_2，通常需要辅助燃料。随后，欧洲大量电弧炉炼钢厂使用外置二次燃烧技术，通过保持后续燃烧温度大于 800°C 来对排放中的 PCDD/PCDF 进行脱氯。这种污染控制技术不能满足加拿大全国标准 100 pg I-TEQ/Nm^3（0.1 ng I-TEQ/Nm^3）。它可能对一些安装外置二次燃烧装置的工厂来讲是不可行的，并且由

于现场特殊空间考虑，还要改进气体调节装置。对于一些熔炉，内置二次燃烧装置可能会有效防止 PCDD/PCDF 排放。

4.2.4 吸附剂的注入

这种控制技术最初开发用于垃圾焚烧中控制PCDD/PCDF的排放。欧洲很多电弧炉炼钢厂使用固定尺寸的褐煤焦炭（和活性碳类似的吸附剂）注入技术，并辅助使用袋式除尘器来实现低PCDD/PCDF排放量。这项技术也可以降低汞的排放。排放检测结果表明，在欧洲电弧炉炼钢厂中使用这项技术，并联合高效袋式除尘器，可以实现PCDD/PCDF排放低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 [4]。然而，其它技术同样能够有效地将排放降低到这个水平。

具有特定尺寸的褐煤焦炭被注入除尘室逆向流动的废气中。焦炭（或者活性炭）吸附废气中的 PCDD/PCDF。碳与废气的充分混合和选用合适尺寸的焦炭（与气流中颗粒大小相近），可实现 PCDD/PCDF 的最佳去除。

在正常的产品存放和填埋温度下，褐煤焦炭产品和活性炭不会释放所捕获到 PCDD/PCDF，并且具有抗浸出性。使用褐煤焦炭颗粒作为吸附剂，除尘室粉尘体积会增大 2%。

活性炭或者特定尺寸的焦炭注入系统应当被考虑用于炼钢厂，以便减少 PCDD/PCDF 排放。现场特殊考虑，例如缺乏可利用的空间、现有排放控制系统的构造和费用因素，都是影响该技术应用的可行性。

4.3 对于固废和废水处理的一级和二级措施

本章论及的措施普遍应用于电弧炉、感应炉和熔铁炉。为了减少固体废物，电炉炉渣和

[4] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克 (1×10^{-9} 克)；Nm^3 = 标准立方米，干燥气体体积的测定在 0°C 和 101.3kPa。毒性测量信息见本指南第一章 C 第 3 小节。废气运行的氧气浓度条件用作冶炼来源。

除尘器捕捉的粉尘应该最大程度回用。高合金钢生产带来的粉尘，应尽量回收其中的有价值金属。剩下的固体废物应当进行对环境无害化处理。

Ovaco 已指出在许多工业国家，电弧炉粉尘已不再允许进行填埋。标准方法是通过独立的处理工艺或者在钢厂外将有价值的金属进行回收。如果不锈钢废料作为原料，铬、镍、锌和铅都要被回收，另外（对于粉尘中的主要部分）锌和铅要单独分离。二恶英在 Ovaco 的粉尘中的含量是 1,300 pg I-TEQ/g，它占了过程总合成量的 96%，因此，电弧炉粉尘是 PCDD/PCDF 的重要来源，应当作为废物进行适当管理和处置。

为了减少污水量，电弧炉的循环水冷系统可以不产生污水，或者可以最大限度通过循环利用来尽量减少需处理的污水量。

半干式排放控制系统可能在一些工厂中使用。除了采用干式除尘器来替代，还可通过适当的设计来避免半干式系统产生废水。

使用湿式洗涤系统的工厂可能产生废水。最好的方法就是用干式除尘器来替代现有的系统。如果替换现有的系统不可行，废水必须经过处理。但是还没有建立废水处理后 PCDD/PCDF 含量或其他参数的排放标准。

5. 措施的总结

表 13 和表 14 提供了前面讨论的各种措施的总结

表 13 对于新建电弧炉的措施

措施	描述	注意事项	其他评论
工艺设计	设计时应该首先以工艺	例如，在新型电弧炉中	

	和排放状况为基础,考虑采用最新的可靠工艺	采用内置二次燃烧设计	
成效要求	对于新型的电弧炉,应该按照可应用的管理权进行规范,达到严格的成效和报告水平	对表14中所列的一级或者二级措施应当给予重视,使用大小适当的通风系统和适当维护高效袋式除尘器	可实现的预期排放限值:PCDD/PCDF 排放浓度<0.1 ng TEQ/Rm^3

表 14 针对新建或现有电弧炉的措施

措施	描述	注意事项	其他评论
一级措施			
一般操作措施	对于电弧炉制钢工艺的所有操作和环节,工厂污染防治项目的整体应包括最佳环境、操作和维护实践。	普遍适用;作为污染防治整体概念的一个部分	
原料质量	进料检查和替代性原料的确定和/或尽量减小杂质随进料进入,应该进行相关引导。 规范程序应该被开发和实施,以推行适当的变化	一般可应用的措施包括原料精细分类工序的改进,改进的质量控制程序,原料类型的改进(例如,避免使用含油废钢)和设置程序化的规程来避免含有污	

措施	描述	注意事项	其他评论
		染物的原料的进入	
电弧炉的操作	缩小炉顶的敞开进料时间，减少空气向电炉内的渗漏，和避免或减少操作延时	间接的收益是减少PCDD/PCDF	还可以减少其它污染物，包括：有机卤代化合物、一氧化碳、烃类和温室气体
废气的处理	基于最优的参数设计，安装一个适合的气体调节系统来防止或者减少PCDD/PCDF在气体调节系统中的形成。 开发和实行规范的操作和维护程序，以使得气体调节系统最优化的工作	为了减少气体调节系统内PCDD/PCDF的从头合成，应当将熔炉废气快速降温至225 ~ 200°C以下	
连续的参数监测	应该使用连续的参数检测系统，例如 Conitnuous Opacity Monitors (COMs) 和 Bag Leak Detection (BLD)系统，这些系统可以优化操作过程 操作员应该准备好各种不同的监测方案来进行连续参数监测，并将这些参数同操作计划一道记录在	根据已建立的参数值来确定排放时间(稳定操作条件下)，随后可以将连续监测得到的参数同最优操作条件下的参数值进行比对	对照值之间有明显的背离的时候，要有矫正的措施

措施	描述	注意事项	其他评论
	案		
二级措施 下面所列的二级措施可以显著的减少PCDD/PCDF的排放并且可以作为一种最佳可行技术			
废气收集	提高电弧炉一级和二级排放的粉尘收集效率，可通过联合废气和烟罩系统、或投料口和烟罩系统、或建造空气散逸装置来实现	在EAF熔化单元中的通风系统应当被适当的设计以便可以保证捕捉到在建筑内过程排放并且运送到空气净化控制系统	98%的效率或更高的除尘效率是可以实现的
袋式除尘器	良好设计的过滤除尘器可以降低粉尘的排放。 应开发程序用于过滤除尘器的操作和维护，以便来优化和改进除尘器成效，包括除尘器净化周期的优化、滤袋材料的改进和预防性维护的实践。 在污染排放系统中，应当采用连续的温度监控和报警系统来监控废气的温度	PCDD/PCDF的排放和粉尘的排放有着紧密地联系。在各种的废气温度下，PCDD/PCDF可以被吸附在尘土上，进而被过滤器吸附。现代化的袋式过滤器是经过适当的设计、操作、维护和检测，并且它有能力将粉尘的排放量减小到5 mg/Nm^3	将废气在滤袋内的温度控制在 60°C 以下可以阻止PCDD/PCDF 在滤袋和粉尘上的挥发，增加粉尘对于PCDD/PCDF 的吸附。鉴于污染物被吸附在粉尘上，所以粉尘的收集应当进行。 密封除尘器集尘区和

措施	描述	注意事项	其他评论
	袋式检漏系统应当被提供，并且应具有规范操作和为了反映监测系统报警的维护程序	以下	传输点，可以减少短暂的粉尘逸散。 适当设计大小和操作的通风系统可以减少工人吸收污染物的量
废气的二次燃烧	通过废气除尘系统中的二次燃烧或者独立的后续燃烧室的燃烧可以减少 PCDD/PCDF 的形成。 结果指出，比起外置的二次燃烧，内置的二次燃烧能够更减少 PCDD/PCDF 的数量		在使用附加的氧燃烧装置对废气进行脱氯处理时会形成 PCDD/PCDF 将这个技术同快速水冷技术结合，成为早期 PCDD/PCDF 的排放控制技术，可应用于电弧炉制钢
吸吸附剂的注射	在高效袋式除尘器的废气中逆流注入活性炭或者相似的吸附材料可以降低PCDD/PCDF的排放，这在欧洲一些炼钢厂的一些示范工程中已经实现		
减少固体废	电弧炉炉渣和除尘器滤尘应该被		

措施	描述	注意事项	其他评论
物的产生	最大限度地回收利用。 高合金钢废气的滤尘，如果可能，应该回收其中的有价值金属。 为了处理粉尘中的固体废物，最佳管理实践方法应当被开发和执行。 剩余的固体废物应该进行对环境无害的处理		
减少废水的排放	电弧炉的循环水冷系统可以避免污水的产生 尽可能的循环利用污水 剩余的污水应该进行适当的处理 可以通过合理设计，使得半干式空气污染控制系统达到污水零排放的目的 在排入环境前，湿式除尘系统中排除的污水应该先进行处理	不要只考虑预防和减少 PCDD/PCDF 的方法，应该同一般的污染控制和防治实践联合使用	对于湿式气体调节系统中流出的废水，现在还没有专门的规定关于 PCDD/PCDF 的排放标准。

6. 最佳可行技术相关的成效水平

应用最佳可行的技术，对于再生钢铁制造厂和钢铁铸造厂，PCDD/PCDF 的排放标准是小于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（在可控制氧气浓度下）。

参考文献：

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2002. *Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category*. EPA, Washington, D.C. epa.gov/waterscience/ironsteel/pdf/tdd/complete.pdf.

EPRI (Electric Power Research Institute). 1997. *Understanding Electric Arc Furnace Operations*. EPRI, Centre for Materials Production, Palo Alto, California.

European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Finlay, P.G., and Peng, H. 2006 , Environment Canada, "*Steelmaking electric arc furnace facility-Upgrade of pollution prevention and control systems: Case Study" prepared for UNEP Expert Group on BAT/BEP for UPOPs, Draft unpublished presentation made in Geneva, Switzerland, 21 November, 2006*

Finlay, P. G., and Smith. K. 2006, Environment Canada, "Implementation of best available techniques and best environmental practices in Canada's National Action Plan for unintentional Persistent Organic Pollutants", Draft unpublished presentation made in Kyoto, Japan, 29 September 2006.

Fruehan R.J. (ed.) 1998. *The Making, Shaping and Treating of Steel* 11th Edition: *Steelmaking and Refining* Vol. AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA.

Government of Japan. 2006. *Report on the PCDD/PCDF/CO-PCB Reduction Measures for the Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces in Japan, and the Consequent Effects*.

Quass U., Fermann M. and Bröker G. 2000. *The European Dioxin Emission Inventory Stage II* Vol. 2: *Desktop Studies and Case Studies*. Report prepared by North Rhine Westphalia State Environment Agency on behalf of European Commission, Directorate General for Environment. europa.eu.int/comm/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_2.pdf.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Formation of PCCD/PCDF: An Overview*. Draft. UNEP/POPS/EGB.1/INF/5. UNEP Chemicals, Geneva. www.pops.int/documents/meetings/.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

Weiss D. and Karcher A. 1996. *Evaluation and Reduction of Dioxin and Furan Emissions from Thermal Processes: Investigation of the Effect of Electric Arc Furnace Charge Materials and Emission Control Technologies on the Formation of Dioxin and Furan Emissions*. Prepared for BSW.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces*. Final Report. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Contract No. 283-2003. www.ccme.ca/assets/pdf/df_eaf_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf .

(v) 初级贱金属的冶炼

概述

初级贱金属的熔炼包括镍、铅、铜、锌和钴的抽取和精炼。通常，初级贱金属熔炼厂处理矿石精砂。但多数初级熔炼炉都具有采用再生金属料(例如回收物质)补充初级精砂料的技术能力。

生产技术可包括高温冶金或者湿法冶金工艺。《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列出化学物质被认为是由高温的冶金工艺产生；在本节，作为初级贱金属熔炼的最佳可行技术，湿法冶金技术未予考虑。

关于不同排放源(例如焚烧炉、钢铁电弧炉、铁烧结厂)排放 PCDD/PCDF 的可利用信息表明过程技术和工艺，以及相关废气调节，可以影响 PCDD/PCDF 的形成和随后的排放。在修建和运行新的贱金属冶炼厂或工艺时，如果技术与经济可行，应当考虑湿法冶金技术替代高温冶金技术。

一级措施包括湿法冶金技术的使用；进料的质量控制和尽量降低导致 PCDD/PCDF 形成的废料污染；有效的过程控制以避免出现适合 PCDD/PCDF 形成的条件；应用瞬间熔炼技术。被确定的二级措施包括高效的废气净化和转化二氧化硫变为硫酸；高效的烟气收集和高效的粉尘去除。

贱金属熔炉使用最佳可行技术，获得的 PCDD/PCDF 空气排放成效水平 < 0.1 ng I-TEQ/Nm^3(在可控制氧气浓度下)。

1 过程简介

这项技术包括抽取和精炼贱金属(镍、铅、铜、锌和钴)，通常按照下面的图 8 来进行。用于精炼金属的回收技术主要分为以下三类：

1 高温冶金技术可以通过热处理来分离目标金属和不需要的物质。这种工艺主要是利

用原材料在熔融状态下，各成分氧化还原电位、熔点、蒸汽压、密度或可混合性的不同来达到分离的目的；

2 湿法冶金技术主要是利用不同原材料在酸溶液中溶解性和电化学性质的不同，来实现从不要的物质中分离所需的金属；

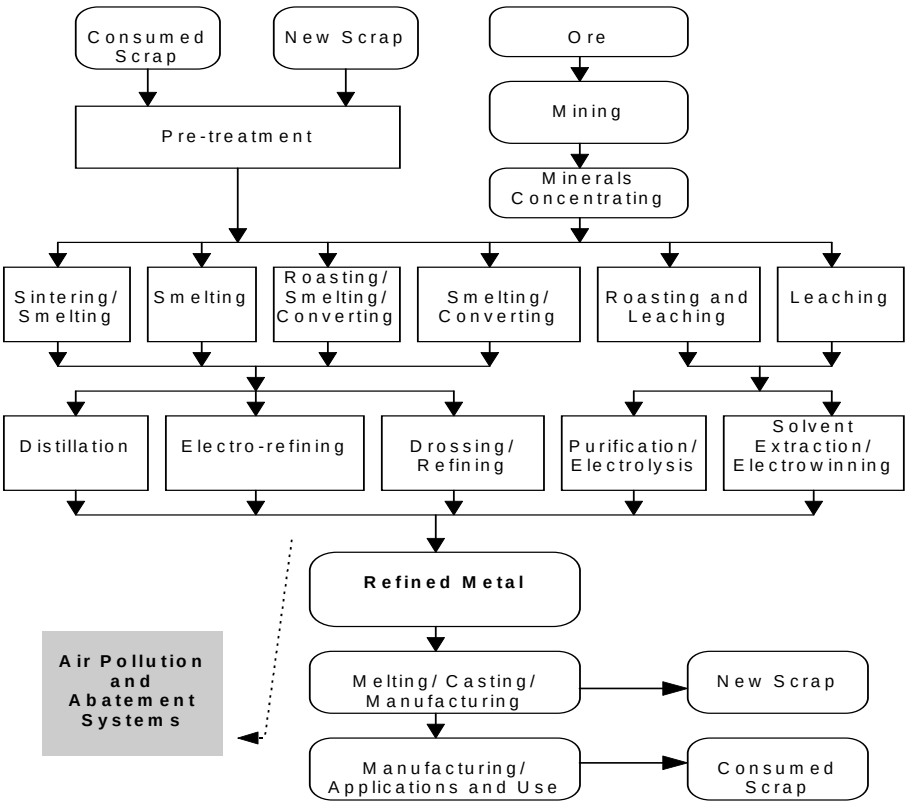
3 气化冶金技术主要应用于Inco公司羰基化工艺，即镍合金经一氧化碳处理后，生成羰基镍。

通常，初级贱金属熔炼工厂处理矿石精砂。但多数初级熔炼炉都具有采用再生金属料（例如回收物质）补充初级精砂料的技术能力。

图 8 表示贱金属的一级冶炼和精炼工艺的主要工艺流程。

《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学物质可以认为由高温热冶金过程产生；因此在本节，作为初级贱金属熔炼的最佳可行技术，湿法冶金技术未予考虑。

图 8 关于初级贱金属冶炼的一般流程图



在发展中国家和处于经济转型期的国家，金属回收活动有时会由小作坊或小企业来完成。这些小作坊采用的工艺可能是显著的污染源，并危害人体健康。小作坊或小企业生产的回收金属包括铝、锑、铜、金、铁、铅、锰、汞、锡、钨、银和锌。这些活动通常不会有任何污染控制的措施，可能是附件C中所列化学物质的来源。

当这些小作坊回收金属的操作未考虑最佳可行技术或最佳环境实践时，推荐采用适当的通风和原料的处理，以尽量减小这些活动产生的污染物对于人体的暴露。

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学物质的来源

初级贱金属冶炼可能是附件C中所列的化学物质的来源。一级冶炼过程中如何产生和排放这些化学物质还不是很清楚，但有证据表明，在使用类似工艺的操作中，出现了PCDD和PCDF的排放。

2.1 向空气中排放

2.1.1 贱金属熔炼排放的简介

“使用初级原料生产有色金属的过程中主要的环境问题是向空气中排放粉尘、金属/金属混合物，而如果煅烧和熔炼硫化物精砂或使用含硫燃料或其他物质，还会排放二氧化硫。因此，硫的收集和转化或去除是有色金属生产中的一个重要问题。高温冶金过程是粉尘、短暂烟气和金属细颗粒的潜在排放源，而这些排放物直接来自熔炉、反应器和熔融金属转移过程中的流槽和钢水包”（European Commission 2001）。

2.1.2 PCDD/PCDF的排放

“关于贱金属熔炼过程PCDD/PCDF形成机理的报导很有限，大多是基于欧洲关于再生贱金属熔炼所得到的经验。关于再生贱金属熔炼的原料中出现PCDD/PCDF的报导非常少。而对于含油和其他有机物的废料或其他碳源（有分别作燃料和还原剂的部分，如焦炭），它们可以产生细小的碳颗粒或气相前体物，在250～500°C范围与无机氯或有机氯反应后可生成二恶英和呋喃。这就是众所周知的从头合成，而且会受金属催化的影响，如铜和铁。尽管二恶英和呋喃在高温（>850°C）有氧条件下可以被破坏，但从头合成过程仍然可以在气体冷却时进行”（Charles E. Napier Co. Ltd 2002）。

对于PCDD和PCDF各种来源（如焚烧炉、制钢电弧炉、铁烧结工厂）排放状况的可利

用信息表明过程技术和工艺，以及相关废气调节，都可以影响PCDD/PCDF的形成和随后的排放。

加拿大的贱金属熔炼和精炼工厂进行了 PCDD 和 PCDF 的排放测试，从测试结果来看，浓度水平随所采用的废气调节系统的类型而变化。

在加拿大，熔炼厂通常处理硫化物精料，在某些工厂也处理一些再生金属材料。废气调节方法各异，包括有大范围清洗（如高效除尘），转化成硫酸，使用袋式过滤器除尘，使用静电除尘器除尘。这些工厂生产镍、铜、铅、锌和共生金属。有 11 个工厂参与加拿大的这项测试项目，对 16 种不同源的约 20 个排放样品进行测试。没有两个工厂是采用相同的生产工艺和废气调节系统，这使得分析更为复杂。这就使得检测结果（见下文）具有普遍性。

在废气被净化（如除尘、洗涤）和通过制酸厂处理（使得富含SO_2的废气转化为硫酸）的工厂，排放测试结果表明浓度低于 5 pg (0.005 ng) TEQ/m^3。[5]

采用布袋除尘器处理废气的工厂，典型浓度水平在几 pg I TEQ/m^3 到 30 pg TEQ/m^3 的范围。

采用静电除尘器处理废气的工厂，浓度水平在约 30 pg TEQ/m^3 到约 500 pg TEQ/m^3 的范围。

2.2 向其它介质中的排放

还没有初级贱金属熔炼过程向除空气介质外，排放附件 C 中所列化学物质的信息。然而，湿式洗涤器产生的液体流出物和空气污染消除系统收集的洗涤残渣中可能含有这些化学物质。

[5] 1 pg (皮克) = 1×10^{-15} 千克 (1×10^{-12} 克)；1ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克(1×10^{-9} 克)，毒性测量信息参见本指南第一章 C 第 3 小节. 废气的运行氧气浓度条件被用于冶金行业的源.

3. 贱金属熔炼的替代工艺

根据《斯德哥尔摩公约》,在建设新的贱金属熔炼厂时,应建议优先考虑替代工艺、技术或实践,这些新工艺与传统工艺有相似功能,但是可以避免目标物质的形成和排放。

如图 8 所示,现在有很多贱金属熔炼的初级生产工艺,从初级源生产粗制或精制贱金属的工艺很大程度上取决于可利用的矿石或精料(如铁矾土矿或硫化物矿)和其他因素(如目标金属的性质、进料的性质、可用的燃料和能源、产量和经济效益)。

附件 C 中所列化学物质的形成和排放被认为是高温热冶金运行的后果。当考虑建造和启动新贱金属熔炼工厂或工艺时,在技术可行的情况下,应建议采用湿法冶金工艺(如浸出、电解冶金法)替代高温冶金工艺(如煅烧、熔炼、转炉炼钢或火法精炼)。

4. 一级和二级措施

初级贱金属熔炼过程中排放附件 C 所列化学物质的相关信息是很少的。附件 C 中所列 PCDD/PCDF 和其他化学物质无意形成和排放的预防或控制,在初级贱金属熔炼过程中并没有明确的技术识别。下列措施构成了常规措施,可以减少初级贱金属熔炼过程的污染物排放,包括 PCDD/PCDF 的释放。

执行一级措施引起的排放减量程度尚不明确。因此,推荐考虑同时实施一级和二级措施。

4.1 一级措施

一级措施被认为是防止或减少目标污染物(PCDD、PCDF、HCB 和 PCB)形成和排放的污染防治措施。这些措施有时也会被归为过程优化或综合措施。污染防治被定义为“使用工艺、实践、材料、产品或能量来防止或减少污染物和废物的产生,降低对人类健康和环境

的全部风险”(见本指南第三章 B)。

4.1.1 应用湿法冶金工艺

用湿法冶金工艺代替高温冶金工艺可能会显著减少排放。封闭的电解工厂将利于污染物的防治。

4.1.2 (废)进料的质量控制

如果废物进料中含有油、塑料和含氯化合物，应当避免使用这些原料，从而减少 PCDD/PCDF 在不完全燃烧或从头合成期间的生成。应根据进料组成和可能含有的污染物对进料分类。选择和分类是为了防止受有机物或前体物污染的物质的进入，从而减少 PCDD/PCDF 形成的可能性。存放、处置和预处理技术将由进料尺寸分布和污染情况决定。

被考虑的方法如下(European Commission 2001, p. 232):

1 对原料的充分混合可以提供一个均相的进料，从而保证工况稳定；

2 进料除油(如热除膜、热除油和随后用后续燃烧破坏废气中的所有有机材料)；

3 铣削和磨削技术配备完善的粉尘提取和消除工艺。所产生的颗粒物通过密度或风力分离进行处理，回收有价值的金属；

4 剥去电缆的绝缘塑料皮(如采用可能的低温技术将塑料变得易碎和容易剥落)。

4.1.3 有效的过程控制

过程控制系统应当被利用，以维持过程的稳定性和确保参数在 PCDD/PCDF 排放最小的情况下运行，如控制燃烧炉温度在 850°C 以上，从而破坏 PCDD/PCDF。PCDD/PCDF 的排放应被连续监测，以确认排放减量状况。对 PCDD/PCDF 排放的连续采样已经在某些部门有

示范(如垃圾焚烧),但这方面的研究仍在继续。对于缺少连续 PCDD/PCDF 监测的部门,应该连续检测其他参数,如温度、停留时间、气体组分和烟气收集器控制,以维持最佳运行条件,从而减少 PCDD/PCDF 排放。

4.1.4 使用瞬间熔炼技术

最有效的防止污染的方法就是选择一个能耗和排放都更少的工艺。使用高温冶金工艺时,采用瞬间熔炼技术而不是传统工艺(如煅烧、鼓风炉),可显著降低能耗和排放。瞬间熔炼会导致废气中出现高浓度的二氧化硫,所以在废气排空前要进行二氧化硫有效的固定或回收。

4.1.5 最大化SO_2含量以固定硫

常规措施包括过程按照促使废气中 SO_2 含量最高的操作进行(当处理硫化物矿石或精料时)。因此,重要的是过程采用富氧空气(或纯氧)来提高过程气流中 SO_2 的含量,并减少气流的总体积,从而有效固定 SO_2。

4.2 二级措施

二级措施被理解为污染控制技术或工艺,有时被描述为末端处理技术。

二级措施有助于减少污染物的形成和排放,具体包括:

4.2.1 高效废气净化和转化SO_2为硫酸

高温冶炼工艺处理硫化物矿石或精料,会产生富含 SO_2 的废气(一般为 5%或更高),高效的废气预净化和随后将 SO_2 转化为硫酸,被认为是该污染源的最佳可行技术。使用这种联合工艺,PCDD/PCDF 的排放浓度 < 0.005 ng TEQ/m^3。

转化为硫酸的过程，两次接触、两次吸收工艺被认为是最佳可行技术。一个两次接触、两次吸收的工厂排放量不超过 0.2 kg SO_2/吨硫酸（基于转化率为 99.7%）（World Bank 1998）。

熔炼厂产生的富含 SO_2 的废气在进入转化为硫酸的工厂前，要先进入高效除尘的气体净化组（gas-cleaning train）。

这一套组合技术具有控制粉尘和 SO_2 排放的协同效应，同时还减少 PCDD/PCDF 排放。

其它固定硫的技术，需要在转化或回收前进行废气的预净化，这实际上会极大地减少 PCDD/PCDF 的排放（World Bank 1998）。这些技术包括：

1 回收 SO_2 溶液（用水吸收干净、干燥的废气或者用亚硫酸铵或二甲基苯胺进行化学吸收）；

2 使用烃类、碳、或硫化氢等作为还原剂来回收元素硫。通常，该技术不能完全回收废气中的硫。该技术的还原条件还有利于二恶英的形成。因此，在进行回收后，废气还要经过后续燃烧和净化（如洗涤器）工序。

4.2.2 烟气和废气收集

在冶金过程的各个阶段都应控制空气排放，包括原料的处理、熔炼和材料的输送点，从而控制PCDD/PCDF的排放。对于热能回收和废气收集再循环，熔炉的密封可有效防止短暂的排放。对于遮罩和管道系统的适当设计是捕捉烟气的基本方法。熔炉或反应器应该带有排烟罩。如果没有初级抽提和烟气的排烟罩，熔炉应该被围起来，从而使得流通的空气能够被抽提、处理和排放。由于能耗大，要避免使用烟气的屋顶收集方式。使用灵巧的调风闸控制装置可以加强烟气捕捉、减少风扇尺寸及相应成本。与反射炉同时使用的封闭装料车和废料车可以显著减少装料期间向空气的短暂排放（European Commission 2001, p. 187–188）。

难以控制排放和所需的高成本使得反射炉的使用日益下降。很难想象还会建造反射炉。（Personal Communication, February 2006）

4.2.3 高效的粉尘去除

熔炼过程会产生大量高比表面积的颗粒物，PCDD/PCDF 会被其吸附。这些粉尘和金属混合物都应被去除，从而降低 PCDD/PCDF 的排放。应该使用非常高效的粉尘去除技术，如在进行送往硫酸生产厂前使用陶瓷过滤器、高效袋式除尘器或高效气体净化组。

对于粉尘控制，应当优先考虑使用袋式除尘器/湿式洗涤器、湿式静电除尘器或热静电除尘器。除尘装置捕获的粉尘应返回到工艺过程中。返回或收集的粉尘应在高温熔炉中处理，以破坏 PCDD/PCDF 和回收金属，更适宜的操作是将这些粉尘返回到熔炼工艺。所捕获的粉尘若未回收，则需要通过安全填埋或其它可接受的方式来处置。

袋式除尘器需要通过连续监测来检测袋子是否失效。

5. 最新研究

选择性催化还原已经被应用于大量工业过程产生的氮氧化物（NO_x）的控制排放。通过改进选择性催化还原技术（如增加反应面积），选择催化过程可以分解废气中的PCDD和PCDF，该分解过程可能是催化氧化反应。这项技术被认为是一项正在发展中的技术，可有效降低贱金属熔炼运行和其他应用中产生的持久性有机污染物。但是，催化氧化所选用的催化剂，可能会受痕量金属和其他废气中污染物的影响而中毒。在应用该技术前，确认工作是必须的。

6. 措施的总结

表15和表16提供了上述所讨论措施的总结

表15. 针对新型初级贱金属熔炼工艺的措施

措施	描述	注意事项	其他评论
替代工艺	与高温冶炼贱金属工艺相比，应当优先考虑选择一种对于环境影响更小的冶金替代工艺来	湿式冶金工艺是一种显著防止污染物排放的工艺 已有评论表明应该考虑硫化物浓缩物的直接常压浸出（Fex到Zn的精料）。(Finnish representative, 2006) 封闭式的电解冶炼厂有助于污染控制	
成效要求	新的初级贱金属熔炼工艺应该规定完成与最佳可行技术相关的严格的成效要求和报告水平	针对表16所列的一级和二级措施，应该给出相应的需要考虑的事项	应考虑需要完成的成效要求 可实现的PCDD/PCDF排放水平见下面第7小节

表16 针对初级贱金属熔炼操作的一级和二级措施的总结

措施	描述	注意事项	其他评论
一级措施			
使用湿法冶金过程	如果可能，使用湿法冶金过程代替高温冶金过程，这可作为	使用湿法冶金过程在很大程度上依赖于所处理	

措施	描述	注意事项	其他评论
	减少排放的有效方法。封闭的电解厂有助于污染防治	的矿石和精料(如铁矾土或硫化物)。 采用湿法冶金和高温冶金联合使用的新技术炼制镍和铜，同样具有冶炼锌的潜力 (Finnish representative, 2006)	
对于(废)进料的质量控制	在进料的时候注意分类和筛选，这样可以防止原料中含有有机污染物或前驱体，最终达到减少PCDD/PCDF形成的目的	以下方法可以被考虑： 原料除油(如热除膜和热除油，接着通过后续燃烧去除废气中所有有机材料) 铣削和磨削技术配备完善的粉尘提取和消除工艺。所产生的颗粒物通过密度或风力分离进行处理，回收有价值的金属 剥去电缆外的绝缘层去除塑料物质(如可以采用低温技术使得塑料绝缘	

措施	描述	注意事项	其他评论
		层变得易碎以便剥除) 充分地混合原料可以使得进料更加均匀,以促进稳定的条件,这可能是需要优先考虑的措施 (Finnish representative, 2006)	
有效的过程控制	应利用过程控制系统来维持工艺稳定,且操作参数保持在PCDD/PCDF排放最小的水平。缺少PCDD/PCDF排放连续监测时,那么就需要对其它参数,如温度、停留时间、气体组分和烟气收集器进行连续监控并维持,以建立减少PCDD/PCDF排放的最佳运行环境。	举例:燃烧炉温度保持在850°C以上可以破坏PCDD/PCDF	
使用瞬间熔炼技术	使用高温冶金工艺时,采用瞬间熔炼技术而不是传统工艺(如煅烧、鼓风炉),可显著降低能耗和排放	瞬间熔炼会导致废气中出现高浓度的二氧化硫,所以在废气排空前要进行二氧化硫的有效固定或回收。	

措施	描述	注意事项	其他评论
来使最大化SO_2含量以固定硫	常规措施包括过程按照促使废气中SO_2含量最高的操作进行（当处理硫化物矿石或精料时），这样可以保证回收或者固定硫。应该优先考虑过程采用富氧空气（或纯氧）来提高过程气流中SO_2的含量，并减少气流的总体积。		
二级措施 下面的二级措施可以有效减少PCDD/PCDF的排放，因此也被认为是最佳可行技术的实例			
高效的废气净化和SO_2转化为硫酸	应该采用对富含SO_2的废气的高效预净化和后续的将SO_2转化为硫酸的工序，这样的联合使用被认为是最佳可行技术。	这套工艺具有控制粉尘和SO_2排放的协同效应，同时也可控制PCDD/PCDF的排放。	当使用了高效气体净化和将SO_2转化为硫酸的装置后，PCDD/PCDF的排放浓度低于 0.005 ng I-TEQ/m^3
烟气及废气的收集	在冶金过程的各个阶段都应控制空气排放，包括原料的处理、熔炼和材料的输送点，从而控		

措施	描述	注意事项	其他评论
	制PCDD/PCDF的排放。		
高效粉尘去除	粉尘和金属混合物都应被去除，从而降低 PCDD/PCDF 的排放。应该使用非常高效的粉尘去除技术，如在进行送往硫酸生产厂前使用陶瓷过滤器、高效袋式除尘器或高效气体净化组。 除尘装置捕获的粉尘应返回到工艺过程中。返回或收集的粉尘应在高温熔炉中处理，以破坏PCDD/PCDF和回收金属 袋式除尘器需要通过连续监测来检测袋子是否失效	对于粉尘控制，应当优先考虑使用袋式除尘器/湿式洗涤器、湿式静电除尘器或热静电除尘器。 所捕获的粉尘若未回收，则需要通过安全填埋或其它可接受的方式来处置	

7. 最佳可行技术相关的成效水平

初级贱金属熔炼使用最佳可行技术后，PCDD/PCDF向空气排放的成效水平 < 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（在可控制氧浓度下）。

参考文献

Charles E. Napier Co. Ltd. 2002. *Generic Dioxin/Furan Emission Testing Protocol for the Base*

Metals Smelting Sector. Prepared for Environment Canada.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain._eippcb.jrc.es.

World Bank. 1998. *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production*. Chapters on copper, nickel, lead and zinc smelting. www-wds.worldbank.org/servlet/WDS_IBank_Servlet?pcont=details&eid=000094946_

其他来源

Gunson A.J. and Jian Y. 2001. *Artisanal Mining in The People's Republic of China*. Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD), International Institute for Environment and Development (IIED), September 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP News Centre. www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=284&ArticleID=3204&l=en, as read on 20 January 2006.

Xinbin F., Guangle Q., Guanghui L., Ping L. and Shaofeng W. 2005. “Mercury Emissions from Artisanal Zinc and Mercury Smelting in Guizhou, PR China.” Goldschmidt Conference Abstracts 2005: *The Geochemistry of Mercury* p. A705.

Xinbin F., Xianwu B., Guangle Q., Guanghui L. and Shunlin T. *Mercury Pollution in Guizhou, China: A Status Report*. pbc.eastwestcenter.org/abstracts2005/abstract2005fengxinbin.htm, as read on 29 December 2005.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分 来源类别(c):

居民燃烧源

目录

表格目录 IV

方框目录 IV

VI.C 居民燃烧源 1

引言 2

1. 居民燃烧中排放的《斯德哥尔摩公约》附件 C 列出的化学物质 3

1.1. 生物质及化石燃料燃烧中的排放 3

1.2. 混合及受污染的燃料燃烧排放 6

2. 最佳可行技术 8

2.1. 燃料和设备：总体规律 9

2.2. 烹饪和取暖设备 9

3. 最佳环境实践 10

3.1. 燃烧设备和潜在的问题 10

3.2. 通风 11

3.3. 检查和维护 12

3.4. 正确使用燃烧设备和燃料 13

3.5. 教育、意识和培训项目 14

3.6. 居民燃烧管理 15

3.7. 向其它介质排放的管理 16

4. 最佳可行技术和最佳环境实践的有效实施 16

References 19

表格目录

表 1 化石燃料燃烧的 PCDD/PCDF 排放因子 4

表 2 居民燃烧 PCDD/PCDF 和 PCB 排放因子....5

表 3 不同燃料的 PCDD/PCDF 和 PCB 排放因子....5

表 4 清洁木材与被污染木材燃烧时 PCDD/PCDF 排放因子之比较 6

表 5 燃烧设备和潜在的问题....10

表 6 检查维护日程安排....12

表 7PCDD/PCDF 排放因子同燃料中 PVC 含量的关系 14

表 8 居民燃烧设施有效实施最佳可行技术和最佳环境实践的可能壁垒和选择 16

方框目录

方框 1 教育和提高意识：案例研究....17

VI.C 居民燃烧源

概述

此部分考虑木材、煤炭、天然气以及其他主要用于室内取暖和烹饪的有机物质的燃烧。燃烧发生在人工加料炉、壁炉或者大型集中取暖系统的自动燃烧设备中。研究表明居民燃烧排出了可观水平的《斯德哥尔摩公约》中附录 C 所列出的化学物质。其化学物质的排放量主要取决于所用燃料（家庭垃圾、含盐的浮木以及加工过的木板都是 PCDD/PCDF 的重要来源）和燃烧效率。燃烧效率取决于燃烧温度、气体混合程度、停留时间、充足的氧气以及燃料的特性。由于居民燃烧器具用量巨大，其对附录 C 列出的化学物质的总体排放情况有显著贡献。

在减少附录 C 所列化学品的形成及排放的过程中，利用清洁、未加工过的燃料的有效燃烧来取暖和烹饪最为重要。用于减少附录 C 中化学物质从居民燃烧源排放的战略包括公共教育及意识和培训项目，具体为合理使用器具、使用合适燃料和未受控制的居民燃烧对健康的影响。在工业设备中广泛使用的削减技术普遍不适合小型室内取暖和烹饪设备。然而，正确使用精心设计的燃炉可以有效减少附录 C 列出的化学物质，而且可以改善室内空气质量。

最佳可行技术包括装有通气管的封闭式低排放燃烧器和干燥、彻底风干的木材。对于无法获得以上设备的国家和地区，居民燃烧的最佳可行技术和最佳环境实践包括确保家庭垃圾同燃料分离以避免取暖烹饪过程中将其燃烧。加工过的木板、含盐的浮木以及塑料作为燃料或引火物应当在所有国家得到禁止。

在世界上所有国家，取暖和烹饪是一种普遍而重要的活动。任何旨在减少附录 C 列出的化学物质在居民燃烧中排放的行为还需要考虑当地的社会、文化和经济因素。对以上所述的强调可以参见澳大利亚和新西兰的案例研究。

引言

生物质燃料由于价格低廉且容易获取，常被低收入人群广泛用作一种能源。在发展中世界 75～80%的人口依赖木材和废弃生物质作为燃料以烹饪和取暖。此外，全球乡村地区对于生物质能量的这种依赖预期在一个世纪内不会显著减少，一些研究甚至指出这种依赖可能增加。在绝大部分情况下只是农、林业的废弃生物质被用作燃料，但在世界上某些特定地区国内能源部门的需求已经使得森林资源承受过重压力（Karve 2000）。

使用生物质燃料的厨灶一般性质粗糙。在大多数情况下它们只是由三块石头构成的简单结构（例如明火），没有烟囱或通风设备处理烟尘和煤灰，使得所有排放的烟、灰都被邻近的人直接吸入。家庭中由生物质燃料的不完全燃烧产生的室内空气污染（煤灰和烟尘）是一项重要的公共问题。上个二十年中开展的研究表明，恶劣的室内空气质量是导致发展中国家和低收入群体的乡村妇女儿童死亡、患呼吸系统疾病、健康状况较差的主要原因之一。例如在印度，因为呼吸系统慢性疾病而死亡的妇女占妇女总死亡人数中的 1.5%。

使用传统炉灶的妇女群体失明和肺结核的发病率要高于其它人群。一些最近的研究指出婴儿、儿童中的死亡与患病同室内使用木材及生物质做燃料有直接的相关关系。（对于发展中国家烹饪取暖、室内空气质量和公共健康的关系的关注促成了 2003 年清洁室内空气全球合作伙伴关系（http://www.pciaonline.org/ 2006 年 11 月）的建立。它致力于为室内烹饪取暖设备开发清洁和低成本的技术）另外，生活垃圾正在被用作一种烹饪和取

暖的燃料来源，这会导致附件C中列出的化学物质在居民燃烧中的生成和排放。

1.居民燃烧中排放的《斯德哥尔摩公约》附件 C 列出的化学物质

1.1 生物质及化石燃料燃烧中的排放

居民取暖和烹饪发生在很宽范围的设备中，从小型开放的坑炉、壁炉到大型高度精密的木材燃烧炉和炉灶。因为不同的国家使用不同的术语（例如 stove, heater），所以术语“burner”只在合适的场合用作一般性描述。

化石燃料普遍被用于家庭取暖，尤其在发达国家以及经济转型期的国家中。煤炭，（轻质燃料）石油和（天然）气是化石燃料用于家庭取暖的主要形式。

化石燃料在许多设备中燃烧，从小型火床炉（stoker-fired furnaces）到大型多单元室内建筑使用的集中产热大型精密锅炉。当这些设备操作和维护较好时热量产出最大。按热量传递和释放的方式，使用的供暖系统可以大体分为两类。一类叫做集中供暖系统，通常以石油或天然气为燃料，使用单个大型装置加热水或空气，加热后的水或空气在建筑中循环，在许多分散的散热器或管道中释放热量。这样的现代系统是高效和非常清洁燃烧的代表，留下极少量或者没有残渣需要处理。

第二种供暖系统大部分基于固体燃料（煤炭）并由单个的燃炉组成，这些燃炉被置于建筑的各个房间或置于墙内以向几个房间同时直接的提供热量。这些燃炉由相对小的火炉组成但能提供一个使空气在炉内及火炉周围循环的系统。典型的这些系统比较古旧，缺乏效率，燃烧不清洁，并会形成由燃料无机成分残留而成的需要处理的底灰。某些这样的系统也可以燃烧石油。

多氯二苯并对二恶英（PCDD）和多氯二联苯呋喃（PCDF）可能通过不完全燃烧生成

并主要排放到空气中。在煤炭燃烧过程中，残渣也可能是潜在的排放因素。由在欧洲的研究得出的排放因子如表 1 所示。

表 1　化石燃料燃烧的 PCDD/PCDF 排放因子

设备类型	排放因子: µg TEQ/TJ 化石燃料燃烧向空气排放 [a]	浓度 ng TEQ/ kg 灰烬残留物
以高氯碳为燃料的燃炉	15,000	30,000
以煤为燃料的燃炉	100	5,000
以石油为燃料的燃炉	10	无法提供
以天然气为燃料的燃炉	1.5	无法提供

a. 1 TJ =1 × 10^{12} 焦耳。

来源：UNEP 2005。

生物质是指在居民烹饪取暖中用作燃料的自然有机物——木材、麦秆、椰子壳、苎麻壳、动物粪便等。一般来说，居民燃烧的排放因子存在着显著的变化和不确定性。以下是本指南出版时一个按照燃料类型和技术分类的可利用数据的总结。

一项家庭取暖 PCDD/PCDF 排放测试在奥地利展开（Thanner and Moche 2002）。其中的评估包括对三种不同类型的固体燃炉的排放测量。实验设备包括一个可用各种固体燃料的新式低价炉、一个使用约 20 年的焦炭铸铁炉、以及一个使用约 10 年的铸铁炉。测量使用煤、焦炭和木材，并且所有燃料都是正规的零售品。从引火开始，至火熄灭结束，采集样品覆盖一个完整的热循环。烟气被用于分析 PCDD/PCDF 以及 PCB；灰分以及烟囱里的烟灰在每个完整热循环之后采样，用于分析 PCDD/PCDF 以及 PCB。排放因子如表 2 和表 3 所示。

在木材及化石燃料的燃烧中，只有小部分的 PCDD/PCDF 和 PCB 存在于灰分和烟囱烟灰中；超过 90%的上述污染物以气体形式和气溶胶副产物存在。余下的主要积聚于烟灰中，而灰分中的含量很小。

正常条件下（即现实条件）利用实际设备、同类燃炉、相同燃料进行的野外测量结果会明显产生更强烈的变化。一个私人机构开展了对 7 个独立的燃烧木材的加热设备的调查，其研究中记录了 PCDD/PCDF 浓度范围为 0.09～9.0 ng I-TEQ/MJ。

表 2 居民燃烧 PCDD/PCDF 和 PCB 排放因子

燃料	PCDD/PCDF TEQ (I-TEF) ng/Nm³ (0% O_2)[a]	PCDD/PCDF TEQ (WHO) ng/Nm³ (0% O_2)	PCB TEQ (WHO) ng/Nm³ (0% O_2)
木材	0.1–2.0	0.1–2.0	0.01–0.08
煤炭	7.5–38.7	8.0–41.8	1.7–2.4
焦炭	0.9–4.4	0.9–4.6	0.03–0.2

来源：Thanner and Moche 2002

a. 1ng(纳克)=1×10^{-12}kg(1×10^{-9}g)；Nm^3=标准立方米，在 0°C、101.3kPa 下测量的干气体体积。

表 3 不同燃料的 PCDD/PCDF 和 PCB 排放因子

Fuel		PCDD/PCDF	PCB	
		I-TEQ ng/MJ	WHO-TEQ ng/MJ	Σ Ballschmiter* ng/MJ
木材	中值 平均值	n=8 0.27 0.32	n=3 0.01 0.01	n=3 65.2 50.3
煤炭	中值 平均值	n=8 8.80 7.74	n=2 0.51 0.51	n=2 64.0 64.0
焦炭	中值 平均值	n=4 1.53 1.47	n=4 0.06 0.06	n=4 82.0 81.1

*来源：Thanner and Moche 2002

1.2 混合及受污染燃料的燃烧排放

欧洲排放清单指出，居民木材燃烧是 PCDD/PCDF 排放至空气的最大排放源之一（Berdowski et al. 1997）。在特别注意木材燃烧的同时，也要注意燃烧的材料不仅有天然木材，还有以包括有机氯在内的不同化学物质处理后的木材废料。木材废料（已废弃或工业用材）常常含有多种污染物（加铬砷酸铜、五氯苯酚、杂芬油、黏合剂、树脂、油漆和其他表面涂层）。使用某些可燃材料，包括已废弃的材料，作为燃料也是一种普遍的活动（例如纺织品、橡胶、塑料、印刷品、包装材料、废物油等）。

表 4 所示为不同欧洲国家开展研究得出的排放因子的对比，研究主要比较了加工与未加工过的木材在燃烧上的差异。残渣排放因子的确定是基于测量灰分中的浓度，同燃料的热值无关。

表 4 清洁木材与被污染木材燃烧时 PCDD/PCDF 排放因子之比较

设备类型	排放因子: µg TEQ/TJ 生物质燃烧排入空气 [a]	浓度: ng TEQ/ kg 灰分残余
以被污染的木材/生物质为燃料的燃炉	1,500	1,000
以天然的木材/生物质为燃料的燃炉	100	10

a. TJ = 万亿焦耳 = 1×10^{12} 焦耳。

来源：Source: UNEP 2005

一些在美国所做的研究旨在探索居民木材燃烧时是否会生成 PCDD/PCDF。评估由刮取木材燃炉烟囱上的烟灰得到，取样范围覆盖美国中部、东部、和西部地区。东部地区烟囱沉降物中总 PCDD/PCDF 的平均值为 8.3 ng/kg，中部地区相应值为 42.1 ng/kg，西部地区是 10 ng/kg。各烟囱单元的不同设计和木材燃料的污染程度不同导致了结果的

较大差异。

烟囱烟灰以及木材燃炉、壁炉的底灰中发现了可检出量的四氯二苯并对二恶英（TCDD）。居民木材燃烧的烟囱沉降物中已经发现含有相似于城市废物焚烧炉废气中的 PCDD/PCDF 同系物。这一发现表明用于居民燃烧设备的木材可能是被高度污染的，并且塑料等不合适的材料也可能被用作燃料。

来自英属哥伦比亚和加拿大的两个木材燃炉的烟灰被用来分析检测 PCDD，研究发现沿海地区燃烧含盐木材的木材燃炉烟灰中，PCDD 含量比非沿海地区同样燃炉烟灰的 PCDD 含量高出 20～90 倍。当氯（来自海盐）的浓度增加时，飞灰中 PCDD 的浓度随之上升。

根据波兰化学分析的数据，居民燃烧源所排出的烟道气中，PCB 的含量比工业源高 3 倍（制造业除外），HCB 含量高出 2 倍，PCDD/PCDF 含量高出 25 倍。产生如此高浓度 PCDD/PCDF、PCB 和 HCB 的主要原因是生活垃圾和硬煤或木材在简单厨灶或加热锅炉中的共燃烧（Lassen et al. 2002, 2003）。

木材、煤炭同生活垃圾的共燃烧发生在乡村和邻近森林的城市郊区的度假中心以及居民区。公共统计数据显示木材和泥煤的共燃烧热值达到 95,000 TJ，其中泥煤的贡献认为较小。据专家估计，约有占总体 15%的煤或木材被生活垃圾取代，估计被污染燃料的总量可达 9,500～19,000 TJ。在波兰的生活垃圾被共燃烧的地区，燃炉烟囱烟道气中 PCDD/PCDF 的浓度变化范围可以从 0.32 到 77 ng I-TEQ/Nm^3。硬煤的排放因子范围从 17 到 570 μg TEQ/Mg。据估计，波兰居民燃烧源 PCDD/PCDF 总的年排放量在 30～85 g I-TEQ。烟道气中 PCDD/PCDF 同系物质量分布情况类似于废物焚烧炉废气中的分布情况记录。

对于居民燃烧源的排放控制措施非常之少。大多数对燃炉和壁炉的操作都并不规范，供氧水平不足，燃烧气体混合不均匀(用量过大或者使用过大的木材)。在这种情况下，燃烧不仅会排放出气体污染物而且会生成含有 PCDD/PCDF 的固体污染物，后者继续排放到土壤中。

2 最佳可行技术

烹饪取暖设备中高质量、有效率的燃烧对于减少附件 C 中所列化学物质的生成和排放异常重要。对于封闭式燃烧器来说，这主要取决于燃烧室的温度、燃气的混合程度、过量的氧气和所使用的燃料类型。这些变量由诸如以下参数决定：

- 燃烧技术(例如燃烧室设计、过程控制技术)；
- 操作条件(例如一级和二级空气比率、空气喷嘴的分布)；
- 负载条件(全负载或部分负载)；
- 燃料特性(形状、大小分布、含水率)。

任何关于生物质或木材燃烧设备的最佳可行技术和最佳环境实践的建议都应当考虑到生物质燃料用于烹饪和取暖将会在未来的很多年依然普遍存在于低收入和乡村社区中。与上述设备相关的指南的贯彻将取决于一系列的条件，包括社会经济因素。作为国家实施计划的一部分，国家应当对计划施行的新标准和规定进行评估以确定其可能的社会经济影响。

以改进的、能够高效利用燃料的燃炉替代设计粗糙的燃炉会是一个减少附件 C 中所列化学物质排放的有效措施，随之可以获得室内空气质量的改善。另外，一些研究指出改进的设计可以比传统设计节省 50～80%的燃料。改进型燃炉的最优设计可以实现节省

燃料、减少空气污染、易于制造、安装和操作的目的，同时对乡村用户有经济上的可接受性。最优设计也能够通过减少直接暴露于火焰和热源来增加安全性，同时通过改进型燃炉的生产、销售和维护增加工作机会。

改进型燃炉的设计应当将用户的需要和关注的方面纳入考虑范畴。例如，研究表明改进型燃炉的用户关注燃料以及燃料的经济性、污染排放、成本、烹饪时间、操作和维护的方便性、同已有厨房用具的协调性、燃料和燃料的操作、加燃料及控制加热水平的难易程度，还有操作的安全性。设计改进型燃炉工作中需要考虑社会、文化、科学、经济、环境改造学和健康方面的因素。

2.1 燃料和设备：普遍原则

最佳可行技术包括装有通气管的封闭式低排放燃烧器和干燥、彻底风干的木材。存在相应设备时，没有温室气体减排义务的国家可以使用诸如液态石油气、天然气、石油和柴油等清洁燃烧的燃料。

在没有上述燃料和设备的国家，居民燃烧的最佳可行技术和最佳环境实践包括确保家庭垃圾同燃料分离以避免取暖烹饪过程中将其燃烧。加工过的木板、含盐的浮木以及塑料作为燃料或引火物应当在所有国家得到禁止。

从废气中控制排放是可行的，但对于家用点火和燃烧设备，这种方法没有得到普遍认可。可与工业过程系统相比的大型系统应当装备有旋风或纤维过滤器。催化排气净化器在一些国家有所使用但还没有得到广泛的日常应用。

2.2 烹饪和取暖设备

通过优化加热元素可以减少单个火炉和暖炉的排放。根据不同国家的总体技术标

准、社会、文化、经济背景和气候条件，许多装置类型都是可行的。

优化的燃烧技术应当具有以下特征：

- 良好的燃气和空气混合效果（高度紊乱或混合）；
- 在热区充足的停留时间；
- 发热床扰动最小以及空气的均匀分布；
- 在温度范围 180～500°C 时，停留时间最小和最小灰分沉积；
- 排放管道应该保持清洁没有烟灰，以保证完全燃烧，并且需要定期清扫。（至少每年一次）。

3. 最佳环境实践

3.1 燃烧设备和潜在的问题

表 5 列出了一些典型的可能造成污染物释放的设备问题。许多此类问题都是难以由家庭使用者解决的。这些信息应当在销售设备时由制造商或零售商提供。通过传媒对公众意识的倡导也是一个传播此项信息的好方法。

表 5 燃烧设备和潜在的问题

设备	燃料	典型的潜在问题
中央燃炉 房间取暖器 壁炉	天然或 液化 石油气	热交换器产生裂缝 没有足够的空气使燃料充分燃烧 烟道故障或堵塞 燃烧器失调
中央燃炉	石油	热交换器产生裂缝 没有足够的空气使燃料充分燃烧 烟道故障或堵塞 燃烧器失调

设备	燃料	典型的潜在问题
集中供暖器 房屋供暖器	木材	热交换器产生裂缝 没有足够的空气使燃料充分燃烧 烟道故障或堵塞 新鲜木材或加工过的木材
中央燃炉 火炉	煤炭	热交换器产生裂缝 没有足够的空气使燃料充分燃烧 炉床故障 烟道故障或堵塞 劣质煤 燃料含水率高
炉灶 烤炉	天然或 液化 石油气	没有足够的空气使燃料充分燃烧 燃烧器失调 误用作房间取暖器
房间取暖器 集中取暖器	煤油	错误的调试 燃料使用错误(未用 K-1) 错误的灯芯或灯芯高度 没有足够的空气使燃料充分燃烧
火炉 壁炉	木材 煤炭	没有足够的空气使燃料充分燃烧 烟道故障或堵塞 未干燥或加工过的木材 热交换器或燃烧室产生裂缝 使用错误的燃料如生活垃圾
热水器	天然或 液化 石油气	没有足够的空气使燃料充分燃烧 烟道故障或堵塞 燃烧器失调

来源：CPSC 2004

3.2 通风

为了减少室内空气污染，空气进出居室的移动非常重要，其作用可以通过将污染物从烟囱、烟道带出到室外而减少室内有害污染物的浓度。这也确保了完全燃烧所需的足够空气，因此减少了污染水平。

通风可以用以下措施改善：

- 在火炉上使用鼓风机以辅助通风；
- 排气扇工作时保证足够的气流流进房屋（例如将窗、门略微打开，尤其是当其他设备也在使用时）；
- 为了保证大多数燃烧设备及其排风系统的正常运转，室内的气压应当大于室外。否则，排风系统会将燃烧污染物排入室内而不是室外；
- 保证需要排风的设备已经和排风装置连通，其间没有物体阻碍，并且排风管上没有孔或裂缝；
- 加入木材时打开火炉或取暖器的节气阀以使更多的空气进入设备。充足的空气可以促进木材的充分燃烧，并防止污染物没有从烟囱排出反而被吸入室内。与烟灰在有火炉使用房间的家具上沉积一样，使用木材燃烧炉时屋内可见的烟雾或者持续的烟味标志着火炉的工作状态不正常。烟雾和烟灰是火炉将污染物释放到室内的标志。

在卧室内应当禁止使用没有排风设备的取暖器或者火炉，否则有可能导致暴露在危险或者致死量的一氧化碳中。

3.3 检查和维护

燃烧设备应当实施定期检查和维护（表 6）以减少在污染物中的暴露。清扫烟囱和排风设备非常重要，尤其是在更换取暖系统时。

表 6 检查维护日程安排

设备	检查		维护	
	任务	频率	任务	频率

燃气热风供暖系统	空气过滤器：清洗/更换过滤器 检查排气管的锈蚀和烟灰	按需每月 每年	有资格人员检查/清洁烟囱，清洁/调节燃烧器，检查热交换器及操作	每年(在采暖季节开始前)
燃气/燃油水/水汽 供暖系统和热水器	检查排气管的锈蚀和烟灰	每年	有资格人员检查/清洁烟囱，清洁燃烧室，调节燃烧器，检查操作	每年(在采暖季节开始前)
煤油空气加热器	检查壁炉架的位置是否正确固定 检查燃料罐是否有水和其他污染物	使用时每日一次 每天或补充燃料前	检查并更换灯芯 清洁燃烧室 排干燃料罐	每年(在采暖季节开始前) 每年(在采暖季节开始前) 每年(在采暖季节结束后)
木材/煤炭火炉以及室内锅炉和燃炉	检查排气管的锈蚀和烟灰	每月	有资格人员检查/清洁烟囱，检查接缝和垫圈，检查操作	每年(在采暖季节开始前)

来源：CPSC 2004

3.4 正确使用燃烧设备和燃料

理解并遵守所有燃烧设备的操作说明并且使用推荐种类的燃料非常重要。

有条件的情况下，干燥的硬木(而非软木材)应当用于木材燃炉和壁炉。硬木燃烧温度更高且较少生成杂芬油(一种油腻的，粘在烟囱和排气烟道上的黑色焦油，可能造成火灾)。

因为新鲜的和/或潮湿的木材的燃烧缺乏效率，将会导致 PCDD/PCDF 排放的增加，故新鲜的、潮湿的或是含盐的浮木的使用应当被完全避免。针对沿海地区和非沿海地区的木材的研究进一步指出，含盐木材具有更高的氯含量，在燃烧时会引起 PCDD/PCDF 的排放增加。

涂有油漆的碎木片或防腐剂处理过的木板应当绝对禁止用于燃烧。此类木材燃烧时会释放包括附件 C 中化学物质在内的剧毒污染物。

避免含有大量氯或/和溴成分的废物进料例如盐等无机物，或者 PVC 等有机物（Lemieux et al. 2003）是非常重要的。然而，垃圾的共焚烧是固体燃炉中常见的现象。这一做法应当通过政策和增强意识的运动来予以坚决阻止（参见以下 3.5 小节）。许多研究指出燃烧如 PVC 等含氯垃圾将增加无意 POPs 的产生，如表 7 所示（Gullett et al 1999）。如有可能，可以实施一个详细说明燃料标准的规定。对于加工过的木材、废油、变压器油、塑料以及其他可燃垃圾也是如此。

表 7 PCDD/PCDF 排放因子同燃料中 PVC 含量的关系

PVC 含量 **[%]**	**0**	**0.2**	**1**	**7.5**
平均排放因子 I-TEQ/kg [ng]	14	80	200	4,900
范围 I-TEQ/kg [ng]	2-28	9-150	180-240	3,500-6,700

Gullett *et al* 1999

3.5 教育、意识和培训项目

其他污染物的排放（如细颗粒、一氧化碳等）显著促进了旨在改善居民燃烧排放的控制措施。教育、意识和培训项目旨在增进对附件 C 中所列化学物质的最佳实践的理解，应当成为上述努力的一个主要组成部分（参见此部分附录框 I 中案例研究）。

任何教育和增强意识项目应当最好能够结合当地社区情况，富有针对性和实用性。有效的项目包括以下重要组成部分：

- 对合理使用燃料的教育和意识。其中包括的主要因素有：
  - 使用干燥的，彻底风干的木材，这将减少 PCCD/PCDF 的排放，同时可以增加多达 40%的热量；
  - 使用清洁燃料如天然气来减少附件 C 中所列化学物质的排放；

  - 不推荐在燃烧设备中燃烧生活垃圾；
  - 有效操作燃烧设备以保证燃料的完全燃烧；
- 简单易懂的信息。其中包括附件 C 中化学物质对人体健康和环境的影响，以及居民源排放的重要性；
- 针对买卖和运行居民燃烧设备者的项目，尤其强调 3.1 至 3.4 节提到的内容。

3.6 居民燃烧管理

燃料的完全燃烧有助于降低排放和设备的有效运转。这一点可以通过完成以下要求来实现：

- 足够的燃烧温度；
- 充足的气流以供燃烧用氧；
- 避免燃料过载（多于火焰可以有效燃烧的量）；
- 空气和火焰发出热气的充分混合。

实现这些预期结果的特殊措施包括：

- 高质量、干燥的燃料；
- 收集并风干木材，保证其燃烧时是干燥的；
- 保证合适的气流（例如，防止进入的空气被木块阻隔）；
- 为了得到最佳气流，在燃烧室中留足够的空间。

3.7 向其它介质排放的管理

附件 C 中所列居民燃烧产生的化学物质主要排入空气。由清洁的木材和其他生物质燃料产生的灰分和煤灰也被排放，但其中只含有少量的附件 C 中化学物质。只要不被定期在同地点使用，少量的灰分可以安全地被用作肥料。大量的灰分应当进行卫生填埋处理。

4. 最佳可行技术和最佳环境实践的有效实施

大多数情况下，改进燃烧设备的最终用户不甚了解或完全不知道附件 C 中化学药品对健康和环境的不利影响。对这些问题逐渐增加的认识有助于鼓励对燃烧设备的有效操作，同时也可以避免例如使用生活垃圾作燃料的情形。政府应当将由室内燃烧设备（如火炉、烤炉及其它设备）排放的附件 C 所列化学物质的影响信息列入培训和增强意识项目。

有效实施最佳可行技术和最佳环境实践的可能障碍和选择曾被 Atikullah S.M.和 Eusuf M.（2003）讨论过。其内容总结在以下表 8 中。

表 8 居民燃烧设施有效实施最佳可行技术和最佳环境实践的可能障碍和选择

障碍	有效实施最佳可行技术和最佳环境实践的选择
设备设计与燃料类型在实际使用时及可获得性方面的错配	设备设计应当符合社区需要。实施任何特定设计前应当进行详细的社区需求评估。
公众缺少对已改进技术的了解	政府和社区应当采取适当的措施(例如传媒和增强意识运动)来宣传普及改进型设备。社区层次的培训项目可以保障设备的合理使用，减少不合

障碍	有效实施最佳可行技术和最佳环境实践的选择
	适的燃料如生活垃圾的使用，从而非常重要。
地方上缺乏维修改进型设备的能力	实施培训项目以培养设备维护修理的能力很重要
缺乏购买、操作和维护设备的资源	低收入者只有确信改进型设备不会为他们增加经济负担且其维护和使用具有成本效益时才关注该类设备。
不了解附件 C 所列化学药品和其它污染物对健康的影响	提高在室内空气污染对健康的可能影响方面的（公众）意识，这些室内空气污染由家庭取暖/烹饪设备和燃料使用不当导致

附加的关于清洁燃烧和改进型木材火炉设计的信息来源在参考文献中列出。

方框 1 教育和提高意识：案例研究

以下控制措施在注重颗粒物的同时，也具有减少由不完全燃烧产生的 PCDD/PCDF 的重要作用。由于 PCDD/PCDF 吸附于颗粒物上，颗粒物排放减少同时也会减少 PCDD/PCDF 的排放。

案例研究 1：新西兰

室内木材燃烧排放所导致的城市污染是一个普遍问题。在新西兰，许多城市和城镇在冬天因为家庭取暖燃烧排放，忍受着较差的空气质量。细颗粒超过国家环境标准规定值 50 μg/m^3（24 小时平均）的现象并非罕见，甚至在一些地区每年超标天数大于 30 天。

此现象可能对国家 PCDD/PCDF 的排放有潜在的贡献。这一问题是极具历史性的。因为充足的（很多情况下是免费的）木材和煤炭供给，以及无隔热保温房屋的大量建造。这对于负责减少空气污染的当地机构来说，具有重要的社会经济学参考价值。

一项对室内燃烧排放的提高意识运动于 2005/06 年在新西兰的 4 个小镇举行。运动中的关键发现是应当为每个当地社区量体裁衣（没有普适的方法）。这要求同关键的利益相关方如社区健康专家和可靠组织签订协议，但它成功之处在于促进了社区行动和增强意识。

案例研究 2：澳大利亚塔斯马尼亚岛（Tasmania）

澳大利亚南部的许多地方，真火壁炉广泛被用于家庭取暖。塔斯马尼亚的 Launceston（人口约 10,000）在冬天月均超出澳大利亚细颗粒标准的天数高达 14 天，其主要原因就是真火壁炉的排放。

在 2001 年，一个替换真火壁炉的项目启动以改善空气质量。从那时起，利用经济激励将旧的、污染性强的真火壁炉替换为更清洁设备的措施使得真火壁炉约减少了 25%。与此同时还引入了一个有目的性的社区教育活动（Launceston 空气质量网站），以及一项限制真火壁炉颗粒物排放为 4g/kg（排放/所燃烧木材质量）的规定。

一项 2005 年的研究发现，上述项目促进旧式真火壁炉的存在趋势下降，空气质量得以改善。虽然没有可用的数据，但是二恶英的排放应已减少。在 2006 年，Launceston 首次没有超过澳大利亚细颗粒排放标准。

References

Atikullah S.M. and Eusuf M. 2003. “Biomass Crisis and Improved Stoves in Bangladesh.” *Renewable Energy Newsletter* 1:2. Bangladesh Centre for Advanced Studies, Dhaka.

Berdowski J.J.M., Baas J., Bloos J.P.J., Visschedijk A.J.H. and Zandveld P.Y.J. 1997. *The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants*. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsbericht 104 02 672/03. TNO, Apeldoorn, Netherlands.

CPSC (Consumer Product Safety Commission). 2004. *What You Should Know about Combustion Appliances and Indoor Air Pollution*. CPSC Document 452. www.cpsc.gov/CPSCPUB/PUBS/452.html.

Gullet *et al* 1999, Organohalogen and Compounds Vol.41, 157-168, 1999.

Karve P. 2000. *International Conference on Biomass-Based Fuels and Cooking Systems (BFCS-2000): A Report*. solstice.crest.org/discussiongroups/resources/stoves/Karve_Conference/BFCSrprt.htm.

Lassen C. et al. 2002. *Inventory of Dioxin and Furan Releases in Poland*. Report by Danish Cooperation for the Environment in Eastern Europe (DANCEE) and Ministry of the Environment Poland.

Lassen C., Hansen E., Jensen A.A., Olendrzyński K., Kołsut W., Żurek J., Kargulewicz I., Dębski B., Skośkiewicz J., Holzer M., Grochowalski A., Brandte E., Poltimae H., Kallaste T. and Kapturauskas J. 2003. “Survey of Dioxin Sources in the Baltic Region.” *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10:49–56.

Launceston Air Quality. www.launceston.tas.gov.au/airquality.php.

Lavric E.D., Konnov A.A. and De Ruyck J. 2004. “Dioxin Levels in Wood Combustion: A Review.” *Biomass and Bioenergy* 26:115–145.

PCIA (Partnership for Clean Indoor Air). www.pciaonline.org/.

RWEDP (Rural Wood Energy Development Programme in Asia). www.rwedp.org/p-stoves.html.

Thanner G. and Moche W. 2002. *Emissions of Dioxins, PCBs and PAHs from Domestic Heating*. Monographs Vol. 153. Federal Environmental Agency, Vienna, Austria.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva.

www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

Other sources

Government of Australia. 2004. *Hot Tips for Cleaner Wood Heating*. Natural Heritage Trust, Australia.

Pfeiffer F., Struschka M., Baumbach G., Hagenmaier H. and Hein K.R.G. 2000. “PCDD/PCDF Emissions from Small Firing Systems in Households.” *Chemosphere* 40:225–232.

Design principles of wood burning cookstoves, PCIA website (Nov. 2006) http://www.pciaonline.org/assets/20060710-Design_Principles_ES.pdf

Biomass Energy Technology, http://www.rwedp.org/d_technodc.html (Nov. 2006)

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分 来源类别 (d):

使用化石燃料的电力和工业锅炉

目　录

VI.D 使用化石燃料的电力和工业锅炉.....1

概述.....1

1. 引言.....1

1.1 锅炉情况概述.....1

1.1.1 锅炉大小.....2

1.1.2 输出蒸汽的用途.....2

1.1.3 锅炉设计.....2

1.2 锅炉类型.....3

1.2.1 电力锅炉.....3

1.2.2 工业/商业/机构用锅炉.....4

2. 燃烧产生的PCDD/PCDF、PCB和HCB.....4

2.1 PCDD和PCDF.....5

2.1.1 PCDD/PCDF的产生.....5

2.1.2 PCDD/PCDF控制机理.....6

2.2 PCB和HCB.....7

3. 燃料类型对排放产生的影响.....8

3.1 轻质燃料油和天然气.....8

3.2 重质燃料油.....8

3.3 煤.....8

3.4 褐煤 9

3.5 与其他类型燃料共燃烧 9

4. 锅炉的持久性有机污染物排放估计 10

5. 最佳环境实践 11

6. 最佳可行技术 12

6.1 初级处理方法 13

6.1.1 燃料规范和监控 13

6.1.2 燃烧条件 13

6.2 二级处理方法：空气污染控制设备 14

6.3 其他问题 15

7. 关于最佳可行技术的成效水平 17

参考文献 19

其他来源 21

VI.D 使用化石燃料的电力和工业锅炉

概述

电力和工业锅炉是通过燃烧燃料对水进行加热，产生蒸汽用于发电或工业过程的设备。经测定，化石燃料锅炉排放的《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学物质的浓度一般是非常低的。然而，因为用于发电和供热或蒸汽生产所燃烧的化石燃料吨数和分配规模，锅炉设备的总气体排放量可能是很大的。

可以减少附件 C 所列化学物质形成和排放的措施包括：在锅炉内维持高效燃烧条件和保证充足的时间使得燃烧完全；采取措施确保燃料没有被 PCB、HCB 或氯污染，同时保证那些已知可以作为 PCDD/PCDF 生成的催化剂的化学成分含量较低；使用合适的气体净化技术以降低气体所含污染物的排放；合适的处理、贮藏和使用收集到的灰烬。

最佳可行技术下的 PCDD/PCDF 空气排放水平可以显著降低到 0.1ng I-TEQ/Nm^3 以下（氧气含量：固体燃料 6%；液体燃料 3%）。

1. 引言

1.1

锅炉是燃烧燃料来加热水或产生蒸汽的设备。虽然锅炉可以设计为燃烧生物质燃料和垃圾，但是大多数的锅炉使用化石燃料作为能量来源。锅炉产生的蒸汽可以用于发电或者工业过程；同样，热水可以用于工业过程或者家庭、工业取暖。电力和工业锅炉有显著的不同，主要的差异体现在三个关键特征：

- 锅炉的大小；
- 锅炉产生蒸汽和热水的用途；
- 锅炉设计；

1.1.1 锅炉大小

电力锅炉比现代工业锅炉要大。典型的大型电力锅炉每小时产生 1600 吨蒸汽，一般的工业锅炉每小时只有 45 吨。工业锅炉的大小在上述大小的十分之一到十倍之间变化（CIBO 2002）。[1]

1.1.2 输出蒸汽的用途

按照设计，电力锅炉以恒定速率产生蒸汽从而推动涡轮来发电。虽然电能市场结构的改变会使得电力锅炉工作条件为适应国家日常供电需要而改变，但因为对蒸汽持续的需求，电力锅炉通常以一个稳定的状态连续运行。

相反，工业锅炉在工业用途方面有明显不同的目的，并且其需求随工业活动和工艺及其需气量而变化；例如，在食品加工业的热水和蒸汽的生产使用就与大型医院锅炉的需求周期存在差异。尽管针对具体工厂及其操作要进行设计优化，但这些广泛变动的蒸汽需求使得工业锅炉通常不能在最大容量下稳定运行。总之，工业锅炉比起典型的电力锅炉有着低得多的年工作载荷及利用率。

1.1.3 锅炉设计

电力锅炉一般是在高温高压条件下主要燃烧煤粉、燃油或天然气的大型单位。单个

[1] 粗略估计可使用的转化因子为 0.8～0.9 (MWh/吨高压蒸汽)。

的电力锅炉采用小型设计和小型燃烧工艺。然而，虽然工业锅炉设计使用特定种类的燃料，其对大小范围很广的燃烧系统均有兼容性。电厂设施的设计规模接近锅炉和涡轮，而这些设施在排放控制中存在规模经济。然而，工业锅炉的设计会被蒸汽产量的变化要求和场地空间的有限所限制。这将增加实施有效工业锅炉设备排放控制的难度。

1.2

1.2.1 电力锅炉

电力锅炉一般按其燃炉构造而分类：

- 切向燃烧锅炉：一般使用煤粉作燃料，亦可使用燃油或燃气；含空气和燃料混和物的单火焰带从与燃炉中心圆线相切的四个角喷射入燃烧区；
- 墙式锅炉：单面墙或者相对的两面墙上装有若干燃烧炉，利用煤粉、燃油和燃气进行燃烧；
- 旋风燃烧锅炉:典型的以碎煤为燃料的锅炉,气体燃料混和物在卧式气缸中混合；
- 煤机锅炉：这是一种老式的设备，可以燃烧各种固体燃料；抛煤机炉排将固体燃料送入燃烧室并清除残留灰分；
- 流化床燃烧锅炉：其燃炉温度较低，燃烧区域强烈的混合使其燃烧效率高，流入的碎煤，作为一种可能的吸附剂，可以除去污染物，特别是二氧化硫；
- 加压流化床燃烧锅炉：同流化床燃烧锅炉相似，但是其工作压力高于大气压，效率也更高。

1.2.2 工业/商业/机构用锅炉

工业/商业/机构用锅炉一般按照其传热方式和使用的燃烧系统分类。关于不同锅炉种类的详细讨论可以参见 2002 年 Oland 会议的结果。传热系统总结如下：

- 水管锅炉：含水的传热水管直接同燃烧的高温气体接触。通常用于燃煤设施，但几乎可以装配于使用任何燃料的设备，包括燃油、燃气、生物质燃料、生活垃圾和废轮胎燃料；
- 火管锅炉：高温气体通过浸在水中的管道循环。这种技术常应用于使用煤粉、燃油和燃气的锅炉，但也可以应用于燃烧生物质燃料和其他燃料的锅炉中。通常应用于低压设施；
- 铸铁锅炉：锅炉的铸造部分设有水和燃气的通道。应用于低压蒸汽和热水的生成，通常装备于燃烧燃油或燃气的设备，以及少量的燃煤单位。

燃烧系统主要是：

- 加煤机：现在使用的加煤机种类繁多，功能各异。下给加煤机从炉膛下方补给燃料和助燃气体，同时将炉灰排到侧面或后面。火上加煤机，包括集中投料和更广泛使用的分散投料，将助燃空气从炉膛下方加入，所燃烧的燃料由炉膛上方加入。抛煤机炉排装有固定的炉膛，被广泛应用于制糖行业甘蔗渣的燃烧；
- 燃烧炉：这组种类繁多的设备控制空气-燃料混合物向燃炉的传递，并保证合适的维持点火和燃烧的速度、混合度和浓度条件。

2. 燃烧产生的 PCDD/PCDF、PCB 和 HCB

在正常运转的燃烧系统中，挥发性物质应当在高温下反应足够长的时间，并充分的

和氧气混合才能保证均一完全的燃烧。当上述条件不能满足时，就极可能有 PCDD、PCDF、PCB、HCB 在燃烧过程中产生、残留下来并通过空气传播毒性（Van Remmen 1998; UNEP 2005）。

在大型的，控制条件良好的燃烧电厂中，PCDD/PCDF（以及其它持久性有机污染物）的生成量很低。这是因为燃烧效率较高、燃烧过程稳定并且所用燃料一般比较均一。然而，由于排出气体虽然 PCDD/PCDF 浓度低，但是废气排放体积大，所以仍然可能存在可观的较大质量的 PCDD/PCDF 排放（UNEP 2005）。在小型控制条件欠佳的系统中，存在持久性有机污染物排放浓度较大的潜在可能，但是其总气体排放量较低，所以总的持久性有机污染物排放量较低。

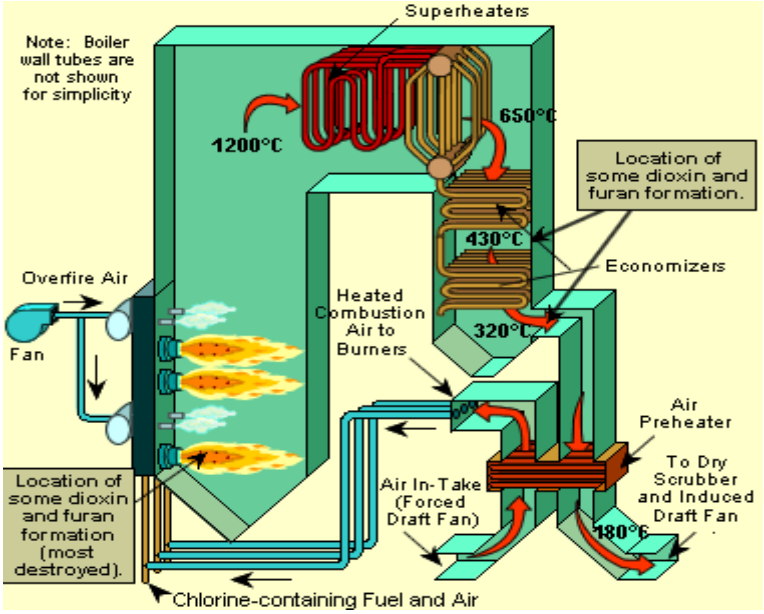
2.1 PCDD PCDF

2.1.1 PCDD/PCDF 的产生

化石燃料在电力锅炉或工业锅炉中燃烧时排放 PCDD/PCDF 的量比燃烧垃圾衍生燃料时的排放量小（Sloss and Smith 1993; Sloss 2001; Dyke 2004）。Griffin 于 1986 年建立了一个通过供给的燃料中硫氯比解释 PCDD/PCDF 生成的假说。假说中提到，煤炭中的硫氯比为 5:1，远高于生活垃圾中的相应比例。煤炭、原油、燃气等化石燃料中这种硫相对于氯的过剩使得原子态的氯被捕获，从而防止了氯代芳香烃的产生。而在垃圾衍生燃料燃烧时由于氯的含量大大超过硫，氯代芳香烃得以产生。

PCDD/PCDF 产生机理很多。图 1 表示出锅炉中可能产生 PCDD/PCDF 的部位。关于 PCDD/PCDF 形成更详细的信息参见本指南第三章 C(i)。

图 1 锅炉中可能生成 PCDD 和 PCDF 的位置



来源： Richards 2004，有修改.

2.1.2 PCDD/PCDF 控制机理

PCDD/PCDF 的生成主要受燃烧条件、燃料质量和燃烧装置设计的影响。已证明改进燃烧条件可以减少 PCDD 排放（Williams 1994; Eduljee and Cains 1996）。Lemieux（1998）总结了美国 EPA 的工作，指出可以通过控制以下参数减少 PCDD/PCDF 的排放，参数重要性依次递减：

1. 燃烧质量参数如下：
   - 一氧化碳（CO）、总烃、烟灰的形成；
   - 颗粒物夹带和燃尽；
2. 空气污染控制温度；
3. 燃料/垃圾参数：

- 硫含量；
- 金属含量；
- 氯含量。

这些可以通过以下条件实现（Lemieux 1998）:

- 燃烧室均一的高温；
- 同充足空气均匀混合；
- 尽量减少夹带走的未燃烧的颗粒物；
- 给料速率恒定；
- 对 CO 和总烃的积极监控。

最后，许多空气污染控制设备的运行参数可用于减少 PCDD/PCDF 排放，它们包括：

- 除尘设备入口处保持低温；
- 尽量减少气体或颗粒在 200～400°C 温度窗口的停留时间。

如前所述，从燃煤电厂较低的排放量以及高含硫煤和垃圾燃料共燃烧的结果（Tsai et al. 2002）可知，硫的存在也被证明可以防止 PCDD 生成。所以，虽然应认识到使用高硫燃料会导致另外一系列的空气污染问题，但维持较高的硫氯比是有益处的（Luthe, Karidio and Uloth 1997）。

2.2 PCB HCB

PCB 排放可能由再生油和其它垃圾衍生燃料的使用产生。煤燃烧是全球 HCB 的第三大排放源（Bailey 2001）。这些化合物的详细生成过程参见本指南第三章 C(i)。控制

PCB 和 HCB 排放的措施同控制 PCDD/PCDF 排放的措施相似。

3. 燃料类型对排放产生的影响

煤、石油和天然气等化石燃料单独使用或者同其它工艺产生的含能燃料共同使用，用以在锅炉中产生蒸汽。所用燃料的种类取决于燃料的可用性以及工艺流程的经济性。

3.1

轻质燃料油和天然气总是在特殊设计的燃烧装置中燃烧，由于两者的热值很高，燃烧产物干净，没有飞灰，故一般不会产生大量的 PCDD/PCDF。发电采用更多的天然气（替代煤和油）会使得 PCDD/PCDF 在发电机部分的排放减少（UNECE 1998）。

3.2

重质燃料油用于产生蒸汽和发电，通常在特殊设计的带有炉墙的燃炉中燃烧。不含污染物的重质燃料油一般有机污染排放水平较低。

3.3

大型燃煤发电厂中高效的煤燃烧会使得排放水平很低(Rentz, Gütling and Karl 2002)。而煤在低效率燃烧器中的使用是一个地区的重要排放源（Sloss 2001）。UNECE 在 1998 年敦促那些超过 50MW 的电力锅炉和工业锅炉提高能效和节能，从而通过减少燃料需求以达到减排的目的。然而，必须承认虽然减少颗粒物、硫氧化物、氮氧化物的技术也可以减少或去除 PCDD/PCDF(推测 PCB 和 HCB 也如此),但是去除的效率波动较大(参见第三章 C(iii)关于伴随效益的内容)。化石燃料进料中氯的去除不是一个减少 PCDD/PCDF 排放的经济有效的方法（UNECE 1998）。

3.4 褐煤

燃烧褐煤的火电厂一般靠近矿区。由于褐煤相比煤热值低得多，其主要通过带式运输机从矿区运输到电厂。褐煤粉燃烧以及流化床燃烧是采用褐煤发电较合适的技术。因为燃烧的温度较低，褐煤粉燃烧锅炉可以通过简单处理达到现行的 NO_x 排放标准。因此，这种工艺一般不使用选择性催化还原。

据报道，褐煤火电厂PCDD/PCDF排放量范围在 0.0002～0.04 ng I-TEQ/Nm^3(Detzel et al. 1998)。[2]

3.5 与其他类型燃料共燃烧

虽然大部分发电厂使用单种燃料，但是有可能锅炉经过改造，燃料加工装置中的燃料混合有其他物质如垃圾等。这意味着共燃烧的过程中同时使用了多于一种燃料。

然而，因为缺乏对氯化氢排放的控制，以及燃烧条件限制和锅炉腐蚀问题，锅炉使用垃圾或垃圾衍生燃料的能力常常受限。如果没有合适的系统维持和控制锅炉燃烧效率，持久性有机污染物的潜在排放会由于共燃烧而增加。

垃圾(也称垃圾衍生燃料)是富含能量的物质，包括废油、轮胎、废木材和失效的溶剂等，它们可以替代化石燃料用作产热能源。然而，许多情况下低热值的废物碎片(例如脱水污泥)也被共燃烧处理。有害物或污染物带来的废物潜在污染是同这种燃料源相关的问题之一。应当特别消除或限制 PCB、HCB 和氯在垃圾中的存在。关于所用垃圾类型的问题和启示，更多指导参见本指南中废物焚烧炉、燃烧危险废物的水泥窑、使用木材和其他生物质的燃烧装置、废油提炼相关章节的论述(本指南第五章 A、第五章 B、

[2] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克 (1×10^{-9} 克)；Nm^3 = 标准立方米，在 0°C 和 101.3 kPa 测量干空气体积。毒性测量信息见本指南第一章 C 第 3 小节。

第六章 E 和第六章 M）。

当燃料进料中包含垃圾时，燃料质量管理、良好的燃烧条件以及燃烧时有效的采集装置为最小化持久性有机污染物排放提供了最有效的措施。在最有效的操作下，应当在启动、关停或稳定运行期间注意杜绝废物燃料的混入，这时的燃烧条件不稳定且不易控制。

废物共燃烧时应当考虑固体残渣（飞灰、粗灰、废气处理残渣）的处置选择（参见本指南第五章 A（废物焚烧炉））。

如果不能满足 0.1 ng/Nm^3 的排放值，可以安装和使用二级措施。

4. 锅炉的持久性有机污染物排放估计

同一般标准的污染物如二氧化硫、氮氧化物和颗粒物的测量相比，锅炉中化石燃料燃烧产生的低浓度 PCDD、PCDF、PCB 和 HCB 的测量技术更具挑战性，成本也更高。虽然，为了增加关于这些有毒组分排放的知识积累，鼓励对单个设备中持久性有机污染物的直接测量，但是在某些情况下，除了一些运行技术先进的大型设备以外，这确实是不太可能的。

在高效的燃烧过程中，污染物的水平可以比规定标准低几个数量级（Brain et al., cited in Sloss 2001）。所以，即使 PCDD、PCDF、PCB 和 HCB 可能存在，它们的含量可能低于现行可用分析方法的检测限。

另一种代替直接测量的方法是利用燃料种类的已知结论，通过生产量和工艺条件计算每种物质产生的排放量。许多锅炉工艺的 PCDD/PCDF 排放因子（I-TEQ）如表 1 所示，更多关于特定同系物的排放信息参见本章附件 I（UNEP 2005）。

表 1 使用化石燃料的工业发热发电厂排放因子

分类	排放因子-所燃烧的化石燃料μg TEQ/TJ		
	空气	水	残渣
1. 化石燃料/垃圾共燃烧供能锅炉	35	未检出	未检出
2. 燃煤供能锅炉	10	未检出	14
3. 重质燃料燃烧供能锅炉	2.5	未检出	未检出
4. 使用页岩油的电厂	1.5	未检出	*
5. 使用轻质燃料油/天然气的电厂	0.5	未检出	未检出

* 残渣的排放可以由质量守恒计算

来源：UNEP 2005

a. 以上默认的排放因子是基于同飞灰处理相关的由燃烧释放的 PCDD/PCDF。通过底灰的排放可以忽略。颗粒物的去除效率也随着工厂的空气污染控制系统质量的提高而增加（UNEP 2003）。

b. 能量计算依据：所耗燃料 μg TEQ/TJ。

PCDD/PCDF 排放的相关信息多于 PCB 和 HCB。当垃圾衍生燃料成为燃料给料的重要组成部分时，垃圾焚烧装置也应当被视为排放源（UNEP 2003）。几乎没有 PCB 和 HCB 在锅炉燃烧装置中排放的可靠数据。

5. 最佳环境实践

本章描述的最佳环境实践作为一般性指导适用于任何大小和类型的锅炉：

- 通过实地考察或者在其他地点对相似设备的研究确定工艺的关键参数；
- 引入控制关键工艺参数的方法；

- 引入监测和报告关键工艺参数的方案；
- 引入和遵照计划周期，执行合适的检查和维护周期；
- 引入各级职责清楚划分的环境管理系统；
- 确保拥有合适的资源来执行和维持最佳环境实践；
- 引入改进工艺来解决技术瓶颈和技术落后问题
- 在实施最佳环境实践时，确保所有工作人员得到与其职责相关的足够培训；
- 为关键燃料参数定义燃料规格，并引入监控和报告机制；
- 确保对飞灰、粗灰和废气处理残渣的合适的环境管理；
- 确保在生物质燃料或垃圾的共燃烧过程中，锅炉炉膛燃烧条件稳定并达到其运行温度时才添加生物质燃料或垃圾。

6. 最佳可行技术

为了减少持久性有机污染物从燃烧化石燃料的电力锅炉和工业锅炉中的排放，生成和释放这些污染物的途径必须从设计和操作中尽量减少。这一点可以通过注意以下几方面实现：

- 燃料质量；
- 燃烧条件；
- 安装最有效的空气污染控制设备。

6.1 初级处理方法

6.1.1 燃料规范和监控

虽然《斯德哥尔摩公约》附件 C 中化学物质在 500°C 以上通过气体生成时所需前体物在大多数的燃料中均以较低浓度存在，但必须采取措施尽可能的减少受污染燃料的无意产生，这种燃料会导致持久性有机污染物的产生。这点对于化石燃料和其它类型燃料共燃烧时尤其重要。应当引入有效措施（例如：测量燃油的氯含量以避免引入 PCB 污染的废油）来确保所用燃料合乎要求规范。

6.1.2 燃烧条件

为了完成燃料中持久性有机污染物的完全燃烧，高效破坏 POPs 的四项重要基础必须得到重视：温度、时间、扰动程度和过量氧气（McKay 2002）。这也同样会确保前体物的破坏并减少烟灰形成，从而减少了排放的冷却废气中用于固相催化的活性位点。表 2 描述了燃烧条件对垃圾衍生燃料排放污染物的影响。虽然表 2 中的数据高于使用化石燃料的预期值，但是这些数据表现了燃烧条件的巨大影响（Environment Canada, cited in Dyke 2004）。

表 2 垃圾衍生燃料燃烧中的有机痕量浓度 (在 12% O_2 下 ng/Sm³)[a]

种类	高质量燃烧	低质量燃烧
PCDD (总量)	70–230	200–600
PCDF (总量)	220–600	700–1,300
Cl_{3-6} 苯 [b]	4,000–6,000	7,000–16,000

a. Sm^3 =标准立方米，15ºC 和 101.3kPa 下的干燥气体体积（相对于 Nm^3，标准立方米，0ºC 和 101.3kPa 下的干燥气体积）。

b. 包括各种三取代、四取代、五取代以及全部六取代的同系物。

一般认为，只要气流同充足的氧气充分混合，在温度高于 900ºC（McKay 2002），气体停留时间超过 2 秒的条件下足以完成 PCDD 的完全氧化。McKay（2002）提出，燃炉温度应当维持高于 1000ºC 以确保将持久性有机污染物彻底氧化。

另一个重要的因素是燃炉内充足的空气和充分混合的条件。高度的扰动混合可以避免局部过冷的形成，局部过冷区域无法达到氧化所需温度。在氧气充足的条件下，高度扰动混合也会使得氧气平均分布，确保充分燃烧，避免不足化学计量区的形成。为评价燃烧效率，CO 实时监控是有效的手段。高质量燃烧伴随低 CO 排放（例如，煤粉在 30～50mg/Nm^3，6%氧气中燃烧；氧气<100mg/Nm^3 时的流化床燃烧）（European Commission 2003）。高 CO 浓度意味着不完全燃烧以及出现持久性有机污染物残留和形成的条件。

当使用固体燃料时，为了最大程度混合达到最优燃烧条件，含水量低的粉状燃料优于碎块和大块的燃料。由于蒸发是一个吸热反应，当水分进入燃炉时，燃烧温度下降。采用粉状燃料可以在充分混合条件下确保整个燃炉内部的等温条件，并与氧气充分混合。

6.2 二级处理方法：空气污染控制设备

虽然在燃烧化石燃料的电力和工业锅炉中，空气污染控制设备属于附加的或二级处理设备，但是安装了这些设备可以进一步控制和限制排放。更多关于空气污染控制设备的资料参见本指南第三章 C(iv)。

6.3 其他问题

应当注意，PCDD、PCDF、PCB 和 HCB 的生成比较复杂而且除去废气中的颗粒物并不代表消除了持久性有机污染物的排放。这些清洁技术固然对环境非常重要，但也不应作为唯一的处理方法。如前所述，燃料质量和燃烧条件控制是减少持久性有机污染物排放的最重要的步骤。

从废气中除去颗粒物会产生一定量的有害粉尘废物，这些废物应当作为可能含有持久性有机污染物的产物小心处理（UNECE 1998）。一般来说，煤粉燃烧产生的飞灰和底灰等燃烧产物仅含有很低浓度的持久性有机污染物残留，PCDD 含量在 1 pg I-TEQ/g 以下（Meij and te Winkel 2001）。处理方法也应当以防止产物中其他可能有害污染物的排放为主，而不是存在的持久性有机污染物。对于污染物含量较高的残渣，处理前有几种推荐工艺可以减少持久性有机污染物排放。其中包括低温、降低氧气浓度、提取出重金属条件下的催化燃烧处理以破坏有机物，还有玻璃化技术以及等离子技术（UNECE 1998）。

最佳环境实践和最佳可行技术的方法总结如表 3 所示。

表 3 使用化石燃料的电力锅炉和工业锅炉的推荐方法

项目	最佳环境实践	最佳可行技术	环境效益
燃料	燃料来源 燃料监控 燃料规范	通过淘汰、替换、净化或混合来控制输入燃料以使其合乎规范	将引入燃烧系统的持久性有机污染物降到最少
燃烧条件	为使用特定燃料设计合适的	自动化或计算机化的燃烧	破坏燃料中存在的持久

项目	最佳环境实践	最佳可行技术	环境效益
	反应器 监控燃烧条件，特别是： • 温度 (> 900ºC) • 时间 (> 1 秒) • 混合程度 (高) • 氧气 (过量) 通过操作和维护达到设计条件 为共燃烧设计特定条件和操作流程，尤其是燃炉开启和关闭时	控制系统以维持理想的燃烧条件 通过维持理想的燃料/氧气混合比来实现最大程度的氧化	性有机污染化合物 将燃烧生成的持久性有机污染物降到最少
收集	现存空气污染控制设备的运行和维护	通过安装空气污染控制设备评估环境改善潜力 在证实存在环境效益时安装空气污染控制设备	将气体中持久性有机污染物的含量降到最少
废物处理	收集燃烧过程以及空气污染控制系统中的固体和液体废弃物 合理处理和存放以将其向环	评估减小废物体积和循环利用的潜力 安全处置	减少和控制向环境的排放

项目	最佳环境实践	最佳可行技术	环境效益
	境的排放降到最小		

7. 关于最佳可行技术的成效水平

现有数据表明，对于仅仅使用煤、燃油和燃气作为燃料的高效锅炉，由化石燃料燃烧供能时，给定体积的电力和工业锅炉的 PCDD/PCDF 排放成效水平可以远低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3（固体燃料氧含量 6%，液体燃料氧含量 3%）。

附件 1 含沥青煤及亚沥青煤燃烧控制 PCDD/PCDF 的排放因子 [a] (TEQ ng/kg[b])

同系物	废气脱硫喷雾干燥吸收器和纤维过滤器 [c]	静电除尘器或纤维过滤器 [d]
2,3,7,8-TCDD	未检出	0.0072
总 TCDD	0.197	0.046
总 PeCDD	0.353	0.022
总 HxCDD	1.50	0.014
总 HpCDD	5.00	0.042
总 OCDD	14.4	0.208
总 PCDD[e]	**21.4**	**0.333**
2,3,7,8-TCDF	未检出	0.026
总 TCDF	1.25	0.202
总 PeCDF	2.42	0.177
总 HxCDF	6.35	0.096
总 HpCDF	22.0	0.038
总 OCDF	68.5	0.033
总 PCDF[e]	**101**	**0.545**

同系物	废气脱硫喷雾干燥吸收器和纤维过滤器 [c]	静电除尘器或纤维过滤器 [d]
总 PCDD/PCDF	**122**	**0.880**

a. EPA(1998)数据从 lb/吨燃煤换算为 ng/kg.

b. 排放因子应当用于煤供应量，作为燃烧量。排放单位是每 kg 煤燃烧产生的 ng 污染物。

c. 因子适用于同时装有废气脱硫喷雾干燥吸收器和纤维过滤器的锅炉。SCCs = 粉状煤燃烧，干底锅炉，1-01-002-02/22，1-02-002-02/22 和 1-03-002-06/22。

d. 因子适用于同时装有静电除尘器或纤维过滤器的锅炉。SCCs =粉状煤燃烧，干底锅炉，1-01-002-02/22 ,1-02-002-02/22 和 1-03-002-06/22；以及旋风锅炉 ,1-01-002-03/23 ,1-02-002-03/23 和 1-03-002-03/23。

e. 总 PCDD 是总 TCDD 到总 OCDD 的和。总 PCDF 是总 TCDF 到总 OCDF 的和。

参考文献

Bailey R.E. 2001. “Global Hexachlorobenzene Emissions.” *Chemosphere* 43:2.

CIBO (Council of Industrial Boiler Owners). 2002. *Submission to USEPA by Council of Industrial Boiler Owners*. www.epa.gov/airmarkets/fednox/mar99/bessette.pdf.

Detzel A., Patyk A., Fehrenbach H., Franke B., Gingrich J., Lell M. and Vogt R. 1998. *Investigation of Emissions and Abatement Measures for Persistent Organic Pollutants in the Federal Republic of Germany*. UBA-Texte 75/98. IFEU, Heidelberg.

Dyke P. 2004. *PCB and PAH Releases from Incineration and Power Generation Processes*. R&D Technical Report P4-052. Environment Agency, Bristol, UK. www.pops.int/documents/implementation/nips/guidance/en/techrep.pdf .

Eduljee G.H. and Cains P. 1996. “Control of PCDD and PCDF Emissions from Waste Combustors.” In: *Chlorinated Organic Micropollutants* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Environment Canada. 2004. *Controlling PCBs: The Options Available*. Canadian Council of Resource and Environment Ministers. www.ec.gc.ca/pcb/ccme_fs4/eng/pcb33_e.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *External Combustion Sources: Bituminous and Subbituminous Coal Combustion*. Background Report AP-42, 5th Edition, Vol. I.

European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants*. Draft BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.

Griffin R.D. 1986. "A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion." *Chemosphere* 15:1987–1990.

Lemieux P.M. 1998. *Polychlorinated Dioxins and Furans: Sources, Emissions, Formation and Control*. Presented at UNEP Regional Awareness Raising Workshop on POPs, Puerto Iguazu, Argentina, 1–3 April 1998.

Luthe C., Karidio I. and Uloth V. 1997. "Towards Controlling Dioxins Emissions from Power Boilers Fuelled with Salt-Laden Wood Waste." *Chemosphere* 35:3.

McKay G. 2002. "Dioxin Characterization, Formation and Minimization during Municipal Solid Waste (MSW) Incineration: Review." *Chemical Engineering Journal* 86:343–368.

Meij R. and te Winkel H. 2001. *Health Aspects of Coal Fly Ash*. Paper No. 21, 2001 International Ash Utilization Symposium, Kentucky, USA.

Oland C.B. 2002. *Guide to Low-Emission Boiler and Combustion Equipment Selection*. Report No. ORNL/TM-2002/19. United States Department of Energy, Office of Industrial Technologies. www.oit.doe.gov/cfm/fullarticle.cfm/id=653.

Rentz O., Gütling K. and Karl U. 2002. *Exemplary Investigation into the State of Practical Realization of Integrated Environmental Protection with Regard to Large Combustion Plants in Germany*. Project 200 46 317. German Federal Environment Agency. www.umweltdaten.de/nfp-bat-e/feuerungsanlagen-e.pdf.

Richards J. 2004. *Basic Concepts in Environmental Sciences*. www.epin.ncsu.edu/apti/ol_2000/module6/dioxins/control/contfram1.htm.

Sloss L.L. 2001. *Organic Compounds from Coal Utilisation*. International Energy Agency Coal Research, London. www.enel.it/ambiente/directory/iea_VOC_pf01-08.pdf.

Sloss L.L. and Smith I.M. 1993. *Organic Compounds from Coal Utilization*. International Energy Agency Coal Resources Report IEACR/63. London.

Tsai M.-Y., Wu K.-T., Huang C.-C. and Lee H.-T. 2002. "Co-firing of Paper Mill Sludge and Coal in an Industrial Circulating Fluidized Bed Boiler." *Waste Management* 22:4.

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants*. New York and Geneva. www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.POPs.e.pdf.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Guidelines on BAT and BEP for Municipal Waste Incineration*. Draft. UNEP, Geneva.

www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/inf10/EGB2_INF10_munwaste_incineration.pdf.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases Edition 2.1*. UNEP, Geneva.

www.chem.unep.ch/pops/pcdd_activities/toolkit/Toolkit%202-%20version/Toolkit-2005_2-1_en.pdf.

Van Remmen T. 1998. "Evaluation of the Available Air Pollution Control Technologies for the Achievement of the MACT Requirements in the Newly Implemented New Source Performance Standards (NSPS) and Emission Guidelines (EG) for Hospital and Medical/Infectious Waste Incinerators." *Waste Management* 18:393–402.

Williams P.T. 1994. "Pollutants from Incineration: An Overview." In: *Waste Incineration and the Environment* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

其他来源

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2004. www.atsdr.cdc.gov/.

BREDL (Blue Ridge Environmental Defence League). 2000. *Clean Air Campaign*. www.bredl.org/air/riverbend-danriver.htm.

Buekens A. and Huang H. 1998. "Comparative Evaluation of Techniques for Controlling the Formation and Emission of Chlorinated Dioxins/Furans in Municipal Waste Incineration." *Journal of Hazardous Materials* 62:1–33.

Eduljee G.H. 1994. "Organic Micropollutant Emissions from Waste." In: *Waste Incineration and the Environment* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Egyptian Environmental Affairs Agency. 2004. *National Implementation Plan Project of POPs Convention*. www.eeaa.gov.eg/English/NIPP/NIPP_conv.asp.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA-454/R-97-003. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *The Inventory of Sources of Dioxin in the United States*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ttnchie1/le/dioxin.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. *Exposure and Health Assessment for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds*. Draft. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part2/fm-chap9.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2003. *PCDD and PCDF: Sources and Regulations Addendum.* EPA, Washington, D.C. epa.gov/bns/dioxin/PCDD_DF_regs.PDF.

EPRI (Electric Power Research Institute). 1994. *Electric Utility Trace Substances Synthesis Report*. TR-104614. EPRI, Palo Alto, California.

Hagenmaier H., Kraft M., Haag R. and Brunner H. 1988. In: *Energy Recovery through Waste Combustion* (eds. Brown A., Evemy P. and Ferrero G.L.) Elsevier Applied Science.

Harrad S. 1996. "Sources and Fates of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Dibenzofurans and Biphenyls: The Budget and Source Inventory Approach." In: *Chlorinated Organic Micropollutants* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

IPEN (International POPs Elimination Network). 2003. *Information Relevant to the Basel Convention's Hazardous Characteristic H11*. www.ciel.org/Publications/POPs_Basel_Sep03.pdf.

Kreisz S., Hunsinger H. and Seifert H. 2000. "Polypropylene as Regenerable Absorber for PCDD/F Emission Control." *Chemosphere* 40:1029–1031.

Lohmann R. and Jones K.C. 1998. "Dioxins and Furans in Air and Deposition: A Review of Levels, Behaviour and Processes." *The Science of the Total Environment* 219:53–81.

Magasiner N. 1996. "Bagasse-Fired Boiler Design with Reference to Co-generation." *International Sugar Journal* 98:100.

Magasiner N., van Alphen C., Inkson M.B. et al. 2002. "Characterising Fuels for Biomass: Coal-Fired Cogeneration." *International Sugar Journal* 104:251.

Manno J., Riedel D. and Trembley N. 1995. *Effects of Great Lakes Basin Environmental Contaminants on Human Health*. SOLEC Working Paper presented at State of the Great Lakes Ecosystem Conference. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/grtlakes/solec/94/health.

New Zealand Ministry for the Environment. 2000. *New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources*. www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-emissions-inventory-mar00.pdf.

Oberg T. and Bergstrom J. 1985. "Hexachlorobenzene as an Indicator of Dioxin Production from Combustion." *Chemosphere* 14:1081–1086.

Olsen A. 2001. *Co-burning Biomass Opportunities in Wisconsin: A Strategic Assessment*. Final Report. Contract No. 80081, Division of Energy. www.doa.state.wi.us/docs_view2.asp?docid=56.

Rigo H.G., Chandler A.J. and Lanier W.S. 1995. *The Relationship between Chlorine in Waste Streams and Dioxin Emissions from Waste Combustor Stacks*. American Society of Mechanical Engineers. www.heartland.org/pdf/23143b.pdf.

Ruuskanen J., Vartiainen T. et al. 1994. "Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Co-combustion of Mixed Plastics with Coal: Exploratory Principal Component Analysis." *Chemosphere* 28:11.

Tillman D.A. 2000. "Biomass Co-firing: The Technology, the Experience, the Combustion Consequences." *Biomass and Bioenergy* 19:6.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld B.T.C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X.R., Liem A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M.,

Younes M., Waern F. and Zacharewski T. 1998. “Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife.” *Environmental Health Perspectives* 106:775–792.

WHO (World Health Organization). 1998. *Assessment of the Health Risks of Dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI).* Executive Summary of the WHO Consultation, 25–29 May 1998. WHO, Geneva.

Yan J.Y., Alvfors P., Eidensten L. and Svedberg G. 1997. “A Future for Biomass.” *Mechanical Engineering* 119:10.

Zevenhoven R. and Kilpinen P. 2001. *Control of Pollutants in Flue Gases and Fuel Gases*. www.hut.fi/~rzevenho/gasbook.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分来源类别(e):

木材及其他生物质燃料的燃烧装置

目录 I

列表 II

图示 II

VI.E 木材与其它生物质燃料的燃烧装置 1

1. 简介 1

2. 生物质燃料燃烧技术 2

2.1 技术的选择及燃烧炉的类型 2

2.2 炉排炉 3

2.3 流化床燃烧炉 4

2.4 其它的木材燃烧技术 4

2.5 能量转化技术 5

2.6 木材与木质生物质的混合燃烧 5

2.7 木材气化 6

2.8 其它生物质的燃烧 6

2.9 纸浆和造纸工业的回收锅炉 6

2.10 泥煤的燃烧 7

3. 排放控制措施 7

3.1 相关的一级措施和二级措施 7

3.2 燃料特征 8

4. 工艺产出 8

4.1 燃烧过程中 PCDD 和 PCDF 的生成 8

4.2 PCDD/PCDF 的排放 9

5. 最佳可行技术和最佳环境实践 11

5.1 减少 PCDD/PCDF 排放的一级措施与工艺优化 11

5.2 二级措施 11

6. 最佳可行技术的成效水平 12

7. 运行监测和报告 12

参考文献 12

列表

表 1. 生物质燃料的使用类型 2

表 2.生物质燃烧炉的典型应用类型及其燃料 2

表 3. 生物质燃烧设备 PCDD/PCDF 排放控制措施 7

表 4. 不同类型木材燃料产生的 PCDD/PCDF 浓度 9

表 5. 不同生物质燃料燃烧排放的 PCDD/PCDF 10

表 6. 牛皮纸造纸黑液的回收炉 PCDD/PCDF 的排放 10

图示

图 1. 振动式炉排炉的装置图 4

图 2. 循环流化床燃烧炉的装置图 5

VI.E 木材与其它生物质燃料的燃烧装置

概述

木材及其它生物质燃料的燃烧装置主要用于能量转化。木材及其它生物质的大型燃烧装置主要是流化床和炉排炉。小型加热设备主要包括下加热式炉和气旋炉。纸浆和造纸工业的回收锅炉应用特殊的燃烧条件。工艺的选择取决于燃料的性质和需要的热量。

木材及其它生物质燃料的燃烧可以产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列的化学物质，特别是当燃料受到污染的时候。对于生物质燃烧设备，特别是木材燃烧设备，使用最佳可行技术时可以达到低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3的排放水平。在这些一级措施中，燃料质量的控制是一个关键问题（包括木材加工）。对于未被污染的生物质的控制措施就是优化燃烧技术和除尘技术。燃烧秸秆会增加设备表面的污垢，因此需要使用对灰渣不敏感的焚烧设备。

应尽量避免在这些燃烧设备中燃烧受污染的生物质（如木材废料）。生物质焚烧过程产生的飞灰（特别是细颗粒部分）由于其较高的重金属含量，故必须进行填埋处理。许多国家（包括欧盟），视经过氯化物或重金属加工的木材为废弃物，并且这些加工木材属于废物焚烧指令的范围内。

其他的环境效益得益于使用最佳可行技术和最佳环境实践，其中包括保护资源与避免化石燃料燃烧产生的二氧化碳的排放（在使用替代燃料的情况下）。

1. 简介

目前全球大约有 12%的能源需求是通过生物质燃料满足的。生物质燃料包括木材、木材废料、农作物材料及造纸黑液。表 1 给出了一些使用材料的类型。各种各样的设备被用于将这些生物质燃料转变成有用的能量。在发展中国家，大约 35%的能源来自生物质燃料燃烧，但大多数都是作为非商业的传统应用（比如烹饪）（参见指南第六章 C）。在诸如尼泊尔这样的国家，超过 90%的初级能源都来自传统生物质（主要为森林木材）燃料的燃烧。

这个章节主要讲述大规模应用生物质燃料作为能量来源的工业生产、发电、地区供暖的最佳可行技术和最佳环境实践。

许多人类活动，特别是木材加工业（建材、家具、包装材料、玩具、造船业及常规建造）导致木材和其它生物质的污染。这种木材/生物质污染物可能包括油漆、涂料、农药、防腐剂、防污剂和其它的许多污染物。这些物质都能促进燃烧过程中 PCDD/PCDF 的生成。正因如此，应避免使用热能燃烧装置焚烧此类物质，只能用专门的危险废物焚烧炉进行处理。更多的信息请参照指南的第五章 A。

Section I. 表1. 生物质燃料的使用类型

木材类：锯屑、树皮、刨花屑
木材和原木
秸秆
柑橘
椰子壳
坚果壳（如杏仁、花生）
咖啡豆壳
稻谷壳
泥煤
甘蔗渣
动物粪便
纸浆厂黑液

在工业化国家中，生物质燃料仅占初级能源结构的3%，然而随着越来越多的国家开始使用生物质燃料替代化石燃料燃烧，以减少温室气体的排放，这个数字有望提高。这主要涉及到在先进设备中燃烧商业化的生物质燃料，如燃烧木屑的热电联供厂。其他的生物质燃料主要用于室内供热和烹饪、工业供热、以及大型烧煤火力发电站（IEA Bioenergy 2004）。

2. 生物质燃料燃烧技术

2.1 技术的选择及燃烧炉的类型

在技术选择方面，总输入热量以及木材燃料的数量是至关重要的。对于大型工厂来说，流化床燃烧炉和炉排炉是最为适合的；对于小型工厂来说则主要采用下加热式炉和气旋炉。表 2 是不同类型木材燃烧技术的典型热容量和所需燃料的性质。

Section II. 表 2. 烧

应用	类型	典型容量范围 [a]	燃料	灰分	含水率
手动	原木燃烧锅炉	5 kW–50 kW	原木，粘木残余物	< 2	5–30
自动	下饲煤炉排炉	20 kW–2.5 MW	木片，木材残余物	< 2	5–50
	移动炉排炉	150 kW–15 MW	所有的木材燃料和大部分生物质燃料	< 50	5–60

应用	类型	典型容量范围 [a]	燃料	灰分	含水率
	前置箱式燃炉	20 kW–1.5 MW	干木 (残余物)	< 5	5–35
	旋转下饲煤炉排炉	2 MW–5 MW	木片，高含水率	< 50	40–65
	雪茄式燃炉	3 MW–5 MW	秸秆捆	< 5	20
	整包焚烧炉	3 MW–5 MW	完整的秸秆捆	< 5	20
	秸秆燃炉	100 kW–5 MW	切割后的秸秆捆	< 5	20
	固定流化床	5 MW–15 MW	各种生物质燃料 d < 10 mm	< 50	5–60
	循环流化床	15 MW–100 MW	各种生物质燃料 d < 10 mm	< 50	5–60
	粉尘燃烧炉，气流夹带床	5 MW–10 MW	各种生物质燃料 d < 5 mm	< 5	< 20
混烧型 [b]	固定流化床	总计 50 MW–150 MW	各种生物质燃料 d < 10 mm	< 50	5–60
	循环流化床	总计 100 MW–300 MW	各种生物质燃料 d < 10 mm	< 50	5–60
	雪茄式燃炉	秸秆部分 5 MW–20 MW	秸秆捆	< 5	20
	粉尘燃烧煤锅炉	总计 100 MW–1 GW	各种生物质燃料 d < 2–5 mm	< 5	< 20

a. kW = 千瓦; MW = 兆瓦; GW =亿瓦。

b. 生物质燃料占总输入燃料的不足 10%。

来源: Nussbaumer 2003。

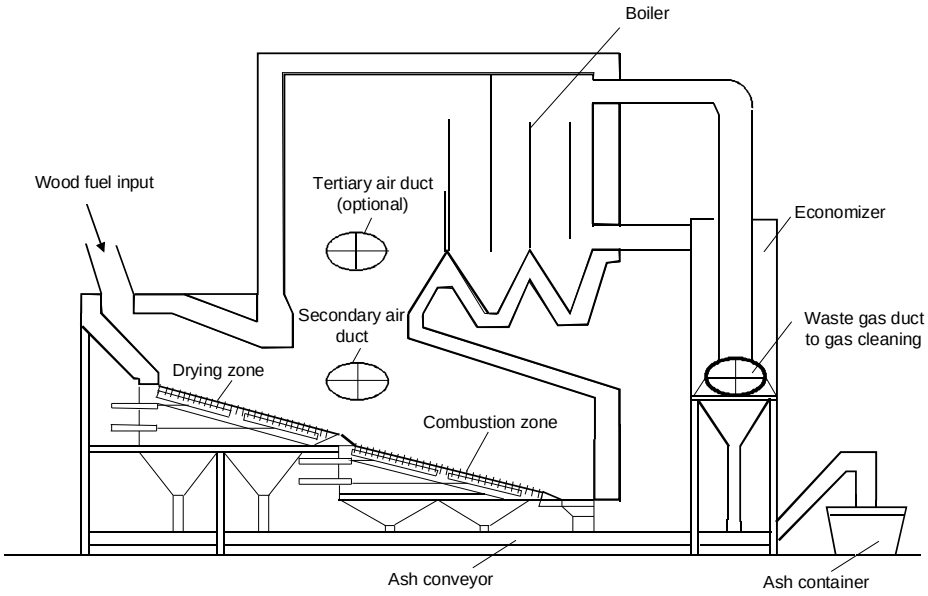
典型的木基生物质燃料都含有低于 5%的灰分，其它生物质燃料如污水处理厂污泥就含有较高的灰分。灰分的处置是一个很重要的问题，根据燃烧的原料不同，可能含有无意生成的持久性有机污染物和其它有毒物质。

2.2 炉排炉

炉排炉系统是当今最常见的应用于木材废料和木材残余物的燃烧技术。根据此种技术，木材燃料需通过燃烧室，包括固定倾斜炉排、行进炉排和振动炉排（图1）或移动炉排。炉排点火系统适于各种木材残余物以及尺寸在20～300mm范围之间的木材废料。然而细颗粒，比如木粉可通过注入辅助燃烧器喷枪，进行喷射燃烧。无论是行进炉排还是振动炉排，影响燃烧效率的主要因素都是燃料和空气控制。考虑到蒸汽排放问题，炉排点火系统的设计为减少初级排放提供了不同的选择，比如阶段燃烧或烟道气循环。炉排点火系统的投资额主要取决于炉排技术和使用的烟道气净化技术。

在相对总输入热量的特殊投资方面，相对于流化床焚烧厂，特别是对于低处理能力的流化床焚烧厂，炉排炉系统明显要少（CSTB 2000）。

Section III. 图 1. 振动式炉排炉的装置图



2.3 流化床燃烧炉

流化床燃烧炉可用于不同类型固态燃料的燃烧。在一个典型的流化床燃烧单元中，固体燃料通过注入空气和一种惰性床填料，保持流态化。这种惰性床填料一般由石灰石或沙子与燃料灰烬共同组成。两种基本的流化床燃烧工艺主要用于木材的燃烧，即常压气泡流化床燃烧炉和常压循环流化床燃烧炉（图 2）。流化床燃烧适用于各种燃料，甚至适用于质量极低的燃料。对于木材燃烧来说，几乎所有的木材残余物和木材废料都可以用来燃烧，含水率高达 60%的木材也可能燃烧。流化床甚至适用于低负荷运行工况，且与其他的燃烧技术相比，流化床系统在没有辅助燃料的情况下，都可以一个相当高的速度完成从低到高的负荷循环。

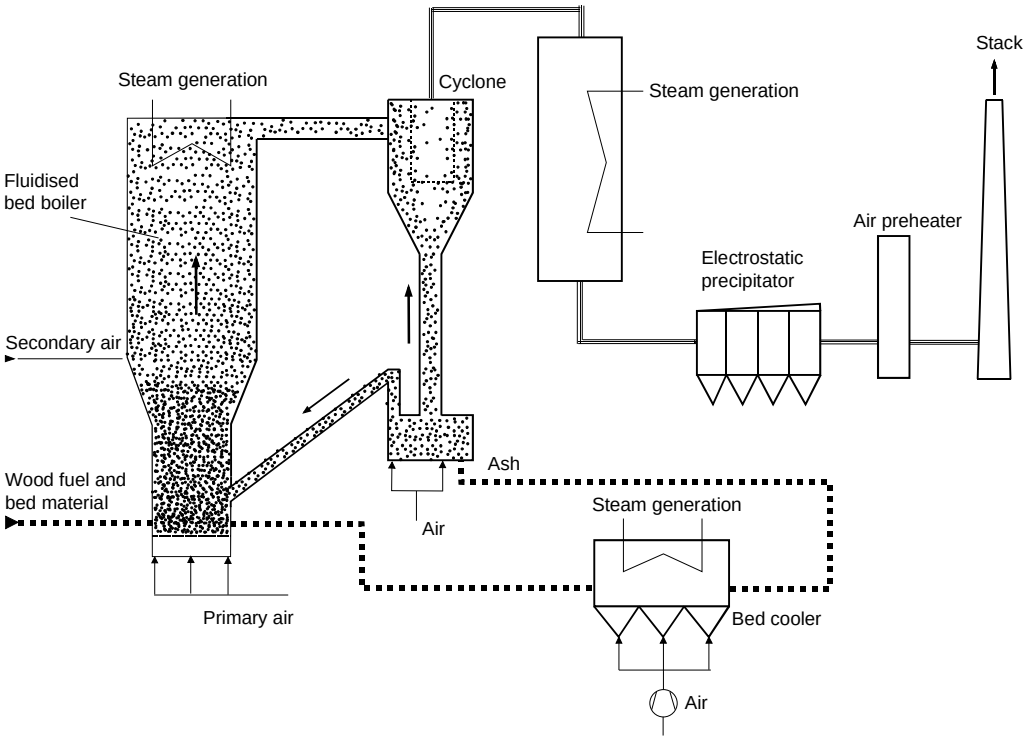
在流化床尾部安装过热器可以抑制由氯引发的高温腐蚀。相对其它燃烧技术来说，流化床的低燃烧温度为气体排放的控制提供很多操作上的便利条件。流化床燃烧厂的投资主要受使用技术和烟气处理系统类型的影响。对于负荷低于 30 MWt h 的燃烧厂，常压循环流化床燃烧炉就比气泡流化床的投资要高（CSTB 2000）。

2.4 其它的木材燃烧技术

其它的木材燃烧工艺包括下饲煤炉排炉、气旋炉（悬式马弗炉）、旋转炉、底层湍流炉、鼓风炉和燃灰炉。下加热式炉和下饲煤炉排炉主要适用于低灰含量且非粗质干木颗粒的燃烧。该技术适用的总输入热量上限为 5 兆瓦。相对于传统的炉排炉，它的具体投资普遍较低。由于气旋炉要求灰

分含量至少为 50%，故它们的应用主要限制在木材加工业上。燃灰炉用于粒径不超过 1mm 木灰的燃烧。这种燃烧炉类型还用于木片的干燥及水泥窑中的木灰喷射（CSTB 2000）。

Section IV. 图 2. 循环流化床燃烧炉的装置图



2.5 能量转化技术

对于木材燃烧炉的能量转化下游部分，换热器系统（锅炉）和后续热电产生系统（如汽轮机、蒸汽发动机）必须加以区分。锅炉的类型取决于传热介质、工厂规模和能量需求量。火管式锅炉应用于产生热水或蒸汽的下游小型或中型木材燃烧炉。只有在对流时才发生热交换。水管式锅炉应用于大、中型木材废料燃烧厂中。将要蒸发的水从热烟气环绕的管中通过，热主要以辐射的方式传递。相对于火管式锅炉，水管式锅炉允许的操作压力可更高，达 100bar。木材燃烧炉的下游一般产生热能或者热电联产。由于这个原因冷凝发电可以忽略不计。但是，热电联供厂仍然需要冷凝容量以防产生的热能未被使用（CSTB 2000）。

2.6 木材与木质生物质的混合燃烧

混合燃烧是指木材废弃物和木材残余物及其他废弃物或化石燃料的共同燃烧。其目的是为了实现两种燃烧过程的协同作用。通过使用更便宜的二级燃料节约了运营成本，与两个过程分开操作相比，联合燃烧使得效率得以提高。对于木材废料和木材残余物来说，相关的实践包括水泥窑中的混合燃烧、燃煤发电站中的混合燃烧、化石燃料或废弃物的联合气化以及废弃物焚烧场的混合焚烧（CSTB 2000）。更多的信息可参看指南的第五章 A、第五章 B、和第六章 D。

2.7 木材气化

木材及其废料的气化是指通过添加氧化剂使得木材中固体和液体残留有机物在高温热化学分解反应的作用下转化成为气态燃料的过程。木材气化的主要目标就是将木料中的化学能尽可能多的转化到气相燃料部分中去，使得低分子量的可燃性气体产物占主要部分。

气化技术主要与反应器的类型相关。气化反应器主要有两种：固定床气化炉和流化床气化炉。对于输入总热量低于 5 兆瓦的木材气化技术来说，固定床气化炉是首选；大热容量的技术则主要使用流化床气化炉。

气化的燃气产物的内能可以用于锅炉的加热，或者其他的热过程（单独或混合燃烧，如现有的电厂锅炉或水泥窑），或者是内燃机和燃气涡轮的机械发电过程。燃气产物今后可能用于甲醇合成或者燃料电池。

对于气化气的净化需求取决于杂质的浓度和使用气化气技术的需要。根据不同的应用技术，需通过气体净化避免腐蚀和不必要的沉积物，并确保满足排放限制要求。气体净化概念一般分为两种，冷（或湿）气体净化和热气体净化。热气体净化由于其较高的电气化和整体效率以及无废水或冷凝污染物的排放，因而对高效的先进系统更有利。尽管可以看到气化是一种已被证实的可靠技术，但其应用在气体涡轮或蒸气机发电厂都会受到气体净化的严格限制。气体净化主要问题涉及到过程控制、气化残余物处理成本以及气体净化单元本身的高投资和操作费用(CSTB 2000)。

2.8 其它生物质的燃烧

其它生物质燃料包括其它的固体生物燃料，如秸秆和农作物；以及液体燃料，如菜籽油。秸秆焚烧会增加表面污垢，因此需要对灰渣不敏感的燃烧技术。相比于木材燃烧来说，由于矿物质和氯的输入增多，粉尘、HCl 和 PCDD/PCDF 的排放也增多了（LfU 2002）。不同类型生物质燃料燃烧排放的调查结果见第 4 节。

2.9 纸浆和造纸工业的回收锅炉

纸浆的生产过程包括机械过程、热机械过程、机械化学过程和化学过程（参见指南第五章 C）。在化学制浆过程中，纤维素会被化学分解。在加热过程中使用一些化学物质进入纤维素内部并溶解细胞壁中的木质素，以便可以通过这个复合胞间层。只有除去薄层中的木质素，才能使纤维素释放出来。所以溶液中会溶有木质素和许多其它有机物质。这些应用于硫酸盐（牛皮纸）和亚硫酸盐纸浆中的化学物质，通过回收锅炉进行回收利用，同时部分能量也被回收以作他用。

回收锅炉中硫酸盐纸浆工艺操作的第一步是在还原条件下生成硫化钠。回收的熔融态残留物中含有硫化钠和碳酸钠。在燃烧过程的第二和第三步中，需要分阶段供给空气以保证燃烧完全。这里需要进行臭气收集。

亚硫酸盐纸浆工艺中的回收锅炉并没有分段燃烧的操作。碱液只是在空气稍微过量的氧化条件下被焚烧。

2.10 泥煤的燃烧

欧盟中，泥煤在爱尔兰和芬兰都是十分重要的燃料（被当作矿物燃料）。泥煤燃烧技术同煤炭相似（指南第六章 D）。目前，主要是在流化床炉中燃烧泥煤（沸腾式和循环式流化床燃烧）。这些锅炉通常燃料输入都小于 200MW，它们可以为当地工业和地区供暖系统提供电力或热电联供。泥煤锅炉通常也被设计成可燃烧其它低热量燃料或煤炭。重油是一种常用的辅助启动燃料。

泥煤的特性决定了其可与木材一起燃烧。从技术上来讲，由于腐蚀和结垢的问题，在现有工厂中单独使用木材作为燃料较为困难。而泥煤则可以在木材不足时用作备用燃料（European Commission 2006）。

3. 排放控制措施

3.1 相关的一级措施和二级措施

减少 PCDD/PCDF 的排放包括一级和二级措施，如表 3 中总结（Baumbach and Zuberbühler 2002; CSTB 2000; LfU 2002）。

相关的一级措施与废弃物焚烧部分相似。在未经预处理的生物质燃烧的情况下，二级控制措施会严格减少粉尘的排放。小型焚烧炉可使用多级旋风除尘器来收集灰尘，使除尘后烟气灰尘浓度达到 100～150 mg/Nm^3。使用纤维除尘器和静电除尘器可使除尘后气体灰尘浓度控制在 5～25 mg/Nm^3 之间（参看第三章 C(iv)关于烟气净化指南的部分）。

木材废料燃烧的下游段，附加烟道气可以通过吸附或吸收过程完成净化。因为吸附成本较低，故一般来说只使用吸附过程。干吸附剂注射（气流夹带床反应器）由于使用技术简单，成本较低，在木柴燃烧下游段中使用较多。吸附剂成分一般是含碳酸钙物质和活性炭或褐煤活性炭（产自褐煤的活性炭）的混合物。可用的含碳酸钙物质的成分为石灰石（$CaCO_3$）、生石灰（CaO）、以及熟石灰（$Ca(OH)_2$）。这些碳酸钙成分去除 SO_2、HCl 和 HF，同时各种活性炭将重金属（Hg、Cd、As），PCDD/PCDF 和多环芳烃的排放减到最小。通常气流夹带床反应器使用由 85～95%的碳酸钙物质和 5～15%的活性炭组成的混合物。作为 NO_x 减排的二级措施，尤其应该在大型木柴废料燃烧设备的下游段使用选择性非催化还原技术，当然选择性催化还原技术也可以应用。选择性催化还原技术已经应用于生物质流化床燃烧炉中。但此技术存在的问题是生物质燃料与煤混合燃烧会加速催化剂的失活，特别是在炉排炉和秸秆焚烧的情况下。

Section V. 表3. 生物质燃烧设备PCDD/PCDF排放控制措施

管理措施	排放水平(%)	估计成本	管理风险
一级措施			
控制燃料的质量（比如热值、含水量、污染物）	无法确定排放水平	更高的燃料价格	较高的水分含量增加了 PCDD/PCDF 形成的几率

管理措施	排放水平(%)	估计成本	管理风险
优化燃烧（如减少过量的空气）		新设备无需额外的费用	
使废气在燃烧炉高温区有充足的停留时间			
二级措施			
有效的除尘	中等效率		过滤器的温度 < 200°C
注入干吸附剂 选择性催化还原	高效	附加投资:[a] 选择性催化还原 110–180%	使用过的吸附剂必须处理，在焚烧厂燃烧原始生物质时较少见

a. 具有 1^{-10} MW 材 、 除尘器 有

3.2 燃料特征

在生物质燃烧过程中燃料的品质对 PCDD/PCDF 的生成起了重要作用。一般来说木材焚烧过程中 PCDD/PCDF 是通过如苯酚和木质素类的前体物质生成，或者由碳颗粒和氯的参与下重新反应生成。如果燃烧被加工过的木材及其废弃物就可能会导致较高的排放量。木材残渣通常含有不同类型的污染物（铬化砷酸铜、五氯苯酚、木馏油、粘合剂、树脂、油漆和其他表面涂料）。PCDD 另一个主要来源于是纸浆造纸厂动力锅炉中燃烧的富盐的木制品废物（Lavric, Konnov and De Ruyck 2004）。

燃烧被污染的木材，如城市木料废物和废墟木料，需要严格限于有高效尾气处理装置的系统，如垃圾焚烧厂（Nussbaumer 2003）。

生物质中的含水率可能很高。因此燃烧之前应该先进行干燥处理。一般认为蒸汽干燥器是安全且对环境影响较小的装置。另一种方法是利用进入烟囱前的烟道气进行干燥。在这样的情况下，有可能排放有机化合物，比如石蜡或芳香族化合物（European Commission 2006）。

4. 工艺产出

4.1 燃烧过程中 PCDD 和 PCDF 的生成

燃烧过程中导致 PCDD/PCDF 生成的主要反应是从头合成反应。而指南的第三章 C(i)部分对 PCDD/PCDF 的生成机理做了详细解释。生物质燃烧具体考虑的因素如下。

PCDD 可在缺乏有机氯化物的条件下产生，只要有颗粒态的碳源和氯源存在就可以生成。在对固定炉排炉的研究显示，当燃烧室的温度低于 700ºC 时，生成的 PCDD/PCDF 和共平面 PCB 总量与燃烧样品中的氯组分成正比。另一方面，当燃烧室的炉排温度高于 800ºC 时，只生成少量的 PCDD/PCDF 和共平面 PCB，且这些物质的生成与燃料中氯组分无关（Yasuhara 2003）。

在大型燃烧炉中，较好的燃烧条件对 PCDD/PCDF 的生成浓度也有重要影响。研究表明即使加工材料中含有大量的卤素，其形成的 PCDD/PCDF 浓度仍然低于燃烧天然木材的小型燃烧炉。如果增加含卤素物料的投入，一氧化碳（CO）和 PCDD/PCDF 之间就会呈现明显的相关性。从一氧化碳（CO）的浓度增加与烟气温度的同步降低，可看出燃烧条件对 PCDD/PCDF 排放浓度起决定作用（Lavric, Konnov and De Ruyck 2004）。

4.2 PCDD/PCDF 的排放

4.2.1 木材和木材废料的燃烧

表 4 显示了燃料质量和燃烧条件对 PCDD/PCDF 生成的影响

Section VI. 表 4. 不同类型木材燃料产生的PCDD/PCDF 浓度

木材类型	PCDD/PCDF 最小值 ng I-TEQ/m³ (11% O_2)[a]	PCDD/PCDF 最大值 ng I-TEQ/m³ (11% O_2)
木块（天然）	0.02	0.13
木片（天然）	0.004	0.88
木材废料	0.03	18.00
不含氯或重金属的刨花板	0.03	0.10
含有 PVC 或者 NH_4Cl 的刨花板	0.05	12.28
含五氯苯酚的刨花板	0.21	5.14

a. 1 ng = 1×10^{-12} kg (1×10^{-9} g).更多关于毒性测定的信息参照指南的第一章 C 的第 3 节。

来源: Nussbaumer 2004.

关于木材燃烧装置产生的 PCDD/PCDF 测试的综述可以查阅 Lavric, Konnov 和 De Ruyck 2004。

4.2.2 其它生物质的燃烧

Launhardt 和 Thoma 测试各种的草本生物质燃料（秸秆、整株谷物、干草）和云杉木燃烧过程中产生 PCDD/PCDF、多氯代苯酚、多氯代苯和多环芳烃的潜力。试验在一个家用 50 kW 的自动多燃料燃烧炉上进行，用 CO 的排放量来表示相关的燃烧状况，并对烟气和不同的飞灰进行分析。在氧气含量为 13%的情况下，PCDD 的浓度维持在 0.052～0.891 ng I-TEQ/Nm^3 的范围内（见表 5）。使用木材作为燃料时，各类物质排放量普遍较低，而在使用草本生物质作燃料时，测量到 PCDD/PCDF、多氯代苯酚、多氯代苯和多环芳烃的排放量则增加了 10～25 倍(Lavric, Konnov and De Ruyck 2004）。

Section VII. 表 5. 不同生物质燃料燃烧排放的PCDD/PCDF

燃料类型	PCDD/PCDF ng I-TEQ/m³
云杉木	0.052
麦秸	0.656
干草	0.891
黑小麦	0.052
油菜籽	0.245

来源: LfU 2002.

尚缺乏液态生物质燃料燃烧的 PCDD/PCDF 的排放数据。90KW 热电联供的菜籽油发电机经测试，其 PCDD/PCDF 的浓度在 4～7 pg I-TEQ/m^3范围内，PCB 的浓度在 40～81 ng/m^3范围内（LfU 2002）。

4.2.3 造纸黑液的燃烧

6 。

Section VIII. 表6. 牛皮纸造纸黑液的回收炉PCDD/PCDF的排放

燃料	排放因子 (I-TEQ)	排放因子 (WHO-TEQ)	参考
黑液固体物质	0.10–0.15 ng/kg	0.10–0.16 ng/kg	EPA 2000
	0.029–0.065 ng/kg	0.028–0.072 ng/kg	EPA 2000
	0.07 ng/kg		UNEP 2005

a. 通常 1 kg 黑液（含水率 70%）相当于烟气体积 5～8 m^3（氧气含量在 5～8%）。

4.2.4 泥煤

2006 年，European Commission 报道的 PCDD 排放量，是由装有纤维除尘器的气态流化床得到的，燃料为泥煤和树皮各占 50%的混合物。PCDD/PCDF 排放量总计 0.008 ng TEQ/Nm^3（粉尘排放水平：10 mg/Nm^3）。

4.2.5 产生的 PCDD/PCDF

PCDD/PCDF 常以底灰和飞灰等固体燃烧残留物的形式排出。通常，PCDD/PCDF 的浓度会随着颗粒粒径的减小而增加（LfU 2002）。因此，飞灰中的污染物浓度往往要高于底灰中的浓度。

Pohlandt 和 Marutzky 检测了燃烧炉、锅炉和飞灰。在不同的木材加工厂中，分别从烟雾室和含无机防腐剂（如硼、铬、铜）的木材燃烧的两阶段试验燃烧炉中提取了样品。他们发现飞灰中 PCDD/PCDF 含量最高。使用浸渍防腐剂的木材作燃料时，PCDD/PCDF 排放量高于使用稀浸渍剂的

木材燃料，但是低于木材燃烧厂飞灰中的 PCDD/PCDF 含量。飞灰中 PCDD 浓度比底灰中要高。观测结果已得到 Wunderli 和 Yamamural 的肯定（Lavric, Konnov 和 De Ruyck 2004）。

在木材废料的燃烧中，捕集到的飞灰必须以一种对环境友好的方式处理。

秸秆在燃烧时产生的飞灰含有大量的镉，所以要进行处理才能进入卫生填埋场。底灰的理化性质如果符合某些要求的话，通常会还田或者作为道路建设的材料（European Commission 2006）。

飞灰中最细的颗粒部分由于其含重金属量和持久性有机污染物较多，故必须使用吸附剂进行填埋处理。

5. 最佳可行技术和最佳环境实践

5.1 减少 PCDD/PCDF 排放的一级措施与工艺优化

用以降低 PCDD/PCDF 排放量的最佳环境技术主要包括以下几项措施（Nussbaumer and Hasler 1998）：

1. 防止废物的非法焚烧；
2. 受污染的木材如城市木料废物和废墟木料的燃烧必须严格限制在有尾气高效处理的装置内，特别是不能在锅炉中使用或作为废弃物处理；
3. 控制燃料的品质（如热值、含水量、污染物）；
4. 优化燃烧工艺：促进气体和飞灰的完全燃烧，减少粉尘含量：
   - 优化过量空气比 < 1.5～2，还应注意空气比的变动可能会导致其它排放物的变化；
   - 燃气和空气的良好混合（高度混合）；
   - 在高温区足够的停留时间；
   - 对辉光床（glow bed）尽量减少扰动以及初级空气的均匀分配；
   - 为 NO_x 减排有选择地使用选择性非催化还原；
5. 锅炉的改进措施：
   - 在温度 180～500°C 范围停留时间最少，粉尘沉积最小化；
6. 设备运行优化：
   - 应用先进燃烧控制工艺以保证最佳的燃烧工况；
   - 固定操作，无开/关操作以及防止热量和需求的迅速改变；
   - 定期对烟道气经过的高温区进行清洁。

5.2 二级措施

二级措施是污染控制技术，包括以下几个方面：

1. 优化烟气净化：
   - 在通过过滤器之前快速降温（<200°C），以防止从头反应重新发生；
   - 采用除尘器（静电除尘器、纤维过滤器）分离 PCDD/PCDF，若需要还可结合吸附剂喷射方法；
2. 选择催化氧化法去除 PCDD/PCDF，即结合 NO_x 选择性催化还原的过程。

6. 最佳可行技术的成效水平

对于生物质的燃烧，特别是木材燃烧炉，通常最佳可行技术的排放水平是低于 0.1 ng I-TEQ/m^3

7. 运行监测和报告

PCDD/PCDF 量监测 按照 进行。

为了保证完全燃烧，燃烧炉应当配置可以连续监测一氧化碳排放浓度的仪器。

为了保证排放控制设备的运行性能，燃烧炉应当配置可以连续定性定量监测粉尘排放质量浓度的测量仪器。更多关于监测的信息请参看指南的第三章(vi)部分。

另外，考虑到燃料的组成，对于燃料成分应当实施质量控制过程。

参考文献

Baumbach G. and Zuberbühler U. 2002. *Entwicklung eines Feuerungskonzeptes zur Verbesserung des Ausbrandes bei gleichzeitiger NO_x-Minderung bei der Holzverbrennung im gewerblichen Bereich*. Report BWPLUS 3 96 007. Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, University of Stuttgart.

CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment). 2000. *Energy-Efficient Technologies from Demolition, Packaging and Industrial Wood Waste*. Final Report. Programme THERMIE, Type B Action (STR-1965-98-FR), Phase I. CSTB with Quasco, CTBA, La Calade and DFIU/IFARE.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds* Vol. 2: *Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States*. Draft Final Report. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume2/volume2.pdf.

European Commission. 2006. *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants*. Formally adopted BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.

IEA Bioenergy. 2004. *Biomass Combustion and Co-firing: An Overview*. IEA Bioenergy Task 32. www.ieabioenergy-task32.com.

Lavric E.D., Konnov A.A. and De Ruyck J. 2004. “Dioxin Levels in Wood Combustion: A Review.” *Biomass and Bioenergy* 26:115–145.

LfU (Bayerisches Landesamt für Umweltschutz). 2002. *Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe*. Zusammenfassender Bericht zu 15 Teilprojekten.

Nussbaumer T. 2003. “Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction.” *Energy and Fuels* 17:1510–1521.

Nussbaumer T. 2004. *Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung*. Umwelt-Materialien Nr. 172. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.

Nussbaumer T. and Hasler P. 1998. *Emissions of PCDD/F from Biomass Combustion*. Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition, 8–11 June 1998, Würzburg (Germany).

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

Yasuhara A., Katami T. and Shibamoto T. 2003. “Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Incineration of Various Woods in the Presence of Chlorides.” *Environ. Sci. Technol.* 37:1563–1567.

第六章

/ :

附件 C 第三部分来源类别

第三部分来源类别(F)

附件 C 所列特殊化学品生产工艺

目　录

(I) ..... 附
表说明 II
插图说明 II
VI.F 附件C所列特殊化学品生产工艺 1
(ii) 1
. 工艺介绍 1
1.1 有机化学品生产工艺介绍 1
1.2 副产物氯化氢 2
1.3 直接氯化 2
1.4 氧氯化 3
1.5 主要产物分离 6
1.6 副产物的消除 6
1.7 概要：有机化工工艺的共性 7
1.8 无机化工工艺过程 8
(iii) 2
. 附件C所列化学品的潜在来源 10
2.1 氧氯化工艺 11
2.2 其它涉及氯的生产工艺 12
2.3 二氧化钛，氯化工艺 12
2.4 副产物的消除 13
2.5 产物 13
(iv) 3
. 避免生成附件C所列化学品的替代工艺 13
3.1 总则 13
3.2 二氧化钛、硫酸盐生产工艺 13
(v) 4
. 一级措施和二级措施 14
4.1 减少附件C所列化学品排放的生产方法 14
4.2 一级措施 15
4.3 二级措施：废物处置实践的最佳可行技术 17
(vi) 5
. 方法总结 17
(vii) 6
. 性能标准和性能指标 17

6.1 性能标准 17
6.2 性能指标 18
(viii) ..... 参
考文献 23

附表说明

表 1 化学品的合成

插图说明

图 1.工艺过程概要 2
图 2. C_1 和 C_2 工艺 4
图 3. 氧氯化的流程图 5
图 4. 副产物的消除 7
图 5. 典型有机化工过程的结构示意图 8
图 6. 生产二氧化钛的氯化工艺 9

VI.F 附件 C 所列特殊化学品生产工艺

概述

这一部分侧重于理论上可能产生的持久性有机污染物（特别是《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列的化学品）的化学生产工艺。这些工艺大都具有相同步骤，包括有机或无机原料的氯化、产品的纯化、产物的分离（通常是蒸馏）、高分子副产物的破坏以及氯化氢的回收等过程。同许多焚烧工艺的相关指南一样，有效的分离和破坏含氯副产物，甚至是持久性有机污染物，是最佳可行技术能否适用于这些工艺的关键所在。对一些特殊的产物，现代化的生产工艺可以减少持久性有机污染物的产生。相应的具体生产工艺可以提供一系列的性能标准及最佳可行技术。

1. 工艺介绍

1.1 有机化学品生产工艺介绍

本节侧重于理论上可能产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学品的化学生产工艺。氯化工艺应用于几百种化工产品及特殊化学品的合成（Wiley Interscience 2000; World Chlorine Council 2002）。氯化工艺也应用于一些最终产物并不含氯原子的生产工艺中。在现代化的操作条件下，这些过程就不再是公约附件 C 所列的化学品的主要排放源（UNEP 2003; EPA 2001）。

由此发展出许多改善经济和环境效益的通用原理（包括有效利用原料，副产物和废弃物的最小化），它们与现代绿色化工的理念是一致的。这些理论也可应用于生产类型繁多的精细化工产品制造过程中，包括杀虫剂和医药品。这类化学品的生产过程主要依赖氯的特性，这使得氯成为一种有价值的合成手段。

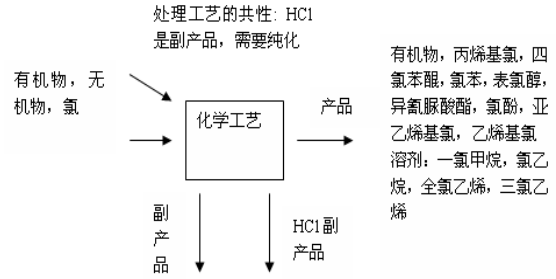
本章附件 I 包含了一些可用于工业化学品生产的工艺清单（Wiley Interscience 2000）。不过它已经超出了本节的讨论范围，本节主要试图给各生产工艺定义最佳可行技术和最佳环境实践。并且，我们会检验这些过程的共同点以及这些共同点如何实现减少《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列化学品的生成，尤其是减少这些化学品的排放。

大部分工艺都涉及被氯元素及催化剂处理的碳氢化合物，包括饱和或不饱和的。反应可能为以下几种方式：烯烃的亲电加成、芳香族化合物的氯化或伴随脂肪族氯化物生成的碳氢键均裂。在很多情况下，氯原子一般都存在于最终产物中；另一方面，在很多反应过程中最终产物没有氯原子，例如，将醇类或胺类加成到碳酰氯上，生产聚碳酸酯和聚氨酯塑料。另外，这种反应过程大都会通过脱氢卤化过程或脂肪氢与氯的自由基反应，生成副产物氯化氢（图 1 和图 2）。

这些反应的粗产物在产量和纯度方面都有很大差别。实际上，在所有化工生产过程中，最终产物的提纯是一项在出售和进一步的内部使用前必须要做的工作。提纯过程包括对含有合格产品的混合物的分离（很多情况下一系列的有用产物由一个单一反应得到）；或者从混有不可避免的高分子副产物中分离出可销售的产品。对大多数有机物和无机物来讲，提纯过程还包括蒸馏这一步骤。

通常，高分子副产物是不能出售的。在一些情况下它们被热氧化了，氧化产物为氯化氢、一氧化碳和二氧化碳。这个过程的一个重要部分就是重新获得并重新利用氯化氢。在某些情况下，这些副产物都被当作废物销毁，通常是用危险废物焚烧的处理办法，不过，氯化氢的回收利用还是很普遍的。

I.B. 图 1. 工艺过程概要



I.C.

1.2 副产物氯化氢

氯化氢可被以下方法中的一种或多种处理。它可以被简单地中和，并以盐（氯化钠）的形式排放。不过，在一些过程中，氯化氢是一种大量且高效的氯元素原料，所以中和成盐并排放会损失它作为潜在原料的价值。

氯化氢可以被回收，经水吸收后作为盐酸出售或者作为氯碱工艺单元的 pH 调节剂使用。因此，一些回收氯化氢的方法是将其电解成氯单质。在美国，作为聚氯乙烯副产物生成的盐酸被分析检验是否含有 PCDD/PCDF，且检出浓度约为 20 pg I-TEQ/L（美国商业产品规定为 0.004 g I-TEQ/yr）（Carroll et al. 1997）。

氯化氢也可以被干燥，催化氧化并在有机原料反应中作为氯源用以生产更多目标产物。这个反应过程被称为氧氯化，且是一种为避免浪费氯原料而在工艺中实施回收的有效方法。

1.3 直接氯化

氯自由基加成脂肪烃，特别是甲烷，还有卤素亲电加成烯烃都是大家熟知的基础有机化学过程。它们在工业中的应用，前者是通过光催化，后者是一个典型的三氯化铁低温催化反应。在前一个反应中需要用到自由基反应机理；在后一个反应中，非生产性副反应是由可被低浓度氧抑制的自由基引起的。

脂肪烃直接氯化过程产生的副产物中，含有持久性有机污染物的可能极小。在 Lewis 酸做催化剂的条件下，芳香族化合物也可以被氯化。这个过程的产物——芳香族氯化物的存在，为某些情况下持久性有机污染物的产生提供了可能。

1.4 氧氯化

在氧氯化过程里，如乙烯在空气或纯氧条件下会与干燥的 HCl 进行多相有机催化反应（图 3）。下面这个例子为 HCl、氧气和乙烯反应生成二氯乙烷和水。

$$C_2H_4 + 2HCl + ½O_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$$

然而还有很多不同的商业氧氯化工艺，每种工艺都是在气相且有 Deacon 催化剂的条件下进行的。与 Deacon 反应不同（Deacon 反应是在加热和存在催化剂的条件下以氧气氧化氯化氢，并生成氯气和水），乙烯的氧氯化反应在远低于氯化氢氧化所需温度时就会发生。催化剂主要包括作为主催化剂的氯化铜（$CuCl_2$）和可被填充的多孔材料载体，如氧化铝，以及许多其它的添加剂。

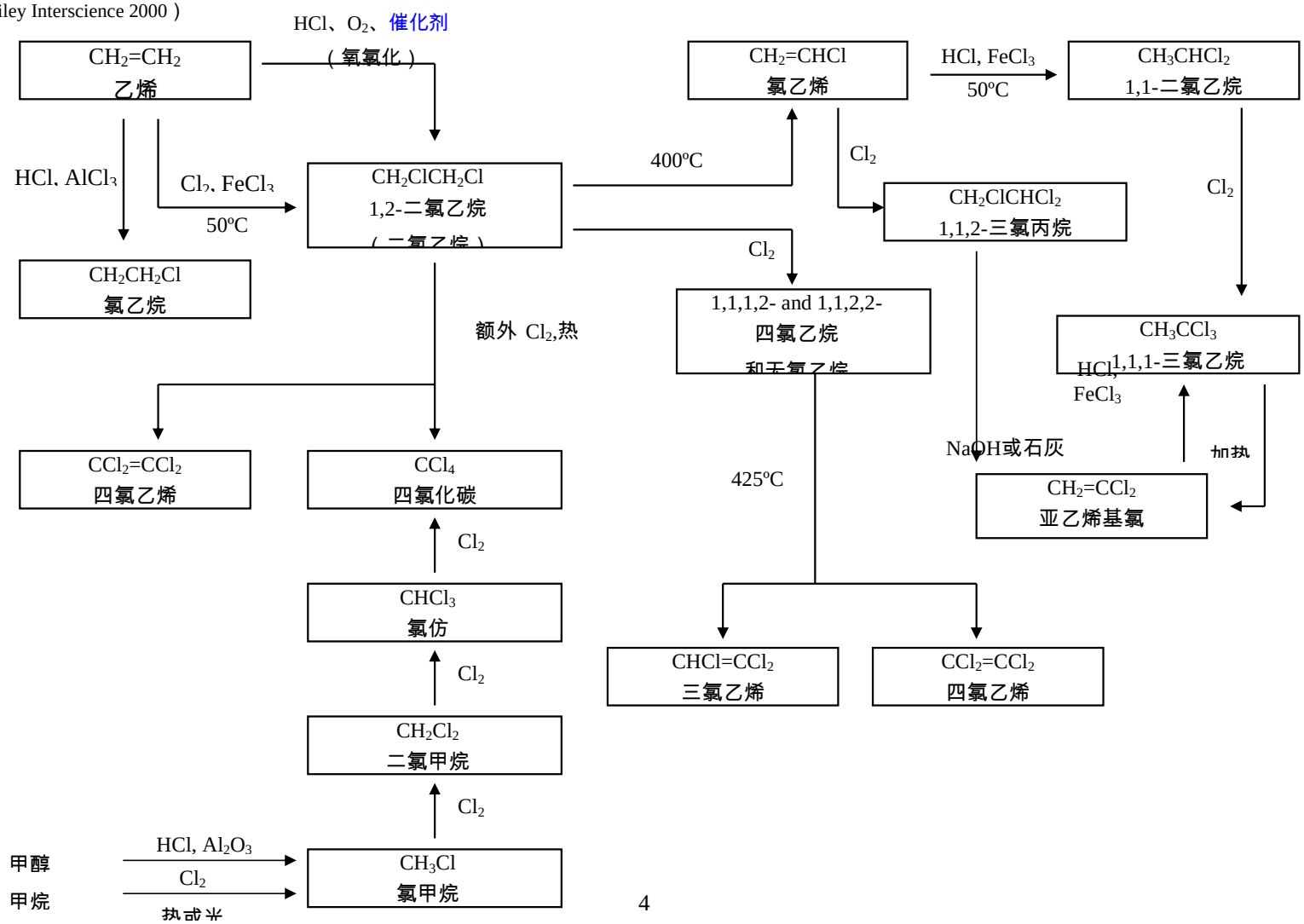
氧氯化为放热反应，故需要冷却以控制温度，这也是有效生产二氯乙烷的必要条件。对于这个反应有一个最低有效温度，过高的反应温度会产生更多的副产品，这一过程主要通过增加乙烯向碳氧化物的氧化和增加二氯乙烷的裂解来实现。二氯乙烷的裂解会产生氯乙烯单体（VCM）和并发的氧氯化过程；并且裂解过程使氯取代水平提高，导致高分子副产物的生成水平逐渐提高。过高的温度（>300°C）还会使氯化铜升华进而使催化剂失活。就商业生产而言，需要坚决避免这种会导致多氯代副产物产生的潜在反应条件（过热）。

氧氯化过程使用两种催化反应器：固定床和流化床。且二者均是最佳可行技术（European Commission 2003）。

在氧氯化过程中使用某些原料可能会导致持久性有机污染物的产生。例如，氯乙烯厂中氧氯化过程中的重质馏分可能会产生大量的 PCDD/PCDF（UK Environment Agency 1997）。

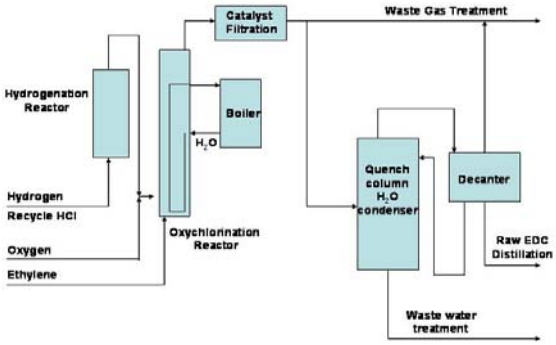
I.D. 图 2. C_1 和 C_2 工艺

（Wiley Interscience 2000）



I.E.

I.F. 图 3. 氧氯化的流程图



来源: Vinnolit website.

1.4.1 固定床氧氯化

固定床反应器类似于列管式热交换器，催化剂被填充在垂直管中，并在其顶部和底部支撑一管板。催化剂在管子中填充的均一性对确保每一支管子的均匀压降、流态和停留时间都是很重要的。反应产生的热被反应器壳程中产生的蒸汽或其它热交换流体带走。

温度控制对这些反应来说是很重要的。固定床领域发展的热点趋势是通过在管子里填充活性组分，以及根据管长填充不同比例的惰性稀释混合物使得固定床最小化，以便使催化剂在进口时活性低，随后活性稳定增长，并在出口处达到最大值。

另外，将催化剂填入管子，可以使其沿长度方向产生活性梯度。多级反应器组合也可被用在固定床氧氯化反应器，以提供一个类似的活性梯度。用纯氧气代替空气可以降低反应所需温度，并且减少氯代副产物的生成；然而，这需要与生产纯氧的能量成本进行平衡。分段供气或供氧以及使催化剂活性呈梯度分布可以使温度曲线平滑，且可改进温度控制（OxyVinyls website）。

1.4.2 流化床氧氯化

流化床氧氯化装置是一个典型的装有支撑格栅和喷淋配给系统的垂直圆柱形反应器，喷淋配给系统是为提供良好的流态和进料分配而设计的。这套装置包括除热用的内部冷却旋管，并使用了内部或外部气旋使催化剂载量最小化。催化剂的流态化确保了进料和产物蒸气、催化剂以及热交换器表面的充分接触，从而在反应器内部产生一个均匀温度。反应热被冷却旋管内产生的水汽或一些其它热交换介质带走。

200～245°C 的操作温度和 150～500 kPa（22～73 psig）的测量压力是典型的流化床氧氯化反应条件。固定床一般在高一些的温度（230～300°C）和 150～1400 kPa（22-203 psig）的测量压力下操作。乙烯氧氯化的典型副产物包括 1,1,2-三氯乙烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、三氯乙二醇、2-氯乙醇、和所有的氯乙烯同系物，还有一些高沸点化合物（OxyVinyls website）。

1.5 主要产物分离

这些工艺的另一个共同方面就是需要纯化以便出售或者用于后续反应。几乎在所有情况下，有机反应产物都会经过蒸馏处理。那些从所需产物和不需要的高分子化合物中分离出的物质称为重质馏分或焦油。

欧盟综合污染预防和控制局（IPPC）指示在发放工厂许可证时需要求其使用最佳可行技术（BAT）。为了推动这项计划，在欧洲综合污染预防和控制局的指导下起草了最佳可行技术参考文件（BREFs）。这其中的一些文件与使用氯化处理工艺的最佳可行技术应用是相关的。例如，“最佳可行技术文件”涉及到欧洲污染预防和控制局指导下编写的大规模有机化学药品生产工艺，其中包含对蒸馏方法的讨论（European Commission 2003）。

蒸馏是一种标准的化工单元操作。它是基于液体在一个圆柱体容器中的连续蒸发和浓缩来实现的，典型的圆柱体容器包括为使内部表面积最大而设置的填料或者塔板。到达圆柱容器顶部的气体被浓缩到蒸馏混合物里面沸点最低的物质中。

蒸馏操作单元的设计和操作在分离理论和实际应用中都很好理解。分离沸点范围很大的非共沸混合物，例如聚氯乙烯和 PCDD/PCDF 事实上在设计精巧的蒸馏塔中可以实现完全分离（ChEResources website）。

所需物质通常被分离并以液态形式传输。对于那些沸点高于周围环境的物质（例如二氯乙烷），使用封闭但不加压的容器。对于那些沸点低于周围环境的物质（例如聚氯乙烯，单质氯），使用加压容器。

一些产品的分离不适宜用蒸馏。原则上，各种同样有效且严格的技术（例如重结晶）都可设计用于特殊的物质。在一定程度上，这些实践可以演示一个相类似的结果，例如，将副产物隔离到一个单独的物流中，在某些情况下就可成为最佳可行技术。

1.6 副产物的消除

包括重质馏分在内的不需要的产物会在含氧或不含氧的热过程中被消除掉。图 4 所示为一种最典型的重质馏分消除并且伴随氯化氢回收的操作过程。

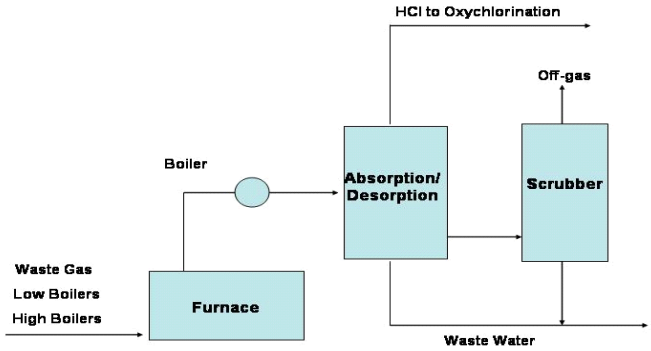
对化工单元操作的副产物和废物流进行环境友好管理，对于控制附件 C 所列化学物质的排放至关重要。环境友好管理包括在一个流程中高效消除污染物和有效的末端治理方法。许多规定都明确了这种对化工及其他工业的过程消除和末端治理系统，但应由操作员和权威人士密切监督。

当这个过程中有空气、水和固体排放的时候，需要对其中含有附件 C 所列的化学物质进行分析和处理。更多关于大型有机化学生产工艺及其废气废水处理的信息可以参见欧盟的 BREFs 文件。对于空气、水和固废处理技术的一个基础性综述可参见本指南第三章 C 中横向考虑部分。

总的来说，对于气体的最佳可行技术包括回收和循环利用 HCl，痕量挥发性物质的燃烧，焚烧炉输出的物流由水、碱溶液或干碱进行净化，增加活性炭和集尘室（Baghouse）来去除颗粒物。这些技术可单独或联合使用。水的处理包括水中可挥发性物质的汽提和回收（冷凝或吸收）。

随后去除水体中固废物的生物净化过程由一套专门的废水处理系统完成。在批准使用重质馏分燃烧装置的时候要考虑到处置不同相态物流的最佳可行技术。

I.G.图 4. 副产物的消除



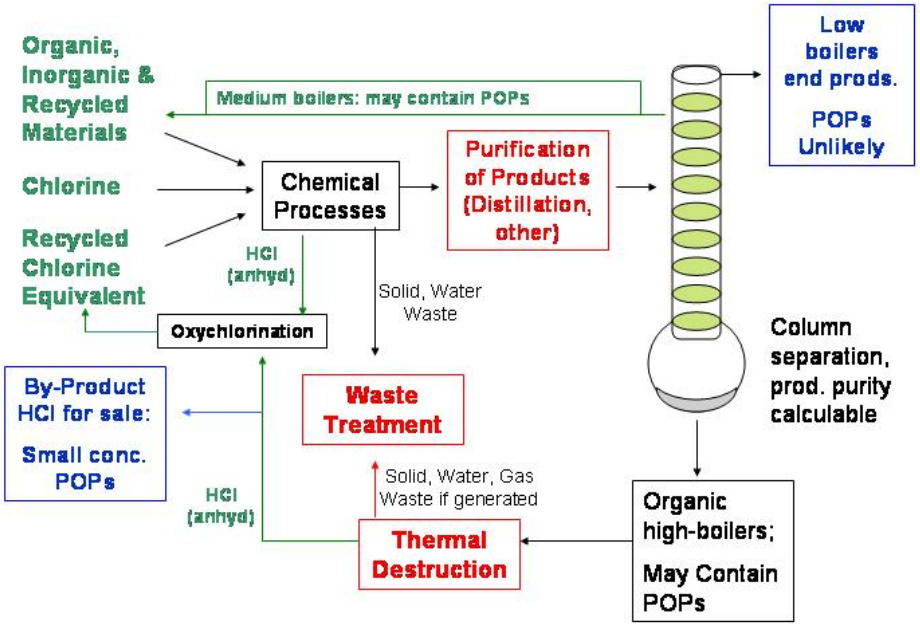
1.7 概要：有机化工工艺的共性

图 5 总结了很多已经探讨过的工艺，包括有机或无机原料的氯化、产物的提纯、物流分离和回收（氯化氢、中沸馏分）、副产物的消除（有机高沸馏分）和产品销售（低沸馏分、氯化氢、最终产品）。

美国环境署（EPA）注明："卤化二恶英和呋喃形成的四个主要机理已经明确：（1）二恶英和呋喃的直接卤化；（2）苯酚邻位的卤化；（3）从卤化的苯酚上脱去卤素（氯或溴）形成卤化呋喃；（4）正卤代苯酚和间卤代苯酚的反应"（EPA1997）"。

机理（1）假设 PCDD/PCDF 是一个预成型的环状结构，可能未被卤化。机理 2-4 描述了芳香族卤化物和卤化苯酚的反应。特定的生产工艺中会有很多因素影响 PCDD/PCDF 生成的总量，包括温度、pH、催化剂和动力学因素（EPA1997）。特殊的化学物质会改变这些因素的影响：例如，出现了芳香族或者脂肪族有机物。

类似地，Fiedler 等（2000）指出化学过程产生 PCDD/PCDF 的可能性遵循以下顺序：氯酚>氯苯>脂肪族氯化物>无机氯化物，而这种可能性也能通过其他反应条件进行调整。总生成量也会受生成（减慢）倾向和容积产量的影响，所以在大容积生产过程中，如氯的生产就可能是大量的物质流动而没有高浓度/高产出，不及小容积生产。



I.H.

I.I. 图 5. 常规有机化工工艺的块状示意图

1.8 无机化工工艺过程

氯经常在无机物的生产工艺中使用，要么出现在最终产物中（例如 NaOCl、ClO_2、$FeCl_3$、$AlCl_3$、$ZnCl_2$ 等），要么仅在生产过程中使用（例如 TiO_2、Si）。相关的无机化合物既可以按化学计量使用（NaOCl、ClO_2）也可当作催化剂（$FeCl_3$、$AlCl_3$、$ZnCl_2$ 等）。到目前为止，明确在生产过程中产生附件 C 所列化学物质的工艺过程有两个：使用氯化物生产二氧化钛（TiO_2）以及生产作为镁生产中间产物的无水氯化镁（$MgCl_2$）。其它矿产中，金属加碳氯化工艺提纯过程也会涉及与二氧化钛生产过程相似的情况。

1.8.1 氯和氢氧化钠/氢氧化钾

通过电解氯化钠和氯化钾的水溶液可以分别得到氯、氢氧化钠和氢氧化钾。与此工艺关联的具体技术有很多，且工艺处理的全过程已经超出本指南的范围，相关综述包括了许多参考文献（European Commission 2001, Appendix 1; Wiley Interscience 2000）。

从现代氯碱工业设施排放出的持久性有机污染物的报告中，人们可以了解并确认从氯碱工艺的某个环节产生二噁英和呋喃的可能性了

该工艺使用的石墨电极就是附件 C 所列的化学物质的排放源，而此工艺在现代化设施中基本已被淘汰（参见 4.2.2 小节）。至于工艺中其它可能的排放源，目前还缺乏完整生成机理的研究。然而，可以确定的是氯元素与有机垫圈、密封胶中类似呋喃结构的物质接触可能是源。即使在现代化生产工艺中，依然能检测到工艺中生成和排放 PCDD/PCDF。

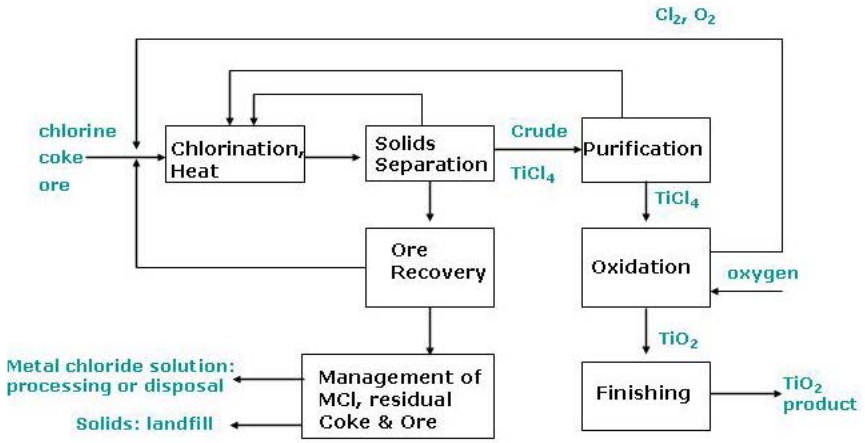
1.8.2 二氧化钛

生产二氧化钛（TiO_2）有两种工艺：氯化工艺和硫酸盐工艺。由此，提出了一个有趣的案例研究：氯化工艺产生的废弃物较少，但会成为持久性有机污染物的排放源。而由于二氧化钛是高产量的化学品，硫酸盐工艺则会涉及更多其它的废弃物产生。

用硫酸盐工艺生产二氧化钛会产生大量的不同浓度的污染废酸。以前这些废酸无法回收和再利用，近几十年里才开发了一些废酸回收和再利用的技术，并在工业化国家实施了二氧化钛生产的标准操作。

氯化工艺由于其相关过程简洁、物质回收率高、产物特性更好和废物产量小等方面的优势，在过去三十年中其使用在不断增加，并代替消耗大量酸的硫酸盐工艺。二氧化钛矿石（例如金红石和钛铁矿，含有其它金属氧化物）在高温下氯化生成四氯化钛，而四氯化钛是可由蒸馏得到的稳定液体。其它的金属卤化物在冷却后被除去。然后四氯化钛再经过提纯并被氧气氧化，释放的氯被回收利用。当温度高于 600°C 时此反应很容易实现。图 6 给出了氯化过程的总览，硫酸盐工艺过程的更详细描述可参考 3.1 节。

I.J. 图 6. 生产二氧化钛的氯化工艺



1.8.3 无水氯化镁

无水氯化镁可以通过氧化镁、焦炭和氯元素在 700～800°C 条件下生成。这个过程以及此过程排放的详细信息在本指南第六章 B(iii)（镁的生产）中有具体描述。

2. 附件 C 所列化学品的潜在来源

形成 PCDD、PCDF、多氯联苯和六氯苯基本结构的关键是芳香族化合物的存在，且在某些时候需要被氯化。UNEP 在 2003 的报告指出在单独或联用氯元素、提高温度、碱性条件以及自由基存在条件下有利于 PCDD/PCDF 的生成。

生成 PCDD/PCDF 需要氧气和非氯代二恶英/呋喃或者相关物质的参与。很难想象生成 PCDD/PCDF 的同时却没有生成 PCB 和 HCB。当氯代苯酚作为底物或者苯酚与氯反应，特别是经过碱处理时，PCDD/PCDF 就会作为副产物生成（参见下面的 4.2.3, 4.2.4 和 4.2.5 小节）。燃烧过程也有可能产生 PCDD/PCDF；且副产物的产生取决于具体的焚烧技术，尤其是那些非控制焚烧。加碳氯化（如由 MgO 生成 $MgCl_2$）反应也可能是 PCDD/PCDF 的产生源（参见 1.8 小节）。

在缺氧或缺氧化物的条件下，这些物质以类似的反应优先生成六氯苯。石墨电极的电解反应就属于这一类。脂肪族氯代物脱氢卤化反应也有可能出现类似的结果，如在与六氯环己烷反应中作起始反应物。

在某些情况下，芳香族碳源是偶然出现的。尽管这是我们在预期反应中不想得到的结果，但是通常情况下，不纯的原料苯经过氯化反应都能导致副产物六氯苯的生成。一些专利项目涉及减少化工合成工艺进料中的芳香族化合物以达到减少无意生成的持久性有机污染物的排放。最后，如果工艺原料中混有六氯苯，那么其残留物也会混到最终产物中导致产品污染（参见 4.2.5 节）。

许多国家关于 PCDD/PCDF 和 PCB 的排放评估清单，主要涉及无意产生类。这也是 UNEP 工具包所包括的内容。对于 PCB 来说，如果有清单的话，主要是旧产品使用、废弃物贮存或近期产品产生的。PCB 的无意产生类的数据非常少。

必须指出的是，一些不涉及到化工工艺过程的副产物产生源，需要经过高性能处理技术、密闭循环和副产物内外循环、以及去除技术才能阻止它们的排放。

作为产物或副产物的六氯苯，其情况类似于 PCB；尽管如此，六氯苯是作为副产物出现在某些清单中。世界六氯苯的产生和排放高峰出现在 70 年代末期和 80 年代初。从 1978 年到 1981 年六氯苯产量达到 10000 吨/每年（Rippen and Frank 1986），其中 80%是在欧洲产生的。六氯苯对环境的输入主要是其作为杀虫剂使用，作用范围包括洋葱、高粱、小麦、大麦、燕麦、黑麦种子，此外，它还作为控制小麦腥黑穗病的杀菌剂使用。

从那时开始，由于有了各种法律法规和禁令，六氯苯的产生和排放才有了显著的降低。Bailey（2001）发表了关于 90 年代中期六氯苯来源及其全球范围内排放的综述。那时六氯苯的全球总排放量达到每年 10～90 吨，其中各种不同的源所占的比例分别如下：燃料燃烧 3.7%，钢铁工业 0.3%，有色金属工业 36%，有机化工工业 5.8%，其它溶剂的使用 0.004%，废物焚烧 26%，杀虫剂的使用 28%。欧洲、美国和加拿大的分布情况差别很大。

欧洲的氯科学档案整理编辑了近期公开发表的关于六氯苯的综述（Barber, Sweetman and Jones 2005）。该档案收集了截至到 2004 年所有相关出版物的详细综述。它详细介绍了关于六氯苯在不同时期、不同地理条件和不同使用用途的产生源和排放情况，以及一次排放源和二次源。在同行审查的文献中也出版了一篇关于这个档案较短的版本（Barber et al. 2005）。

2.1 氧氯化工艺

氯化过程在热、氯元素、氯化铜催化剂和有机物存在条件下便成为了附件 C 所列污染物的潜在产生源，特别是 PCDD/PCDF 和六氯苯。芳香族化合物可能在高温反应工程中出现，也有可能出现在进料中，如空气和氯化氢。氧氯化反应器的条件一定程度上与焚烧炉下游燃烧区条件相似，但可能含有或不含相同量的类煤碳元素和多环芳烃，这有助于 PCDF 的从头生成反应（Lenoir et al. 2001; OxyVinyls website）。经过精馏过程，可能产生的附件 C 所列的化学物质，会彻底从产物中去除，并且被隔离在高沸物（重馏分）中。

附件 C 所列的一些持久性有机污染物会粘着在催化剂颗粒上。在使用固定床的情况下，这些粘着有持久性有机污染物的催化剂会被当作失效的催化剂而除去。这些被除去的催化剂可以通过热处理的方法来清除吸附其上的有机物或者送入垃圾填埋场进行安全填埋。在流化床反应器中，催化剂的颗粒由于磨擦尺寸变小会被水汽携带走。这些颗粒最终会出现在固体废弃物或经废水处理后的生物固体中。

2.1.1 乙炔工艺生产氯乙烯

二氯乙烷和氯乙烯裂解的平衡工艺生产方法在过去的 50 年中已经得到广泛应用，但并没有全部取代通过乙炔生产氯乙烯的方法。在乙炔工艺中，氧化钙和焦碳或煤共同加热到 2000℃从而生成碳化钙，碳化钙与水反应就产生了乙炔。在汞作催化剂的条件下，氯化氢与乙炔发生加成反应得到氯乙烯。对氯乙烯工艺出料有限的检测不能说明其含有附件 C 所列的化学物质。碳化钙生产过程不具有典型性，但是近期该工艺生产量的增加会引发更多的相关研究。

2.1.2 有机氯溶剂

因为生产三氯乙烯、全氯乙烯和四氯化碳的工艺涉及到氯化、氧氯化和热解过程，可能会导致副产物中含有一些附件 C 所列的化学物质。这些副产物可以通过蒸馏或是在重质馏分中隔离的方法从最终产品中分离出来。许多年前，这些重质馏分通常都是填埋处理的，然而，20 世纪 70 年代以后，通常采用危险废物焚烧或者回收利用 HCl 的热解等处理手段。

很少有例子说明六氯苯的大量库存是由早期溶剂生产或近期低质加工业造成的。附件 II 的部分是关于捷克工厂的个案研究（IPEN 2006a）。欧洲氯档案里也描述了澳大利亚面临这种长期的形势（Barber, Sweetman and Jones 2005）。应该指出的是，这些案例既不能代表最佳可行技术也不能代表最佳环境实践，实际上它们是反面例子。

2.2 其它涉及氯的生产工艺

有趣的证据表明接触元素氯的有机生产工艺的装置(密封条、垫圈、玻璃纤维装置)中可能含有芳香族化合物、多环芳烃以及碳元素，这样会导致一些附件 C 所列的物质，通常是呋喃的生成。在某些特定的高沸点物质或冷凝物与氯元素分离而没有被回收的工艺中，其固态或液态排出物中会发现附件 C 所列的一些物质。

2.3 二氧化钛，氯化工艺

与氧氯化过程类似，在焦炭、元素氯、金属和高温存在的条件下会产生 PCDD/PCDF。如果 PCDD/PCDF 形成了，便会存在于残余焦炭里并被隔离出来。如果这些残余焦炭用于能源生产，就要考虑 PCDD/PCDF 的潜在排放量了。

氯化工艺排向大气中的物质包括痕量的 $TiCl_4$、Cl_2、HCl、CO 和 COS，尽管 $TiCl_4$ 已经被浓缩。经过几个尾气酸洗步骤，就可以去除 $TiCl_4$、Cl_2 和 HCl。酸洗液可以循环使用，或者是回收作为纯盐酸（28%）销售。

2.4 副产物的消除

目前有三种废物（特别是重质馏分）处理处置手段：危险废物焚烧、热氧化和催化氧化，每种方法的细节会在 European Commission 2003 关于二氯乙烯和氯乙烯的章节中出现。当重质馏分燃烧时，就会像其它危险废物燃烧时一样产生附件 C 所列的化学物质。欧洲综合污染防治和控制局（EIPPCB）正在着手编制废物焚烧工艺的最佳可行技术文件（BREF）；尽管如此，在美国、欧盟和日本等国家已经有了法律规定，并且最佳可行技术也已投入使用。当前指南的第五章 A 提供了城市固体废物、危险废物和污泥的焚烧的替代方法（如气相化学减量法、碱催化脱氯和机械化学脱卤法）也可用于某些类型副产物的去除。Catoxid®工艺是一种有机物的流化床催化氧化过程。这种方法会产生氯化氢和二氧化碳，它们作为反应器内部循环被全部送往氧氯化反应器（Randall 1994）。

此指导文件描述的替代焚烧的方法也可以用于某些副产物的消除。

2.5 产物

这些工艺的很多产物都会被分析是否含有附件 C 所列的化学物质，特别是 PCDD/PCDF。总的来说，在氯碱-氯乙烯链的产物中污染物的含量都是很低的，但是对于产品，持久性有机物污染物的浓度会成为影响蒸馏或者其它提纯手段效率的因素。

国际 POPs 消除网 IPEN（2006b）及本章参考文献有各种化工产品中残留 PCDD/PCDF 的报告。在五种含氯化学品中检测到了 PCDD/PCDF ,包括三氯苯氧氯酚。Barber, Sweetman and Jones 于 2005 年报道了杀虫剂中六氯苯的含量，并收录在参考文献中。经过现代提纯工艺后的有机氯溶剂也检测出含有六氯苯，但是浓度水平在 μg/kg 级（三氯乙烯<20μg/kg，四氯乙烯<10μg/kg）。UNEP 2003 也包含了类似的信息。显然，纯化步骤的有效操作有助于降低产品中残留污染物的水平。

3. 避免生成附件 C 所列化学品的替代工艺

3.1 总则

很多情况下，对于目标化工产品的生产都有替代工艺。对于可能产生附件 C 所列化学物质的生产工艺，我们可以用其它替代工艺来生产以避免产生此类物质。与公约一致，本文件对于替代方案的指导以及较好的商业惯例是：在建设或改造生产设备之前需要彻底评价替代工艺及技术。

3.2 二氧化钛、硫酸盐生产工艺

对于二氧化钛，有一种利用硫酸代替氯的商业替代生产工艺。

在硫酸盐生产二氧化钛工艺中，矿石经干燥、磨碎并分选以确保硫酸化的效率，该反应是在批式反应器或连续放热消化反应器中进行，且需将矿石与浓硫酸不断搅拌。控制条件用以实现用最少量的硫酸最大程度地将二氧化钛转化为硫酸钛。反应产生的干燥的绿褐色金属硫酸盐可用水或者弱酸来溶解，并且溶液要经过处理以确保只有亚铁离子存在。溶液温度应降低以防止过早水解，并通

过沉降和化学絮凝使得溶液澄清。清澈的溶液进一步冷却以形成七水硫酸亚铁结晶（俗称绿矾，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$），产物可进一步分离并当作副产物出售。

不溶性“泥”被冲洗用以再生成硫酸钛液体。这种液体要经过过滤以去除不溶性杂质，然后蒸发浓缩为成分清晰的合成物。水解产生的悬浮物中含有明显胶状含水的氧化钛。

沉淀过程会被严格控制以获取必需的颗粒尺寸，这一过程通常使用“加晶种成核技术”。产生的浆液会从母液中分离出去并经过反复冲洗来除去残留的痕量金属杂质，如果需要的话将使用螯合剂处理。冲洗后的浆液须经过药品的处理，该药品既可以调整其物理结构又可以作为煅烧阶段的催化剂。根据煅烧前加入的添加剂不同，这一过程可能生成锐钛矿，也可能生成金红石晶体形态（Millennium Chemical Corporation website）。

根据选用原料不同，硫酸盐工艺每生产 1 吨二氧化钛需要 2.4～3.5 吨的浓硫酸。该工艺的硫酸和硫酸盐（硫酸亚铁）都将排放，或者作为废酸中的游离硫酸。该工艺每生产 1 吨色素所产生的废酸约为 6～9 吨。从废酸中回收硫酸分为两种方法：

1. 通过蒸发回收游离酸；
2. 硫酸盐的热分解和基于二氧化硫的硫酸生产法。

废酸通过蒸发浓缩至大约 70%，使得硫酸铁的溶解量最小。随后冷却酸，待硫酸铁结晶后将其过滤分离。几乎不含盐的硫酸都能够被直接回收或者进一步浓缩。另外也可以供其它化工工艺过程使用或者被分解成 SO_2。

已经分离的硫酸盐会附带硫酸，在流化床反应器里经高温热分解生成二氧化硫和氧化铁（800～1,000°C），反应器添加硫、煤和油作为燃料。净化之后，获得的二氧化硫直接合成硫酸，残留的氧化铁可以回收用于水泥工业。

氯化工艺几乎不产生废酸，但这并不意味着产生的废弃物减少，还是有可能产生附件 C 所列的化学物质，特别是高度氯化呋喃（EPA 2006）。硫酸盐工艺中的废弃物主要包括硫酸和其它矿石废物。废物产量会比氯化工艺的量大很多，但不能确定是否会产生附件 C 所列的化学物质。但是以消除少量持久性有机污染物和产生大量其它废弃物来交换不是最理想的环保手段。最佳可行技术（BAT）应该同时建立在对案例和特例考虑的基础上。

4. 一级措施和二级措施

4.1 减少附件 C 所列化学品排放的生产方法

Formatted: Bullets and Numbering

对化工厂和工艺流程设计提出详细的评论已经超出了本指南的范围。然而，可靠的运行需要认识到现代生活所需的化工生产，也会带来风险。为了最大程度的减轻这些风险，需要按顶级的安全和环保标准进行工艺设计，例如，符合于欧盟的 BREFs 以及美国和日本类似的法规标准。其中关键的化工工艺需要富有经验的工程师参与设计。

合格的设计必须考虑到潜在副产品和废物的产生，同时做好安全处理或销毁的准备。必须认识到：如果工艺过程中有产生附件 C 所列的化学品的可能性，那么这些污染物将从设备的四个源头排出：空气、水、固废和产品。现代工艺设计是要考虑到潜在的可能性，衡量其现实的可能性，控制其生成的措施和所列的污染物减排以及零排放措施，还要考虑到与公约要求的一致性。现代安全管理包括操作员的培训以及对仪器的充分分析与控制，以确保设备和操作员整体运行能达到可靠的标准。

现代化安全的化工生产应该达到的几个主要标准：

3. 最佳可行技术的应用，包括高性能的技术设计和建设；
4. 有效封闭循环用于副产品控制和去除废弃物；
5. 对副产品的有效管理和废物的有效处理；
6. 在企业自身责任和外部管理作用下废物销毁专用的设备；
7. 对处理副产品，废物的空气排放量不超过 0.1 ng I-TEQ/m^3 标准的义务；[1]
8. 关于对主要运行参数内部和外部监测的明确制度的发展。

4.2 一级措施

4.2.1 副产品的蒸馏和内部循环

蒸馏是产品下游工艺提纯的一种处理手段。例如，氯乙烯就是利用氧氯化的方法制造并用蒸馏方法提纯的。我们使用精馏来避免由杂质引起并发聚合物裂解的潜在可能性。不饱和化合物可能会作为一种共聚用单体参与聚合反应的竞争，而饱和或芳香族化合物则更容易受到自由基反应的影响而不是聚合反应，这对聚合反应动力学有负作用。

蒸馏和高纯度对优质产品的品质非常重要。我们可以设计不同的蒸馏系统实现对沸点很接近或者沸点差别很大的物质的分离。直接氯化产物的沸点和杂质的沸点决定了它们实现分离的可行性。它们的沸点同样与附件 C 所列化学品的沸点也有很大差别，尽管如此，彻底分离还是可以实现的。European Commission 2003 指出纯化的二氯乙烷中不含大量 PCDD/PCDF。

对氯代副产品的去除还能回收并利用 HCl（Vinnolit website）。这一措施被认为还有更大影响，因为蒸馏工艺上游对持久性有机污染物产生的微小变化并没有影响到蒸馏后目标产品的质量。

蒸馏作为一种从无意生产的副产品中分离出目标产品的方法被广泛应用于从生产日用品到生产杀虫剂的整个化工领域。从原则上讲，调整蒸馏设备的设计和运行是相对容易的。蒸馏塔适宜的设计和运行能使商业产品中的副产物降到最低。要实现沸点相差不大物质例如氯乙烯系列和各种各样的低分子量的副产物的完全分离，很大程度上取决于正确的设计和建造及运行成本。综上所述，可知商业产品中附件 C 所列物质的含量主要取决于当地法规对该产品相关规定的差异。

[1] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克 (1×10^{-9} 克); Nm^3 = 标准立方米, 在 0°C 和 101.3 kPa 测量的干气体积. 对于毒性测量的信息参见本指南第一章 C 的第 3 节.

4.2.2 氯碱生产中碳电极的消除

生产氯和苛性钠的传统工艺中采用石墨正极。从电池反应残留物中发现相当多的 PCDD 和 PCDF（UNEP 2003）。H.B.Beer 在 1965 年发明的镀钛电极以及随后氯碱工艺中石墨电极替代品的出现（European Commission 2001），才使这个问题得以解决。从这个方面来说，使用石墨电极就不是最佳可行技术了。

4.2.3 1,2,4,5-四氯酚和 2,4,5-三氯酚的碱消除

2,4,5-三氯酚由 1,2,4,5-四氯苯通过碱处理生成。氯代苯酚和过量的碱反应可以生成大量的副产物四氯二苯并对二恶英（TCDD）。该工艺不是最佳可行技术。

4.2.4 苯酚生产四氯苯醌工艺的消除

UNEP 2003 中描述了该工艺。四氯苯醌（2,3,5,6-四氯-2,5-环己二烯-1,4-二酮）是二恶嗪染料的前体物。当通过苯酚或苯胺氯化反应制备时，大量的 PCDD/PCDF 会以副产物的形式产生。这个工艺也不是最佳可行技术（BAT）。用氯化氢与对苯二酚发生氯化反应会产生更清洁的产物。

4.2.5 五氯苯酚和五氯酚钠生产工艺的改进

UNEP2003 中也描述了该工艺。已知有三种商业化生产五氯苯酚的方法：在催化剂的条件下苯酚被氯气氯化、六氯苯在氢氧化钠中水解和六氯苯的热解。现在最普遍的路线是第一个。五氯酚钠可以通过六氯苯的水解来生产，或者用五氯苯酚经氢氧化钠处理得到，后者更普遍。

对于两种产品，反应条件的严格控制（例如温度、加氯速率和催化剂纯度）都会使 PCDD 等微量污染物显著减少。在美国，这些物质的排放量从 20 世纪 80 年代中后期的 3～4 mg I-TEQ/kg 减少到 1988 年以后的 1 mg I-TEQ/kg（EPA 2001）。

使用上述工艺生产的产品的设备，也应该检验自身是否需要实施二级措施，特别是对于使用最佳可行技术的废物处置情况。

4.2.6 氧氯化工艺中氢的使用

氧氯化过程进料的纯度会影响副产物的形成，尽管这个问题只与二氯乙烯裂解产生的氯化氢中低含量的乙炔有关。进入氧氯化反应器的乙炔会被转化成高氯化程度的二碳产物，并且二碳氯化产物会通过成环三聚反应生成氯代芳香族化合物（OxyVinyls website, Oxychlorination Technology and Hydrogenation Technology pages）。通常在进入氯化反应器之前将乙炔进行选择加氢，转化为乙烯或者乙烷，以避免副产物的形成，特别是多氯代脂肪族化合物（见图 2）。

4.2.7 催化剂的维护与温度均匀性的控制

尽管如前面提到的催化剂颗粒由于摩擦会变小，从而被反应气流带出反应器，但是流化床反应器具有更好的温度控制性能和均一性能。对于固定床氧氯化催化剂来说，适当的包裹和承载能够减

少过热位点，并且能够减少催化床的结垢和生产率损失，还能降低高分子产物生成的潜在可能性。催化床应基于一定的规则来调整，以维持它的效率。

4.2.8 氧氯化工艺进料中芳烃的削减

有两种专利技术详细说明了如何在氧氯化反应过程中对空气和HCl进行预处理以除去芳香族化合物，这些芳香族化合物一般是各种持久性有机污染物的前体物（Cowfer, Johnston and Popiel 1998, 2001）。这种已被注册的专利技术是属于个人所有，所以不太适合列入最佳可行技术中，但也表明还有其它重要的方法。

氧氯化的进料中应该严格减少并控制大分子有机物和芳香族化合物的量，因为它们能产生附件C所列化学物质。由于二氯乙烷或者溶剂的重质馏分中含有这些化合物，所以重质馏分在溶剂生产使用前需要经过适当的处理。

4.3 二级措施：废物处置实践的最佳可行技术

Formatted: Bullets and Numbering

蒸馏和其它提纯操作的目的是将目标产品从副产品中分离出来，并且将含附件C所列的化学品浓缩在副产品中。有很多方法可以处理副产品，本指南的第五章A介绍了很多。同时给出了对于削减附件C所列化学品的焚烧方法的替代方案。

5. 方法总结

削减化工生产过程产生的附件C所列化学品方法，主要总结如下：

9. 改进工艺以减少产生附件C所列物质；
10. 综合处理原料中的杂质，使用严格的操作维护；
11. 当物理条件允许时对产品采用蒸馏来提纯；
12. 将无意合成的高分子副产物的循环利用作为工艺的一个完整的部分；
13. 对于废弃物管理要全面考虑到附件C所列化学品向空气、水和土壤中的排放情况以及避免其无意生成。

Formatted: Bullets and Numbering

Formatted: Bullets and Numbering

6. 性能标准和性能指标

6.1 性能标准

Formatted: Bullets and Numbering

性能标准可以根据工厂自身允许的情况范围来设定和修改。副产物PCDD/PCDF的排放问题已在欧洲乙烯生产商会议章程中提及，并出现在《保护东北大西洋海洋环境的奥斯陆和巴黎公约》（QSPAR）通过的98/4号决议，以及PARCOM（巴黎委员会）采用最佳可行技术的96/2号建议中。对于排放到水中的氧氯化工艺产物，规定的标准是每年1 μg I-TEQ/ton。在欧洲乙烯生产商会议章程

中空气排放标准是 0.1 ng I-TEQ/Nm（ECVM website）。该限值与欧盟调整过的焚烧炉烟气中 PCDD/PCDF 的排放限值一致。

在欧盟，对于化工行业的要求基于综合污染预防与控制委员会 69/61/EC 号指示文件。大规模有机和无机化工业最佳可行技术的四个参考文件讨论了关于整个化工行业在环境保护运行方面的整体要求，包括对于 PCDD/PCDF 的排放标准（European Commission 2001, 2003, 2006a, 2006b）。欧盟对任何化工行业的燃烧装置的排放限是 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

日本焚烧炉的气体排放量是根据设备新旧和翻新与否来调整的。大型焚烧炉的排放限是 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。排放到水中限制是在 10 pg I-TEQ/L 内。其它地区或国家的排放限额需要和当地危险废物焚烧法规保持一致。

美国和其它一些地区都制定了最大可获得控制技术（MACT）的法规来控制焚烧炉、医疗废物焚烧炉、水泥窑和燃烧危险废物的轻骨料燃烧窑排放的六氯苯和其它一些有害空气污染物质。

美国环保署（EPA）规定了某些杀虫剂中六氯苯的最大允许浓度。现已确定六氯苯在某些农药中的微污染水平在百万分之四十到五十。Bailey 2001 提到，由于法律的推动，现在杀虫剂中的六氯苯浓度已经大幅度降低了。

在加拿大等一些国家，六氯苯是禁止生产的化学品。加拿大法律禁止六氯苯的制造、使用、销售和进口。然而，这些法规并不能有效用于六氯苯，因为：

14. 产品生产过程中偶然发生副反应，并且在产物中的浓度不会超过十亿分之二十；或者

15. 加拿大有害物质生产控制法案中第 2 章覆盖了对杀虫剂除草剂等物质的控制管理。

Formatted: Bullets and Numbering

Formatted: Bullets and Numbering

6.2 性能指标

性能指标包括排放物质的化学分析指标等；在一些地区，持久性有机污染物的排放要上报给污染物排放和转移登记处（PRTR），例如美国的有毒物质排放清单（EPA 2006; CCC website）。

附表 I. 化学品的商业合成

Section II.化学品	Section III. 反应过程	Section IV. 使用情况	Section V.副产品
Section VI. 氯 ,苛性钠	Section VII. $NaCl + H_2O \rightarrow Cl_2 + NaOH + H_2$ Section X. 参考 European Commission 2001, 2003	Section VIII. 普遍	Section IX.
Section XI. 有机产品			
Section XII. 丙烯基氯	Section XIII. 丙烯直接氯化 > 300°C Section XVI. 1,2-二氯丙烷热解	Section XIV. 普遍 Section XVII. 不常用	Section XV. HCl Section XVIII. 氯代烯烃, HCl
Section XIX. 四氯苯醌染料	Section XX.参见 UNEP 2003	Section XXI.	Section XXII.
Section XXIII. 氯丁二烯（2-氯-1,3-丁二烯） Section XXVII.	Section XXIV. $C_2H_2 + CuCl/NH_4Cl \rightarrow$ 乙烯基乙炔 + HCl → 氯丁二烯 Section XXVIII. 气相: 丁二烯 + $Cl_2 \rightarrow$ 1,4- 和 3,4-二氯; 异构体（Cu 催化剂） 到 3,4-二氯; HCl via NaOH; 蒸馏分离得到低沸点一氯; 3,4-di; 1,4-di; 更高氯取代	Section XXV. 不常用 Section XXIX. 普遍	Section XXVI. Section XXX. NaCl; 更多氯取代的产物
Section XXXI. 氯苯 Section XXXV.	Section XXXII. 气相: 苯 + 氯 + HCl Section XXXVI. 液相：使用 Cl_2/ $FeCl_3$来生产混合物；通过氯化试剂量来控制；对某些异构体的特殊工艺；含氯多的物质会沉淀。通过蒸馏和结晶提纯；分离困难。	Section XXXIII. 不常用 Section XXXVII.普遍	Section XXXIV. 混合产品 Section XXXVIII. Cl
Section XXXIX. 表氯醇	Section XL. 丙烯基氯 + HOCl （氯水） → 丙三	Section XLI. 普遍	Section XLII. 水解产品; 聚合物

Section II. 化学品	Section III. 反应过程	Section IV. 使用情况	Section V. 副产品
Section XLIII. Section XLVII.	醇氯乙醇 + NaOH/$Ca(OH)_2$ → 表氯醇 Section XLIV. 汽提再蒸馏 Section XLVIII. 或: 丙烯 + O_2 （Pd 催化剂） → 烯丙基醋酸盐 → 烯丙醇 + Cl_2 → 氯丙烯	Section XLV. Section XLIX.	Section XLVI. Section L.
Section LI. 异氰脲酸酯消毒剂	Section LII. 三聚异氰酸 + NaOH + Cl_2	Section LIII.	Section LIV.
Section LV. 碳酰氯	Section LVI. CO + Cl_2 直接生成聚碳酸酯和聚氨基甲酸乙酯	Section LVII.	Section LVIII.
Section LIX. 氯酚	Section LX. 低氯取代的氯酚; 苯酚+ Cl_2; 各种 Lewis 酸催化剂; $FeCl_3$, $ZnCl_2$	Section LXI. 普遍	Section LXII.
Section LXIII. 五氯苯酚（PCP） Section LXVII.	Section LXIV. 苯酚 + Cl_2; $AlCl_3$ 作为主要工业催化剂; 100°C–180°C Section LXVIII. 六氯苯（HCB）+ NaOH	Section LXV. 普遍 Section LXIX. 不常用	Section LXVI. HCl Section LXX. Na Cl
Section LXXI. 五氯酚钠 Section LXXV.	Section LXXII. PCP + NaOH Section LXXVI. HCB + NaOH	Section LXXIII. 普遍 Section LXXVII. 不常用	Section LXXIV. Na Cl Section LXXVIII. aCl
Section LXXIX. 偏二氯乙烯（$ViCl_2$）	Section LXXX. 1,1,2-三氯乙烷 + NaOH 或 $Ca(OH)_2$; C_2 材料的高温氯代的副产品	Section LXXXI. 普遍	Section LXXXII. Na Cl 或 $CaCl_2$
Section LXXXIII. 氯乙烯（VCM） Section LXXXVII.	Section LXXXIV. 乙炔 + HCl → 氯乙烯; Hg 催化剂 Section LXXXVIII. 乙	Section LXXXV. 不常用 Section LXXXIX.	Section LXXXVI. Section XC.

Section II. 化学品	Section III. 反应过程	Section IV. 使用情况	Section V. 副产品
Section XCI.	烯 + Cl_2 → EDC（Fe 催化）; HCl + O_2 + 乙烯 → EDC （氧氯化; Cu 催化） Section XCII. 参见 European Commission 2001, 2003	遍 Section XCIII.	Section XCIV.
Section XCV. C_1 过程产物			
Section XCVI. 一氯甲烷 Section C.	Section XCVII. CH_4 + Cl_2 光或热 Section CI. CH_3OH + HCl → CH_3Cl	Section XCVIII. 普遍 Section CII. 普遍	Section XCIX. Section CIII.
Section CIV. 氯代甲烷 Section CVIII. Section CXII.	Section CV. CH_3Cl + Cl_2 光或热 → CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 Section CIX. CS_2 + Cl_2 → S_2Cl_2 + CCl_4 Section CXIII. CS_2 + S_2Cl_2 → S + CCl_4	Section CVI. 普遍 Section CX. 不常用 Section CXIV.	Section CVII. Section CXI. Section CXV.
Section CXVI. C_2 过程产物			
Section CXVII. 氯代乙烷			
Section CXVIII. 1,1-di	Section CXIX. VC + HCl/$FeCl_3$	Section CXX. 普遍	Section CXXI.
Section CXXII. 1,2-di（EDC） Section CXXVII.	Section CXXIII. 乙烯+ Cl_2 → EDC （Fe 催化） Section CXXIV. （直接氯化） Section CXXVIII. 乙烯 + HCl + O_2 （Cu 催化） Section CXXIX. → EDC （氧氯化）	Section CXXV. 普遍 Section CXXX.	Section CXXVI. Section CXXXI.
Section CXXXII. 1,1,1-tri	Section CXXXIII. 1,1-di + Cl_2 （光催化反应）	Section CXXXIV. 遍	Section CXXXV. HCl
Section CXXXVI.	Section CXXXVII. 1,1,2-tri → 1,1,1-tri	Section CXXXVIII. 遍	Section CXXXIX.

Section II. 化学品	Section III. 反应过程	Section IV. 使用情况	Section V. 副产品
Section CXL.	Section CXLI. 乙烷 + Cl_2	Section CXLII. 不常用	Section CXLIII.
Section CXLIV. 1,1,2-tri Section CXLVIII.	Section CXLV. VC + Cl_2 Section CXLIX. EDC + Cl_2	Section CXLVI. 普遍 Section CL. 普遍	Section CXLVII. Section CLI. HCl
Section CLII. 1,1,1,2-tetra, 1,1,2,2-tetra Section CLVI. Section CLX.	Section CLIII. EDC + Cl_2（能包含氧氯化） Section CLVII. C_2H_2 + Cl_2 Section CLXI. C_2H_4 + Cl_2	Section CLIV. 普遍 Section CLVIII. Section CLXII. 普遍	Section CLV. HCl Section CLIX. Section CLXIII. HCl
Section CLXIV. 1,1,1,2,2-五氯酚	Section CLXV. TCE + Cl_2 →五氯酚	Section CLXVI.	Section CLXVII.
Section CLXVIII. 氯代乙烯			
Section CLXIX. 三氯乙烯（TCE）和五氯乙稀（PCE）	Section CLXX. EDC + Cl_2 → TCE + PCE Section CLXXIII. EDC + Cl_2 → PCE + CCl_4 Section CLXXVI. 2 CCl_4 → PCE Section CLXXIX. EDC + Cl_2 + O_2 → PCE/TCE Section CLXXXII. 四氯乙烷 + 加热 → TCE Section CLXXXV. 五氯乙烷 + 加热 → PCE	Section CLXXI. 普遍 Section CLXXIV. 遍 Section CLXXVII. 遍 Section CLXXX. 普遍 Section CLXXXIII. 遍 Section CLXXXVI. 常用	Section CLXXII. HCl Section CLXXV. HCl Section CLXXVIII. Section CLXXXI. Section CLXXXIV. HCl Section CLXXXVII. HCl
Section CLXXXVIII. 无机产品			
Section CLXXXIX. HCl	Section CXC. 副产物; 盐 + 硫酸; H + Cl; 从氯代有机物的燃烧产物中回收	Section CXCI. 普遍	Section CXCII.

Section II.化学品	Section III. 反应过程	Section IV. 使用情况	Section V.副产品
Section CXCIII. TiO_2	Section CXCIV. C, Cl_2, TiO_2矿石 → $TiCl_4$ + O_2 → TiO_2 Section CXCVII. TiO_2矿石+ H_2SO_4 → $Ti(SO_4)_2$ → TiO_2	Section CXCV. 普遍 Section CXCVIII. 常用	Section CXCVI. Cl_2, 回收 Section CXCIX. 硫酸盐
Section CC. $FeCl_3$	Section CCI. Fe 或者氧化铁 + HCl → $FeCl_3$	Section CCII.	Section CCIII.
Section CCIV. 次氯酸盐 Section CCVIII.	Section CCV. Na: 2NaOH + Cl_2 → NaOCl Section CCIX. Ca: $Ca(OH)_2$ + $2Cl_2$ → $Ca(OCl)_2$氯回收中辅助使用 NaOCl; 回收, 然后干燥	Section CCVI. Section CCX.	Section CCVII. Na Cl Section CCXI. Ca Cl_2
Section CCXII. $ZnCl_2$	Section CCXIII. Zn + HCl → $ZnCl_2$	Section CCXIV.	Section CCXV.
Section CCXVI. ClO_2	Section CCXVII. 由$HClO_2$或$NaClO_3$产生	Section CCXVIII.	Section CCXIX.

参考文献

Bailey R.E. 2001. “Global Hexachlorobenzene Emissions.” *Chemosphere* 43:2.

Barber J., Sweetman A. and Jones K. 2005. *Hexachlorobenzene: Sources, Environmental Fate and Risk Characterisation.* Euro Chlor. www.eurochlor.org/upload/documents/document187.pdf; annexes: www.eurochlor.org/upload/documents/document72.pdf

Barber J., Sweetman A., van Wijk D. and Jones K. 2005. “Hexachlorobenzene in the Global Environment: Emissions, Levels, Distribution, Trends and Processes.” *Science of the Total Environment* 349:1–44.

Carroll W.F., Borrelli F.E., Jacobs R.A., Lewis J.W., McCreedy R.L., Tuhovak D.R. and Weston A.F. 1997. “Characterization of Emissions of Dioxins and Furans from Ethylene Dichloride（EDC）, Vinyl Chloride（VCM）and Polyvinyl Chloride（PVC）Facilities in the United States: II, IIa Wastewater Treatment Solids and Aqueous Hydrochloric Acid.” *Organohalogen Compd.* 32:447–450.

CCC （Chlorine Chemistry Council）. *Total Releases （of PCDD/F）for 2000 and 2001*. www.trifacts.org/table.html.

ChEResources. *Distillation: ChE Links*. www.cheresources.com/l_distillation.shtml.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 1998. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Air Oxychlorination of C_1-C_3 Hydrocarbons*. US Patent 5,750,812.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 2001. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Oxychlorination of C_1-C_3 Hydrocarbons*. US Patent 6,177,599.

ECVM（European Council of Vinyl Manufacturers）. *Industry Charter for the Production of VCM and PVC*. www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf.

EPA（United States Environmental Protection Agency）. 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA-454/R-97-003. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, Washington, D.C.

EPA（United States Environmental Protection Agency）. 2001. *Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/dioxindb.htm.

EPA（United States Environmental Protection Agency）. 2006. *TRI Explorer*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/triexplorer/.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry*. BAT Reference Document（BREF）. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemicals Industry*. BAT Reference Document（BREF）. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2006a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals: Solid and Others*. Draft BAT Reference Document（BREF）. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2006b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Speciality Inorganic Chemicals*. Draft BAT Reference Document（BREF）. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

Fiedler H., Hutzinger O., Welsch-Paulsch K. and Schmiedinger A. 2000. *Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain.* Final Report. Study on behalf of the European Commission, DG Environment. University of Bayreuth.

IPEN（International POPs Elimination Network）. 2006a. *The Spolchemie Chlor-Alkali and Chlorine-Based Chemical Production Plant in Usti nad Labem（Czech Republic）: Case Study for Hexachlorobenzene Unintentional Production.*

IPEN（International POPs Elimination Network）. 2006b. *Unintentional POPs in Pesticides.*（www.ipen.org）

Lenoir D., Wehrmeier A., Sidhu S.S. and Taylor P.H. 2001. “Formation and Inhibition of Chloroaromatic Micropollutants Formed in Incineration Processes.” *Chemosphere* 43:107–114.

Millennium Chemical Corporation. *Titanium Dioxide Manufacturing Processes*. www.millenniumchem.com/.

Ni Y., Zang Z., Zang Q., Chen J., Wu Y. and Liang X. 2005. Distribution Patterns of PCDD/Fs in Chlorinated Chemicals. *Chemospere* 60（6）:779-84.

OxyVinyls. *Direct Chlorination*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/DirectChlorination.html.

OxyVinyls. *Hydrogenation Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Hydrogenation.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination: Fixed Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFixedBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination: Fluid Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFluidBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Oxychlorination.html.

Randall P.M. 1994. "Pollution Prevention Strategies for Minimization of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry." *Environmental Progress* 13:269–277.

Rippen G. and Frank R. 1986. "Estimation of Hexachlorobenzene Pathways from the Technosphere into the Environment." In: *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, Lyon* （eds. Morris C.R. and Cabral J.R.P.） IARC Scientific Publication No. 77. International Agency for Research on Cancer.

UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.

UNEP （United Nations Environment Programme）. 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

Vinnolit. *VinTec By-product Recovery Process*. www.vinnolit.de/lizenz/recover.htm.

Vinnolit. *VinTec EDC Oxychlorination Process*. www.vinnolit.de/lizenz/oxy.htm.

Wiley Interscience. 2000. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition. John Wiley and Sons, New York.

World Chlorine Council. 2002. *Products of the Chlorine Tree*. worldchlorine.com/publications/pdf/chlorine.pdf.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分来源类别(g): 焚尸炉

目录

列表 i

图例 i

VI.G 焚尸炉 1

1. 工艺简介 1

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列污染物的来源 2

2.1 焚尸炉污染物排放简介 3

2.2 PCDD/PCDF 对空气的排放 3

2.3 向其他介质的排放 3

3. 推荐工艺 4

3.1 总概 4

3.2 最佳可行技术（BAT） 4

3.3 最佳环境实践 5

4. 初级和二级处理方法 5

4.1 初级处理方法 5

4.2 二级处理工艺 6

5. 处理方法总概 7

6. 联合最佳可行技术与最佳环保实践的成效水平 9

参考文献 10

列表

表 1 焚尸炉推荐处理工艺 ..... **Error! Bookmark not defined.**

表 2 焚尸炉初级与二级处理方法总概 9

图例

图 1 一种典型焚化处理工艺原理 2

VI.G 焚尸炉

概述

从人类的早期历史到现在，作为许多国家及文明处理尸体的方式，火葬在文化及宗教方面占有重要地位。在许多情况下，对一特定国家及文化而言，火葬是其宗教葬礼仪式上不可或缺的一部分；而在其他情况下，它只不过是埋葬之外的另一种尸体处理方式。该指南并不是要重新定义这种方式或是贬低其对相关人群的重要性。对于那些实行火葬并且需执行《斯德哥尔摩公约》的国家，该指南旨在提供能够减小或消除在火葬过程中公约附件 C 中所列化学物质的形成及排放。

由于尸体和伴随尸体燃烧的一些塑料中含有的氯化物、污染物前体及氯元素，焚尸过程中可能有 PCDD 和 PCDF、HCB 和 PCB 的形成及排放。减少附件 C 中所列污染物的形成及排放的方法包括避免氯化物的存在，焚尸炉设计其最低燃烧温度达 850°C 及其燃烧气体有 2 秒钟的停留时间和充足空气以保证充分燃烧。新的大型焚尸炉需配有空气污染控制装置以最小化二氧化硫、氯化氢、一氧化碳、挥发性有机物、颗粒物及持久性有机污染物的排放。最佳可行技术需达到 PCDD/PCDF 的浓度控制在 0.1 ngI- TEQ/Nm^3 以下的排放标准。

1. 工艺简介

火葬是通过焚烧进行尸体处理的一种方式，既可以是在火葬柴堆上不加控制地露天焚烧，也可以在火葬场中配置的焚尸炉中以一种可控方式进行。本文仅限于讨论以防止在焚烧过程中持久性污染物的产生为目的的焚尸炉的配置，对于露天焚烧及非燃烧处理方式则不加探讨。需要注意的是，在一些特定国家，文化和社会惯例能限定人们对于尸体处理方式的选择。因此，对这些因素的考虑也是相当重要的。

典型的焚尸炉由两个主要的燃烧炉组成（如图 1）。在一级燃烧炉（或称主燃烧炉）的炉腔中棺材被焚烧。这一过程由鼓入的空气流及一个或两个助燃器（功率通常在 200～300 千瓦）完成。助燃器通常以气体为燃料，在某些地区也会以燃油为燃料。除此之外，也有一些电力加热设计的焚尸炉投入运行。主燃烧炉通常在 1.5～2.5 立方米之间。棺材及尸体在主燃烧炉的炉腔及助燃气体中燃烧之后，不完全燃烧产物及所携带的此过程产生的颗粒物质进入二级燃烧炉。

在二级燃烧炉中，再加入一些助燃气体，加力燃烧系统将进行完全燃烧。有时二级燃烧炉也可对进入一级燃烧炉的助燃气体进行预热。

通过诱导引风机或排出器可将燃烧气体排出焚尸炉。仅少数国家要求在焚化炉之后安装空气污染控制装置。而如果安装的话，通常所采用的是干式喷射过滤系统。在此系统中，像石灰

粉和活性炭混合物这样的吸附剂被注射到冷却后的气流中。而后在高效率的袋式除尘器的作用下，注射入气流的混合物粉末及气流中携带的颗粒物质被去除。例如在英国，为了汞排放的限制，新型焚尸炉以及一些现有的焚尸炉安装有这样的吸收系统，而这也可以很好地控制二恶英的排放。

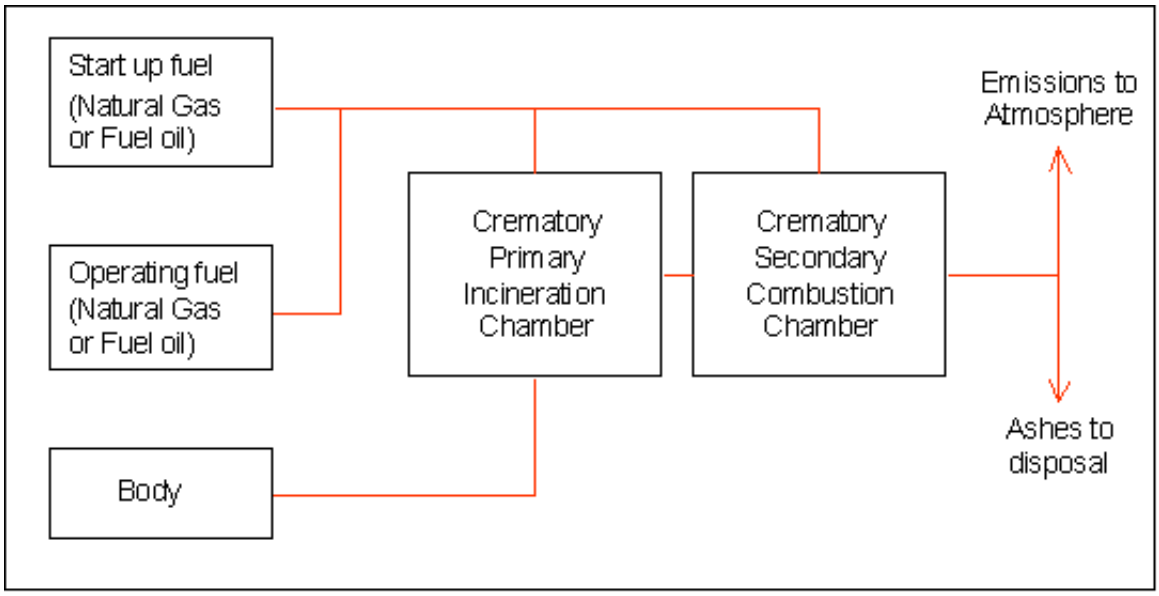


图 1　一种典型焚化处理工艺原理

世界上，许多焚尸炉的安装采用比较老式的设计，该设计仅组合有一个较小的二级焚烧炉，气体在炉内停留时间短，有的甚至没有安装后燃炉。老式焚尸炉常需依赖于人工控制，操作员需决定燃烧的持续时间及助燃气体组成比例。

作为许多国家及文明处理尸体的方式，火葬在文化及宗教方面占有重要地位。在许多情况下，对一特定国家及文化而言，火葬是其宗教葬礼仪式上不可或缺的一部分；而在其他情况下，它只不过是埋葬之外的另一种尸体处理方式。必须加以注意的是，关于焚尸炉的设计、运行所进行的讨论，都必须考虑到是对人类尸体的处置。基于此，本文中有时出现社会文化需求与环境保护要求相冲突的情况也是可以理解的。

2.　《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列污染物的来源

由于尸体及一些同时被焚化的塑料物质（例如棺材上的装饰物——已逐渐被有些国家所废止）中含有污染物或污染物前体物以及氯元素，焚尸炉可能产生并排放出 PCDD、PCDF、PCB

和 HCB。然而，尽管 PCDD/PCDF 的检测已经在焚尸炉中进行，但关于 PCB/HCB 排放的检测数据却很少。所以，由此源头产生的 PCB 和 HCB 的排放量比之 PCDD/PCDF 更不确定得多。

2.1 焚尸炉污染物排放简介

焚尸炉排放的气体中含有氮氧化物、一氧化碳、二氧化硫、颗粒物、金属混合物（包括汞）、有机混合物及 PCDD/PCDF 等多种成分。

上文已讨论过，一些焚化厂安装有空气污染控制设备，例如石灰及活性炭注射及布袋除尘。然而，大多数焚化炉都有污染物控制设备，从最简单的燃烧室及烟囱，到改良后具有二级燃烧炉及后燃炉的设备。

2.2 PCDD/PCDF 对空气的排放

PCDD/PCDF 通过不完全燃烧产生；或是在有机物与氯化物存在于进料或废气介质中时通过从头合成产生。

尽管通常认为，在高温（至少 850°C）及有氧条件下，PCDD/PCDF、PCB 及 HCB 会被除去，但是如果燃烧尾气通过再形成温度窗口（200～400°C）的长期冷却作用，PCDD/PCDF 的从头合成作用还是可以进行。这个窗口可安装在废气消除系统、能量回收装置以及炉子的冷却部分，比如进料区。之所以在废气冷却系统中要尽量减少废气在再形成温度窗口的时间就是为了抑制从头合成的进行。

在许多国家，焚尸炉经常安装在老旧的建筑物中。这些建筑物最初建筑目的并非是为了安置焚尸炉。因此，经常会有较长的水平管道，在再形成窗口的温度下运行。这些系统通常因颗粒物的沉积而含有可吸收前体物质以至于强化再形成反应。

以英国为例，在空气中氧含量 11%，干燥及标准温度和压力（0°C，101.3kPa）下[1]，焚尸炉的PCDD/PCDF排放浓度要求低于 0.1 ng I-TEQ/m^3。然而，是否达标并不需实际证明，只能通过看其是否达到最短停留时间、二级燃烧炉内温度和含氧量这些技术性的燃烧指标来判断。

在指南修订的讨论期间，进行了一些典型火葬场排放情况的调查。这些测试指出，PCDD/PCDF 的浓度介于至 0.01 和 0.12ng I-TEQ/m^3 之间，PCB 浓度也较低，而检测限对排放监测结果起重要作用。

2.3 向其他介质的排放

该过程的本质决定了骨灰这种物质具有宗教性并且难以控制；比如，骨灰在水体中的传播就是一个潜在的排放途径。然而，经常会有沉积物残留在焚烧炉膛以及维修过程中被忽视的输气管道中。在英国，是将这些物质在火葬场做深埋处理（类似于处理燃炉内壁回收的金属和灰

[1] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克 (1×10^{-9} 克)；对于毒性测量的信息参见本指南第一章 C 的第 3 小节。

分的方法）。英联邦火化联盟和大不列颠火化协会对骨灰中 PCDD/PCDF 污染物的存在水平做了简要研究（Edwards 2001）。骨灰中这些物质的含量远低于暴露后造成潜在环境污染风险的水平。

3. 推荐工艺

3.1 总概

焚尸炉设计必须满足最低炉温 850°C，燃烧尾气至少 2 秒停留时间以及足够的过量空气以保证燃烧。不能达到这些标准的设计应尽量限制，除非可证明它不会带来持久性有机污染物的显著排放。

对于大型设备，在符合欧盟综合环境污染防止和控制措施的基础上，还需满足更多空气污染控制条件以符合其他种类污染物排放的限制要求。这些可能包括非接触式反应装置对 NO_x 的选择性控制，石灰吸附装置对酸性气体（SO_2 和 HCl）的控制，活性炭吸附装置对汞和 PCDD/PCDF 的控制以及袋式滤尘装置对颗粒物的控制。

3.2 最佳可行技术（BAT）

最佳可行技术是技术和管理上都可行的手段。控制持久性有机污染物的最佳可行技术由以下一些要素构成：

- 焚烧炉至少要满足最低温度、停留时间、供氧量要求并且证明可满足这些要求；
- 合适的空气污染控制装置（为实现持久性有机污染物的控制，需具有温度调控功能来控制在再形成窗口内、活性炭吸附和袋式除尘器或是类似单元中的停留时间），还有在文化和环保方面都可行的收集物掩埋方式；
- 燃烧炉及外壳需尽可能密封，同时需在减压条件下运行以最小化炉内气体的泄露；
- 需监控炉内温度以使得控制系统得以维持炉内最低温度限值（通过使用助燃物），同时在温度低于最低温度时可联锁自控以停止供料；
- 需监测废气中的氧及一氧化碳含量，并与控制系统相连以保证充足的空气补给和解决其他的燃烧问题；
- 机械化棺材的装载与处理以尽量少地对操作者暴露；
- 棺材贮存装备需冷冻、密封、防止啮齿类动物和鸟类对尸体的破坏、并对尸体臭味进行控制；
- 棺材及棺材装配物需由可燃物制备。避免使用或含有含 PVC、金属和其他含氯化合物的材料；
- 高效的运转控制、检查及定期维修那些一旦损坏就会释放 POPs 造成环境污染的部分；

- 操作员须有资格认证并且通过适当培训；
- 应用排放限度评估和排放追踪来证明 POPs 排放满足控制要求。

以上没有考虑对其他污染物控制的最佳可行技术，并且需考虑到其他因素会影响到对某一特定设备的最佳可行技术的定义（如水和能量的使用需考虑的方面）。

3.3 最佳环境实践

为实现最佳环境实践，国家需在最初就致力于开发能够满足最低炉内温度、停留时间和含氧标准的设备。要注意的是空气污染控制设备还需满足除 POPs 之外的其他污染物的当地排放标准和空气质量标准。

一旦设备安装了热量回收或是空气污染控制系统，就需要预防 PCDD/PCDF 从头合成的风险。这可以通过使物质在再形成温度窗内停留的时间尽量短来实现。这些火葬场的排放需通过授权检测方法证明其不会产生 POPs。

4. 初级和二级处理方法

4.1 初级处理方法

初级处理方法即是能减小或消除 POPs 产生及排放的污染物防治技术。可能的方法包括：

4.1.1 焚尸炉设计

焚尸炉需能提供足够的条件，包括在进料、燃烧及棺材灰烬的回收过程中温度维持在 850°C 以上，尸体能有 2 秒钟气体停留时间，以及充足的氧气来保证所有残余污染物的消除。

二级燃烧炉需要求安置后燃炉或喷气装置来满足这些标准。需特别注意保证二级燃烧炉充足的尺寸和标准化的体积（在最后一级燃料或助燃气体的补给的后面需有足够体积，同时在整个空间中最低气体温度保证在 850°C）。还需强调必须避免废气在再形成温度窗口内温度降至 850°C 以下。

验证表明，小型非机械化的焚尸炉在 850°C 时进行灰烬回收是很困难的。

4.1.2 焚尸预处理

需避免在棺材及其装饰物中 PVC、金属和其他污染物（尤其是氯化物）的存在以减小不完全燃烧或从头合成过程中 POPs 的产生。材料的合理选择可以有效控制污染物的排放。

类似地，应当禁止棺材中放入私人物品，或是在指南允许的范围内放入，以避免向棺材中放入可能产生 POPs 的材料。火葬场可以提供关于医疗植入和具有情感价值的物品处理的指导方针（Australasian Cemeteries and Crematoria Association 2004）。

4.1.3 燃料

那些已被 POPs 潜在污染的废物源或其他燃料应尽量少地使用，并且不能在开始阶段和温度低于 850°C 的不稳定阶段或可能出现不稳定条件的阶段使用。大型设备需致力于焚尸炉中自主燃烧而最小化燃料的使用。

4.1.4 有效燃烧控制

焚尸炉有效的燃烧控制包括三个核心原则：

- 维持二级燃烧炉入口及出口处的温度在 850°C 以上；
- 维持二级燃烧炉内氧气浓度（超过理论所需空气）大于总体积的 6%；
- 将燃烧气体保持在二级燃烧炉中至少 2 秒钟。

4.1.5 有效过程控制

需使用过程控制系统以维持过程稳定并且在能使 POPs 产生最小化的参数水平下运转，比如维持炉内温度在 850°C 以上。温度、停留时间、CO 水平、VOCs 以及其他气体成分等变量需持续监测以维持最佳运行条件。

4.1.6 操作员资格认证

设备的管理是保证安全环保地运行的关键。运行设备的所以操作人员都需非常熟悉他们的职责，尤其是对运转程序、维护、工艺扰乱条件及当地环境立法。操作人员资格证的颁发需经过对设备的相适水准的适当训练。

4.2 二级处理工艺

二级处理工艺是污染控制技术。这些方法不能排出污染物的产生，但是可作为抑制及阻止污染物排放的措施。

4.2.1 烟及尾气收集

在整个流程的每个阶段都需要控制气体排放，包括物料输送，燃烧和物质传递点，这样才能控制 POPs 的排放。为防止无意泄露，密封是焚尸炉必须满足的基本要求，但同时也允许热量回收以及收集和处理废气。壳盖及管道系统的合理设计对于尽量少地产生泄露尤为必要。

4.2.2 空气污染控制装置

大型设备需使用一系列的空气污染控制装置来控制所以排放到大气中的重要物质。在选择、设计及使用空气污染控制装置时对其他污染物质的考虑也能大体上减少 POPs 的排放。设计同时需考虑到特定的 POPs 物质从头合成的可能并且最小化这种形成的可能性。颗粒物需被清除

以减少 PCDD/PCDF 向大气的排放（尽管颗粒物会被清理至填埋）。袋式除尘是一种有效技术但本质上是低温设备（至多 200°C）。

空气污染控制操作需持续地通过设备监控以及时发现漏洞。其他开发项目包括在线清理方法和使用接触式覆盖层来消除 PCDD/PCDF。

活性炭处理技术可考虑用来去除废气中 POPs 物质。活性炭有比较大的表面积可吸附 PCDD/PCDF。废气可通过多种方式与活性炭接触。包括使用固定或移动的反应堆，或者往气流中喷射粉末状活性炭，再通过使用高效除尘系统（如袋式除尘）来将其移除。

5. 处理方法总概

表 1 和表 2 介绍了早期讨论的一些处理工艺的概述

表 1 焚尸炉推荐处理工艺

工艺	描述	考虑事项	备注
推荐流程	发达国家大的新型装置	最低温度 850°C ,有充足空气以保证 POPs 消除的适合体积中 2 秒钟停留时间。配备有空气污染控制装置以使得 SO_2、HCl、 CO、VOCs、颗粒物和 POPs	这些是所认定的最佳可行技术。但也应有适当的管理系统，设备满足污染限值标准的实证和为保证达标的常规性监控
	小型装置	最低温度 850°C ,有充足空气以保证 POPs 消除的适合体积中 2 秒钟停留时间	对于小型设备这些条件可最低化，以能强调 POPs 问题即可。可采用典型认证机构和设备管理监控（而不需采用昂贵的排放监测）

表 2 焚尸炉一级和二级处理工艺概要

工艺	描述	考虑事项	备注
一级处理工艺			
焚尸炉设计			尽量消除 POPs 产生和抑制其形成的最佳位置
焚烧预处理	需避免棺材及装饰物中存在的塑料、金属和氯化物以减小不完全燃烧或从头	含氯塑料的排除	技术上相当简单，但已成功在英国执行

工艺	描述	考虑事项	备注
	合成过程中 POPs 的产生		
燃料	清洁燃料		
有效燃烧控制	技术层面上燃烧条件需满足温度、含氧量及停留时间的最低要求	最低温度 850°C，6%的氧含量及 2 秒钟的停留时间才能保证较好的燃烧	需要优良的设计原则及直接的控制技术来满足要求
有效程序控制	需利用程序控制系统来维持过程稳定并且在能够最小化 POPs 排放的参数水平下运转	PCDD/PCDF 的排放可通过控制其他参数如温度、停留时间、气体成分来实现最小化	温度是非常基本的一个控制参数。 氧含量、CO 和 VOCs 的监测难以直接进行。但是，主要问题是一可实时通过数据资料来控制助燃空气补给闸，助燃物和其他因素的控制系统的维护
操作者培训	深入的操作员培训可由焚尸炉制造商或商业机构开展		例如，火葬场技术员培训计划在英国生效
二级处理工艺			
烟尘及气体收集	焚烧过程中所以条件下炉内气体的有效围堵以避免泄露	过程中需要注意一方面满足焚尸炉密封以防止无意泄露，另一方面应允许热量回收和废气收集	
空气污染控制装置	颗粒物清除可有效减小 POPs 排放的可能。 可考虑活性炭处理技术因这种材料拥有较大表面积以从废气中吸附 PCDD/PCDF。	袋式除尘技术是最有效的颗粒物清除方法并且也可用于酸性气体的干式或半干式吸收和金属物质的控制。但该过程需降温。 可将粉末活性炭注射入气流中再经过滤尘器进行移除	空气污染控制技术的使用增加了附加的废气流并需耗资。很可能需要降低烟气温度（避免使用额外的过滤媒介），因此需要注意在再形成温度窗内的停留时间尽量短。 更好地避免在焚尸炉内形成 POPs，然而该方法允许对过程扰乱状况提供某些支持，并且在欧洲被考虑

工艺	描述	考虑事项	备注
			作为燃烧工艺的最佳可行技术

6. 联合最佳可行技术与最佳环保实践的成效水平

焚尸炉中 PCDD/PCDF 空气排放水平需低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。对于燃烧设备而言，该排放标准是在氧浓度 11%，干燥及标准温度和压力下（0°C，101.3kPa）规定的。由于关于焚尸炉中 PCB/HCB 排放的一致的有效信息很少，能达到何种排放水平还不明确。

来自英国的数据显示，焚尸炉 PCDD/PCDF 的排放范围为 0.01～0.12 ng I-TEQ/Nm^3（Edwards 2001）。法国火葬场的 PCDD/PCDF 排放数据在 0.1～4.2 ng I-TEQ/Nm^3 之间（Livolsi et al 2006）。在曼谷火葬场（有较长的砖头堆砌的排烟管道），UNEP 得到的 PCDD/PCDF 排放平均结果是 17.6 ng I-TEQ/Nm^3（Fiedler 2001）。韩国火葬场调查汇报的 PCDD/PCDF 浓度在 0.46～2.1 ng I-TEQ/Nm^3（Kim et al 2003）。

参考文献

Australasian Cemeteries and Crematoria Association. 2004. *Cemetery Trust Manual*. Victorian Government Department of Human Services, Public Health Division.

Edwards P. 2001. “Review of Emissions from Crematoria in the UK.” AEA Technology Report. R*esurgam* 44:81–128 and *Pharos International* 67:3.

Fiedler H. 2001. *Thailand Dioxin Sampling and Analysis Program*. Report by UNEP Chemicals in cooperation with PCD, GTZ, Euro Chlor.

Kim D.H. et al. 2003. “Estimation of PCDDs, PCDFs and PAHs Emission from Crematories in Korea.” *Organohalogen Compd.* 63:9–12.

Livolsi B, Labrousse S. Baron P. Fiani E. (2006) “Dioxin emissions from French crematoria and associated health impact” *Organohalogen Compounds* 68. In press.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分来源类别(h):
机动车辆，特别是使用含铅汽油的车辆

目 录

列表 i

VI.H 机动车辆，特别是燃烧含铅汽油的车辆 1

1. 简介 1

1.1 工艺简介 1

1.2 燃料，发动机种类和废气 1

2. PCDD/PCDF 形成和释放 2

2.1 PCDD/PCDF 排放的研究 2

2.2 结果总结 4

3. 最佳可行技术和最佳环境实践 4

4. 旨在减少 PCDD/PCDF 排放的规定 5

列表

表 1 机动车辆辆 PCDD/PCDF 的排放 ..... **Error! Bookmark not defined.**

VI.H 机动车辆，特别是使用含铅汽油的车辆

概述

机动车辆在交通运输中主要的燃料是汽油和柴油。而液化石油气、植物性油类和其他生物燃料以及乙醇汽油正变得越来越重要。

PCDD 和 PCDF 已经在燃烧汽油或柴油的机动车辆排放气中被发现。燃烧含铅汽油的机动车辆尾气中被证实含有更高浓度的 PCDD 和 PCDF 是因为燃料中氯代和溴代清除剂的存在。

作为含铅汽油的替代物，下面的燃料可供考虑：无铅汽油（最好用催化剂处理）、柴油（最好用柴油氧化催化剂和微粒过滤器处理）、液化石油气、压缩天然气、丙烷/丁烷气、生物燃料和乙醇汽油。

最佳可行技术包括：禁用卤代清除剂、适宜的氧化催化剂和微粒过滤器。

没有实测数据可提供用于生物燃料、乙醇与油的混合物或液化石油气的情况；对于双冲程发动机也没有数据可用。

1. 简介

1.1 工艺简介

机动车辆的过程描述相对易懂。汽油发动机从空气和汽油的混合物的爆炸中获得能量，而在柴油发动机中燃料燃烧而不是爆炸。空气和汽油的混合物一旦点燃，就会迅速在汽缸中膨胀，从而迫使活塞从汽缸顶部移动到底部。当它排出机动车辆后，废气就会在最初的几秒里稀释大约一千倍并迅速冷却（DEH 2004）。

1.2 燃料，发动机种类和废气

交通运输中主要的燃料是汽油、柴油和液化石油气。今天在轿车、小卡车、摩托车和其他机动车辆中使用的大多数汽油动力的内燃发动机都是四缸引擎。和许多燃烧过程相似，内燃机产生有害的副产物，多氯二苯并二恶英（PCDD）和多氯二苯并呋喃（PCDF）（UNEP 2005）。

现在用在船只、喷气式滑翔机、脚踏机动车辆、小型机车、三轮摩托车、剪草机、链锯还有其它交通工具和器具上的小型汽油动力的内燃发动机大多数为两缸发动机。这些发动机遵循四缸发动机同样的热力学燃烧循环。但是，它只有两个冲程，即混合的排气及进气冲程和压缩、引燃及燃烧冲程。它和四缸发动机最显著的不同就是它所有的冲程发生在仅一次的机轴全过程旋转。因此，相对于四缸发动机，它会释放更多的污染物而且效率更低。然而，两缸发动机的简单和低生产成本使得它对于小规模应用很适合。

柴油机用于重型卡车、小卡车、公交车、重型建筑设备、船只、发电机、泵和农业设备，包括拖拉机和其他大型设备。它们通常使用柴油（轻油）和四缸发动机。点火是通过压缩而非火星。空气进入汽缸并被压缩。柴油燃料在高压的时候被添加和点燃。这会导致更高效的利用燃料和更少的特殊排放。然而，烟灰形式的颗粒排放物和柴油发动机有密切关系，这是因为发动机的不完全燃烧所致，尤其在启动、预热和换档的时候。柴油中的颗粒排放物已经被熟知含有高浓度的多环芳烃。

自 PCDD/PCDF 第一次在使用的机油中检出（Ballschmiter et al. 1986），证据就反复表明：PCDD/PCDF 通过汽油和柴油发动机的燃烧过程产生。不完全的燃烧和燃料中的氯，以及润滑剂和空气导致了 PCDD/PCDF——列于《斯德哥尔摩公约》（Marklund et al. 1987, 1990; Schwind et al. 1991; Hutzinger et al. 1992; Gullett and Ryan 1997）附件 C 的化学物质——的形成。柴油发动机产生相当数量的沉淀物（烟灰），但对于汽油动力的发动机来说，PCDD/PCDF 唯一的排放渠道是向空气中排放。然而，柴油烟灰中 PCDD/PCDF 的浓度没有准确的数据(UNEP 2005)。

2. PCDD/PCDF 形成和释放

2.1 PCDD/PCDF 排放的研究

几家欧洲和一家美国的研究机构通过测量隧道空气中 PCDD/PCDF 的存在来评价机动车辆 PCDD/PCDF 的排放。这个方法的优点是它可以适用于大量车辆的随机取样，包括一系列的车龄和维护程度。这个方法的缺点就是它依靠的是间接的测量，这可能引入未知的误差并使得结果难以解释。在隧道研究中，重新悬浮的颗粒和在随着时间聚集的被吸收的 PCDD/PCDF 会导致排放的过度估计，这正在得到关注。因此，这个方法不是那么的准确，这些研究的结果在编辑该指南的时候没有仔细考虑。进一步的了解可参阅本章末尾的出版物（“隧道和周围空气的研究”）。

Marklund 等人曾在瑞典汽车上进行了第一次排气管排放研究（1987）。从那以后，也进行了一些关于运行中的发动机（公交车或卡车）、动力架台或者底盘测力计的研究。不同的燃料在不同的情况下也已经过测试（模拟不同的交通情形或者不同负载）。基于燃料消耗的排放的研究结果汇总在表 1。

表1 机动车辆PCDD/PCDF的排放

燃料	车辆类型	排放量 (pg TEQ/L)	参考资料
加铅汽油，4 冲程	客车，旧型： 在消声器前/排气管内	60/10	Marklund et al. 1990
	客车，新型： 在消声器前/排气管内	21/23	Marklund et al. 1990

燃料	车辆类型	排放量 (pg TEQ/L)	参考资料
	客车	0.55–1.66	Schwind et al. 1991
柴油	货车	291	Geueke et al. 1999
	重型车辆	29.3–47.7	Gullett and Ryan 1997
	客车	2–141	Schwind et al. 1991
	货车	4–88	Schwind et al. 1991
	无信息	0.5, 0.6, 2.0	Kim et al. 2003
	货车	1.20–103	Government of Japan 2003
	客车	1.47–121	Government of Japan 2003
	客车 (排氯量：12, 131, 259 ppm)	3–49	Dyke 2005
不含铅汽油，4 冲程	客车，旧型及新型：在消声器前或排气管内	3.5	Marklund et al. 1990
	客车	5–22	Schwind et al. 1991
	货车	0.42, 0.99	Government of Japan 2003
	客车	0.34–16.42	Government of Japan 2003
带催化剂的不含铅汽油，4 冲程	客车	2–3	Schwind et al. 1991

1994 年，Hagenmaier 和同事分析了一辆柴油燃料巴士的排放情况（Hagenmaier 1994; Hagenmaier et al. 1995）。对于单个 2,3,7,8-取代的同系物，PCDD/PCDF 浓度在 1pg/L 左右，导致每 0.01 ng I-TEQ/L 中含 1I-TEQ。因此，1994 年的结果比 1990 年的结果低很多（Hagenmaier et al. 1990）。在 1990 年，混合的卤代二恶英（PXDD）和卤代呋喃（PXDF）（X=Br、Cl）可被定量分析，但 1994 年排放废气中 PXDD/PXDF 却未检出。与此类似，在从一个汽油动力的机动车辆中提取样本，PCDD/PCDF 浓度也低于限制（Hagenmaier et al. 1995）。这些结果说明：在禁止使用卤代清除剂（德国：见 BImSchV 1992）时，PCDD/PCDF（和 PXDD/PXDF）的主要来源就消除了。这个结果同样显示：同样的容器运输柴油、含铅和不含铅汽油后，交叉污染确实存在。在一个致力于测定内燃柴油机 PCDD/PCDF 和 PCB 排放的测试项目中，在某些轮次的实验中，PCB 检出在水平为 3.6～8.0 pg WHO-TEQ/L，低于二恶英水平（Dyke 2005）。也许有一些不可控的影响，因为不够充分的发动机条件会干扰早期测试的运行。

2.2 结果总结

欧洲、日本（同样见 Miyabara et al, 1999）、韩国和美国研究的书面文件研究结果提供了证据表明：

- 燃烧无铅汽油排放的 PCDD/PCDF 比含铅汽油要低；
- 使用含铅汽油的机动车辆的高排放源于燃料中溴代清除剂的存在；
- 安装催化设备、使用无铅汽油的车排放最低；
- 有限的测试表明柴油氧化催化剂能有效减少 PCDD/PCDF 的排放；
- 柴油颗粒过滤器能有效减少使用柴油燃料的机动车辆 PCDD/PCDF 的排放；
- 使用柴油燃料的机动车辆比适用含铅汽油的机动车辆排放更少但比使用无铅汽油并装有催化转化器的机动车辆高了少许；
- 使用低氯含量的机动油（在多次柴油机试验中）并不能减少 PCDD/PCDF 的排放。

机动车辆车龄的影响并不清楚。虽然 Marklund 等（1990）发现旧车的排放更高，但德国的研究（Schwind et al. 1991; Hutzinger et al. 1992）并没有得到这样的相关性。

以下的机动车辆发动机种类没有精确的数据：

- 两缸发动机；
- 利用液化石油气；
- 利用乙醇汽油；
- 利用生物燃料（如油菜籽等）。

3. 最佳可行技术和最佳环境实践

减少机动车辆 PCDD/PCDF 排放最佳可行技术可能包括下面：

- 禁止使用卤代清除剂；
- 禁止使用含铅汽油；
- 安装柴油氧化催化器、颗粒过滤器和催化转化器；
- 汽油发动机的替代物（电力、太阳光和燃料电池）。

最佳环境实践包括：

- 政策规避，例如鼓励更高的燃料效率。运输的替代模式包括骑车、铁路和其他公共交通应该被鼓励；

- 根据燃料区分运输油箱（例如不要用运输柴油或无铅汽油的油箱运输含有卤代清除剂的含铅汽油）；
- 禁止含铅汽油的使用；
- 鼓励低油耗的机动车辆；
- 通过识别车辆状况的培训使得污染物的形成和排放减小；
- 机动车辆良好的维护。

4. 旨在减少 PCDD/PCDF 排放的规定

在日本，专门针对二恶英测量的法规（1999 年颁布）规定从特定源排放的 PCDD/PCDF 的浓度，其中并不包括机动车辆的尾气排放。对于机动车辆燃料，100%的无铅汽油在 1980 年代实现并且含铅汽油被关于铅、苯和硫的法律所禁止出售。在东京的城市地区，柴油机动车辆必须安装柴油颗粒过滤器。

在德国，第 19 版 BImSchV 禁止卤代清除剂在机动车辆的使用，以作为减少燃烧含铅汽油机动车辆 PCDD/PCDF 排放的一个手段（BImSchV 1992）。

参考文献

Ballschmiter K., Buchert H., Niemczyk R., Munder A. and Swerev M. 1986. “Automobile Exhausts versus Municipal Waste Incineration as Sources of the Polychlorodibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) found in the Environment.” *Chemosphere* 15:901–915.

BImSchV. 1992. *19.Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes vom 24.07.1992 (Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz - 19. BImSchV).* Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 1992, 75 (Ordinance on ban of halogenated scavengers, Germany).

DEH (Department of the Environment and Heritage, Australia). 2004. *Dioxins Emissions from Motor Vehicles in Australia*. Technical Report No. 2, National Dioxins Programme. Australian Government, Department of the Environment and Heritage.

Dyke P.H., Sutton M. 2005. “The Effect of Lubricating Oil on Diesel Engine PCDD/F and PCB Emissions.” *Organohalogen Compd*. 67:2189–2191.

Dyke P.H., Sutton M., Wood D. 2006. Study on the effect of chlorine in lubricating oil on emissions of PCDD/F from a diesel engine. *Organohalogen Compd 68*.

Geueke K.-J., Gessner A., Quass U., Bröker G. and Hiester E. 1999. “PCDD/F Emissions from Heavy Duty Vehicle Diesel Engines.” *Chemosphere* 38:2791–2806.

Government of Japan. 2003. *Inventory of PCDDs/DFs Emissions*. Government of Japan, Ministry of the Environment. www.env.go.jp/air/report/h15-05/index.html.

Gullett B. and Ryan J.V. 1997. “On-Road Sampling of Diesel Engine Emissions of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran.” *Organohalogen Compd*. 32:451–456.

Hagenmaier H. 1994. “Contributions of Diesel-Powered Vehicles and Wood Burning to Overall PCDD/PCDF Emissions.” *Organohalogen Compd.* 20:267–270.

Hagenmaier H., Dawidowsky N., Weberuss U., Hutzinger O., Schwind K.-H., Thoma H., Essers U., Buhler B. and Greiner R. 1990. “Emission of Polyhalogenated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Combustion Engines.” *Organohalogen Compd*. 2:329–334.

Hagenmaier H., Krauss P., Vatter J. and Walczok M. 1995. “Eintrag und Verbleib von PCDD/PCDF: Bedeutung der Einträge durch Automobilabgase und Holzfeuerungen.” *Organohalogen Compd.* 22:49–54.

Hutzinger, O., Hagenmaier H., Essers U., Bessy E., Schwind K.-H., Thoma H., Dawidowsky N., Weberuss U., Betz U., Bühler U. and Greiner R. 1992. “Untersuchungen zur Emission halogenierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen.” GSF-Forschungszentrum, Munich, Germany.

Kim K.-S., Hong K.-H., Ko Y.-H., Yoon K.-D. and Kim M.-G. 2003. “Emission Characteristics of PCDD/Fs in Diesel Engine with Variable Load Rate.” *Chemosphere* 53:601–607.

Larssen S., Brevik E.M. and Oehme M. 1990.Emission Factors of PCDD and PCDF for Road Vehicles Obtained by Tunnel Experiment.“ *Organohalogen Compd.* 1:453-456.

Marklund S., Andersson R., Tysklind M., Rappe C., Egebäck K.E., Bjorkman E. and Grigoriadis V. 1990. “Emissions of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel Fueled Cars.” *Chemosphere* 20:553–561.

Marklund S., Rappe C., Tysklind M. and Egebäck K. 1987. “Identification of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Exhausts from Cars Run on Leaded Gasoline.” *Chemosphere* 16:29–36.

Miyabara Y., Hashimoto S., Sagai M. and Morita M. 1999. “PCDDs and PCDFs in Vehicle Exhaust Particles in Japan.” *Chemosphere* 39:143–150.

Oehme M., Larssen S. and Brevik E.M. 1991. “Emission Factors of PCDD/CDF for Road Vehicles Obtained by a Tunnel Experiment.” *Chemosphere* 23:1699–1708.

Rappe C., Kjeller L.O., Bruckmann P. and Hackhe K.H. 1988. “Identification and Quantification of PCDD/CDFs in Urban Air.” *Chemosphere* 17:3–20.

Wevers M., De Fre R. and Rymen T. 1992. “Dioxins and Dibenzofurans in Tunnel Air.” *Organohalogen Compd*. 9:321–324.

Schwind K.-H., Thoma H., Hutzinger O., Dawidowsky N., Weberuss U., Hagenmaier H., Bühler U., Greiner R., Essers U. and Bessey E. 1991. “Emission halogenierter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen.” *UWSF-Z Umweltchem. Oekotox* 3:291–298.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. Edition 2.1.UNEP, Geneva.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分 来源类别(i):
动物遗骸的销毁

目　录

VI.I　动物遗骸的销毁 1
1.　工艺简介 1
2.　《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列污染物的来源 2
2.1　动物遗骸销毁过程中 POPs 的排放 2
2.2　遗骸销毁时污染物排放综述 3
3.　推荐工艺 5
3.1　处置方式概述 5
3.2　最佳可行技术 5
3.2　最佳环境实践 6
4.　初级和二级处理工艺 7
4.1　初级处理工艺 7
4.2　二级处理工艺 8
5.　处理工艺概述 9
6.　结合最佳可行技术（BAT）与最佳环保实践（BEP）的成效水平 11
References 12

列表

表 1　2001 年英国口蹄疫爆发：遗骸处理 ..... **Error! Bookmark not defined.**
表 2　新型遗骸焚化炉推荐工艺的相关措施 ..... **Error! Bookmark not defined.**
表 3　遗骸销毁的初级和二级处理工艺总概 ..... **Error! Bookmark not defined.**

图例

图 1　遗骸销毁中连续提炼传统工艺图 ..... **Error! Bookmark not defined.**

VI.I 动物遗骸的销毁

概述

动物遗骸的焚化炉中 PCDD、PCDF、PCB 及 HCB 的产生及排放是由于遗骸或是可与动物遗骸及副产品共同焚化的一些塑料中氯化物、氯前体及氯的存在。可减少 POPs 形成和排放的措施包括避免与其他废物的混合焚化、最低炉温 850℃、燃烧气体保证 2 秒的停留时间及充足的过量空气以保证充分燃烧。更大型的设施（>50kg/h）应配备空气污染控制设备，尽量减少二氧化硫、氯化氢、一氧化碳、VOCs、颗粒物及 POPs 的排放。在最佳可行技术下 PCDD/PCDF 在空气中的排放量水平< 0.1 ng I-TEQ/Nm^3。

尽管环境、公共健康、公众好恶、动物健康等问题需考虑，但其他处理方式，如掩埋、垃圾填埋或堆肥，对附件 C 中所列化学品的排放并不会作出很大贡献。碱性水解消化是一项进一步破坏动物遗骸的技术。

1. 工艺简介

销毁动物遗骸通常是通过焚烧、炼制或是二者结合来实现。

焚烧技术包括热解、气化或其他形式的热处理，并包括焚烧完整遗骸或部分遗骸。炼制技术则包括处理遗骸以回收物质的一系列程序。

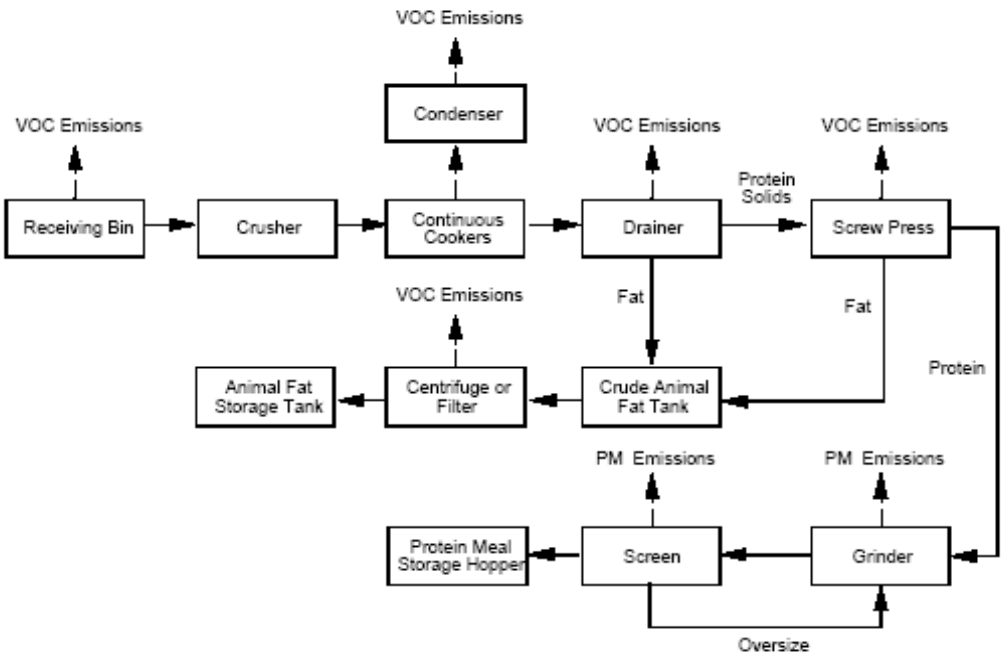
最近欧洲立法（针对动物副产品的欧盟指令 1774/2004/EC）限制使用遗骸炼制品作为人类或动物食品，旨在消除对公众及动物健康的担忧。近年来随着市场对理想肉产品的定义发生改变，动物副产品产量提升（即动物作为副产品的比例增大）。

炼制过程包括处理皮革、毛皮、羽毛、器官、骨骼、毛发、血液和脂肪。一般而言，炼制过程先是研磨并粉碎副产品，继而进行热处理（图 1）。这些过程包括高压、高温水解、高压水解沼气和生物柴油生产及气化。通过离心机或加压可以从固态物质中分离出已融化脂肪（动物脂）。固态部分则通常用来生产肉骨粉。

肉骨粉历来被用来作为一种动物饲料，但欧盟已禁止这样使用，如今在适当的废物焚化设备中烧毁或掩埋。目前一个可选方案是使用肉骨粉作为水泥窑的代用燃料（见本指南第五章 B）。

动物脂广泛应用于工业（包括食品业），尤其是油脂行业，该行业可将动物脂精炼成为多种产品。在欧盟，从年老动物中提炼出的动物脂和其他特定风险物质是单独处理的，不会用于食品生产，而是作为一种废物。但实际上，它可作为一种燃料（在欧盟，燃烧是通过特定法律——垃圾焚烧法令来控制的，欧共体指令 2000/76/EC）。

图 1 遗骸销毁中连续提炼传统工艺图



来源: EPA 1995.

动物遗骸焚烧可利用各种类型的焚化炉。小型焚化炉可能只有一个简单的燃烧室而未对遗骸进行搅动。较大的设备则会采用回转窑来促进遗骸的搅动及粉碎。同样地，一个移动式底炉可提供类似的搅动。一般而言，要燃烧一具完整的遗骸比较困难。如果可通过浸软、研磨或其他技术进行进一步的进料加工，炉内燃烧将更可控。

2. 《斯德哥尔摩公约》附件 C 所列污染物的来源

2.1 动物遗骸销毁过程中 POPs 的排放

动物遗骸焚化炉中PCDD、PCDF、PCB及HCB的产生和排放是由于动物遗骸或能与遗骸共同焚烧的一些塑料中含有这些物质[1]，前体物或氯。然而，尽管焚化炉中PCDD和PCDF排放的检测已经开展，但对于PCB和HCB排放量却只有很少或根本没有一致的数据。因此PCB和HCB的排放量远比PCDD和PCDF不确定得多。

一般而言，炼制过程不太可能产生 POPs 物质。但是，还是有可能存在一定浓度的遗骸残留物，并在后续工序中（比如物质燃烧）释放。

[1] 持久性有机污染物可能沉降在草场上并出现在饲养动物的草料中。在动物的一生中，所食用草料被消化时这些物质会在动物体内积累。

2.2 遗骸销毁时污染物排放综述

2.2.1 焚烧

向空气中的排放包括氮氧化物、一氧化碳、二氧化硫、颗粒物、金属化合物、有机化合物和 PCDD/PCDF。

更大型的焚化厂可能配有更先进的空气污染控制设备（如袋式除尘、石灰注射和活性碳注射）。规模较小的单元包括用于屠宰场副产品和兽医设备的焚化炉，以及用于农场处理死家畜和宠物的焚化炉。这些可以配有污染控制措施，从最低标准（即一个燃烧室和烟囱）到相对复杂的带有二级燃烧室、后燃炉和滤尘器的系统。

其他排放途径包括烟尘以及空气污染控制残留物的释放，主要是排向土壤，而不太可能向水中大量排放。

2.2.2 露天焚烧

露天焚烧动物遗骸的情况并不少见。但是，一次性大规模焚烧遗骸是比较罕见的。英国政府曾在 2001 年大规模焚烧遗骸，是为了控制口蹄疫疾病的爆发，但未来这种措施可能并不适用（表 1）。

表 1 2001 年英国口蹄疫爆发：遗骸处理

处理方法	临时统计数据
焚烧（位于农场）	> 950 个地点
掩埋（位于农场）	900 个地点
集体掩埋	在 4 个地点有 61,000 吨
商业填埋	在 29 个地点有 95,000 吨
炼制	在 7 个工厂有 131,000 吨

来源: Anderson 2002.

相比英国 314g 的总排放量（NAEI 网站）,2001 年口蹄疫处置中向大气排放的 PCDD/PCDF 量为 0.7g。构建燃烧柴堆时特意选取未使用含有木材防腐剂五氯苯酚或林丹处理的铁路枕木，这样可以尽量减少 PCDD/PCDF 的释放。气帘焚化炉提供的技术水平介于露天焚烧与焚化炉之间，但往往设备不能永久使用。较大型的设备单位基本配有鼓风机以促进燃烧，同时也有方向控制设备以控制同等重要的气流方向。这些设备改善了露天焚烧并且在为控制疾病而进行的小型动物处理中也有所应用。对于露天或者挖坑进行焚烧，土壤中灰尘的处置以及向水体中的潜在排放需予以考虑。

2.2.3 炼制过程污染物排放

炼制过程包括处理皮革、毛皮、羽毛、器官、骨骼、毛发、血液和脂肪。炼制过程先是研磨并粉碎副产品，继而进行热处理。这些过程包括高压、高温水解、高压水解沼气和生物柴油生产及气化。通过离心机或加压可以从固态物质中分离出已融化脂肪（动物脂）。固态部分则通常用来生产肉骨粉。

一般而言，炼制过程中的燃烧（如焚化炉产生蒸汽以进行热处理）所产生的排放物质中并不含 POPs，但是，在一系列的炼制过程中会产生有气味的有机物及 VOCs。

焚烧肉骨粉可排放 POPs。在欧盟，肉骨粉需在适当的焚化设备或共同焚化设备中焚烧或掩埋。

2.2.4 PCDD/PCDF 向空气中的排放

如需关于 PCDD/PCDF 的形成机制可参考本指南第三章 C(i)。

举个实例，新型动物遗骸焚化炉在英国的PCDD/PCDF普遍排放标准为，在 11%氧气浓度、干旱、标准大气压及温度（0°C，101.3kPa）下，排放浓度需小于 0.1ng I-TEQ/m^3。[2] 新型低容量焚化炉（平均吞吐量小于 50kg/h）没有废气排放限制，但是要求在许可条件下运转。为了达到许可标准，规定的指南要求焚化炉制造商能够证明机器运行时在 2 秒的停留时间内最低温度为 850°C。同时指出，该要求很可能需要通过设计带后燃炉的二次燃烧室来达到。

在引入新条例之前，英国的环境食品暨农村事务部（DEFRA）进行了一项现有小容量焚化炉的排放调查，数据表明 PCDD/PCDF 的排放浓度为 0.05～0.40 ng I-TEQ/m^3（AEA Technology 2002）。对加拿大安大略的两个商用农场遗骸焚化单位向空气排放污染物的检测表明，PCDD/PCDF 平均排放浓度约为 0.0006～0.0044 ng I-TEQ/m^3(Environment Canada 2004)。

应该指出的是，在一些国家低容量的农场焚化是被禁止的。

2.2.5 向其他介质的排放

过程水、地表水和冷却水可被体液、悬浮固体、油脂污染。遗骸、灰分和其他副产品经处理后排向土壤。这种以垃圾填埋的方式对废物进行妥善处理，预期不会带来影响居民的高风险；这种方式暴露的主要途径是通过向空气的排放。

[2] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克(1×10^{-9} 克). 毒性测量信息见本指南第一章 C 第 3 小节。

3. 推荐工艺

3.1 处置方式概述

某些国家已出台了禁止遗骸及其副产品掩埋处理的政策。一些国家已采用高容量的集中设备来处置遗骸；而有些国家则已禁止农场上焚烧动物遗骸。有的国家则同时有大型设施、小型设施（如农场焚化炉）和垃圾填埋场。碱性水解消化已在一些国家展开应用，提供了一种非焚烧的遗骸处置方法，类似于在石灰坑中进行消解。厌氧消化是又一可能的非焚化方法来处理动物遗骸。但是，处置的残留物，需要严格加以管理以控制疾病发生。关于厌氧消化的更多资料可以在堪萨斯州立大学最近的一项调查中查阅到（Erickson et al 2004）。

填埋处置不能消除可能存在于动物遗骸中的 POPs，但应减小这些物质与人类接触的可能。

某国采纳的方法是必须反映出国内食品生产、屠宰和炼制过程的具体性质及环境（包括基础设备、文化方面的制约及做法）。例如，大规模的中心焚化设备需要先进的运输基础设施，以尽量减少潜在的受感染物料在输送过程中的感染风险，还需要可支撑设备运行的定价机制。

在销毁动物遗骸的过程中，附件 C 中所列化学品的主要排放源是动物遗骸及其副产品（包括炼制过程中产生的副产品）的焚烧。因而动物遗骸及炼制残留物的焚烧设备需要满足设计要求，即最低炉膛温度 850°C，燃烧气体有 2 秒钟的停留时间，同时还需有足够的过量空气以确保燃烧。不能达到这些标准的设计将不该使用，除非其证明能够在不大量排放 POPs 的情况下运转。

较大型的设施，如获得在欧盟的综合污染预防与控制指令或其他国家类似的污染物防治法令认可的设施，也可能需要有大量空气污染控制条件，以符合其他污染物的排放要求。这些措施可包括选择性非催化还原以控制 NO_x，石灰注射以控制酸性气体（SO_2 和 HCl），碳注射以控制汞和 PCDD/PCDF，以及袋式除尘控制颗粒物。

小型焚烧设施不会对全国或当地空气质量产生显著影响。在这种情况下，采取 POPs 排放控制要求的炉膛温度和停留时间，是勉强可行的。

3.2 最佳可行技术

最佳可行技术包括技术、管理和运行参数、POPs 排放控制；包含以下措施：

- 燃烧炉满足最低温度、停留时间和氧浓度的要求，并且得到证实；
- 适宜的空气污染控制设备，包括温度管理以控制在再生成窗口内的停留时间，碳注射和袋式除尘器或者类似的装置；
- 基于废物供给系统的设计，以最小化废物排放的影响（供料需先浸软，并通过封闭系统传输至炉内）；
- 燃烧室和壳套制作过程中需尽量密封并且在减压条件下运行以减少炉内气体的释放；

- 气体温度应进行监测以使得控制系统得以维持最低温度标准（通过助燃器的使用），并提供联锁反馈装置以使得在温度低于最低值时可停止供料；
- 废气中的氧和一氧化碳浓度应监测并与控制系统相连，确保足够的空气补给并反映所有燃烧问题；
- 助燃材料不应使用垃圾衍生燃料，除非能够证明它不会比天然气、石油或其他清洁燃料释放更多的 POPs；
- 在稳固区域设定排水系统用于装卸和集装箱清洗，以方便清洗和消毒。需考虑将冲洗残留物焚化干净以控制病原体产生；
- 装卸和处理废料实现机械化，尽量减少对操作人员的影响；
- 小型焚化设备（若操作允许）应设在混凝土板上并设在离水井、喷泉和地表河道至少 100 米远处。同样，这些设备应设在离任何建筑物或潜在易燃结构至少 6 米远处；
- 废物贮存设施需冷藏、封闭、防治啮齿类动物和鸟类啃啄，并有异味控制；
- 尽量少得使用塑料袋来盛装废物；可考虑使用废料车，这样可以避免与动物遗骸的接触；
- 注意密封传送管道、封闭废料车和密闭容器中灰尘的回收，旨在避免逃逸灰尘的释放（尤其是空气污染控制残留物）。灰尘加以处置以适合垃圾填埋；
- 输入废物的管理及记录的保存；
- 有效的运行控制、检查和部件的预防性维修，其故障可能释放 POPs，对环境造成影响；
- 操作员资格需得到认证，并经过适当培训；
- 应用排放限制和监测排放量，以证实是否符合标准；
- 以垃圾填埋的方式处理灰尘和残留物。

对其他污染物的最佳可行技术未作考虑，但需要指出的是其他因素也将影响对于一个设备如何定义最佳可行技术（例如水的使用、能源利用等因素的考虑）。

3.2 最佳环境实践

如果焚化继续使用，那么各国在最初就要致力于开发能够满足最低炉温、停留时间和氧气标准的动物遗骸及副产品焚烧设备。应该指出的是，空气污染控制设备可能需要满足当地除 POPs 以外的其他物质的排放量及空气质量的法令。

但凡是安装了热回收或空气污染控制设备，这类设备的设计必须通过减少气体在再生成温度窗口内的停留时间来控制 PCDD/PCDF 从头合成的风险。这些厂房的废气排放需被证实在测量调试时不会产生 POPs。

废弃物（如水泥窑中的脂或肉骨粉）的共同焚烧设备需确保最低炉温、停留时间和含氧标准是达标的，并且需进行排放监测以证实其遵守废气排放限值。动物废弃物共同焚烧过程中排放的污染物不应比不存在废弃物运作过程中带来的污染程度大。

对于非常小型的焚化设备（<50kg/h），需控制 POPs 排放，通过证实（例如，可能是一个类型的批准方案）其能在最低温度限值和停留时间标准下运转。此外，运行过程需是无烟的，装卸和运作程序需要相互关联，以保证一直到二次燃烧室内温度达到最低限值时，物料才开始进行焚化。在这种情况下，排放检测的费用很可能不太合理。

使用柴堆并不是最佳环境实践。一旦使用柴堆，需考虑避免防腐木材或其他燃料含有可能导致 POPs 释放的物质。有限的测量数据（Sinclair Knight Merz 2005）表明，气帘焚化炉对每个动物遗骸产生的排放量类似于小型焚化炉，但燃料和遗骸（因而也会带来潜在的排放）总数量远高于小型焚化炉。除非作为有针对性的疾病控制策略的一部分，这种方法不能作为最佳环境实践。

消化技术和妥当设计和管理的填埋场是除焚化外可供选择的方案。

4. 初级和二级处理工艺

4.1 初级处理工艺

初级处理工艺被视为能减少或消除 POPs 形成及排放的污染防治技术。可能采取的措施包括：

4.1.1 燃炉设计

燃烧炉应提供条件，使得残体在整个装载、燃烧和排放过程中最低温度维持在 850°C，气体有 2 秒钟停留时间和充足的氧气，以确保能销毁所有残余的 POPs。

为满足这些标准，可能需要一个带有后燃炉或鼓气装置的二次燃烧室。需特别注意保证二次燃烧室足够的规模和标准的体积（该体积可使最后一次加入燃料或助燃空气后仍有空间，并且整个体积中最低温度为 850°C）。

最理想的炉体设计应允许连续运行（即自动持续向炉内供料和自动除灰），这将减小过程中的不稳定性，过程的不稳则有可能导致 POPs 的释放。连续运行需要浸软固体材料以确保进料的一致性。经验表明，对于较小的单元以及需处理整个遗骸的单元，连续运行可能不适用。炉体的设计需方便物料的彻底焚烧（灰分中碳含量低）。

对于共同焚烧的场合，都需采用相同的炉温和停留时间标准。

4.1.2 供料

在供料时需避免塑料和其他污染物（尤其是氯化合物）的存在以减少不充分燃烧或从头合成过程中 POPs 的形成。已意识到塑料袋和类似材料的使用对于操作人员和动物的卫生是必要的。然而，需要通过机械化、自动化供料设备使得这些材料的使用尽量减少。

值得指出的是，遗骸和其副产品需要通过其来源进行分类（例如，特定危险物质）。

可考虑的方法包括：

- 使用机械化装载以避免接触动物遗骸；
- 使用浸软和研磨技术实现自动化、连续加载和运行；
- 最大限度地减少包装，包括非卤化塑料的污染。

4.1.3 燃料

在启动阶段，助燃炉和后燃炉过程中都推荐使用清洁燃料。大型生产设施需致力于开发可自行维持的燃烧炉，尽量减少燃料的使用。需尽量少地使用可能含 POPs 的垃圾衍生物或其他物质作为燃料。在启动或运转过程中，当温度低于 850°C 和可能存在不稳定条件时，该类燃料不得使用。

4.1.4 有效过程控制

应使用过程控制系统来维持稳定并且在有利于最大限度地减少 POPs 的形成的特定参数下运行，以销毁这些污染物，比如维持炉内温度在 850°C。理想情况下，POPs 的排放应连续检测以确保其排放减少。温度、停留时间、CO 水平、VOCs 和其他气体组分等变量，应连续监测并维持，以创造最佳操作条件。

4.1.5 操作员资格

设备的管理是保证安全环保地良性运作的关键。所有设备操作人员需充分熟悉其职责，特别是日常操作、维护、疾病控制、工艺条件和当地环境法规。操作员资格需经过针对设备在适当水平下的培训而得到认证。

4.2 二级处理工艺

二级处理工艺是污染控制技术。这些措施不能消除污染物的产生，但可作为遏制和防止污染物排放的手段。

4.2.1 烟尘和尾气收集

整个进程的各个阶段都需控制空气排放，包括材料处理、燃烧和物质传输点，以控制 POPs 排放。密封炉在热回收或收集尾气以减排过程中，对于控制污染物逃逸是必不可少的，但同时

也允许热量回收以及收集和处理废气。机罩和管道系统的合理设计对于减少气体逃逸是是至关重要的。使用密封的废料车或封闭给料系统可有效地减少装料过程中含污染物的尾气释放到空气中。

4.2.2 空气污染控制设备

大型设施需采用一系列的空气污染控制设备来控制所有排向大气中的重要排放物。一般而言，对于其他污染物在空气污染控制设备的关注、设计和使用的选择上也能减少 POPs 排放。设计需考虑到特定 POPs 物质从头合成的可能并尽量减少这种合成。颗粒物需去除以减少 PCDD/PCDF 向大气的排放（尽管它们会被填充到垃圾填埋场）。袋式除尘器是一项有效技术，但它基本上都是在低温下运行的装置（至多达 200°C）。

对于小型设施运行过程，后燃炉的使用可能足以控制和消除 POPs 的排放，而微粒消除则被认为是不必要的。

需通过设备来持续监测空气污染控制状况，以检测漏洞。其他最新的开发项目包括在线清洁方法和使用催化剂涂层来破坏 PCDD/PCDF。

活性碳处理技术可考虑用来从尾气中去除 POPs。活性碳有大的表面积供 PCDD/PCDF 吸附。尾气可以通过活性碳来处理，采用固定或移动的反应床，或往气流中注射碳微粒，继而再通过高效除尘系统作为灰尘过滤器将其去除，比如袋式除尘器。

5. 处理工艺概述

表 2 和表 3 总结了前面章节讨论过的措施。

表 2 新型遗骸焚化炉推荐工艺的相关措施

措施	描述	考虑事项	备注
推荐工艺	大型焚化炉（>50kg/h）和共燃烧炉	在限定体积内最低温度 850ºC，有 2 秒钟的停留时间，同时有充足的空气以保证 POPs 的销毁。装配空气污染控制设备以尽量减少二氧化硫、氯化氢、一氧化碳、VOCs、颗粒物和 POPs 的排放	这些是认定的最佳可行技术。但也应有适当的管理系统，设备符合排放限值的证明和定期监测以确保遵守
	小型焚化炉（<50kg/h）	在限定体积内最低温度 850ºC，有 2 秒钟的停留时间，同时有充足的空气以保证 POPs 的销毁	对于小型厂房，这些条件是解决 POPs 问题起码的要求。可通过采用审批机制和设施管理的检查（而非昂贵的废气排放监测）来

措施	描述	考虑事项	备注
			实现

表 3 遗骸销毁的初级和二级处理工艺总概

措施	描述	考虑事项	备注
初级处理工艺			
燃烧炉设计			能最大化 POPs 摧毁，最小化其产生的最佳设置
进料控制	需尽量减少进料过程中存在的塑料和氯化物，达到良好卫生水平，这样可减少 POPs 在不完全燃烧或从头合成过程中的形成	禁用塑料，最大限度地利用机械装卸	技术含量相当低
燃料	使用清洁能源助燃		
有效的过程监控	使用过程控制系统来维持过程稳定，并且在有助于减少 POPs 排放的参数水平下运作	可通过控制其他变量，如温度、停留时间和气体组分来最大限度地减少 PCDD/PCDF 排放	温度是一个相当基本的控制参数。氧气、CO 和 VOCs 的监测更复杂但更加易懂。然而，主要问题是维持控制系统能通过实时数据来反映燃烧空气供给闸，助燃炉和其他控制特征
二级处理工艺			
烟尘和尾气收集	有效控制气体焚化过程中的所有条件，以避免污染物逃逸	在允许热回收并进行尾气收集时，过程中需考虑到炉的密封性以控制污染物逃逸	
空气污染控制设备	颗粒物减少将有助于降低潜在 POPs 的排放量。 活性碳吸附可供考虑因其具有较大表面积以从尾气	袋式除尘是减少颗粒物的最有效方法，同时还可作为干/半干吸附剂除去酸性气体和金属物。但	使用空气污染控制设备会带来额外的废物流，并会有耗损。很可能需要降低废气温度（为避免使用更多的外来过

措施	描述	考虑事项	备注
	中吸附 PCDD/PCDF	是，过程需要降温。 还可往气流中注射粉末活性炭，再通过过滤器去除	滤介质），因而需要注意减少再形成温度窗口内的停留时间。 最好避免炉内 POPs 形成。但是，这种方法在过程不稳条件下还留有余地，在欧洲认为是焚烧过程的最佳可行技术。大多数空气污染控制设备购买和运行昂贵，备件价格也较高

6. 联合最佳可行技术（BAT）与最佳环保实践（BEP）的成效水平

在氧浓度 11%，干旱和标准温度压力（0ºC，101.3kPa）下，利用现有的最佳可行技术 PCDD/PCDF 在空气中排放的成效水平为小于 0.1ng I-TEQ/Nm^3。如需进一步的信息请参阅 European Commission 2003。

References

AEA Technology. 2002. *Atmospheric Emissions from Small Carcass Incinerators*. Report for the Department for Environment, Food and Rural Affairs, United Kingdom.

Anderson I. 2002. *Foot and Mouth Disease 2001: Lessons to be Learnt Inquiry Report*. Stationery Office, London.

Environment Canada. 2004. *Characterization of emissions from an animal crematorium Burn easy Model 37-1 and EcoWaste CleanAire*. ERMD 2003-04 Unpublished reports. March 2004

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. *Meat Rendering Plants*. Emission Factor Documentation for Background Report AP-42, Section 9.5.3. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Emission Factor and Inventory Group, Washington, D.C.

Erickson L. Fayet E. Kakumau B. Davis (2004) Carcass Disposal: A Comprehensive Review, National Agricultural Biosecurity Centre, Kansas State University, Chapter Seven - Anaerobic digestion.

European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animal By-products Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. Eippcb.jrc.es.

NAEI (National Atmospheric Emissions Inventory). *Emission Factors Database*. DEFRA (Department for Environment, Food and Rural Affairs). www.naei.org.uk/emissions/index.php.

Sinclair Knight Merz. 2005. *Air Curtain Incinerator Trial Report.* Report for New Zealand Ministry of Agriculture and Forestry.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分 来源类别(J):

纺织品和皮革染色和修整

目 录

VI.J 纺织品和皮革染色和修整.....1

1．纺织工业.....2

1.1 简介.....2

1.2 过程简介.....2

1.3 《斯德哥尔摩公约》附件C中所列化学品的排放源.....3

1.3.1 二恶英污染造成的PCDD/PCDF污染.....3

1.3.2 在热处理过程中PCDD/PCDF的产生.....4

2．皮革加工.....5

2.1 简介.....5

2.2 过程介绍.....5

2.3 《斯德哥尔摩公约》附件C中所列化学品的排放源.....6

3．纺织品和皮革生产过程中所用化学品的PCDD/PCDF浓度.....6

4．最佳可行技术和最优环境实践.....7

5．替代品.....8

6．监测.....8

参考文献.....9

VI.J 纺织品和皮革染色和修整

概述

在纺织品和皮革制品中都发现 PCDD/PCDF 的污染。在纺织品和皮革工业中 PCDD/PCDF 污染的产生有以下原因：使用含氯化合物，特别是用于保护原料（例如棉花、羊毛和其他纤维、皮革）的五氯苯酚和二氯硝基苯；使用含二氧(杂)芑的染料（例如二嗪和酞菁染料）。另外，在产品的修整和工艺中所产生污泥的焚烧过程都会产生少量的 PCDD/PCDF。

上述染料色素应被禁止使用并加以替代。

五氯苯酚和二氯硝基苯的替代物包括 2-苯并噻唑 (TCMTB) ,o-苯基苯酚 (oPP) ,4-氯-3-甲基苯酚(CMK)，2-n-辛基 l-4-噻唑啉-3-one (OIT)。

就最佳可行技术而言，防止纺织品和皮革制造中 PCDD/PCDF 污染最有效的首选方法就是在整个生产链中避免使用含有二氧(杂)芑的生物杀灭剂和染料。一旦上述化学品被使用，也应尽量选择低浓度的（如经稀释或纯化的化学品）。另外，为防止 PCDD/PCDF 的产生，应尽量避免焚烧纺织品、室内装修品、皮革制品和毡毯。

废水处理和浮选过程中的污泥焚烧形成和释放的 PCDD/PCDF，可采用本指南第六章 D（工业锅炉）中的最佳可行技术加以减少和避免。同时，也应积极探索其他的环境友好技术。

1．纺织工业

1.1 简介

纺织工业是生产链最复杂的工业之一，是一个以中小型企业为主的形式多样的部门。举例来说，在 2000 年，欧盟 114,000 家公司雇佣了大约 220 万的人口（来自 European Commission 2003b）。该行业的需求受三个主要的终端用途所驱动：成衣、家具以及工业用途。

纺织和成衣生产线是由为数众多的子部门组成，这些部门涵盖了整个生产周期，从原材料生产（人造纤维）到半成品（加工过的纱线、机织物和编织布料）再到最终产品/消费品（地毯、家用纺织品、成衣和工业用纺织品）。

1.2 过程简介

机织物和编织布料不能被直接加工成成品，而需经过几道用水量较大的湿处理（也称为加工）工序，如织品预处理、染色、印花以及修整。与人造纤维相比，天然纤维材料一般需要更多的处理步骤，产生更多废水，其中含有多种必须优先处理污染物。同时，加热和冷却化学试剂、干燥织物和纱线需要消耗大量的能量。

织物的预处理要求脱浆、洗涤、和漂白，同时也需要作烧燎和丝光处理。染色工序被用于生产的不同阶段以增加纺织品的色泽和花案，从而增加产品的价值。纺织工业所使用的染料大部分是人工合成的。修整包括化学和机械处理两部分（美国环保署，1997）。

纺织工业关注的主要环境问题是其排放废水的量及其中所含的化学物质。其他重要问题包括能源消耗、气体排放、固体废弃物以及嗅味。

尽管整个生产线由许多步骤组成并且与环境问题密切相关，但多氯二苯并对二恶英（PCDD）/多氯二苯并呋喃（PCDF）的产生并不能归咎于单个生产步骤。

事实上，更重要的是 PCDD/PCDF 通过被污染的杀虫剂或染料进入纺织品的生产过程，并通过产业链扩散。根据不同的步骤、所用的溶剂和物理环境，PCDD/PCDF 或者留在纺织产品中，或者作为废弃物排放。

1.3 《斯德哥尔摩公约》附件C中所列化学品的排放源

在纺织品生产过程中，一般修整步骤并非 PCDD/PCDF 的形成源（Horstmann et al. 1993）。不过，在使用含有 PCDD/PCDF 的染料和色素时，或者在一些国家使用含有 PCDD/PCDF 的杀真菌剂来处理棉花等原料时可能产生 PCDD/PCDF。

带有废水处理、污泥去除焚烧环节的纺织工业产业链会产生新的 PCDD/PCDF。拥有此类生产线的工厂一般来讲较为现代化。

因此，最佳可行技术和最佳环境实践主要集中在：

- 在纺织品制造过程中由含二恶英物质引入的 PCDD/PCDF 污染
- 在纺织业特定废弃物的热处理操作中产生的 PCDD/PCDF 污染

1.3.1 二恶英污染造成的 PCDD/PCDF 污染

含有 PCDD/PCDF 的化学品主要以下两个用途，包含下列物质(European Commission 2003b）：

- 脱叶剂或者杀菌剂：五氯苯酚（PCP）和 2,4,6—三氯代硝基苯[1]
- 染料：氯醌类二嗪和酞菁类染料

[1] 非来自 European Commission 2003b

对不同来源的纺织品和纤维制品的调查结果显示，五氯苯酚一直是并仍然作为杀虫剂（特别用于棉花）的原料在使用。纺织品中 PCDD/PCDF 结构表明其主要来源为五氯苯酚。

尽管还没有公开的资料表明氯代硝基苯已经在纺织业大量使用，但是在很多地方它已经替代了五氯苯酚(Masunaga, Takasuga and Nakanishi 2001; UNEP 2003)，因而不能被忽视。

1.3.2 在热处理过程中 PCDD/PCDF 的产生

纺织品生产的诸多环节都有废水产生污泥的现象，例如，洗毛过程中蒸发出的废水、印染过程中产生的废浆及毛毯底衬生产过程中产生的乳胶废液都会产生污泥。这种污泥中氯化物和有机氯含量相当高，其中有机氯主要来自原材料（特别是木材）所含的杀虫剂，如林丹、狄氏剂和 DDT (European Commission 2003b; UNEP 2003)，因此与一般的焚烧类似，这种污泥焚烧也可能形成 PCDD/PCDF。

考虑到可能会使用林丹、狄氏剂和 DDT，各主要羊毛生产国都禁止对绵羊施用有机氯杀虫剂。但是在部分前苏联和南美国家出品的羊毛中，检测到一定浓度的林丹。

另外，多溴代的阻燃剂，如多溴代联苯醚和氯代石蜡（含 10-13 个碳的氯化石蜡），常被用于纺织工业。焚烧过程中所有的含卤阻燃剂都可能导致 PCDD/PCDF 的形成。

如果将除污及羊毛脂回收与废液蒸发及污泥焚烧相结合，实现水和能量的循环利用，那么通过节水和固体废弃物减量化，将可获得额外的环境收益。焚烧中要破坏PCDD/PCDF，需要 1,200°C左右的高温。飞灰可以用袋式除尘器加以去除。这套除污-羊毛脂回收综合设备排出的气体中检测到PCDD/PCDF浓度为 0.02 ng I-TEQ/Nm^3 [2]（European Commission 2003b, 第 278 页)。然而，该技术相对复杂，且需要相当高的投资成本和运行成本。

[2] 1 ng (纳克) = 1×10^{-12} 千克 (1×10^{-9} 克)；Nm^3 = 标准立方米，干燥气体在 0°C，101.3 kPa 下的标准体积。关于毒性测定见本指南第一章 C，第 3 小节。

另一种焚烧方式是浮选产生的污泥经脱水后，由回转窑热处理再生。废气在 850°C 的后燃室中焚烧后，在降温至 120°C 时排入大气。这种污泥处理方式排出的废气中，PCDD/PCDF 浓度为 0.004 ng I-TEQ/Nm³ (O_2 含量 11%)(European Commission 2003b, 第 415–417 页)。

一些国家对洗毛废水产生的污泥进行处理的经验包括：

- 使用污泥来生产砖（同粘土混合）或者采用其他适当的回收路线。
- 采取措施控制或避免排放由污泥中潜在的有机氯杀虫剂经焚烧产生的 PCDD/PCDF，在此前提下，可以焚烧污泥回收热量。

想要进一步了解有关信息，请参考本指南关于回收锅炉的最佳可行技术和最佳环境实践的指南（本指南第六章 D 节）。

2．皮革加工

2.1 简介

制革工业，特别是皮革加工，包括将生皮革转化成皮革制品的全过程，这些皮革制品可以用于制造各种各样的产品。整套工序包括一系列复杂的化学反应和机械加工过程。在这些程序中，鞣皮法是最基本的步骤，该法赋予皮革稳定性及其本质属性。制革工业主要由小型企业组成（European Commission 2003a），在发展中国家也包括一些手工业者。

2.2 过程介绍

制革业是一个潜在的重污染工业，因为有相关的污水排放，有像生物杀灭剂、表面活性剂、有机溶剂等化学物品的使用。

制革厂的生产过程可以分成四个工序：

- 皮革存储和浸灰间工序
- 鞣革工序
- 鞣后工序
- 修整工序

2.3 《斯德哥尔摩公约》附件C中所列化学品的排放源

到目前为止，还没有报告表明制革厂及其周围存在 PCDD/PCDF 的污染。然而商业用途的皮革产品曾被报告遭受 PCDD/PCDF 污染。从理论上可以推断，纺织工业中的相关过程也可用于解释皮革制品和皮革工业排放物中产生的 PCDD/PCDF。

最主要的污染源很有可能来自五氯苯酚。这个推测可由如下事实确证：自 1989 年德国禁止用五氯苯酚以来，皮革产品中的PCDD/PCDF浓度有所下降[3] (EC 1996)。

3．纺织品和皮革生产过程中所用化学品的PCDD/PCDF浓度

表 1 总结了文献中报告的杀虫剂和染料色素中 PCDD/PCDF 的浓度。值得注意的是这其中有些信息已经相当陈旧，很可能现在已不再适用。不过，考虑到历史原因以及这些早期化学品和通过这些物质处理过的产品在一些地方还在使用，因而以下数据还具有一定价值。

表 1. 杀虫剂和染料中PCDD/PCDF的浓度

化学品	还可能在用的国家	浓度(ng I-TEQ/kg)	备注
杀虫剂			

[3] 最终产品的最大浓度为 5mgPCP/kg

五氯苯酚(PCP)	中国、欧洲和美国	800,000–4,445,000	生产过程不同
五氯酚钠(PCP-Na)	中国、欧洲和美国	500–3,374,000	生产过程不同
除草醚 (Chloronitrofen)	日本	400/300,000	旧/新技术
色素/原料/染料			
氯醌	生产二嗪染料的前体	100–3,065,000	生产过程不同
咔唑紫	染料色素	211,000	
106 蓝	二嗪色素	19,502–56,428	

4．最佳可行技术和最优环境实践

综合管理包括对职员的培训教育，设备及相关文件的维护，化学品的储藏、处理、进料和分配以及对整个过程输入输出的了解。

对纺织品原料的了解是熟悉污染物迁移所必需的。羊毛原料可能被杀虫剂污染，有时是有机氯的杀虫剂，包括五氯苯酚或者二氯硝基苯。高效洗涤和洗毛工序，如采用全氯乙烯，可以有效去除溶剂相中常见的油脂和杀虫剂。

对于从业人员，相关责任部门应致力于改善其在生活和工作中基本的环境安全条件。同时应提供相关的信息渠道并加强相关教育。

纺织品和皮革生产中 PCDD/PCDF 的主要来源是不同生产和加工步骤中使用的化学品，例如含有 PCDD/PCDF 的杀真菌剂和染料。

防止纺织品和皮革制造中 PCDD/PCDF 污染最有效的首选方法是在整个产业链中避免使用含有二氧(杂)芑的生物杀灭剂和染料。一旦上述化学品被使用，也应尽量选择低浓度的（如经稀释或纯化的化学品）。

废水处理和浮选过程中的污泥焚烧形成和释放的 PCDD/PCDF，可采用最佳可行技术加以减少和避免。同时，也应积极探索其他的环境友好技术。

5．替代品

既然纺织品和皮革生产工业中 PCDD/PCDF 的产生是因为使用了诸如五氯苯酚和一些染料色素等含有二恶英的化学品，那么使用不含二恶英的化学品就是最佳选择。例如，在德国五氯苯酚作为防腐剂正在逐步被淘汰，而替代品有以下几种：

- 2-(氰硫基甲基硫) 苯并噻唑 (TCMTB; CAS Registry No. 21564-17-0);
- *o*-苯基苯酚 (oPP; CAS Registry No. 90-43-7);
- 4-氯-3-甲基苯酚(CMK; CAS Registry No. 59-50-7);
- 2-*n*-辛基-4-噻唑啉-3-one (OIT; CAS Registry No. 26530-26-1).

以上这些化学品经测试对环境的危害比五氯苯酚要小，但并非绝对无害。更安全的替代品有待开发。另外，为防止 PCDD/PCDF 的产生，应尽量避免焚烧纺织品、室内装修品、皮革制品和毡毯。

6．监测

目前还没有一种简单指示剂来识别被二恶英污染的纤维、羊毛和纺织品。尽管二恶英的结构暗示五氯苯酚可能是其来源，但一些研究表明五氯苯酚和 PCDD/PCDF 在纺织品中的

含量之间没有很强的对应关系。由于五氯苯酚是水溶性的，并且在最后的洗涤工序中可以去除，而 PCDD/PCDF 是可以吸附在纺织品上的，因此这样来看结果是有意义的。不过在皮革生产中，五氯苯酚同 PCDD/PCDF 就有很明显的相关性。

应该建立或加强国家对纺织和皮革工业中 PCDD/PCDF 可能来源（包括进口）的监测能力，同时对废水中五氯苯酚的监测给予更多指导。

参考文献

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Textile Industry*. Sector Notebook Project EPN3 10-R-97-009. EPA, Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington, D.C.

European Commission. 1996. “Commission Decision of 26 February 1996 Concerning the Prohibition of Pentachlorophenol (PCP).” *Official Journal* No. L 068, 19/03/1996 P. 0032-0040. 96/211/EC: Notified by Denmark.

European Commission. 2003a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

European Commission. 2003b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Horstmann M., McLachlan M.S., Reissinger M. and Morgenroth M. 1993. “An Investigation of PCDD/F Formation during Textile Production and Finishing.” *Organohalogen Compd*. 11:417–420.

Masunaga S., Takasuga T. and Nakanishi J. 2001. “Dioxin and Dioxin-Like PCB Impurities in Some Japanese Agrochemical Formulations.” *Chemosphere* 44:873–885.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分 来源类别(K):

处理报废车辆的破碎作业工厂

目 录

VI.K 处理报废车辆的破碎作业工厂 1

导言 2

1. 过程简介 2

2. 破碎废物组成 4

3. 破碎厂排放浓度 6

4. 推荐措施 7

5. 适宜处理的最低技术要求 7

6. 一级措施 8

7. 二级措施 8

参考文献 8

其它资料 9

VI.K 处理报废车辆的破碎作业工厂

概述

报废车辆破碎作业工厂也是《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学品的潜在来源之一。破碎机是一种内衬合金钢耐磨板的大型机器，其内部往往具有一块或多块铁砧或篦板。电动机驱动转子，带动自由摆动的合金钢锤。破碎机下有一个振动盘，用来接收由炉篦排出的碎屑。通常会产生一道含铁的金属流和一道绒毛状的不含铁物质流。其中含铁金属流相对清洁，由钢铁碎末（粒径 50mm）组成。而“绒毛流”除包含非铁金属碎片外，还有其他进入破碎机的物质（也被称为破碎物(fragmentizer)）。

关于破碎作业工厂的排放量数据目前还较少。不过，几次研究结果显示二恶英类物质的浓度水平超过 0.1 ng I-TEQ/m^3。目前还没足够的证据证明车辆、家用电器或其他电器的（机械）破碎会产生新的 PCDD、PCDF 或 PCB。当前的数据表明从破碎工厂排出的 PCDD/PCDF 和 PCB，主要是工业产品，如油、绝缘液和其他装在车辆或消费品中的某些物质，随破碎作业即而释放出来。

在任何情况下为了避免破碎工厂的失火事故（这可能会形成附件 C 中化学品），应该采取一些措施。破碎机内的轻质绒毛状物含有可燃的塑料薄膜和纤维状粉尘，因此需格外注意工厂防火。报废车辆的破碎作业工厂一般都配备有除尘（湿法破碎）或集尘（旋风分离器、除尘器或集尘室）系统。该系统可以减少持久性有机污染物的潜在排放。为加强粉尘排放控制，干燥的细渣应依据扩散程度最小来贮存。燃烧时可产生 PCDD/PCDF 的含 PCB 的电容器、含氯苯的废油和纺织品、以及含溴代阻燃剂的聚合物（可形成溴代二恶英/呋喃-PBDD/PBDF），也都是二恶英的前体物来源。

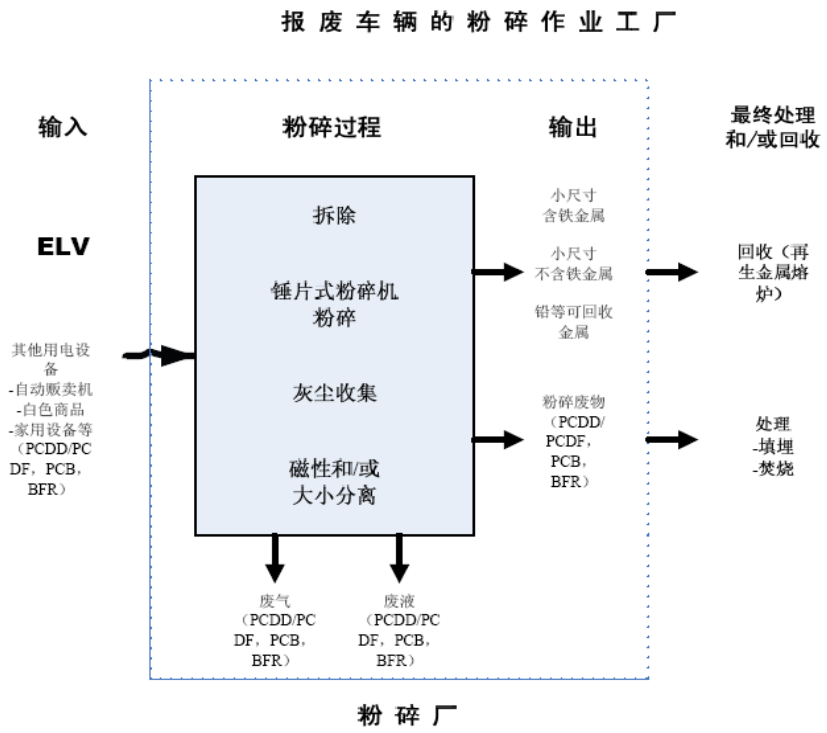
导言

报废车辆破碎作业工厂也是《斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学品的潜在来源之一。然而，目前还没足够的证据证明车辆的（机械）破碎过程会产生新的 PCDD、PCDF 和 PCB。当前的数据表明从破碎工厂排出的 PCDD/PCDF 和 PCB，主要是工业产品，如油、绝缘液和其他装在车辆或消费品中的油体，随破碎作业而易释放出来。

1. 过程简介

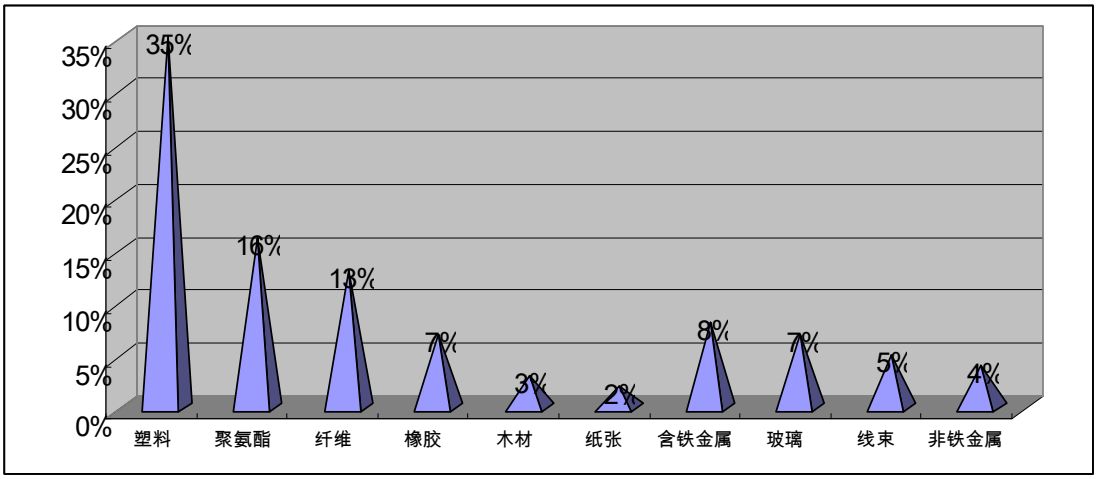
报废车辆常用破碎方法进行处理。实际操作时，通常将它们与其他废弃金属产品（如自行车、办公室家具、自动售卖机、家用设备等所谓的“白色商品”）一起破碎。高效的轧机产生具有一定尺寸和高理化纯度的铁片。这些铁片被用于钢铁制造和其他再生金属制造。图 1 展示了这一过程。

图 1 破碎过程一览图*（备注：下图中的“破碎”应改为“破碎”）*



车辆和电器的许多构件由非铁材料，如铜、铝和锌等组成。在破碎过程中，磁性分离可将磁性的铁片从其他材料中分离出来。铜、铝等非铁金属一般在随后分离出来。残余物即所谓的破碎废物大约占到报废车辆重量的 25～35% (Environment Australia, Department of the Environment and Heritage, 2002)。破碎废物成分包括玻璃、纤维、橡胶、机动车内液体、塑料和污泥。破碎废物组成见图 2。

图 2 破碎废物组成



来源: Environment Australia, Department of the Environment and Heritage (2002)

2. 破碎废物组成

根据原材料的混合情况、前处理程度和操作人员的操作规程，不同破碎机、不同破碎批次的破碎废物组成大不相同。应该注意到，随着当地许可条件的要求改变，破碎废物的组成也会相应变化。

一项来自瑞典的调查显示，被调查的各种样品内，平均每克干燥破碎废物中的 PCDD/PCDF 含量都较低（见表 1）。这也符合对二恶英和呋喃低浓度的预期，因为在相关产品或物质的生产过程中并没有生产或使用它们。

与二恶英和呋喃不同，PCB 的浓度相对较高，特别是在工业废弃物和废“白色商品”产生的残片中。破碎过程中 PCB 主要来自于“白色商品”中存在的 PCB。因此，有必要在破碎过程之前了解和鉴定究竟是电器设备的哪些组分含有这些污染物，从而可以在破碎之前将其拆除。

表 1 不同组成的破碎残渣处理前后的有机物含量

Organics	PCDD/F I-TEQ ng g^{-1} Fuel fr	PCDD/F I-TEQ ng g^{-1} Disposal fr	PCB µg g^{-1} Fuel fr	PCB µg g^{-1} Disposal fr	PCBz µg g^{-1} Fuel fr	PCBz µg g^{-1} Disposal fr
P1 half dism.	< 0.6	–	6.7	–	2.2	–
P1 full dism.	< 0.20	–	6.1	–	0.4	–
P1 mixed cars	< 0.03	0.04	1.1	41	0.7	0.4
P1 mixed waste	< 0.2	0.03	12	77	0.8	0.3
P1 white goods	< 0.15	0.04	34	114	0.9	0.4
P1 industrial waste	< 0.3	0.04	24	62	0.3	0.2
P2 half dism.	< 0.2	–	2.1	–	1.9	–
P2 half dism.	< 0.11	–	0.5	–	1.5	–
P2 full dism.	< 0.6	–	0.6	–	0.4	–
P2 mixed cars	< 0.3	0.06	1.5	14	1.5	0.3
P2 mixed waste	< 0.2	0.15	39	217	1.9	0.4
P2 white goods	< 0.16	0.11	102	254	0.7	0.5
P2 industrial waste	< 0.12	0.14	25	295	0.4	0.15

来源. Börjeson, L; Löfvenius, G; Hjelt, M.; Johansson, S.; Marklund, S. 2000

研究证实了报废车辆破碎残渣中 PCB 含量为 ppm 级(mg/kg)(Urano *et al.* 1999, Sakai *et al.* 1998, 2000)。而报废车辆发动机油中二恶英和呋喃则未被检测到。考虑到 PCB 同系物特征，出现上述现象的原因可能是在回收和废物处理过程中，过去生产的含 PCB 的物质被混合进来。尽管上述研究没有调查破碎过程中持久性有机污染物的释放，但车辆破碎残渣中存在 ppm 级的 PCB，因此需考虑相关废气中持久性有机污染物的潜在排放问题。上述 PCB 来自车辆使用的商业 PCB 混合物。这类 PCB 属于无意产生的持久性有机污染物，因而在严格意义上讲，不应列入《斯德哥尔摩公约》第 5 条规定的 PCB 排放清单。但是由于无法区别破碎残渣和排放物中有意和无意产生的 PCB，因此应该使用最佳可行技术和最优环境实践来限制和减少整个破碎过程中的 PCB 排放。

破碎废物中大量的铜和氯在燃烧条件下能够促进二恶英和呋喃及其它无意排放 POPs 的生成。

3. 破碎厂排放浓度

一份关于欧洲二恶英类物质的报告称，目前存在几套破碎装置的二恶英和呋喃数据。总体而言，德国 Sachsen-Anhalt 一家工厂显示出较低的二恶英水平(< 0.01 ng I-TEQ/m³)。表 2 是已有数据的总结，表示空气排放浓度和排放因子。

表 2 德国破碎工厂中二恶英和呋喃的排放情况（LUA1997）

	最小值	最大值	几何平均数	算数平均数
排放浓度 (ng I-TEQ/m³)	0.002	0.430	0.056	0.140
排放因子 (µg I-TEQ/t)	0.059	0.667	0.236	0.303

一项来自比利时的调查深入研究了破碎工厂将报废车辆和废旧电器转化为可用碎片时，无意排放 PCB、PCDD/PCDF 的潜在特殊源（François, F., Blondeel, M., Bernaert, P., Baert, R., 2004）。相关数据见表 3。这些破碎机都拥有至少一套废气除尘的旋风分离过滤系统。气体流速一般为 75,000 Nm³/h 左右。除了一套设备外，二恶英和呋喃的浓度都低于 0.1 ng TEQ/Nm³。

表 3 破碎工厂排放浓度数据

排放检测量	PCDD/PCDF ng TEQ/Nm³	类二恶英 PCB（12 种的总合） ng TEQ/Nm³
破碎工厂 1	0.0098 0.012 0.0048 0.0004	0.048 0.41 0.073 0.025
破碎工厂 2	0.077 0.043 0.022	0.74 1.06 0.30
破碎工厂 3	0.0088 0.37 0.025	0.171 0.34 0.73

来源: François, F., Blondeel, M., Bernaert, P., Baert, R. 2004

二恶英的前体物质来源包括燃烧时可产生 PCDD/PCDF 的含 PCB 的电容器、含氯苯的废油和纺织品，以及含溴代阻燃剂的聚合物（可形成溴代二恶英/呋喃-PBDD/PBDF）。

4. 推荐措施

强化破碎机操作人员的责任是一项重要的最佳环境实践。应开展对输入物质中危险组分的分析鉴定，并在破碎作业前提供相应的设备对这些组分进行去除。

将处理后的碎片（特别是来自电器设备、变压器、电容器的碎片）分开鉴定和拆除，以防止 PCB 被带入工厂，这样也可减轻 PCB 对破碎残渣的污染。

不过，破碎残渣总是会被污染，因此必须由专门的焚烧工厂进行处理。

通过拆除和重复使用缓冲器等大型塑料组件，报废车辆及其废物中塑料的碎片将会明显降低。

废物中的铜、铝等大部分金属，可通过涡流分离等进一步处理，加以回收。

为了达到高回收率，产品设计中应大力提倡使用可回收材料和易拆卸结构。这一点不仅仅适用于报废车辆。

5. 适宜处理的最低技术要求

场地建设时需要考虑防止土壤、水和大气污染。因此需要合适的储存设备（如配有溢流收集装置的防渗表面等），玻璃水瓶、清洁剂/去污剂，以及用于处理贮水（包括雨水）器的装置。另外，用于存放拆卸下来的备件的容器也是必不可少的。例如存放油污备件的防渗容器，存放电池（需要电解液中和）、过滤器、含 PCB/PCT 电容器的容器，以及储液罐。

6. 一级措施

破碎之前应先把报废车辆和其它设备中的液体除去，包括刹车液、汽油、动力转向液、发动机油、冷却剂、变速器油等。这项举措特别针对存在 PCBs 的情况，对于各种设备，破碎之前都要鉴定并清除 PCBs，尤其是变压器和电容器。具体措施包括：

- 拆除电池和液化气罐；
- 拆除可能爆炸的部分，或对其进行安全化处理（如安全气囊）；
- 将燃料、发动机油、汽油与其它组分分离，并分别收集存储；
- 去除催化剂；
- 如果轮胎和大型塑料组件（如缓冲器、仪表板、储液罐等）在破碎过程中还未被分离并回收利用，那么将其拆除。

7. 二级措施

破碎工厂中防止持久性有机污染物排放的措施有：

- 废气深度处理（用袋式除尘器和活性炭过滤器除去气相和颗粒状污染物）
- 除去残渣和液态破碎废物中的有机物、铜等重金属、PCB 及其它含氯物质。如果不合理地处置这些废物（特别是露天焚烧），可能会释放无意产生的持久性有污染物。事实上，破碎废物不能在露天或不恰当的设备中焚烧。
- 处理破碎废物的合理办法是将其在一套达到 BAT 和 BEP 的设备中进行焚烧。如果没有这样的设备，相对安全的方法是将其进行卫生填埋。

参考文献

Basel Convention Secretariat. 2002. *Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of the Full and Partial Dismantling of Ships*. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, United Nations Environment Programme. Geneva.

Börjeson, L.; Löfvenius, G.; Hjelt, M.; Johansson, S.; Marklund, S. 2000. “Characterization of automotive shredder residues from two shredding facilities with different refining processes in Sweden”, Waste Manage Res. (2000) 18 p.358±366

European Commission. 2000. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles. Official Journal of the European Communities, L 269/34-269/42 EN, 21.10.2000

Environment Australia, Department of the Environment and Heritage .2002. “Environmental Impact of End-of-Life Vehicles: An Information Paper”

François F., M. Blondeel, P. Bernaert, and R. Baert .2004. Diffuse Emissions of PCDD/F and Dioxin-like PCB from Industrial Sources in the Flemish Region. Organohalogen Compd. **66**, 906-912

Fahrni, H.-P., 2005. Präsentation - Seminar der Abteilung Abfall “Situation RESH” 2005, BUWAL, Switzerland,

Fiedler, H.; Sakai, S. 2004. Shredder Plants for Treatment of end-of-life-vehicles. Information document prepared for the third Session of the Expert Group on BAT/BEP. www.pops.int

LUA .1997. Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins und furans in Europe. Materialien No. 43. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Germany

Sakai S., S. Urano, and H. Takatsuki .2000. Leaching behavior of PCB and PCDDs/DFs from some waste materials. Waste Management **20**, 241-247

Sakai S., S. Urano, and H. Takatsuki .1998. Leaching Behavior of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Shredder Residues. Chemosphere **37**, 2047-2054

Towa Kagaku Co. 2001. Research report on current status of recycling plaza

Urano S., S. Sakai, and H. Takatsuki .1999. *PCB in Automobile Shredder Residue and its origin.* 8th Symposium on Environmental Chemistry Program and Abstracts, pp 50-51 (in Japanese)

其它资料

Nourreddine, M. 2006. *“Recycling of auto shredder residue”* Journal of Hazardous Materials-5423.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分 来源类别(L):

铜质电缆线的低温焖烧

目　录

VI.L 铜质电缆线的低温焖烧 1

1．工艺简介 1

2．《斯德哥尔摩公约》附件C中化学品排放源 2

2.1　铜质电缆低温焖烧排放的简介 2

2.2　排放到空气中的PCDD/PCDF 2

3．铜质电缆低温焖烧的替代方法 3

3.1 电缆切割 3

3.1.1 预先分类 3

3.1.2 电缆切割 4

3.1.3 粒化 4

3.1.4 筛分 4

3.1.5 密度分选 4

3.2 电缆抽芯 4

3.3 高温焚烧 5

4．方法总结 5

参考文献 6

VI.L 铜质电缆线的低温焖烧

概述

铜废料的回收通常是通过将电线和电缆的塑料外皮露天焚烧完成的。在 250～500°C 之间燃烧时铜恰好可作为催化剂使得塑料外皮和痕量油渍燃烧后产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中的化学品。

最佳可行技术包括电缆切割、电缆抽芯和 850°C 以上高温焚烧。应考虑对未剥去外皮的电缆和配线的情况予以资助，以鼓励将这些铜制电缆送到铜熔炼工厂按照最佳可行技术进行处理。

低温焖烧并不符合最佳可行技术和最佳环境实践而应被彻底抛弃，因此考察其符合最佳可行技术的程度是没有意义的。

1．工艺简介

铜质电缆的低温焖烧涉及到露天燃烧电缆塑料外皮及电线，以回收铜和其它组成材料。这个过程需要很大的劳动量，而且是在没有任何防治废气排放的私人或小型工厂中进行的。低温焖烧是一种在燃烧桶或露天场所进行的焚烧。没有任何的温度控制或氧气补给措施以保障塑料化合物彻底燃烧。

因为对废旧电脑部件采用手工回收方法，铜质电缆的低温焖烧在发展中国家开始流行。但这种方法并不局限于发展中国家而在世界各地广泛使用。虽然许多发达国家都立法禁止露天焚烧，但这种焚烧方式仍在继续。

《关于危险废弃物过境迁移及处理的巴塞尔公约》中对于塑料废品及其处置的鉴定及合理环境管理的技术指导方针中指出："露天焚烧对于任何废弃物都不是一种环境可接受的处理方法"(UNEP 2002, 第 43 页)。另外，巴塞尔公约缔约国大会第七次会议（2004 年 10 月）第 VII/19 号决议修订了公约附件 VIII 和 IX，增加了不加控制焚烧塑料电缆外皮的相关内容。英国的空气洁净法令规定："任何人以回收电缆金属为目的而焚烧其绝缘外皮的行为都是违法行为……而且应该被即席判处罚款"。（英国政府 1993 年）

2．《斯德哥尔摩公约》附件C中化学品排放源

多氯二苯并对二恶英（PCDD）和多氯二苯并呋喃（PCDF）可能在痕量油渍和塑料原料中的氯存在下形成。由于铜是催化 PCDD/PCDF 形成的最有效的催化剂，铜电缆的燃烧可能是 PCDD/PCDF 的重要来源。

2.1 铜质电缆低温焖烧排放的简介

铜质电缆的低温焖烧除了 PCDD/PCDF 外还会排放各种各样的污染物，比如一氧化碳(CO)、二氧化硫(SO_2)、多环芳烃(PAH)、氯化氢、重金属和粉尘。因燃烧温度较低（250～700°C）导致不完全燃烧的发生，从而导致烃类和颗粒物的产生。在电缆塑料外皮的聚氯乙稀（PVC）聚合体上的铅稳定剂，会在低温焖烧的过程中释放出来。含铅的铜质电缆外皮也被焚烧，排放出更多的铅。污染物被排放到空气、水和土壤中。

2.2 排放到空气中的PCDD/PCDF

含氯塑料的不完全燃烧造成了 PCDD/PCDF 的排放。铜质电缆的塑料外皮的主要成分为聚氯乙稀。

"在燃烧的过程中，各种环烃（被认为是"前体物"）是反应的中间产物。在氯存在的情况下，这些物质将相互反应而生成 PCDD/PCDF。最常见的前体物是氯苯、氯酚和氯化联苯。

PCDD/PCDF 也可能由复杂的有机分子和氯反应生成。几项研究证实了在燃烧实验中氯的含量和 PCDD/PCDF 排放有很强的联系。”（美国 EPA 1997, 第 3–8 页）

PCDD/PCDF 的完全分解需要在 850°C 以上有氧的条件下才能进行。(European Commission 2001)

3．铜质电缆低温焖烧的替代方法

铜质电缆低温焖烧不能防止 PCDD/PCDF 的产生。以下将讨论对露天燃烧的替代处理方法。利用这些方法还可回收 PVC 等绝缘材料。

3.1 电缆切割

电缆切割不使用会产生 PCDD/PCDF 的热处理方法而将电缆从其塑料外皮中分离出来。这个方法可以用于处理不同类型和不同规格的电缆。回收的产物是切成颗粒状的铜和 PVC。

电缆切割包括如下步骤：

3.1.1 预先分类

根据电缆的类型预先分类是有效进行电缆切割的关键，可以用最简单的塑料切割达到回收废料的最大价值。分类的标准包括金属组成（分开铜和铝电缆）、导线直径、电缆长度、绝缘材料种类。长电缆被剪成小于 1m 长，而捆绑紧密的电缆则被分成较松的几股。被处理过的电缆规格可以从非常细到 8 cm 粗。不适合的材料比如超细电线和填充油脂或沥青的电缆应该从中去除。

“在过去，PCB 被加入到 PVC 中，在某些高压电缆系统中用以增进其绝缘效果，而在某些低压电缆中则作为阻燃剂。必须在开始循环处理前判断这些电缆的存在。”（UNEP2001）

根据德国的 PCB 数据，大多数样本中 PCB 的含量大约为 30mg/kg，也有部分达到几百 ppm 或低于 10ppm.

3.1.2 电缆切割

电缆切割用于使长电缆减少到合适的长度以便粉碎。这道工序在较小的工厂中可以选择是否进行。与电缆粉碎相比，这样将产生较少的过滤灰尘。

3.1.3 粒化

采用粒化工序是使金属与塑料绝缘体和外皮分离。较精细的粒化对金属与塑料充分的分离是必要的。然而少量的金属会残留在塑料中而作为废物流失。

3.1.4 筛分

筛分可以用于保证根据颗粒尺寸分离出合适的金属。过大的材料可以重新放入成粒机。在筛分产物中可以通过吸气器将较轻的非金属塑料去除从而可以获得金属颗粒。在筛分的过程中必须收集和过滤粉尘。

3.1.5 密度分选

金属回用依赖于分离技术的效率和金属从塑料中分离的技术和程度。分离金属颗粒可以采用密度分选技术，比如流化床分离器。与密度分选法相比，干燥静电分离器具有更好的回收效果。

3.2 电缆抽芯

铜质电缆的抽芯较之电缆切割成本更低，但是目前的生产能力较低。PCDD/PCDF 的排放在这个工艺中不需要考虑。在发展中国家中，这种方法因为其低廉的成本而被更多的使用。在抽芯之前，仍然需要根据金属的类型、绝缘材料、导线半径与长度进行预分类。

尽管生产率比较低，但是因为没有残余金属留在塑料绝缘体中，所以铜可以被完全回收。根据绝缘体类型的细致分离产生的废弃物可以只含有一种类型的聚合物，从而使得金属和塑料成分的回收更加容易。

电缆抽芯机器只能以最高 60m/min 的速度处理单股的电缆，或者以 1,100kg/min 处理直径在 1.6～150mm 之间的电缆。

3.3 高温焚烧

高温焚烧应该只被用于处理那些不能切割或抽芯回收的电缆。极细电线和填充油脂或沥青的电缆在控制空气的燃烧器中燃烧以保证塑料燃烧的完全。还应该使用有效的烟道气清洁系统。

炉子排出的气体中含有 PCDD/PCDF、二氧化碳（CO_2）、二氧化硫（SO_2）、氯化氢和氟化物及粉尘等。因为 PCDD/PCDF 吸附在颗粒物质上，粉尘应该使用有效的方法进行收集，比如袋式除尘器并重新回炉。如果焚烧在去除 PCDD/PCDF 方面效果不好，应当考虑后续燃烧器以进行后燃烧和淬火。SO_2、以及氯化氢和氟化物应该使用湿式碱洗法去除。

焚烧残余金属的价值因为热处理中被氧化而减小。焚烧中存在很高的 PCDD/PCDF 排放可能性。电缆切割和抽芯比高温焚烧从经济和环保上更加合理，因而作为首选。不适合于切割和抽芯的电缆也可在初级或二级炼铜炉中处理。

4．方法总结

表 1　　新型铜质电缆回收利用工厂的工序

措施	简介	具体工序的考虑	备注

措施	简介	具体工序的考虑	备注
替代工序	应考虑用推荐的处理工艺替代露天焚烧。	可供考虑的工艺包括： - 电缆切割 - 电缆抽芯 - 不适于电缆切割和电缆抽芯的材料使用高温焚烧	若配置有适当的气体收集和消除，焚烧可以被认为是最佳可行技术。

铜质电缆的低温焖烧因排放 PCDD/PCDF 而不应该继续使用。露天焚烧不是一种可行的废物处置手段。许多国家和地区通过制定全国、州、省、市及地方的相关法律和指导方针禁止铜质电缆低温焖烧。

颁布这些相关法律和指导方针的有：UNEP（2001 年）、英国（1993 年）、香港（1996 年）、新西兰（2004 年）。

应考虑对未剥去外皮的电缆和配线的情况予以资助，以鼓励将这些铜制电缆送到铜熔炼工厂按照最佳可行技术进行处理。

低温焖烧并不符合最佳可行技术和最佳环境实践，不应该继续使用。

参考文献

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA-454/R-97-003. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, Washington, D.C.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Government of Hong Kong. 1996. *Air Pollution Control Ordinance (Open Burning) 1996*. Chapter 3110, Section 4. www.justice.gov.hk/home.htm.

Government of New Zealand. 2004. *Resource Management National Environmental Standards Relating to Certain Air Pollutants, Dioxins, and Other Toxics Regulations*. www.mfe.govt.nz/laws/standards/air-quality-standards.html

Government of the United Kingdom. 1993. *Clean Air Act 1993 (c.11)*. Part IV, No. 33. www.hmso.gov.uk/acts/acts1993/Ukpga_19930011_en_5.htm#mdiv33.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2002. Technical Guidelines for the Identification and Environmentally Sound Management of Plastic Wastes and for Their Disposal. UNEP, Geneva. www.basel.int/meetings/cop/cop6/cop6_21e.pdf.

第六章

来源类别导则/指南:

附件 C 第三部分来源类别

第三部分 来源类别(M):

废油提炼厂

目　录

VI.M 废油提炼厂 1

1．简介 1

2．废油 2

3．废油中的 PCDD/PCDF 2

4．废油提炼厂 2

4.1 真空蒸馏+粘土处理(下面四幅图中"低级烃类"应改为"轻质烃类") 2

4.2 真空蒸馏+化学处理 3

4.3 氢气前处理+真空蒸馏 3

4.4 薄层蒸发+萃取 4

4.5 直接接触加氢（UOP-DCH 过程） 4

5．减少 PCDD/PCDF 和 PCB 的措施 4

参考文献 5

VI.M 废油提炼厂

概述

废油提炼也是一种会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中化学品的潜在源。

根据本章节的编制目的，废油包括任何使用过的石油加工油、人工合成油、植物和动物油。废油可由两种途径产生：工业废油和动植物废油。其中工业废油有：工业用油（例如液压油、润滑油、切割油），仓库和车间用油，以及变压器用油。

废油通常都含有 PCDD、PCDF 和 PCB 等污染物。目前还没有证据证明 PCDD、PCDF 或者 PCB 是在废油提炼过程中新产生的。当前数据表明废油提炼厂或废油处理及管理工厂中排放的 PCDD/PCDF 和 PCB 都是来自于油品在合成、使用、回收时所混入的含多氯联苯或氯苯的工业产品。在这种意义上，废油提炼中的附件 C 所列化学品是分配转移而非生成的结果。

根据目前可得的信息得出废油回收的管理措施有：再生利用、热解、以及焚烧或作为燃料。同时需要指出，很多国家存在倾倒和露天燃烧的情况。

关于废油焚烧处置和作燃料使用的信息可查阅本指南相关章节（第五章 A，废物焚烧炉；第五章 B，燃烧危险废物的水泥窑；第六章 A，废物的露天焚烧；第六章 C，居民燃烧源；第六章 D，使用化石燃料的设施和工业锅炉）。

1．简介

废油提炼也是一种会产生《斯德哥尔摩公约》附件 C 中化学品的潜在源。目前关于炼油厂作为 PCDD/PCDF 来源的信息较少，需进行进一步研究。

2．废油

废油包括任何使用过的石油加工油和人工合成油。油在使用时，会混进水、化学品、金属颗粒和尘土，这会降低油的品质，等达到一定程度后就必须更换新油。

未使用过的油是基础油（矿物油或合成油）和添加剂（约占 15-25%）的混合物。基础油和添加剂的种类决定了废油再生的难易程度和废油提炼厂形成 PCDD/PCDF 的可能性。

3．废油中的 PCDD/PCDF

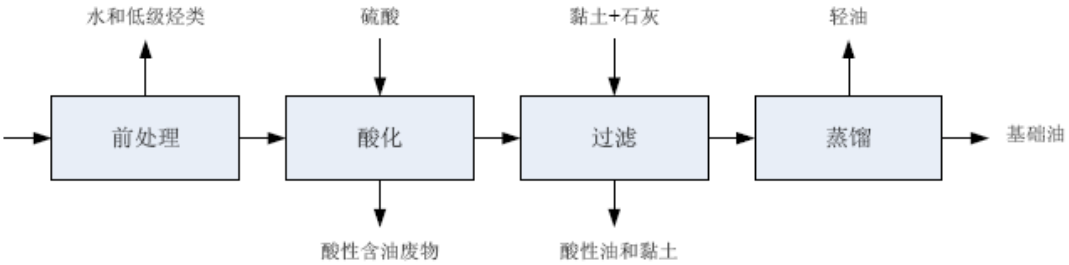
Hagenmaier 和 Brunner（Fiedler 引用）对新、旧（以含铅汽油作为燃料油，行驶 10,000km）机油进行了分析。在以 0.05μg/kg 为浓度检出限的条件下，新旧机油中都未发现 PCDD/PCDF。但是，回收油中却发现高浓度的 PCDD/PCDF，这很可能是由于受到五氯酚及其钠盐的污染，后者在欧洲的矿物油工业中广泛使用。必须注意到，目前润滑油中的添加剂含有氯的化合物，对提炼厂原料油的继续监测很有必要。

4．废油提炼厂

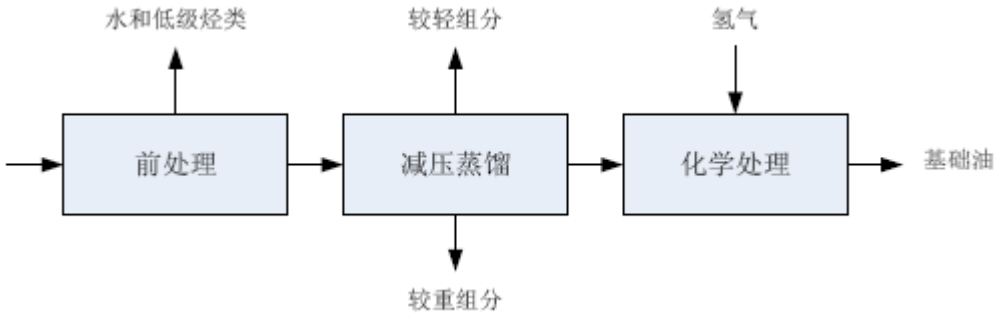
废油提炼厂设计的产出包括基础混合油、副产品和废弃物。较轻的副产品可被用作燃料；产品中添加剂和含碳物质等组成最重的部分，可以用作路面混合材料。

废油提炼厂有五种代表性的技术：

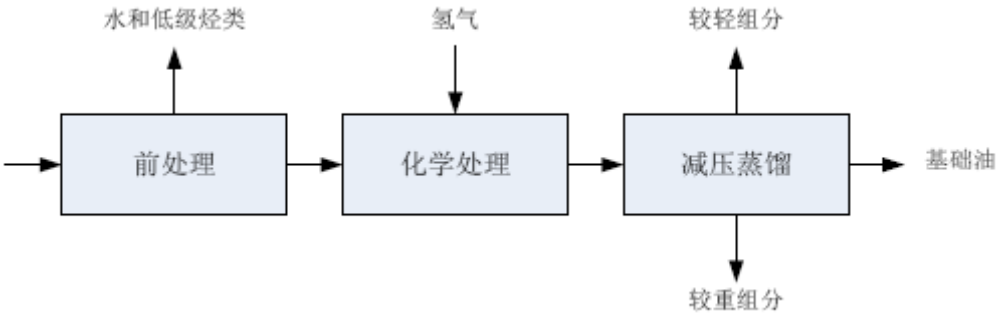
4.1 真空蒸馏 + 粘土处理(下面四幅图中“低级烃类”应改为“轻质烃类”)



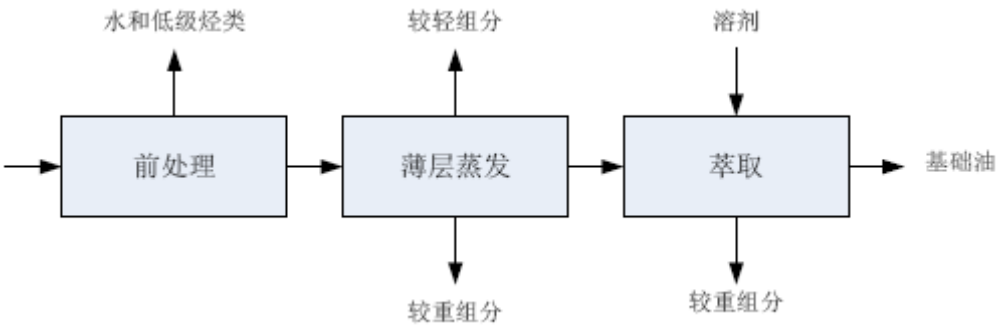
4.2 真空蒸馏+化学处理



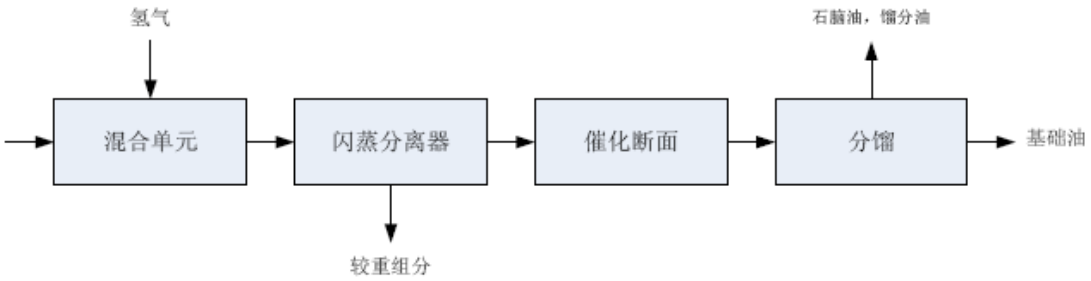
4.3 氢气前处理+真空蒸馏



4.4 薄层蒸发+萃取



4.5 直接接触加氢（UOP-DCH 过程）



5．减少 PCDD/PCDF 和 PCB 的措施

如前所述，基础油和废油提炼厂废弃物中的 PCDD/PCDF 和 PCB 来自被污染的废油。因此，减少废油提炼厂 PCDD/PCDF 和 PCB 排放的一项基本措施是仅接纳低浓度 PCDD/PCDF 和 PCB 的废油。

欧洲再提炼产业协会（European Re-refining Industry Association, GEIR）建议下列废油可作为再生利用的首选：

- 不含氯的发动机油；
- 不含氯的液压油；
- 不含氯的导热矿物油。
- 废油受到 PCDD、PCDF 和 PCB 的污染；

- 目前没有证据表明废油提炼厂会生成新的 PCDD、PCDF 和 PCB；
- 废油提炼过程中，附件 C 所列化学品会分配转移，但不会出现新的产生源；
- 废油提炼厂中处理的必须是低 PCDD、PCDF、PCB 浓度且低含氯添加剂的废油。

参考文献

Hagenmaier H. and H. Brunner. 1986. Bestimmung polychlorierter Dibenzodioxine und polychlorierter Dibenzofurane in Motorölen, Altölen und Zweitraffinaten. Fresenius Z. Anal.Chem.324, 23-26

Ruiz E. 1991. “Aceites Lubricantes para Motores a Gasolina.” In: *Material del Curso de Educación Continuada: Fundamentos Básicos de Lubricantes*. Bogotá, Colombia.