

持久性有机污染物垃圾销毁之非焚烧方法： IPEN持久性有机污染物无害管理简报

本简报描述了若干用于破坏持久性有机污染物的商业化成熟非焚烧方法，联合国专家经过评估认为它们适合发展中国家。本简报还概述了在使用焚化等焚烧方法来破坏持久性有机污染物方面存在的问题。用于破坏持久性有机污染物的非焚烧方法的实施从未如此重要。尽管《斯德哥尔摩公约》要求破坏或不可逆转地改变持久性有机污染物，使其不再具有持久性有机污染物的特性，但最初的12种持久性有机污染物仍有大量未被破坏，特别是含多氯联苯（PCB）的油和设备。¹

自公约生效以来增加了16种新的持久性有机污染物，导致大量新的持久性有机污染物垃圾需要销毁。将来，预计会有更多此类危险化学品被列入清单等待销毁，并且有更大的数量需要管理。现存此类废弃物包括大量受溴化阻燃剂和短链氯化石蜡（SCCPs）影响的塑料、寿命终结并含有高浓度全氟/多氟烷基化合物（PFAS）的产品，以及受六溴环十二烷（HBCD）影响的聚苯乙烯。

多国政府正在研究如何销毁这些积存的废弃物。可用方法可分为两类，即焚烧和非燃烧。二者最重要的区别是焚烧过程无意中通过焚烧持久性有机污染物垃圾而产生持久性有机污染物，从而有损于公约的目标，而非焚烧设备则通过化学或机械方式运行，不会产生更多的持久性有机污染物。

必须避免使用焚烧方法，其中包括：

- 焚化炉（大量焚烧、高温分解、气化、等离子弧）
- 水泥窑
- 冶金厂

焚烧方法的主要问题是无意产生的持久性有机污染物（UPOPs），例如氯化二噁英和呋喃，它们会被排放到空气中，并从燃烧设备的烟道气清洁残余物中释放出来。焚化炉还会通过灰渣释放出二噁英，这正导致

食物链污染²。与焚化炉相比，水泥窑的排放过滤器非常基本，并且经历温度的变化和过量氧气，增加了无意产生的持久性有机污染物的形成和持久性有机污染物排放的风险。水泥窑不具备快速冷却系统，因此无法冷却烟道气，也无法减少二噁英的从头合成³。为此，冷却被视为危险废弃物焚化炉须满足的基本要求。最近，奥地利的一座燃烧六氯苯（HCB）废弃物的现代水泥窑污染了克恩顿州的哥许尼茨（Görtschitztal）山谷，导致饲料、牛、牛奶和人体内发现六氯苯，数百头奶牛被杀死以防止牛奶污染，800吨乳制品被销毁⁴。冶金厂也是人们熟知的无意产生的持久性有机污染物（尤其是二噁英）来源⁵，应该避免焚烧持久性有机污染物垃圾，原因是它们在污染控制方面所受的局限和水泥窑相似。垃圾焚化炉、水泥窑和冶金厂作为已知的二噁英排放释放源，均已被列入《斯德哥尔摩公约》的最佳可行技术/最佳环境实践（BAT/BEP）二噁英工具包中⁶。

为避免产生持久性有机污染物，各国均应采用非焚烧方法来销毁持久性有机污染物垃圾，这一点至关重要。下文介绍了一些商业化的最佳非焚烧方法。该清单并非详尽无遗，而是代表那些已被广泛使用并经过商业验证的方法。

气相化学还原法（GPCR）

气相化学还原法最初于20世纪80年代在加拿大诞生，并在实验室得到应用，然后在20世纪90年代实现大规模商业化运营。西澳大利亚州奎纳纳市的一家大型工厂在20世纪90年代成功运营了5年，销毁了该州积存的全部多氯联苯以及澳大利亚的大部分持久性有机污染物。该方法进一步发展，后来在加拿大、美国和日本

¹ 83% of all PCB have not yet been destroyed despite a 2028 deadline for destruction. UNEP (2017) PCB a Forgotten Legacy? 2028: Final Elimination of PCB. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-PCB-TOR-PEN-2017.English.pdf>

² <https://ipen.org/documents/toxic-ash-poisons-our-food-chain>

³ Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. *RSC Adv.*, 2018, 8, 3582–3591

⁴ Weber, R., Schlumpf, M., Nakano, T. et al. *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22: 14385. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5162-7> & <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-5162-7>

⁵ Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* Volume 42, Issues 5–7, February 2001, Pages 729-735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)

⁶ Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://toolkit.pops.int/Publish/Main/II_01_Waste.html

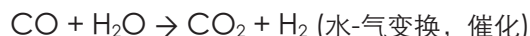
本得到试点并实现商业规模运营，并能高效破坏所有持久性有机污染物。

气相化学还原法基于在高温（约875°C）和低压下使用氢气来实现有机化合物的热化学还原。将受污染的散装固体材料置于名为热还原间歇式处理器（TRBP）的密闭室中，持久性有机污染物在此被热解吸并通过加热的氢气运送到反应器中。液态持久性有机污染物被预热并直接注入热还原间歇式处理器。大量受污染土壤和沉积物在TORBED反应系统中得到处理，该系统是热还原间歇式处理器的改进版本，处理速度更快。一些废弃物需要接受预处理，并且该系统的洗涤需要电、氢、水和苛性碱。第三代技术由加拿大安大略省哈利特环境与技术集团公司（Hallett Environmental & Technology Group Inc.）开发，也可以从过量的富氢甲烷工艺气体（它大大超过了工艺的寄生要求⁷）中产生能量，并可实现能源出口。发生的反应产生甲烷，随后甲烷在自再生再循环工艺气体系统中转化为氢气。

含氯并可能含氧的烃结构转化的一般化学反应可用以下公式表示：



甲烷通过气流重整和气-水变换反应转化为氢气，表示如下：



工艺残留物包括适于工业排放的洗涤液和洗涤水，以及被净化并适于填埋的固体材料如金属桶等。排放物主要是氯化氢、甲烷和苯等碳氢化合物。在线质谱仪可以分析反应器排出的所有气体以确保完全脱氯，然后在经过氯化氢洗涤之后，气体可以完全再循环，或在反应器和锅炉燃料进料之间分配。该系统以模块化、移动式 and 固定式运行，包括移动式热还原间歇式处理器，以完成持久性有机污染物影响地点的现场净化。

双热还原间歇式处理系统每月可处理约75吨固体。输入液体的处理速度可达到每分钟2-4升。半移动式TORBED反应器每月可处理约300-600吨。主要优点包括：所有持久性有机污染物可被完全破坏；氢气工艺气体自我再生；可移动，并且对于较小的废弃物存量或较小的污染场地而言，吞吐量70吨/月的系统占地面积小（1,000平方米）；固体工艺残留物少；成功商业利用的历史很长。据估计，近期建立气相化学还原

工厂的成本约为5,000万美元，人员培训费为100万美元⁸，约为现代化垃圾焚化厂的10%。

超临界水氧化法（SCWO）

过去30年，许多公司已开发出超临界和亚临界水氧化系统，并且一些公司在破坏诸如多氯联苯之类的持久性有机污染物方面具有丰富的商业经验。这些技术遵循相似的原理——使用过氧化氢、氧气或亚硝酸盐等氧化剂来破坏有机物。“超临界”这一术语是指水在高温高压（例如374°C和218个大气压）下从液相变为气相之前的状态。亚临界水是指水的状态刚好低于其临界水平（例如370°C和262个大气压）。在这种状态下，有机材料可被快速氧化分解。在破坏多氯联苯方面，典型的反应条件是：温度400-500°C，压力25MPa，反应时间1-5分钟。

超临界系统通常将废弃物与水和氧气一起注入塔中，把它们混合加热并压缩到超临界点。系统完全封闭。该相的水的属性是分子动能升高，具有高反应性，并且与氧结合，能氧化破坏有机废弃物。反应产物是氮气、水和二氧化碳。氯化持久性有机污染物的破坏导致产生更多盐酸。由此形成的高酸性环境要求处理容器的结构设备具有耐腐蚀性，例如钛合金结合诸如碳酸钠之类的抗腐蚀添加剂。该工艺不适用于散装固体，但能处理含水废弃物、油、溶剂、浆液和直径小于200微米的固体。该技术的早期版本容易遭受腐蚀，但该问题已通过耐腐蚀材料的运用得到了解决。

截至2013年，共有3座全面运营的工厂，5座已建成，9座已有建设计划。在此期间，其中的多座工厂将投入运营。日本环境安全事业株式会社（JESCO）在日本运营的成立最久的工厂专门破坏多氯联苯，每天可处理2,000千克多氯联苯（Marrone等，2013年）。虽然成本可能因超临界水氧化法的产能和类型而有很大差异，但Aki等人（1998年）的一项研究发现，通过实施该法来取代焚化，石化产业就能以显著降低的成本破坏危险废弃物。安装成本降低了15%，超临界水氧化法的运行成本仅为危险液体焚化成本的10%左右。超临界水氧化法现在被美国军方广泛用于破坏危险废弃物和化学武器，其中包括船载移动装置。Marrone在对一份全球超临界水氧化法应用状态回顾报告予以总结时指出：“超临界水氧化技术商业化仍然是一个非常具有吸引力非常活跃的领域。”超临界水氧化法的主要优势包括：排放量极低；成本低；破坏效率高；在偏远地区使用时，所需的相关资源（催化剂）少。

7 This refers to the energy required to run the technology.

8 pers comm Hallett Environmental & Technology Group Inc. 2018

HYDRODEC

Hydrodec系统是由澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)开发的一种技术,用于翻新变压器油同时破坏多氯联苯,最初被称为催化加氢。Hydrodec公司成立于2004年,最初是在澳大利亚开展业务。澳大利亚工厂目前每年处理650万升油,美国工厂每年处理4,500万升油。日本的类似工艺每天可处理2吨纯多氯联苯,破坏效率为99.9996-99.9999%(Vijgen, 2008年)。

根据澳大利亚技术开发人员的说法⁹, Hydrodec工艺基于填充床催化反应器(分散在石蜡油中的氢气和钯碳(Pd/C)催化剂)中的废油的温和氢化,在中等温度和压力下工作。在工艺条件下,氢与油本身所含的杂原子反应,并且还与存在的任何有机氯反应。贵金属催化剂虽然有效,但我们已经知道油中的硫等污染物容易使其中毒。Hydrodec公司的开发人员通过使用一种清除氯化氢的专有添加剂克服了这个问题,并确保产生的盐酸不会导致催化剂降解,并可减少催化剂表面的烃裂化反应。在实施了催化剂和工艺优化程序之后,可保持变压器油的碳氢化合物结构基本不变,同时实现超过99.999%的多氯联苯破坏效率(Duffy和Fookes, 1997年)。虽然该工艺的商业用途是多氯联苯破坏和无多氯联苯变压器油再生,但有关方面已对一系列持久性有机污染物(见下表)开展了试验,结果发现破坏效率很高,因此认为该工艺适用于大多数液体形式的持久性有机污染物。

化合物	进料浓度(毫克/千克)	产物浓度(毫克/千克)	破坏效率(%)
多氯联苯	40,000	< 0.027	> 99.99993
滴滴涕 (DDT)	40,000	< 0.004	> 99.99999
五氯苯酚 (PCP)	30,000	< 0.003	> 99.99999
六氯苯	1,340	< 0.005	> 99.9996
1, 2, 3, 4- 四氯二苯并-对-二噁英 (1, 2, 3, 4-TCDD)	46	< 0.000004	> 99.99999

Hydrodec工艺的排放物由吹扫气体组成,吹扫气体经过两个阶段的苛性碱洗涤以除去酸性气体,如硫化氢和氯化氢。然后吹扫气体通过催化燃烧器以燃烧残留的氢气和工艺中形成的任何不可冷凝的烃(甲烷、乙烷)(Duffy和Fookes, 1997年)。用苛性碱溶液洗涤被氯污染的废水。因此,另一种工艺流是含有金属氯化物的含水废弃物(这是由形成的氯化氢的中和作用所致)。来自该工艺这类废水被收集处理,但有关方面很快会建议通过臭氧解和离子交换在现场废

水处理厂内处理废水,处理过的水就能在工艺中再循环(工发组织(UNIDO), 2007年)。

碱催化脱氯法 (BCD)

碱催化脱氯法由美国海军和美国国家环境保护局(EPA)联合开发,用于净化被氯化有机化合物(特别是多氯联苯、二噁英和呋喃)污染的液体、土壤、污泥和沉积物。美国国家环境保护局有毒物质处已依照《有毒物质控制法案》(TSCA)¹⁰批准了碱催化脱氯工艺,用于处理多氯联苯(工发组织, 2007年)。该技术专利随后被转交给开发商,由美国BCD集团(BCD Group USA)持有,并在美国、澳大利亚、新西兰、墨西哥、日本、西班牙和捷克共和国获得使用许可。

碱催化脱氯技术分为两步。第一步是使用间接热解吸(直接热解吸导致过量污染的废气,其处理成本昂贵),利用连续工艺从持久性有机污染物污染的基质(例如建筑碎屑、土壤或沉积物)中提取此类物质。第二步是对第一步解吸出的浓缩或纯持久性有机污染物实施间歇式处理,在加热搅拌式液体反应容器中破坏持久性有机污染物。该步骤涉及氢转移反应。载体油充当氢供体和氢氧化钠的悬浮介质。将油加热至326°C(氢氧化钠熔点)并加入氢氧化钠、某种试剂和解吸出的浓缩持久性有机污染物。在放热条件下,氢从供体油中脱离并氢化持久性有机污染物的结合氯(假设是氯化持久性有机污染物)。在专有试剂的配合下,反应产生水蒸气和氯化钠。在对反应予以评估后,将油和污泥从反应器中倾倒入,并将油再循环进入下一次间歇式处理。污泥可被中和以便填埋或用于处理酸性废水(工发组织, 2007年)。

有关方面已建成了模块式、移动式 and 固定式碱催化脱氯工厂。解吸阶段的吞吐量随应用而有所不同,范围在100千克/小时至20吨/小时之间(STAP GEF 2004)。碱催化脱氯反应器受到反应器废弃物中固体含量的限制,通常每批处理1-3吨,每天处理2-4批。已经证明该工艺对滴滴涕、多氯联苯、五氯苯酚、六氯苯、六氯环己烷(HCH)和二噁英(PCDD/F)具有很高的破坏效率(99.9999%)。与大多数间歇式反应器和间接解吸单元一样,排放量非常低。排放的废气总质量比焚化炉或类似的直接燃烧解吸装置小几个数量级(STAP GEF 2004)。该技术已被证明可以处理高强度持久性有机污染物和大量受污染土壤,包括捷克共和国斯波拉纳受到二噁英严重污染的土壤¹¹。添加剂的成本较低(氢氧化钠是主要的投入成本),使其成为适用于大多数发展中国家的技术。

9 Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997.

10 The Toxic Substances Control Act is a United States law, passed by the United States Congress in 1976 and administered by the United States Environmental Protection Agency, that regulates the introduction of new or already existing chemicals.

11 http://www.recetox.muni.cz/coe/sources/workshop_1_rba_pts/V11-Fairweather.pdf

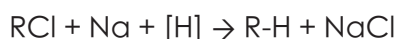
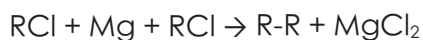
球磨法

该技术是一种机械化学应用，它将机械冲击与化学试剂结合起来，对氯化底物（如多氯联苯或杀虫剂）产生还原反应。目标是实现持久性有机污染物垃圾的还原脱卤。把持久性有机污染物污染的废弃物与碱金属化合物一起放入球磨机装置中，碱金属化合物充当氢供体并被剧烈振动以搅拌钢球、试剂和废弃物组成的混合物。该工艺在室温和密闭容器中进行，无需加热。没有任何工艺气体需要管理，从而避免释放有害的有机化合物。持久性有机污染物垃圾中的氯被转化为无机化合物——氯化钙或羟基氧化钙。

试剂可能包括氧化钙、镁、钠和其它金属，包括它们的氧化物。将受污染的材料置于球磨机中。球磨机基本上是金属容器，它的工作方式类似于间歇式反应器，甚至可作为装有试剂和滚珠轴承的连续反应器来工作。除了多氯联苯和杀虫剂以外，球磨法还被成功应用于受二噁英污染的土壤。三种商业应用得到了很好的发展，并且依赖于相同的原理，它们是Tribotech公司的机械化学反应脱卤法（DMCR）、EDL公司的机械化学破坏法（MCD）和研究有限公司（Research Institute Pty Ltd）的Radicalplanet法。在实验室使用球磨开展的实验也证明：球磨法在破坏六溴环十二烷（Zhang等，2014a）和多溴联苯醚（Zhang等，2014b）方面是有效的。

EDL欧洲公司（EDL Europe）这家技术供应商描述了机械化学破坏工艺：“……球对球和球对面碰撞点是裂解和化学反应开始的主要区域。在裂解点诱发的反应包括自由基形成和电子转移，导致化学键被破坏。EDL利用这种化学现象来破坏对人类和环境健康构成威胁的最持久的污染物。”

EDL利用机械化学破坏专利技术的某个版本来修复土壤和清除杀虫剂。在该技术版本中，主反应容器中包括一个装有转子的附加中心旋转轴。当轴旋转时，它高速搅拌滚珠轴承，加快球对球和球对面的冲击。化学反应非常复杂，依赖于涉及金属-有机自由基的自由基转化。简化版本的反应如下所示（工发组织，2007年）。



最近，EDL欧洲公司开展了一项由联合国开发计划署（UNDP）和全球环境基金（GEF）共同资助的试验，尝试修复越南边和市的前美国空军基地的环境，

处理了150吨受二噁英和二噁英类多氯联苯污染的土壤。该技术实现了很高的二噁英破坏效率，将其在土壤中的含量降低至1,000 ppt（1 ppb）。该公司在边和现场试验了其它多项技术，以评估该场地全面修复措施的适用性。机械化学破坏法已被列入选择标准的候选名单，并且与二噁英废弃物焚化法相比，成本估算值降低大约6,000万美元，这是因为机械化学破坏工艺不会在无意中产生持久性有机污染物。他们还还为美国阿拉斯加州和加利福尼亚州的美军、日本政府和多个私人项目完成了杀虫剂、多氯联苯和二噁英处理项目。首个重要的场地修复工作是在新西兰的马普瓦（Mapua）开展的，该地区受到林丹、滴滴涕、狄氏剂和艾氏剂的严重污染。该场地现在用于居住和娱乐混合用途。

钠还原法（SR）

该工艺涉及使用矿物油载体中的分散金属钠来还原多氯联苯。其主要用途是从有源变压器中原位移除多氯联苯，使变压器能够在净化状态下继续运行而不损失矿物油的介电能力。该工艺的产物包括氯化钠、油、碱性水和不再卤化的聚联苯。固定式和移动式装置均可供选用，移动装置每天可处理15,000升变压器油。全世界有多家钠还原系统运营商，北美洲、法国和德国的大多数含量超过50 ppm（多氯联苯持久性有机污染物垃圾的监管上限）的多氯联苯油都是使用该技术来处理的。

在大多数钠还原工艺中，含有多氯联苯油的有机液体与烃油中的细钠分散体混合。除非是原位处理（通常是在变压器中），否则反应一般在标准的间歇式搅拌反应容器中进行。该技术在大气压和中等温度下工作，通常是80-180℃。基本反应产物主要包括各种具有较高分子量的脱卤烃（聚苯）、卤化钠和少量氢（工发组织，2007年）。油产物可以重复使用，无机污泥则被处理掉。在某些情况下，溶剂萃取可用于预处理，以便在钠还原法处理之前从多孔变压器外壳和其它吸附基质中去除多氯联苯。固态多氯联苯需要在钠还原法处理之前溶解并从固体中除去，并且必须脱水。由于钠分散体与水极易反应，随后会产生氢气，导致爆炸风险，因此去除水是至关重要的一步。钠还原法是一种相对简单、低排放、低成本的技术，当应用于稀释后的液体多氯联苯时具有很高的破坏效率。它很容易获得，商业化程度很高，经过处理的多氯联苯油可以重复使用，大大节省了公用事业运营商和其它变压器所有者的成本。

参考文献

- Aki, S.N.V.K., (1998) An Economic Evaluation of Catalytic Supercritical Water Oxidation: Comparison with Alternative Waste Treatment. *Technologies Environmental Progress* (Vol.17, No.4)
- Marrone, P.A. (2013) Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. *J. of Supercritical Fluids* 79 (2013) 283–288
- Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. *RSC Adv.*, 2018, 8, 3582–3591
- Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* Volume 42, Issues 5–7, February 2001, Pages 729–735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)
- Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. *Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997.*
- STAP GEF (2004) Review of emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries. *The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF United Nations Environment Programme*. Final – GF/8000-02-02-2205
- Vijgen, J. and McDowall R., (2008) Catalytic Hydro-Dechlorination Method (CHD). *Basel Convention technical fact sheet* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/pops/june2009/sbc_chdfactsheet_111108_prov_sbcllogo.pdf
- UNIDO (2007) Non-combustion Technologies for POPs Destruction Review and Evaluation. *United Nations Industrial Development Organization* (eds Sergey Zinoviev, Paolo Fornasiero, Andrea Lodolo, Stanislav Miertus)
- Zhang K, Huang J, Wang H, Liu K, Yu G, Deng S, Wang B. (2014a) Mechanochemical degradation of hexabromocyclododecane and approaches for the remediation of its contaminated soil. *Chemosphere*. 2014 Dec;116 40-45. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.006. PMID: 24613442.
- Zhang K, Huang J, Wang H, Yu G, Wang B, Deng S, Kanoband J, Zhang Q. (2014b) Mechanochemical destruction of decabromodiphenylether into visible light photocatalyst BiOBr. *RSC Advances* 4(28):14719-1472 DOI: 10.1039/c3ra47738j

