

5.3 环境参数检测（三）废渣

5.3.1 石油化工企业主要有害固体废弃物

表 11-21 EPA所列特殊/非特殊来源的有害废物

EPA编号	有 害 废 物	有害性标记
K 011	来自丙烯腈生产过程中废气汽提塔的底流	R、T
K 012	来自丙烯腈生产过程中的丙烯腈最终纯化釜底	T
K 015	氯代苯蒸馏过程的釜底物	T
K 017	环氧氯丙烷生产过程净化柱的主尾馏分	T
K 022	来自异丙苯生产苯酚/丙酮过程的蒸馏釜底焦油	T
K 023	由萘生产邻二酸酐的轻尾馏分	T
K 024	由萘生产邻苯二酸酐的蒸馏釜底物	T
K 048	炼油厂的浮选渣	T
K 049	炼油厂的废油乳化液	T
K 050	炼油厂换热器管束清洗泥垢	T
K 051	炼油厂隔油池污泥	T
F 002	废卤化溶剂（ CCl_4 、 CH_2Cl_2 、氯化苯、三氯氟代甲烷），来自回收这些溶剂过程中的釜底物	T
F 003	废非卤化溶剂（丙酮、乙酸乙酯、乙醚、甲乙酮、环己酮、来自回收这些溶剂过程中的釜底物	I
F 004	废非卤化溶剂（甲酚、甲基苯甲酸、硝基苯）、来自回收这些溶剂过程中的釜底物	T
F 005	废非卤化溶剂（甲醇、甲乙酮、甲苯、甲基异丁酮、异丁醇、二硫化碳、吡啶），回收这些溶剂过程中的釜底物	I、T
F 018	废水处理过程中污泥	T

注：R—反应性；I—易燃性；T—毒性。

5.3.2 固体废弃物有害特性鉴别方法

- **急性毒性的初筛试验方法：**采用pH为5.8~6.3的水，与样品混合（固液比为1：1），于室温下浸泡24h，制备浸出液。对白鼠进行一次性灌胃，进行中毒症状观察，并记录48h内的死亡数
- **易燃性的试验方法：**采用“石油产品闪点测定法（闭口杯法）”进行测定。
- **腐蚀性的试验方法：**
 - 对液态、稀泥或浆状物料，可直接插入电极，进行pH值的测量。
 - 对粘稠状物料，可高速离心后，测定其液体部分的pH值。
 - 对粉、粒、块状物料，用新鲜蒸馏水提取（固液比为1：5）后，测定上层清液的pH值。
- **反应性的试验方法：**根据外界条件的不同，又可分为：
 - 撞击感度测定法：在立式落锤仪上进行。
 - 磨擦感度测定法：在磨擦感应仪上进行。
 - 差热分析测定法。
 - 爆发点测定法。
 - 火焰感度测定法。
- **遇水反应性的试验方法：**实际上是一个观察温升的过程。但是，必须同时观察发生气体的情况，并同时测定气体的成分。
- **浸出毒性试验：**制备浸出液，然后进行成分的分析。

5.3.3 固体废弃物中重金属含量测定

- **重金属的提取：**
 - 用**各种酸及其混合物溶解**样品，对大多数废渣是有效的，当废渣中含有相当量的有机物质时，应将有机物破坏或分解成有关元素的无机化合物，然后再进行测定。混酸实际上也是一种氧化剂，其它氧化剂可选用过硫酸钾、过氧化氢、碘酸、重铬酸钾等。
 - 将样品与固体试剂**加热熔融**，以得到合乎分析要求的溶液，这种方法的温度高扩大了溶出样品的范围，对催化剂废渣中重金属的提取，也是一种普遍的方法。
 - 固体废弃物的分析中，样品溶出是较困难的一个步骤，而且由于使用强酸、强碱、强氧化剂，提取过程中又有溶解产物的挥发及消化试剂的分解。因此，近来**封闭加压**的方法得到了较快的发展。
 - 还有一种**氧弹法或氧瓶法**。将物料放入一钢弹（或耐热玻璃瓶）中，充以纯氧（也可以是其它氧化性气体，如二氧化氮、氯气等），用电火花引爆，分解产物则可吸收于适当的溶液中。
- **重金属含量测定：**当含量低时，一般可采用原子吸收分光光度法、光度法和极谱法等，而在含量高时，则一般采用氧化还原或络合滴定法。

序号	测定元素	分析方法
1	汞	(1) 冷原子吸收法。 (2) 冷原子荧光法。 (3) 双硫脲光度法。
2	镉	(1) 原子吸收分光光度法。 (2) 极谱法。 (3) 新镉试剂光度法。 (4) EDTA滴定法。
3	砷	(1) Ag-DDC。 (2) 新银盐光度法。 (3) 原子吸收分光光度法。 (4) 铈滴定法。
4	铬	(1) 二苯碳酰二肼光度法。 (2) 原子吸收分光光度法。 (3) 硫酸亚铁铵容量法。
5	镍	(1) 原子吸收分光光度法。 (2) 丁二酮肟光度法。

- **有机成分的测定：**
 - 如果是为了**利用废渣中有机物的热能：**
 - 含水量测定：可用类似于测定石油产品中水分的方法进行，即用苯提取油品中的水分，在一特别的量管中测量。对于粉、泥状的废渣，可先用脱水的煤油，将废渣搅成糊状。对不含轻质油品的废渣，则可用类似于土壤水分的测定方法进行。
 - 含油量测定：用四氯化碳抽提一定量的废渣，然后用类似于水体中石油类物质的测定方法进行。为了抽提完全，亦可在脂肪提取器中进行，但当含油量较大时，似无必要。
 - 有机质量测定：本方法类似于水体中化学耗氧量的测定方法，即在加热条件下，用一定量的标准重铬酸钾-硫酸溶液来氧化废渣中的有机质，然后用标准的硫酸亚铁铵来回滴剩余的重铬酸钾。
 - 热值测定：测定废渣热值的目的是，在于获得废渣在用作某种燃料的可能，或者是当焚烧处理废渣时，需补充加入的燃料量。发热值的测定比较麻烦，具体的设备特点、操作程

序和计算方法可参考煤的发热量测定方法（GB2B-63）。

- 如果是为了**了解废渣中有毒有机物的种类及含量**：
 - ■ 需要测定一些特殊的有机物。实际上，测定的方法和污水的测定方法是相同的，其关键则在于将这些待测的有机物从固体上转移到溶剂相中。
 - 一般可用水，或是酸化（碱化）的水进行提取，然后用有机溶剂（苯、四氯化碳、石油醚等）将水中的有机物再萃取到溶剂相中，继续进行分析。有时，也可以直接用有机溶剂将待测物质从废渣上提取出来

固体废弃物中有机毒物的分析		
名称	提取方法	分析方法
酚类化合物	氯仿直接提取	气相色谱法（FID）PBOB为固定液
硝基苯混化合物	水提取，再用甲苯萃取水相中的硝基苯	气相色谱法（ECD）OV-225为固定液