

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.01.017

# 电子废弃物资源化回收冶炼炉渣危险特性研究

谢继道<sup>1</sup>,周俊<sup>2</sup>,付红<sup>3</sup>,张彩香<sup>1</sup>

- 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室,武汉 430078;
- 湖北跃楚环境技术有限公司,湖北 十堰 442000;
- 湖北鑫资环境技术有限公司,湖北 十堰 442000)

**摘要:**废电路板有色金属资源化回收利用过程中,会产生大量冶炼炉渣。针对《国家危险废物名录》(2021年版)实施后有色金属资源化回收冶炼炉渣的下一步安全处置方式、危险特性不明等问题,选取国内某典型电子危险废物治理企业富氧侧吹冶炼炉渣为研究对象,通过采集100个样品进行元素种类和腐蚀性、毒性特性测试,得出该冶炼炉渣不具有危险废物鉴别标准规定的危险特性,可按照一般工业固体废物进行管理的结论。该结论有助于冶炼炉渣的危险特性判断和环境监管,也为冶炼炉渣类无害化处理和资源化利用提供了技术指导。

**关键词:**危险废物鉴别;电子废弃物;资源化回收;富氧侧吹冶炼

**中图分类号:**X76 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)01-0138-05

## Research on Hazardous Characteristics of Smelting Slag from Resource Recycling of Waste Circuit Board

XIE Jidao<sup>1</sup>, ZHOU Jun<sup>2</sup>, FU Hong<sup>3</sup>, ZHANG Caixiang<sup>1</sup>

- State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430078, China;
- Hubei Yuechu Environment Technology Co., Shiyan 442000, Hubei, China;
- Hubei Xinzi Environment Technology Co., Shiyan 442000, Hubei, China)

**Abstract:** In the process of recycling non-ferrous metals from waste circuit boards, a large amount of smelting slag will be produced. In view of the further safe disposal methods and unclear hazardous characteristics of smelting slag after the implementation of the National Hazardous Waste List (2021 edition), a typical electronic hazardous waste treatment enterprise with oxygen-rich side-blowing melting technology was selected as the research object and 100 samples were collected to test the element types, corrosion and toxicity characteristics. It is concluded that the studied smelting slag is not hazardous waste according to the corresponding standards and can be managed as industrial solid waste. The results are not only helpful for the identification of hazardous characteristics and environmental supervision of smelting slag, but also provide technical guidance for their harmless disposal and resource utilization.

**Key words:** hazardous waste identification; electronic waste; resource recycling; oxygen-rich side-blowing smelting

收稿日期:2023-09-08

作者简介:谢继道(1999-),男,硕士研究生;通信作者:张彩香(1970-),女,博士,教授,博士生导师

开展资源综合利用是国民经济和社会发展中一项长远的战略方针。随着电子产品的迅猛发展和更新换代,国内外电子垃圾的产生量也呈现逐年增长的趋势。目前,全球电子垃圾年产量约为5 360万t,并且预计将以平均每年2 000万t至5 000万t的速度持续增长<sup>[1]</sup>。根据2016年的统计结果,中国以720万t/a的产量位居榜首<sup>[2]</sup>。废弃的电路板,作为这些电子产品的主要组成部分之一,其产量也随之不断攀升<sup>[3]</sup>,废弃电路板如何进行无害化处理和资源化利用已经成为一个亟待解决的问题。

通常情况下,废弃电路板中包含着约30%的塑料、30%的非金属无机物及大约40%的有色金属<sup>[4-5]</sup>。富氧侧吹熔池冶炼技术作为一种新型的危险废物处置技术,已成功应用于电子废料中铜和铅的冶炼回收过程,并取得了不错的效果<sup>[6-8]</sup>。但在冶炼富集电子废料中有色金属的同时,会产生大量的工业固体废物冶炼炉渣。

依据国家有关规定,冶炼炉渣在进行下一步处置前必须明确其是否具有危险特性,若鉴别属于危险废物的应按危险废物相关要求进行管理,但目前国内外对富氧侧吹熔池冶炼产生炉渣的危险特性鲜有研究,不便于冶炼炉渣进一步安全处置和环境监管。因此,开展废电路板资源化回收冶炼炉渣危险特性研究具有重要意义。

本研究以国内某典型电子危险废物治理企业富氧侧吹冶炼炉渣为研究对象,该企业冶炼炉渣产生量为19 402.32 t/a,根据危险废物鉴别相应导则与规范对其危险特性进行鉴别,研究成果有助于类似行业产生炉渣的危险特性判断和环境监管,并为其无害化处理和资源化利用提供技术指导。

## 1 冶炼炉渣属性识别及危险特性初筛

### 1.1 属性识别

根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》和《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330—2017),冶炼炉渣被定义为固体废物。但是,根据《国家危险废物名录(2021年版)》的列举,该固体废物未被列入其中,无法确定其是否存在相关危险特性或毒性物质。因此,为了准确识别冶炼炉渣的危险特性,需要展开危险特性鉴别工作。

### 1.2 危险性初筛

在开展采样检测工作之前,可针对固体废物的

生产工艺特征、原辅材料、产生环节和主要危害成分等因素进行综合分析,如果确定该固体废物不存在的危险特性,则无需进行检测;对于无法排除的危险特性,则需进一步检测。

#### 1.2.1 腐蚀性初筛

根据《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》(JB/T 7901—2001)对GB/T 699中规定的20号钢材的腐蚀速率进行了测定,在初筛中我们采集了1个腐蚀速率初筛样品(样品编号XZ001),测定结果为1.88 mm/a,低于《危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别》(GB 5085.1—2007)规定的限值6.35 mm/a,但无法排除其浸出液pH腐蚀性。因此,后续鉴别过程需要制备浸出液对其腐蚀性作进一步识别。

#### 1.2.2 易燃性初筛

从冶炼炉渣的产生过程和性状分析可知,该炉渣为固态,不具备液态或气态。在标准温度和压力下,其不会因摩擦或自燃而起火,也无法被点燃,不会发生持续而剧烈的燃烧并产生危害。因此,待鉴别冶炼炉渣不具有易燃性,后续鉴别过程中可不作易燃性鉴别。

#### 1.2.3 反应性初筛

投入冶炼炉内的电子废弃物在掺入助熔剂高温下处于熔融状态,熔渣经过水淬后变成玻璃状物质,已不会发生爆炸和反应,不属于废弃氧化剂或有机过氧化物,接触水或酸时不会产生易燃和有毒气体。因此,待鉴别冶炼炉渣不具有反应性,后续鉴别过程中可不作反应性鉴别。

#### 1.2.4 毒性初筛

毒性鉴别包括:急性毒性、浸出毒性、毒性物质含量。针对急性毒性,本研究采集了5个急性毒性初筛样品(样品编号:XZ001、XZ003、XZ005、XZ006、XZ008),根据《化学品测试导则》(HJ/T 153)对其经口毒性半致死量(LD50)进行检测,5个样品的经口LD50均大于标准限值2 000 mg/kg,故可判断初筛样品不具有急性毒性中毒服毒性。鉴于企业工艺固定明确,进料连续稳定,鉴别后续过程可以排除急性毒性。针对浸出毒性与毒性物质含量,炉渣的原辅材料经熔渣炉1 100℃以上高温持续焚烧,基本不含有机物、农药、有机化合物和烷基汞等物质<sup>[9]</sup>,因此,浸出毒性和毒性物质含量鉴别检测因子应以无机元素及其化合物为主。

在浸出毒性初筛阶段,采集了45个浸出毒性初筛样品,检测指标包含《危险废物鉴别标准 浸出

毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)表1中所列的15项无机元素及化合物,考虑到处理原材料中含有树脂粉,二噁英由于其高毒性而受到广泛关注<sup>[10-11]</sup>,故增加检测多氯联苯与苯并(a)芘两项非挥发性有机化合物的浸出毒性。根据初筛检测结果,其中总铬、铍(以总铍计)、银、硒(以总硒计)、氰化物(以CN<sup>-</sup>计)、苯并[a]芘、多氯联苯浸出毒性均低于检出限或远低于浸出毒性鉴别标准限值。故后续浸出毒性检测指标确定为:铜、锌、镉、铅、铬(六价)、汞、钡、镍、砷、无机氟化物(不包括氟化钙)等10项。

在毒性物质含量初筛阶段,根据企业原辅材料物料平衡分析炉渣中可能主要含有Cu、Pb、Sn、Ni、Sb、Cr、Hg、As等无机元素。为了更准确地分析炉渣中元素的种类和含量,使用荷兰帕纳科公司生产的Zetium-Ultimate edition型X射线荧光光谱仪(XRF)对炉渣进行元素含量测定,炉渣中的元素含量从大到小依次是Fe、Si、Ca、Al、Cu、Ti、Mg、Ba、Ce、Zn、Na等。结合GB 5085.6—2007中附录A-F,后续毒性物质含量检测指标确定为:砷、锑、汞、铅、镉、镍、六价铬、锡等8项。

## 2 炉渣危险特性检测及分析

### 2.1 样品采集

采样企业冶炼炉渣间歇式产生,间歇产生的固体废物应按所需样份数在一个月内根据月产生次数进行采样。根据所需样份,遵循等时间间隔原则,每次排渣时(2~3 h排渣一次)采集1个份样;采样周期为30 d,将100个份样数均匀分到30 d内采集,每天采集3~4个样份数,在第3、6、9、12、15、18、21、24、27、30天分别采集一个平行样,共采集平行样10个。采样期间(2022-12-12至2023-01-10)进料配比整体较为稳定。

### 2.2 检测项目及方法

根据初筛结果,需要对炉渣的腐蚀性、浸出毒性、毒性物质含量3种危险特性作进一步检测,检测项目及检测方法见表1。其中,计算毒性物质含量前,需要将重金属折算为含重金属的毒性化合物。折算毒性化合物的选择遵循相对分子质量最大(毒性当量最大)的原则,同时结合企业的生产工艺特征,选择合适的元素折算项目。表2列出了各金属元素及其对应的毒性物质折算化合物。

表1 检测项目及检测方法汇总

Table 1 Summary of testing items and methods

特性鉴别	检测项目	检测方法	检测设备,型号
腐蚀性	pH	GB/T 15555.12—1995	pH计,PHSJ-4F
浸出毒性	铜、锌、镉、铅、总铬、铍、钡、镍、银	GB 5085.3—2007 附录 A	电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)
	汞	HJ 702—2014	原子荧光光度计,AFS-8530
	砷、硒	GB 5085.3—2007 附录 E	原子荧光光度计,AFS-8530
	六价铬	GB/T 15555.4—1995	紫外可见分光光度计,UV-7504
	氰化物	GB 5085.3—2007 附录 G	离子色谱仪/DIONEX,INTEGRIONRFIC
	无机氟化物(不包括CaF <sub>2</sub> )	GB 5085.3—2007 附录 F	离子色谱仪,Aquion-1100
毒性物质含量	苯并[a]芘	GB 5085.3—2007 附录 K	气相色谱质谱联用仪,GCMS-QP2020NX
	多氯联苯	GB 5085.3—2007 附录 N	气相色谱仪,NexisGC-2030AF
	砷、锑、汞	HJ 702—2014	原子荧光光度计,AFS-8530
	铅、镉、镍	HJ 781—2016	电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),Avio200
	六价铬	HJ 687—2014	原子吸收光谱仪,PinAAcle900F
	锡	GB 5085.3—2007 附录 B	ICP-MS电感耦合等离子体质谱仪,NexION2000B

表2 重金属折算毒性化合物选择

Table 2 Selection of toxic compounds for heavy metal conversion

指标	具体项目	毒性类别	标准限值/%	换算系数
汞	碘化汞	附录 A 剧毒物质	≥0.1	2.27
镉	硒化镉	附录 A 剧毒物质	≥0.1	1.70
锑	五氧化二锑	附录 B 有毒物质	≥3	1.33
锡	锡	附录 B 有毒物质	≥3	1.00
铅	一氧化铅	附录 B 有毒物质	≥3	1.08
镍	一氧化镍	附录 C 致癌性物质	≥0.1	1.27
砷	三氧化二砷	附录 C 致癌性物质	≥0.1	1.32
六价铬	铬酸镉	附录 C 致癌性物质	≥0.1	4.39

选择重金属折算化合物后,当样品中含有两种及以上毒性物质时,需按式(1)进行累计毒性的计算。样品中含有的8种毒性物质分别属于附录A、附录B、附录C。若某样品计算累计毒性大于1,则该样品判定为危险废物。

$$\sum \left[ \frac{P_{T^+}}{L_{T^+}} + \frac{P_T}{L_T} + \frac{P_{Carc}}{L_{Carc}} + \frac{P_{Muta}}{L_{Muta}} + \frac{P_{Tera}}{L_{Tera}} \right] \geq 1 \quad (1)$$

式中, $P_{T^+}$ 为固体废物中剧毒物质的含量(mg/L); $P_T$ 为固体废物中有毒物质的含量(mg/L); $P_{Carc}$ 为固体废物中致癌性物质的含量(mg/L); $P_{Muta}$ 为固体废物中致突变性物质的含量(mg/L); $P_{Tera}$ 为固体废物中生殖毒性物质的含量(mg/L); $L_{T^+}$ 、 $L_T$ 、 $L_{Carc}$ 、

$L_{Muta}$ 、 $L_{Tera}$ 为分别为各种毒性物质中4.1~4.5中规定的标准值(mg/L)。

### 2.3 检测结果分析

#### 2.3.1 腐蚀性检测结果

100个炉渣样品浸出液pH在7.33~10.03,均未超过GB 5085.1—2007中的 $pH \geq 12.5$ 或者 $pH \leq 2.0$ 的要求。据此判定待鉴别炉渣不具有腐蚀性危险特性。

#### 2.3.2 浸出毒性检测结果

据表3可知,本次鉴别采集的炉渣所有样品所测浸出毒性鉴别指标检测结果均未超过GB 5085.3—2007的标准限值要求,浸出毒性超标份样数为0,据此判定待鉴别炉渣不具有浸出毒性危险特性。

表3 浸出毒性检测结果

Table 3 Leaching toxicity test results

检测项目	标准限值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	样品数	样品检测结果/(mg·L <sup>-1</sup> )		超标样份数	检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )
			最大值	均值		
铜(以总铜计)	100	100	20	3.281 40	0	0.01
锌(以总锌计)	100		23.3	4.570 30	0	0.006
镉(以总镉计)	1		0.053	0.011 85	0	0.003
铅(以总铅计)	5		0.26	0.006 50	0	0.05
铬(六价)	5		0.032	0.006 56	0	0.004
汞(以总汞计)	0.1		0.001 36	0.000 188	0	0.000 02
钡(以总钡计)	100		0.84	0.242 55	0	0.003
镍(以总镍计)	5		2.62	0.386 40	0	0.01
砷(以总砷计)	5		0.198	0.003 996	0	0.000 1
无机氟化物(不包括CaF <sub>2</sub> )	100		3.8	0.810 86	0	0.014 8

#### 2.3.3 毒性物质含量检测结果

首先根据表2将重金属全量折算成对应毒性化合物,再计算各样品毒性物质含量、同类毒性物质累计毒性、不同类毒性物质累计毒性。由表4可知,有19个样品的致癌物质含量和累积毒性超过GB 5085.6—2007限

值,即本次鉴别采集的炉渣样品超标份样数为19个。

本次鉴别毒性物质含量超标样份数为19个,小于HJ 298—2019鉴别技术规范中超标份样数限值的22个。因此可以判断该炉渣不具备毒性物质含量危险特性。

表4 毒性物质含量计算结果汇总

Table 4 Summary of toxic substance content calculation results

类别	毒性物质	样品数	含量最大值/%	标准限值/%	超标数	
					毒性物质含量	同类毒性物质含量之和
剧毒物质	硒化镉	100	0.000 86	0.1	0	0
	碘化汞		0.000 050		0	0
有毒物质	一氧化铅		0.33	0	0	
	五氧化二锑		0.14	3	0	
	锡		0.53	0	0	
致癌性物质	一氧化镍		0.92	19	19	
	三氧化二砷		0.000 21	0.1	0	
	铬酸镉		0	0	0	
累积毒性				9.30	1	19

### 3 结论

1)国内某典型电子危险废物治理企业富氧侧吹熔池炉渣属于固体废物,但未列入《国家危险废物名录》。

2)通过采集100个样份对其展开危险特性鉴别工作,初筛、检测结果及毒性计算结果显示该冶炼炉渣不具备反应性、易燃性、急性毒性、腐蚀性、浸出毒性、毒性物质含量其中任何一种危险特性。

3)富氧侧吹熔池冶炼炉渣属于一般工业固体废物,不需要按照危险废物进行管理,本鉴别工作过程与鉴别结果可以为相关鉴别及固废管理工作提供技术参考。

#### 参考文献

- [1] ISLAM A, AHMED T, AWUAL M R, et al. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118815. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.118815.
- [2] THAKUR P, KUMAR S. Evaluation of e-waste status, management strategies, and legislations[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(7):6957-6966.
- [3] 齐亚兵. 电子废弃物中稀贵金属回收技术的发展现状及研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(增刊1):436-443. QI Y B. Development status and research progress on recovery technologies of rare and precious metals from e-wastes[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(Suppl. 1): 436-443.
- [4] PINHO S, FERREIRA M, ALMEIDA M F. A wet dismantling process for the recycling of computer printed circuit boards[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2018, 132:71-76.
- [5] 郝娟娟,王乙舒,吴玉峰,等. 废线路板非金属材料回收利用技术现状与展望[J]. *材料导报*, 2021, 35(7): 7001-7012.
- HAO J J, WANG Y S, WU Y F, et al. Current situation and prospect of recovery and utilization of non metal materials of waste printed circuit board [J]. *Materials Reports*, 2021, 35(7):7001-7012.
- [6] 甘学龙. 富氧侧吹炉熔池熔炼含铅二次物料的生产实践[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(5):20-23. GAN X L. Plant practice of smelting of lead-bearing secondary materials in oxygen enrichment side blowing furnace[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(5):20-23.
- [7] 刘军,刘燕庭. 富氧侧吹直接炼铅工艺研究与应用[J]. *中国有色冶金*, 2013, 42(1):34-36. LIU J, LIU Y T. Research and application of oxygen-enriched side-blowing direct lead smelting technology[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2013, 42(1):34-36.
- [8] 葛晓鸣,王举良. 铜富氧侧吹熔池熔炼的生产实践[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2011(8):13-16. GE X M, WANG J L. Plant practice of copper oxygen enrichment side-blowing bath smelting process [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2011(8): 13-16.
- [9] 吴高强,施晓亮,顾红波,等. 燃煤热电厂掺烧城镇污泥的飞灰属性鉴别研究[J]. *环境工程*, 2015, 33(2): 113-116. WU G Q, SHI X L, GU H B, et al. Research on the identification of fly ash properties of mixed municipal sludge in coal-fired thermal power plant [J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(2):113-116.
- [10] MOURA-ALVES P, FAE K, HOUTHUYS E, et al. AHR sensing of bacterial pigments regulates antibacterial defence[J]. *Nature*, 2014, 512(7515):332-387.
- [11] KENNEDY G D, NUKAYA M, MORAN S M, et al. Liver tumor promotion by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin is dependent on the aryl hydrocarbon receptor and TNF/IL-1 receptors [J]. *Toxicological Sciences*, 2014, 140(1):135-143.