

含列入《关于持久性有机污染物的斯
德哥尔摩公约》的多溴二苯醚
(PBDEs) 的物品回收和处理的最佳
可行技术和最佳环境实践导则

初稿

2012年7月



unitar

United Nations Institute for Training and Research



Stockholm Convention



UNEP

免责声明

本出版物代表作者个人观点，且不一定反映斯德哥尔摩公约秘书处（SSC）、联合国环境计划署（UNEP）、联合国工业开发组织（UNIDO）、联合国训练研究所（UNITAR）、联合国（UN）及其他捐助组织的意见。SSC、UNEP、UNITAR 或 UN 不对内容的准确性或完整性承担责任，也不承担任何因使用或依据本出版物内容而直接或间接产生的任何损失或损害的责任。

目录

图索引	7
表索引	8
缩略词表	9
1 概述	12
1.1 目的	12
1.2 导则文件的结构	13
1.3 与《巴塞尔公约》的关系	14
1.4 与其他环境问题的关系	15
2 持久性有机污染物-多溴二苯醚的背景信息	17
2.1 列入公约中的持久性有机污染物-多溴二苯醚	17
2.2 商用多溴二苯醚混合物的生产	18
2.3 持久性有机污染物-多溴二苯醚的应用历史	19
2.3.1 商用五溴二苯醚的利用历史	19
2.3.2 商用八溴二苯醚的使用历史	20
2.4 持久性有机污染物-多溴二苯醚的相关风险	20
2.5 物质流/回收流及生命终期的持久性有机污染物-多溴二苯醚	21
2.5.1 商用五溴二苯醚的循环利用、回收和废物流	22
2.5.2 商用八溴二苯醚的循环利用、回收和废物流	25
2.6 含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的分离	26
3 回收和处置含持久性有机污染物-多溴二苯醚物品的一般原则和跨领域注意事项	27
3.1 通用最佳可行技术/最佳环境实践的注意事项	27
3.2 废物管理	27
3.2.1 生产者责任	29
3.3 含有持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的生命周期管理	29
3.3.1 交通工具中聚合物碎料的生命周期注意事项	30
3.3.2 回收 WEEE 和 WEEE 塑料的生命周期注意事项	30
3.3.3 聚氨酯泡沫管理的生命周期注意事项	31
3.3.4 溴回收的生命周期注意事项	31

3.4	持久性有机污染物-多溴二苯醚的替代品	33
3.5	检测聚合物中持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴	35
4	专项最佳可行技术/最佳环境实践：废弃电子电气设备中的含持久性有机污染物-多 溴二苯醚/溴化阻燃剂的塑料	36
4.1	电子电气设备的循环利用	36
4.2	含持久性有机污染物-多溴二苯醚的塑料的物质回收注意事项	36
4.2.1	含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料部件和物品的标识	38
4.2.2	减少暴露的塑料加工技术	38
4.2.3	含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料的类型和组成	39
4.3	含持久性有机污染物-多溴二苯醚聚合物的分离技术	41
4.3.1	手工拆解方案	43
4.3.2	分离可能含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料（大块和经粉碎）的单一筛 选技术	44
4.3.3	生产畅销产品的组合技术	47
4.3.4	聚合物流分离技术的比较	49
4.3.5	分离废弃电子电气设备和含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料的全规模工 厂	50
4.4	塑料的能量回收和生命终期管理	51
5	专项最佳可行技术/最佳环境实践：交通运输业中的含持久性有机污染物-多溴二苯 醚/溴化阻燃剂材料	52
5.1	含持久性有机污染物-多溴二苯醚的车辆的循环利用	53
5.2	报废车辆的处理和回收	54
5.2.1	车辆的拆解和防止污染	54
5.2.2	破碎作业工厂	55
5.2.3	通过改进去污染和后破碎技术实现材料回收	57
5.3	ASR 和其他 ELV 残渣的能量回收和处置	59
5.3.1	能量回收	59
5.3.2	汽车破碎残余物的处置	60
5.4	发展中国家的注意事项	60

6	专项最佳可行技术/最佳环境实践：含有持久性有机污染物-多溴二苯醚的聚氨酯泡沫	61
6.1	被持久性有机污染物-多溴二苯醚污染的家具和床垫的重复利用	62
6.2	聚氨酯泡沫的循环利用/回收	62
6.2.1	垫层复弹：逐步淘汰商用五溴二苯醚回收聚氨酯泡沫	63
6.2.2	床垫的材料回收	63
6.2.3	二次研磨	64
6.2.4	化学物质回收（醣酵解）	64
6.3	由再生聚氨酯泡沫材料生产的物品的标识	64
6.4	被持久性有机污染物-多溴二苯醚污染的其他材料	65
7	含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的能量回收与物质回收	66
7.1	总论：含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的热处理	66
7.1.1	含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的热值和卤素含量	66
7.1.2	监测多溴二苯并二噁英/多溴二苯并呋喃与其它多卤代二苯并二噁英/多卤代二苯并呋喃的释放情况	66
7.1.3	溴/溴化氢导致腐蚀的注意事项	67
7.1.4	烟道气净化过程中去除溴化氢与溴的注意事项	67
7.2	焚烧炉处理含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料过程中的能量回收	68
7.2.1	混合焚烧废弃电气电子设备中的塑料	69
7.2.2	汽车破碎残余物在市政固体废物焚烧炉中的混合焚烧	69
7.2.3	金属回收	70
7.2.4	发展中国家的注意事项	70
7.3	水泥窑	70
7.3.1	发展中国家的注意事项	73
7.4	熔融系统	74
7.5	含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的热解和气	74
7.5.1	发展中国家注意事项	75
7.6	金属工业	75
7.6.1	铜熔炼炉及综合熔炉-精炼厂	76
7.6.2	电弧炉中的物质回收和能源回收	79

7.6.3 通用钢铁行业中含持久性有机污染物-多溴二苯醚高分子材料的原料回收	80
7.6.4 再生铝工业中含持久性有机污染物-多溴二苯醚的材料	81
7.6.5 锑熔炉回收废弃电子电气设备塑料.....	82
7.6.6 发展中国家/转型期国家的注意事项	82
8 含持久性有机污染物-多溴二苯醚的填埋处置	83
8.1 含持久性有机污染物-多溴二苯醚填埋处置的 POP-PBDEs 材料填埋的弊端.....	83
8.2 含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的卫生填埋处置.....	83
8.3 卫生填埋长期维护的注意事项.....	84
参考文献.....	85
附件.....	102
附件一：最佳可行技术/最佳环境实践概述.....	102
附件二：塑料加工技术通用最佳可行技术/最佳环境实践	111
附件三：含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的填埋处置.....	113
附件四：含持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴化阻燃剂材料中的溴回收	129
附件五：物品中持久性有机污染物-多溴二苯醚的测定	134

图索引

图 1-1: 导则文件结构和物质流——商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的相关生产和应用, 含此类物质的物品的再利用、回收和处置.....	13
图 2-1: 多溴二苯醚(PBDEs)的结构.....	18
图 2-2: 商用五溴二苯醚生命周期示意图.....	24
图 2-3: 商用八溴二苯醚生命周期和潜在排放示意图.....	26
图 3-1: 分层次废物管理原则.....	28
图 3-2: 阻燃材料的决策树.....	35
图 4-1: 电子废物经破碎和金属回收后聚合物的主要组成部分分布图.....	39
图 4-2: 小型 WEE 聚合物样本中聚合物类型 (% w/w).....	40
图 4-3: 废弃电子电气设备中的聚合物逐级分离示意图及转化成可回收有价值塑料的加工工艺.....	42
图 5-1: 报废汽车的处理流程示意图.....	53
图 5-2: 破碎作业过程概述.....	56
图 5-3: 汽车破碎残余废物的组成.....	57
图 A-0-1: 溴回收过程及终止溴循环的可能选择 (Tange and Drohmann 2002).....	130

表索引

表 2-1: 商用多溴二苯醚中典型多溴二苯醚同系物	18
表 2-2: 1970-2005 年间的多溴二苯醚商用混合物的生产总量估算.....	19
表 3-1: 回收和再循环技术的排放和影响比较	32
表 3-2: 商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的主要应用领域及其阻燃替代品	34
表 4-1: 分离技术的组合、投入材料、产品、发展状况和相关经济性评价	49
表 4-2: 全规模的 WEEE/WEEE 塑料处理工厂及其分离含 POP-PBDEs 塑料的潜力.....	50
表 5-1: ELVs 的可回收部件.....	55
表 5-2: 后破碎技术概述	58
表 7-1: 卤素的氧化还原电位及含钾和钠卤化物的沸点/熔点.....	68
表 7-2: 欧洲熔炼厂处理容量	78
表 A-0-1: 填埋场类型以及含 POP-PBDEs 废物处置的相应限制。该表给出了基于欧洲现有分类的举例 (European Commission 1999), 因国家而异。	116

缩略词表

ABS	丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯聚合物
ASR	汽车粉碎残渣
BAT	最佳可行技术
BDP	双酚 A-双（二苯基磷酸酯）齐聚物
BEP	最佳环境实践
BFR	溴化阻燃剂
BSEF	溴科学与环境论坛
c-DecaBDE	商用十溴二苯醚
c-OctaBDE	商用八溴二苯醚
c-PentaBDE	商用五溴二苯醚
CFC	氟氯烃
CKD	水泥窑粉尘
COP	缔约方大会
CR T	阴极射线管
DOPO	二氢氧杂磷杂菲
EAF	电弧炉
EEE	电子电气设备
ELV	报废车辆
EMS	环境管理体系
ESM	环境无害化管理

FPF	软质聚氨酯泡沫
FR	阻燃剂
GHG	温室气体
HBB	六溴联苯
HBCD	六溴环十二烷
HFC	氢氟烃化合物
HIPS	高抗冲聚苯乙烯
MSW	市政固体废物
NIR	近红外
ODS	消耗臭氧层物质
PBB	多溴联苯
PBDE	多溴二苯醚
PBDD/PBDF	多溴二苯并二恶英/多溴二苯并呋喃
PBT	聚对苯二甲酸丁二醇酯
PC	聚碳酸酯
PCB	多氯联苯
PCDD/PCDF	多氯二苯并二恶英/多氯二苯并呋喃
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
PFR	磷系阻燃剂
POPs	持久性有机污染物
POPRC	持久性有机污染物审查委员会
PP	聚丙烯
PPE	聚苯醚

PPO	聚亚苯基氧化物
PS	聚苯乙烯
PUR	聚氨酯
PVC	聚氯乙烯
PWB	印刷线路板
PXDD/PXDF	多卤代二苯并二恶英/多卤代二苯并呋喃
RDP	间苯二酚 - 双（二苯基磷酸酯）
RoHS	关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令
S/F	浮沉法
SVOC	半挥发性有机化合物
VOC	挥发性有机化合物
WEEE	废弃电子电气设备
XRF	X 射线荧光
XRT	X 射线透射

1 概述

1.1 目的

2009年5月，缔约方大会（COP）修订了《关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约》，将多种多溴二苯醚（PBDEs）列入公约附件A：

- 六溴二苯醚和七溴二苯醚¹
- 四溴二苯醚和五溴二苯醚²

基于本文件目的，上述物质统称为持久性有机污染物-多溴二苯醚（POP-PBDEs）。商用五溴二苯醚（c-PentaBDE）中含有六溴二苯醚和七溴二苯醚，商用八溴二苯醚（c-OctaBDE）中含有四溴二苯醚和五溴二苯醚。

按照公约缔约方大会对消除废物流中 POP-PBDEs 的建议，本文件的主要目的是对含 POP-PBDEs 的产品和物品以环境无害化的方式进行回收和最终处置提供最佳可行技术（BAT）和最佳环境实践（BEP）方面的指导。最佳可行技术是指在活动和方法措施发展进程最为有效和先进的、并且最具有实际可行性的技术，这表明了具体技术的实际适用性。最佳环境实践是指最合理的环境控制方法与战略的应用。同时，此文件还旨在帮助缔约方审查和更新国家实施计划（NIPs）涉及相关物质流中的 POP-PBDEs（见图 1-1）的履约义务。该文件为制定以 POP-PBDEs 清单调查结果为基础的含 POP-PBDEs 物品和产品的环境无害化管理（ESM）行动计划提供指导。该文件特别适用于斯德哥尔摩公约国家联络点、执行国家实施计划审查和更新项目的项目协调单位，以及负责开展 POP-PBDEs 清单调查和起草 POP-PBDEs 管理行动计划的工作组。

此外，该文件还涉及含 POP-PBDEs 产品和物品的回收利用及其消除。

¹清单包括四溴二苯醚和五溴二苯醚，即 2,2',4,4'-四溴二苯醚（BDE-47，CAS 编号：40088-47-9）和 2,2',4,4',5-五溴二苯醚（BDE-99，CAS 编号：32534-81-9）以及商用五溴二苯醚含有的其他类别的四溴二苯醚和五溴二苯醚。

²清单包括六溴二苯醚和七溴二苯醚，即 2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚（BDE-153，CAS 编号：68631-49-2）、2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚（BDE-154，CAS 编号：207122-15-4）、2,2',3,3',4,5',6-七溴二苯醚（BDE-175，CAS 编号：446255-22-7）、2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚（BDE-183，CAS 编号：207122-16-5）以及商用大溴二苯醚含有的其他类别的六溴二苯醚和七溴二苯醚。

1.2 导则文件的结构

第 1 章概述了该文件的结构和结构（见图 1-1），同时对与《控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》（BC）的关系予以说明。

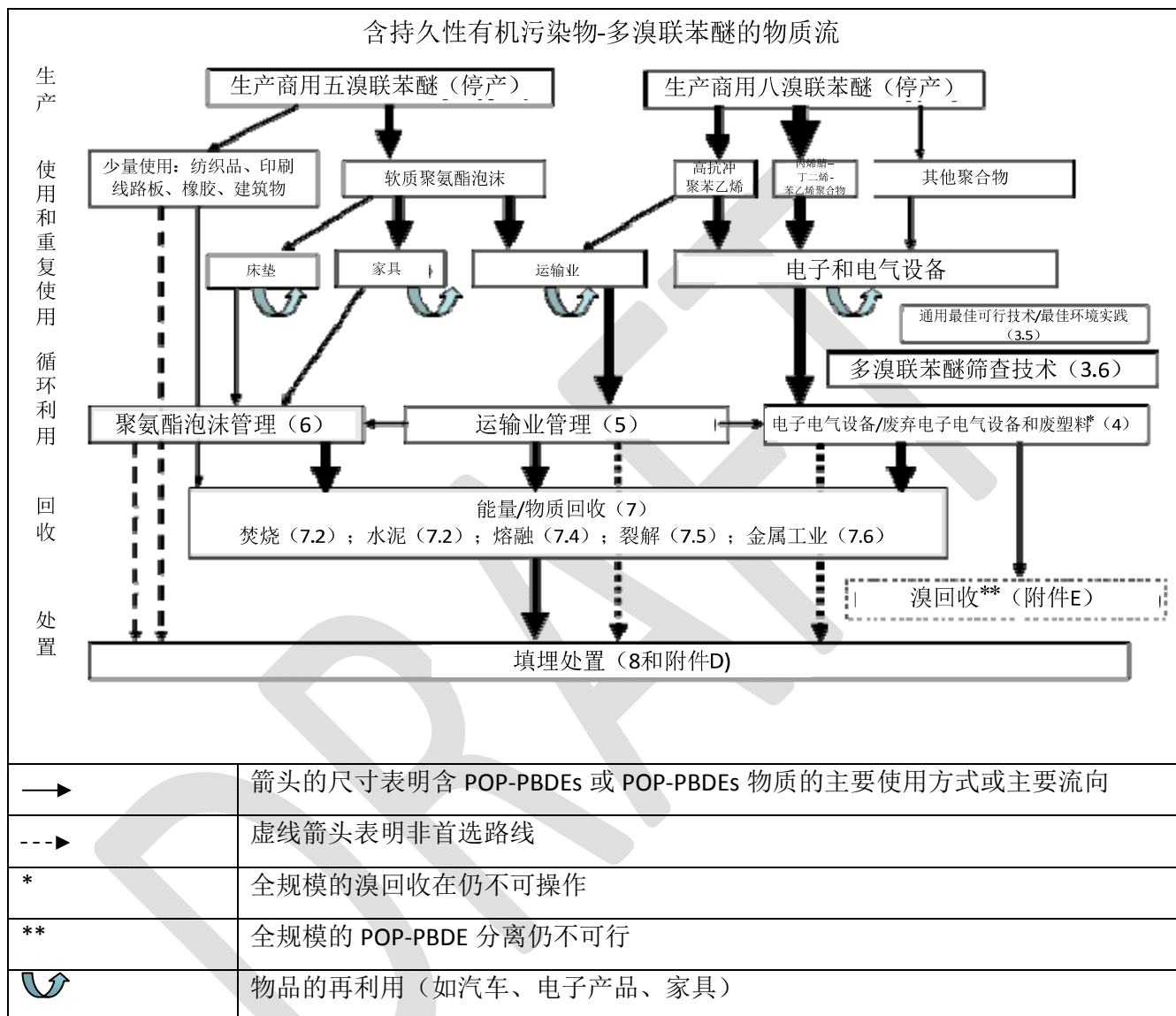


图 1-1：导则文件结构和物质流——商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的相关生产和应用，含此类物质的物品的再利用、回收和处置

第 2 章提供了 POP-PBDEs 的背景信息（2.1）、商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的估算生产总量（2.2）、商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的曾经主要用途（2.3）、POP-PBDEs 相关风险，和物质/回收流及废弃产品中的 POP-PBDEs 信息。

第 3 章（附件 1 和附件 2 进行了增补）包含以下内容：基于层次式废物管理方法对含 POP-PBDEs 物品回收和处置的通用原则和跨领域考虑（3.2）；生命周期管理（3.3）；POP-PBDEs 的替代品（3.4）；聚合物中溴/POP-PBDEs 的监测（3.5）。

第 4 章阐述了电子电气设备（EEE）再利用的 BAT/BEP 技术（4.1），废弃电气电子设备（WEEE）中塑料的物质回收（4.2），含 POP-PBDEs 塑料的分离技术（4.3），以及含 POP-PBDEs 塑料的生命周期管理（4.4）。

第 5 章回顾了以再利用为目的的运输业（汽车、公交车、卡车、火车、轮船和飞机）含 POP-PBDEs 物品管理的 BAT/BEP 选项（5.1），处理和回收报废交通工具（ELV）（5.2），以及汽车破碎残余物（ASR）和其他 ELV 残渣的能量回收和处置（5.3）。

第 6 章介绍了包括家具和床垫的再利用在内的管理和加工含 POP-PBDEs 聚氨酯泡沫的 BAT/BEP（6.1），聚氨酯泡沫（PUR）（6.2），回收 PUR 泡沫时产生物品的标签（6.3），和其他材料可能受到持久性有机污染物多溴二苯醚污染的物质（6.4）。

第 7 章提供了含 POP-PBDEs 材料的热处理方案（7.1），包括废物焚烧（7.2）、水泥窑（7.3），熔融系统（7.4）和热解技术（7.5）。针对从事加工含 POP-PBDEs 材料的不同类别的再生金属产业，本章还列出了相应的 BAT/BEP 注意事项（7.6）。

考虑到不是所有国家均有能力采用可行处置技术，第 8 章（以及附件 3）对最不受青睐的含 POP-PBDEs 废弃的填埋处置方案的关注点予以说明。

1.3 与《巴塞尔公约》的关系

《控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》（以下简称巴塞尔公约）于 1989 年通过，并于 1992 年生效。巴塞尔公约与废物管理的 BAT 和 BET 应用直接相关，包括由各种 POPs 构成、含有此种污染物或受其污染的废物。由于 WEEE 聚合物是含 POP-PBDEs 的主要潜在物质流，斯德哥尔摩公约和巴塞尔公约的协同增效至关重要。巴塞尔公约强调缔约方的义务，尤其是减少危险废物的产生，确保提供充分的可用处置设施，以及废物的环境无害化管理。

2006 年 12 月召开的巴塞尔公约缔约方大会(COP)第八次会议，通过了由各种 POPs 构成、含有此种污染物或受其污染的废物的环境无害化管理的通用技术准则的更新文件。该技术准则为斯德哥尔摩公约第 6 条第 2 款明确列出的三种突出问题提供了解决对策。2011 年 10 月

召开的巴塞尔公约缔约方大会第十次会议，通过了一项有关 2009 年列入斯德哥尔摩公约的 POPs 的工作计划³，旨在更新更新通用技术准则并编制专项技术准则。

1.4 与其他环境问题的关系

斯德哥尔摩公约第 3 条第 6 款要求享有某一特定豁免或某一可接受用途的任何缔约方应采取适当措施，确保此种豁免或用途下的任何生产或使用都以防止或尽最大限度减少人类接触和向环境中排放的方式进行。该导则文件的制定旨在指导各缔约方充分应对全氟辛基磺酸（PFOS）及其相关物质的风险。

含 POP-PBDEs 物质流也可能含有其他重要污染物：

- 电子电气设备（EEE）含有大量污染物，瑞典环境保护局（EPA）对此予以详细说明（Naturvardsverket, 2011）。部分 EEE，尤其是空调，含有消耗臭氧层物质（ODS）（如氯氟烃，CFCs）或温室气体（GHGs）（如氢氟烃，HFCs）。
- 报废交通工具(ELV)，除含有一些 POPs 外，还含有其他类型的污染物，包括重金属、ODS 及 GHGs。
- 聚氨酯泡沫(PUR foam)可能含有受重点关注的发泡剂，其中含有 ODS（如 CFCs）或潜在温室气体（如二氯甲烷）。

回收和处理上述物质流的过程中，有毒化学物质可能被取代并释放，导致人体暴露和环境污染（Wong et al., 2007; UNEP, 2010b）。在废弃电子电气设备（WEEE）的回收和沉积过程中，最受关注的化学物质是铅、汞、多溴二苯醚（PBDEs），列入附件 C 的化学物质（尤其是多氯二苯并二恶英/多氯二苯并呋喃（PCDD/PCDF）），以及相关溴化二恶英和呋喃。在不受管制的 WEEE 回收地区，收集到的环境和人体样品中，上述化学物质的含量处于极端高水平（部分情况下为历史最高值）（UNEP 2010A, 2010B; Naturvardsverket, 2011）。同时，消耗臭氧层物质（ODS）和温室气体(GHG)的释放也受到高度关注；而不采用 BAT/BEP 方案实现 WEEE、ELV 等废物的最终处置，往往会释放此类物质。

因此，需要采用整体方法实现含 POP-PBDEs 物质流的回收利用和处置，应顾及上述所有污染物、相关释放/排放水平，以及相关风险。ODS、GHG、重金属（包括铅和汞）、新增 POPs 和无意产生 POPs，借由减少多种污染物的不同风险，为实施公约（斯德哥尔摩、鹿特

³第 BC-10/9 号决议

丹和巴塞尔公约，蒙特利尔议定书，以及联合国气候变化公约）的相关活动的协同增效提供了机会。生命周期评估方法（一种决策工具，3.3 节予以描述）保证考虑到了上述所有物质的环境影响；并通过调整相互独立的含 POP-PBDEs 物质流的适当回收和处置方案，充分评估了知识为基础的决策。对于上述物质流，鼓励各缔约方采取适当的预防措施，以确保应用导则文件提供的 BAT/BEP 时，上述所有污染物的排放被控制在最低水平。

DRAFT

2 持久性有机污染物-多溴二苯醚的背景信息

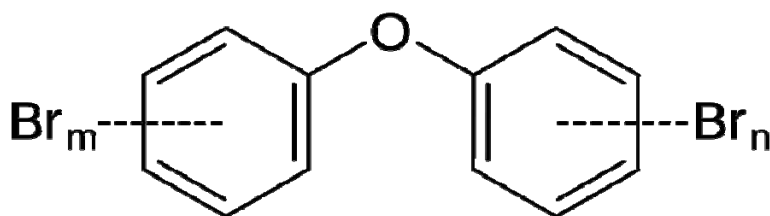
2.1 列入公约中的持久性有机污染物-多溴二苯醚

多溴二苯醚 (PBDEs; 图 2-1) 是一组含溴芳香族工业化合物, 自 20 世纪 70 年代以来作为添加型阻燃剂广泛使用且主要用于消费品领域。PBDEs 产生自三种不同程度的溴化处理工艺并进入市场, 即: 商用五溴二苯醚 (c-PentaBDE)、商用八溴二苯醚 (c-OctaBDE) 和商用十溴二苯醚 (c-DecaBDE) (Alaee et al., 2003; Prevedouros, 2004a; SFT, 2009)。表 2-1 列出了商用 PBDEs 的典型同系物分布。虽然 c-DecaBDE⁴ 还未被发现含有 POP-PBDEs, 但其生命周期内的脱溴过程能形成 POP-PBDEs, 因此成为 POP-PBDEs 重要“仓库” (UNEP, 2010c; Ross et al., 2009)。

商用五溴二苯醚 (c-PentaBDE) 即同系物“四溴二苯醚和五溴二苯醚”, 以及商用八溴二苯醚即“六溴二苯醚和七溴二苯醚”被列入斯德哥尔摩公约。

列入公约附件 A 的四溴二苯醚 (TetraBDE)、五溴二苯醚 (pentaBDE)、六溴二苯醚 (hexaBDE) 和七溴二苯醚 (heptaBDE), 缔约方已淘汰其生产和使用, 以便遵守公约的豁免要求。上述列入公约的物质被统称为持久性有机污染物-多溴二苯醚 (POP-PBDEs)。混合物中的八溴二苯醚 (octaBDE)、九溴二苯醚 (nonaBDE) 十溴二苯醚 (decaBDE), 由于不满足持久性有机污染物 (POPs) 的所有标准, 目前并未被认作 POPs; 然而, 此类高度溴化的多溴二苯醚, 通过脱溴过程能降解为 POP-PBDEs (UNEP, 2010b, 2010c)。

POP-PBDEs 在环境中具有高度持久性、生物蓄积性、远距离环境迁移的巨大潜力, 存在于全球所有地区的人类和生物群。目前已证明 POP-PBDEs 对人类和野生生物存在有害影响 (Shaw et al., 2010)。



⁴十溴二苯醚在热过程、环境过程和生物体内降解为包括 POP-PBDEs 在内的低溴代多溴二苯醚 (UNEP, 2010c)。其他的主要降解产物是多溴二苯并呋喃, 以及根据实际环境条件产生的多溴二苯并二恶英 (Weber and Kuch, 2003; Ebert and Bahadir, 2003; UNEP, 2010b)。

图 2-1: 多溴二苯醚(PBDEs)的结构

表 2-1: 商用多溴二苯醚中典型多溴二苯醚同系物

商用产品	同系物 (按重量计, %)						
	四溴二苯醚	五溴二苯醚	六溴二苯醚	七溴二苯醚	八溴二苯醚	九溴二苯醚	十溴二苯醚
商用五溴二苯醚	24-38	50-60	4-8				
商用八溴二苯醚			10-12	44	31-35	10-11	<1
商用十溴二苯醚						<3	97-98

(Sellstrom et al., 2005; La Guardia et al., 2006)

2.2 商用多溴二苯醚混合物的生产

以色列、日本、美国和欧盟 (EU) 曾生产商用五溴二苯醚 (C-PentaBDE)，而中国有可能曾经生产 C-PentaBDE (UNEP, 2006, 2010b)。欧盟于 1997 年停止生产 C-PentaBDE。据推测，自 20 世纪 90 年代末，美国是 POP-PBDEs 的主要生产国，并于 2004 年停止生产⁵。

荷兰、法国、美国、日本、英国和以色列，也曾经生产商用八溴二苯醚 (C-OctaBDE)。欧盟、美国和环太平洋地区在 2004 年停止生产 C-OctaBDE，但没有任何资料表明发展中国家仍继续生产 C-OctaBDE (BSEF, 2007)。

汇总斯德哥尔摩公约持久性有机污染物审查委员会整理的 PBDEs 生产数据，据此估计 1970-2005 年全球范围内的多溴二苯醚生产总量在 130-150 万吨 (UNEP, 2010a)，商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的使用总量分别在 10 万吨左右。截止 2005 年，未列为持久性有机污染物的商用十溴二苯醚⁶，其生产总量估计超过 110 万吨 (见表 2-2)。虽然列为持久性有机污染物的商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚在 2004 年停止，但十溴二苯醚的生产仍在持续。

⁵中国生产及停止生产商用五溴二苯醚的时间存在不确定性 (UNEP, 2010a, 2010b)。

⁶随着时间的推移，商用十溴二苯醚逐渐降解为包括 POP-PBDAEs 在内的低溴代多二联苯醚 (UNEP, 2010b, 2010c)。

表 2-2: 1970-2005 年间的多溴二苯醚商用混合物的生产总量估算

商用混合物	吨
商用五溴二苯醚 (c-PentaBDE)	91,000-105,000
商用八溴二苯醚 (c-OctaBDE)	102,700-118,500
商用十溴二苯醚 (c-DecaBDE)	1,100,000-,250,000

(UNEP, 2010a: derived from Schenker et al., 2008 and Li, 2010)

2.3 持久性有机污染物-多溴二苯醚的应用历史

曾经利用 POP-PBDEs 的主要的制造行业包括:

- 有机溴行业
- 电子电气行业
- 运输行业
- 家具行业
- 纺织和地毯行业
- 建筑行业
- 回收行业

2.3.1 商用五溴二苯醚的利用历史

人们普遍认为, 约 90-95% 的商用五溴二苯醚 (c-PentaBDE) 用于处理聚氨酯 (PUR) 泡沫, 而该材料主要用在生产交通工具和室内装饰。c-PentaBDE 的次要用途包括用于生产纺织品、印刷电路板、绝缘泡沫、电缆线片、传输带、油漆和钻孔油 (UNEP, 2007), 约占 c-PentaBDE 生产总量的 5% 甚至更少 (SFT, 2009; UNEP, 2010b)。Alcock 等人 (2003 年) 估算美国利用约 85,000 吨 c-PentaBDE, 欧洲利用剩余的 15,000 吨。亚洲也可能生产和使用 c-PentaBDE, 但缺管可靠数据予以证明。

商用五溴二苯醚的使用大致分布如下: 36% 用于运输业, 60% 用于家具业, 其余 4% 用于生产其他物品。上述分布被认为是合理的, 同时也与不同废物流的分析数据基本一致 (UNEP, 2010b)。

据报道, 特别是对于建立 c-PentaBDE 使用可燃性标准的国家来说 (如美国、英国), 在用于生产椅垫、靠垫、床垫和地毯衬料的 PUR 泡沫中, c-PentaBDE 的平均含量约在 3-5% 间 (ENVIRON, 2003; UNEP, 2010a)。用于运输业的 PUR 泡沫 (如座椅或臂枕/头枕), 其 c-

PentaBDE 含量较低，约为 0.5-1 wt%（按重量计，下同）（Luedeka, 2011）⁷。由于约 10 万吨 c-PentaBDE 用于 PUR 泡沫且其含量为 4%，保守估计，经 c-PentaBDE 处理的 PUR 泡沫的历史生产总量约有 250 万吨；考虑到运输业 c-PentaBDE 的主要利用途径且 c-PentaBDE 的添加量通常较低，因此是这个数字可能比实际更高（美国运输业的 PUR 泡沫）。此外，把受 POP-PBDEs 污染的 PUR 泡沫混入未受污染 PUR 泡沫，导致受污染 PUR 泡沫材料总量增加。相关详细信息，请参阅第 2 章的“多溴二苯醚清单导则”。

2.3.2 商用八溴二苯醚的使用历史

商用八溴二苯醚（c-OctaBDE）曾经主要用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物（ABS），其中欧盟（EU）供应了约 95% 的 c-OctaBDE。处理后的 ABS 主要用于电子电气设备（EEE）的外壳/包装，尤其是阴极射线管（CRT）外壳以及复印机、商用打印机等办公设备⁸。c-OctaBDE 的其他次要用途包括高抗冲聚苯乙烯（HIPS）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）和聚酰胺聚合物。虽然上述聚合物主要用于电子产品，但也部分地用于运输业。

文献提供的 c-OctaBDE 其他次要用途包括尼龙、低密度聚乙烯、聚碳酸酯、醛树脂、不饱和聚酯，胶粘剂和涂料（UNEP 2010a, b）。

在主要用途中，c-OctaBDE 的典型浓度在 12-18 wt %，约 100,000 吨的 c-OctaBDE 的使用浓度约为 15 wt%。经初步处理的聚合物估计约有 80 万吨；考虑到塑料新产品中 c-OctaBDE 的回收（二次污染），受污染塑料的总量可能远高于该值。有关详细信息，请参阅第 2 章中的“多溴二苯醚清单导则”。

2.4 持久性有机污染物-多溴二苯醚的相关风险

持久性有机污染物审查委员会（POPRC）评估了单一持久性有机污染物（POPs）的相关风险。商用五溴二苯醚风险预测（UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1）和商用八溴二苯醚风险预测（UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.4），以及商用五溴二苯醚风险管理评估文件（UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.1）和商用八溴二苯醚风险管理评估文件（UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.1），可从斯德哥尔摩公约网站（www.pops.int）查看和下载。

⁷符合 MVSS 302 的汽车座椅和内饰泡沫所需的阻燃剂含量不同，具体取决于是否对泡沫原材料或复合材料的座椅、车顶内层或地板覆盖物进行测试。一大型全球座椅供应商提供的报告显示，模压泡沫制品需要 0.5-1.0% 的阻燃添加剂，如座椅、扶手和枕靠。模压地毯衬垫的阻燃剂含量为 2-5%，具体取决于车顶内层类别和泡沫基板级别，部分的阻燃剂含量可高达 15%（Luedeka, 2011）。

⁸在诸如欧洲和日本等部分地区，CRT 显示器外壳和复印机通常分别进行处理。

在部分地区，流行病学研究表明，POP-PBDEs 的现有暴露水平已处于严重影响健康的水平。（Herbstman et al., 2010）。《持久性有机污染物审查委员会对回收五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的影响的技术评审》（UNEP 2010a, b）总结认为，由于从事回收活动，以下人群可能处于 POP-PBDEs 的高度暴露风险环境中：

- 从事技术含量低的 WEEE 操作的工人。
- 生活在发展中国家/转型国家的技术含量低 WEEE 操作的密集区的人们（Wong et al., 2007）。
- 参与制造/回收/安装泡沫材料的工人（Stapleton et al., 2008）。
- 对于幼儿和哺乳期婴儿——尤其在人体负荷已居于高值的国家或聚居地，再生产品的使用成为其现有高水平暴露的补充。
- 在加工 WEEE 的冶炼厂和其他行业工作的工人（可能暴露在源自印刷电路板（PWB）或 WEEE 塑料及经相关 PBDD/PBDF 释放的 PBDE 环境中）
- 暴露在 POP-PBDEs 环境中的孕龄女性和孕妇，影响胎儿的神经系统发育（Herbstman et al., 2010）

该评审报告还指出，在多溴二苯醚（PBDE）全生命周期中形成的 PBDD/PBDF（Shaw et al., 2010）造成的相关风险，需要纳入 POP-PBDEs 相关的风险评估中（UNEP, 2010a, b）。

2.5 物质流/回收流及生命终期的持久性有机污染物-多溴二苯醚

虽然 POP-PBDEs 被认为不再生产，但其消除面临的主要挑战是确定现有库存和含 POP-PBDEs 物品，以及处置在达到使用寿命终期的含 POP-PBDEs 材料。

大量的含 POP-PBDEs 材料仍存在于全球回收流中，并仍继续在消费品中使用。UNEP, 2010a, b; Shaw et al., 2010。现存含 POP-PBDEs 材料和废物的循环利用和回收，是公约缔约方大会第四次会议（COP4）决定豁免的起因，允许含 POP-PBDEs 材料和废物某种情况下进行回收和再利用。《回收商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的影响的技术评审》（UNEP 2010a, b）强调，当针对部分地区的流行病学研究表明 POP-PBDEs 现有暴露水平已严重影响健康时，提高 POP-PBDEs 风险暴露水平无疑是不明智的。因此，回收含 POP-PBDEs 材料并进行利用时，应当对不能有效控制的进一步暴露采取控制措施（UNEP, 2010 a, b）。当生命周期结束时，含 POP-PBDEs 物品应被当作附加 POP-PBDEs 释放潜在源的废物（Hale et al., 2006）。因此，任何剩

余库存都应予以消除，或进行环境无害化管理。在该方面，技术评审报告还考虑到向公约缔约方大会第五次会议（COP5）建议，若有可能，应淘汰含 POP-PBDEs 物品的回收活动。

该导则文件的各章节和附件提供了应对上述挑战的适用技术的细节。

2.5.1 商用五溴二苯醚的循环利用、回收和废物流

商用五溴二苯醚（c-PentaBDE）的主要用途是用于运输业（如汽车、公交车、火车等）和家具业（如沙发、座椅、靠垫等）的聚氨酯（PUR）泡沫，用于床垫和其他途径有限。因此，上述主要物品流的循环利用和回收，需要按照该 BAT/BEP 导则文件处理（见第 5 和第 6 章）。

c-PentaBDE 在上文提及的次要用途（如建筑保温、橡胶处理、纺织品、印刷线路/接线板中的环氧树脂、聚氯乙烯（PVC）等）的应用，其评估可能仅限于相关使用国家。

含 c-PentaBDE 材料的主要用途和回收流如图 2-2 所示。

交通

在工业国家，汽车的预期寿命期限是 10-12 年，但公共汽车和火车的平均使用寿命更长一点。以循环利用的名义，工业国家向发展中国家和经济转型国家出口了相当份额的汽车和其他交通工具；交通通用使用很长一段时间后才进行最终拆解（剩余零配件仍可进行循环利用）。现在，发展中国家可能仍在大量使用 1970-2004 年间生产的大量的含 c-PentaBDE 交通工具（汽车、公交车和火车），当此类交通工具达到生命终期时，需要确定能否进行循环利用和回收。

因此，需要针对运输业制定专项 BAT/BEP 的注意事项，以实现含 c-PentaBDE 材料的进一步管理和控制。第 5 章阐述了此类交通工具的 BAT/BEP 处理方案。小范围 PUR 泡沫和塑料的回收列在第 4 和第 7 章。

家具和床垫

c-PentaBDE（和其他阻燃剂）用于家具或床垫，取决于所在国家的易燃性标准（Shaw et al., 2010）。特别是美国和英国建立了家具易燃性标准，北美和英国的家具是阻燃的。因此，上述地/国家的旧家具和床垫（尤其对于监狱、军事设施、医院或酒店等机构）可能含有商用 c-PentaBDE（和其他阻燃剂）。

在工业国家，家具的使用寿命预计约为 10 年。因此，根据估算，工业国家堆存或焚烧了有相当份额的含 c-PentaBDE 家具（ESWI, 2011），只回收了其中很小一部分，如地毯的弹性

垫层（见下文）。北美和英国以循环利用和回收的名义出口到其他地区的情况，目前还未进行评估，应作为其他国家输入 c-PentaBDE 的可能来源。

c-PentaBDE 同时也可用于建筑用硬质 PUR 泡沫，但这是 c-PentaBDE 的次要用途。目前尚不清楚硬质 PUR 泡沫的相关回收活动信息。

纺织品和橡胶

用于处理纺织品的 c-PentaBDE⁹的数量有限，包括背涂层、窗帘和功能性纺织品（UNEP, 2009）。虽然含 POP-PBDEs 纺织品的回收程度目前尚不清楚，但可以合理假定认为用于复合材料的小部分 c-PentaBDE 与其运输业用途类似。其他含 c-PentaBDE 纺织品的回收有限，但由于 c-PentaBDE 已停用近 10 年，可能只有相对少量的含 c-PentaBDE 纺织品仍然在用。由于六溴环十二烷（HBCD）主要用于纺织品行业，持久性有机污染物审查委员会（POPRC）通过一项决定，建议缔约方大会将其列为持久性有机污染物（POPRC-5/6）¹⁰。这表明，经溴化阻燃剂（BFRs）处理的纺织品肯有类似 POPs 的特性，其管理在不远的将来变得更加有针对性。c-PentaBDE 也用于橡胶传输带和其他次要用途。由于使用量很小，除周期终期处理外，此类用途的含 c-PentaBDE 材料的管理不使用 BA/BEP（见第 7 和第 8 章）。

印刷线路板/接线板

目前 c-PentaBDE 用于印刷电路/接线板（PWBs）已被淘汰¹¹。PWBs 是 WEEE 的零部件，最终主要流向发展中国家。在发展中国家，正规部门通过使用原始方法或简单冶炼回复金属；这可能是 POP-PBDEs 和 PBDD/PBDF 污染的来源之一(e.g. Yu et al., 2008)。因此，现在迫切需要对该物质流的 BAT/BEP 进行确定和执行（见第 4，第 7 和第 8 章）。

回收聚氨酯泡沫用于生产新产品

部分家具、交通工具、报废汽车和床垫通过地毯复弹、二次粉碎等加工处理，加以回收用于生产新物品。

[地毯复弹]

目前，美国和加拿大正在实行大规模的 PUR 泡沫回收用作地毯衬垫/弹性垫层（Luedeka, 2011）（见第六章）。这项回收活动在其他地区的状况尚不清楚，但似乎影响有限

⁹商用十溴二苯醚和六溴环十二烷仍用于纺织品浸渍。

¹⁰http://informea.org/uploads/decisions/stockholm/3754_stockholm-POPRC-5-6-en_4df73f5fbb6d5.pdf

¹¹用于印刷线路板的阻燃剂主要是四溴双酚 A 及其衍生物。

(DiGangiet al., 2011)。美国首次研究证实了相关 PUR 回收商和地毯安装工面临的 PBDEs 暴露风险 (Stapleton et al., 2008)；同时，消费者面临 PBDEs 深度暴露的风险明显增加。

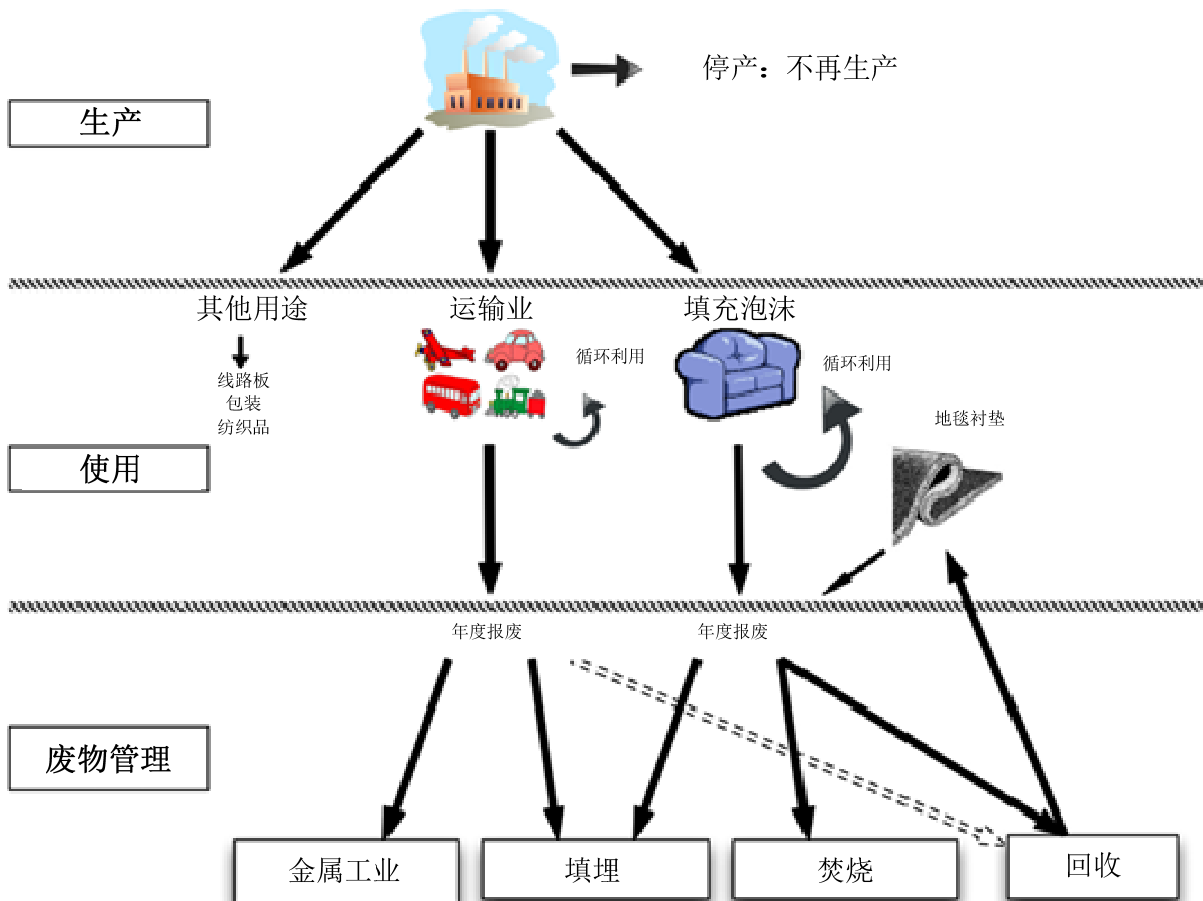
[其他用途]

大多数的 PUR 泡沫碎料被加工成地毯的弹性垫层 (美国市场)，同时切碎后可用于枕头、宠物寝具、保温品和毛绒玩具的包装和填充物。泡沫碎料也可用于一些家具软垫、隔音体操垫或校车座椅。(UNEP, 2010b; USEPA, 1996; Zia et al., 2007)

[二次研磨]

Eaves (2004) 指出，这一创新加工工艺，可以使制造商利用把非低温泡沫碎屑研磨成超细粉末，在制造新泡沫时替代约 20% 的原料。

BAT/BEP 措施要求通过从 PUR 泡沫中分离含 POP-PBDEs 材料，以降低暴露的风险 (如第 6 章所述)。



(改编自 Alcock et al., 2003; UNEP, 2010a, b)

图 2-2: 商用五溴二苯醚生命周期示意图

2.5.2 商用八溴二苯醚的循环利用、回收和废物流

欧洲和日本在 20 世纪 90 年代停止使用商用八溴二苯醚（c-OctaBDE），美国在 2004 年停止生产 c-OctaBDE。研究发现用于电子电气设备（EEE）和废弃电子电气设备（WEEE）中的聚合物（特别是 ABS 和 HIPS）含有高浓度的 c-OctaBDE。用在交通业的聚合物中的 c-OctaBDE 的含量有限。

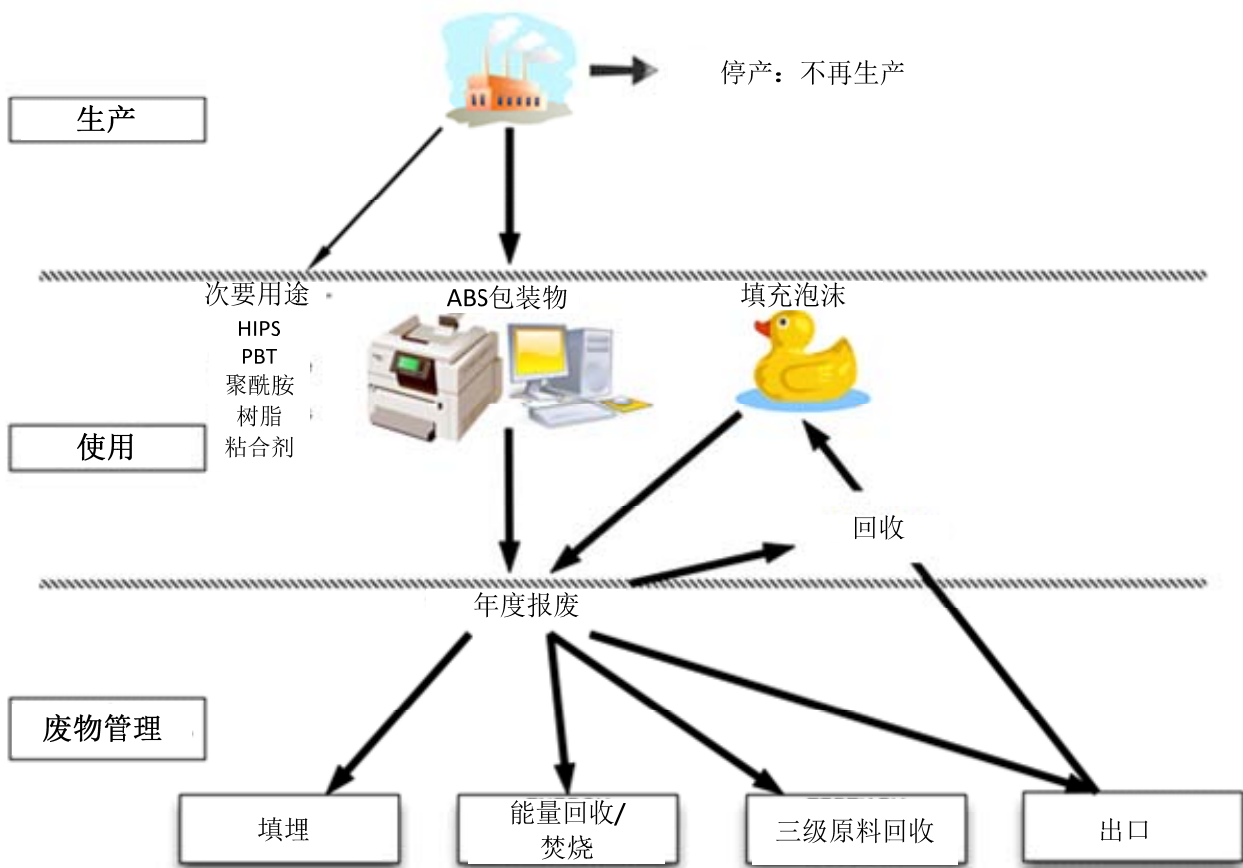
在用电子电气设备、二手电子电气设备和废弃电子电气设备

于 2005 年之前生产的电子电气设备（EEE）可能会使用 c-OctaBDE 作为阻燃剂，主要是电视和电脑的 CRT 显示器。以循环利用或回收的名义，大量的旧 EEE 和 WEEE 曾经——在某些情况下仍然是——从工业化国家/地区（如美国、欧洲和日本）出口到发展中国家。发展中国家采用原始的 WEEE 回收技术，导致了大面积污染以及回收商和普通人群的污染物接触。

（Wong et al., 2007; UNEP, 2010a, b）

回收废弃电子电气设备中的塑料和生产含再生塑料物品

机械回收塑料以实现进一步使用，在分层次废物管理和生命周期研究方面备受青睐。然而，当塑料受到持久性有机污染物或其他有害物质的污染时，应对如何开展分层次废物管理给予特别关注。回收 WEEE 导致部分阻燃塑料可能含有 c-OctaBDE。从 WEEE 分离的部分塑料，被运送至发展中国家（如中国和印度）进行回收制成新产品。最新研究显示，含 POP-PBDEs 和其他溴化阻燃剂（BFRs）的塑料，被回收制成无阻燃要求的物品，包括儿童玩具、家居用品和视频磁带（Hirai and Sakai, 2007; Chen et al., 2009; Chen et al., 2010）。这表明含 POP-PBDEs 和其它阻燃剂的塑料在进行回收的过程中，没有得到有效控制，使用于生产敏感性终端产品的非阻燃性聚合物混入含 POP-PBDEs 塑料。因此，在某些情况下，使用再生塑料可能会比其原始利用存在更大的危害（例如，孩子可能咀嚼含有从打印机壳体制成的玩具）。



(改编自 Alcock et al., 2003)

图 2-3: 商用八溴二苯醚生命周期和潜在排放示意图

2.6 含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的分离

公约缔约方大会第五次会议（COP5）接受了持久性有机污染物审查委员（POPRC）的建议，该建议强调了分离含 POP-PBDEs 材料的重要性。随后，POPRC 编制完善的《回收商用五溴和八溴二苯醚的影响的技术评审》（UNEP 2010a, b）。该评审文件及相关附件，应提供 POP-PBDEs 管理的详细背景信息（UNEP 2010a, b）。

斯德哥尔摩公约规定的义务仅适用于列入公约的溴化阻燃剂（BFRs），即，持久性有机污染物-多溴二苯醚(POP-PBDEs)和六溴联苯(HBB)。但是，目前由于技术限制，把 POP-PBDEs 从未列入公约的其他 BFRs 中分离存在困难。因此，在实践中，为实现 POP-PBDEs 材料的分离，强制要求把所有含 BFRs/溴材料从不含 BFRs/溴材料分离出来¹²。

¹²分离含阻燃剂/溴的其他优势，并未编入《影响回收商用五溴二苯醚和八溴二苯醚的技术回顾》（UNEP 2010a,b）。

3 回收和处置含持久性有机污染物-多溴二苯醚物品的一般原则和跨领域注意事项

3.1 通用最佳可行技术/最佳环境实践的注意事项

本章概述了管理 POP-PBDEs 的通用安全措施或必要预防措施。上述安全措施适用于所有类型的涉及 POP-PBDEs 的产品和产业，包括废物管理、生命周期管理等。适用于特定工艺类型的导则将在后面的章节中阐明。

斯德哥尔摩公约的《非故意产生 POPs 的 BAT/BEP 导则》（斯德哥尔摩公约, 2007），对可持续发展、可持续消费、预防方法、综合污染、环境成本内部化、生产者延伸责任制、清洁生产、生命周期评估和生命周期管理等原则进行了简要阐述。上述原则与确保含 POP-PBDEs 物质流回收和处置管理的 BAT/BEP 有关。由于对确定最佳回收和处置方案具有特殊重要性，用于本文件的生命周期评价和生命周期管理的观念，贯穿关键含 POP-PBDEs 物质流（见 3.4 节）。

3.2 废物管理

废物管理影响社会和经济的方方面面。它涉及到地方、地区和国家主管部门，需要建立法律框架和资金机制，以及民众和各级政府部门间的有效协调。此外，良好的废物管理需要充足水平的投资，否则不可行。为保证废物管理体系的连贯，按照共同商定的战略在不同层次开展活动是非常重要的。因此，在国家废物管理战略基础上开展讨论和作出决策是必要的，或者至少是有益的。

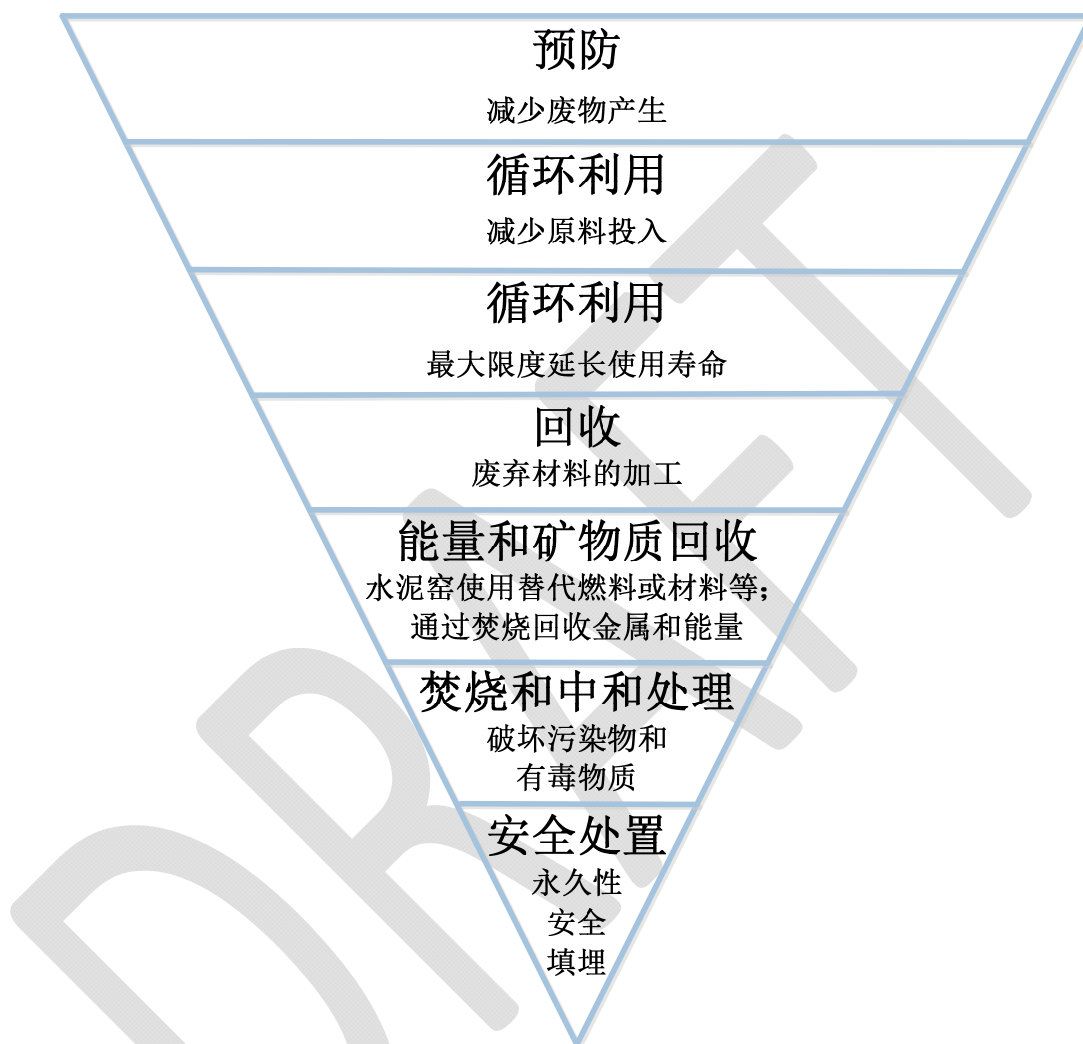
依照公约文本第 12 条，任何废物管理体系的成功实施，特别是在发展中国家，需要开展适当的技术转移和能力建设活动。

斯德哥尔摩公约缔约方大会要求确保层次式废物管理原则（斯德哥尔摩公约, 2007）。公约附件 C 的 BAT/BEP 导则采纳的层级管理原则如图 3-1 所示。

公约的每个决定的执行总是受到当地情况的影响，如废物处理设施的可用性、材料的替代品市场以及可用于安全收集、管理和运送废弃材料的基础设施。

在建立含 POP-PBDEs 材料管理方案的过程中，考虑层次式废物管理原则非常重要，该内容列为单独章节加以阐述，其中包括含 POP-PBDEs 物品循环利用、回收方案、含 POP-PBDEs 物品/材料分离技术等关键问题（第 4~6 章）。大量相关物质流中存在 POP-PBDEs 和全氟辛

基磺酸（PFOS），对含此类 POPs 的材料的循环利用和回收提出了挑战；因此，只要有可能，需要针对含有害化学物质的材料的循环利用和回收建立一种预防性方案，以便提高闭环循环材料的回收率。该文件同时提供了热能回收方案，并评估了处理含 POP-PBDEs 废物的限制。该文件同时阐述了含 POP-PBD 材料处理的 BAT/BEP 方案（第 8 条和附件 3）。



(斯德哥尔摩公约, 2007)

图 3-1: 分层次废物管理原则

在过去十年中里，含 POP-PBDEs 废物，特别是 WEEE 和报废车辆（ELV），已被确认为国家废物管理方案和战略的重要组成部分。含聚氨酯（PUR）泡沫的大量消费品（如家具、床垫和绝缘泡沫），目前大多数国家未采用可持续方式进行管理。

因此，特别是在针对上述含所有潜在有害化学物质的大量物质流的回收和生命终期管理的 BAT/BEP 方法中，清单成为将下文的生命周期内容考虑在内的国家废物管理方案的重要组成部分。

3.2.1 生产者责任

可以通过发起相关倡议规范性建立生产商和其他利益相关者的责任，此类倡议包括：欧盟整合性产品政策（IPP）¹³作为废物预防和回收¹⁴的主题战略、相关框架指令¹⁵；经济合作与发展组织（OECD）建立的生产延伸责任制方案和相关导则(OECD, 2001)；产品管理观念；以及其他倡议等。在某些情况下，此类倡议可实现强制生产者收回报废产品，并确保进行环境无害化处理。（斯德哥尔摩公约, 2007）。

含 POP-PBDEs 产品包含重要的物质流，而生产者责任是其全球管理的关键。部分地区已对机动车和电子电气设备（EEE）实行了此类规管制度，要求生产者承担管理生命终期物品的责任。对其他 POP-PBDEs 物质流（如绝缘泡沫、床垫或家具），也可以使用这种方法。

3.3 含有持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的生命周期管理

生命周期管理（LCM）是管理产品和服务的综合性方案，基于现有程序性和分析性环境评估工具，整合经济、社会和环境状况，以实现更加可持续的生产和消费（斯德哥尔摩公约, 2007）。

生命周期评估（LCA）量化物品或系统的全生命周期对生态和人体健康影响的综合技术（UNEP, 2011; European Commission JRC, 2010）。LCA 的主要应用包括：分析特定物品相关问题的根源，比较给定物品的改良方式，设计新物品，以及挑选现有同类产品。LCA 也适用于比较物品的回收和生命终期的解决方案。

产品的回收体系已使用 LCA，其中包括全面评估瑞士的 WEEE 收集和回收系统（Hischier et al., 2005; Wäger et al., 2011）。规定了适用范围的 LCA/LCM 方案的针对性版本，有助于低中等收入国家制定 POP-PBDEs 管理战略；上述国家的回收技术和方法有别于发达国家，更为劳动密集型。例如，在 WEEE 拆解设施中，该方案能更加有效地分离和拣选材料式，从而提高回收价值并改善回收业务的操作水平。下文简要讨论了其他涉及 LCA/LCM 注意事项的案例（见表 3-1）。

¹³<http://ec.europa.eu/environment/ipp/>

¹⁴<http://ec.europa.eu/environment/waste/strategy.htm>

¹⁵<http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/index.htm>

3.3.1 交通工具中聚合物碎料的生命周期注意事项

聚合物碎料是汽车破碎残余物（ASR）的较轻部分，包含了大部分的聚合物。报废车辆经清除污染、拆解、主体粉碎和去除残渣中金属后，剩余的 15-25% 的物质，通常被定义为聚合物碎料（Vermeulen et al., 2011）。

迄今为止，只有少数文章提及了上述废物流的生命周期评价（LCA）（Vermeulen et al., 2011），其共同点是填埋处置是最后选择。但根据假定和系统边界不同，其对替代方式的一般性结论有些许差别（Boughton and Horvath, 2006; Ciacci et al., 2010; Duval et al., 2007）。

Boughton 和 Horvath 的 LCA 方案（2006 年）认为水解轻质燃料油（热化学处理）、水泥窑混合燃烧和物质回收是汽车破碎残余物（ASR）填埋处置的替代方法。在假定 ASR 混合燃烧不会影响排放的污染物净释放量、水泥质量和窑体操作，文章总结认为水泥窑混合燃烧 ASR 是最有利的短期实践方案。然而，文中 7.3 节指出，上述假设并不能令人信服。

另一 LCA 研究比较了 5 种 ASR 管理占略（Ciacci et al., 2010）：（1）填埋；（2）提供填埋前的金属回收率；（3）提高以能量回收为目的的热处理前的金属回收率；（4）在能量回收前的预破碎处理阶段采用先进的物质回收技术；（5）原料回收。研究发现方案 4 和方案 5 比目前所有实践的环保效益更高。相比而言，由于其回收率最高，方案 5（原料回收）略微优势，成为 ASR 管理的最佳解决方案。

然而，上述两项研究证实，市场条件仍需加以改进，以便实现汽车塑料的回收盈利（Duval et al., 2007）。经济障碍或者市场不确定性，往往阻碍了 ASR 替代处理技术的全面应用（Vermeulen et al., 2011）。随着石油资源的日益减少和能源成本的不断上涨，聚合物的价格很可能会升高；因此，可以预计回收 ASR 中聚合物在未来更具经济吸引力，并能使 ASR 管理实现 BAT/BEP。

3.3.2 回收 WEEE 和 WEEE 塑料的生命周期注意事项

Hischier 等（2005 年）调查了瑞士的 EEE 收回和再利用体系，并使用进行 LCA 示范，结果显示：综合考虑 WEEE 焚烧和原材料初级生产，WEE 回收的环境影响远远小于替代基准场景的环境影响。上述研究在已经实现环境无害化方式回收的工业化国家开展，但可能与多数发展中国家的情况不符。因此，在设计 WEEE 回收回收业务流程时，考虑到各国具体情况，应在每一案例中纳入生命周期的注意事项，以确保提出的流程能够减少总体环境影响。

这项研究是在工业国家的前期下进行的。这不能等同于大多数发展中国家的情况，所以，对生命周期的考虑，应考虑国家的具体情况，设计 WEEE 回收流程，以确保过程会降低对整体环境的影响。

3.3.3 聚氨酯泡沫管理的生命周期注意事项

由于大多数国家通过填埋或焚烧处置聚氨酯（PUR）泡沫，在用更加可持续的方式管理 PUR 生命周期方面仍有很大的改善空间，而提高 PUR 泡沫回收水平在该方面具有潜力。虽然 PUR 泡沫可以通过重新研磨制成新的聚合物或通过糖醇解回收，但回收程度有限。目前仅北美地区大规模使用 PUR 泡沫制作地毯弹性垫层。弹性垫层材料可通过复弹处理实现回收。

3.3.4 溴回收的生命周期注意事项





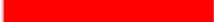
目前已经开发了从含 POP-PBDE/BFR 物质流中回收溴的技术（见附件 4），但还未进行全规模设施运行，而且没有任何证据证明封闭循环是有前景的¹⁶。对于可持续物质流，必须跨越上述障碍。分离含溴塑料日益受到关注，但由于目前技术限制，只能分离含 POP-PBDEs 塑料。斯德哥尔摩公约可以开展相关活动，为收集溴含量高的材料提供方案，同时促进溴回收处理工艺的发展。

如果存在政策和法规支持的商业环境，溴回收（见附件 4）能够提供创收机会，在塑料不能直接回收的情况下创造利润。为进一步支持该回收方式，需要评估热处理、填埋或倾倒所需的总成本（包括外部成本）。对于热处理设施，应包括排放的环境成本、设施的腐蚀和粉尘的适当处置。危险废物焚烧炉的费用约为注入废物流的 0.1% 溴（和氯）收费 10 欧元（€）（Fernwärme Wien GmbH, 2011）；但仅反映运营成本高，而非环境成本。在进行残渣处置的情况下，价格还需反映长期维修的工程级垃圾场的成本。（见第 8 章和附件 3）。

¹⁶含 BFRs 聚合物的回收率很低（估计欧盟 WEEE 中聚合物的回收率为 8%；PlasticsEurope, 2010）；且只有部分聚合物回收用于生产阻燃聚合物。因此，溴化阻燃剂的物质流目前被认为是不可持续的。

表 3-1: 回收和再循环技术的排放和影响比较

场景 (物质)	实际应用	废物层次	经济性 **	去除/破坏BFR	PBDD/DF	工人暴露水平	消费者暴露水平
复弹处理 (聚氨酯泡沫)							
二次研磨 (聚合物)							
浇铸 (聚合物)							
Creasolv溶剂回收处理 (聚合物)							
水解							
糖醇解							
热解生成燃料/饲料							
热解/气化							
热解/气化							
铜冶炼 (印刷线路板)							
锑冶炼							
电弧*							
再生铝*							
水泥窑 (所有)							
危险废物/市政废物水泥窑 (所有)							
填埋 (所有)							
露天焚烧 (所有) **							

	是/得分:
	肯定——低排放、低环境影响、低健康影响等
	不确定——可能可行
	不确定——可能不可行
	否/否定——高排放、高环境影响、高健康影响

(UNEP 2010a)

*同时加入 PBDE 材料和金属碎料; **经济性包括外部成本

3.4 持久性有机污染物-多溴二苯醚的替代品

商用五溴二苯醚（C-PentaBDE）和商用八溴二苯醚（c-OctaBDE）大约在十年前被淘汰，并且在过去 20 年里已开发了多种替代品。斯德哥尔摩公约禁止生产和使用的 POP-PBDEs，了解替代型阻燃剂相关知识，可能有助于提高阻燃材料的化学品无害化管理水平。目前已完成了对 C-PentaBDE 可用替代品的全面汇编（UNEP, 2009）。数据表明，对于 C-PentaBDE 和 c-OctaBDE，目前已有可用化学和非化学类商用阻燃剂，且危害性更低。有关现有在用商用阻燃剂的概述，已被汇编进欧盟委员会的一份报告中（Arcadis EBRC, 2011）。

为实现用更安全的方案取代有害物质的目标，需要更仔细评估替代型阻燃剂。目前已完成对无卤素阻燃的持久性、生物蓄积性和毒性的审查（Waijers et al., 2012）。为寻找用于特定用途的最佳替代品，逐案评估是必要的。重要的是，考虑到所有可得健康和环境数据，以便对替代品的毒理学、生态毒理学影响及回收性能有全面且稳健的认识（见附件 5）。

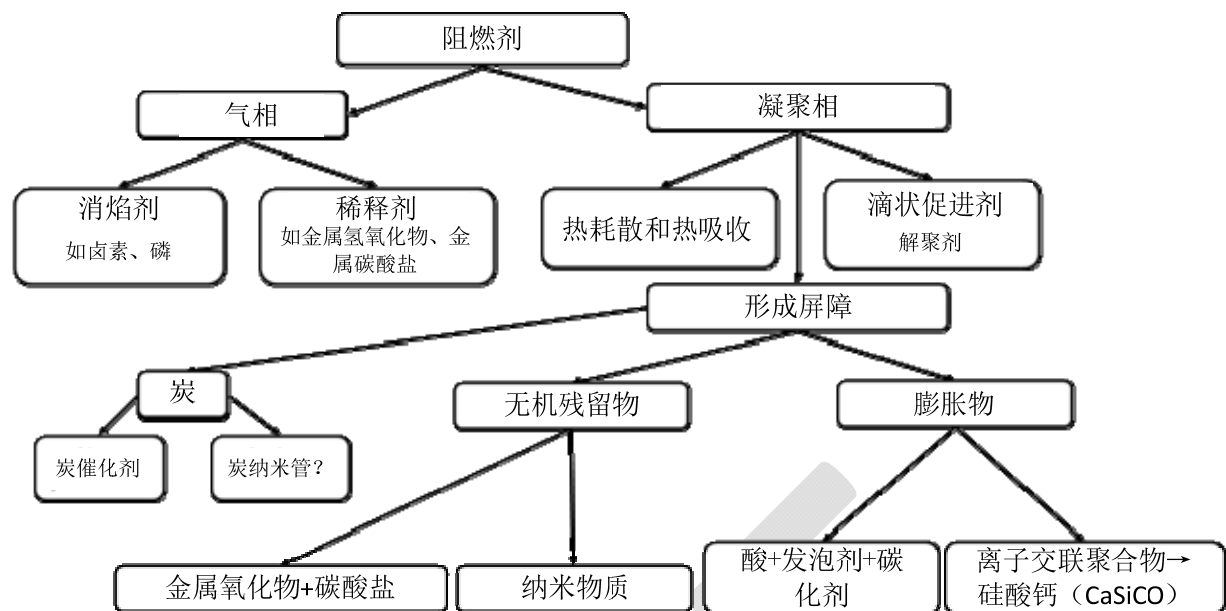
表 3-2 中列出了针对 c-PentaBDE 和 c-OctaBDE 主要用途的部分替代型阻燃剂。图 3-2 展示了阻燃材料的决策树。德国联邦环境部（UBA）详细阐明了如何开展阻燃剂的生态选择（UBA, 2008）。

表 3-2: 商用五溴二苯醚和商用八溴二苯醚的主要应用领域及其阻燃替代品

POP-PBDEs 主要应用领域	BFR 或 CFR 替代品	无卤替代品
EEE 包装(c-OctaBDE)	c-DecaBDE 和十溴二苯乙烷 (DBDPE)或三(三溴苯氧基)(用于 ABS 和 HIPS); HBCD(用于 HIPS); 四溴双酚 A(TBBPA)(用于 ABS); 溴化聚合物	磷基无卤阻燃剂: 双酚 A-二苯基磷酸酯, 间苯二酚二苯基(用于 PC、PC/ABS 和 PPE/HIPS)
EEE 的小部件 (c-OctaBDE)	DecaBDE 和 DBDPE(用于 PBT、PET 和 PA); 溴化聚合物	微胶囊化红磷, 氢氧化镁, 三聚氰胺, 金属磷酸(用于 PA), 金属亚磷酸盐(用于 PBT 和 PET)
印刷线路板(c-PentaBDE)	活性 TBBPA(用于环氧树脂); TBBPA 添加剂(用于酚树脂)	磷基无卤阻燃剂: 二氢氧杂磷杂菲 (DOPO)/氢氧化铝(用于环氧树脂), 金属磷酸酯/DOPO/二氧化硅(用于环氧树脂), 磷酸酯聚合物(用于环氧树脂), 抗火热固性塑料; 阻燃性热固塑料(研发中)
纺织品涂层(c-PentaBDE)	DecaBDE(用于各种纤维); HBCD(用于各种纤维); 含卤磷系有机阻燃剂	天然耐火的合成纤维与集成阻燃剂(用于 PP 和 PE), 耐火合成纤维(用于聚芳酰胺), 玻璃纤维, 磷化物的长期一体化; 混合物(用于纤维素), 膨胀型阻燃剂(用于各种纤维)
聚氨酯泡沫(c-PentaBDE)	Firemaster 550 和 Firemaster 600; 含卤磷系有机阻燃剂	各种屏蔽技术; 部分应用中的 PUR 泡沫替代品

ABS: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物;	PA: 聚酰胺;
PBT: 聚对苯二甲酸丁二醇酯;	PET: 聚对苯二甲酸乙二醇酯;
PP: 聚丙烯;	PPE: 聚苯醚;
XPS: 挤塑聚苯乙烯;	EPS: 发泡聚苯乙烯;
HIPS: 高抗冲聚苯乙烯	PC: 聚碳酸酯

(来源于 UBA, 2008)



(Hull, 2010)

图 3-2: 阻燃材料的决策树

3.5 检测聚合物中持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴

公约缔约方大会第五次会议 (COP5) 建议, 分离含 POP-PBDEs 物品时进行含 POP-PBDEs 或溴材料的筛查和检测。实施上述建议面临的挑战和前提是快速且可靠地检测物品中的 POP-PBDEs, 若满足, 则能在回收过程中实现含 POP-PBDEs 材料的分离。文中附件 5 及《物品和产品中 POPs 筛查和分析导则》详细讨论了此类技术。简述 BAT/BEP 用于处理和回收物质流的章节同时也讨论了此类技术的适用性和潜在用途。后续章节进一步评估了 POP-PBDEs 的 BAT/BEP 筛查 (和分离) 技术的实际适用性, 其中包括发展中国家的注意事项。

4 专项最佳可行技术/最佳环境实践：废弃电子电气设备中的含持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴化阻燃剂的塑料

由于电子电气设备（EEE）的塑料包装是商用八溴二苯醚（c-OctaBDE）的主要用途（见 2.3.2 和 2.5 节），并成为最大的 c-OctaBDE 的贮存和回收流。因此，废弃电子电气设备（WEEE）中的含持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴化阻燃（POP-PBDEs/BFRs）塑料，对于多溴二苯醚的 BAT/BEP 管理十分重要。

4.1 电子电气设备的循环利用

根据分层式废物管理原则，二手 EEE 的维修和循环利用是生命终期管理的首选方案(见图 3-1)。EEE 的循环用和翻新，可以延长产品的使用寿命，因此节约了制造新设备消耗的能源，也降低开采原材料的环境影响。由于 c-OctaBDE 的大规模使用在 2000 年以前就被淘汰，只有很少部分的 EEE 仍可能含有 POP-PBDEs，因此，EEE 回收业可能不受 POP-PBDEs 的影响。回收市场仍存有大量的 CRT 显示器和电视，特别是在发展中国家。由美国直到 2004 年才停止 c-OctaBDE，来自美国市场的 EEE 一直备受关注(UNEP, 2010b)。

4.2 含持久性有机污染物-多溴二苯醚的塑料的物质回收注意事项

塑料回收之所以有意义，从环境和经济的角度来看，塑料的生产几乎完全依赖于化石燃料为基础石油化工产品¹⁷，因此其制造同样需要类似重量的化石燃料作为原材料（Hopewell et al., 2009）。尽管塑料中含有大量石油，但大部分的能量回收过程的热效率低¹⁸；仍有一些国家焚烧处置大部分的废塑料（Hopewell et al., 2009）。然而，如果来自欧洲市场的废弃电子电气设备（WEEE）有 50% 的得到回收，其二氧化碳排放量可减少近 200 万吨，同时节省等同于石油转换成塑料所需的 1,000 万千瓦时的能量（slijkhuis, 2011）。在这种回收水平下，随着巨大的 WEEE 废物流会变成资源，WEEE 回收商将取得更大的经济效益。同时，如果采取必要措施保护工人免于接触风险和保证消费者适当使用再生塑料，回收也会产生显著的环境效益和社会效益。另外，由于塑料回收比生产新聚合物需要更多劳力，回收还会创造更多的就业机会（Slijkhuis, 2011）。

从经济的角度来看，分离技术相结合可能会促进 WEEE 中塑料的经济进程（见图 4-3；第 4.4 节）。日本建立了优化家用电器中塑料回收的日本工业标准（JIS），“电子电

¹⁷Hopewell（2009）指出，约有 4% 的石油年生产量直接从石油化工原料转换成聚合物。

¹⁸在现代焚烧炉中，17-30% 的热量未进行热电联产(European Commission, 2006)。

气设备中塑料部件的识别标志 (JIS- C9912)¹⁹ (Aizawa et al., 2010)。该标准要求塑料部件 (如阻燃剂、再生塑料和拆除程序) 进行标识。因此, 需要链接信息流和质量流。特别是, 标识系统包括已经进行“闭环循环”的再生塑料 (回收家用电器中塑料部件并重新制成家用电器中的塑料部件)。日本针对不同的电子电气设备类型, 建立了不同的回收率目标 (Aizawa et al., 2010)。

除需要评估含 POP-PBDEs 塑料的管理外, 还要在 BAT/BEP 大框架下实现对 EEE 和 WEEE 的管理和处理。阐述 WEEE 回收的 BAT/BEP, 超出了本文的讨论范围。然而, WEEE (已选定) 管理的 BAT/BEP, 目前已在巴塞尔公约框架下及国家层面下建立 (例如德国 VDI 2343, 2007)。目前, 在计算设备行动伙伴关系(PACE)下, 已完成信息和通信技术 (ICT) 设备的首个国际性导则 (巴塞尔公约和 UNEP, 2011)。

EEE 和 WEEE 的管理, 可以参考下述指导性文件:

- 可持续创新和技术转移工业部门研究: 回收电子废物实现资源循环利用 (UNEP and StEP, 2009)。
- 回收商用五溴和八溴二苯醚的影响的技术审查和附件(UNEP 2010a, b)。
- 废旧计算机设备环境无害化物质回收/循环导则(巴塞尔公约和 UNEP, 2011)。

公约缔约方大会第五次会议 (COP5) 建议不鼓励回收含 POP-PBDEs 材料, 详细原因列入 POPRC 报告 (UNEP 2010a, b) 和其他研究中 (Wäger et al., 2010)。此外, 在欧洲, 《关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令》(RoHS) 触发了再生塑料的生命终期状态, 限制约 EEE 中的商用十溴二苯醚 (c-DecaBDE)²⁰。其他国家也制定了类似法规。

如果某国家对豁免进行了注册, 公约所列的豁免允许回收含 POP-PBDEs 材料。对于此类含 POP-PBDEs 聚合物的回收, 下文的 BAT/BEP 做进一步探讨:

- 对含 POP-PBDEs 的 WEEE 塑料部件进行标识, 以便进一步加工; 对上述塑料制成的产品进行标识, 以便回收。
- 尽量减少加工阶段的职业暴露 (见附件 2; European Commission 2011a)
- WEEE 塑料部件制成的物品类型

¹⁹ JIS-C9912 (Japan Standard Association 2007)

²⁰除电子电气设备外, 商用十溴二苯醚仍可回收用于其他用途。

4.2.1 含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料部件和物品的标识

BEP 意味着，对回收 WEEE 中塑料部件或混合塑料进行标识或标记，在出口/进口或工业部门进行利用以制造新物品的过程中，以便了解其来源。为实现进一步回收，塑料部件需要进行具体分类或标识，以确保 WEEE 中含 POP-PBDEs 塑料部件和其他塑料部件在回收²¹时不被用于敏感用途，包括：

- 对婴儿和儿童有暴露风险的玩具和其他塑料制品；
- 食品包装，食品容器；
- 食品和动物饲料的贮仓、仓库和管道；
- 厨房设备；
- 冰箱内部；冷冻箱内部²²；
- 水箱和水管，特别是饮用水管道的水箱；
- 直接接触的塑料部件，如家具、工具和门把手。

虽然公约缔约方大会第五次会议（COP5）不建议回收含 POP-PBDEs 塑料部件，但它可以降级处理为非敏感用途材料，如木材或踏板。此类由含 POP-PBDEs 材料制成的产品需要进行标识（见持久性有机污染物的标识-注意事项），以保证其适当的生命终期管理符合斯德哥尔摩公约（见斯德哥尔摩公约文本，附件 A 第四部分和第五部分）。在这方面，必须确保以环境无害的方式回收和最终处置上述材料（见第 7 和第 8 章）。

4.2.2 减少暴露的塑料加工技术

加工技术是用来把聚合物和再生塑料加工转换成最终产品的所需形状。加工的步骤本身主要是物理转换步骤，通常通过温度升高状态下使用不同的技术实现。铸模或挤制再生塑料排放包括 POP-PBDEs 在内的挥发性和半挥发性有机化合物，因此应关注该过程产生的环境和健康影响。对这种技术的初步 BAT/BEP 注意事项已列入附件 2，并且欧盟 BAT 参考文件（BREF）也涉及到部分内容（European Commission, 2011a）。

部分设备可能产生具有潜在高负荷的有机物废水、废溶剂和可能含 POP-PBDEs 的不可循环废物。针对上述排放的通用 BAT/BEP 管理，请见附件 1。第 7 章阐述了对含 POP-

²¹此类聚合物可能含有其他有害物质，如重金属（包括镉，镉）、溴化阻燃剂、磷化阻燃剂或软化剂。

²²回收 WEEE 聚合物中不含临界化学物质的聚合物，提倡遵守诸如“从摇篮到摇篮”原则，例如：回收冰箱聚合物并用于生产冰箱。

PBDEs 材料的能源和物质回收的专项 BAT/BEP 管理，第 8 章和附件 3 介绍了含 POP-PBDEs 废物的处置。

4.2.3 含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料的类型和组成

WEEE 回收及回收活动，通常不是针对分离含多溴二苯醚的塑料（UNEP 2010a, b）。在大多数设施中，由于回收工业过程涉及多种不同类类型 WEEE（电视/显示器、电脑、大型家用电器，小型电器、灯具等），WEEE 破碎将导致塑料碎片的混合。WEEE 的最终混合聚合物的组成是平均的（参见图 4-1 和图 4-2）。

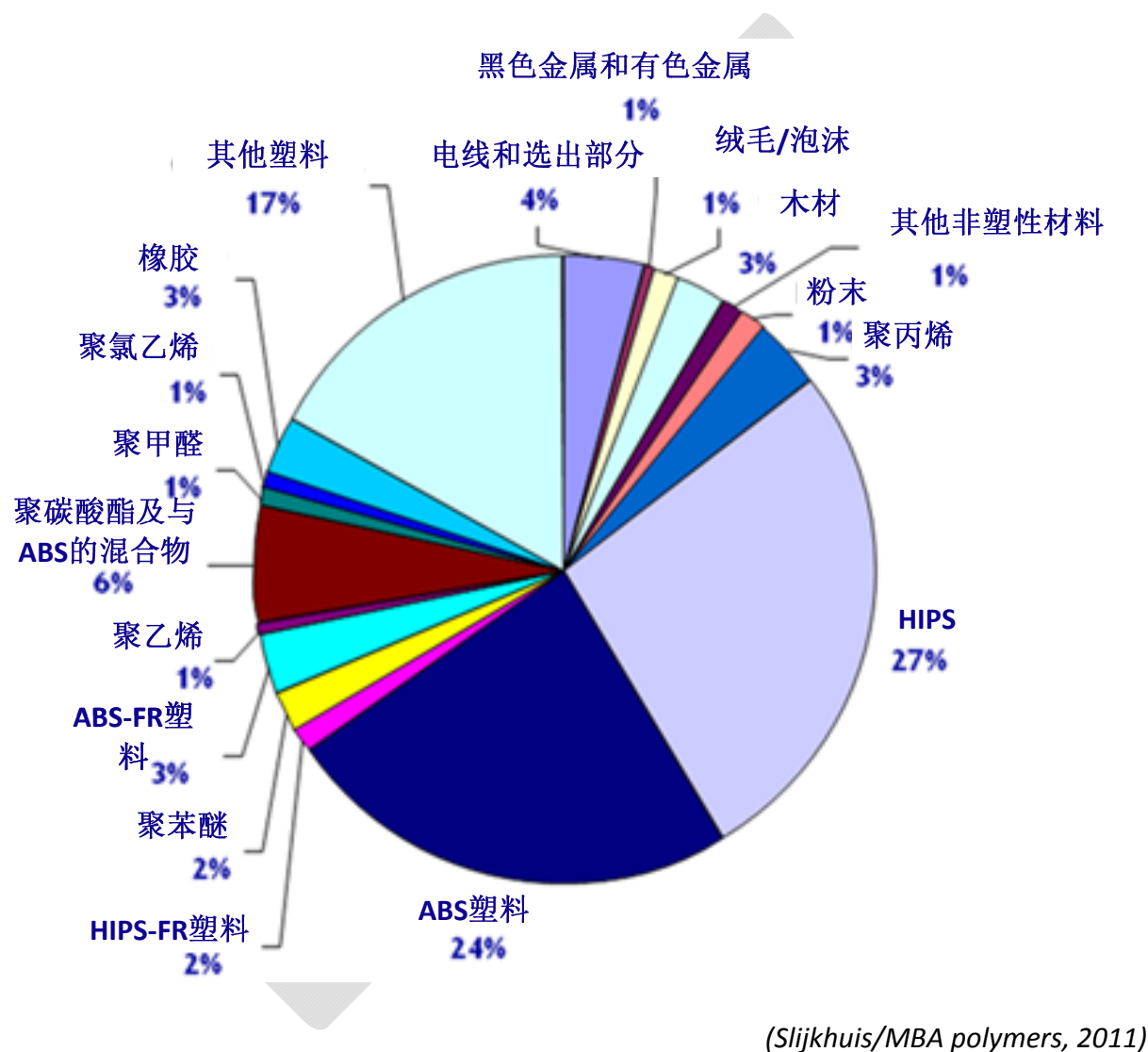
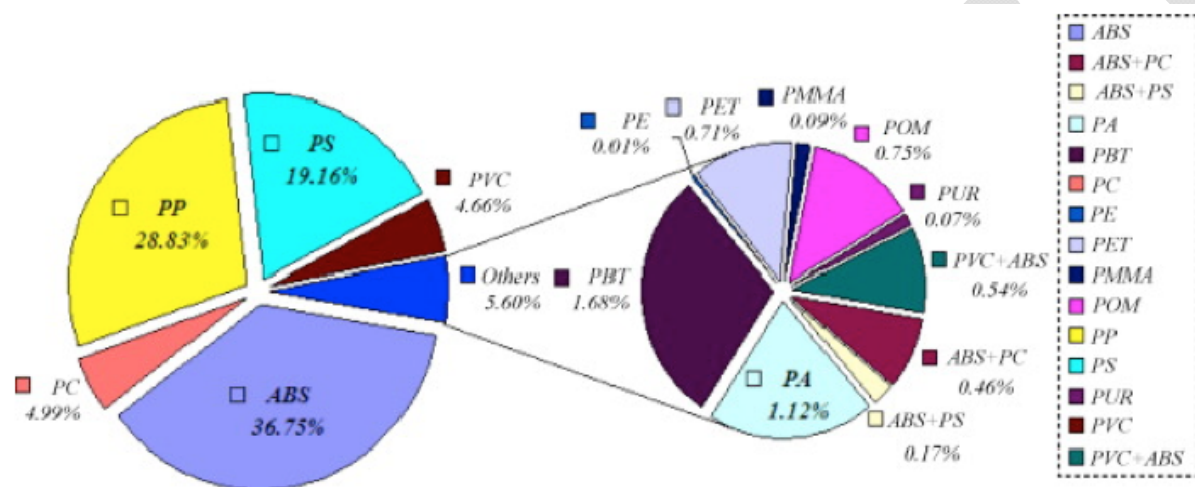


图 4-1: 电子废物经破碎和金属回收后聚合物的主要组成部分分布图

大部分 WEEE 塑料以混合聚合物的形式出售，并主要出口到中国或印度（UNEP, 2010b）。但是，世界许多地区，WEEE 聚合物部件（特别是破碎残余物），通常通过非 BAT/BEP 设施进行填埋（见第 6 和第 8 章）或焚烧（见第七章）处置。

WEEE 中混合塑料回收是有限的，原因有四方面（UNEP 2010b）：

- 工业用再生塑料材料，在化学组成（符合 RoHS 标准）和材料性能等塑料质量方面有严格规范。
- WEEE 塑料部件，通常含有 15 种以上的塑料类型和一定程度的交叉污染，这在实践中不可避免（见图 4-2; Dimitrakakis et al., 2009）。虽然三种聚合物（ABS、PS、PP²³）约占总量的 70%-85%，但高效分拣仍存在技术方面的困难挑战。
- WEEE 塑料可能含有列入公约的 POP-PBDEs，以及列入 RoHS 的商用十溴二苯醚（c-DecaBDE）²⁴。因此，WEEE 中的受污染塑料回收制成的产品可能给潜在消费者带来风险。
- 许多主要制造商要求生产具有相同特性和性能的大产量 WEEE 再生塑料；但 WEEE 中塑料的不均匀性很难满足该要求。



(Dimitrakakis et al., 2009)

图 4-2: 小型 WEE 聚合物样本中聚合物类型 (% w/w)

用于 WEEE 的部分塑料有高价值的工程化热聚合物，可以反复地加热软化和冷却硬化。如果此类热塑性塑料在可用状态下回收，则可用于销售并盈利。

电视和计算机显示器提供了两种最丰富的塑料来源：其塑料含量在 10-40 wt%（重量）之间变化。显示器的主要塑料部件是外壳后部，可以通过分离进行回收并获得阴极射线管。此类塑料部件通常在处理设施中通过手工移除，并获得较为清洁的聚合物部件（主要由 ABS 和 HIPS 组成），并进行回收。为尽量提高转售价值，聚合物必须根据聚合物的类型进行分类（如 HIPS、ABS 热塑性塑料），也可以根据颜色进行分类。

²³通常不含或含有非常低浓度的 POP-PBDEs 或 PBB。

²⁴但是，通常不存在既列入 RoHS 和斯德哥尔摩公约的 PBB。

经过清洗和分类后得到的特定类型塑料，需要进行压缩以便贮存和运输（附件 1），或者进行进一步加工（见附件 2）。上述工艺流程这可以通过手工工具实现，如小剪刀、大剪刀等；或者用更好的方法，如打包、粉碎和粒度分级。部分机械化操作可以结合加热、快速冷却和切粒等处理工艺形成较小的塑料后，通常通过加热后从模头挤出带状和球的原材料并进行最终销售。此类用于交易的聚合物部件的价格通常只允许有限数量的处理步骤，特别需要包括焚烧含 POP-PBDEs 塑料残渣的成本。因此，处置受污染塑料残渣的成本应纳入 WEEE 回收的税收（如贵金属），或通过法律实施生产者延伸责任制（e.g. European WEEE or Chinese WEEE regulations）。

虽然最初收集和处理的完整的塑料部件和包装物不会涉及有害物质的暴露，但是所有后续处理过程均涉及较高的暴露风险。塑料颗粒、添加剂和溴化阻燃剂可能会释放污染物，导致工人的暴露（UNEP 2010a, b）。破碎和造粒也会产生热量，如果管理不当，则会排放烟和火。造粒后结束后，塑料在高温高压状态下铸模，会产生塑料中所含物质和新产生物质的暴露风险，例如卤代二恶英和呋喃（Ota et al., 2009）。

4.3 含持久性有机污染物-多溴二苯醚聚合物的分离技术

为了回收有价值的、可销售的产品及增加税收收入，分离技术应运而生，旨在从 WEEE 塑料中挑选不含 POP-PBDEs 的塑料。因此，分离技术的研发、运行和整合，受整个价值链的经济驱使。这意味着，POP-PBDEs 的分离只是生产有价值产品整体战略的一部分。上述产品应具有合理的高收益和品质，并被新产品的生产方接受（见图 4-3）

WEEE 塑料可通过回收链的过程优化转化为有价值的塑料。该过程有时由多个公司参与完成，如果处理工艺的累计成本低于回收的产品收益，则在经济上是可行的（见图 4-3）。因此，含 POP-PBDEs 塑料的分离需要有效结合回收工厂的主要驱动力：用于 WEEE 破碎和聚合物分离的技术，也适用于聚合物回收和金属回收。

下面的技术可以作为 BAT/BEP 应用于工厂回收 WEEE 塑料：

- 手工拆解方法或破碎技术。
- 图 4-3 列出的用于分离含 POP-PBDEs 塑料（大块或破碎后）的分选技术。
- 优化分离工艺的综合技术（见 4.3.3 和表 4-1）。
- 分离 WEEE 和含 POP-PBDEs 塑料的全规模工厂（见 4.3.5）。

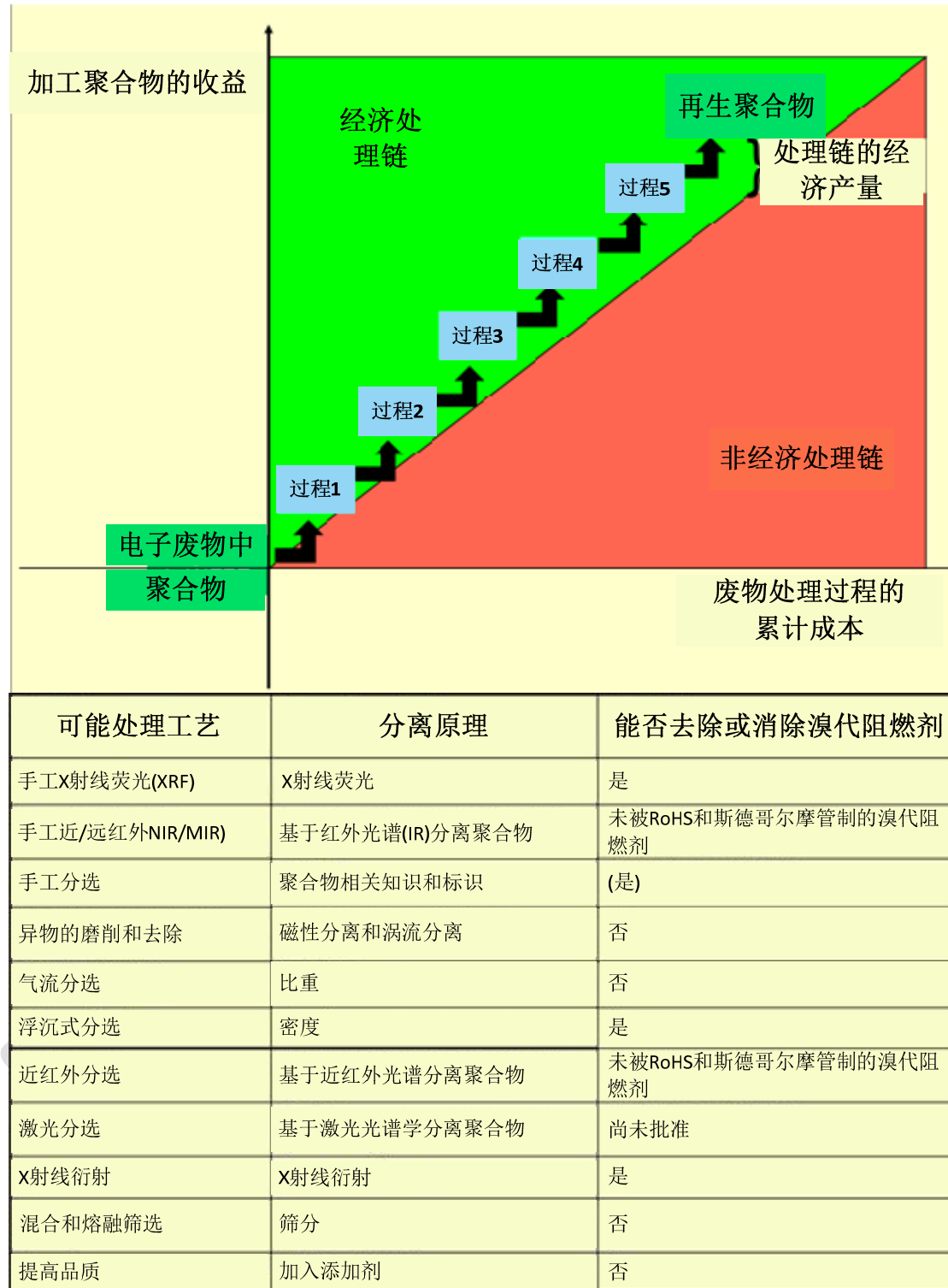


图 4-3：废弃电子电气设备中的聚合物逐级分离示意图及转化成可回收有价值塑料的加工工艺²⁵

（加/分离的级数具有象征意义，取决于组合工艺的使用（见 4.3.3 和表 4-1 的示例）；上图列出的是可能的分离技术和方法。）

²⁵对于过程的选择，没有严格的规定；然而，基于本指南的目的，在去除 POP-PBDEs 时，应至少使用一种原则。另外，该过程可以被多个公司使用。

4.3.1 手工拆解方案

回收公司处理 CRT 显示器外壳时，往往根据其聚合物和阻燃型类别的经验，对塑料进行分类处理，以保持加工流水线的“清洁”。塑料的颜色可能影响分选工艺的选定分选技术的效力和效率；因此，考虑根据颜色的不同对塑料进行分离是重要的，特别指出的是，黑色/深色塑料材料的分离面临着挑战。

瑞典使用的最佳环境实践 (BEP) 方案

Retegan 等人 (2010 年) 阐述了瑞典回收行业目前使用的分离电视和计算机显示器含 POP-PBDEs 塑料的主要方法。此方法仅用于电视和显示器；但目前还不清楚有多少未标识塑料含 POP-PBDEs。上文所列项目通过手工从废物流中移除。

需要手工分选 WEEE 中含 POP-PBDEs 塑料和部件的培训和经验，以便有效地分选聚合物和移除这些组件。然而，即使是经验丰富的手工分选操作工人也不能确定混入聚合物中的 POP-PBDEs 类型。因此，报告建议对手工分拣使用 X 射线荧光 (XRF) 测定作为监督手段。虽然该报告并未涉及该方案的有效性的信息，但报告指出，对于废弃电视和电脑显示器，此类分选方法的准确性是符合欧洲指令/法规的要求。

在欧洲，由于仍含有 PBDEs 残渣品的数量目前已下降到低水平，该方案满足法规要求并不意外 (Wäger et al., 2010)。

其他地区使用的手工分离技术

在其他国家或地区，在给出 BEP 建议前，不同类型的 WEEE 含有的 POP-PBDEs 水平不同，因此需要评估手工分离技术的有效性。

特别在 20 世纪 90 年代淘汰 POP-PBDEs 的地区 (如日本或欧洲)，大量的含 POP-PBDEs 物品的分离是可行的。此外主要指于 20 世纪 90 年代或更早时候生产的电子产品是可以分离的。

对于直到 2004 年仍使用商用八溴二苯醚 (和商用五溴二苯醚) 的地区，特别是使用量非常大的美国，甚至相对较新的设备都可能含有 POP-PBDEs，人工分离含 POP-PBDEs 设备可能是事倍功半。

发展中国家手工分离含 POP-PBDEs 塑料

在没有工具协助的情况下，手工分离含 POP-PBDE 材料可能是一种选择，前提是在一定程度上，如果在该地区废物流主要产自不再使用八溴二苯醚 (c-OctaBD) 的时期，或者只有少量旧设备需要进行分选。在 20 世纪 90 年代和 21 世纪初，发展中国家往往贮存了较大的 WEEE，并且电视外壳和电脑显示器含有高比例的 POP-PBDEs (Sindikuet

al., 2011)。因此，在发展中国家，不进行溴筛选的纯手工预选技术，目前似乎并不是发展中国家（或者，至少在非洲地区）移除 POP-PBDEs 的可行方案，并且缺乏实践测试。

考虑到不同电子产品（不同类型、不同生产商、相同类型和生产商的不同系列）的复杂性和生产商使用 POP-PBDEs 类型的不确定性，手动分选同样似乎具有挑战性。手工分选方法虽然简单，具有明显的吸引力；但作为 BAT/BEP 建议方案，还需要进行视觉评估和 XRF 筛选之间的详细的关联性评估。

4.3.2 分离可能含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料（大块和经粉碎）的单一筛选技术

对发展中国家来说，确定含 POP-PBDEs/BFRs 塑料的筛选技术，应具有易于使用、可靠和经济的特点。X 射线荧光（XRF）和滑动火花技术是可得技术中相对简单和有效的技术（WRAP, 2006a），因此应用于发展中国家的相应 WEEE 回收及类似设施（UNEP, 2010a, b）。上述两种方法是劳动密集型的，虽然相关劳动力成本在工业国家中处于不利地位，但在低工资的发展中国家/转型国家并不构成障碍。

检测卤素的滑动火花技术（Seidel et al., 1993; IoSys, 2010; Seidel, 2012）的费用约为 6,000 美元。德国生产商发明的一种滑动星火技术已用于设备生产并提供给中国和南非（Seidel, 2010），从而表明它已经在发展中国家/转型国家²⁶得到应用。此种手持式滑动火花设备也提供额外的检测器（近红外，NIR）测定聚合物的类型（成本约为 33,000 美元），可用于生产市场价值高的清洁聚合物碎片。在发展中国家和经济转型国家，手动测定聚合物类型以便生产清洁的聚合物破碎，对于回收高品质聚合物可能是一个定富有吸引力的方案；该方案也可以与含 POP-PBDEs/BFRs 塑料分离技术相结合。

上述技术的使用，有待进一步评估其实用性²⁷。另外，此类设备可用于其他分离技术（沉浮分选或以经验为基础的人工分选）（UNEP 2010a, b）。

滑动火花光谱技术

该技术用于检测溴，其最低检测限是 0.1%。出于实际的原因，通常回收商设定系统值为 1%，而筛选出的含 POP-PBDE/BFR 塑料的 POP-PBDEs/BFR 含量通常在 3%-20%（Seidel 2010）。

²⁶对使用该设备完成的任务，南非和中国未进行记录。

²⁷发展中国家/转型国家开展 WEEE 回收的国际项目，可以确定此设备是否已经用于选择聚合物类型，以及是否具有通过实际操作确定溴含量的经验。

手持式滑动火花光谱仪器，用于 WEEE 拆解工厂和其他领域的塑料所含卤素的筛选。该食品使运营商能够区分含 BFR（含卤素）和几乎不含 BFR（卤素）的部分，其扫描时间短，只需要几秒钟。仪器需要直接接触材料表面，有涂层的材料需要专门刮擦涂层。

使用包括近红光光谱技术（NIR）在内的双功能设备，该技术也可以区分不同的聚合物类型。这种集成功能的工具具有在实践中分离材料的潜力，不仅可以处理含 PBDEs/BFRs 和不含 PBDEs/BFRs 塑料，也可以处理电子废物拆解和回收设施在拆除阶段产生的聚合物。正如上文提及，NIR 在识别黑色塑料时存在困难。

X 射线荧光（XRF）技术

WEEE 可能含有源自先前回收的含 POP-PBDEs 聚合物的组分，可能包括不同类型的溴化阻燃剂的混合物（含商用八溴二苯醚），但表现出的溴含量范围是 100-1000 ppm（Bantelmann et al., 2010; Chen et al., 2009, 2010; Sindiku et al., 2011）。在追踪此类材料时，只有 XRF 技术足够敏感。

第 2.6 节阐述了 XRF 技术。该技术它可以用于检测和分离低至 10-100 ppm 的溴检测范围的含 POP-PBDEs 塑料。使用手持式 XR 仪器的测量时间要求小于一分钟，成本约为 30,000-50,000 美元，但在小规模企业的应用可能会受到限制。手持式 XRF 仪器并不适用于自动分拣系统，但适用于拆解阶段。涂层材料需要专门刮擦涂层的处理。

X 射线衍射（XRT）技术

附件 5 阐述了 X 射线衍射工（XRT）技术。XRT 技术已经被开发用于分离光度值不同的材料。与手持筛查仪（XRF 和 SSS）不同，XRT 食品通常适用于拆解工厂，并被设计自动分选碎料。工业级设备分选碎片的速度可达每小时 1 吨。在瑞士，该技术是用于分离不含 BFR 和含 PBDE/BFR 的塑料。因此，特别是结合 NIR，XRT 技术能在 WEEE 塑料回收厂发挥作用。

有一公司声明其开发的 XRT 系统，能够清理和分离氧化铝碎料、CRT 玻璃组分（含 Pb 与不含 Pb），以及从金属中的 RDF 碎料、玻璃和 PVC，并移除含卤素材料（Schlummer 2011）。然而，该技术成功分离混合 WEEE 废塑料的信息有限，而废物碎料包含大部分的 WEEE 塑料。

由产生溴含量少的碎料需要进一步处理以便生产适于销售的再生聚合物，因此 XRT 不是一种独立技术。基于 XRF 的分拣机器在工业规模上是可行的（例如，一现有系统的成本约 400,000 欧元）。

拉曼光谱技术

拉曼光谱设备用于分选和分离含 PBDEs 聚合物，是由日本开发的 (Tsuchida et al., 2009; Kawazumi et al., 2011)。试验型设备每小时可以分选 400 Kg 塑料碎片。在给出应用建议前，此设备的实用性能还需要进一步验证。

分离聚合物的沉浮技术

不同的聚合物类型表现出不同的比重，因此，适当密度的液体介质可以分离不同密度范围的热塑性塑料。通过添加不同类别的盐类，改变液体介质的盐度，进而改变其密度。比如，若使用水作为介质，通过加入硫酸镁，其密度可提高 15%。当加入典型浓度 (>3%) 的添加剂时，溴化阻燃剂添加剂能显著提高 ABS 和 HIPS 材料的密度。如果在适当的液体介质中进行处理，无溴聚苯乙烯浮起，而含溴聚苯乙烯下沉，从而使含溴聚合物与其他聚合物中分离 (Schlummer and Maeurer, 2006)。

最近，德国的一个合作项目成功测试了简单二级分离系统 (SpectroDense; InnoNet, 2009)。在该系统中，第一步是在密度约为 1,100 kg/m³ 的液体中处理混合物，浮起的碎料主要由聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、不含 BFR 的聚苯乙烯和 ABS 组成；而含 BFR 的苯乙烯类塑料、聚苯醚/聚苯乙烯 (PPO/PS) 和聚碳酸酯/ABS (PC/ABS) (皆经过磷系阻燃剂的阻燃处理) 和高强化 PP 会下沉。浮起的碎料经过水的进一步处理 (密度为 1000 kg/m³)，从而使 PP 和 PE 与 HIPS 和 ABS 分离²⁸。在许多情况下，上述材料通常呈灰色，因此 PC/ABS、PPO/PS 等有价值的聚合物 (通常不含 POP-PBDEs) 可以借助下游的 NIR 技术从较重的碎料中分离。

对于选定的输入碎料，沉浮技术可以通过分离含 BFR 材料生产非常洁净和高品质的产品。电视机外壳主要是高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)。欧洲有约 30%²⁹ 的电视机外壳含 BFR，沉浮 (S/F) 技术是实现分离的好方法；不含 BFR 材料的数量很大，表明其处理过程具有经济效益 (Schlummer, 2011)。而在非洲，含 BFR 的电视机外壳的数量似乎更高 (Sindik et al., 2009)。

对于溴化阻燃剂 (BFRs)，尤其 POP-PBDEs，已有报道 S/F 技术可有效地从不含 BFR 的 ABS 及 HIPS 中分离出含 BFRs 材料 (Schlummer and Maeurer, 2006)。根据报道，在瑞典，S/F 已经用于从 BFR 较低含量的碎料中分离 BFR 含量较高的电视机/个人计算机 (TV/PC) 的碎料，以实现回收 (Retegan et al., 2010)。S/F 技术面临的一大挑战是

²⁸这两种二元混合物可以 NIR 或静电分离进行进一步的分离。

²⁹BFR 的含量，取决于地区和可燃标准立法；在美国/加拿大，电视机外壳含有阻燃剂。

HIPS/PPO (1,150 kg/m³) 和 PC/ABS (1,180 kg/m³) 碎料含 POP-PBDEs, 必须考虑整体分离战略 (见下文)。

对于小型电子设备中的塑料和混合 WEEE 回收的混合 WEEE 塑料, S/F 技术可以选出几乎不含溴的塑料碎片, 大部分主要由 ABS、PS (包括 HIPS) 和聚烯烃组成。由于溴含量低的碎料大部分是黑色塑料, 抑制了下游的 NIR 分离, 这对输出高品质的、市场价格好的聚合物提出了挑战。目前, 采用 S/F 技术的产量, 通常还不能使聚合物回收产生收益。因此, 除非不含溴的碎料转换成有价值的再生塑料, 否则 S/F 技术不太可能被广泛使用。因此, 可以理解运营商不愿意使用能产生两种新的废物流但不对输出产品产生附加价值的分离技术 (Schlummer, 2011)。

4.3.3 生产畅销产品的组合技术

上文阐述的独立技术, 没有一种具有从 WEEE 中分离混合塑料的能力。为确保塑料被分离成有价值的聚合物, 并同时分离含 POP-PBDE/BFR 的塑料, 需要在实践中使用组合技术。

此外, 没有任何技术能实现 100% 分离, 导致不含溴的碎料残余有 POP-PBDEs。对于手工分选, 操作者的错误操作可造成上述结果; 对于自动化系统, 分选效率也有局限性, 分选碎料的纯度通常低于 95%。

本节介绍了工艺流程链, 其中包括适用的 (原则上) 含 POP-PBDEs/BFRs 分离技术, 重点关注聚合物分离和提高碎料品质的 (第 4.3.5 节列出了现存工厂)。工艺组合只是基于技术上的考虑, 并没有考虑到经济上的可行性, 在不同的国家可能存在显著差异。因此, 不同的技术组合需要计算当地的成本和收入。

拆解→近红外→沉浮 (→静电分离)

拆解场所通常会回收电脑显示器的 CRT 玻璃。由于电脑显示器有相当大的塑料外壳, 在大多数情况下, 由 PS、ABS 或其混合物与 PC/AB 或 PPO/PS 混合制成。借助已确定的玻璃回收流程, 拆除人员可以很容易地生产聚合物碎料。

经过粗略的破碎加工后, 废塑料材料可以通过在线 NIR 被分离成下述聚合物: 轻 PS、轻 ABS、轻 PC/ABS、轻 PP、轻 PPO/PS 和不能被 NIR 识别的深色材料。

轻质 PS 和轻质 ABS, 以及深色材料, 最有可能含有较高量的溴化阻燃剂 (BFR), 可以通过两级沉浮技术分离 (介质密度为 1,000 kg/m³ 和 1,100 kg/m³ 左右)。沉浮技术基于以下事实: ABS 和 PS 富含 BFR, 其密度显著高于不含 BFR 的 ABS 和 PS。

当深色碎料的密度在 $1,000-1,100\text{kg/m}^3$ 时，可能含有 ABS 和 PS，随后需要针对上述两种材料进行分离；该分离过程可采用静电分离技术。静电分离技术是在工业规模上是可行的，对于充分干燥的二元塑料混合物的处理效果最好。在静电分离过程中，塑料混合物通过振动传送带被送入“摩擦电式充电单元”；根据塑料的特性对其进行有选择性、有针对性的充电，使塑料最终携带正电荷或负电荷。充电后，塑料混合物处于很高的张力场中，根据其携带的电荷，组件在静电作用下进行彻底的分选：正粒子被负极吸引，负粒子被排斥；反之亦然。

拆解→沉浮（→静电分离）

拆解场所通常从电视机中回收 CRT 玻璃。电视机通常有相当大的塑料外壳，共组成以 PS 为主，只含有少量的 ABS 或 PP。借助已确定的玻璃回收流程，拆除人员可以很容易地生产聚合物碎料。最近的研究表明，经过培训，可使塑料外壳碎料中的非 BFR-ABS 的量减少到最低限度。电视含有的深色塑料不适合 NIR 分选，因此这一点十分重要。在研磨加工后，由 S/F 技术把富含 PS 的碎料分离成富含 BFR 的碎料和几乎不含 BFR 的碎料。当含有 ABS 和 PS 的深色碎料的密度在 $1,000-1,100\text{ kg/m}^3$ 时，随后需要针对上述两种材料进行分离；该分离过程可采用静电分离技术。静电分离技术是在工业规模上是可行的，对于充分干燥的二元塑料混合物的处理效果最好。（Hamos, 2012; Wersag, 2012; 见表 4-1）。

拆解→人工分选(→沉浮)

最精细的方案是人工分拣，并且最好有手持 NIR 和手持式溴识别工具（SSS 或 XRF）作为。除了上述工具，分选人员应检查外壳的材料铭牌（显示类型类型）。借助上述技术，训练有素的工人能够从塑料流中收集到大部分的（几乎全部）不含 BFR 的材料。随后借助近红外技术（NIR）生产特定类型的聚合物碎料，以供进一步加工。该方法的缺点可能是，打印机、显示器和电视的外壳等含大量 BFRs 大件物品，其副产品需要进行废物无害化处理。相比之下，不含 BFR 或 BFR 含量低的设备的塑料部件通常较小，不常通过粉碎技术进行拆解和处理。

破碎→沉浮→静电分离

混合 WEEE 中的塑料（尤其是小型 WEEE 家电）经破碎后，必须经过黑色金属、有色金属和粉尘的去除步骤，随后经过二级沉浮技术处理（介质密度为 $1,000\text{ kg/m}^3$ 和 $1,100\text{ kg/m}^3$ 左右）。密度小于 1000 kg/m^3 的碎料中，PP 含量丰富，PE 含量较低；密度适中的碎料，则是不含 BFR 的 ABS 和 PS，以及强化聚丙烯类物质。经二级沉浮处理

产生的三种碎料，随后可能会通过静电分离技术进行分离（Hamos, 2012; Wersag, 2012; 见表 4-1）。

破碎→X 射线衍射→光谱

对于技术水平先进的 WEEE 处理厂，通过粉碎、研磨和机械分离等加工过程，回收混合 WEEE 碎料中的塑料碎料。由于这些碎料的颗粒尺寸低于 20 毫米，需要因此在线自动分离而非手工分离，以进一步提升碎料品质以便回收聚合物。

溴和氯可以通过在线 XRT 技术进行去除，并生产出溴含量低的混合塑料碎料，其中包含多达 16 种聚合物类型。主要的聚合物型（PS、ABS 和 PP）可以通过随后的在线 NIR 回收；然而，NIR 技术在处理浅色材料时受到限制。遗憾的是，浅色塑料这不是 WEE 塑料的主要部分。

在一项示范性测试中，Fraunhofer IVV（Freising, Germany）和 Unisensor（Karlsruhe, Germany）对一项基于激光光谱学的新型自动分选技术进行了测试和优化，目前为止获得的结果清楚表明，此技术具有高产出率（约为 1 吨/小时），能从混合破碎塑料输入流中自动分离几种类型聚合物。激光光谱技术（与 NIR 相反）可以识别黑色和深色塑料，因此可能成为把 WEEE 中不含 BFR 的塑料碎片转换成具有市场价值的聚合物碎料的关键性技术。今后，该技术的深入调查将侧重于激光光谱识别 BFR 在高产出率方面的应用（Schlummer, 2011; Unisensor, 2012）。

4.3.4 聚合物流分离技术的比较

表 4-1 列出了一些实用的技术组合用于分离输入不同材料的聚合物。表 4-1 也给出了可能的产品输出、发展状态和经济或现有商业系统。

表 4-1:分离技术的组合、投入材料、产品、发展状况和相关经济性评价

技术组合	适当输入	不含 BFR 的产品	发展状态	经济性	参考
拆解→NIR→沉浮(→静电分离)	拆解 WEEE 过程产生的塑料	ABS、PS	通过	经济性取决于不含 BFR 产品的产量	Schlummer (2011)
拆解→沉浮(→静电分离)	TV 外壳	HIPS	通过	通过	Schlummer (2011)
拆解→手工分选(→沉浮)	拆解 WEEE 过程产生的塑料	ABS、PS、PC-ABS	通过	工业化国家未通过	

破碎 → 沉浮 (→静电分离)	混合 WEEE (小 电器)	ABS、PS、PP	通过	系 统 在 wersag AG 运 行 良 好 (Großschirma, 德国)	Hamos (2012) Wersag GmbH (2012)
破碎 → XRT → 光谱	混合 WEEE	BFR 和非 PVC 塑料混合物	通过	无信息	Schlummer (2011) Unisensor (2012)

4.3.5 分离废弃电子电气设备和含持久性有机污染物-多溴二苯醚塑料的全规模工厂

表 4-2 列出了部分正在运行的 WEEE 处理厂的，及其分离含 POP-PBDEs 塑料的潜力。

表 4-2: 全规模的 WEEE/WEEE 塑料处理工厂及其分离含 POP-PBDEs 塑料的潜力

WEEE 输入	分离技术	分离得到的聚合物	分离得到的聚 合物品质	消除 PBDE/BFR (遵守 RoHS)	发展阶段*	参考
WEEE 中的 混合塑料(奥 地利、中国)	未公开	含 BFR 低 的 ABS、 HIPS 和 PP 等类别	好(特定 客户)	是; 焚烧富含 BFR 的碎料	工业规模	MBA 聚合 物(2012)
小型 EEE、 大型家电(瑞 士)	包括 XRT	不含 BFR 和 PVC 的 聚合物	好	是	工业规模	RUAG 技 术(2012)
WEEE 塑料 (英国)	未公开	含 BFR 低 的 ABS 和 HIPS 等类 别	好	是	工业规模	Morton (2007)

WEEE 塑料 (德国)	未公开(包括 S/F 和静电)	含 BFR 低的 PP、ABS 和 HIPS 等类别	好	是	工业规模	Wersag GmbH (2012)
电视和计算机外壳 (瑞典)	手工, 未公开	含 BFR 低的 ABS 和 HIPS 等类别	好	是	工业规模	Retegan 等(2010)
WEEE 中的混合塑料 (德国)	连续研磨和 XRT	BFR 和非 PVC 聚合物	尚未通过	是	工业规模	Adamec 回收(2012)

(UNEP 2010a with modifications)

4.4 塑料的能量回收和生命终期管理

通过适当的 BAT/BEP 焚烧炉或其他类型的 BAT/BEP 热处理设施回收能量, 为含 POP-PBDEs 塑料碎料的能量/物质回收³⁰提供了一种解决方案。第 7 章描述了相应的处理技术和要求。

第 8 章和附件 3 描述了含 POP-PBDEs 材料填埋处置的 BAT/BEP 注意事项。如上所述 (3.3 节), 从生命周期方面来看, 由于 POPs 并未被破坏而是贮存起来留给下一代, 因此填埋最不受青睐。

³⁰WEEE 中金属的物料回收, 包括了聚合物部分的共处理。

5 专项最佳可行技术/最佳环境实践：交通运输业中的含持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴化阻燃剂材料

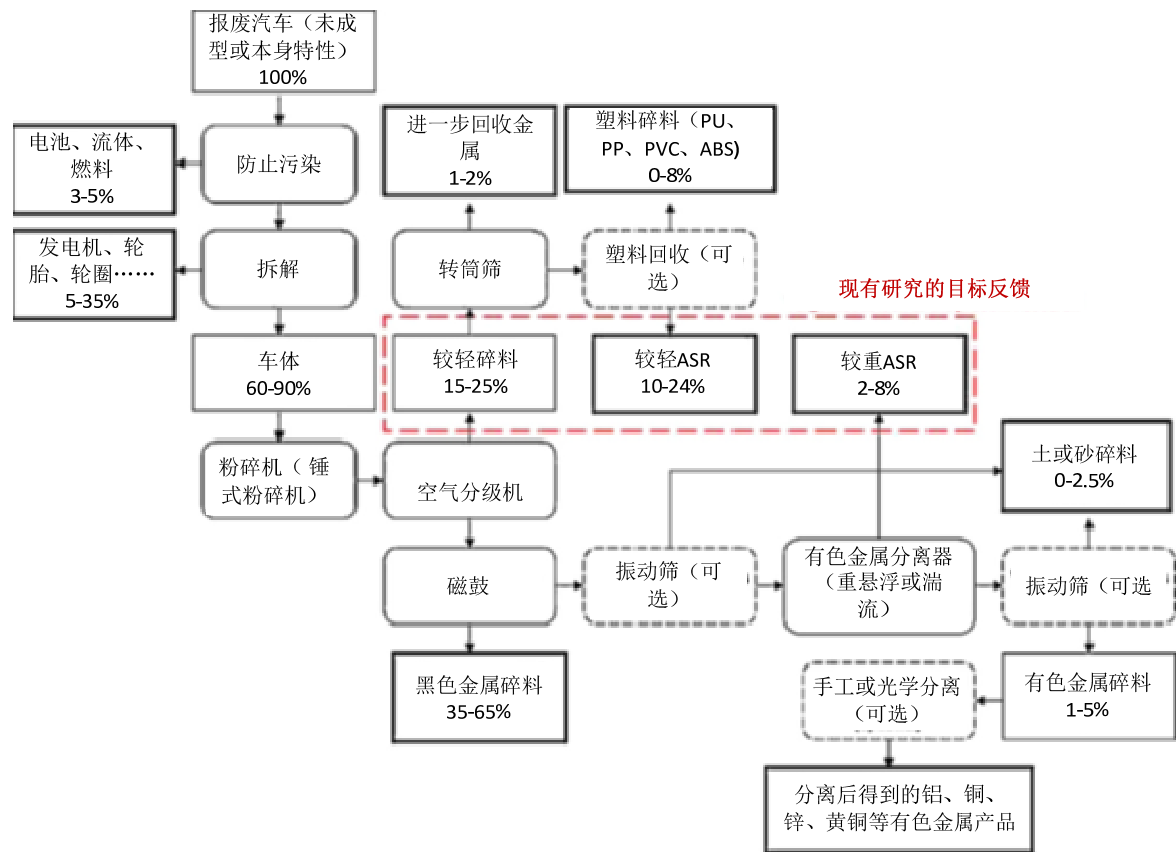
交通运输行业（汽车、公共汽车、卡车、火车、船舶³¹和飞机），是全球最大的材料和废物流之一。交通运输业是聚氨酯（PUR）泡沫在商用五溴二苯醚（c-PentaBDE）的主要使用领域之一。c-PentaBDE 用于座椅垫、靠枕和天花板，以及纺织品背面涂层。部分商用八溴二苯醚（c-OctaBDE）也用于塑料部件（如仪表板、方向盘）。由于沟通工具的使用寿命相对较长（特别是在发展中国家）以及高循环利用率和出口率，交通运输业可被视为一个巨大的 POP-PBDEs 的库存和循环利用/回收流。

报废汽车（ELVS）中的 POPs 污染物，可能包括多氯联苯（PCBs）³²和 PCDD/PCDF（*斯德哥尔摩公约 BAT/BEP Guidelines (斯德哥尔摩公约 2007); Vermeulen et al., 2011*）。ELVS 含有的其他有害物质是重金属（如铜、镉、铅、镍和锌），需要考虑对汽车破碎残余物（ASR）最终废物管理的适当评估。由于 ELVs 中存在上述污染物，部分国家已把 ASR 列为危险废物，并建立了法规管理体系。据报道，ASR 中总（重）金属含量高达 22%（Lanoir et al., 1997; Vermeulen et al., 2011）。主要由于 PVC 或卤化丁基橡胶的存在，ASR 中的氯含量比较高，通常为 1-4 wt%（Boughton, 2007; Vermeulen et al., 2011）。ELVS 还含有废油，以及氟氯化碳（CFC）制冷剂和气候调节制冷剂（HFC）等消耗臭氧层物质（ODS），需要在破碎前需要进行特定的预处理。

发展中国家最近开始实施管理车辆和 ELVs 的 BEP 措施，其中一种 BEP 方案环境友好村落机械学的概念，用于解决维修车辆和报废汽车的废物管理（Nwachukwu et al., 2011）。

³¹ 巴塞尔公约阐述了拆船事项 (<http://www.basel.int/ships/index.html>)。

³² 现有数据表明，破碎厂排放的 PCBs，来源于多氯联苯的工业生产/故意生产，并进入油品和电介质等；车辆甚至其他消费品中可能含有 PCBs，尤其是大型家电碎片（*斯德哥尔摩公约 BAT/BEP 指南*）。



(Vermeulen et al., 2011)

图 5-1: 报废汽车的处理流程示意图

5.1 含持久性有机污染物-多溴二苯醚的车辆循环利用

从多层次式废物管理原则来看，维修和循环利用是对车辆的生命终期管理的首选办法。再利用节省了制造新产品消耗的能量，并避免了生产新原料的环境影响；上述两点对资源密集型的物流特别重要。

由于大部分地区在 2000 年以前就停止使用 POP-PBDEs（如欧洲、亚洲³³），工业化国家已经不再使用含 POP-PBDEs 的车辆，但其中大部分已经达到生命终期或者已经出口到发展中国家/转型国家。因此，上述地区的工业化国家的车辆回收行业受 POP-PBDEs 的影响不显著（Morf et al., 2003）。由于北美地区直到 2004 年才停止使用商用五溴二苯醚（c-PentaBDE）和八溴二苯醚（c-OctaBDE）的使用量很大，而且 POP-PBDEs 使用量居世界首位（见第 2 章），因此必须对来自或位于北美地区的含辆采取特殊措施。

在发展中国家，车辆曾被使用数十年，生产于 20 世纪 70 年代、80 年代和 90 年代的多数汽车仍然在使用（POP-PBDE 清单导则）。在上述地区，交通运输业的 POP-PBDEs 极具参考价值。尤其是出租车司机或其他专职司机，来自含 POP-PBDEs 车辆的

³³中国的 c-PentaBD 的生产和使用存在一定的不确定性。

POP-PBDEs 人体暴露可能存在相关性；美国的一项 POP-PBDEs 暴露结果研究显示，是含聚氨酯（PUR）泡沫的老旧汽车的 POP-PBDEs 的相关性更加显著（Imm et al., 2009; Stapleton et al., 2008, Betts, 2003）。因此，不建议重复使用含 POP-PBDEs 的车辆。

5.2 报废车辆的处理和回收

报废车辆（ELVs）包含有价值的材料（尤其是金属），因此 ELVs 的回收率一直很高（约 70%）。由于含有废油和润滑油、重金属和 POPs，ELVs 的不可回收部分往往具有危险特性，因此不应该忽视它产生的环境影响（Vermeulen, 2011）。现在，许多 ELVs 同时载有含有消耗臭氧层物质及温室气体的空气调节器。因此，拆解和防止污染的步骤（见 5.4.1 节）对 ELVs 的环境无害化管理至关重要。

一般情况下，处理 ELVs 时，含 POP-PBDEs 材料通常包含在汽车破碎残余物（ASR）中（见图 5-1）。ASR 通常进一步分成“较轻 ASR”和“较重 ASR”；PUR 泡沫包含在较轻 ASR 中，约占 4-20%（参见图 5-2）。

在工业化国家，通常不回收 ELVs 产生的较轻粉碎残渣，但可以进行热解/能量回收（参见第 7 章）或在填埋处置（见第 8 条和附件 3）。

部分工业发达国家已通过立法，建立了 ELVs（和其他材料）的回收配额。例如，日本政府在 2002 年出台了《关于报废汽车回收的法律》（ELV 回收法），要求制造商收回氟氯化碳（CFCs）、安全气囊和 ELVs 产生的 ASR，并恰当地回收剩余材料。欧洲发布的 ELV 指令要求，从 2015 年起 ELVs 的回收率达到 95%（European Commission, 2010）。

最近，部分设施回收的聚合物碎料如下文所述。

5.2.1 车辆的拆解和防止污染

在进行拆解之前，需要移除 ELVs 中的潜在有毒有害部件。刹车油、汽油、转向油、发动机油、冷却液（ODS 和 GHG）和传动液等流体类物质，一般应首先从 ELVs 或其他设备中移除，然后对剩余部分进行破碎。该方法特别适用于存在 PCBs 的情况，在粉碎前应识别是否存在 PCBs 并将其移除，以便进行破碎处理。应特别关注变压器和电容器。更多详细措施，请参考斯德哥尔摩公约对附件 C 的 BAT/BEP 导则（斯德哥尔摩公约，2007）。

防止污染，为移除含 POP-PBDEs 材料以便进一步处理提供一种方案。此类材料可以使用溴筛查技术进行分离（参见 3.6 节），特别是在进一步考虑未受影响聚合物的再生利用时。

在拆解步骤，可循环利用和回收的部件将被移除，特别是具有足够市场价值或含有价值的材料（如催化转换器）的部件。表 5-1 列出了较易回收的 ELV 部件，同时也列出了可能的终端产品。

一般情况下，5-35%的 ELV 部件移除后可以循环利用或回收，具体取决于 ELV 的使用寿命、移除部件的市场价值和移除部件所需的劳动力成本（Vermeulen et al., 2011），但在不同地区存在着巨大差异。例如，在欧洲国家，只有约 5-10%的 ELV 部件在拆解过程中被移除；而在韩国，有高达 35%的 ELV 部件被移除（Ferrão et al., 2006; Joung et al., 2007; Forton et al., 2006）。这表明，作为一种 BEP 措施，拆除步骤有着巨大潜力。

应采取适当的程序（如，降低粉尘产生量）并使用适当的个人防护设备，以便尽量减少污染物（包括 POP-PBDEs）暴露。

表 5-1: ELVs 的可回收部件

部件	材料	回收用途
窗	玻璃	瓷砖
座椅	泡沫和纤维	车辆隔音材料
车身、车厢、引擎盖和车门	钢铁	汽车部件和一般钢铁产品
配线	铜	铜和发动机产品（铸铝强化）
缓冲器	树脂	缓冲器、内部部件、工具箱
散热器	铜和铝	炮铜铸件和铝制品
冷却剂、发动机和齿轮油	石油	锅炉和焚烧炉的替代燃料
变速系统、刹车和车轮	钢铁和铝	一般钢铁和铝产品
催化转换器	稀有金属	催化转换器或稀有金属回收（铂金）
轮胎	橡胶	原材料和能量回收（如水泥窑）

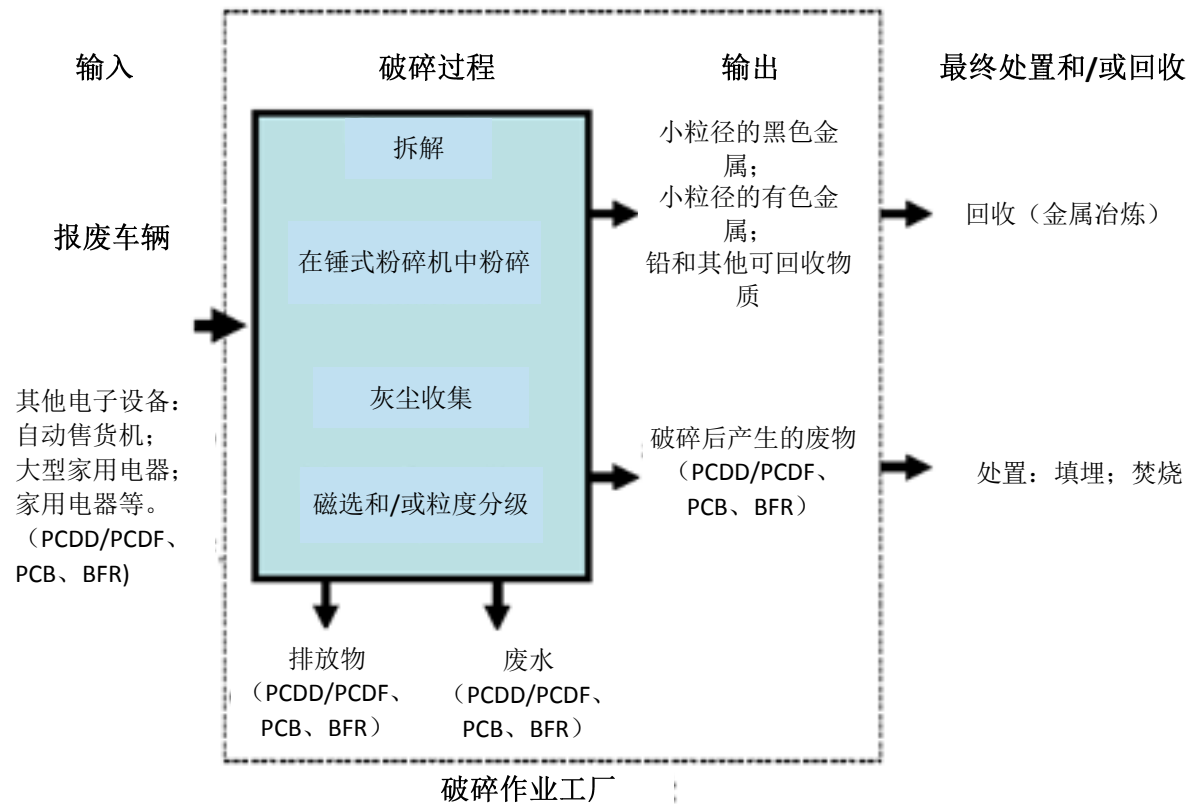
(Zameri and Saman; 2006; Vermeulen et al., 2011)

5.2.2 破碎作业工厂

处理报废车辆的破碎作业工厂，作为形成和排放无意产生的 POPs 的潜在来源，列入斯德哥尔摩公约附件 C。因此，斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则（斯

德哥尔摩公约 2007, 第三部分来源类别 (k) 对破碎工厂进行了介绍, 图 5-2 概述了该作业过程。

破碎作业工厂处理报废车辆

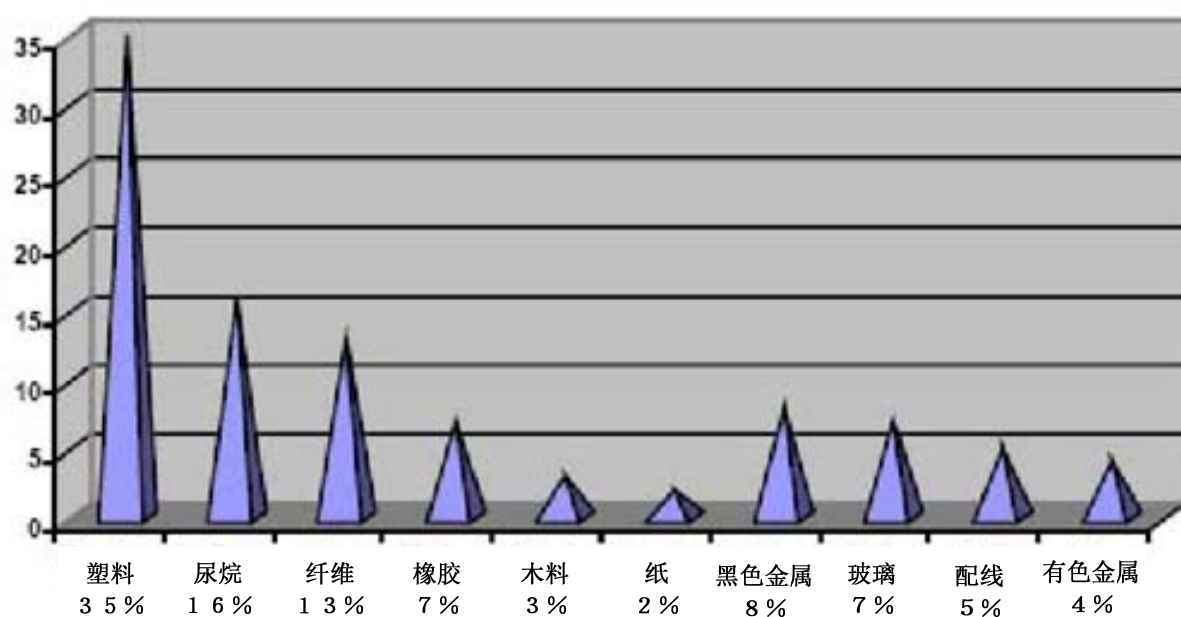


(斯德哥尔摩公约, 2007)

图 5-2: 破碎作业过程概述

车辆的许多组件都是由有色金属材料制成, 如铜、铝和锌等。在破碎过程中, 使用磁选技术使磁性材料与其他材料分离。铜和铝等有色金属材料, 通常是在随后的处理阶段通过手工或光学技术进行分离。剩余的材料就是 ASR, 约占 ELVs 总重的 15-30% (斯德哥尔摩公约, 2007; Vermeulen et al., 2011)。ASR 由玻璃、纤维、橡胶、汽车液体、塑料、聚氨酯 (PUR) 泡沫和灰尘组成 (见图 5-3), 进一步分离后形成“较轻碎料” (含 PUR 泡沫, 大部分是纺织品和塑料) 和“较重碎料” (见图 5-1)。

由于破碎作业工厂产生粉尘和其他排放物 (包括上述污染物), 应使用适当的个人防护设备。



(斯德哥尔摩公约, 2007)

图 5-3: 汽车破碎残余废物的组成

5.2.3 通过改进去污染和后破碎技术实现材料回收

正如第 5.2.1 节所述, ELVs 中的大量材料可以被回收利用。可能含 POP-PBDE 的材料(车体内部的 PUR 泡沫和塑料/纺织品)通常不被列入可回收材料(见表 5-1)。虽然材料回收的压力日益升高,但在未来,仍有大量的聚合物碎料需要被回收。根据 Ferrão 等人的研究(2006 年),提高 ASR 中聚合物的回收率是主要目标。例如,欧洲的循环利用和回收目标是到 2015 年达到 95%。由于聚合物越来越多地应用于汽车,使 ELVs 中聚合物的回收在未来将变得更有可能是。因此,欧洲已建立了部分处理 ASR 的 BAT/BEP 设施(见表 5-2)。

聚氨酯(PUR)泡沫(被认为是主要含 POP-PBDEs 的部件)³⁴, 约占有 ASR 总重的 5-15% (平均每辆车约含 16 千克 PUR 泡沫), 但占 ASR 总体积的 30% 以上(Hoffman, 2008)。美国业内人士表示,从汽车破碎残余物中回收 PUR 泡沫用于泡沫弹性垫层市场的可行性,取决于两个关键因素:开发从破碎残余物中回收 PUR 泡沫的经济过程;确认再生泡沫符合品质要求(Hoffman, 2008)。POP-PBDEs 含量可能成为品质要求之一。

³⁴在美国, PUR 泡沫主要用于交通运输业(座椅、臂枕/头枕),经 1% c-PentaBDE 的处理,以便满足 MVSS 302 (Luedeka, 2011; 见第 6 章)。

美国阿贡国家实验室已经开发出一种基于浮选法的泡沫聚合物分离系统（Hoffman, 2008）：使用同系列的六个大容器；每个容器都有特定功能，但取决于被回收的聚合物类型。在每个容器中的化学溶液都是经过选择的，以便发挥特定功能。该系统已用于从 ASR、拆解后的汽车零部件、工业废旧塑料和消费类电子产品中回收特定聚合物（Selke, 2006）。阿贡国家实验室还发现，最优品质的泡沫来自座椅所含泡沫的拆解和清洗，但同时声明，工业国手动分离泡沫是不经济的（Hoffman, 2008; UNEP, 2010b）。

经阿贡国家实验室的许可，位于比利时伊普尔的 NV Salyp 公司在 2004 年委托 Salyp ELV 中心建立设施并运营上述技术（即 Argonne 技术），以实现从破碎汽车残渣中回收 PUR 泡沫和其他聚合物。据报道，该设施的处理能力是每小时处理 6 吨 ASR。该设施还使用了一家德国公司（KUTEC 公司）经过认证的技术，从 Argonne 技术不能处理的材料流中分离出不同类型的热塑性塑料。Argonne 技术把废物分成三种：细料、泡沫和富含热塑性塑料的物质流。泡沫流是清洁的，可用于市场销售，如地毯垫层弹性泡沫和汽车垫料（Selke, 2006; UNEP 2010b）。

其他设施可汽车粉碎过程中分离出富含聚合物富集的碎料，但前提是：预处理生成的富含聚合物碎料，其聚合物含量达到 70-80%，以便使运输至塑料回收设施在经济上可行（Slijkhuis, 2011）。

表 5-2: 后破碎技术概述³⁵

	Argonne 技术	Galloo 技术	MBA- Polymer s 技术	Salyp Process 技术	Stena 技术	R-plus (WESA- SLF) 技术	VW- Sicon 技术
分离技术	*	*	*	*	*	*	*
风选	*	*	*	*	*	*	*
磁选	*	*	*	*	*		*
涡流分选		*		*	*	*	*
筛选	*	*		*	*		
滚筒筛选				*			*
光学分选					*		
手工分选						*	

³⁵其他从 ELVs 中回收聚合物的设施位于奥地利 Enns 的 TBS 和德国 Espenhain 的 SRW。

干燥							
沉浮分离		*		*	*		*
浮选	*						
预热分选				*			
湿法粉碎			*				
旋液分离			*				
静态旋液分离器		*					
重悬液分离					*		
开发现状	运营设施	运营设施	运营设施	运营设施	运营设施	运营设施	一座实验工厂和 2 座在建工厂
总回收率	粒径在 6mm 以上的聚合物和金属，90% 得到回收	90%	缺乏数据	86%	80%	92%	95%

(Vermeulen et al., 2011)

5.3 ASR 和其他 ELV 残渣的能量回收和处置

5.3.1 能量回收

汽车破碎残余物 (ASR) 的热值较高 (14-30 兆焦/千克)，有利于能量回收。然而，ASR 的氯含量也很高，同时 ASB 还含有溴化阻燃剂 (BFRs)、高浓度重金属和灰分含量，这限制了它作为燃料替代品的使用 (Vermeulen et al., 2011)。

因此，ASR 需要 BAT 废物焚烧炉以进行适当处理。在瑞士，所有 ASR 与其他物料共同焚烧，最大添加量达到 5%。对于非 BAT 焚烧炉或热解处理 ASR，将会导致 PCDD/PCDF 和其他无意产生 POPs 的形成 (Sakai et al., 2007; Weber and Sakurai, 2002)。

生产垃圾衍生燃料采用先进的二次回收技术，旨在隔离 ASR 和可燃材料，以减少、卤素和污染物的浓度。富含卤素和重金属的碎料，需要进一步处理和良好的废物管理，这一要求具有挑战性。ASR 的最细碎料通过富含灰尘和矿物油，但热值最低。通过使用过滤网、回转摇床、滚筒筛或沉浮技术，将粒径最小的碎料移除，从而提高 ASR 的燃料

特性 (Morselli et al., 2010; Boughton and Horvath, 2006; Hjelmar et al., 2009)。含 POP-PBDE/BFR 材料、PVC 或 (卤化丁基橡胶) 橡胶等的卤化聚合物组件, 是 ASR 中经常出现高浓度卤素浓聚物的主要来源。从 ASR 去除 PVC, 是降低总氯浓度的一种简便方法。部分研究指出, 在使用比重分离技术时, 若液浓度为 1,100–1,200 kg/m³, 则可以从 ASR 中去除大部分 (高达 68%) 含氯和含 POP-PBDE/BFR 塑料 (其密度约为 1,400 kg/m³ 或更高) (Hwang et al., 2008; Boughton, 2007)。在部分情况下, 必须在循环利用或能量回收之前去除 ASR 中的重金属, 以满足最终应用的法规要求 (Vermeulen et al., 2011)。

第 7 章中阐述了能量/物质回收的热处理技术。

另一种“回收”ASR 的方式是, 直接向小粒径 ASR 碎料中加入复合材料、混凝土或沥青等材料, 这被认为是一种临时贮存方式。

5.3.2 汽车破碎残余物的处置

ASR 含有的部分重金属, 如铜、镉、铅、镍和锌, 可能超过填埋场适用规定的限值; 由于上述重金属可能从沉积 ASR 中渗出, 从而对环境构成威胁 (Gonzalez Fernandez et al., 2008)。此类注意事项同样适用于 POP-PBDEs 和 PCBs。因此, ASR 的处置问题重重, 并受法规约束。例如, 在欧盟, 根据危险废物名录 (2000-532-EEC), ASR 被列为危险废物³⁶。然而, 尽管 ASR 被认为是污染物的贮存库, 当前甚至仍有工业国家以填埋方式处置 ASR。含 POP-PBDEs 材料的沉积的 BAT/BEP 注意事项, 第 8 章和附件 3 加以阐述。

5.4 发展中国家的注意事项

发展中国家从 ELVs 中回收含 POP-PBDEs 材料的证据有限。在尼日利亚开展的首个新增 POPs 初国家评估发现, 目前没有具体针对交通运输业产生的含 POP-PBDEs 材料 (塑料和 PUR 泡沫) 的回收活动的活动。对于处理含 POP-PBDEs 的 ASR, 发展中国家目前几乎没有任何适用的 BAT/BEP 焚烧能力 (参见第 7 章)。发展中国家的大部分填埋场不符合卫生填埋场的标准, 因此远不能满足处理含 POP-PBDEs 材料的填埋场的标准 (见第 8 章和附件 3)。因此, 发展中国家目前尚未具备适用于 ELVS 中含 POP-PBDEs 聚合物的生命终期处理方案。因此, 发展中国家显然需要支持是显然, 确保以环境无害化方式处理此类废物。

³⁶关于危险废物的第 91-689-EEC 号欧盟指令附件, 第 1910 款。

6 专项最佳可行技术/最佳环境实践：含有持久性有机污染物-多溴二苯醚的聚氨酯泡沫

软质聚氨酯泡沫（FPF）是最终用途广泛的机器制成品（Luedeka, 2011; UNEP, 2010b）。FPF 产品的主要用途是：

- 住宅及商业软体家具（车厢，椅子）
- 住宅和机构的底垫和天花板产品，包括枕头和床垫
- 交通工具（轿车、卡车、火车、船舶和飞机，见第 5 章），内部座奇装饰，软垫装饰和吸音板
- 军事和国防应用，以协助车辆、船舶和飞机防止出现燃料相关燃烧

其他次要用途包括：

- 保护性包装
- 抑制、支持、压力缓解、吸入液体和和伤口护理的医疗保健品
- 空气和液体过滤
- 作为吸收介质用于实验室和检测仪器
- 服装填充物和保湿材料
- 家用地毯安装的衬层（特别在美国）

虽然 FPF 是一种通用商品，但通过不同的专利配方和制造工艺，实际上 FPF 往往具有特定性能。许多 FPF 制造商生产超过 150 种各不相同的 FPF 产品，每种都具有适用于特定最终用途的独特性能（Luedeka, 2011）。

FPF 行业使用两种基础生产方法：块状（美国以外，被称为“块状泡沫”）和铸模成型。每种方法都需要独特的产品配方和多种原料，包括但不限于多元醇、二异氰酸酯、表面活性剂、催化剂、辅助发泡剂和众多可选特种添加剂（在某些情况下，包括阻燃产品）（Luedeka, 2011）。块状泡沫和铸模成型制品的配方可能需要在生产前或生产过程中进行调整，以便与周围的生产环境一致，包括湿度、温度和气压。配方的调整可能包括浓度的变化和/或选择多种原材料（包含添加剂，如可选阻燃剂）的改变。

POP-PBDEs 的区域性使用（第 2 章），与回收 PUR 泡沫的注意事项相关，特别是受进/出口车辆或家具影响市场的地区。

6.1 被持久性有机污染物-多溴二苯醚污染的家具和床垫的重复利用

基于层次式废物管理原则，含有软质聚氨酯泡沫（FPF）的家具（如沙发、（扶手）椅）、床垫或纺织品，是生命终期管理的首期项目。重复利用可以制造新产品所需的能源，同时避免生产新原料产生的环境影响。

在生产商用五溴二苯醚（c-PentaBDE）期间（2005 年之前），美国和英国建立了家具市场的可燃标准。由于床垫主要用于监狱、军事设施和医院等公共/政府机构，供个人消费的床垫市场并未受到 c-PentaBDE 的显著影响（Luedeka, 2011）。

在过去，其他大多数国家并未针对家具建立专项易燃性标准。因此，这些国家/地区的聚氨酯（PUR）泡沫中并没有（或在很少程度上）受到 c-PentaBDE 的污染，具体取决于此类物品从具备专项易燃性标准国家（美国和英国）的进口情况。因此，在大多数国家/地区，家具和床垫的重复利用行业可能不会受 POP-PBDEs 的（显著）影响。然而，如果含 c-PentaBDE 的老旧沙发、寝具或车辆，就有可能产生相关的 POP-PBDEs 人体暴露（Betts, 2003; Imm et al., 2009; Stapleton et al., 2008; UNEP, 2010b），不推荐进行重复使用。

假定大部分地区的应用行业不会受到 POP-PBDEs 的影响，在把无限制重复利用此类物品认定为最佳环境实践（BEP）之前，需要进行相关的确认工作。若缔约方发现利用或重复利用的物品中含有 c-PentaBDE，若有必要采取进一步措施保护人体健康，则有必要进行评估。

6.2 聚氨酯泡沫的循环利用/回收

回收含有聚氨酯（PUR）泡沫的家具、汽车、床垫和建筑物等物品，需要考虑管理因素，如物品的地理原产地和生产日期。阻燃剂的类型和使用情况，高度依赖于地区和国家。假定 90% 以上的五溴二苯醚（c-PentaBDE）和六溴联苯（HBB）存在于 PUR 泡沫中，并且产于美国，则目前大部 PUR 泡沫贮存在填埋场，或存在于正在使用及再生的地毯弹性垫层中（UNEP, 2010a, 2010b）。因此，还可以假设，其他大多数国家和地区家（美国/北美除外），目前 PUR 泡沫中 c-PentaBDE 和 HBB 的含量较低。

但是，针对美国的婴儿产品中 POP-PBDEs 的新近监测结果显示，婴儿产品中也含有 POP-PBDEs（Stapleton et al., 2011）。PUR 泡沫回收或寿命终期管理的所有处理设施，应考虑通用 BAT/BEP（附件 1）。考虑到美国 PUR 泡沫回收设施的工人血液含有高水平的 c-PentaBDE（Stapleton et al., 2008），处理含 c-PentaBDE 聚氨酯泡沫的设施应考虑采取职业安全措施，如淘汰受污染的 PUR 泡沫和使用适当的个人防护设备。

对于部分含受 POP-PBDEs 影响材料的软质聚氨酯泡沫类型，可以通过溴筛查发现 POP-PBDEs 影响材料（见 2.6 节），从而分离含 POP-PBDEs 材料。收集 PUR 泡沫时或回收 PUR 泡沫设施可使用该分离工艺。

虽然通过分离含 BFR 部件从而分离含 POP-PBDE/BFR 聚合物已经应用到全范围的 WEEE 塑料回收中（见第 4 章），但目前没有关于 PUR 泡沫在内的其他含 POP-PBDE/BFR 材料的分离信息。对于床垫、家具等大件聚氨酯泡沫塑料，筛查方法同样适用于 WEEE 塑料，如手持式 XRF 或滑动火花光谱技术。可能由政府支持的筛查研究，可以揭示该国是否需要此类筛查方法。

如果热回收设施不适于该国家，可以贮存含 POP-PBDEs 材料（附件 1）直至开发出适用处理技术，可在卫生填埋场进行填埋处置（最不受青睐方案）（见第 8 章附件 3）。

就以生命周期评估为基础，对不受 POP-PBDEs 影响的聚氨酯泡沫作出最终处理的决定。根据当地实际情况（现有市场、物流、热处理设施品质），循环利用或能量回收可能是最好的选择。

6.2.1 垫层复弹：逐步淘汰商用五溴二苯醚回收聚氨酯泡沫

复弹过程是指将废聚氨酯（PUR）泡沫分割成小碎片，然后用聚氨酯预多元醇粘合剂重新生成聚合聚氨酯泡沫产品（USEPA, 1996）。该处理过程主要用于生产地毯衬垫（Eaves, 2004）。绝大多数的地毯衬垫用于讲英语国家，特别是美国、英国和澳大利亚。其余很少一部分的地毯衬垫用于世界其他地区（Zia et al., 2007）。PUR 泡沫其他回收利用的用途包括校车座椅（USEPA, 1996）和体育馆地毯（Zia et al., 2007）。其他不能重复用于床垫翻新或复弹的 PUR 泡沫回复利用途径包括宠物寝具、毛绒动物玩具和保湿材料（UNEP, 2010b）。美国首次通过研究证实了 PUR 回收和地毯安装相关的 POP-PBDEs 暴露（Stapleton et al., 2008），并存在着对消费者进一步暴露的明显风险。

6.2.2 床垫的材料回收

正如第 6.1 节中提到的，特定机构（如监狱、医院和军事设施）使用的床垫大部分经过阻燃处理，甚至是在专门建立特定易燃性标准的国家。针对这种特定源，可以进行溴/PBDEs 监测以便对 POP-PBDEs/BFRs 进行概述。如果检测到 POP-PBDEs，可在回收前进行移除或进行筛选（如 XRF）和分离。

国际床上用品协会编制的床垫回收概述，总结了床垫回收的部分关键问题（International Sleep Products Association, 2004）：

- 回收利用的经济效益刚好平衡，而再生床垫材料的价格不能维持床垫的处理操作费用。因此，寻找持续性收入来源补充废料收入，是成功运行床垫回收流程的关键因素（来自消费者、零售商、制造商或市政公债的费用，相当于床垫倾倒在填埋场时填埋场收取的“垃圾倾倒费”）。
- 由于需要尽量降低向设施运输产品的费用及向潜在消费者提供再生材料，设施的位置和安全是至关重要的。
- 以可供销售的形式准备再生碎料面临挑战，尤其对于目前最具价值且最易回收的床垫材料——废钢铁这是目前为止最有价值。
- 产品体积一致对于维持高效率拆解操作是必要的。
- 与自动化程度更高的替代技术而言，技术含量低的手工拆解似乎更加有效。尽管新技术正在开发中，雇用技术能力相对低的、配备箱式刀具的手工劳动者进行手动操作，是目前的首选方法。然而，处理碎料产品时手工操作速度慢，仍然需要资本性支出，包括处理产品和碎料的磁选机、水斗、铲车等。

6.2.3 二次研磨

Eaves (2004) 指出，来自北美的地毯衬垫的泡沫碎料的循环利用率正在下降，刺激了对创新技术的吸收，使制造商能够在生产过程中使用非低温研磨泡沫碎料。随后，在新泡沫的制造中，使用超细粉末取代约 10% 的化学品原料。当工人暴露在上述超细粉末的环境中时，应采取特定的职业安全防护措施（防护口罩）。经稍微调整西方，再生泡沫具有等同于原泡沫的属性。废料价值和化学品原料价格之间的差距，是主要的经济学驱动力 (Eaves, 2004)。二次研磨，目前在 PUR 泡沫行业的使用并不多 (Luedeka, 2011)。

6.2.4 化学物质回收（糖醇解）

PUR 泡沫的化学物质回收仍处于初步发展阶段。有几家公司已经开发出聚氨酯再加工的糖醇解技术，如聚氨酯泡沫热糖醇解技术已在德国进入应用阶段 (<http://www.rampf-ecosystems.de/en/home/>)。

6.3 由再生聚氨酯泡沫材料生产的物品的标识

如果回收利用含 POP-PBDEs 聚氨酯 (PUR) 泡沫，则必须保证工人在回收 PUR 泡沫和安装复弹衬垫的过程中不会导致人体暴露 (Stapleton et al., 2008)，同时还应保证消费者的无/低暴露，最后还应保证对达到生命终期的此类产品采取环境无害化管理。应

对此类物品进行标识，以作为对进一步生命周期环境无害化管理的先决条件（见《制含新增 POPs 产品/物品或新增 POPs 用于生产过程的标识导则——初期注意事项》/Guidance on labelling of products or articles that contain new POPs or use new POPs during manufacture – initial considerations）。

6.4 被持久性有机污染物-多溴二苯醚污染的其他材料

在过去，POP-PBDEs 的其他次要用途包括：

- 纺织品(如车辆中的背面涂层纺织品)
- 橡胶(如传送带)
- 涂层/涂料

虽然没有针对 POP-PBDEs 的次要用途编制专项 BAT/BEP，聚氨酯（PUR）泡沫的基本 BAT/BEP 方法可以包括：

- 开展此类行业中 POP-PBDE 存在情况的的国家/地区调查
- 评估此类材料的回收活动
- 排除受此类物质影响的特定材料流
- 借助溴筛查方法在回收过程中对此类物质的筛选和分离
- 回收不含 POP-PBDEs 材料流
- 含 POP-PBDE 物质流的能量回收（参见第 7 章）

如果上述方案在某个国家不可用，则以可贮存此类材料（见附件 1），直至开发出适当的处理技术，也通过卫生填埋场进行填埋处置（最不受青睐的方案）（见第 8 条和附件 3）。

7 含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的能量回收与物质回收

由于阐述每个热处理过程的最佳可行技术和最佳环境实践（BAT/BEP）需要数百页篇幅，故该文件中的最佳可行技术和最佳环境实践导则未对单个热处理技术的最佳可行技术和最佳环境实践进行说明。但是，这些 BAT/BEP 说明文件收录在相应的工业生产方法的“最佳可行技术参考文件”（BREFs）中(<http://eippcb.jrc.es/reference/>)。斯德哥尔摩公约最佳可行技术和最佳环境实践导则也有相关说明，该导则文件强调减少无意产生的持久性有机污染物（uPOPs）（(斯德哥尔摩公约，2007)）。此外还可参考本文件 4.4 和 5.3.1 的内容。

7.1 总论：含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的热处理

7.1.1 含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的热值和卤素含量

持久性有机污染物-多溴二苯醚（POP-PBDEs）主要用于高热值材料中（如塑料、聚氨酯、聚苯乙烯泡沫、纺织品）。这类材料的回收方式之一是回收利用材料中能量和附于含 POP-PBDEs 高分子材料上的金属。此类聚合物的潜在热值值将近 40MJ/kg，相当于 €80/mton（at €2/GJ）（Tange and Drohmann, 2005）。

《塑料废物及其处置的鉴定与环境无害化管理技术导则》（(巴塞尔公约，2002)）推荐对含 POP-PBDEs 的高分子材料进行原料回收与热能回收。该导则规定：“含有多溴二苯醚的塑料废物可能释放二噁英和呋喃，故不属于可再再利用的塑料废物。这类塑料废物应该采用原料回收设施进行处置或采用可控焚烧炉回收能量。”

由于含 POP-PBDEs 的废弃物含有大量的卤素，若对这类废弃物进行热处理（汽车破碎残余物或废弃电气电子设备回收利用中的塑料），那么对热处理设备而言无疑具有一定的挑战。在部分国家，危险废物焚烧炉可能被用于处理卤素含量超过 1%的废弃物³⁷。当使用其他设备进行能量回收或处理时，则须特别小心地操作以避免释放无意产生的持久性有机污染物（POPs）。

7.1.2 监测多溴二苯并二噁英/多溴二苯并呋喃与其它多卤代二苯并二噁英/多卤代二苯并呋喃的释放情况

由于含 POP-PBDEs 材料通常具有阻燃性，因此这类材料的可燃性较低。按最佳可行技术/最佳环境实践（BAT/BEP）中的说明，低可燃性会导致在未配置高效燃烧室的设备

³⁷氯、溴和金属催化剂（例如，铜）的化合，产生了在其他设施中生成高浓度 PCDD/PCDF、PBDD/PBDF 和 PXDD/PXDF 的风险。

内生成更多的不完全燃烧产物 (Weber and Kuch, 2003)。由于含多溴二苯醚 (PBDEs) 材料是多溴二苯并呋喃 (PBDF) 的主要前体物, 所以在热回收与销毁操作中, 需要重点考虑并评估的可能更多的有毒 PBDF 的形成 (Sakai et al., 2001; Weber and Kuch, 2003; WHO, 1998; Vehlow et al., 2002; 联合国环境规划署, 2010b)。因为含 PBDEs 材料通常含有一定浓度的氯 (如废弃电子电器设备中的塑料、汽车破碎残渣、聚氨酯泡沫), 多卤代二苯并二噁英/多卤代二苯并呋喃 (PXDD/PXDF) 的形成也包含了最多的二噁英类化合物 (Hunsinger et al., 2002; Zennegg et al., 2009)。因此, 在这类操作中仅仅监测多氯代二苯并二噁英/多氯代二苯并呋喃 (PBDD/PBDF) 并不充分且有相当的误导性³⁸。然而, 超过 5,000 种 PXDD/PXDF 同族元素的仪器分析很复杂, 其中包括数百种 2、3、7、8 位取代的同族元素, 且目前的分析仪器尚不能提供相应的毒性当量值 (TEQ)。为克服 PXDD/PXDF 仪器分析这一问题, 斯德哥尔摩公约建议通过采用认可的生物检测技术测定二噁英毒性总量, 如 CALUX、DRCALUX 或者 EROD (斯德哥尔摩公约, 2007)。目前已有研究报道了这类复杂二噁英类混合物的评估情况, 比如电子废物回收的评估 (Yu et al., 2008)。

7.1.3 溴/溴化氢导致腐蚀的注意事项

溴/溴化氢很容易导致腐蚀, 尤其是在金属组件中。因此, 当大量的含溴废物在设备中进行热处理时, 需要考虑到设备内的腐蚀作用。这一过程需要仔细观察, 同时其经济效益与缺陷也需要进行评估, 包括维护与维修的成本。从经济学的角度看, 尤其需要关注锅炉部分。由于设备内的卤素会加强腐蚀, 带锅炉设备的操作者通常不愿意燃烧处理大量的含溴废物 (Rademakers et al., 2002)。

7.1.4 烟道气净化过程中去除溴化氢与溴的注意事项

对于所有热处理技术都需要考虑到溴在设备与烟道气管道内的状况。由于溴与氧的氧化还原电位接近 (见表 7-1), 溴在烟道气中部分以溴化氢 (HBr) 存在, 而部分以元素溴存在。化合态溴与元素溴的比例与一些因素有关, 比如含硫量。

常用的去除技术 (采用碱性吸附剂干涤气法或半干涤气法、氢氧化钠溶液涤气法等) 就能去除烟道气中的溴化氢 (与氯化氢及其它酸性气体共同存在)。这类去除烟道气中元素溴 (以及碘) 的方法均是通过添加亚硫酸盐或亚硫酸氢盐进行还原的湿式涤气法。

³⁸溴的加入, 可能导致 PCDD/PCDF 浓度的降低, 部分原因是含氯芳香族化合物的脱化处理。

表 7-1: 卤素的氧化还原电位及含钾和钠卤化物的沸点/熔点³⁹

	氟	氯	溴	碘
含钾卤化物沸点 (°C)	1505	1500	1380	1330
含钠卤化物沸点 (°C)	1704	1465	1393	1304
含钾卤化物熔点 (°C)	858	790	732	686
含钠卤化物熔点 (°C)	995	801	755	662
氧化还原电位 (标准电位 O ₂ +1,23)	+2.87	+1.36	+1.09	+0.54

7.2 焚烧炉处理含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料过程中的能量回收

斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践准则中第 V 章节详细叙述了废物焚烧基本的最佳可行技术/最佳环境实践 (BAT/BET) (斯德哥尔摩公约, 2007)。更多详细说明在关于废物焚烧的欧盟最佳可行技术参考文件文件中亦有说明 (European Commission, 2006)⁴⁰。

一般而言, 单一的焚烧炉不适用于处理来自运输行业或电子行业的碎料废物 (Moakly et al., 2010)。对这类高破碎性的废弃物可以采用不同类型的焚烧炉进行混合焚烧处理, 如炉排炉、流化床焚烧炉以及回转炉⁴¹。卤素含量超过 1% 的材料应该在危险废物焚烧炉内进行处理⁴², 故需要特别谨慎。BAT/BEP 市政固体废物焚烧炉 (MSWI) 或水泥窑 (见下文) 可用于处理这些废物材料。小规模试验结果显示, 相比普通操作流程, 采用焚烧炉处理的话, 所有的排放参数均未升高。

主要由于小型焚烧炉和可移动焚烧炉在操作稳定性方面、二次燃烧产物质量和烟气净化技术方面的局限性, 这类焚烧炉通常不用于破坏含 POPs 废物。为保证排放水平符合标准要求且长期排放的 uPOPs 和 POPs 浓度都较低, 需要连续监测 (至少几个月) 二噁英和 uPOPs 以及其它 POPs 的排放情况 (Reinmann et al., 2010; Weber, 2007)。

³⁹ GESTIS: IFA 化学物质数据库

⁴⁰ ftp://ftp.irc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf

⁴¹ Mark(1998 年)比较了不同备选方案 (MSW 共焚烧、水泥窑共焚烧和危险废物共焚烧), 其结论为: ASR 与 MSW 共焚烧是最适合的方案。

⁴² 例如, 欧盟废物焚烧指令要求, 若危险废物含有 1% 以上的卤代有机物质 (按氯计算), 在共焚烧处理时, 温度应在 850-1100°C (European Commission, 2000)。

如上所述，在焚烧处理含POP-PBDEs/BFRs废物时，必须考虑到锅炉（以及其它部分）的腐蚀情况。如果进入焚烧炉的溴含量远远低于氯含量，那么腐蚀主要是由氯造成的（Rademakers et al., 2002）。

7.2.1 混合焚烧废弃电气电子设备中的塑料

依据 BEP 进行操作的 BAT 废物焚烧炉可混合焚烧含 POP-PBDEs 的废弃材料，同时不会释放大量的 POP-PBDEs 或者无意产生的溴代二噁英或氯代二噁英（Sakai et al., 2001; Vehlow et al., 2002; Weber and Kuch, 2003）。但是必须强调的是，在 WEEE 与市政废物混合的固体燃料燃烧过程中（Hunsinger et al., 2002），会产生极大量的 PXDD/PXDF。PXDD/PXDF 的生成主要取决于焚烧的废物中氯与溴的比例⁴³（Hunsinger, 2010）。在次级燃烧区控制的烟道气燃烧过程中，这些 PCDD/PCDF 和 PXDD/PXDF 被大量且有效的破坏，最终在未净化尾气中仅含有适度水平的 PCDD/PCDF 和 PXDD/PXDF，并且净化尾气中也只有低浓度水平的 PCDD/PCDF 和 PXDD/PXDF（Nordic Council of Ministers, 2005; Tange and Drohmann, 2005; Vehlow et al., 2002）。这些测试结果显示，BAT 焚烧可以处理添加的含 POP-PBDEs 的高分子材料，同时在次级燃烧区中能够破坏无意生成的高水平氯代、溴代以及多卤代二噁英。当然，次级燃烧区需依据 BAT 要求进行操作，提供足够的停留时间（2 秒）、温度（>850℃）和湍流（斯德哥尔摩公约，2007; European Commission, 2006）。

7.2.2 汽车破碎残余物在市政固体废物焚烧炉中的混合焚烧

在城市固体废物焚烧炉中进行了大量的混合焚烧试验，以评估技术可行性及环境影响。在瑞士的一次试验中，10%以上的汽车破碎残余物（ASR）通过混合焚烧处理（Jody et al., 2006; Keller, 1999; Disler and Keller, 1997）。同时在瑞典的一次试验中，通过混合焚烧处理的破碎残余物超过了 20%（Aae Redin et al., 2001）。根据报道，混合焚烧能达到规定的环境影响限值。目前，瑞士所有的 ASR（55,000 t/year）都是通过市政固体焚烧炉进行处理（处理成本 150 €/t）。此外，已有表明，相比市政固体的焚烧，混合焚烧的烟道气排放并无显著改变。

⁴³在该焚烧炉的另一试验系列中，向焚烧物中额外添加 0.06%的溴，导致第一燃烧室生成 PXDD/PXDF（主要是溴代和二溴代的二噁英/呋喃）的浓度高于 PCDD/PCDF。这证明了尽管燃料输入中的 Cl/Br 比率高于 10，仍形成相当多的 PXDD/PXDF (Hunsinger et al., 2001)。

在关于 ASR（31%）混合焚烧的另一项研究中，飞灰以及锅炉灰中锌、铅、锡、锑、铜和钴的浓度均显著增加：相比平均基线水平，铅和锌的浓度分别超过 18 倍和 16 倍（Mark et al., 1998）。在瑞士的部分焚烧炉通过酸洗萃取过滤燃烧灰烬以去除重金属。

在上述 ASR 试验中，市政固体的混合焚烧是在壁炉中进行的。除此以外，ASR 也能在其它类型的熔炉中混合焚烧，比如流化床焚烧炉（Vandecasteele, 2011）。

在许多国家，市政固体焚烧炉中的底灰被用作建筑中的次生原料（Arickx et al., 2007; Vandecasteele et al., 2007）。因此，在混合焚烧 ASR 的时候监测底灰中的有毒成分是非常重要的（重金属、POPs）（Vermeulen et al., 2011），同时避免进一步使用与沉积导致的环境污染。此外，需要确定底灰中有毒元素的法定浓度限值，由此可以限制能够有效混合焚烧的 ASR 的数量（Moakly et al., 2010）。

7.2.3 金属回收

ASR和WEEE的破碎部件仍然含有相当数量的重金属。BAT/BEP被用于回收金属熔炉中ASR较重碎片中的金属（见下），然而较轻的残余碎片需要通过焚烧处理。或者，当不具备合适的热处理设备时，在安全填埋场通过填埋处置较轻的残余碎片（见第8章和附件3）。在几乎所有的焚烧炉中，除了一些大块的金属部件，重金属并不从燃烧灰烬中回收。目前，在瑞士开展了一些前沿的小规模试验，这些试验可以从底灰中广泛地回收金属（ZAR, 2011）。

7.2.4 发展中国家的注意事项

如果焚烧含POP-PBDEs的材料，那么考虑到WEEE塑料和ASR均含有大量uPOPs，只能采用BAT焚烧炉。然而，在发展中国家几乎没有BAT焚烧炉。在发展中国家或者过渡型国家中，考虑到废物处理的最终成本较高（一般100美元/吨以上），构造最佳可行技术焚烧炉仍然存在问题（Brunner and Fellner, 2007; World Bank, 2005）。因此，对于发展中国家含POP-PBDEs的废物处理，焚烧炉（至少目前）可能不是一个可行的选择。

7.3 水泥窑

《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》第V章节中，对水泥窑的一些重要的最佳可行技术/最佳环境实践的注意事项进行说明（斯德哥尔摩公约, 2007）。关于废物焚烧的欧盟最佳可行技术参考文件文件给出了更多详细信息（European

Commission, 2010)⁴⁴。本章节讨论在含POP-PBDEs材料处理过程中，需要明确且详细的注意事项。

不论在工业国家还是发展中国家，水泥窑都越来越多地用于废物管理体系中（Holcim and GTZ, 2006; Reijnders, 2007）。主要的含POP-PBDEs的材料，比如WEEE塑料、uPOPs以及其它可能含POP-PBDEs/BFRs材料，在一定程度上也能够被处理。

《斯德哥尔摩公约最佳科学技术/最佳环境实践导则》（斯德哥尔摩公约, 2007）将“电子废物”列入“不建议进行水泥窑共处理”的限制清单。该导则如下：

电子废物包括电脑及配件、娱乐电子设备、通讯电子设备、玩具以及诸如厨房设备或医疗器械等大型家用电器。一方面，电子废物的基本构成表明其包括对环境与健康有潜在危害的物质，比如氯、溴、磷、镉、镍、汞、多氯联苯及一定浓度的溴化阻燃剂，且通常高于阈值。另一方面，电子废物含有大量的稀有重金属，故需采取一切措施回收重金属。电子废物中塑料部分的混合处理将是一个受到关注的部分，但首先需要将其拆解和分隔（after Holcim and GTZ 2006）。

(斯德哥尔摩公约, 2007)

这反映了水泥窑的行业利益，其原因是水泥窑可作为一个可能的回收途径，从电子电气设备中含POP-PBDEs的高分子材料废物中回收能量（Tange and Drohmann, 2005）。

由于约50%的汽车破碎残余物（ASR）由诸如塑料或橡胶等可燃物质组成，另外40%由硅酸盐、钙、铝和铁组成，所以ASR（以及其它含多溴二苯醚的废物）同时也是水泥生产行业一种可能的替代燃料以及矿物原料（Boughton, 2007; Vermeulen, 2011）。当水泥窑的燃料不是常规的化石燃料的混合物而含有50%ASR的燃料时，需要注意到燃烧对熟料质量存在极大的负面影响（Gendebien et al., 2003）。在这种情况下，熟料中氯、铅、镉、铜和锌的浓度将增加一个数量级或更多（Gendebien et al., 2003），这样便不再符合瑞士的产品规格中规定的浓度水平。此外，在水泥窑中混合焚烧ASR的其它问题，包括增加飞灰产生量、堵塞燃料喷射区域、水银蒸发以及增加水泥窑粉尘中有害元素的浓度（Reijnders, 2007; Fink, 1999）。一般而言，若ASR在燃料中的比例较高，那么在水泥窑中燃烧之前需要对其进行升级与净化处理（Vermeulen, 2011）。

遗憾的是，对于混合焚烧含PBDEs/BFRs的废物的过程中，POP-PBDEs和PBDD/PBDF的释放情况，目前还未有监测研究发布。因此不能确定水泥窑处理含POP-PBDEs的效果，

⁴⁴ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/clm_bref_0510.pdf

特别当投料点设置在较冷的入口区。废物中POP-PBDEs的破坏效率在很大程度上取决于水泥窑的投料点。对于稳定的分子（以及二噁英前体物），比如多氯联苯（PCBs）或POPs杀虫剂，需要在水泥窑的“热端”投入燃烧器内，燃烧器要求高达2000℃的燃烧火焰，且1100℃以上停留时间超过2秒，从而方可确保较高的破坏效率。同时这也保证二次燃料中的POP-PBDEs能够被彻底破坏，并且在投料点阻止PBDD/PBDF的形成。然而，含POP-PBDEs废物（如WEEE塑料、汽车/运输业粉碎物、家具中的聚氨酯泡沫、保温材料或床垫）都是不在“热端”投入燃烧器的固体废物。这类固体废物组分通常从水泥窑较冷端投料口投入燃烧器。冷端的温度在700℃至1000℃之间，且停留时间极大地取决于各个水泥窑的设施配置情况（Waltisberg, 2010）。

因此，目前使用水泥窑接收与处理POP-PBDEs/BFRs的废物还需要一个详细的、有针对性的评估，包括投料点、温度、停留时间、POP-PBDEs/BFRs破坏速率（尤其是在窑的进口端投入燃料的情况下）以及相关的释放情况。在任何含POPs废物常规处理之前，通常需要一个合适配置的燃烧测试并确定破坏的速率，包括分析处理产物以及旁通排气管的所有排放物。

在使用水泥窑处理含POP-PBDEs/BFRs废物时，另一个重要的注意事项是卤素投入的敏感性，尤其是对于配备有卤素投入预热器的BAT水泥窑。对于窑炉（配备或者未配备预煅烧炉）的预热器——《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践》认为可作为废物处理的主要窑炉类型（斯德哥尔摩公约，2007）——平均总氯（包括原料、燃料及其他材料，包括废物）的投入应该低于0.03%以避免窑炉阻塞（占重新估算的窑炉总输入量）（Waltisberg, 2010）。因此，由于进入水泥窑的氯化物会在窑内累积（在窑的进口端区附件），从而导致这一区域含氯情况高达2%。此外，累积的氯会在系统内进行循环，这可能会对会整个操作造成负面影响，比如阻塞窑的进口端较冷的区域和降低旋风级（Waltisberg, 2010）。

因为配备有预热器的水泥窑通常释放PCDD/PCDF的水平低于0.1ng TEQ/Nm³（Karstensen et al., 2006），但是在高氯浓度时，湿窑与（长时间的）干窑的释放水平可达1ng TEQ/Nm³。已报道的排放浓度甚至有高达136ng TEQ/Nm³（斯德哥尔摩公约，2007; Karstensen, 2008）。

关于水泥窑中溴的特性以及相关的无意产生的持久性有机污染物/副产物或元素溴，目前尚未有研究报道（UNEP, 2010b）。因为溴的物理化学性质与氯类似（如氯化钾和溴化钾的沸点，见表7-1），物理化学性质是影响其吸附/解析作用的关键因素。所以卤素在水泥窑内的累积过程，溴可能与氯具备类似的活动特性。

随着含POP-PBDEs以及其他BFRs的废物组分的增加，投入炉窑的溴也随之增加，进而将增加预热器阻塞的风险。同时，对于所有类型的水泥窑（不仅仅是针对湿炉窑和长期干燥的炉窑），还需要考虑炉窑内可能形成PBDD/PBDF、PXDD/PXDF以及其它溴代有机物，并对其生成状况进行评估。

在水泥窑中处理并破坏含POP-PBDEs废物（比如WEEE塑料、汽车/交通工具破碎物、家具绝缘材料或床垫的聚氨酯泡沫），需要详细的评估单个水泥窑以确定其在处理中回收能量的可行性与局限性。相关的评估应包括全面监测POP-PBDEs释放、以及其他uPOPs以及混合卤代有毒物质，包括PBDD/PBDF和PXDD/PXDF。考虑到水泥窑内氯化物的生成需要几个星期，因此，对含POP-PBDEs材料的生命期评估最好能通过长期监测活动完成（Reinmann et al., 2010）。

7.3.1 发展中国家的注意事项

在发展中国家/转型期国家的废物管理方案中，水泥窑越来越多地被用于物质回收和能源回收（Holcim and GTZ, 2006）⁴⁵。水泥窑已被用于处理被多氯联苯（PCBs）污染的油。在发展中国家的部分小规模试验中，水泥窑也用于破坏杀虫剂（Karstensen et al., 2006）。由于尚未有研究报道水泥窑在处理含POP-PBDEs/BFRs废物时的破坏速率，对于干法BAT炉窑，目前没有具有决定性的有效建议。

与湿炉窑一样，采用未配备预热器和预煅烧炉的长期干燥炉窑进行处理时，可能形成并释放PCDD/PCDF，尤其当投入氯含量较高的燃料/原料的时候。因此，这两类炉窑不能被认为是BAT处理方式，同时也不建议用于破坏回收/热回收含POP-PBDEs的废物。

只有一种情况下的水泥窑可认为适用于这类废物管理中，即配备有多级预热器/预煅烧炉的BAT/BEP，同时该水泥窑已经在符合法定参数/限值的条件下进行操作（Holcim and GTZ, 2006）。

在对含POP-PBDEs的废物进行常规处置之前，应对其进行一个合适配置的测试燃烧（test-burn），包括对炉窑破坏速率的评估。评估应结合对在处理过程和旁通排气管排放情况的分析（包括对POP-PBDEs和PXDD/PXDF的取样分析）。通过长期监测uPOPs，以及烟囱排放的PBDD/PBDF或POP-PBDEs，可以监控POP-PBDEs废物的常规处理情况（Reinmann et al., 2010）。

⁴⁵<http://www.coprochem.com/>

7.4 熔融系统

日本的一项研究建立了一个直接的熔融系统（轴形气化和熔融技术），并证实该系统可适用于处理 ASR，且能有效地破坏 BFRs 和多溴化二噁英（Sakai et al., 2001）。然而，若要长期采用这类技术还需要更多详尽的证据表明其可作为处理含 POP-PBDEs 废物以回收能源的最佳可行技术/最佳环境实践（BAT/BEP）。

7.5 含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的热解和气

对热解最简单的定义是高分子材料在高温非氧化环境下的降解过程，同时生成可进行市场销售的产品（如燃料、油或者活性炭）。热解通过热处理和催化裂化反应，能够将塑料废物转化为燃料、单体或其他有价值的材料（Tange and Drohmann, 2005; Scheirs and Kaminsky, 2006）。同时，热解也能被用于改变燃料和化学物品中的热塑性塑料与热固性塑料。此外，热解可处理混合、非水洗的塑料废物（Scheirs and Kaminsky, 2006）。

然而，结合实验室热解作用的结论来看，当处理的废物中含 POP-PBDEs 时，热解处理过程将增加 PBDD/PBDF 的浓度（Ebert and Bahadir, 2003; Weber and Kuch, 2003）。因此，对于通过热解/气化作用来回收利用含 POP-PBDEs 废物时，PBDD/PBDF 的形成将可能是一个需要考虑的问题。此外还需要考虑到的一点事，其它 PXDD/PXDF 也可能在处理过程中形成（Weber and Kuch, 2003; Weber and Sakurai, 2001）。

另外，由于热解和气化是还原环境中进行的热处理过程，所以脱溴作用与脱氯作用同时也可能发生。这就会导致在热解处理富含氯的汽车破碎残余物时释放出高水平的 PCDD/PCDF（Weber and Sakurai, 2001）。在热解/气化过程中会发生明显的脱溴反应，即十溴二苯醚转化为含溴较少的多溴二苯醚（包括 POP-PBDEs）（Hall and Williams, 2008）。因此，在所有的热解和气化过程中都需要考虑到将十溴联苯醚脱溴化作用为 POP-PBDEs 的反应，并对含 PBDEs 材料（商用五溴联苯醚、商用八溴联苯醚、商用十溴联苯醚）的原料回收利用进行评估。在商用五溴联苯醚、商用八溴联苯醚、商用十溴联苯醚材料的热降解过程中，多溴二苯并呋喃的转化作用也需要被纳入考虑并评估。

另一个需要考虑的问题是生成的油中的卤素含量。只有在热解油中氯或溴含量低于 50ppm 时，热解油才可能用作燃料使用，此时对腐蚀的影响亦是可接受的。

目前，热解和气化都尚未被认为是处理含 POP-PBDEs 材料的最佳可行技术/最佳环境实践。只有当长期的全规模的应用程序结果显示产品及产品流是对环境无害的，热解和气化才能认为是处理这类废弃物的最佳可行技术/最佳环境实践。

目前，在回收溴过程中处理含 POP-PBDEs/BFRs 材料，可选择采用热解来进行处理（见附件 4）。

7.5.1 发展中国家注意事项

由于缺乏这类技术的长期全规模操作的研究报道，甚至工业国家也未有相关报道。因此，对于发展中国家/转型期国家而言，并没有明确地推荐采用热解或者气化技术来处理含 POP-PBDEs 的材料。由于工业国家的大多数热解项目以失败告终或者因为技术或经济问题而停止运行（Gleis, 2011），目前建议发展中国家不必计划建立采用热解进行处理废物的工厂装置。

7.6 金属工业

在完整的金属熔炉/铜熔炼炉以及其它金属工业中，会对部分含 POP-PBDEs 的材料进行处理。这些设备用于从印刷电路板/印刷线路板、电缆以及其它废弃电气电子设备中的高分子材料中回收金属。多数情况下，这类材料与其它原生材料（精矿、阳极残渣等）或次生材料（如催化剂、工业残渣）混合在一起。电弧炉、烧结工厂以及铝熔炉中确有含 POP-PBDEs 材料的处理进行，同时报道显示这些设备会释放 POP-PBDEs。从报废车辆或电子废物中的材料回收可能是这类释放的主要来源（UNEP, 2010b）。

对于含多氯联苯的材料，需要评估采用热处理对含 POP-PBDEs 材料的破坏速率。在这一点上来看，多个因素均需要考虑，包括氯化、溴化以及混合卤化的二噁英与呋喃的生成与释放（Weber and Kuch, 2003; Weber, 2007; UNEP, 2010b）。

最近的研究显示，处理含 POP-PBDEs 材料的金属工业同样会释放出 POP-PBDEs⁴⁶、PBDD/PBDF 以及 PXDD/PXDF（Du et al., 2010a, 2010b; Odabasi et al., 2009; Wang et al., 2010）。尽管输入设备的材料类型并未明确地记录⁴⁷，但这些物质的释放表明含 POP-PBDEs 废物在金属工业的设备中进行处理，并由此导致了这些物质的释放。

在这一点上看，对于从 POP-PBDEs 物品中回收能源与回收物质的效果与环境影响，目前仅能给出有限的结论。在给出关于在这类设备中处理含 POP-PBDEs 材料的最佳可行技术/最佳环境实践定论之前，这些处理过程还需要进一步的评估。

⁴⁶由于热过程可导致 DecaBDE 的脱溴并生成低溴代 PBDE，此类研究中的 PBDE 释放模式仅对此类热过程的 c-PentaBDE 和 c-OctaBDE 实际输入进行非常有限的总结。在没有输入所含的溴代物质浓度水平的详细细节时，不能评估含 PBDE 废物处理的破坏效率或适当性。

⁴⁷在信息支持方面，Du 等人（2010）的研究确实提供了原料方面的有限信息。

7.6.1 铜熔炼炉及综合熔炉-精炼厂

《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》（斯德哥尔摩公约, 2007）中第 V 部分中 2D 类“冶金工业中的热处理过程”描述了对于再生铜生产中一些主要的最佳可行技术/最佳环境实践（BAT/BEP）问题。尤其需要考虑该文件中说明的减少无意产生持久性有机污染物（uPOPs）排放的 BAT/BEP。关于 BAT/BEP 的技术细节，在欧盟最佳可行技术参考文件的有色金属工业部分（European Commission, 2001）⁴⁸，以及更新的文件中都有说明（European Commission, 2009）⁴⁹。

熔炉能处理许多不同的混合废物（如破碎残余物）；这些废物会含有高浓度的 PBDEs、其他 BFRs、聚氯乙烯以及催化的金属，如铜（Hwang et al., 2008）。其它阻燃材料尤其是印刷电路板（PWB）⁵⁰，通常在再生铜熔炉中进行处理，再生铜熔炉主要用于从回收铜与其它贵金属。印刷电路板平均含有 15-20%铜、200-250 ppm 金、1,000 ppm 银以及 80-100 ppm 钨（Hagelüken, 2006）。PWB 的金属含量与金矿石相当，含金量在 0.5ppm⁵¹。由此可见，从 PWB 中回收贵金属的经济效益当然也就不言而喻了。

PWB 还含有各种不同的其他基本金属和特殊金属，其中的很大一部分都可以通过现代技术的综合熔炉-精炼厂中混合回收（比如镍、铅、锡、铋、钨等）。有资料报道了这些处理过程的详细说明（Hagelüken, 2006）。这些 PWB 原料回收操作的处理规模每年约为几万吨（见表 7-2），同时行业推荐其作为处理电子工业含 BFRs 高分子材料（Mark and Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselaers et al., 2006）。因此，POP-PBDEs、PBDD/PBDF 以及 PXDD/PXDF 的释放很大程度上取决于各个设备的破坏速率。此外，欧洲《关于有色金属最佳可行技术的参考文件》指出：若大量含溴代阻燃剂的电子工业碎片被用作原料，那么这将可能造成混合卤代二噁英的生成（European Commission, 2009）。

高分子材料/树脂的使用具有两个作用，一是作为还原剂，二是作为冶炼过程的能量来源。在一个完整的熔炉中，可以回收更多的铋。尽管金属液槽中的温度很高（1100℃以上），且适合于 POP-PBDEs，但是从填充点到槽表面的温度相差很大，相当于外界环境的温度与槽内温度的区别。熔炉内的反应可被认为是材料的不完全燃烧的热处理过程。尽管焦炭主要是在熔槽内被氧化，熔炉内 PWB 和 WEEE 塑料中更多易燃的树脂会在

⁴⁸ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf

⁴⁹ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_2d_07-2009_public.pdf

⁵⁰[PWB is used as an acronym instead of PCB to avoid confusion with Polychlorinated biphenyls.](#)

⁵¹<http://en.wikipedia.org/wiki/Gold>

定程度上被点燃并燃烧/热解。废物焚烧炉的操作经验显示，当焚烧的废物中含大量的 WEEE 时，一次燃烧区的尾气中会含有高浓度的 PCDD/PCDF 以及 PXDD/PXDF（高达 1000 ng TEQ/Nm³）。这些污染物在次级燃烧区被破坏（Hunsinger et al., 2002; Hunsinger, 2010）。从这一研究结果看，在利用熔炉处理含 POP-PBDEs 和其他 BFRs 的高分子材料时，会生成并释放高浓度的 PBDD/PBDF 以及 PXDD/PXDF。因此，处理这类高分子废物时，熔炉需要配备有效的后燃烧器作为最佳可行技术/最佳环境实践。此外，实际的工业生产中的资料建议，在处理 PWB 的熔炉释放的尾气时配备后燃烧器（Kegels, 2010）。

在熔炉中使用一个最佳可行技术型后燃器（850°C；停留时间 2 秒；充足的湍流）也许能够取代一个后燃烧室。在最新的欧盟最佳可行技术参考文件草案显示，即使在配置有后燃器的情况下，排放的 PCDD/PCDF 达到 5 ng/m³（欧盟委员会, 2009）。欧洲已有记录显示，在完整规模的溴代阻燃剂回收工厂中开展了两个较大型的预备试验，利用熔炉中的溴代阻燃剂材料代替焦炭或者油来作还原剂（Mark and Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselaers et al., 2006）。其中一个是在瑞典⁵²，另一个是 Antwerp（比利时）⁵³。尽管在两个试验中都提到了 PCDD/PCDF 的价值，但是这并无太大用处，并且对于 PBDEs/BFRs 的投入相当具有误导性⁵⁴。关于 POP-PBDEs 与 PXDD/PXDF 的浓度水平，在这两个试验中都没有进行检测，也没有报告记录。

在熔炉中处理含 PBDEs/BFRs 的化工原料回收过程中，对于 POP-PBDEs 的释放情况，以及 PBDD/PBDF 和 PCDD/PCDF 的生成与释放情况，目前均尚无公布的研究对其进行评估。这是一个重要的疏漏，因为每年回收原料的被用于成千上万吨 PWB 中，同时也被建议用于电子工业中含 PBDFs/BFRs 高分子材料（Mark and Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselaers et al., 2006）。

对于单个熔炉，若想用其来处理 PWB，以及利用含 POP-PBDEs/BFRs 的高分子材料作还原剂的话，需要准确地监测熔炉释放的 POP-PBDEs 以及卤化二噁英/呋喃（PCDD/PCDF、PBDD/PBDF 和 PXDD/PXDF），进而才可确定单个熔炉用于处理相关废弃物的匹配度，或者后燃器和烟道气处理的效果。

⁵²<http://www.boliden.com/>

⁵³<http://www.umicore.com/en/>

⁵⁴在瑞典研究中，电脑碎料回收过程中的烟化设施的值为 0.08-0.12 ng TEQ/m³（的废物焚烧炉烟囱排放限值内）（Mark and Lehner, 2000）；因此，即便不考虑 PBDD/PBDF 或 PXDD/PXDF，上文提及的德国工场的值为 0.05 ng TEQ/Nm³（TRGS 557 2000）。同时，比利时利用熔炼炉开展的示范性试验中，只在烟道气处理后的烟囱中检测到 PCDD/PCDF（Hagelüken, 2006; Brusselaers et al., 2006）。

先进的综合性熔炉需要远高于十亿美元的投资，而目前 10 个工厂中仅有 5 个符合相关技术要求。其中包括由 Umicore（比利时）、Aurubis AG（即前 Norddeutsche Affinerie AG）（德国）、Boliden（瑞典/芬兰）、Johnson Noranda（加拿大）和 DOWA（日本）经营的工厂。除了其优良的环保成效，利用 BAT/BEP 冶金设备还具有显著的优势和效益。其中一个优势是这些设备可以回收大量不同的金属，并且产量较高。此外，与相对简易的装置相比，这些设备的能量需求也更低（Hagelüken, 2006; Hagelüken and Meskers, 2008）。通常情况下，由于熔炼过程中产生的废弃的惰性炉渣可用作建筑材料（在充分考虑其沥滤性质的条件下），或者用作水泥工业的添加剂，因此这些设备处理末端只有少量废物。

表 7-2: 欧洲熔炼厂处理容量

既有的工厂	回收利用容量（每年）
瑞典波利顿	35000 吨 EandE 破碎物（25%高分子材料）
比利时优美科	每年可处理 10000 吨以上（电路板为主）
北德精炼公司（现为 Aurubis 公司）	处理 10000 吨印刷线路板，以及其它 15000 吨以上废弃电气电子设备塑料

(BSEF, 2000)⁵⁵

减少或消除铜熔炼炉中 POP-PBDEs 和 PXDD/PXDF 释放的特定 BAT/BEP 注意事项包括：

- 最佳可行技术后燃器：《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》指出，作为最佳可行技术的后燃器将尽量减少再生金属设施释放的 PBDD/PBDF（斯德哥尔摩公约，2007）。需评估后燃器的效率以决定其用于安全处理含 POP-PBDEs/BFRs 的合适程度。
- 尾气处理：BAT/BEP 还包括作为主要处理措施的充分合适的尾气处理，进而阻止 PCDD/PCDF 从头合成的可能条件。通过同样的措施还可以减少除了直接从熔炉释放处理的 PXDD/PXDF 的其它可能的 PXDD/PXDF 的形成。

减少无意产生的持久性有机污染物的关键性二级措施包括：

- 喷射吸附剂（如活性炭）
- 采用袋式除尘器的高级除尘技术（达到 5 mg dust/Nm³ 以下）

⁵⁵ BSEF, 2000. <http://www.bsef.com/science/brominated-flame-retardants-and-recycling/technical-recycling-and-wastesolutions/>

更多信息参见《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》（斯德哥尔摩公约, 2007）与欧盟最佳可行技术参考文件（European Commission, 2009）。

7.6.2 电弧炉中的物质回收和能源回收

《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》第 VI 章第 III 部分源类别 (b) “第二部分附件 C 中未提及冶金工业中的热过程”中，说明了某些关键 BAT/BEP 措施。这些措施被认为是为了减少电弧炉中无意产生的持久性有机污染物释放（斯德哥尔摩公约, 2007）。更多关于 BAT 的详细信息可见欧盟最佳可行技术参考文件中钢铁工业的部分说明（European Commission, 2011b）⁵⁶。

电弧炉目前并未被认作是回收含 POP-PBDEs/BFRs 废弃材料的有效设备。多年的实际经验显示，电弧炉处理废金属的过程中会造成固体废物以及烟气净化的粉尘中含高浓度的 PCDD/PCDF（ENDS, 1997）。最近在中国台湾和土耳其均报道了电弧炉释放 PBDEs 和 POP-PBDEs 的情况（Du et al., 2010a, b; Odabasi et al., 2009; Wang et al., 2010）。研究还显示，冶金过程的释放水平高于焚烧炉处理的释放量（Du et al., 2010a, b）。这表明，含 PBDEs 的工业原料废弃物会进入电弧炉，因此需要将此加入斯德哥尔摩公约的履约过程。由于电弧炉能促进金属回收，这种情况可能归为 POP-PBDEs 废弃物的循环与回收。

降低或消除电弧炉中 POP-PBDEs 与 POP-PBDEs 释放的特定 BAT/BEP 注意事项包括：

- **将含 POP-PBDEs 的材料与废弃碎料进行分离：**对于不具备 BAT 的电弧炉，分离步骤尤其重要。通过电弧炉回收/再生的材料可能含 POP-PBDEs，因此需要考虑下面两种类型的废弃物：
 - 汽车碎片以及其它交通工具的组件（公交车、火车、飞机）的座椅、扶手、靠手、内顶和内部或电缆的塑料中含有持久性有机污染物-多溴联苯醚。
 - 大型家电以及其它废弃电气电子设备含有持久性有机污染物-多溴联苯醚的塑料组件。
- **最佳可行技术型后燃烧室：**《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》（斯德哥尔摩公约, 2007）中指出，作为最佳可行技术（BAT）的后燃烧室能够将电弧炉生成与释放的 PCDD/PCDF 降低到最小。至于熔炉，则需要评估后燃烧室的效率以确定采用 BAT（包括后燃烧室）的哪种类型的电弧炉能够安全的处理输入的 POP-PBDEs/BFRs 的材料。关于采用 BAT/BEP 的电弧炉，该导

⁵⁶ftp://ftp.irc.es/pub/eippcb/doc/IS_11_17-06-2011.pdf

则还建议，在进入熔炉回收金属之前，含有 POP-PBDEs 的原料可能还需要一个附加的分离操作单元。

- **尾气处理：**BAT/BEP 建议采用充分的尾气处理以及合适的尾气处理调节，进而可控制 PBDD/PBDF 的重新生成。同样的措施可能包括使用后燃烧室，且迅速熄灭燃烧室处理的尾气。

减少无意产生POPs的关键二级措施包括：

- 喷射吸附剂（如活性炭）
- 采用袋式除尘器的高级除尘技术（达到 5 mg dust/Nm³ 以下）

更多资料可见《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》及单独的欧盟最佳可行技术参考文件。

7.6.3 通用钢铁行业中含持久性有机污染物-多溴二苯醚高分子材料的原料回收

《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》（斯德哥尔摩公约, 2007）中不包含鼓风炉操作的最佳可行技术，因为鼓风炉未被列入无意产生持久性有机污染物的相关源。尽管如此，欧盟钢铁最佳可行技术参考文件包括了鼓风炉操作的相关说明导则（European Commission, 2001, 2011）。

在通用钢铁工业中使用塑料以及其他可能的高分子材料有两个用途：1）作为焦炭的替代品在鼓风炉中直接利用；2）在焦炭生产中取代煤（Japan National Institute for Environmental Studies, 2010; European Commission, 2011b）。在四个不同情景下比较了含 POP-PBDEs 电视机外壳的生命周期评价情况：材料回收利用、原料回收利用、焚烧与填埋。结果显示，评价结果最好的是对含 POP-PBDEs 材料的原料回收利用，其次是材料回收利用。但是需要注意的一点是，由于塑料中溴含量并不多，回收处理的能力也是有限的。

根据欧盟关于钢铁业最佳可行技术参考文件，破碎残余物是通用钢铁生产的原料（European Commission, 2011）。对于正在操作中且具备有明确的混合处理含 POP-PBDEs 材料的鼓风炉，目前还没有公开的数据资料。尽管如此，BAT/BEP 文件指出，为了评估这类高分子材料组分的原料利用的可行性和局限性（从电子产品混合物和/或汽车破料），需要明确高分子原料⁵⁷中的重金属含量，以评估其是否适合使用以及可能的

⁵⁷特别是汞，同时也有钴、铬、砷、铅、镍、镉和锌。

局限⁵⁸ (European Commission, 2011b)。Hirai 等人 (2007) 发现, 溴/卤素的含量是限制其在原生钢铁工业中使用程度的一个影响因子⁵⁹, 因为日本钢铁工业仅接受卤素含量达到 0.5% (溴或氯), 而在欧洲可接受的卤素含量更高⁶⁰。

鼓风机内的环境可能会破坏 POP-PBDEs 以及其他的卤代有机物, 且破坏效率较高。然而, POP-PBDEs 以及 PBDD/PBDF 的释放需要更全面细致的评估以确保符合斯德哥尔摩公约的要求。

7.6.4 再生铝工业中含持久性有机污染物-多溴二苯醚的材料

斯德哥尔摩公约 BAT/BEP 中第 V 部分源种类 2D“冶金工业中的热过程”, 对于降低再生铝生产设备无意产生的持久性有机污染物中需要考虑的一些关键的 BAT/BEP 建议进行说明 (斯德哥尔摩公约, 2007)。欧盟最佳可行技术参考文件中关于非铁金属工业的文件中给出了技术方面的详细说明 (欧盟委员会, 2001)⁶¹。

在再生铝熔炉释放的烟道气中检测到了 PBDD/PBDF 与 PXDD/PXDF (Du et al., 2010 a, 2010b)。此外, 在铝回收利用工厂的废弃物输入中也发现了 PBDEs。对一些废弃物进行了取样, 包括 WEEE 塑料的处理废弃物、电子破碎机的滤尘、电子破碎机的气旋尘以及汽车破碎后的轻质残余物。在筛选分析中, 所有样品中均检出 PBDEs, 检出水平为 245 - 67,450ng/g, 其中从电子设备的塑料中检出的 PBDEs 的水平最高。在所有样品中还监测到了其他的 BFRs。主要的 PBDEs 同族物是五溴联苯醚(150ng/g)、六溴联苯醚 (20ng/g) 和十溴联苯醚 (10ng/g) (Sinkkonen et al., 2004)。

因此, 应正确地评估从再生铝业工厂释放到空气与固体废物中的 POP-PBDEs、PBDD/PBDF 以及 PXDD/PXDF。

⁵⁸关于塑料原料的高炉回收, 欧洲钢铁 BREF 具体限定了钴、铬、砷、铅、镍、汞、镉和锌 (European Commission, 2009)。

⁵⁹日本每年生产废电视机外壳的溴含量是 705 吨, 几乎是日本通用钢行业进行塑料原料回收时可接受/处置的卤素年总量 (400 吨) 的 2 倍。因此, 理论上, 在日本, 最高只有约 50% 的电视机塑料可通过该方式进行回收 (Hirai et al., 2007)。

⁶⁰欧的氯含量高达 1.5% (Bremen/Germany) (Tukker, 2002); 根据报道, 工业能接的氯含量是 2% (Linz/Austria) (European Commission, 2009)。

⁶¹ftp://ftp.irc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf

7.6.5 锑熔炉回收废弃电子电气设备塑料

在锑熔炉中，塑料作为还原剂回收 Sb_2O_3 ⁶²，同时部分阻燃的废弃电子电气设备（WEEE）塑料也得到回收利用（UNEP, 2010b）。遗憾的是，关于这些方法的处理容量、POP-PBDEs 的破坏速率或者 POP-PBDEs 与 PBDD/PBDF 的释放量的数据资料尚且缺乏。在锑熔炉回收 WEEE 塑料过程中，PBDEs 与 PBDD/PBDF 释放情况的监测资料也没有公开报道。

在锑熔炉中处理含 POP-PBDEs/BFRs 塑料的最佳可行技术需要具备后燃器，用于合适的烟道气处理。通过测量可确定各个锑熔炉处理含 POP-PBDEs/BFRs 塑料的合适程度。

7.6.6 发展中国家/转型期国家的注意事项

最近在中国、台湾以及土耳其的研究显示，金属行业（铜熔炼炉、电弧炉、烧结工厂及再生铝工业）会释放 PBDEs 和 PBDEs 与 PBDD/PBDF，表明这些设备中处理了含 PBDEs/BFRs 的材料（Du et al., 2010; Odabasi et al., 2009; Wang et al., 2010）。由于很多发展中国家/转型期国家具有部分这类行业，因此这些设备有可能释放 PBDEs 和 PBDD/PBDF。但是这些设备也可能从材料流/废物流中回收金属与能源，因此这些材料流/废物流也具有资源保护与能源效率相应的收益。

然而，在大多数发展中国家，金属行业的工艺水平低，同时减排技术通常并不发达。因此，目前尚不明确发展中国家的金属行业是否适用于处理含 POP-PBDEs 的废弃材料。

即使在工业国家，不同的金属行业之间仍然有相当大的认识差距（铜融熔炉、电弧炉、再生铝业及锑熔炉）。因此，目前并不建议发展中国家与转型期国家采用这类技术。对处理含 POP-PBDEs/BFRs 的材料的设备释放水平进行监测才是至关重要的第一步。

⁶²用作卤代阻燃剂的阻燃增效剂。

8 含持久性有机污染物-多溴二苯醚的填埋处置

大多数发展中国家并没有建立循环利用计划将 POP-PBDEs 从大物流中分离处理，比如即将报废的交通工具、废物电子电气设备塑料、家居及床垫。同时，对于复杂的废物管理实践、处理和处理方法，这些国家也没有能力、人力及财政资源来实施开展⁶³。因此，在很多发展中国家，很大一部分废物仍然通过填埋场和露天垃圾场（某些情况下进行露天焚烧）进行处置，而这些处置方式对人体健康和环境都有严重的负面影响。附件 3 给出了更多的关于含 POP-PBDEs 废物的填埋处置的说明，并且主要针对发展中国家及经济转型国家。

8.1 含持久性有机污染物-多溴二苯醚填埋处置的 POP-PBDEs 材料填埋的弊端

部分研究显示，POP-PBDEs 以及其他 POPs（PCBs、PCDD/PCDF 及其他半挥发性化合物），会混合重金属和其他物质一同从非卫生填埋场和垃圾场渗滤到土壤和水圈中（Osako et al., 2004; Odusanya et al., 2009; Danon-Schaffer, 2010; Danon-Schaffer and Mahecha-Botero, 2010; Weber et al., 2011; Zennegg et al., 2010; Götz et al., 2012）。在加拿大的多个地区（Danon-Schaffer, 2010），填埋场附近的土壤中都监测到了 POP-PBDEs，这表明大气中的 POP-PBDEs 释放源自填埋场及其沉淀物。含生命终期交通工具和电子废物的破碎残余物的垃圾场会释放 POPs 和重金属，这些 POPs 和重金属最终可能需要进行成本高昂⁶⁴的修复处理（Takeda, 2007）。

上述发现强调，如果所有可行 BAT/BEP 已经开发出具有先进空气污染处理技术或替代等价处理方法（见第 7 章；斯德哥尔摩公约, 2007）并且已经应用于可行的地方，那么含 POP-PBDEs 物品的填埋处置仅仅是选择之一。

8.2 含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的卫生填埋处置

仅对于设计优良并且至少具备下述工程措施的卫生填埋场，才可考虑将其用于处置含 POP-PBDEs 的材料（见附件 3；BiPRO, 2007; Keet et al., 2010）：

- 正确的垃圾填埋场应应考虑如下因素：与居民区及其他敏感地区、该地区地下水、地表水和洪水风险的临近程度。

⁶³一项关于不同地区废物管理成本的研究证明，对于多数国家来说，市政固体废物支出总额在 GDP 的 0.2-0.4%之间，废物管理的可用资金来源跨度很广，其系数为 500(Brunner and Fellner, 2007)。

⁶⁴含 POPs 填埋场的修复或挖掘花费很高(Weber et al., 2011; Götz et al., 2012)，因此是各国应尽量避免填埋处置此类物质的另一原因。

- 严格的现场安全措施，并且对进入垃圾填埋场处置的废物进行完全控制。
- 管理垃圾填埋场，通过正确的密封压实、覆盖等措施尽量资源填埋场发生火灾的风险（斯德哥尔摩公约, 2007）。
- 填埋场运行时的每日覆盖。
- 先进技术型底层垫衬，以尽量减少渗滤。
- 压型与加盖，以尽量减少渗透。
- 收集、控制并处理渗滤液。
- 收集、控制并处理填埋场气体。
- 长期维护的综合监测制度（可能是数百年）。

8.3 卫生填埋长期维护的注意事项

卫生填埋场工程与控制措施的生命期是有限的，约为数十年到数百年。目前的实际经验尚不足以提供卫生填埋场的长期维护的相关注意事项（Buss et al., 1995; Allen, 2001; Simon and Mueller, 2004）。然而，可以预见的是，填埋的含 POP-PBDEs 物品及其他废物会随时间通过土壤和渗滤液释放到环境系统中（Weber et al., 2011）。通过模拟填埋场中 PBDEs 以及其他持久性有毒化学物质的寿命（Danon-Schaffer, 2010）发现，POP-PBDEs 对环境健康的威胁会比填埋场工程与控制措施的寿命更长。因此，在评估 POP-PBDEs 的环境危害（包括气候变化和极端天气事件）时，还需要了解更多关于 PBDEs 及其他持久性有害化学物质的长期行为特征及寿命（Laner et al., 2009; Weber et al., 2011）。

最佳可行技术填埋场设计应该考虑在渗滤物较多时相应较高的沉淀速率、渗透速率及腐蚀速率，较大废物组分的移动，更快的衬垫层降解以及更高的挥发速率。在冲积平原、低地和沿海地区，洪水以及与河水和/或海水的相互作用对环境及人体健康造成较大的威胁，因此在这些地方尤其需要考虑这些情形（Bebb and Kersey, 2003）。在设置新的填埋场时，如果含 POP-PBDEs（及其他 POPs）的废物将被填埋处理，应该在长时间尺度考虑到洪水风险（以及地下水和地表水被污染的风险）。此外，所有处理含 POP-PBDEs（及其他 POPs）废物的填埋场，包括现在的和过去的，都要在一个全国范围的数据库中说明其相应的情况并进行评估，包括洪水风险评估（Laner et al., 2009）。同时，这些数据将与受 POP-PBDEs（见 POP-PBDEs 清单导则中第 7 章）、全氟辛基磺酸（见全氟辛基磺酸清单导则第 7 章）及其他持久性有机污染物（UNEP, 2005; UNIDO, 2010; Hatfield Consultants and World Bank, 2009）污染场地清单存在联系。

参考文献

- 1) Aae Redin L, Hjelt M, Marklund S. 2001. Co-combustion of shredder residues and municipal solid waste in a Swedish municipal solid waste incinerator. *Waste Management* 19, 518–525.
- 2) Adamec Recycling. 2012. <http://www.adamec.de>
- 3) Aizawa H, Hirai Y, Sakai S-I. 2010. Development of Japanese Recycling Policy for Electric Home Appliances by the Addition of Plastics Recycling. BFR2010: 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants. Kyoto, Japan.
- 4) Alcock R.E, Sweetman, A.J, Prevedouros K, Jones, K.C. 2003. Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs. *Environment International* 29, 691-698.
- 5) Allen A. 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology* 60, 3-19.
- 6) Arcadis, EBRC. 2011. Identification and evaluation of data on flame retardants in consumer products – Final report 3|402 for European Commission Health and Consumers DG. Contract number 17.020200/09/549040.
- 7) Arickx S, Van Gerven T, Knaepkens T, Hendrix K, Evens R, Vandecasteele C. 2007. Influence of treatment techniques on Cu-leaching and different organic fractions in MSW bottom ash leachate. *Waste Management* 27, 1422–1427.
- 8) Augenstein D.C, Wise D L. 1976. Fuel gas recovery from controlled landfilling of municipal wastes. *Resource Recovery and Conservation* 2, 103-117.
- 9) Bantelmann E, Ammann A, Näf U, Tremp J. 2010. Brominated flame retardants in products: Results of the Swiss market survey 2008 - pre-publication. Proceedings of the 5th International Symposium on BFRs, April 7-9 2010. Kyoto, Japan.
- 10) Basel Convention. 2002. Technical Guidelines for the Identification and Environmentally Sound Management of Plastic Wastes and for their Disposal.
- 11) Basel Convention and UNEP. 2011. Guidelines on environmentally sound material recovery and recycling of End-of-Life computing equipment. <http://basel.int/industry/compartnership/docdevpart/ppg21DraftGuidelineFinal-2011-03-15.pdf>
- 12) Bebb J, Kersey J. 2003. Potential Impacts of Climate Change on Waste Management R and D Technical report X1-042. Bristol, UK: Environment Agency.

- 13) Betts K (2003) Why do peoples' PBDE levels vary widely? *Science News, Environmental Science and Technology* 10. April 2003.
- 14) BiPRO. 2007. Management Option Dossier for commercial octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) 12 June 2007. Updated version on the basis of the outcome of the Sixth Meeting of the Task Force on POPs, 4-6 June 2007, Vienna, Austria. Service Contract ENV.D.1/SER/2006/0123r DG Environment, European Commission.
- 15) Boughton B, Horvath A. 2006. Environmental assessment of shredder residue management. *Resources, Conservation and Recycling* 47, 1–25.
- 16) Boughton B. 2007. Evaluation of shredder residue as cement manufacturing feedstock. *Resources, Conservation and Recycling* 51, 621–642.
- 17) Brusselaers J, Mark F, Tange L. 2006. Using metal-rich WEEE plastics as feedstock/fuel substitute for an integrated metals smelter. A Technical Report produced by PlasticsEurope in cooperation with Umicore and EFRA, November. 2006.
- 18) Brunner PH, Fellner J. 2007. Setting priorities for waste management strategies in developing countries. *Waste Management Research* 25, 234-240.
- 19) BSEF Bromine Science and Environment Forum. 2000. An introduction to Brominated Flame Retardants. BSEF 19 October 2000.
- 20) BSEF Bromine Science and Environment Forum. 2007. Annex E response.
- 21) <http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexesubmissions/Octabromodiphenyl%20ether%20BSEF.pdf>
- 22) Buss SE, Butler AP, Sollars CJ, Perry R, Johnston PM. 1995. Mechanisms of Leakage through Synthetic Landfill Liner Materials. *Water and Environment Journal* 9, 353-359.
- 23) Chen S-J, Ma Y-J, Wang J, Chen D, Luo X-J, Mai B-X. 2009. Brominated Flame Retardants in Children's Toys: Concentration, Composition, and Children's Exposure and Risk Assessment. *Environmental Science and Technology* 43, 4200- 4206.
- 24) Chen S-J, Ma Y-J, Wang J, Tian M, Luo X-J, Chen D, Mai B-X. 2010. Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China. *Journal of Hazardous Materials* 176, 979-984.
- 25) Ciacci L, Morselli L, Passarini F, Santini A, Vassura I. 2010. A comparison among different automotive shredder residue treatment processes. *International Journal Life Cycle Assessment* 15, 896–906.

- 26) Danon-Schaffer MN. 2010. Polybrominated Diphenyl Ethers in Landfills from Electronic Waste February 2010. PhD thesis. Faculty of Graduate Studies (Chemical and Biological Engineering). University of British Columbia. Vancouver, Canada.
- 27) Danon-Schaffer M.N, Mahecha-Botero A. 2010. Influence of chemical degradation kinetic parameters on the total debromination of PBDE in a landfill system. 30th International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 12-17 September 2010. San Antonio, USA.
- 28) Danzer B, Riess M, Thoma H, Vierle O, van Eldik R. 1997. Pyrolysis of Plastics Containing Brominated Flame Retardants. *Organohalogen Compounds* 31, 108-113.
- 29) Disler W, Keller C. (1997) Co-incineration of non-metallic automobile shredder waste (RESH) in solid waste incineration plants, Re'97, Geneva (1997) V. 69-73.
- 30) DiGangi J, Strakova J, Watson A. 2011. A survey of PBDE in recycled carpet padding. *Organohalogen Compounds* 73, 2067-2070.
- 31) Dimitrakakis E, Janz A, Bilitewski B, Gidarakos E. 2009. Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics. *Journal of Hazardous Materials* 161, 913-919.
- 32) Du B, Zheng M, Huang Y, Liu A, Tian H, Li L, Li N, Ba T, Li Y, Dong S, Liu W, Su G. 2010a. Mixed Polybrominated/chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Stack Gas Emissions from Industrial Thermal Processes. *Environmental Science and Technology* 44, 5818-23.
- 33) Du B, Zheng M, Tian H, Liu A, Huang Y, Li L, Ba T, Li N, Ren Y, Li Y, Dong S, Su G. 2010b. Occurrence and characteristics of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in stack gas emissions from industrial thermal processes. *Chemosphere* 80, 1227-1233.
- 34) Duval D, Maclean HL. 2007. The role of product information in automotive plastics recycling: a financial and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 15, 1158-1168.
- 35) Eaves D. 2004. *Handbook of Polymer Foams*, Smithers Rapra Technology.
- 36) Ebert J, Bahadir M. 2003. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environmental International* 29, 711-716.
- 37) ENDS. 1997. Pesticides, chlorchemicals head list of dioxin sources. Environmental Data Services (ENDS) Ltd 271

- 38) ENVIRON. 2003. Voluntary children's chemical evaluation program pilot. Tier I assessment of the potential health risks to children associated with exposure to the commercial pentabromodiphenyl ether product. CAS No. 32534-81-9.
- 39) ESWI. 2011. Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs" 25 March 2011.
- 40) European Commission. 1999. Directive 99/31/EC of the European Parliament and of the Council of 26 April 1999 on the landfill of waste. Off. J. Eur. Communities L182, 1–19.
- 41) European Commission. 2001a. Reference Document on the Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel, December 2001. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/isp_bref_1201.pdf
- 42) European Commission. 2001b. Reference Document on the Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries December 2001. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf
- 43) European Commission. 2006. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, August 2006. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf
- 44) European Commission. 2009. Draft Reference Document on the Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_2d_07-2009_public.pdf
- 45) European Commission JRC. 2010. ILCD Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance. International Reference Life Cycle Data System. First Edition.
- 46) European Commission. 2010. Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, May 2010. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/clm_bref_0510.pdf
- 47) European Commission. 2011a. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector. Draft 2, 20 July 2011.
- 48) European Commission. 2011b. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel production, Industrial Emission Directive 2010/75/EU. Draft version 24 June 2011. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/isp_bref_1201.pdf

- 49) European Commission. 2011c. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles (consolidated version 20.04.2011).
- 50) European Commission. 2011d. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment Text with EEA relevance OJ L 174, 1.7.2011, 88–110.
- 51) Farquhar G.J, Rovers F.A. 1973. Gas production during refuse decomposition. *Water Air and Soil Pollution* 2, 483–495.
- 52) Fernwärme Wien GmbH. 2011. Pricelist Waste-Management 2011 for the waste treatment plant Werk Simmeringer Haide. 01.01.2011.
- 53) Ferrão P, Nazareth P, Amaral J. 2006. Strategies for meeting EU end-of-life vehicle re-use/recovery targets. *Journal of Industrial Ecology* 10, 77–93.
- 54) Fink JK. 1999. Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51, 239–252.
- 55) Forton OT, Harder MK, Moles NR. 2006. Value from shredder waste: Ongoing limitations in the UK. *Resources, Conservation and Recycling* 46, 104–113.
- 56) Gendebien A, Leavens A, Blackmore K, Godley A, Lewin K, Whiting K.J, Davis R. 2003. Refuse derived fuel, current practice and perspectives, Fin. Rep. for the European commission – Directorate General Environment (2003). Ref: CO5087-4.
- 57) Gleis M. 2011. Challenge or failure - a critical review on gasification and pyrolysis techniques for thermal treatment of waste. Federal Environment Agency, Germany Berlin, May 2011.
- 58) Gonzalez Fernandez O, Hidalgo M, Margui E, Carvalho ML, Queralt I. 2008. Heavy metals content of automotive shredder residues (ASR): Evaluation of environmental risk. *Environmental Pollution* 153, 476–482.
- 59) Götz R, Sokollek V, Weber R. 2012. The Dioxin/POPs legacy of pesticide production in Hamburg: Part 2: Waste deposits and remediation of Georgswerder landfill. *Environmental Science Pollution Research*. DOI: 10.1007/s11356-012-0986-x.
- 60) Hagelüken C. 2006. Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery. *Erzmetall* 59: 152-161.

- 61) Hagelüken C, Meskers C. 2008. Mining our computers – Opportunities and challenges to recover scarce and valuable metals from end-of-life electronic devices. In *Electronic Goes Green 2008* Reichl H, Nissen NF, Müller J, Deubzer O (eds.) Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart Germany, 623-628.
- 62) Hale RC, La Guardia MJ, Harvey E, Gaylor MO, Mainor TM. 2006. Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere* 64, 181-186.
- 63) Hall W, Williams P. 2008. Quantification of polybrominated diphenyl ethers in oil produced by pyrolysis of flame retarded plastic. *Journal of the Energy Institute* 81, 158-163.
- 64) Hamos. 2012. Recycling of plastics from electronic waste. www.hamos.com/products/newsletter/newsletter-archive/2011-recycling_of_plastics_from_electronic_waste,378,eng,455
- 65) Hatfield Consultants and Worldbank. 2009. The POPs Toolkit. <http://www.popstoolkit.com/>
- 66) Herbstman JB, Sjödin A, Kurzon M, Lederman SA, Jones RS, Rauh V, Needham LL, Tang D, Niedzwiecki M, Wang RY, Perera F. 2010. Prenatal exposure to PBDEs and neurodevelopment. *Environmental Health Perspective* 118, 712-719.
- 67) Hirai Y, Sakai S-I. 2007. Brominated Flame Retardants in Recycled Plastic Products. *Proceedings BFR 2007: 4th International Symposium on Brominated Flame Retardants*.
- 68) Hischer R, Wager P, Gauglhofer J. 2005. Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective?: The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review* 25(5): 525-539
- 69) Hjelmar O, Wahlström M, Andersson MT, Laine-Ylijoki J, Wadstein E, Rihm T. 2009. *Treatment Methods for Waste to be Landfilled*, Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- 70) Hoffman JM. 2008. New Life for Shredded Plastic Waste - Advanced recycling processes help return shredded plastic scrap into regenerated plastics with properties nearly equaling those of the original material. *Machine Design* (<http://machinedesign.com>)

- 71) Holcim and GTZ. 2006. Guidelines on co-processing Waste Materials in Cement Production. <http://www.coprocem.org/Guidelines>
- 72) Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. 2009. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 2115-2126.
- 73) Hull R. 2010. Fire Retardants – necessary, nuisance or nemesis? Fifth International Symposium on Brominated Flame Retardants. BFR2010, April 7.-9. 2010 Kyoto/Japan.
- 74) Hunsinger H, Jay K, Vehlow J. 2002. Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace. *Chemosphere* 46, 1263-1272.
- 75) Hunsinger H. 2010. Personal communication with Weber R, 05.05.2010.
- 76) Hwang IH, Yokono S, Matsuto T. 2008. Pretreatment of automobile shredder residue (ASR) for fuel utilization. *Chemosphere* 71, 879–885.
- 77) Imm P, Knobeloch L, Buelow C, Anderson HA. 2009. Household Exposures to Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in a Wisconsin Cohort. *Environmental Health Perspectives* 117 (12), 1890-1895.
- 78) InnoNet. 2009. Verkehrsfähige Polymer-Recyclate durch spektroskopische Sortierung und dichte-basierte Störstoffabtrennung (SpectroDense). http://www.vdivde-it.de/innonet/projekte/pz/in_pp248_SpectroDense.pdf
- 79) International Electrotechnical Commission. 2008. International Standard IEC 62321 Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers). Edition 1.0 2008-12 (also adopted as EN 62321:2009), IEC Technical committee TC 111.
- 80) International Sleep Products Association. 2004. Mattress Disposal Task Force: Used Mattress Disposal and Component Recycling – Opportunities and Challenges, 30th September 2004.
- 81) IoSys. 2010. "mIRoSpark – Universal solution for identifying plastic. http://www.iosysseidel.de/pdf_e/mIRoSparkHandout_e.pdf; http://www.iosysseidel.de/pdf_d/sss3FRhandout_d.pdf.
- 82) Japan National Institute for Environmental Studies. 2010. "Research Center for Material Cycles and Waste Management. <http://www-cycle.nies.go.jp/precycle/kokus/about.html>

- 83) JIS C9912, Japanese Standards Association (JSA JIS). 2007. JIS C9912-2007 The marking for identification of plastic parts for electrical and electronic equipment
- 84) Jody BJ, Daniels EJ. 2006. End-of-life Vehicle Recycling: The State of the Art of Resource Recovery from Shredder Residue, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2006.
- 85) Joung H-T, Cho S-J, Seo Y-C, Kim W-H. 2007. Status of recycling end-of-life vehicles and efforts to reduce automobile shredder residues in Korea. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9, 159–166.
- 86) Karstensen KH. 2008. Formation, release and control of dioxins in cement kilns. *Chemosphere* 70, 543-560.
- 87) Karstensen KH, Kinh NK, Thang LB, Viet PH, Tuan ND, Toi DT, Hung NH, Quan TM, Hanh LD, Thang DH. 2006. Environmentally sound destruction of obsolete pesticides in developing countries using cement kilns. *Environmental Science and Policy* 9, 577-586.
- 88) Kawazumi H, Tsuchida A, Arikata K, Tsuchida Y, Hasuo H, Oosaki T. 2011. High performance recycling system for shredded plastics by using Raman identification. 6th Int. Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2011), Toledo, Spain 5–7 October 2011.
- 89) Keet B, Giera N, Gillett R, Verschueren K. 2010. Investigation of brominated flame retardants present in articles being used, recycled and disposed of in New Zealand, A technical report prepared for the Ministry for the Environment.
- 90) Kegels J. 2010. Personal communication with Weber R. 29.06.2010.
- 91) Keller C. 1999. The Swiss way of handling plastics in cars, objectives, concepts and recent developments. *Proceedings of Identiplast Congress*. APME Publication 1999.
- 92) Kennedy PB, Donkin Limited. 1999. Recovery of bromine and energy from waste electrical and electronic equipment containing bromine in the European Union.
- 93) Laner D, Fellner H and Brunner PH. 2009. Flooding of municipal solid waste landfills — An environmental hazard? *Science of the Total Environment* 407, 3674–3680.

- 94) Lanoir D, Trouvé G, Deflosse L, Froelich D, Kassamaly A. 1997. Physical and chemical characterization of automotive shredder residues, *Waste Management Research* 15, 267–276.
- 95) La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E. 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environment Science and Technology* 40, 6247–6254.
- 96) Li Y-F, Ma J, Tian C, Jia H, Yang M, Li D. 2010. Global Gridded Emission Inventories of Pentabrominated Diphenyl Ether (PeBDE). European Geosciences Union (EGU) General Assembly 02 – 07 May 2010. Vienna, Austria.
- 97) Mark F. 1998. Thermal recovery of (A)SR – a way forward to ELVs management. *BHM* 143: 28–35.
- 98) Mark F, Fischer M, Smith K. 1998. Energy recovery from automotive shredder residue through co-combustion with municipal solid waste. *Plastics Europe Technical Report* 8026.
- 99) Mark FE, Lehner T. 2000. *Plastics Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment in Non-Ferrous Metal Processes*, Association of plastic manufactures in Europe.
- 100) Moakly J, Weller M, Zelic M. 2010. An Evaluation of Shredder Waste Treatments in Denmark, Bachelor thesis at Worcester Polytechnic Institute, USA, 2010.
- 101) Morf L, Taverna R, Daxbeck H, Smutny R. 2003. Selected polybrominated flame retardants PBDEs and TBBPA Substance flow analysis. Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL). Environmental Series No. 338.
- 102) Morselli L, Santini A, Passarini F, Vassura I. 2010. Automotive shredder residue (ASR) characterization from valuable management. *Waste Management* 30, 2228-2234.
- 103) Morton R. 2007. Commercial scale processing options for separation brominated retardants from WEEE polymers – a major practical investigation. Eco-X May 9th-11th 2007, Vienna, Austria.
- 104) Naturvardsverket (2011) Recycling and disposal of electronic waste. Health hazards and environmental impacts. Report 6417 of the Swedish Environmental Protection Agency. March 2011

- 105) Nordic Council of Ministers. 2005. Emission Measurements During Incineration of Waste Containing Bromine. TemaNord 2005, 529.
- 106) Nwachukwu MA, Feng H, Achilike K. 2011. Integrated studies for automobile wastes management in developing countries; in the concept of environmentally friendly mechanic village. Environmental Monitoring and Assessment 178, 581–593.
- 107) Odabasi M, Bayram A, Elbir T, Seyfioglu R, Dumanoglu Y, Bozlaker A, Demircioglu H, Altioek H, Yatkin S, Cetin B. 2009. Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for POPs. Environmental Science and Technology 43, 5205-5211.
- 108) Odusanya DO, Okonkwo JO, Botha B. 2009. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in leachates from selected landfill sites in South Africa. Waste Management 29, 96-102.
- 109) OECD. 2001. Extended producer responsibility – A guidance manual for governments.
- 110) Oliaei F, King P, Phillips L. 2002. Occurrence and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in Minnesota environment. Organohalogen Compounds 58, 185–188.
- 111) Osako M, Kim Y-J, Sakai S-I. 2004. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. Chemosphere 57, 1571-1579.
- 112) Ota S, Aizawa H, Kondo Y, Takigam H, Hiarai YS, Akai S. 2009. Current status of polybrominated dibenzo-pdioxin and furans (PBDD/DF) emissions in Japan. Organohalogen Compounds 71, 1323-1328
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2009/09-268.pdf>
- 113) Pace Project Group. 2010. e-Waste Assessment Methodology Manual (Based on the methodology of the e-Waste Africa project of the Secretariat of the Basel Convention) 23 February 2010, v0.4.
- 114) PlasticsEurope. 2010. Presentation at WEEE Forum workshop Brussels/Belgium, May 2010
- 115) Pöhlein M, Bertran RU, Wolf M, van Eldik R. 2008. Versatile and fast gas chromatographic determination of frequently used brominated flame retardants in styrenic polymers. Journal of Chromatography A 1203(2), 217-228.
- 116) Rademakers P, Hesseling W, van de Wetering J. 2002. Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine.

- 117) Reijnders L. 2007. The cement industry as a scavenger in industrial ecology and hazardous substances. *Journal of Industrial Ecology* 11, 15–25.
- 118) Reinmann J, Weber R, Haag R. 2010. Long-term monitoring of PCDD/PCDF and other unintentionally produced POPs – Concepts and case studies from Europe. *Science in China -Chemistry* 53, 1017-1024.
- 119) Retegan T, Felix J, Schyllander M. 2010. Recycling of WEEE Plastics Containing Brominated Flame Retardants – a Swedish perspective Report to the Swedish Environmental Protection Agency April, 2010.
- 120) Rieß M, Ernst T, Popp R, Mueller B, Thoma H, Vierle O, Wolf M, van Eldik R. 2000. Analysis of flame retarded polymers and recycling materials. *Chemosphere* 40(9-11), 937-941.
- 121) Ross PS, Couillard CM, Ikononou MG, Johannessen SC, Lebeuf M, Macdonald RW, Tomy GT. 2009. Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals. *Marine Pollution Bulletin* 58, 7-10.
- 122) RUAG Technology. 2012. <http://www.ruag.com/de/Technology/Environment>
- 123) Sakai S-I, Watanabe J, Honda Y, Takatsuki H, Aoki I, Futamatsu M, Shiozaki K. 2001. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere* 42, 519-531.
- 124) Sakai S, Noma Y, Kida A. 2007. End-of-life vehicle recycling and automobile shredder residue management in Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9, 151-158.
- 125) Schenker U, Soltermann F, Scheringer M, Hungerbuehler K. 2008. Modeling the Environmental Fate of PBDE: The Importance of Photolysis for the Formation of Lighter PBDE. *Environmental Science and Technology* 42, 9244-9249.
- 126) Scheirs J, Kaminsky W. 2006. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, WileyBlackwell.
- 127) Schlummer M, Brandl F, Maeurer A, van Eldik R. 2005. Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC-UV/MS and GPC-HPLC-UV. *Journal of Chromatography A* 1064, 39-51.

- 128) Schlummer M, Maurer A, Leitner T, Spruzina W. 2006. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). Waste Management Research 24, 573-583.
- 129) Schlummer M, Maurer A. 2006. Recycling of styrene polymers from shredded screen housings containing brominated flame retardants. Journal of Applied Polymer Science 102, 1262-1273.
- 130) Schlummer M. 2011. Contributions to the Stockholm Convention guideline drafts. Vienna, Austria 23.11.2011.
- 131) Schoenberger H. 2009. Integrated Pollution Prevention and Control in Large Industrial Installations on the Basis of Best Available Techniques – The Sevilla Process, Journal Cleaner Production 17, 1526-1529.
- 132) Selke SE. 2006. Plastics Recycling and Biodegradable Plastics Chapter 8. Handbook of Plastics Technologies – The complete guide to properties and performance. C.A. Harper, McGraw-Hill Professional 600.
- 133) Seidel T, Golloch A, Beerwald H, Böhm G. 1993. Sliding spark spectroscopy. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 347, 92-102.
- 134) Seidel T. 2010. Personal communication with Weber R. 10.06.2010.
- 135) Seidel T. 2012. Personal communication with UNIDO. 01.02.2012.
- 136) Selke SE. 2006. Plastics Recycling and Biodegradable Plastics Chapter 8. Handbook of Plastics Technologies – The complete guide to properties and performance. C.A. Harper, McGraw-Hill Professional 600.
- 137) Sellstrom U, de Wit CA, Lundgren N, Tysklind M. 2005. Effect of Sewage-Sludge Application on Concentrations of Higher-Brominated Diphenyl Ethers in Soils and Earthworms. Environmental Science Technology 39(23): 9064-9070
- 138) SFT. 2009. Norwegian Pollution Control Authority (SFT). 2009. Guidance on alternative flame retardants to the use of commercial pentabromodiphenylether (c-PentaBDE). SFT, Oslo, February 2009.
- 139) Shaw SD, Blum A, Weber R, Kannan K, Rich D, Lucas D, Koshland CP, Dobraca D, Hanson S, Birnbaum LS. 2010. Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? Reviews on Environmental Health 25 (4): 261- 305.
<http://www.meriresearch.org/Portals/0/Documents/01-REH%2025%284%292010%20SHAW%20FINAL%20printed.pdf>

- 140) Shimadzu. 2010. Pyrolysis GC/MS of Brominated Flame retardants
http://www2.shimadzu.com/applications/gcms/Applications/GCMS_PBDE_07C_070_en.pdf.
- 141) Simon F-G, Mueller W. 2004. Standard and alternative landfill capping design in Germany. *Environmental Science and Policy* 7, 277-290.
- 142) Sindiku O, Babayemi J.O, Osibanjo O, Schlummer M, Schlupe M, Weber R. 2011. Screening E-waste plastic in Nigeria for brominated flame retardants using XRF – towards a methodology for assessing POPs PBDE in Ewaste exports. *Organohalogen Compounds* 73, 785-788.
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2011/1909.pdf>
- 143) Sinkkonen S, Paasivirta J, Lahtipera M, Vattulainen A. 2004. Screening of halogenated aromatic compounds in some raw material lots for an aluminium recycling plant. *Environment International* 30, 363-366.
- 144) Slijkhuis C (MBA Polymers). 2011. Contribution at Stockholm Convention guideline drafting meeting. Vienna 23.11.2011.
- 145) Stapleton HM, Sjódin A, Jones RS, Niehuser S, Zhang Y, Patterson DG. 2008. Serum Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) in Foam Recyclers and Carpet Installers Working in the US. *Environmental Science and Technology* 42, 3453-3458.
- 146) Stapleton HM, Klosterhaus S, Keller A, Lee Ferguson P., van Bergen S, Cooper E, Webster TF, Blum A. 2011. Identification of Flame Retardants in Polyurethane Foam Collected from Baby Products. *Env. Sci Technol* 45 (12), 5323–5331.
- 147) Stempel S, Scheringer M, Ng C, Hungerbühler K. 2012. Screening for PBT chemicals among the “existing” and “new” chemicals of the EU. *Environmental Science and Technology*, DOI: 10.1021/es3002713.
- 148) Stockholm Convention. 2007. Guidelines on Best Available Techniques And Provisional Guidance On Best Environmental Practices Relevant To Article 5 And Annex C Of The Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants.
<http://chm.pops.int/Implementation/BATBEP/Guidelines/tabid/187/Default.aspx>
- 149) UNEP. 2005 . Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. Edition 2.1, Geneva, Switzerland, December 2005;
<http://www.pops.int/documents/guidance/>

- 150) Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. *Organohalogen compounds* 69, 873-876.
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>
- 151) Tange L, Drohmann D. 2005. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. *Polymer Degradation and Stability* 88, 35-40.
- 152) Takahashi et al. 2009. Report of Kanagawa Industrial Technology Center *Journal* 15, 62-63. (in Japanese)
- 153) Tsuchida A, Kawazumi H, Kazuyoshi A, Yasuo T. 2009. Identification of shredded plastics in milli-seconds using Raman spectroscopy for recycling. *Sensors*, 2009 IEEE 25-28 Oct. 2009. 1473 – 1476
- 154) Tukker A. 2002. *Plastics Waste - Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration*. Smithers Rapra.
- 155) UBA. 2008. *Brominated Flame Retardants: Guardian angels with a bad streak?* German Environmental Agency, April 2008.
- 156) UNEP. 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. Edition 2.1.
- 157) UNEP. 2007. Report of the Persistent Organic Pollutants Review committee on the work of its third meeting – addendum, Risk management evaluation on commercial pentabromodiphenylether. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add1.
- 158) UNEP. 2009. *Guidance on feasible flame-retardant alternatives to commercial pentabromodiphenyl ether* UNEP/POPS/COP.4/INF/24
- 159) UNEP. 2010a. Technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/2) Geneva 11-15. October 2010.
- 160) UNEP. 2010b. Supporting document for technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6) Geneva 11-15. October 2010.
- 161) UNEP. 2010c. Debromination of brominated flame retardants. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/20) Geneva 11-15. October 2010

- 162) UNEP. 2010d. Updated general technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs).
- 163) UNEP. 2011. Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases - A Basis for Greener Processes and Products. <http://www.unep.fr/shared/publications/pdf/DTIx1410xPA-GlobalGuidancePrinciplesforLCA.pdf>
- 164) UNEP and StEP. 2009. Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies: Recycling from E-waste to resources. July 2009.
- 165) UNIDO .2010. Persistent Organic Pollutants: Contaminated Site Investigation and Management Toolkit. 340 pp, <http://www.unido.org/index.php?id=1001169>
- 166) Unisensor. 2012. <http://www.unisensor.de/produkte/product-details/recyclingindustrie/powersort-200.html>
- 167) USEPA. 1979. Polychlorinated Biphenyls 1929-1979 Final Report, US Environmental Protection Agency: 94.
- 168) USEPA. 1996. Best Management Practices for Pollution Prevention in the Slabstock and Molded Flexible Polyurethane Foam Industry EPA/625/R-96/005.
- 169) USEPA. 2005. Furniture Flame Retardancy Partnership: Environmental Profiles of Chemical Flame-Retardant Alternatives for Low-Density Polyurethane Foam volume 1.
- 170) USEPA. 2008. Flame retardants in printed circuit boards. Partnership to evaluate flame retardants in printed circuit boards. Review Draft, Revised November 7, 2008.
- 171) Vandecasteele C, Wauters G, Arickx S, Jaspers M, Van Gerven T. 2007. Integrated municipal solid waste treatment using a grate furnace incinerator the Indaver case, Waste Management 27, 1366–1375.
- 172) Vandecasteele C. 2011. Personal communication with Weber R. 04.11.2011.
- 173) VDI 2343. 2007. Recycling elektrischer und elektronischer Geräte. Blatt 1 bis Blatt 7.
- 174) Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Jay K, Mark FE, Tange L, Drohman D, Fisch H. 2002. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of- the-art combustion facilities.

- 175) Vermeulen I, Van Caneghem J, Block C, Baeyens J, Vandecasteele C. 2011. Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. *J Hazard Mater.* 190, 8-27.
- 176) Waaijers SL, Kong D, Hendriks HS, de Wit CA, Cousins IT, Westerink RHS, Leonards PEG, Kraak MHS, Admiraal W, de Voogt P, Parsons JR. 2012. Persistence, Bioaccumulation and Toxicity of Halogen-Free Flame Retardants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (accepted).
- 177) Wäger P, Schluep M, Müller E. 2010. RoHS substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. Final Report September 17, 2010.
- 178) Wäger PA, Hischer R, Eugster M. 2011. Environmental impacts of the Swiss collection and recovery systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE): A follow-up. *Science of the Total Environment* 409: 1746–1756.
- 179) Waltisberg J. 2011. Personal communication with Weber R. 6.11.2011.
- 180) Wang L-C, Wang Y-F, Hsi H-C, Chang-Chien G-P. 2010. Characterizing the Emissions of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) and Polybrominated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans (PBDD/Fs) from Metallurgical Processes. *Environ Sci Technol* 44, 1240-1246.
- 181) Weber R, Sakurai T. 2001. PCDD/PCDF formation characteristics during pyrolysis processes. *Chemosphere* 45, 1111-1117.
- 182) Weber R, Kuch B. 2003. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* 29, 699-710.
- 183) Weber R. 2007. Relevance of PCDD/PCDF Formation for the Evaluation of POPs Destruction Technologies – Review on Current Status and Assessment Gaps. *Chemosphere* 67, 109-117.
- 184) Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.
- 185) Wersag. 2012. Wersag GmbH and Co. KG, Wertstoffe Sachsen <http://www.wersag.de/index.php?page=aboutandlang=eng>

- 186) WHO IPCS. 1994. Environmental health criteria. 162 Brominated diphenylethers, World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety
- 187) WHO. 1998. Environmental Health Criteria 205: Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. WHO, Geneva Wong MH, Wu SC, Deng WJ, Yu XZ, Luo Q, Leung AO. 2007. Export of toxic chemicals - A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. Environmental Pollution 149, 131-140.
- 188) World Bank. 2005. Waste Management in China: Issues and Recommendations. East Asia Infrastructure Department, Urban Development Working Paper No. 9. May 2005.
- 189) WRAP. 2006a. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.
- 190) WRAP. 2006b. Environmental Benefits of Recycling - An international review of life cycle comparisons for key materials in the UK Recycling Sector Sep 2006. Banbury, Waste Resources Action Programme.
- 191) Yu X, Zennegg M, Engwall M, Rotander A, Larsson M, Wong MH, Weber R. 2008. E-waste recycling heavily contaminates a Chinese city with chlorinated, brominated and mixed-halogenated dioxins. Organohalogen Compounds 70, 813-817.
- 192) Zameri M, Saman M. 2006. End-of-life vehicles recovery: process description, its impact and direction of research. Journal Mek. 21, 40-52.
- 193) ZAR. 2011. Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung. Schlackenaufbereitung <http://www.zar.ch.ch/de/technik/schlackenaufbereitung.html>
- 194) Zennegg M, Yu X, Wong MH, Weber R. 2009. Fingerprints of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxins at two e-waste recycling sites in Guiyu/China. Organohalogen Compounds 71, 2263-2267.
- 195) Zennegg M, Schmid P, Tremp J. 2010 PCB fish contamination in Swiss rivers – tracing the point sources. Organohalogen Compounds 72, 362-365.
- 196) Zia KM, Bhatti HN, Ahmad Bhatti I. 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. Reactive and Functional Polymers 67, 675-692.

附件

附件一：最佳可行技术/最佳环境实践概述

环境管理体系

环境管理体系(EMS)是指与环境绩效持续改进有关的技术。这些技术提供了确保鉴定、采用与遵守最佳可行技术(BAT)方案的框架。此外，这些技术对于改善工厂的环境绩效起到一定作用。事实上，这些家政/管理技术/工具常常阻止污染物的排放。

很多环境管理技术被确定为 BAT。一个环境管理体系的范围与性质通常与装置的性质、规模与复杂性，以及可能产生的环境影响的范围相关。

这方面的 BAT/BEP 包括：

根据具体情况，执行并遵守一个具有如下特点的环境管理体系(EMS)：

a. 由最高管理层给出关于处理设施的环境政策定义(最高管理层的承诺被认为是成功应用环境管理体系其他特性的前提条件)

b. 设计并建立必要程序

c. 执行程序需特别关注

- 体系结构与职责
- 培训、认知与能力
- 交流
- 员工参与
- 文件材料
- 有效的过程控制
- 维修计划
- 应急准备与响应
- 与环境立法一致的安全措施

d. 检验性能与纠正措施需特别关注

- 监控与测量
- 纠正与预防措施
- 保持纪录

- 独立的内部审计（若可行）以决定环境管理体系是否符合计划安排，以及是否正确地实施并保持

e. 承诺持续增加装置能效，通过

aa. 建立一个能源效率方案

bb. 采用降低能源消耗的技术，进而减少直接（发电现场热排放）与间接（边远的发电厂的排放）排放

cc. 规定并计算单位能量消耗，设定年度关键绩效指标（如每吨材料/废物处理所需兆瓦时，MWh/tonne）

在环境管理体系内，在需要的位置安装噪声与振动管理方案。

产生材料与残余物的过程管理 BAT/BEP 是为了：

残余物管理方案作为环境管理体系的一部分，包括

- a. 基本的家政技术
- b. 国内标准技术

设备与过程中的材料/废物管理

本文件中说明的很多处理过程都与产品/材料相关，换句话说，他们包括回收利用、材料与能量回收或处置，由于这些与含 POP-PBDEs 物质流最相关。关于材料/废物管理，材料/废物管理系统的通用 BAT/BEP 的目的在于增加输入材料和废物的相关信息，以及如何恰当地贮存、处理和处置相应的废物，同时改善工厂所列出的材料和废物清单的相关信息和资料。

材料/废物管理体系

BAT/BEP 的目的是落实一种制度以保证材料和废物处理的可追踪性，具有以下特点：

a. 用流程图和质量平衡图说明材料和废物的使用与处理的程序

b. 通过多个操作步骤执行数据追踪的程序（如预接受/接受/贮存/处理/分派）。纪录传送、现场处理和分派，并在此基础上更新。通常情况，在废物分派之后至少六个月内进行纪录。

c. 废物特征及来源有关的清晰参照与纪录体系，且始终可获得。

d. 可能由定期备份的一个计算机数据库或一系列数据库构成跟踪系统。对某种材料/废物的名录/库存控制系统的追踪系统应该包括到达现场的日期、废物产生详细资料、一个专属的识别密码、预接受以及接受分析结果、包装类型与尺寸的说明、预期处理/处置路径、现场的材料/废物性质与数量的精确纪录，包括全部危险性详细资料，如材料/废物在总体规划中的位置，以及在设定的处理路径中的位置。

e. 桶以及其他非固定容器应该在不同位置间移动（或装载这类容器以移出现场）。这些移动只需根据适当的管理人员的说明，同时保证废物追踪系统亦在同步更新以纪录这些改变。

具备并应用相应的混合规则，用于限制进行混合的废物类型以避免增加下游废物处理中污染物排放水平。这些规定需要考虑材料/废物的类型（如是否有害），废物处理也可根据以下步骤应用（见下）。

一个分离和兼容程序应存在包括

a. 详细且精确的测试记录，包括任何改变安全参数的反应（如温度升高、产生气体或压力峰值）；操作参数（粘性改变以及固体分离与沉降）以及其他任何相关参数的记录，比如产生气味。

b. 根据化学品的危险度分类，采用单独的桶进行包装。互不相容的化学品（如氧化剂与易燃液体）应该储存在同一个桶中。

一个改进废物处理效率的方法通常包括找到相匹配的指标，以反映废物处理效率以及监测计划。

建立一个有结构的事管理方案，同时正确使用一个事件日志。

流入的材料和废物

为更多了解引入的材料与废物，BAT/BEP 应该记录引入材料/废物在各自设备中的准确信息。同时还需要考虑流出的材料/废物、执行的处理过程、材料/废物的类型、材料/废物的来源、以及建议的程序与涉及的风险。

执行一个预接受程序至少包括以下项目：

a. 与计划处理相关的引入材料/废物的试验。

b. 确定所有必要信息是在产生材料/废物的过程中接收的，包括过程的变异。处理一个可能的预验收程序的人员要能够基于其专业和/或经验来处理所有设备中材料/废物处理相关的必要问题。

c. 一个提供与分析材料/废物的代表性样品的系统，这类材料/废物来自当前产生它们的生产流程。比如，如果一个废弃电子电气回收设备希望进一步回收塑料，那么它需要提供 POP-PBDEs 含量的数据。指导文件中根据对新型持久性有机污染物的分析，说明了废弃电子电气设备（WEEE）中塑料的取样与分析方法（2010）⁶⁵。

d. 若不能直接与废物产生者讨论预验收阶段收到的信息，则需要一个仔细核实的系统。这应该包括与废物生产者联系的详细资料，以及一个正确的材料/废物的构成与毒性说明。

e. 确定并提供依据国家立法的废物分类。

f. 通过对每种材料/废物询问识别一个合适的处理方法，以及具备一个清晰的方法学以评估废物处理情况，进而确定装置接收到的每种废物的正确的处理方式。同时应该考虑单个材料/废物的物理化学性质，以及需处理的材料/废物的规格或说明。

执行验收程序应至少包括以下项目：

a. 仅当明确了处理方法和处理输出产物的处置/回收路径时，则需要一个清楚明确的系统，且该系统允许操作者在工厂接收材料/废物的。

关于接收的具体方案，需要明确的是，必备的贮存处理能力和分派状况应该得到同样的重视（如其他装置输出的接收条件）。

b. 采用合适的措施充分完整的记录并处理站点接收的材料/废物，比如提前预定系统，以确保工厂有足够的容量来处理相应废弃物。

c. 清楚的拒绝接收废物的条件，同时记录所有具体的不符情况。

d. 一个明确设备可储存材料/废物最大容量的系统。

e. 引入材料/废物的外观检查，以确定其与预接收阶段收到的说明一致。

对所有引入的散装和/或容器输送的材料/废物执行不同的采样程序。这些采样程序可能包括以下内容：

a. 基于一个风险方法的取样程序。某些考虑的因素包括材料/废物类型（如有害或无害），以及顾客的背景（比如对方是废物生产者）。

⁶⁵ Wäger P, Schluep M, Müller E. 2010. RoHS substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. Final Report September 17, 2010.

b. 核对有关的物理化学参数。相关的参数与材料/废物在不同情况下注册登记的情况有关。

d. 具备合适的取样程序。该程序应该包括一个记录取样次数与合并程度的系统。

e. 优先接收的样品。

f. 一个测定并记录的系统。

g. 一个保证材料/废物样品进行分析的系统。POP-PBDEs 可被分析检出，以防材料被认为进一步回收。溴的筛选情况（见 3.6 部分）能被用作下一步决策的替代参数。

具备一个接收设备，至少满足以下标准：

a. 一个以最佳可行技术所需速度分析样品的实验室。典型的分析实验室需要具备一个稳健的质量保证系统、质量控制方法以及保持储存分析结果的记录。由于 POP-PBDEs 的分析相当复杂（见文中“新型持久性有机污染物分析导则”），这类监测分析实验室通常并不在现场。但对于有害废物，实验室需要配备在现场。

b. 具备一个专设的隔离废物储存区域，及管理被拒绝的废物的书面程序。如果检查或分析显示废物不能达到接收标准（比如损坏、腐蚀或未标记的桶），那么该材料/废物可暂时安全地储存在这个区域。这些储存区域和书面程序应该按计划进行管理，并尽可能以缩短管理周期（通常几天或更短），以找到这类废物合适的处理方式。

c. 当检测和/或分析显示废物未达到接收工厂的标准或者不符合预接收阶段收到的材料/废物说明时，则需具备一个清楚的处理废物的程序。该程序应该包括所有许可证或国家/国际法规需要的措施，以告知主管部门、任何过渡时期的安全储存、拒绝材料/废物并返回给废物生产者或其他任何合法的接收单位。

d. 仅在接收后将材料/废物送到贮存区。

e. 在详细规划中标记检查区、卸载区和取样区。

f. 在需要的情况下，具备一个密封的排水系统。

g. 一个确保参与取样、检验和分析的安装人员具备有适当资质并进行过充分培训的系统。同时该系统也应该确保员工培训是定期更新的。

h. 在此阶段的每个集装箱应用废物追踪系统唯一识别符（标签/代码）。识别符至少包括到达现场的日期和废物代码。

贮存与处理

含 POP-PBDEs 的材料（如电子废物、破碎残余物、聚氨酯泡沫）和废物通常在处理或最终处置之前需要储存和管理。BAT/BEP 贮存区应该包括以下技术：

- a. 贮存区应远离水道和敏感区域，通过这种方式消除或最小化装置内的废物双重处理。
- b. 确保贮存区的排水系统可容纳所有可能受污染的径流，并且不相容的废物的排水不能混合。
- c. 使用配备有所有必需措施的专用区域/仓库，这些必需措施与为分类和重新装配实验室的细料或类似的废物的废物的特定风险有关。这些废物根据其危险性进行分类，并适当的考虑任何可能的不相容问题和重新装配。然后再运到特定的贮存区。
- g. 考虑塑料废物贮存所需的消防安全措施（*巴塞尔公约 2002*）⁶⁶。
- h. 用氮保持低闪点的有机废液。每个储罐都需置于防水保存区。收集并处理废气。在处理废物是采用如下方法。
 - a. 恰当地设置系统和程序以确保废物安全地转移到特定的存取区。
 - b. 装置内材料/废物的装卸工作的管理系统，该管理系统同时也需考虑到这些活动可能带来的任何风险。
 - c. 确保一位有资质的人员在装置废物的站点检查老旧的一次废物、来源不明的废物或者不明确的废物（尤其是桶装的）、以及以此进行分类并使用特定的容器进行封装。在一些情况下，单个的封装可能由于机械损伤需要采取保护措施，即与处理废物的性质想匹配的填充料一起封装在圆桶中。

最大化使用可重复利用的包装（桶、集装箱、中型散装容器 IBCs、工具板等）。

流出的材料与废物

为改进对流出的材料/废物的了解和管理，BAT/BEP 将要：

- 依据对接收的公司/设备重要的相关参数进行分析并确保流出的材料/废物的质量与组成。

⁶⁶ Basel Convention. 2002. Technical Guidelines for the Identification and Environmentally Sound Management of Plastic Wastes and for their Disposal.

- 评估废物如何以及在何处可作为其他工业的原料被再次利用，同时需要与环境无害化管理一致。
- 保证材料和废物根据废物管理目录和其他国家的标记标准被标记。
- 保证受污染的材料只被运送到具备适当处理能力和管理框架的公司。同时需保证采用废物特定的处理技术（如填埋场种类、最佳可行技术水泥窑的联合焚烧、最佳可行技术的焚烧炉）

压碎、撕碎、筛分以及洗涤操作

处理含 POP-PBDEs 的材料通常包括压碎、撕碎、筛分几项操作。

BAT/BEP 是为了：

在相应的合适区域进行压碎、撕碎以及筛分操作。若所处理材料会排放空气污染物（如尘、挥发性有机污染物、气味），那么在這些操作的区域需要配备与提取通风系统连接的减排设备。

采用洗选法考虑：

- a. 鉴别可能存在的所有洗涤的组分（如溶剂、油、制冷剂）
- b. 将洗涤液转移到特定的仓库，再按与废物获取方式相同的方法进行处理。
- c. 使用废水处理工厂的废水而不是淡水进行洗涤。于是处理后的废水能在废水处理工厂进行处理或在设备中再次利用。

关于空气与水释放的 BAT/BEP 概述

空气排放处理

为阻止或控制尘、挥发性有机化合物（VOC）和气味以及其他无机化合物的释放，最佳可行技术包括限制使用敞口容器、容器以及维修区，并通过以下措施实现：

- a. 当存储的材料会释放气体时（如挥发性有机化合物、尘、气味），禁止通过连接所有防尘系统的通风口直接将气体排放到空气中。
- b. 密封保管废物或材料或进行防水封存。

正确的操作与维护减排设备，包括操作和处理/处置消耗的洗涤介质。对那些单元操作的主要无机气体释放需具备这样的涤气系统。

装置具备检漏与检修程序用于处理大量管道组成件和仓库，以及易泄露造成环境问题的化合物（如非正常发散、土壤污染）。这也可作为环境管理体系的部分因素。

空气排放应至少减少至各个国家的法定要求。建议设备采用最佳可行技术以达到最佳可行技术的排放水平。

合适的监测方案应该能监督管理装置的性能并记录释放情况。

废水处理

BAT/BEP 将减少水的使用和水污染，通过以下措施：

- a. 根据需要采用防水站点及仓库保留的方法
- b. 定期检查仓库、桶、维修区和罐
- c. 在适当情况下根据污染负荷进行分隔排水（屋顶积水、路面积水、工艺用水）
- d. 采用一个安全的集水池
- e. 采用规律的用水审计，目的在于降低耗水量和减少水污染
- f. 将工艺用水与雨水分离

具备适当的程序以保证排放规范适用于现场的废水处理系统或排放。

避免污水流经污水处理厂系统。

在合适的地方设置并运行一个围护系统，使得落到加工区域的雨水可以与油罐洗液、意外溢出液、圆桶洗液一起收集起来，再回到处理工厂或通过一个联合的拦截器收集起来。

将可能污染较严重废水的集水系统与污染较轻的废水的集水系统分离开来。

在临界区域具备一个完整的混凝土底座，通向储油罐或拦截器的内部站点排水系统。

用一个专用水池收集雨水，这个水池主要用于阻止和处理可能污染的及处理后进一步使用。

最大化处理废水的再次利用以及最大化装置内雨水的利用

鉴定识别可能还有害化合物的废水。将之前在现场确定的废水与需专门处理的工厂或厂区外废水进行分离。

对于各种类型的废水选择并采用恰当的处理技术。

采取措施以提高可靠性，继而能进行所需的控制和减排性能（如充分利用金属沉淀）

确定经处理的废水的主要化学组分（包括化学需氧量的构成），然后对这些化学组分在环境中的迁移转化进行一个完整准确的评估。

仅当所有处理措施及随后的一个最终检查结束之后，方可排出仓库内的废物。

排出废水应符合国家法规和/或主管部门的水排放标准。建议设备采用最佳可行技术以使少量污染物释放到水体中。

防止土壤污染

阻止土壤污染的最佳可行技术是：

- 提供并维护操作区域的表面，包括采取措施阻止或快速清除泄露与溢出，同时确保排水系统以及其他地下构造得以实施
- 采用不可渗透的底部以及内部站点排水
- 减少安装地点，同时尽量减少地下容器与管道的使用
- 避免废水排放到土壤中
- 确保只有污水处理中未受污染的淤泥排放到土壤中

附件二：塑料加工技术通用最佳可行技术/最佳环境实践

一系列的加工技术被用于将回收的塑料（及未经使用的高分子材料）转换成所需的成品形状。转化处理过程本身主要是利用不同的技术进行物理转化（European Commission 2011a）⁶⁷，这些技术包括：

- 挤制加工（管道、片材及电缆绝缘）
- 喷射塑造（对不同产品采用，通常是对非常复杂的形状，类似于机器配件、电插头和诸如耳咽管这类的医疗设备；热塑性塑料和热固性塑料）
- 对杆和导管等采用挤压成型
- 对热塑性塑料采用吹塑成型
- 对热塑性塑料采用挤塑成型
- 涂层（不同底物上的薄层）
- 冲压（树脂）
- 旋压（纤维）
- 热固性塑料采用传递模塑法
- 热固性材料采用压制成型法
- 混合（通常可适用的技术）

模塑或挤制加工再生塑料的环境与健康问题主要是挥发性/半挥发性有机化合物的释放，包括 POP-PBDEs。在某些情况下废水中可能产生含有大量有机化合物、化工产品以及不可循环的物质。

工艺设计中减少挥发性有机化合物/半挥发性有机化合物的技术

在工艺流程设计和工厂设计过程中能够考虑纳入减少排放的技术。工艺流程设计条件（如温度、压强、材料/化学品的蒸汽压）会影响挥发性有机化合物和半挥发性有机化合物的排放水平。

在工艺流程设计中降低挥发性有机化合物和半挥发性有机化合物排放的技术包括（European Commission 2011a）：

- 最优化反应堆设计和物理参数以使挥发性有机化合物的释放最少（均相再生塑料混合物、最适温度、适当的吸入系统）

⁶⁷ European Commission. 2011a. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector. Draft 2, 20 July 2011.

- 使挥发成分以及低蒸汽压材料的使用最小
- 通过汽提、精馏和提取处理含挥发性有机化合物的废水，从而去除在后面的处理操作中会导致挥发性有机化合物释放的有机溶剂
- 固液分离，进而使挥发性有机化合物的排放最小（如使用离心机、保持系统密闭）

在工厂设计中减少挥发性有机化合物/半挥发性有机化合物排放的技术

工厂组件的选择以及它们配置的方式会在很大程度上影响易散性排放的量。这些应该考虑（European Commission 2011a）⁶⁸：

A) 限制可能排放点的数量

通过最小化管道的长度以及减少连结和阀的数量设计合适的管路布置。同时，焊接式接头和管道有助于减少排放。

最小化泵以及压力变送器的使用。

B) 最优化固有的程序容量特性

将污水排水系统和用于污水储存及处理的水槽包围起来

C) 选择高质量的设备

适当的阀门

在关键的应用程序中装配高完整性的垫圈

泵、压缩机以及搅拌器均装配上机械密封

D) 选择装备合适的材料

选择程序合适的设备

通过选择适当的材料避免腐蚀

通过排列或者涂层设备避免腐蚀

E) 关键部件要方便操控，从而有助于监测和维修活动

F) 收集并处理排放物

经济利益：尽管减少排放可能需要一定的投资费用，它们也提供了减少原材料的排放。

⁶⁸ European Commission. 2011a. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector. Draft 2, 20 July 2011.

附件三：含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的填埋处置

含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料的填埋处置

持久性有机污染物的废物管理的目的包括三部分：

- 1) 保护人体健康和环境；
- 2) 保护资源；

3) 以消除持久性有机污染物为目的的废物处置及完全稳定化（废物不会转移到下一代的相关问题，这是“可持续性”基准之一）。

因此，对于目标明确的废物管理，含持久性有机污染物废物的填埋是最不可取的选择，也通常不被采用。这与 POP-PBDEs 处置的多个生命周期分析结果一致（Vermeulen et al., 2011⁶⁹; Boughton and Horvath 2006⁷⁰; Ciacci et al., 2010⁷¹; Duval et al., 2007⁷²），同时也与《斯德哥尔摩公约最佳可行技术/最佳环境实践导则》相一致（斯德哥尔摩公约 2007）⁷³。比如，斯德哥尔摩公约的导则建议，汽车破碎残余物通常含有 POP-PBDEs，故必须在配备有空气污染控制设备的合适的焚烧炉内进行处置。鉴于此，以下关于填埋的指导建议均假设通过配备有先进空气污染控制设备或可替代的其他处理设备的焚烧炉，可建立“洁净的”物质循环或将 POP-PBDEs 矿化。

BAT/BEP 回收利用以及 BAT/BEP 焚烧都是比较昂贵的废物管理技术。虽然在发展中国家非正式的回收利用在某些情况下成本低，效率高，但这通常不能达到环境或职业健康标准⁷⁴。由于其较高的成本，BAT/BEP 技术主要在工业国家实施。一项在不同地区开展的废物管理成

⁶⁹ Vermeulen I, Van Caneghem J, Block C, Baeyens J, Vandecasteele C. 2011. Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. *J Hazard Mater.* 190, 8-27.

⁷⁰ Boughton B, Horvath A. 2006. Environmental assessment of shredder residue management. *Resources, Conservation and Recycling* 47, 1-25.

⁷¹ Ciacci L, Morselli L, Passarini F, Santini A, Vassura I. 2010. A comparison among different automotive shredder residue treatment processes. *International Journal Life Cycle Assessment* 15, 896-906.

⁷² Duval D, Maclean HL. 2007. The role of product information in automotive plastics recycling: a financial and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 15, 1158-1168.

⁷³ Stockholm Convention. 2007. Guidelines On Best Available Techniques And Provisional Guidance On Best Environmental Practices Relevant To Article 5 And Annex C Of The Stockholm Convention On POPs.

⁷⁴ 职业健康的改善和私营废物管理部门的有效活动，对于发展中国家进行更加可持续废物管理至关重要。

本的调查显示，城市废物管理的开支在大多数国家相当于其国内生产总值（GDP）的 0.2%到 0.4%（Brunner and Fellner, 2007⁷⁵）。但是随着全球人均 GDP 从 200 美元增至 100,000 美元（The World Bank, 2011）⁷⁶，废物管理可获得的财政资源在一定范围内变化。显然，由于许多国家不能负担废物管理基础设施，包括焚烧炉以及其他复杂精细的废物处理、回收与处置设施，废物管理实践在不同的地区相差很大。因此，相比发达国家，发展中国家仍然有很高比例的废物是通过填埋与堆放进行处置。这些国家主要依靠露天堆放废物（有时候会露天焚烧），这种露天的处置方式严重影响人体健康和环境质量。本章节以及附件 D 保留了一些与那些工业国家相关的内容。在这些工业国家，含持久性有机污染物废物填埋处置在短期内仍然是常见的。但是，为保证转换到一个更加合适的方法，那么必须保证所有努力。

进行填埋处置的含 POP-PBDEs 废物类型

含持久性有机污染物的废物可按如下分类：A）主要含持久性有机污染物或只含持久性有机污染物的废物；B）含持久性有机污染物作为添加剂的废物；C）含少量持久性有机污染物的废物。BAT/BEP 以及有效的填埋都应该确保允许填埋的操作人员能够识别每个托运物种的 A 类废物。如果 B 类废物来自一个单独且已知的处理过程，比如汽车破碎物，那么可根据斯德哥尔摩公约 POP-PBDEs 的清单导则（4、5、6 章）进行评估 POP-PBDEs 的含量情况。事实上，根据斯德哥尔摩公约，汽车破碎残余物通常含有一定的 POP-PBDEs。然而，对于填埋场操作人员来说，一般很难在混合有其他类型的废物中识别出 C 类、或者 B 类和 C 类废物。此外，还必须考两次的是 B 类和 C 类废物可能构成附加的危险物质，比如其他持久性有机污染物和重金属。因此，仅基于 POP-PBDEs 的资料，不能对含 POP-PBDEs 废物的管理和填埋做出决定。

POP-PBDEs 的四个主要应用领域同时也是最重要的废物流是（第 4、5、6 章亦有相关内容介绍）：

- 电子电气设备（电脑、电话机、办公用品、电缆等），
- 交通运输行业（塑料、纺织品及家居装饰用品等、即将报废的交通工具），
- 家居、床垫以及其他物品（包括地毯、纺织品及类似的物品），

⁷⁵Brunner PH, Fellner J. 2007. Setting priorities for waste management strategies in developing countries. *Waste Management Research* 25, 234-240.

⁷⁶ World Bank. 2011. *World Development Indicators*, Green Press Initiative, Washington D.C.

- 建筑行业（绝缘材料、箔片以及其他高分子材料）。

确定含 POP-PBDEs 废物的质量流和浓度有两种方式：一是通过斯德哥尔摩公约中 POP-PBDEs 的清单导则所介绍的分析，二是 Morf 等人（2008）⁷⁷所采用的一种质量流分析方法。斯德哥尔摩公约中 POP-PBDEs 与六溴联苯清单导则中给出了很多关于普通废物流及相应的 POP-PBDEs 浓度的例子。

一般而言，含 POP-PBDEs 废物的物理性质与填埋的其他废物一样：如果没有经过预处理，废物的粒径大小在 10⁻⁶ 到 2 米范围内，密度范围在 0.02 到 2g/cm³。因此，取样、样品准备以及含 POP-PBDEs 废物的分析是一项困难的任务，且对于单个填埋场操作经营者而言，其成本也相当昂贵。然而，对于这类废物目前还没有取样与分析的标准程序。CEN/TR 15310-1 支持废物取样与特征描述“废物的特性——废弃材料的取样——第一部分：使用于各种情形下取样的基本统计方法选择导则”。

接收含 POP-PBDEs 废物的填埋场类别

左边表 A-1 所列填埋场类别通常在拥有先进的填埋管理的国家很常见，例如奥地利填埋条例(Deponieverordnung, 2008)⁷⁸。尽管一些先进技术的国家制止运行有害填埋场，在其他一些国家，高于地面的有害废物填埋场仍然，并且部分正在采用地下储存室，比如岩盐矿或者相当的地质建造。这些地下储存室在长时间范围内独立于水循环圈，因此不会造成环境破坏。由于这些地下仓库的存储容量有限且成本相当高，因此仅允许在地下仓库储存有毒和相对高浓度的废物。特定场域的规定应基于位置及相应的规格进行申请，但是 POP-PBDEs 污染的废物的地下存储是一个特殊的类别，并未涵盖到该附件内。

表 A-1 中所列填埋场类别通常不适用于新兴经济体的国家。在这些国家，不符合垫衬和填埋场组成的卫生填埋的工程条件的填埋场更常见，而这些填埋场却是为处理更有挑战性的材料来进行设计，比如有害废物和医院废物。在国内生产总值低的国家，废物管理的主要作用是经济地收集废物，因为这对于环境卫生与公众健康至关重要。废物收集通常占到废物管

⁷⁷ Morf LS, Buser AM, Taverna R, Bader H-P, Scheidegger R. 2008. Dynamic Substance Flow Analysis as a Valuable Risk Evaluation Tool – A Case Study for Brominated Flame Retardants as an Example of Potential Endocrine Disrupters; *Chimia* 62, 424–431.

⁷⁸ Deponieverordnung (2008) Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008) Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 30. Januar 2008. <http://www.lebensministerium.at/umwelt/abfall-ressourcen/abfall-altlastenrecht/awg-verordnungen/deponievo.html>

理总预算的 80-90%。因此，剩下这部分预算难以保证构造复杂有效的沥出液与气体收集系统，以及填埋场位置安全保证及有效控制进入填埋场的废物。

填埋场的废物输送

废物必须在填埋之前标注其特性并进行控制。废物的特性说明包括其历史（废物产生的过程）、类型、属性及组成。废物组成根据填埋场已有规定（比较欧洲填埋导则（EC 1999））⁷⁹，通过取样、样品预处理及分析几个过程确定。为满足临界浓度混合或稀释废物是被禁止的，同时也必须被避免。现在的规定限制了废物输入中单独的无机物质以及部分有机总量参数，但是目前并未关注单独的有机物质。在新兴经济中，考虑到经济因素，内容层次的输入控制不管是对无机物有还是机参数都极具挑战性。

表 A-0-1: 填埋场类型以及含 POP-PBDEs 废物处置的相应限制。该表给出了基于欧洲现有分类的举例（European Commission 1999）⁸⁰，因国家而异。

	A. 惰性废物填埋场	B. 无害废物填埋场		C. 有害废物填埋场（如地下贮存）
		B1. 无机废物（总有机碳 TOC<50 g/kg）	B2. 有机废物（总有机碳 TOC>50 g/kg）	
一般废物目录（举例）	土壤、干净碎石、石头、瓷砖、陶瓷、道渣等，非人工合成的有机物质	混合构造与工地废渣料（如混凝土、砖、沥青）。废物处理的无机残余物（如市政固体焚烧炉的底灰）	未处理和预处理的市政土体、建筑废物的无机组分、回收的残余馏分。	有害废物标准：总有机碳<60g/kg

⁷⁹ European Commission. 1999. Council Directive 1999/31/EC of 26. April 1999 on the landfill of waste. Amended 21.11.2008.

⁸⁰ European Commission. 1999. Council Directive 1999/31/EC of 26. April 1999 on the landfill of waste. Amended 21.11.2008.

POP-PBDEs 废物目录	无	未充分分离的多聚物材料中 POP-PBDEs 残余物，如未充分分离的建筑废物。废物不完全燃烧残余物种的有机物（仅当总有机碳 < 50 g/kg 时，热解残余物含量较高）。	可能包括一些家用有害废物、废弃电子电气设备、报废车辆的废物、家具与日常家庭用品、以及建筑业中产生的 POP-PBDEs 残余物（绝缘材料、箔及其他塑料）。	生产或制造中产生的 POP-PBDEs 浓缩废物。
正确保存 POP-PBDEs 的局限	无	仅在有限时间范围内	仅在有限时间范围内	如果 POP-PBDEs 是安全且可恢复地保存在干燥稳定的地址构造中，那么保存 POP-PBDEs 是可能的。
渗滤液收集	不需要	需要	需要	视情况而定（在地质埋存过程中并不是必要的）
废气收集与处理	不需要	需要	需要	不需要（不必要的）
废物及废物洗出液中 POP-PBDEs 的规定。	欧洲填埋场导则 ⁸¹ ：总量与洗出液均无限制要求。 奥地利填埋场条例（2008）：无，但洗出液限制为：	欧洲填埋场导则：总量与洗出液均无限制要求。 奥地利填埋场条例：	欧洲填埋场导则：总量与洗出液均无限制要求。 奥地利填埋场条例：无，但废料限制	欧洲填埋场导则：总量与洗出液均无限制要求。

⁸¹ European Commission. 1999. Council Directive 1999/31/EC of 26. April 1999 on the landfill of waste. Amended 21.11.2008.

	可萃取有机卤素污染物 EOX < 0,3 mg/kg (以氯计算)	拆建废料填埋场：无，但洗出液限制为： 可萃取的有机卤化物 < 3 mg/kg (以氯计算) 废物焚烧残余物填埋：无，但洗出液限制为： 可萃取的有机卤化物 < 30 mg/kg (以氯计算)	为：POX ¹⁾ (以氯计算) < 1000 mg/kg (dm) 洗出液： 可萃取的有机卤化物 < 30 mg/kg (以氯计算)	
可能含有 POP-PBDEs 的废物的规定。	欧洲填埋场导则： 总有机碳 < 30 g/kg 奥地利填埋场条例： 塑料 < 0.5% 按重量计算	欧洲填埋场导则： 无限制。 奥地利填埋场条例： 总有机碳 < 50 g/kg (拆建废料填埋场 < 30 g/kg)	欧洲填埋场导则： 无限制。 奥地利填埋场条例： 较低热值 < 6,600 kJ/kg	欧洲填埋场导则： 总有机碳 < 60 g/kg

¹⁾可萃取的有机卤素化合物

当前的填埋管理规定中并未要求调查废物中的 POP-PBDEs。填埋的废物通常由大量物质组成，其中大部分属于 POPs 以及其他有害化合物。因此，若要分析确定所有这些组分的浓度将会需要较高的成本。不过，更加有效的方法是规定总量参数（见表 A-1），同时采用总量参数的分析结果来做决策。如果处理的废物不符合填埋场的技术参数，那么废物必须进行预处理，或者在其他填埋场进行处置。

在发展中国家，入境废物的特性说明及控制通常必须基于当地的经验以及良好的管理实践。入境废物必须被严格筛查，尤其对于那些富含 POP-PBDEs 的废物，如报废车辆破碎残余物、电子废物拆卸下来的塑料和木板、建筑使用的绝缘材料、以及在去除电缆中绝缘层产生的废物。含有 POP-PBDEs 的废物，如报废车辆回收利用的残余物，应该与其他不易燃且不具

反应性的废物混合。通过这种方式，一旦填埋场起火，可降低产生大量挥发性和有毒卤化物的风险（见下文）。

含持久性有机污染物-多溴二苯醚填埋场的运营与维护

卫生填埋是寿命最长的人造建筑，同时，在填埋场处理的材料都希望是能“永远留在那里”而不会因为对环境或公众健康有不良影响而挪移。考虑到腐蚀与风干的地质作用过程，“永远”意味着一万年。在这之后，大部分填埋场将在地质作用下被移除。

因为 POP-PBDEs 是唯一降解非常缓慢的物质，这些物质的停留时间也将比较长。Danon-Schaffer 最近模拟了十溴联苯醚的脱溴过程以降低填埋场中的 PBDEs（包括 POP-PBDEs）（Danon-Schaffer and Mahecha-Botero 2010）⁸²。根据选择的降解速度，关键的脱溴反应发生在七十年到数百年这段时间内，所以 POP-PBDEs 的水平会随着时间逐渐升高。因此，从某种程度上说，填埋场是 POP-PBDEs 重要的长期源与汇。

随着卫生填埋的防护措施逐渐退化甚至降解，填埋的物质会渗出。美国环保局表明了对“地面处理场含有的大量多氯联苯对未来的环境产生严重的威胁”的关注（USEPA 1979⁸³），同时 POP-PBDEs 也具有类似的风险。填埋场维护系统的寿命是有限的——数十年到数百年——目前实际经验尚不能给出精确的结论（Buss et al., 1995⁸⁴, Allen 2001⁸⁵, Simon and Mueller 2004⁸⁶）——填埋场含有的 POP-PBDEs 以及其他物质将在很长时间之后才会释放出来（数百年）（Weber et al., 2011）⁸⁷。因此，必须了解填埋场成分的特性以及相应的污染物，从而可以预测在填埋场整个运行期间排放到环境的浓度水平。目前有很多的研究评估了露天垃圾场和卫生填埋在运行的第一个十年内的状况，然而很少的研究调查或者模拟了填埋场中 PBDEs 和其他持久性有毒化学品的全生命周期。

⁸² Danon-Schaffer M.N, Mahecha-Botero A. 2010. Influence of chemical degradation kinetic parameters on the total debromination of PBDE in a landfill system. 30th International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 12-17 September 2010. San Antonio, USA.

⁸³ USEPA (1979). Polychlorinated Biphenyls 1929-1979 Final Report, US Environmental Protection Agency: 94

⁸⁴ Buss SE, Butler AP, Sollars CJ, Perry R, Johnston PM. 1995. Mechanisms of Leakage through Synthetic Landfill Liner Materials. *Water and Environment Journal* 9, 353-359.

⁸⁵ Allen A. 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology* 60, 3-19.

⁸⁶ Simon F-G, Mueller W. 2004. Standard and alternative landfill capping design in Germany. *Environmental Science & Policy* 7, 277-290.

⁸⁷ Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.

新兴经济体的填埋场含有的化合物可能是种类最多的，因为不可能（完全）控制进入填埋场的废物收集与运输。在经济状况富裕的情况下，通过预处理废物以及严格的废物输入管理控制，这种情形得到缓和，能较好的管理进入填埋场的废物。尽管如此，即使采取这些严格的控制措施，在某些特别类型的填埋场中仍有部分不匹配的废物将被处置。因此，在填埋场配置垫衬和封盖系统控制水分进入和渗滤液流出是很有必要的。封密系统的成本取决于填埋场的容量和类型。从 A 类填埋场到 C 类填埋场，所处理的废物的反应性和渗出性逐渐增加，所以垫衬的配置必需符合更严格的要求。在混合废物填埋场盛行的新兴经济中，这中混合废物填埋场的垫衬应该符合 B 类填埋场的规格。然而，这样所需的成本在新兴经济中通常无法负担。

为了更好的了解并控制填埋场的运行状况和相关的排放，必须熟悉填埋场内发生的反应。从根本上说，一个填埋场是一个厌氧生化反应器，在碳和氮循环的驱动和水流的控制下发生反应。简化模式下，这类反应器的最终产物是甲烷、二氧化碳和水。由于很多无机组分和有机组分，且部分是难熔组分，填埋场的产物包含了大量的无害和有害的气态和液态化合物。因此，收集渗滤液和填埋场的废气至关重要，如此才可达到废物管理的目的。

填埋场的多溴二苯醚释放

一般对于填埋场反应器的运行状况而言，追踪诸如 PBDEs 这样的有机物并无多大意义。在特别情况下可能不一样，比如填埋处理生产中产生的废物或者某些特定的工业废物（Takeda 2007）⁸⁸。然而，填埋场反应器对于追踪物质的释放非常重要。除了追踪物质的固有属性外（辛醇-水分配系数 K_{ow} 、亨利系数、蒸汽压、溶解度、持久性），填埋场的参数，诸如温度、压强、离子强度、pH 以及氧化还原性决定了单个废物组分的反应情况。

当评估填埋场 POP-PBDEs 释放情况时，很重要的一点是，区分当前发展状况下的填埋场与其他处置实践，包括在不具备顶层和底层垫衬的情况下填埋大量含 PBDEs 的废物、露天垃圾场或者非法倾倒垃圾。前一个实践只造成了非常少的 POP-PBDEs 排放到环境中（至少在相对短期内），尽管后者可能导致严重的环境污染。多个作者认为，诸如 POP-PBDEs 和多氯联苯这类半挥发性组分会与不合适的填埋场中的重金属以及其他物质一同渗滤到土壤和水体中

⁸⁸ Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. Organohalogen compounds 69, 873-876. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>

(Osako et al., 2004⁸⁹; Odusanya et al., 2009⁹⁰; Danon-Schaffer 2010⁹¹; Danon-Schaffer and Mahecha-Botero 2010⁹²; Weber et al., 2011)。Oliaei 在北美五个不同的填埋场的研究发现, PBDEs 的沥出液浓度在 30 to 250 ng/L 之间 (Oliaei et al., 2002)⁹³。在加拿大的不同地区, 临近填埋场的土壤中都检测到了 POP-PBDEs (Danon-Schaffer 2010), 这表明大气中 POP-PBDEs 释放来自填埋场及其沉降 (Takeda et al., 2007)⁹⁴。

如果当前发展水平的填埋场配备有衬层、沥出液及废气的收集处理、以及仔细站点管理, 那么 POP-PBDEs 的污染可保持在较低的环境可容许水平, 尤其当含 PBDEs 的高分子材料不被降解且不会释放这些物质的时候。欧盟委员会开展的一个对商用八溴联苯醚的管理评估显示, 高分子材料的处理过程并未显著沥出商用八溴联苯醚 (BiPRO 2007)。作者认为在正确适当的处置之后的释放是可以忽略不计的, 这一结论似乎可适用于整个联合国欧洲经济委员会 (UNECE) 地区 (BiPRO 2007)⁹⁵。新西兰审查委员会环境部门的一项报告中也得到了一个类似的推论 (Keet et al., 2010)⁹⁶。至于这三个研究中的填埋场, 作者表示在控制良好的填埋场中处理含 PBDEs 的废弃塑料是一项发展成熟且安全的处理实践, 且沥出液中仅有相当低水平的 POP-PBDEs。相比储存的大量 PBDEs 而言, 填埋场排放的这些产物的量可被认为是非常小的。然而, 作者也推荐在更大范围内验证他们的这一结论。当采用模型方法的工程设计失效之后, 考虑留存下来的危险物质在较长时间尺度的情况是很重要的。

⁸⁹ Osako M, Kim Y-J, Sakai S-I. 2004. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* 57, 1571-1579.

⁹⁰ Odusanya DO, Okonkwo JO, Botha B. 2009. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in leachates from selected landfill sites in South Africa. *Waste Management* 29, 96-102.

⁹¹ Danon-Schaffer MN. 2010. Polybrominated Diphenyl Ethers in Landfills from Electronic Waste February 2010. PhD thesis. Faculty of Graduate Studies. University of British Columbia. Vancouver, Canada.

⁹² Danon-Schaffer M.N, Mahecha-Botero A. 2010. Influence of chemical degradation kinetic parameters on the total debromination of PBDE in a landfill system. 30th International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 12-17 September 2010. San Antonio, USA

⁹³ Oliaei F, King P, Phillips L. 2002. Occurrence and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in Minnesota environment. *Organohalogen Compounds* 58, 185-188.

⁹⁴ Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. *Organohalogen compounds* 69, 873-876. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>

⁹⁵ BiPRO. 2007. Management Option Dossier for commercial octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) 12 June 2007. Updated version on the basis of the outcome of the Sixth Meeting of the Task Force on POPs, 4-6 June 2007, Vienna, Austria. Service Contract ENV.D.1/SER/2006/0123r DG Environment, European Commission.

⁹⁶ Keet B, Giera N, Gillett R, Verschueren K. 2010. Investigation of brominated flame retardants present in articles being used, recycled and disposed of in New Zealand, A technical report prepared for the Ministry for the Environment.

基于这些结论，除了填埋场火灾（见下文）以外的关键环境问题主要是不合适的填埋造成的大气和水环境的污染，这些问题是在新兴经济体以及转型国家中发生得最多的。这可能造成填埋场附近的人群暴露在危险环境中，已有两项研究报道了这样的情况，一是在印度某个垃圾场附近居住的妇女母乳的研究（Someya et al., 2010）⁹⁷，另一个是在尼加拉瓜某个填埋场生活和工作的拾荒青少年的研究（Athanasiadou et al., 2008）⁹⁸。

对于具备有现代先进水平的最佳可行技术填埋场的工业国家，有必要确定 PBDEs 的脱溴/转化处理是否比围护系统的降解更迅速，同时需要考虑到填埋场内储存的大量十溴联苯醚脱溴为 POP-PBDEs。

从长远来看，气候变化和极端天气事件都必须纳入考虑（Laner et al., 2009⁹⁹; Weber et al., 2011¹⁰⁰）。然而，这些影响因素一般都会造成整体影响，而并不仅仅是影响 POP-PBDEs。因此，最佳可行技术填埋实践不得不考虑到这些影响因素，可能包括衬层的高速降解、沥出液产物增加、采用更大比例的废物，以及较高的挥发速率。这种情况对于沿海地区尤其重要。在沿海地区，洪水以及与海水的交互混合作用威胁周围的环境，同时，通过生物累计作用对人体健康也造成极大威胁（Bebb and Kersey 2003）¹⁰¹。

填埋场火灾中的持久性有机污染物-多溴二苯醚释放

填埋场火灾时不可避免的，尤其在新兴经济体国家中也经常发生。事实上，某些时候填埋场故意放火以节省用于填埋的空间、回收金属或改善卫生状况（啮齿动物、鸟类）。甚至在具备现代先进技术填埋实践的工业国家，不明原因的填埋场火灾偶尔也可能发生。芬兰的

⁹⁷ Someya M, Ohtake M, Kunisue T, Subramanian A, Takahashi S, Chakraborty P, Ramesh R, Tanabe S. 2010. Persistent organic pollutants in breast milk of mothers residing around an open dumping site in Kolkata, India: Specific dioxin-like PCB levels and fish as a potential source. *Environmental International* 36, 27–35.

⁹⁸ Athanasiadou M, Cuadra SN, Marsh G, Bergman A, Jakobsson K. (2008). Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and bioaccumulative hydroxylated PBDE metabolites in young humans from Managua, Nicaragua. *Environ Health Perspect* 116, 400-408.

⁹⁹ Laner D, Fellner H and Brunner PH. 2009. Flooding of municipal solid waste landfills — An environmental hazard? *Science of the Total Environment* 407, 3674–3680.

¹⁰⁰ Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.

¹⁰¹ Bebb J, Kersey J. 2003. Potential Impacts of Climate Change on Waste Management R and D Technical report X1-042. Bristol, UK: Environment Agency.

一项调查显示，平均每年每个填埋场发生0.6次火灾，其中25%发生在超过2米深的地方（Ettala et al., 1996）¹⁰²，并且这一深度位置的热环境可以促进溴代二噁英和呋喃的产生。

填埋场火灾通常很难熄灭，并且会释放大量的有害挥发性高热物质到空气中。尤其对于发展中国家和转型国家，火灾也是多氯代二苯并二噁英/多氯代二苯并呋喃（PCDD/PCDF）的主要来源（UNEP 2005）¹⁰³。降低填埋场火灾风险的最佳办法是严格控制燃烧的和高度易燃的废物的进入，同时迅速压实新投入的废弃物，并采用惰性材料（比如无机建筑垃圾）每日覆盖填埋的废弃物。

对于填埋场火灾及POP-PBDEs的核心问题是可能生成和排放多溴二苯并二噁英/多溴二苯并呋喃（PBDD/PBDF）（UNEP 2010）¹⁰⁴。在墨西哥的露天垃圾场的一次故意的火灾中监测了PBDEs和PBDD/PBDF以研究垃圾场露天焚烧的排放因子（Gullett et al., 2009）¹⁰⁵。研究结果显示PBDEs主要可能来自于商业的BFRs，而并不是在热处理过程中形成的。PBDD/PBDF与PCDD/PCDF的排放量接近。发烟燃烧比明焰燃烧排放得更多。为更好的了解PBDD/PBDF的生成，热脱溴处理过程需要在不同氧浓度和不同温度条件下进一步研究，尤其是对于降低POP-PBDEs水平的十溴联苯醚的热转化过程。这一热转化过程将在很大程度上促进POP-PBDEs以及PBDD/PBDF的生成（UNEP 2010）。

防止填埋场持久性有机污染物-多溴二苯醚的短期和长期释放最佳可行技术措施

填埋实践

为了阻止非法废物处置活动，填埋场必须足够的安全，且具备有效的防护围护设备——可锁定的入口门，以及适当正确地控制配有地磅的废物接收区。此外还需要一个管理办公室，负责记录废物的类型、质量/体积、以及在填埋场内的填埋位置。

¹⁰² Ettala M, Rahkonen P, Rossi E, Mangs J, Keski-Rahkonen O. 1996. Landfill fires in Finland. Waste Management and Research 14, 377-384.

¹⁰³ UNEP. 2005. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. Edition 2.1.

¹⁰⁴ UNEP. 2010. Supporting Document for the Technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6) Geneva 11-15. October 2010.

¹⁰⁵ Gullett BK, Wyrzykowska B, Grandesso E, Touati A, Tabor DG, Ochoa GS. 2009. PCDD/F, PBDD/F, and PBDE Emissions from Open Burning of a Residential Waste Dump. Environmental Science Technology 44, 394-399.

根据最佳可行技术的要求，废物堆放成致密层进行处置，并且每天使用惰性材料覆盖（如建筑垃圾；必须避免处理不适于每日覆盖的堆肥）。这样的处理方式同时也减少火灾风险。必须注意的是，火灾能被迅速扑灭，故火灾并不会扩散到整个填埋场，以及火灾并不会破坏建筑物或者气体与沥出液的收集处理系统。对填埋场工作人员进行防火注意事项及防火安全的培训也是非常重要。此外还必须观察填埋场温度和填埋场表面上方的气体浓度。通过仔细挑选与填埋场类型与边坡设计相匹配的废弃材料，以及定期且强烈地压紧填埋的废物与每日覆盖物，可以将由于缺乏岩土稳定性所导致的风险降低到最小。

在一个填埋场可以关闭之前，必须采用一个盖衬垫系统覆盖这个填埋场，用衬垫覆盖的包括：1）最小化进入填埋场内而导致沥出液生成的水量；2）阻止无法控制的填埋场气体流出；3）确保再培养。为了达到上述第一个目的，填埋场所在地方应该根据合适的斜坡/下坡连同外层挂面进行分级，其中外面挂层包括一个集水系统或者一个用于水管理的表层（用于平衡与蒸散）。

渗滤液收集与处理

沥出液收集与处理是填埋场的一个主要成本因素，尤其是考虑到很长一段时间内有必要对沥出液净化与监测进行安置。因此，关于填埋场水管理首先需要考虑的是确保表层水与地下水体与填埋场是隔离开的，尽可能少的产生沥出液。顶层和底层衬垫设置的类型、结构以及时间取决于填埋场的类别、堆积储存的废物、气候、填埋场斜坡和填埋场主体部分所在位置的地形和沉降。

对于废物管理来说，表 A-1 中总结的各种类型废物的管理都有各自不同的挑战：尽管 A 类废物沥出液中的污染物浓度较低，但是 B1 类（只有较少沥出液）和 B2 类的沥出液中有极高浓度的有机物和氮，尤其是在处理过程的前期。因此，B2 类需要具备长时间（数十年到数百年）且复杂的处理，B1 类虽然沥出液较少，但仍然必须有良好的控制和监测。由于 C 类是有害废物，故 C 类废物不允许接触水体，那么也就产生相对较少的沥出液。

B 类填埋场处理的废弃材料通常含有水分且是可生物降解的，因此 B2 类填埋场相当于一个生物反应器。水分是影响这样一个生物反应器内的反应过程的主要因子，可见，控制水分是相当重要的。在填埋之前需要清楚阐述一个有明确目标的概念：强化生物反应器是为了加速生化反应，并关注填埋场在头十年的排放情况；还是宁可是一个首选的围护密封正常（“dry tomb”）。若为后者，那么管理并不是为了在当水分进入废弃物中后保持生物稳定性并面对长期排放的风险。

水平衡是定量化水分管理的关键，同时也是优化沥出液处理的前提条件。需要评估沉淀以及蒸散的情况，同时记录沥出液的量，作为月均与年均净沉淀的一部分。

一个填埋场的底衬系统是一个人造的系统，能够阻止污染物转移到表层和地下水中。底衬系统包括基础衬垫及沥出液收集系统。对于 A 类填埋场，基础衬垫由一个双层地质形成的矿物材料组成，总的厚度达 50 厘米。对于 B 类填埋场，衬垫由两部分组成。一部分是 75 厘米厚的三层矿物材料，和高密度的聚丙烯层。除此之外也可能用其他材料构成这种衬垫。为了有效地收集沥出液，基础衬垫表面的纵向坡度需达到 2%，且横向坡度达到 3%。这是有害废物填埋场所要求的。

沥出液收集确保去除填埋场的废水。由于 POP-PBDEs 的物理化学性质，与 POP-PBDEs 在上述填埋的废物中的总量相比，他们在沥出液中通常只有很小一部分。当采用污水处理的标准化程序来处理沥出液时，沥出液中的 POP-PBDEs 的浓度甚至更低。

填埋场气体的收集与处理

由于有机废弃材料的厌氧降解，B2 类填埋场在运行的 20 年时间内，每处理 1 吨废物将产生 100-300 立方米气体。其中主要是甲烷（按体积计 40-60%）、二氧化碳（40-60%）（Mackie 2009）¹⁰⁶以及其他不同含量的挥发组分。其他类型的填埋场可能也会排放气体，尽管相比而言会少很多。因此，B2 类填埋场需要配备集气系统。集气系统的主要目的是通过阻止甲烷和二氧化碳的排放，进而避免这类温室气体所导致的气候变化。最佳可行技术便是填埋场气体收集与利用。如果不能回收能源，那么有必要在燃烧这些气体。一般而言，PBDEs 转移到填埋场气体中进而进入大气的只有很小一部分。并且如果能够正确恰当地收集并处理这些气体，那么进入大气的这部分 PBDEs 几乎可忽略不计。

填埋场维护的最佳可用技术/最佳环境实践

由于填埋场寿命最长的人为建筑，填埋后的维护无疑是一个重要的问题。对于填埋场维护的粗略估计显示，根据填埋的废物的类型以及预处理类型不同，所需要的维护可能一百年到数百年（Belevi and Baccini 1989¹⁰⁷, Laner et al., 2011¹⁰⁸）。罗马的填埋场所处位置至今仍

¹⁰⁶Mackie KR, Cooper CD. 2009. Landfill gas emission prediction using Voronoi diagrams and importance sampling. *Environmental Modelling & Software* 24, 1223-1232.

¹⁰⁷Belevi H, Baccini P. 1989. Long-Term Behavior of Municipal Solid Waste Landfills. *Waste Management Research* 7, 43-56.

然会产生污染的沥出液，尽管与最近的填埋场所释放的沥出液非常不同（Freeze and Cherry 1979）¹⁰⁹。填埋后维护的目的在于确保填埋场整个生命期的环境保护。这并不意味着必须在填埋场整个生命期监测其活动状况及释放的沥出液。但是，这需要调查、模拟或者观测填埋场活动情况，直到充分的确定在填埋场余下生命期内其释放的污染物水平保持低于环境阈值浓度。POP-PBDEs 在降解为较简单的化合物之前可能会有几百年的停留时间。填埋场内甚至还有其它更持久的物质。这表示在填埋后的维护过程中 POP-PBDEs 并不需要特别的监测。维护需要满足如表 A-1 提供的一组可近期参数即可。

填埋后维护的方法

最佳可行技术维护事实上在填埋场运行期间就已经开始：通过监测沥出液与填埋场气体的释放，以及地下水的组成来观察它们随时间的变化情况。然后估计未来的释放情况，以及评估其可能的环境影响。由于填埋场内外的未来情况只能粗略预测，且不确定性也大，因此有必要将预测常态下的排放的模型与考虑多种情景的模型结合起来（Laner et al.,2010）¹¹⁰。无论如何，监测诸如沥出液或者气体的体积与组成、沉降及其他，都是填埋后维护安置的主要部分。尽管维护安置通常更关注阴离子、金属以及有机物总量，POP-PBDEs 也包括在内。

填埋场采矿及持久性有机污染物-多溴二苯醚的影响

填埋场采矿的目的有三部分：

- A 土地回收
- B 材料回收
- C 环境保护

从经济学的角度看，“土地回收”通常是具有吸引力，并且一般也是填埋场采矿的驱动力。尤其是在快速发展的城市以及市区，从前的填埋场逐渐被住宅或者办公楼围绕着，同时土地的价格也升高。从填埋场回收有价值的材料尚未被证明是经济上可行的，并且仅有很少的填

¹⁰⁸ Laner D, Fellner J, Brunner PH. 2011. Future landfill emissions and the effect of final cover installation - A case study. *Waste Management* 31, 1522-1531.

¹⁰⁹ Freeze RA, Cherry J A. 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall

¹¹⁰ Laner D, Fellner H, Brunner PH. 2010. Environmental compatibility of closed landfills – assessing future pollution hazards. *Waste Management Research* 29, 89-98.

埋场有意于保护环境。因此更多的将上述三个目的结合起来，在很多情况下都会是很有吸引力的解决方案。

从 POP-PBDEs 以及其他持久性有机污染物的角度看，仅有环境保护是一个驱动力。至于其他的持久性有机污染物（POPs），挖掘填埋场主体部分可以对含有危险有机物的废弃成分进行物理分离以及热处理。在挖掘的过程中必须注意阻止 POPs 和其他有毒化学物质浸出以及蒸发。根据填埋的废物的不同，有些情况下可能有必要覆盖填埋场所处地方以阻止 POPs 和其他有害成分的释放（SMDK2011 提供了一个详细的案例说明）¹¹¹。

除了完整的矿化作用产物之外，填埋场采矿也可能有其他产物，比如土壤组分、金属和塑料。这些组分通常含有相当水平的污染物，因此会影响它们的市场销售情况。在任何情况下都很难有效地将 POPs 从这些组分（土壤和塑料）中机械地分离处理，导致分离产物被 POPs 所污染。因此，对于目标明确的废物管理，填埋采矿实践会生成含有大部分 POPs（包括 POP-PBDEs）及其他有害有机化学物的碎片。这些碎片必须通过 BAT/BEP 焚烧炉或者其他的 BAT/BEP 破坏方法进行采矿。

概要、结论及展望：关于含持久性有机污染物-多溴二苯醚材料填埋处置的最佳可用技术/最佳环境实践

对于发展中国家，与填埋的其他问题相比（比如卫生状况），填埋场释放 POP-PBDEs 对于填埋场来说虽然是一个明确的问题，但并不是最重要的问题。在具备有世界先进水平填埋场的工业国家，POP-PBDEs 的释放量较少，相应的环境影响也较小。除了以下两种情况：一是填埋场火灾，二是当衬层被破坏或者性能退化的情况下，填埋场可能长期浸出 POP-PBDEs 和代谢物。在全球范围内，先进水平的填埋场仍然只有很少。因此，无论在新兴国家还是工业国家，填埋场附近都能检测到 POP-PBDEs 以及其他 POPs 的污染情况。

如果采用最佳可行技术，那么 POP-PBDEs 的释放将得到控制。最佳可行技术包括含 POP-PBDEs 废物的处置以符合填埋场类型要求、严格的入口控制、每日覆盖、先进水平的底层衬层和最终覆盖、沥出液与废气收集并处理以及填埋后维护安置（长期监测，数百年）。当考虑最佳可行技术时，必须谨记，填埋场的规定通常不包括单独的有机物质，比如 POP-PBDEs，

¹¹¹ SMDK. 2011. Sondermülldeponie Kölliken, <http://www.smdk.ch/index.cfm?andcontent=0101andpage=3>, retrieved December 8, 2011.

良好健全的填埋场管理规定包括只有某一类别化学品的标准，比如可萃取的有机卤化物（EOX）和可吸附的有机卤化物（AOX）。

DRAFT

附件四：含持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴化阻燃剂材料中的溴回收

目前有许多很有前景的溴回收技术正处于研发或者试行阶段，这些技术可以从高分子材料中回收溴，进而有可能安全的循环利用与回收利用原料。溴的回收包括了如下的回收技术：回收材料用于循环利用、回收燃料或用于制造业的原料、高分子材料热解后回收溴、焚烧炉内的溴回收、以及将持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴化阻燃剂（PBDEs/BFRs）从高分子材料中分离出来以回收工业用途的溴。然而，对于这类将处于生命期尾端的材料中的 POP-PBDEs/BFRs 的去除技术，尚且缺乏任何实际的市场驱动力来发展其发展，而这可能是这类技术目前只停留在实验室/试验阶段的一个原因。在工业界决定将这一方法作为其发展目标之后的将近十年时间，仍然没有任何可得的关于完整规模操作经营的资料（BSEF 2000）¹¹²。

由于对于分离含溴高分子材料的完整规模的设备因此，尽管目前尚无完整规模的技术设备，本文件仍将简要说明这类技术目前的情形，以便进一步的研究与发展。

然而，在确定地推荐采用任何关于这些处理技术的最近可行技术/最佳环境实践（BAT/BEP）之前，这些技术将需要进一步详细的评估。此外，所有的评估都应该说明将 BFRs/溴从含 BFRs 的材料中进行分离的实际可达到的水平，同时需要考虑当前的溴的高价（2010 年约为 2500 美元/吨，2011 年约为 4000 美元/吨）以及同样品质的溴在未来的市场价值，以及与进行处理的经济体情况相关的贡献价值。

¹¹² BSEF Bromine Science and Environment Forum. 2000. An introduction to Brominated Flame Retardants. BSEF 19 October 2000.

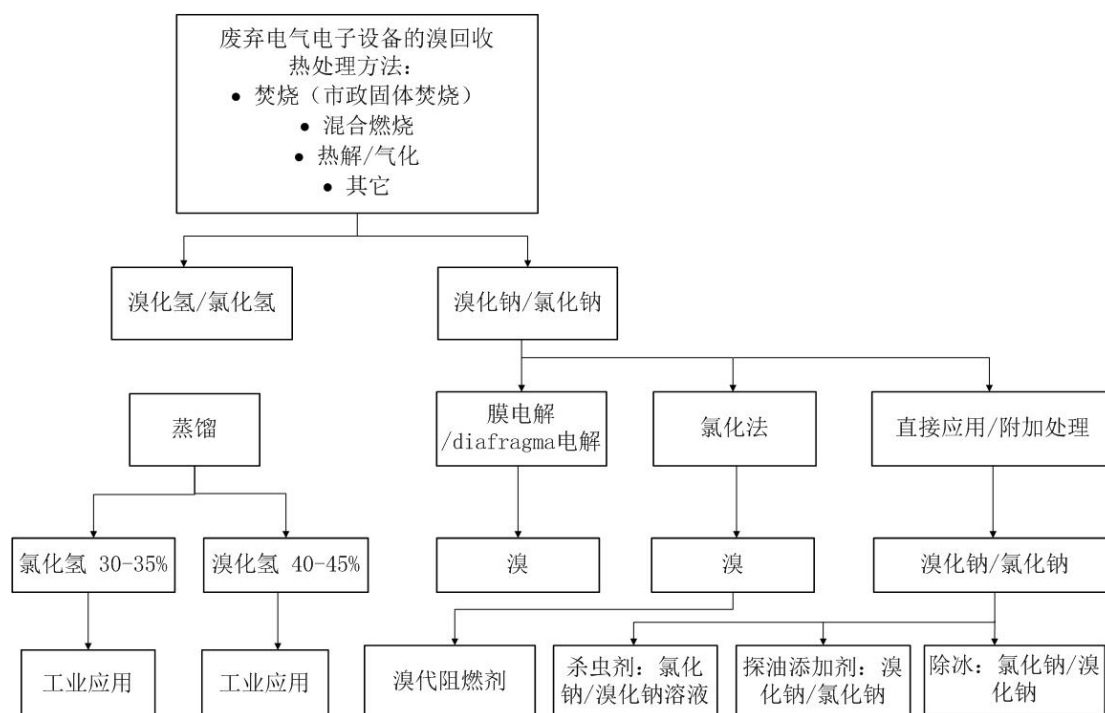


图 A-0-1：溴回收过程及终止溴循环的可能选择（Tange and Drohmann 2002）¹¹³

溴的热回收

从废物焚烧炉中回收溴

对于采用最佳可行技术的焚烧炉处理相对高水平的含 POP-PBDEs/BFRs 废物，Vehlow 表示溴回收是可能的（Vehlow et al., 2002）¹¹⁴。根据 Vehlow 的研究，一个典型的市政固体燃烧通道每小时可处理 20 吨市政固体废物。并且，通常为达到合适的经济规模，会采用多个通道并行操作。按照 3%的废弃电气设备电子（WEEE）塑料，添加到三个通道（WEEE 塑料处理能力为 1800 kg/h），其中这些 WEEE 塑料含溴量为 2.5 wt%，这意味着 45 kg/h 溴被投入设备中。在典型的洗涤器中，洗涤效率高于 97%的同时，溴回收产量高于 90%，这样一个处理单元在理论上每年可回收 310 吨溴。在回收水平每年约 660 吨的情况下，可蒸馏溴化氢含量为 48%的溶液。通过 Kennedy and Donkin 计算表明，这将贡献城市固体废物焚烧炉 7%的收入（PB Kennedy and Donkin 1999）。

¹¹³ Tange L, Drohmann D. 2002. Waste management concept for WEEE plastics containing brominated flame retardants, including bromine recycling and energy recovery. Flame Retardants 2002. Proceedings of a conference held in London, 5th-6th Feb. 2002.

¹¹⁴ Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Jay K, Mark FE, Tange L, Drohman D, Fisch H. 2002. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of- the-art combustion facilities

热解回收溴

在以电子废物及废弃塑料中回收溴为项目特点的地方，采用热解的两种热处理方法已被用于中试规模试验。一个主要的问题较为明确地分离气/液燃料和溴化氢。如果燃料中存留了过高浓度的卤素留（>50 ppm 的氯或溴），那么由于可能存在较高的腐蚀性，燃料就不可以再次被进一步使用。

Holoclean 处理方法

Haloclean 处理方法是一个低温热解过程，已发展为处理 WEEE 的热化学过程（Hornung and Seiffert 2006¹¹⁵, Koch 2007¹¹⁶）。Haloclean®反应器是一个气密式的回转窑。Haloclean 处理方法试图将破碎的电子废弃物分成有价值的材料和能量两部分。在一个二级热解过程中，高分子材料组分被转化为油和气。然后，通过进一步的化学反应过程（即“聚丙烯反应堆”）将从这些产物中脱除并回收溴及其他卤素。在剩下的热解残渣中，贵金属与其他金属能被分离开。至今为止仅开发了一个示范工厂。这一处理方法目前被用于生物质热解。

热解-气化两级回收溴

在荷兰的能源研究中心（Energy Research Centre, ECN）开展了一个溴行业的中试试验（EBFRIP）（Boerrigter 2001¹¹⁷, Tange and Drohmann 2005¹¹⁸），这一试验表明了热处理回收溴的可能性。该方法过程（“Pyromaat”）由一个分阶段的气化，包括热解（550℃），和一个高温气化（>1230℃）组成。在中试试验运转中，通过湿碱洗涤在处理 WEEE 中塑料组分过程中所产生的合成气来去除溴化氢。

¹¹⁵ Hornung A, Seiffert H (2006) Rotary kiln pyrolysis of polymers containing heteroatoms. In: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic. Editors Scheirs J and Kaminsky W. John Wiley & Sons, Ltd. pp. 549-567

¹¹⁶ Koch W (2007) Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro- und Elektronikgeräten - die „Haloclean“-Pyrolyse. Dissertation. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe/Germany

¹¹⁷ Boerrigter, H. (2001). Implementation of Thermal Processes for Feedstock Recycling of Bromine, with Energy Recovery, from Plastic Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE) – Phase 2: Production of Bromine Salt in Staged-gasification to Determine Technical Feasibility of Bromine Recovery. ECN-C-01-110 Report (Final version), October 2001.

¹¹⁸ Tange L, Drohmann D. 2005. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. Polymer Degradation and Stability 88, 35-40.

聚合物基体中持久性有机污染物-多溴二苯醚/溴化阻燃剂的分离技术

将 BFRs（包括 POP-PBDEs）从含 POP-PBDEs/BFRs 的高分子材料以及印刷电路板中进行分离的技术仅建立了中试规模。

这两类含 POP-PBDEs/BFRs 的材料具有一定的商业市场价值，同时这也是开发改良的回收利用技术的主要推动力。目前，这两类分离技术均尚未在工厂运行。将 POP-PBDEs/BFRs 从高分子材料中分离处理的技术似乎已可用于工业应用。对印刷电路板，POP-PBDEs/BFRs 分离技术仍然在研发中，且仅在实验室规模进行操作（见下文）。

溴化阻燃剂/溴的分离以及高分子材料回收

常用的分类方法是基于“随意选取”输入的电子设备/高分子材料中最有价值的组分，但产量普遍相当低。根据输入的情况、工厂装置设计和使用的技术，产量通常只在 20%到 60%。然而，在剩余废物成分中，POP-PBDEs/BFRs 以及溴的负荷得到了浓缩。

CreaSolv®程序从富含高分子材料的组件中的目标高分子材料中提取 PBDEs/BFRs，并能够通过使用一种 CreaSolv 专用的溶剂配方，去除其中不溶解的（如非计划处理的高分子材料以及其他干扰物质）以及溶解的污染物（POP-PBDEs、多溴联苯或其他 BFRs）（Schlummer et al.,2006¹¹⁹）。副产物中含有高浓度的 BFRs。按照约 4000 美元/吨的市价的话，也许可回收利用副产物中的溴。一种可能的方法是通过化学处理或者焚烧处理副产物。对于某些特定的 WEEE 的塑料组分，这种方法已经建立并最优化。并且，采用这种方法即使从富含 BFRs 的组分中也能够产生高质量通过无铅认证的高分子材料（Schlummer et al., 2006）。

该技术在一个英国的实践和商业应用评估显示（WRAP 2006）¹²⁰，年生产量 10,000 吨的 CreaSolv 技术是可盈利的。根据该技术最先发展的 Fraunhofer-Institute IVV 的实际经验，在设备容量低至 2000 吨/年的情况下可进行商业性运作（Schlummer 2011）¹²¹。

该方法将能够与焚烧（每吨 100 美元以上）或填埋处置¹²²（填埋处理的成本很大程度上取决于区域及国家的正常）竞争，或者对分离的高分子材料进行处理（WRAP 2006）¹²³。由

¹¹⁹ Schlummer M, Maurer A, Leitner T, Spruzina W. 2006. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). Waste Management Research 24, 573-583.

¹²⁰ WRAP. 2006. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.

¹²¹ Schlummer M. 2011. Contributions to the Stockholm Convention guideline drafts. Vienna, Austria 23.11.2011.

于 Creasolv 技术具备较高产量以及高质量的输出物，Creasolv 将利用光谱分类技术，进而可应用于 BFRs 去除程序中。WRAP 评估推论，如果处理后高质量的塑料混合物能以原始成分 80% 的价格售出的话，那么该技术能够与混合废弃电子电气设备塑料的输出（目前售价约 100 美元/吨）。

印刷电路板中的金属、溴与能量回收

印刷电路板机械（PWB）的回收利用已经发展到实验室规模，同时也能将 BFRs 从其他材料中分离出来（Kolbe 2010）¹²⁴。在完整的材料回收方案设计中，溴也是计划回收的物质之一（Kolbe 2011）¹²⁵。首先，印刷电路板中金属的主要部分通过机械物理方法去除。第二步，印刷电路板树脂溶解，同时剩余的金属和玻璃纤维被去除。这些金属在金属熔炉中进一步回收。溶解的树脂进行脱溴处理，进而以溴化钠的形式回收溴。脱溴处理后的油脂可在发电厂得到再次利用。玻璃纤维被压缩、冲洗、干燥之后，可作为填充材料重新利用。此外，公司计划循环使用印刷电路板生成中产生的剩余物和灰尘。

¹²²根据公约要求，POPs 废物应进行销毁或不可逆地转型。若有可能，应避免填埋；若不可能，在多数情况下，POPs 废物的处置方法应保证长期安全。根据记录，不同地区的 POPs 研究表明，填埋场释放 PBDE 并污水地下水和地表水、周围土壤；且对于发展中国家和转型国家来说，此类 PBDE 同时是污染填埋场附近的人类工作场所和居住环境。该章节讨论了其最终处置。

¹²³ WRAP. 2006. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.

¹²⁴ Kolbe, P. (2010). Innovative Ansätze im Leiterplattenrecycling in "Recycling und Rohstoffe - Band 3 Karl J. Editors Thome-Kozmiensky/Daniel Goldmann Neuruppin : TK Verlag ISBN 978 3 935317 50 4.

¹²⁵ Kolbe, P. (2011). Personal Communication with R. Weber (31.10.2011).

附件五：物品中持久性有机污染物-多溴二苯醚的测定

通过标准多溴二苯醚分析测定持久性有机污染物-多溴二苯醚

国际电工委员会 (International Electrotechnical Commission, 2008) 开发了国际标准 IEC 62321 Ed.1, 规定了电工技术产品中六种常规物质 (铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯、多溴联苯醚) 的含量测定标准。IEC 62321 附件 A 中阐述了采用气象色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定聚合物中多溴二苯醚 (一溴联苯醚到十溴联苯醚), 包括提取、分析与质量保证。目前 IEC 62321 中的分析方法仅具有告知性, 可能还需要改进¹²⁶。此外, 第二版亦在评估中。

采用当前最先进的气象色谱-质谱联用仪技术分析持久性有机污染物-多溴二苯醚析 (POP-PBDEs) 需要经过合适的提取和净化。提取通过固相萃取 (索氏提取、高压液相提取或超声波辅助技术) 或者薄板层析分解完成 (Schlummer et al., 2005)。有机溶剂常常一起提取低聚物/高聚物, 同时对高灵敏性气象色谱-质谱联用仪合适的净化是有必要的。

样本提取和净化需要大量时间——一般从送样给实验室到接收结果需要几天时间。因此, 对于在商业再循环操作中分离 POP-PBDEs, 常规的气象色谱-质谱联用仪分析并不是一个实用的方法。

持久性有机污染物-多溴二苯醚的气象色谱-质谱联用仪快速分析法

为获取一个具有实用性的筛选方法, 分析人员有必要采用更快的提取技术并省略净化步骤。Poehlein 等 (2008) 使用超声萃取和气象色谱-质谱联用仪分析建立了一种溴化阻燃剂 (BFRs) 的快速筛选法, 包括塑料样品中的多溴联苯 (PBB) 和多溴联苯醚 (PBDEs)。分析时间为 9 分钟 (气象色谱-质谱联用仪) 或者 15 分钟 (气象色谱-电子捕获检测器), 同时这种方法已经验证适用于鉴定 PBB、PBDEs 以及废弃电子电气设备 (WEEE) 中苯乙烯工业树脂所含的其他 BFRs。

在没有提取和净化的选择模式下筛选 BFRs 的一个替代方法已经建立。Danzer 等 (1997) 使用研磨塑料的在线热解, 并且使用热解-气象色谱-质谱联用仪进行分析。这一热脱附方法是

¹²⁶The inter-laboratory studies have not given very positive results to date.

分解塑料的最佳方法，并用于筛查约 100 台电视和 90 台电脑 (Rieß et al., 2000)。因此，Shimadzu (2010) 把热解气象色谱-质谱联用方法发展到有 48 个自动进样的市售应用设备中。

对于一个废弃电子电气设备中实用型分离应用或者回收工厂而言，气象色谱-质谱联用仪分析所需 15 分钟的最短时间（取样、准备和分析）仍然太长 (UNEP, 2010a, b)。这一技术可能被用于一种分离技术的确认分析。

拉曼光谱法现场监测多溴二苯醚

Saimu 公司已在日本建立了高速拉曼光谱法塑料筛查设备¹²⁷。根据该公司提供的信息，这一技术可基于 POP-PBDEs 筛查塑料 (Tsuchida et al., 2009; Kawazumi et al., 2011)。该设备已配备到一家分离塑料的试验工厂中。

物品中溴的现场测定

用于筛查含溴塑料替代的监测方法已经建立。目前有三种方法均通过长期试验证实其具有筛查溴的能力或者能够在全尺寸设备中使用 (WRAP, 2006a)。这三种方法被认为是筛查溴的最佳可行技术和最佳环境实践：

- 移动火花光谱法
- X 射线荧光法 (XRF)
- X 射线传输法

4.4 说明了这些技术的应用情况。

滑动火花光谱法

滑动火花光谱法是一种表面筛选方法。它能快速检测溴、氯和无机添加剂，检测限大约为 1,000ppm。滑动火花光谱法通过一个相对简单的系统可直接对便利小型的非导电材料进行现场分析，而不需要事先准备样品。

含溴材料、含氯塑料（聚氯乙烯或氯代阻燃剂）以及无机添加剂（填料、稳定剂、BFRs 助剂）的鉴定在其他研究中已有说明 (Schlummer and Maeurer, 2006)。这类仪器成本约 6,000 美元 (UNEP, 2010b)。

¹²⁷ http://akane.saimu-net.ne.jp/plastic_en.html

X 射线荧光法

X 射线荧光 (XRF) 技术可用于检测与分离含溴聚合物, 其检测限为 10 ppm 到 100 ppm。X 射线荧光法分析仅限于检测材料中的溴, 并不能鉴定溴化阻燃剂的类型。使用手持型仪器测定的时间小于一分钟。X 射线荧光法筛选定的精确度有限, 故相对标准差可高达 30%。不过仅在测定水平接近阈值水平的浓度时, 标准差的影响较大。因此, 测定的阈值应该至少低于能够分离的阈值的 30%。这种标准仪器的成本约 30,000 到 50,000 美元。此外, 简单的 X 射线荧光法仪器能以较低的价格获得。

X 射线衍射法

X 射线衍射 (XRT) 技术使用一个电子 X 射线源, 可在能量范围 80 KeV 到 160 KeV 中间产生一个宽带辐射。辐射可穿透隔离材料, 当辐射衰减时, 使用两个独立且不同光谱灵敏度的传感器碰撞 X 射线相机。为补偿这一技术问题, 从两个不同方向照亮分类的材料。当应用高速 X 射线进行加工时, 不同的传输途径可能忽视材料厚度。

对比常应用于拆解工厂的手持型筛选仪器 (X 射线荧光法和滑动火花光谱法), X 射线衍射法适用于自动分类废物碎片。这种仪器成本约 400,000 美元 (UENP, 2010b)。