

我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析

叶瞰旻^{1,2}, 王伟^{1*}, 高兴保¹, 万晓¹, 王峰¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 调查分析了我国 12 个垃圾焚烧飞灰样品的性质和重金属浸出规律. 结果表明, 飞灰的主要组成元素有 Si、Ca、Al、Fe、K、Na、Cl 等, 除 1 个样品外, 飞灰样品中的重金属元素含量均在 0.5% ~ 3.0% 范围内. 由此可见焚烧飞灰具有较大的环境风险, 必须按危险废物进行安全管理. 应用单批次浸出程序检测结果表明, 美国 EPA 的毒性浸出程序(TCLP)和我国固体废物浸出毒性鉴别程序(GB 5086.1-1997)对焚烧飞灰中的重金属浸出率偏低, 且二者对飞灰危险性评估的差异较大, 这主要是受二者不同的浸出液最终的 pH 值所影响. 常规酸中和容量(GANC)浸出试验结果表明, 飞灰中重金属的浸出主要受浸出液的最终 pH 值影响, 而该 pH 值取决于飞灰中碱性物质与浸取剂酸度二者间的相互作用. 通过对不同类别程序的浸出过程分析发现, 在相同浸取液作用下, 单批次式浸出程序的静态平衡终点与连续过流式浸出程序的平衡终点存在较大差异, 有必要结合我国飞灰特点和实际处置场景, 建立适用于焚烧飞灰的单批次式毒性浸出试验程序, 避免对飞灰危险性识别的不足和管理的失控.

关键词: 垃圾焚烧飞灰; 重金属; 浸出; 酸中和容量

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2646-05

Characterization and Heavy Metals Leaching Toxicity of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators in China

YE Tun-min^{1,2}, WANG Wei¹, GAO Xing-bao¹, WAN Xiao¹, WANG Feng¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The characteristics and leaching behavior of heavy metals in fly ash, sampled from 12 MSWI plants in China, were investigated. The results indicated that the main elements of fly ash were Si, Ca, Al, Fe, K, Na, Cl, and the total fraction of heavy metals was in the range of 0.5% ~ 3.0% with the exception of one sample. Therefore MSWI fly ash must be controlled as hazardous materials because of its potential environmental risk. The leaching ratios of heavy metals in fly ash were low to some extent according to the results of batch tests such as Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) of U.S. EPA and GB 5086.1-1997. The notable variance of TCLP and GB 5086 evaluating the same sample was due to the obvious difference of pH values in leachate. The result of general acidity neutralization capacity (GANC) showed that the leaching behavior of heavy metals in fly ash were controlled by the final pH of leachate, which was determined by the inter-reaction of alkaline in fly ash and acidity of leachant. The end points of equilibrium in batch test and flow-through test had great difference based on the analysis of these procedures. It is of significant meaning to build a batch procedure basing on the disposal scenarios and characteristics of fly ash for the purpose of adequate risk assessment and management.

Key words: MSWI fly ash; heavy metal; leaching toxicity; acidity neutralization capacity (ANC)

随着我国垃圾清运量的增长和大城市填埋场选址日益困难, 焚烧处理已成为我国城市生活垃圾无害化处理的优选方案之一. 据统计, 2005 年, 我国生活垃圾焚烧处理能力已达 33 010 t·d⁻¹, 目前我国已建和在建的垃圾焚烧厂已达 70 余座^[1]. 焚烧飞灰是垃圾焚烧过程中产生的二次污染物, 其产量约为垃圾焚烧量的 3% ~ 5%. 由于焚烧飞灰中富集了大量的有害物质, 通常焚烧飞灰都必须按危险废物进行特殊管理, 但日益增大的产生量和有限的安全处置设施存在巨大矛盾, 实际造成大部分焚烧设施的飞灰未实现安全管理, 飞灰的安全处置和有效管理成为焚烧技术发展应用的难点之一.

焚烧飞灰的危害性一般用重金属的浸出毒性来

表征, 从而制订相应管理和技术政策. 浸出毒性试验是对固体废物中有害成分在环境中与水接触浸出/渗滤过程的实验室或野外模拟, 目前国内外研究者将多种浸出程序用于飞灰中重金属浸出性的评价, 但很多浸出程序的方法学研究并未考虑飞灰等高碱度水泥基废物的特性, 且也缺乏对该类废物中重金属浸出控制因素的识别以及场景的模拟^[2~7].

收稿日期: 2006-12-31; 修订日期: 2007-03-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA644010); 国家自然科学基金项目(20277024)

作者简介: 叶瞰旻(1972 ~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化技术, E-mail: yetunmin@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: solid@tsinghua.edu.cn

本研究采集了大量代表性焚烧厂的飞灰样品,测定了飞灰的主要组成成分和微量重金属元素含量,通过研究常用单批次浸出程序下重金属的浸出行为,对浸出方法的适用性进行了讨论,在现有常用的浸出程序基础上探讨了重金属浸出的主要控制因素.

1 材料与方法

1.1 飞灰样品采集

飞灰样品取样遍及我国不同区域华南、华东、华北、东北等地区的 9 个城市 12 个生活垃圾焚烧厂,包括了不同炉型、不同焚烧对象和不同烟气处理方式的焚烧飞灰,如炉排炉焚烧系统和流化床焚烧系统,采用半干法或干法尾气净化工艺,布袋除尘器或电除尘器除尘.在焚烧炉正常工况稳定运行时,分别采集了飞灰样品,密封贮存,经 55℃ 恒温干燥 24 h 后作为试验样品.涉及的飞灰样品来源如表 1 所示.

表 1 飞灰的主要组分分析/%

Table 1 Main composition of MSWI fly ash by XRF/%

样品编号	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	FA10	FA11	FA12
炉型	炉排炉	炉排炉	炉排炉	炉排炉	炉排炉	炉排炉	炉排炉	炉排炉	流化床	流化床	炉排炉	炉排炉
规模/(t·d ⁻¹)	450	1 000	1 050	800	450	450	800	385	800	200	1 000	1 200
除尘器类型 ¹⁾	FB	FB	FB	FB	FB	ESP	FB	FB	FB	FB	FB	FB
SiO ₂	19.81	10.77	23.64	4.98	6.70	12.41	18.96	26.11	43.06	21.68	12.10	17.21
Al ₂ O ₃	6.97	3.23	8.18	1.99	2.57	4.89	6.26	11.83	20.39	6.94	5.94	7.23
CaO	23.63	32.77	22.78	42.72	39.90	27.42	21.17	23.69	15.92	58.60	36.20	26.43
Fe ₂ O ₃	4.00	3.28	4.83	1.69	2.49	2.34	3.25	4.43	5.23	2.47	3.07	2.97
K ₂ O	6.23	8.58	5.60	4.63	6.45	7.51	4.27	3.99	2.31	1.37	5.82	5.66
Na ₂ O	6.68	3.81	5.28	6.72	2.45	10.99	6.34	4.76	1.88	1.23	6.93	6.68
MgO	3.78	0.72	2.64	2.25	0.67	3.31	2.07	6.01	2.37	2.17	3.14	1.94
SO ₃	8.74	10.74	13.99	6.31	10.55	9.75	11.21	8.69	2.48	1.89	8.37	9.03
P ₂ O ₅	2.54	1.53	2.49	0.64	1.07	3.74	1.75	2.11	2.08	1.19	1.05	2.12
Cl	10.16	20.59	6.40	20.50	22.68	13.81	18.84	5.91	1.59	0.98	13.56	17.26
BaO	—	0.15	0.13	—	0.02	—	0.06	0.19	0.16	0.18	0.09	—
Br	0.08	0.20	0.03	1.04	0.87	0.18	0.08	0.05	0.03	—	0.16	0.07
MnO	0.17	0.13	0.27	0.06	0.12	0.20	0.11	0.18	0.10	0.13	0.13	0.16
SnO ₂	1.02	0.22	0.44	1.35	0.22	0.21	0.43	—	—	—	0.05	0.43
SrO	0.08	0.07	0.10	0.05	0.05	0.03	0.04	0.08	0.05	0.05	0.06	0.04
TiO ₂	1.21	0.94	1.36	0.59	0.81	1.80	1.45	1.12	1.49	0.61	1.28	1.41

1) 除尘器类型中:ESP 为电除尘器,FB 为布袋除尘器

1.2 实验方法

1.2.1 主要组成成分和微量重金属元素分析

焚烧飞灰是高温过程中形成的以钙、硅、铝、铁的化合物为主要成分的非均质材料^[8],本研究中采用 X 射线荧光光谱仪(XRF,X-Ray Fluorescence)测定焚烧飞灰的主要成分.样品在 55℃ 烘干 24 h 后,用 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪进行测定.

重金属含量的测定采用改进的 ASTM D6457-00a 消解方法消解飞灰样品^[9],采用 IRIS Intrepid II 型全谱直读等离子发射光谱仪(ICP-AES,Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry,Thermo Electron Co.)测定 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等元素的含量.

1.2.2 重金属浸出毒性分析程序

(1) 毒性浸出程序 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure) 美国国家环保局(U.S. EPA)的 TCLP 是当前浸出试验运用最广泛的标准方法,该方

法是模拟危险废物(5%)和城市生活垃圾共处置场景,危险废物中的有害物质在填埋场有机酸环境中的浸出行为.飞灰属于高碱性样品,采用 2 号浸取剂(0.1 mol·L⁻¹ 乙酸溶液,pH = 2.88).

(2) 固体废物毒性浸出方法(GB 5086.1-1997) 该方法为我国危险废物鉴别现行国家标准.浸取液为去离子水,液固比(L/S)为 10,其余试验条件同 TCLP.

(3) 常规酸中和容量实验 GANC(general acid neutralization capacity) 这种方法是从 Isenburg 和 Moore 的修改而来^[10].试验中采用 12 个单独的单批次浸取试验平行进行,以乙酸溶液为浸取剂,浸取操作中浸取液乙酸含量由 0 ~ 11 mol·kg⁻¹ (固体),以 1.0 mol·kg⁻¹ 的增量递增.在液固比为 20 的条件下经过 48 h 翻转振荡,过滤进行液固分离,测定滤液的 pH 值等.其余试验条件同 TCLP.

浸取程序获得的浸取液中重金属元素 Cd、Cr、

Cu、Ni、Pb、Zn 等采用 ICP-AES 测定.

2 结果与分析

2.1 飞灰组分分析

12 种焚烧飞灰的主要组成成分和微量重金属元素分析结果分别列于表 1 和表 2.

如表 1 所示,构成焚烧飞灰的主要元素有 Si、Ca、Al、Fe、K、Na、Cl 等,尤其是 Si、Ca、Al、Fe 等 4 种元素构成了焚烧飞灰的主体^[11].不同的焚烧飞灰中重金属元素的含量彼此差异很大.事实上,更多的研究也表明,虽然焚烧飞灰中一些痕量物种含量的差异可达到几个数量级,但主要组分的含量通常变化不大,4 种主要元素 Si、Ca、Al 和 Fe 构建了焚烧飞灰的主要部分.大多数飞灰中含有较高的 Ca,这是为

了控制焚烧产生的酸性气体,喷入了过量的石灰,从而表现为飞灰一般具有类水泥的性质,属于高碱性废物.飞灰中的氯含量较高则主要是和垃圾中的厨余和塑料有关,氯含量较高也会导致飞灰中重金属更易浸出.

从表 2 中可见,一般焚烧飞灰的重金属总量占飞灰总量 0.5% ~ 3.0%,个别焚烧飞灰甚至高达 9.3%.在垃圾焚烧飞灰中,一般是 Zn、Pb、Cu、Cr 含量较高,主要是由于旧电池及废旧电器元件混入生活垃圾所造成.飞灰的宏观组成可以与我国土壤背景值比较,从中看出重金属在焚烧飞灰中具有很强的富集.显示了焚烧飞灰对周边生态系统的潜在环境影响.作为危险废物对焚烧飞灰进行管理是十分必要和重要的.

表 2 飞灰的主要微量重金属含量/mg•kg⁻¹

Table 2 Main heavy metals of MSWI fly ash/mg•kg⁻¹

重金属	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	FA10	FA11	FA12	土壤
Cd	346	109	85	53	85	65	27	658	10	5	163	22	0.01 ~ 0.7
Cr	281	384	191	79	106	194	869	5 116	137	91	382	232	1 ~ 1 000
Cu	386	2 568	1 254	515	985	670	639	8 822	614	1 127	113	290	2 ~ 100
Ni	89	63	101	93	104	48	181	412	61	51	174	66	5 ~ 500
Pb	5 671	2 338	5 126	1 535	2 431	1 886	826	12 113	1 601	1 613	1 804	906	2 ~ 200
Zn	19 300	5 024	23 504	6 618	2 417	4 873	14 500	65 850	2 331	3 346	5 157	2 646	10 ~ 300

2.2 飞灰中重金属的浸出毒性分析

飞灰样品的 TCLP 和 GB 5086 程序浸出结果如图 1 所示.从图 1 可见,在 TCLP 浸出结果中,FA1、FA4、FA5 和 FA8 中重金属浸出浓度超过标准限值,主要超标元素为 Cd、Pb 和 Zn;在 GB 浸出结果中,FA2、FA4、FA5、FA7、FA8、FA11 和 FA12 中重金属浸出浓度超过标准限值,主要超标元素为 Pb.TCLP 和 GB 对飞灰危险性的评估存在较大差异,为了更好地解释这种差异的原因,将 FA2、FA3 和 FA11 的浸出数据列于表 3.对于 FA2,GB 浸出的 Pb 浓度高达 108 mg•L⁻¹,这主要是由于 FA2 样品的碱性物质含量高,浸出液碱度很高,GB 浸出液的最终 pH 值为 12.33,导致两性金属 Pb 的大量浸出.而在 TCLP 浸出结果中,浸出液最终 pH 值为 9.67,大部分重金属以氢氧化物形式沉淀或吸附于固相中;FA11 与此情况类似.对于 FA3,TCLP 和 GB 浸出液的最终 pH 值分别为 6.84 和 11.12,此时的重金属元素都不易浸出.

不同浸出程序的主要差异是采用了不同的浸取液(浸取液的酸度不同),飞灰中的碱性物质和酸接触进行中和反应后,导致浸出液的最终 pH 值不同,而重金属元素的浸出量和浸出液最终的 pH 值存在很大的相关性,从而导致得到的浸出液浓度差异很大.

2.3 飞灰中重金属元素浸出的主要影响因素分析

通过 GANC 实验对代表性飞灰样品 FA2 的碱性物质(以酸中和容量 ANC 表示)进行了测定,如图 2 所示.FA2 在乙酸体系中的 ANC_{7.0}为 4.25 mol•kg⁻¹(以 H⁺ 计),ANC_{5.5}为 5.70 mol•kg⁻¹,TCLP 和 GB 5086 分别对应于 ANC 消耗 2.0 mol•kg⁻¹和 0 mol•kg⁻¹,即使 TCLP 所刻画的“最不利条件”浸出也难以完全消耗飞灰这种高碱性水泥基废物的 ANC,而残留的 ANC 又控制了溶液-飞灰体系的平衡 pH 值,从而影响了重金属元素的浸出.浸出液平衡时,测定的的一系列平衡 pH 值所对应的重金属浸出浓度,如图 3 所示.结果表明,在 ANC 被消耗的情况下,随着溶液体系平衡 pH 值的降低,大量重金属被浸出.

由此可见,对于含有大量碱性物质和重金属的焚烧飞灰,其具有一定的类水泥性质.在使用 TCLP 或 GB 5086 程序评价其中的重金属浸出毒性时,可基于浸出液平衡时的 pH 值进行分析判断.pH > 11.5 时呈现为 Pb 和 Zn 的高碱度浸出,此时是由于飞灰中高碱度物质使平衡时的 pH 值增加到较高水平,两性金属形成一种可溶性的氢氧根阴离子配合物而浸出,而其它重金属则难以释放;当浸出液处于中性或弱碱性,pH 值为 6.5 ~ 11.5 时 Pb 的浸出能

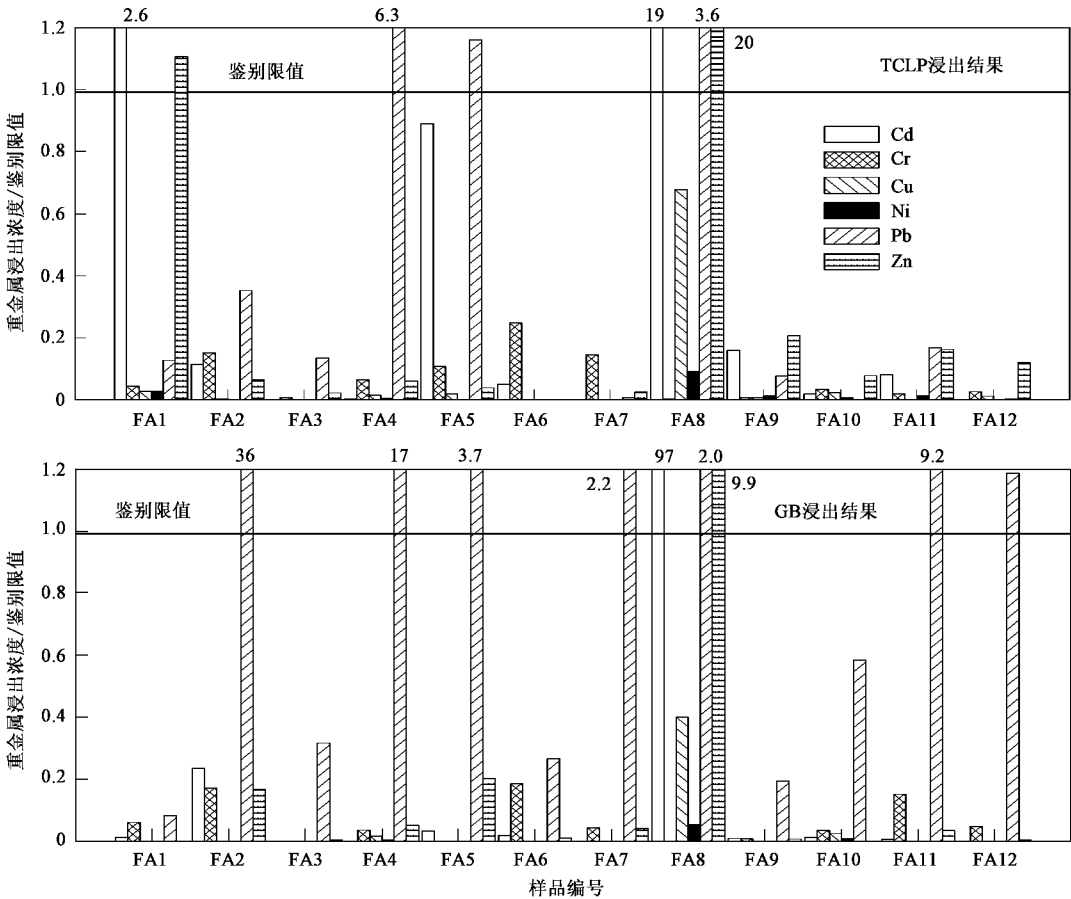


图 1 飞灰的 TCLP 和 GB 浸出结果(以相对浓度表示,图中的 $\gamma = 1$ 实线为鉴别限值)

Fig.1 Heavy metals concentration of leachate by TCLP & GB in fly ash

表 3 FA2、FA3 和 FA11 飞灰中重金属的 TCLP 和 GB 程序浸出结果/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Heavy metals concentration and pH values of leachate in sample FA2, FA3 and FA11/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

浸出程序	样品编号	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	pH
TCLP	FA2	0.115	0.755	0.190	ND	1.765	3.275	9.67
	FA3	ND	0.042	ND	ND	0.674	1.115	6.84
	FA11	0.082	0.100	0.058	0.142	0.844	8.114	9.35
TCLP 鉴别限值(USEPA)		1.0	5.0	—	—	5.0	—	—
GB 5086.1-1997	FA2	0.071	1.73	0.01	0.02	108.0	8.400	12.33
	FA3	ND	ND	ND	ND	0.953	0.268	11.12
	FA11	0.002	1.531	0.003	0.012	27.54	1.807 6	11.85
鉴别标准限值(GB 5085.3-1996)		0.3	10	50	10	3.0	50	—

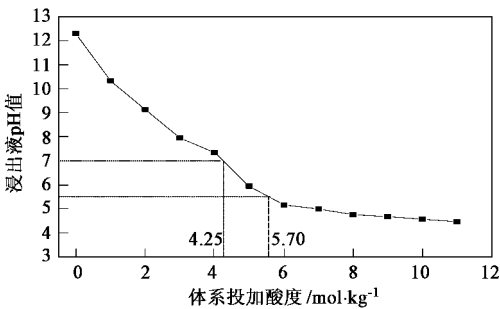


图 2 FA2 的 GANC 实验 pH 值变化曲线

Fig.2 Change of pH value in GANC of FA2

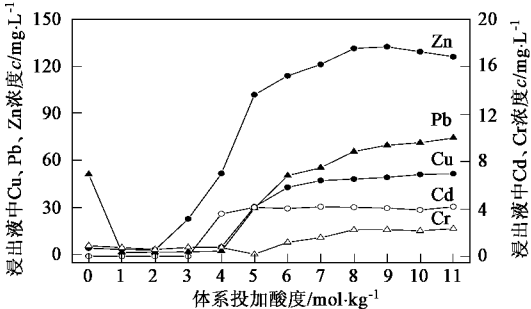


图 3 在 GANC 实验中 FA2 的重金属的浸出

Fig.3 Heavy metals concentration of leachate in GANC of FA2

力因吸附和沉淀而减弱,其它重金属也较难浸出,常表现样品的浸出毒性不超标; $\text{pH} < 6.5$ 时为酸浸出阶段,此时飞灰的碱性物质(酸中和容量)由于中和作用被耗尽,自由的金属离子浸出,样品呈现出较高的浸出毒性。

3 讨论

由于形成于高温环境,飞灰具有较为复杂的矿物学组成。一般认为,在自然环境中,飞灰的主要成分与酸的反应是一个复杂而缓慢的化学过程,随着主要成分被环境中的酸性物质消耗,重金属才逐步释放出来。在实际场景中,重金属的释放是一个十分缓慢的过程,而在评价飞灰的危险性时,均采用加速浸出实验,主要分为单批次式和连续过流式浸出程序。单批次式程序认为在程序的终点,体系基本达到了酸碱平衡,它是以静态的平衡近似模拟实际场景的动态平衡;过流式程序更强调动态平衡的实现,其更接近实际场景中的浸出历程。如前所示,不同的单批次式浸出程序(如 TCLP 和 GB 5086)得到的评价结果有较大差异,从而说明这些单批次式程序并不适用于飞灰这类特殊的废物。

重金属的浸出特性主要取决于浸取液固体系平衡时的 pH 值,而 pH 值主要取决于飞灰本身的碱性物质(以酸中和容量表示)和浸取液的酸度二者的相互作用。在单批次式浸出程序中, pH 值完全取决于酸碱中和过程;而在连续过流式程序中,除中和作用外,浸取液还对飞灰中的碱性物质具有很强的洗出作用。因此,在过流式程序中,ANC 的消耗速率快于单批次式程序。所以,在相同浸取液的作用下,单批次式程序的静态平衡与连续过流式程序的动态平衡存在较大的差距。

因此,选择合适的浸出程序对飞灰危险性的评估至关重要。由于单批次式程序简单、易操作和易于标准化,各国的浸出标准程序基本都采用单批次式浸出程序。为了建立适用于飞灰的单批次式浸出程序,必须探索其与过流式程序的差异,采用合适的试验操作条件使二者达到的最终平衡基本统一。

4 结论

(1) 焚烧飞灰的主要组成元素有 Si、Ca、Al、Fe、K、Na、Cl 等,本研究所选 12 种样品的主要组成成分差异较大,样本具有较好的代表性。垃圾焚烧飞灰中的重金属总量达到 $0.5\% \sim 3.0\%$,个别飞灰样品达到 9% ,说明焚烧飞灰中的重金属具有很大的潜在环境

风险,必须按危险废物进行安全管理和处理处置。

(2) 单批次式浸出程序的试验结果表明,TCLP 和 GB 浸出程序对焚烧飞灰中的重金属浸出率普遍偏低(两性金属 Pb 存在着碱性条件下的大量浸出),且二者对飞灰危险性的评估存在很大差异,这主要是由二者不同的浸出液的最终 pH 值造成的。

(3) GANC 实验说明,飞灰中重金属的浸出主要受浸出液最终的 pH 值的影响。而该值主要决定于飞灰的碱性物质(酸中和容量)和浸取剂的酸度二者间的相互作用。

(4) 通过对不同浸出过程的特点分析,可知 TCLP 和 GB 等单批次式程序的静态平衡终点与连续过流式程序的平衡终点存在较大的差异,因此必须结合我国的实际处置场景和飞灰特性,建立适用于焚烧飞灰的单批次式浸出程序,避免对飞灰危险性识别的不足而导致管理的失控。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2006[M]. 北京: 中国统计出版社, 2006. 428 ~ 429.
- [2] Filgueiras A V, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(6): 823 ~ 857.
- [3] Kosson D S, van der Sloot H A, Sanchez F, *et al.* An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials[J]. Environmental Engineering Science, 2002, 19(11): 159 ~ 177.
- [4] Bruder-Hubscher V, Lagarde F, Leroy M J F, *et al.* Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 451(2): 285 ~ 295.
- [5] Van Herck P, Vandecasteele C. Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste[J]. Waste Management, 2001, 21(8): 685 ~ 694.
- [6] 席北斗, 王琪, 张晓萱, 等. 不同浸出毒性鉴别方法对垃圾焚烧飞灰浸出毒性鉴别的适宜性[J]. 环境科学研究, 2005, 18(增刊): 17 ~ 22.
- [7] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 不同渗滤条件下垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 139 ~ 142.
- [8] Wan X, Wang W, Ye T, *et al.* A Study on the Chemical and Mineralogical Characterization of MSWI Fly Ash Using a Sequential Extraction Procedure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(6): 197 ~ 201.
- [9] ASTM D 6357-00a, Standard Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke, and Combustion Residues from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [S].
- [10] Isenburg J, Moore M. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes [R]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1992. 361 ~ 377.
- [11] 万晓, 王伟, 叶敏, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的分布与性质[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 172 ~ 175.