

典型固体废物焚烧飞灰的污染物特性研究

沈东升^{1,3}, 郑元格², 姚俊³, 汪美贞¹, 张宇⁴, 王峰涛⁵, 范信根⁵

(1. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310035; 2. 中国水电顾问集团华东勘测设计研究院, 杭州 310014; 3. 浙江大学环境工程系, 杭州 310029; 4. 浙江省固体废物监督管理中心, 杭州 310012; 5. 巨化集团公司, 衢州 324004)

摘要: 采用成分分析法和毒性监测法系统分析了来源于 6 类典型固体废物焚烧飞灰的污染物特性. 研究表明, 6 类固体废物焚烧飞灰的主要组成元素有 Si、Ca、Al、Fe、K、Na、Cl 等. 各重金属成分中, Zn 是受试飞灰(除 LS 飞灰)中含量最高的重金属元素, 范围在 2 100 ~ 32 100 mg/kg, 均值达 9 458 mg/kg; 元素 Cd、Zn、Cu、Cr、Ni、Pb、As 平均值则分别为土壤中的各元素含量的 642、127、22、18、15、10、2 倍. 国标硫酸硝酸法和 TCLP 浸出程序对飞灰中的重金属浸出率普遍偏低, 仅其中 2 类工业废物焚烧飞灰在 TCLP 法下超出鉴别限值; 虽然受试飞灰中二噁英类物质(PCDD/Fs)毒性当量均低于危险废物毒性物质含量鉴别(GB 5085. 6-2007)有关二噁英类物质规定, 但与浙江省部分地区污染土壤中的平均二噁英毒性当量进行比较, HZ、WZ、NB、TZ 和 HUZ 飞灰分别为其 105、59、401、369 和 5 倍, 除 LS 飞灰外其余 5 种飞灰的毒性当量值要大大高于加拿大、新西兰和瑞典的土壤中二噁英的指导值. 本研究结果说明不同焚烧厂飞灰化学组成存在很大差异; 焚烧废物成分对飞灰中的重金属元素有一定的影响, 但焚烧工艺过程是影响固体废物焚烧飞灰中重金属和二噁英分布和丰度的最主要因素. 因此, 无论是生活垃圾还是工业危险废物的焚烧飞灰均具有很大的潜在环境风险, 处理或利用前必须对其性质进行充分调研.

关键词: 固体废物; 焚烧飞灰; 重金属; 浸出毒性; 二噁英

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2610-07

Analysis of Pollution Characteristics of Solid Waste Incinerator Fly Ash in Zhejiang Province

SHEN Dong-sheng^{1,3}, ZHENG Yuan-ge², YAO Jun³, WANG Mei-zhen¹, ZHANG Yu⁴, WANG Feng-tao⁵, FAN Xin-gen⁵

(1. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China; 2. Hydrochina Huadong Engineering Corporation, Hangzhou 310014, China; 3. Department of Environment Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 4. Zhejiang Solid Waste Management and Supervision Center, Hangzhou 310012, China; 5. Juhua Group Corporation, Quzhou 324004, China)

Abstract: Pollutants characteristics, especially in components and contents of heavy metals and PCDD/Fs, were chemical analyzed and toxicological evaluated in fly ash from 6 typical kinds of solid waste incinerators in Zhejiang province. The results indicated that the main elements in fly ash were Si, Ca, Al, Fe, K, Na and Cl. Among all kinds of heavy metals, the Zn content was the highest one, whose average was up to 9 458 mg/kg. Meanwhile, the Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb and As contents in the fly ash samples were 642, 127, 22, 18, 15, 10 and 2-fold of those in polluted soil, respectively. The leaching ratios of heavy metals in fly ash concluded according to the HJ/T 299-2007 Procedure were lower than its limitation. However, the leaching ratios from NB and LS sample concluded according to the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) exceeded its limitation. The TEQ of PCDD/Fs from all samples were lower than the limitation in GB 5085. 6-2007, while higher than the soil-limitation in Canadian, New Zealand and Sweden, with 105, 59, 401, 369 and 5-fold in the sample HZ, WZ, NB, TZ and HUZ, respectively. It could be concluded that the components and contents of the pollutants were various from different fly ashes. The components of heavy metals were mainly affected by the type of solid wastes. And the technology of the incinerator played important role in the pollution characteristics in fly ash. Thus, it is of significant meaning to study the particulate pollution characteristics of a certain fly ash before disposal or reuse for the purpose of adequate risk assessment and management.

Key words: solid waste; incinerator fly ash; heavy metal; leaching toxicity; PCDD/Fs

浙江省是我国经济最发达的地区之一, 拥有全国 21.6% 的焚烧厂点以及 22.6% 的焚烧处理能力. 焚烧处理的迅速发展也使得焚烧飞灰的产量呈明显增加的趋势, 大量的焚烧飞灰如何得到合理处置已经成为浙江省危险废物管理面临的严峻问题.

收稿日期: 2010-10-07; 修订日期: 2011-03-07
基金项目: 浙江省重大科技专项(2008C13024-2, 2009C03007-1, 2009C03007-2)
作者简介: 沈东升(1963~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: shends@zju.edu.cn

固体废物焚烧飞灰含有高水平的有毒污染物,诸如重金属与二噁英类物质^[1],以及大量的可溶性盐^[2]. Belevi 等^[3]发现固体废物进行焚烧处理时其中超过 50% 的铜与超过 70% 的锌将转化为气态,进而被飞灰吸附富集. 为此,焚烧飞灰被发现含有大量的重金属,除铜、锌外,还包括铅、镉、铬、汞等^[3]. 固体废物焚烧厂被认为是二噁英类物质最主要的排放源之一^[4],而焚烧厂排放的二噁英类物质一般有 80% 以上吸附于飞灰上^[5]. Nam 等^[6]发现韩国当地焚烧飞灰样品中二噁英类物质含量可达 25 000 ng/kg, Kakuta 等^[5]报道了日本焚烧飞灰中二噁英类物质含量分布于 19 ~ 1 000 ng/kg 之间. 我国国内对于焚烧飞灰中二噁英类物质含量水平与分布特征的研究较少, Shi 等^[1]与 Yan 等^[7]调查了取自杭州焚烧厂的飞灰中的二噁英类物质含量.

焚烧飞灰的成分与污染特性受所在地区环境、焚烧固体废物类型、焚烧工艺等因素影响^[2],目前我国针对不同焚烧废物类型、不同焚烧工艺、各类固体废物焚烧飞灰的污染特性及其影响因素的系统调查十分匮乏,严重影响了飞灰处理或资源化利用技术的适应性、经济性评估. 为此,本研究以取自浙

江省 6 个典型固体废物焚烧厂的飞灰为对象,采样地域涵盖杭州、温州、台州、宁波、丽水与湖州 6 个城市,焚烧废物类型包括生活垃圾、医疗废物和工业危险废物,焚烧工艺包括循环流化床、炉排炉、热解焚烧和回转窑. 研究测定了飞灰的主要组成成分、微量重金属元素以及二噁英类物质含量,调查了飞灰在国标硫酸硝酸法和 TCLP 浸出程序下的重金属浸出特征,系统分析了浙江省各类飞灰的污染特性及其影响因素,以期为我省飞灰的处理和资源化利用技术的优选和研发提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 飞灰样品采集

飞灰样品取自浙江省 6 个城市包括杭州、温州、宁波、丽水、台州与湖州的 6 个典型焚烧厂(以下简称 HZ、WZ、NB、LS、TZ、HUZ),各焚烧厂的详细信息列于表 1. 飞灰样品取样方法为每天在每个焚烧厂的稳定运行阶段连续取样 7 h,每 0.5 h 取一次样,每天取样 14 个,约 5 kg,连续取样 5 d,总共取样量至 25 kg 时将其充分混匀,50℃ 下烘干后于 4℃ 密封待测.

表 1 采样焚烧厂的详细信息
Table 1 Detail information of the sampled incinerators

采样点	焚烧工艺	处理能力 /t·d ⁻¹	焚烧废物	辅助燃料	烟气净化系统		
					石灰半干法	活性炭吸附	袋式除尘
HZ	循环流化床	800	生活垃圾	20% 煤	是	是	是
WZ	炉排炉	600	生活垃圾	0.1% 柴油	是	是	是
NB	回转窑	30	工业废物	20% 柴油	否	是	是
LS	热解焚烧	10	工业废物	23% 柴油	否	是	是
TZ	热解焚烧	10	医疗废物	17% 柴油	是	是	是
HUZ	热解焚烧 + 回转窑	30	医疗废物 + 工业废物	5% 轻柴油	是	是	是

1.2 pH 值及主要成分分析

飞灰 pH 值采用 GB/T 15555.12-1995 固体废物腐蚀性测定-玻璃电极法测定;全盐量采用质量法测定,参照 LY/T 1251-1999 森林土壤水溶性盐分析;氯离子采用硫氰酸铵容量法,参照 GB/T 176-2008 水泥化学分析方法;焚烧飞灰其余主要成分采用 X 射线荧光光谱仪测定.

1.3 重金属含量分析及浸出毒性测试

飞灰样品采用改进的 ASTM D6457-200a 消解方法^[8]消解后用于重金属分析. 其中元素 Cu、Zn、As、Cr、Ni、Pb 和 Cd 含量通过 ICP-AES 测定, Hg 含量通过原子荧光光度计测定.

浸出毒性测试采用国标硫酸硝酸法(HJ/T 299-2007)与美国环保署毒性浸出法(toxicity

characteristic leaching procedure, TCLP), 分别模拟飞灰在酸性降水影响下与在填埋场有机酸环境中的浸出行为. 由于飞灰为高碱性样品,硫酸硝酸法采用 1 号浸提剂(硫酸硝酸混合溶液, pH = 3.20 ± 0.05),液固比为 10:1 (L/kg),振荡时间 18 h ± 2 h; TCLP 法采用 2 号浸提剂(0.1 mol/L 乙酸溶液, pH = 2.88 ± 0.05),液固比为 20:1 (L/kg),振荡时间 18 h ± 2 h. 浸取程序获得的浸取液中重金属元素测定方法同上.

1.4 二噁英类物质分析

采用高分辨气相色谱-高分辨质谱法(HRGC/HRMS)对 PCDFs 和 PCDDs 中有明显毒性的 17 种异构体进行分析. 通过将其中的不同化合物组分折算成相当于 2,3,7,8-TCDD 毒性的量来表示,称为

毒性当量 (TEQ);对具体某种 PCDF/Ds 或者 PCBs, 毒性当量为它在样品中的浓度与对应国际毒性当量因子 (TEF) 的乘积. 样品处理和测试在浙江大学热能工程研究所完成, 详细方法见文献[9].

2 结果与讨论

2.1 焚烧飞灰的主要成分及差异性分析

焚烧飞灰的主要化学成分如表 2 所示, 构成飞灰的主要元素有 Si、Ca、Al、Fe、K、Na、Cl 等, 这与以往的研究一致^[10-12], 但可以明显看出 6 种飞灰的主要成分差异很大. 焚烧厂烟气净化系统 (air pollution control device, APCD) 中的石灰喷入量决定了飞灰中 Ca 含量的高低, 为此烟气净化系统未设石灰半干法 (见表 1) 的 NB 与 LS 焚烧厂, 其飞灰中 CaO 含量很低, 质量分数仅为 2.69% 与 1.61%; 而烟气处理时喷入石灰浆的 HZ、WZ 和 HUZ 焚烧厂, 其飞灰中的 Ca 含量较 NB 和 LS 飞灰高出一个数量级, 其中最高的 HUZ 飞灰中 CaO 含量达

49.94%. Si 含量在 HZ、WZ 和 NB 飞灰中相对较高, 超过了 25%, 经分析可能是由于 HZ 与 WZ 焚烧厂焚烧的主要为富含硅质的生活垃圾, NB 焚烧厂焚烧的主要为机电、工艺品、交通器材等行业产生的高硅工业垃圾. 同时, HZ 焚烧厂由于掺入了 20% 煤作为辅助燃料, 而且采用飞灰产率更高的循环流化床焚烧工艺, 使其主要成分与普通煤灰较接近, 其 SiO₂ 含量较 WZ 飞灰高出 60% 以上. 除 CaO 与 SiO₂ 外, 飞灰中同样含有高水平的碱金属如 Al、Fe、Mg、Na、K 等, 这使得飞灰具有较强的酸缓冲能力. 在受试的 6 种飞灰中, LS 飞灰的 Na 含量与总盐量尤其高, 分别达 38.62% 与 98.72%, 这是由于该焚烧厂接收的处理对象主要是合成革 DMF 废液精馏回收后的残液.

值得注意的是, LS、HUZ 和 TZ 飞灰的烧失量高于 20%, 这意味着焚烧炉的燃烧效率较低, 而這些飞灰在后续的处理或回收利用前可能需要预先对可燃物质进行去除.

表 2 受试焚烧飞灰的主要化学成分 (质量分数) / %

主要成分	采样点 (标准偏差 ≤ 0.5 %)						某电厂粉煤灰
	HZ	WZ	NB	LS	TZ	HUZ	
SiO ₂	42.22	25.98	40.31	2.27	4.18	1.30	50.53
CaO	10.95	19.11	2.69	1.61	42.54	49.94	3.91
Al ₂ O ₃	23.19	9.56	33.40	0.51	1.17	0.91	33.87
Fe ₂ O ₃	6.62	4.02	5.98	0.25	1.26	0.24	4.84
MgO	1.80	3.34	1.52	0.36	1.24	0.21	1.10
K ₂ O	2.51	5.15	1.96	7.72	0.12	0.41	N. D. ¹⁾
Na ₂ O	1.91	4.54	6.71	38.62	0.13	5.68	N. D.
Cl ⁻	3.20	8.94	0.30	10.72	2.40	18.78	N. D.
总盐量	4.68	13.92	4.34	98.72	8.20	39.51	N. D.
LOI	6.39	10.80	3.70	20.07	50.78	34.30	4.02

1) N. D. 表示未检出, 下同

危险废物的腐蚀性鉴别标准 (GB 5085.1-2007) 规定: 当浸出液的 pH ≥ 12.5 或 ≤ 2.0 时, 则该废物是具有腐蚀毒性的危险废物. 6 种焚烧飞灰的腐蚀性 (pH) 测定结果见表 3. 虽然飞灰中 CaO 与碱金属物质含量高, 一般呈现高碱性. 但从测定结果来看, 6 种焚烧飞灰皆不具有腐蚀毒性. 相对而言,

以石灰喷射量最高的 TZ 和 HUZ 飞灰的 pH 值最高, 其中 TZ 飞灰已接近鉴别标准的上限值, 然后依次为 LS、HZ、WZ, NB 飞灰的 pH 值呈中性. 飞灰的 pH 值不仅决定其腐蚀毒性, 更是影响重金属浸出的主导因素^[13]. 本试验中 6 种飞灰的 pH 差距, 最终可能导致不同飞灰重金属浸出特征的差异.

表 3 受试焚烧飞灰的 pH 值

限值	采样点					
	HZ	WZ	NB	LS	TZ	HUZ
≥ 12.5 或 ≤ 2.0 ¹⁾	10.40 ± 0.04	9.96 ± 0.06	7.13 ± 0.03	10.69 ± 0.06	12.39 ± 0.09	12.10 ± 0.08

1) 参照危险废物的腐蚀性鉴别标准 (GB 5085.1-2007)

2.2 焚烧飞灰的重金属含量及影响因素

重金属是固体废物焚烧飞灰最主要的污染物质之一,从表 4 可以看出,受试的 6 种飞灰中均含有高水平的重金属元素. Zn 是受试飞灰(除 LS 飞灰)中含量最高的重金属元素,范围在 2 100 ~ 32 100 mg/kg,均值达 9 458 mg/kg. 将飞灰中的重金属含量与国内土壤中的平均值进行比较,发现飞灰中 Cd、Zn、Cu、Cr、Ni、Pb、As 的平均值分别为土壤的 642、127、22、18、15、10、2 倍. 值得注意的是土壤中未检出 Hg,故飞灰中的 Hg 含量很难与其进行比较,但这也间接表明焚烧飞灰在进行处置利用时,易导致周边土壤 Hg 本底值的升高,造成土壤污染. 此外,Cu、Zn、Cr、Cd、Cr 和 Hg 均为具有高生物毒性的物质. 为此,在进行飞灰的处理处置过程中,这些重金属元素必须得到足够的重视.

各受试飞灰的重金属分布特征虽具有一定相似性,但差异仍十分明显. 本试验的结果表明,影响飞灰中重金属含量的主要因素有 4 个,首先决定于所焚烧的固体废物的重金属含量基数,如 NB 飞灰中的 Zn、Pb、Ni 含量为 6 种飞灰中最高,Cu 含量也很高,考虑到该飞灰氯含量很低,因此其较高的重金属富集浓度显然与其焚烧的工业废物中高浓度的重金属含量基数有关. LS 焚烧厂接收的主要废物为制革过程所产生的 DMF 精馏废液,因此飞灰 Cr 含量很高,达 4 380 mg/kg,同时其他重金属含量较低,如在其他飞灰中含量最高的 Zn 元素在该飞灰中的含量仅为 300 mg/kg;其次,在焚烧过程中,挥发性影响

着焚烧废物中重金属的释放程度,进而影响它们在炉渣与飞灰间的最终分配比例^[11]. 沸点低的易挥发元素如 Hg、Pb、Cd 等元素常常在飞灰中富集;Fe、Ni 等难挥发的元素则滞留于底渣中,它们在飞灰中的出现主要靠飞灰颗粒的携带完成. 值得注意的是,氯离子也通过影响金属元素的形态而影响其挥发性,对于其中含有大量厨余废物(生活垃圾)、PVC 塑料等高含氯物质的焚烧废物,燃烧产生的氯化作用十分显著. 焚烧系统中存在的氯(特别是 HCl),可以与金属结合生成氯化物,改变其挥发性^[14],金属 Zn、Cu、Cr、Pb、Ni 氯化物的沸点要大大低于对应的单质元素和氧化物^[15],使其易于在焚烧过程中挥发出来,从而增加了这些低挥发性金属在飞灰中的含量;最后,飞灰中的重金属分布与焚烧工艺过程密切相关. HZ 飞灰与 WZ 飞灰同为生活垃圾焚烧飞灰,在重金属含量分布上有着类似特征,但由于 HZ 采用循环流化床焚烧工艺,飞灰产率(10% ~ 20%)较炉排炉(3% ~ 5%)高出很多,且由于高达 20% 的辅助燃煤掺入,最终通过稀释作用使其各重金属含量要低于 WZ 飞灰. TZ 飞灰与 HUZ 飞灰均 Zn 含量偏高,而其他重金属元素含量相对较低. TZ 飞灰为医疗废物焚烧飞灰, HUZ 飞灰为医疗废物焚烧为主兼工业危险废物处理的飞灰,焚烧废物类型的相似使 2 种飞灰的重金属分布也具有相似特征. 此外,由于工业危险废物的掺烧带入了更多的重金属与氯,所以 HUZ 飞灰重金属含量在整体上要高于 TZ 飞灰.

表 4 浙江省焚烧飞灰的重金属含量/mg·kg⁻¹
Table 4 Contents of heavy metals in the solid waste incinerator fly ash samples from Zhejiang Province/mg·kg⁻¹

重金属	采样点(标准偏差≤0.5%)						土壤平均值
	HZ	WZ	NB	LS	TZ	HUZ	
Zn	2 100	6 346	32 100	300	4 800	11 100	74. 2
Cu	410	1 175	1 013	149. 4	62. 1	170. 5	22. 6
As	25. 5	32. 9	57	1. 1	18. 3	6. 2	11. 2
Pb	95	492	620	88. 2	61. 6	151	26
Cd	13. 5	222. 8	6. 2	0. 40	42. 9	18. 6	0. 079
Cr	299	1 801	251	4 380	16. 6	21. 6	61
Ni	54. 78	94. 73	2 200	21. 46	1. 23	4. 8	26. 9
Hg	1. 38	0. 44	0. 3	0. 025	1. 25	0. 776	N. D.

2.3 焚烧飞灰的浸出毒性及成因

浸出毒性是评价焚烧飞灰对环境危害最主要的指标,是对其进行处理处置或资源化利用的重要依据. 采用国标硫酸硝酸法(HJ/T 299-2007)与美国环保署毒性浸出程序 TCLP 法进行了浸出毒性试验,6 种受试飞灰的浸出液重金属浓度与 pH

见表 5. 前人的研究已经表明,重金属的原始质量分数、pH 是影响飞灰中重金属浸出的主导因素^[10,13],同时,氯的存在也会增加重金属的溶出^[16],这与本研究得到的结果一致. 6 种受试飞灰均有不同的酸缓冲能力,但 TCLP 程序的重金属浸出率要显著高于国标方法,可以看出浸出液 pH 越

低越容易导致重金属的释放. 飞灰中氯对重金属的促溶效果明显, 例如虽然 NB 飞灰浸出液的 pH 值更低, 但由于 HZ 飞灰氯含量大大高于 NB 飞灰, 因此, TCLP 程序中 HZ 飞灰中 Zn 的浸出率要较 NB 飞灰高出近 8 倍. 除在 TCLP 浸出程序中 WZ 飞灰的 Cd 浸出浓度和 LS 飞灰的 Cr 浸出浓度

略超美国 EPA 的危险废物浸出毒性鉴别标准外, 其余飞灰的浸出浓度均低于相关危险废物鉴别标准. 即由于焚烧飞灰的酸缓冲能力强, 在国标硫酸硝酸法与 TCLP 的试验条件下, 不会造成重金属的大量浸出, 取自浙江省的 6 种不同飞灰未表现出很强的浸出毒性.

表 5 浙江省焚烧飞灰的 GB 和 TCLP 程序浸出结果

Table 5 Leaching toxicity of the solid waste incinerator fly ash samples from Zhejiang Province								
浸出程序	指标	鉴别标准限值	采样点					
			HZ	WZ	NB	LS	TZ	HUZ
GB ¹⁾	Zn/mg·kg ⁻¹	100	0.36 ± 0.50	0.02 ± 0.01	40.76 ± 12.50	0.23 ± 0.04	0.14 ± 0.11	7.44 ± 0.88
	Cu/mg·kg ⁻¹	100	0.13 ± 0.12	0.06 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.05 ± 0.01	2.29 ± 0.91
	Pb/mg·kg ⁻¹	5	N. D.	N. D.	N. D.	0.04 ± 0.01	N. D.	0.34 ± 0.01
	Cd/mg·kg ⁻¹	1	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.20 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
	Cr/mg·kg ⁻¹	15	0.55 ± 0.01	5.60 ± 0.23	N. D.	10.61 ± 0.24	0.05 ± 0.02	0.24 ± 0.01
	Ni/mg·kg ⁻¹	5	N. D.	N. D.	1.09 ± 0.03	0.69 ± 0.02	N. D.	N. D.
	Hg/μg·kg ⁻¹	100	0.60 ± 0.31	0.90 ± 0.13	0.30 ± 0.06	0.06 ± 0.04	0.30 ± 0.10	0.15 ± 0.06
	pH		9.52 ± 0.37	10.52 ± 0.10	6.46 ± 0.14	9.71 ± 0.02	12.34 ± 0.03	12.11 ± 0.04
TCLP	Zn/mg·kg ⁻¹	—	42.23 ± 1.48	26.94 ± 1.32	73.83 ± 0.77	0.07 ± 0.05	0.04 ± 0.03	4.94 ± 0.51
	Cu/mg·kg ⁻¹	—	2.49 ± 0.09	0.55 ± 0.06	8.16 ± 0.18	0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.00	2.82 ± 0.34
	Pb/mg·kg ⁻¹	5	0.11 ± 0.01	0.25 ± 0.06	0.52 ± 0.01	0.03 ± 0.00	N. D.	0.48 ± 0.02
	Cd/mg·kg ⁻¹	1	0.25 ± 0.00	2.16 ± 0.04	0.17 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
	Cr/mg·kg ⁻¹	5	1.11 ± 0.14	1.11 ± 0.10	0.32 ± 0.02	5.75 ± 0.18	0.63 ± 0.05	0.62 ± 0.03
	Ni/mg·kg ⁻¹	—	0.28 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.93 ± 0.01	0.39 ± 0.01	N. D.	N. D.
	Hg/μg·kg ⁻¹	200	N. D.	7.09 ± 1.05	0.57 ± 0.22	N. D.	0.28 ± 0.17	N. D.
	pH		4.95 ± 0.02	7.46 ± 0.06	4.08 ± 0.08	9.01 ± 0.04	12.02 ± 0.17	12.07 ± 0.03

1) GB 浸出程序指硫酸硝酸法 (HJ/T 299-2007)

2.4 焚烧飞灰中二噁英类化合物分布及影响因素

固体废物焚烧会产生大量的二噁英, 且飞灰是焚烧炉排放二噁英的主要载体. 研究表明, 垃圾焚烧排放二噁英量占二噁英排放总量的 80% ~ 90%^[17], Chang 等^[18]认为, 飞灰中二噁英占焚烧过程二噁英排放量的 70% 左右. Shin 等^[19]对韩国 8 座焚烧炉的二噁英排放研究发现, 80% 以上毒性当量的二噁英在飞灰中.

在二噁英类化合物中, 剧毒 PCDDs 化合物有 7 种, 剧毒 PCDFs 化合物有 10 种, 这 17 种二噁英类化合物在受试飞灰中的含量分布和 TEQ 贡献率见表 6. 除 TZ 飞灰外, 另 5 种飞灰中的二噁英类化合物含量分布基本一致, PCDD 与 PCDF 各占一半左右; 而 TZ 飞灰中 PCDF 占了近 3/4, 这可能是因为 TZ 焚烧厂接收处理的是医疗废物, 其中含有高水平的 PCBs, 而大部分 PCBs 结构中包含了 PCDFs, 焚烧过程中 PCDFs 的合成导致其在飞灰中的水平显著上升. 从含量分布角度分析, PCDDs 中含量最高的是 OCDD 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 两者所占质量分数之和占 PCDD/Fs 的 16.71% ~ 44.39%; PCDFs 中含量最高的是 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、OCDF 与

2,3,4,7,8-PeCDF, 三者所占质量分数之和占 PCDD/Fs 的 25.12% ~ 38.91%. 从毒性当量浓度角度分析, 贡献率最大的是 2,3,4,7,8-PeCDF, 其贡献率为 28.92% ~ 45.07%, 大大高于其他化合物. 此外, 2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF 和 1,2,3,7,8-PeCDD 也对毒性当量有较大贡献, 贡献率在 4.78% ~ 13.39% 之间. 这些特征规律与来自台湾^[18]、韩国^[19]以及上海^[20]的焚烧飞灰相类似.

从表 7 可见, 受试飞灰的二噁英浓度和毒性当量差别很大, 最大相差达 3 ~ 4 个数量级. 二噁英类浓度与毒性当量最低的是 LS 飞灰, 分别为 0.113 ng/g 与 0.009 ng/g, 因为其焚烧的废物中几乎没有可生成二噁英类物质的母体化合物; 浓度与毒性当量最高的是 NB 飞灰, 分别为 127.79 ng/g 与 6.177 ng/g. 已有研究表明, 废物焚烧过程中二噁英生成主要来源于尾部合成^[20], 合成的二噁英又部分被飞灰所吸附, 在这过程中烟气处理系统是否带有活性炭吸附及其运行效果也扮演着重要角色. 金宜英等^[21]发现, 布袋除尘器前添加活性炭粉末时, 飞灰的二噁英类浓度比没有添加活性炭时高 118 倍, 而尾气中二噁英类浓度相应降低. 换言之, 飞灰中二噁英的含

表 6 浙江省焚烧飞灰中 PCDD/Fs 含量分布及 TEQ 贡献率/%
Table 6 PCDD/Fs distribution and TEQ contribution rate in the solid waste incinerator fly ash from Zhejiang Province /%

项目	HZ		WZ		NB		LS		TZ		HUZ	
	所占质 量分数	TEQ 贡 献率	所占质 量分数	TEQ 贡 献率	所占质 量分数	TEQ 贡 献率	所占质 量分数	TEQ 贡 献率	所占质 量分数	TEQ 贡 献率	所占质 量分数	TEQ 贡 献率
2,3,7,8-TCDD	0.18	2.84	0.15	4.00	0.24	4.96	1.60	20.00	0.81	6.21	0.11	2.91
1,2,3,7,8-PeCDD	0.78	6.06	0.53	6.88	1.30	13.49	1.42	8.89	2.58	9.92	0.77	10.57
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.00	1.55	0.51	1.33	0.91	1.89	1.06	1.33	1.66	1.28	0.71	1.95
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.94	4.56	0.79	2.07	1.67	3.45	1.68	2.11	2.58	1.98	2.20	6.01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.09	3.25	0.81	2.12	1.38	2.86	1.60	2.00	2.12	1.63	2.65	7.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	20.44	3.17	9.87	2.58	11.68	2.42	7.00	0.88	10.20	0.78	19.27	5.27
OCDD	23.95	0.37	30.48	0.80	25.42	0.53	30.05	0.38	6.51	0.05	29.40	0.80
Total PCDDs	51.38	21.79	43.14	19.79	42.61	29.59	44.41	35.59	26.46	21.85	55.11	34.76
2,3,7,8-TCDF	1.59	2.46	0.70	1.84	1.04	2.15	2.75	3.44	8.15	6.26	0.43	1.18
1,2,3,7,8-PeCDF	2.88	2.23	1.63	2.13	2.04	2.11	3.10	1.94	7.50	2.88	0.80	1.09
2,3,4,7,8-PeCDF	5.81	45.07	2.87	37.54	2.89	29.91	5.94	37.22	12.51	48.04	2.11	28.92
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.73	7.35	3.03	7.92	4.69	9.69	4.17	5.22	8.35	6.41	2.41	6.59
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.85	7.52	3.42	8.96	5.14	10.63	3.81	4.78	8.12	6.24	2.19	6.00
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.02	1.58	0.87	2.26	0.32	0.66	0.89	1.11	0.87	0.67	0.62	1.68
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6.08	9.43	5.12	13.39	4.32	8.94	4.79	6.00	8.19	6.29	5.26	14.39
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	13.58	2.11	18.36	4.80	28.83	5.96	12.15	1.52	15.89	1.22	14.36	3.93
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.33	0.36	3.37	0.88	0.94	0.19	2.30	0.29	1.52	0.12	2.31	0.63
OCDF	5.75	0.09	17.49	0.46	7.19	0.15	15.69	0.20	2.45	0.02	14.40	0.39
Total PCDFs	48.62	78.20	56.86	80.20	57.39	70.40	55.59	61.73	73.54	78.16	44.89	64.82

表 7 浙江省焚烧飞灰中二噁英类化合物浓度及毒性当量/ng·g⁻¹
Table 7 Dioxins contents and TEQ in the solid waste incinerator fly ash from Zhejiang Province/ng·g⁻¹

项目		采样点					
		HZ	WZ	NB	LS	TZ	HUZ
实测浓度	Total PCDDs ¹⁾	12.88	10.20	54.45	0.050	11.56	1.191
	Total PCDFs ¹⁾	12.18	13.45	73.34	0.063	32.09	0.970
	Total PCDD/Fs ¹⁾	25.06	23.65	127.79	0.113	43.63	2.162
毒性当量(以 TEQ 计)	Total PCDDs	0.352	0.179	1.828	0.003	1.241	0.027
	Total PCDFs	1.263	0.725	4.349	0.006	4.438	0.051
	Total PCDD/Fs	1.615	0.904	6.177	0.009	5.679	0.079

1) 指所研究的 17 种二噁英类化合物

量取决于焚烧废物成分、焚烧炉型、焚烧温度、停留时间、混合状况、烟气处理系统等因素,这些因素的共同作用导致了不同飞灰样品中二噁英含量迥异.

受试飞灰中 PCDD/Fs 毒性当量(以 TEQ 计)均要低于危险废物毒性物质含量鉴别 GB 5085.6-2007 有关二噁英类物质规定的 15 ng/g 限值.然而除了 LS 飞灰外,其余 5 个飞灰的毒性当量值要大大高于加拿大、新西兰和瑞典的土壤中二噁英的指导值(4~10 pg/g).与浙江省部分地区的污染土壤中的平均二噁英毒性当量^[22]进行比较,HZ、WZ、NB、TZ 和 HUZ 飞灰分别为其 105、59、401、369 和 5 倍.这意味着如果得不到有效的预处理,浙江省的焚烧飞灰在处理或资源化利用时将面临很高的环境风险.

3 结论

(1)浙江省焚烧飞灰的主要组成元素有 Si、Ca、Al、Fe、K、Na、Cl 等,焚烧工艺、辅助燃料、烟气处理等因素均会对飞灰成分造成影响,其中焚烧废物类型影响最大.

(2)浙江省焚烧飞灰中含有大量的重金属元素,受试的 6 类飞灰中,2 种生活垃圾飞灰以及医疗废物飞灰与医疗、工业废物混烧飞灰的重金属分布有一定的相似性,而 2 种工业废物飞灰则存在很大差异.

(3)国标硫酸硝酸法和 TCLP 浸出程序对浙江省焚烧飞灰中的重金属浸出率普遍偏低,且由于二者的浸出液最终 pH 值不同,二者对飞灰危险性的评估存在较大差异.飞灰的浸出毒性不仅仅与重金

属的原始质量分数以及浸出液 pH 有关,也与重金属存在形态如氯化物等有关.

(4)浙江省焚烧飞灰中二噁英类异构体具有大体相似的分布特征,对飞灰中二噁英毒性当量浓度贡献率最大的是 2,3,4,7,8-PeCDF. 飞灰间的实测浓度与毒性当量相差悬殊,高低相差可达 3~4 个数量级.

(5)浙江省焚烧飞灰具有很大的潜在环境风险,同时各类飞灰尤其工业废物焚烧飞灰性质差异巨大,对其处理或利用前必须对其性质进行充分调研,避免因对飞灰危害特性的识别不足而导致管理的失控.

参考文献:

[1] Shi D Z, Wu W X, Lu S Y, *et al.* Effect of MSW source-classified collection on the emission of PCDDs/Fs and heavy metals from incineration in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153** (1-2): 685-694.

[2] Quina M J, Bordado J C, Quinta-Ferreira R M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview [J]. Waste Management, 2008, **28**(11): 2097-2121.

[3] Belevi H, Langmeier M. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators 2. Laboratory experiments[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34** (12): 2507-2512.

[4] Li X D, Yan M, Chen T, *et al.* Levels of PCDD/Fs in soil in the vicinity of a medical waste incinerator in China: The temporal variation during 2007-2009[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179** (1-3): 783-789.

[5] Kakuta Y, Matsuto T, Tanaka N, *et al.* Influence of residual carbon on the decomposition process of PCDD/Fs in MSWI fly ash[J]. Chemosphere, 2005, **58** (7): 969-975.

[6] Nam I H, Kim Y M, Murugesan K, *et al.* Bioremediation of PCDD/Fs-contaminated municipal solid waste incinerator fly ash by a potent microbial biocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **157** (1): 114-121.

[7] Yan J H, Peng Z, Lu S Y, *et al.* Degradation of PCDD/Fs by mechanochemical treatment of fly ash from medical waste incineration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147** (1-2): 652-657.

[8] ASTM D 6357200a, 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 Spectrum[S].

[9] 陈彤.城市生活垃圾焚烧过程中二噁英的形成机理及控制技术研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.

[10] 叶瞰旻,王伟,高兴保,等.我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析[J].环境科学, 2007, **28** (11): 2646-2650.

[11] 王军,蒋建国,隋继超,等.垃圾焚烧飞灰基本性质的研究[J].环境科学, 2006, **27**(11): 2283-2287.

[12] 李润东,聂永丰,王雷,等.垃圾焚烧飞灰中重金属和二恶英等痕量污染物分析[J].燃烧科学与技术,2004,**10** (6): 479-483.

[13] 万晓,王伟,叶瞰旻,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.

[14] Eighmy T T, Eusden J D, Krzanowski J E, *et al.* Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash [J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**: 629-646.

[15] Hasanbelevi H. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerator: 1. field study [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34** (12): 2501-2506.

[16] 张玲,席北斗,李秀金,等.水洗过程对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响[J].环境科学研究,2007,**20**(4): 130-133.

[17] 李润东,聂永丰,王雷,等.垃圾焚烧飞灰中重金属和二恶英等痕量污染物分析[J].燃烧科学与技术,2004,**10** (6): 479-483.

[18] Chang M B, Chung Y T. Dioxin contents in fly ashes of MSW incineration in Taiwan[J]. Chemosphere, 1998, **36** (9):1959-1968.

[19] Shin K J, Chang Y S. Characterization of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from Korean municipal solid waste incinerators[J]. Chemosphere, 1999, **38**(11): 2655-2666.

[20] 冯军会,何品晶,章骅,等.二噁英类化合物在生活垃圾焚烧飞灰中的分布[J].中国环境科学,2005,**25**(6): 737-741.

[21] 金宜英,田洪海,聂永丰,等.3个城市生活垃圾焚烧炉飞灰中二噁英类分析[J].环境科学,2003,**24**(3): 21-25.

[22] 韩见龙,沈海涛,于村,等.浙江省部分地区土壤中二噁英和多氯联苯的污染水平初探[J].中国卫生检验杂志,2009, **19** (5): 1124-1127.