

DOI:10.13205/j.hjgc.202408016

黄俊霖,刘煌睿,闫海虎,等. 固废焚烧残余物重金属和氯盐污染特征与风险评估[J]. 环境工程,2024,42(8):134-141.

固废焚烧残余物重金属和氯盐污染特征与风险评估

黄俊霖¹ 刘煌睿² 闫海虎² 席云浩¹ 李 祥¹ 朱能武^{1,3,4,5*}

(1. 华南理工大学 环境与能源学院,广州 510006; 2. 生态环境部华南环境科学研究所,广州 510650;

3. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,广州 510006; 4. 固体废物污染控制与资源化广东省

重点实验室,广州 510006; 5. 固体废物处理与资源化广东省环境保护重点实验室,广州 510006)

摘 要:为了系统地掌握焚烧残余物污染特征与环境风险,测定了 6 种样品的化学与矿相组成及重金属和氯污染特征,结合风险评价指数(RAC)和重金属综合毒性指数(STI)评估其环境风险。结果表明:炉排炉飞灰和流化床飞灰污染特征存在较大差异,前者呈现高钙高氯,Cu、Zn、Cd 以 F2 态为主,Pb 浸出毒性超标,而后者富含硅铝组分且 Cl 含量为 5.79%。危废飞灰与医废飞灰呈现高钠高氯,Zn、Cd 和 Ni 均以 F1 态为主,不同的是前者 Cu 浸出毒性超标,后者则为 Zn 并以 $ZnCl_2$ 存在。危废与医废炉渣均以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为主,且氯含量为 3.27%,二者 Cu、Ni 含量分别高达 7525.5、991.4、4168.8、628.2 mg/kg。风险评估结果表明:炉排炉、流化床、危废和医废飞灰 STI 均处于中高风险等级、危废和医废炉渣中各类重金属 RAC 与 STI 均处于中低风险等级;Cu 或 Pb 对人体健康处于存在不良影响等级,Cd 和 Cr 均处于较高致癌风险等级。

关键词:焚烧飞灰;焚烧炉渣;重金属;污染特征;环境与人体健康风险评估

POLLUTION CHARACTERISTICS AND RISK ASSESSMENT OF HEAVY METALS AND CHLORIDES IN SOLID WASTE INCINERATION RESIDUES

HUANG Junlin¹, LIU Huangrui², YAN Haihu², XI Yunhao¹, LI Xiang¹, ZHU Nengwu^{1,3,4,5*}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. South China Institute of Environmental Science, Guangzhou 510650, China; 3. The Key Laboratory of

Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters Ministry of Education, Guangzhou 510006, China;

4. Guangdong Environmental Protection Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, Guangzhou 510006, China;

5. Guangdong Provincial Key Laboratory of Solid Wastes Pollution Control and Recycling, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To systematically grasp the pollution characteristics and environmental risks of incineration residues, their chemical and mineral composition and pollution characteristics of heavy metals and chlorides were analyzed. The risk assessment code (RAC) and synthesis toxicity index (STI) were used to evaluate the environmental risks of heavy metals. Results showed that grate furnace fly ash presented characteristics of high calcium and chlorine, in which Cu, Zn and Cd were mainly in the F2 state, and leaching toxicity of Pb exceeded the limit, while fluidized bed fly ash was rich in SiO_2 and Al_2O_3 , with a Cl content of 5.79%. Hazardous waste and medical waste fly ash presented the same characteristics of high sodium and chlorine, in which Zn, Cd and Ni were mainly in the F1 state, but the difference was that the leaching toxicity of Cu of the former exceeded the limit, while the later was Zn, existing in the form of $ZnCl_2$. Both hazardous waste and medical waste incineration slag were rich in SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 and with a Cl content of 3.27%, and their Cu and Ni contents reached 7525.5, 991.4 mg/kg

收稿日期:2023-12-08

基金项目:国家重点研发计划(2019YFC1906900);国家自然科学基金项目(22276062)

第一作者:黄俊霖(1997-),男,硕士研究生,主要研究方向为固体废弃物处置。1529997581@qq.com

* 通信作者:朱能武,男,教授,主要研究方向为固危废低碳循环利用技术。nwzhu@scut.edu.cn

and 4168.8, 628.2 mg/kg, respectively. Risk assessment indicated that the STI of grate furnace, fluidized bed, hazardous waste and medical fly ash were also all in moderate or high risk levels, and RAC and STI of all kinds heavy metals in hazardous waste and medical waste incineration slag were in low or moderate risk level. Cu or Pb in incineration residues had a negative impact on human health, and Cd and Cr were both at high carcinogenic risk levels.

Keywords: incineration fly ash; incineration slag; heavy metals; pollution characteristics; environmental and human health risk assessment

0 引言

固体废物焚烧过程所产生的飞灰和炉渣是焚烧残余物(包括生活垃圾焚烧飞灰、危险废物焚烧飞灰和炉渣,及医疗废物焚烧飞灰和炉渣等),含有大量重金属、可溶性盐和二噁英等污染物质,其中 Zn、Cu、Pb 等具有浸出风险并带来潜在的环境危害^[1,2]。氯化物大量存在,也增加污染物溶出的可能性,使得资源化利用困难^[3]。据统计,2021 年我国生活垃圾焚烧处置量和焚烧占比分别达到 18019.7 万 t 和 72.45%,且在未来仍保持快速增长趋势^[4]。目前,整合固化填埋技术仍是焚烧残余物处置的主要方式,飞灰水洗去除可溶性氯盐^[5,6]、利用热处理技术分解二噁英,同时去除重金属^[7,8]等相关综合利用技术也陆续有报道^[9-11]。尽管上述无害化和资源化技术逐渐应用于焚烧残余物处置当中,但由于焚烧残余物成分复杂、有毒有害物质性质不稳定,可能导致无害化处置效果低下,并存在二次污染风险^[12,13],为此,系统地掌握焚烧残余物理化性质及污染特征十分必要。

目前,关于焚烧残余物理化性质及污染特征的研究大多集中于生活垃圾焚烧飞灰,并大多关注二噁英污染特性^[14-17],但对危险废物和医疗废物焚烧飞灰和炉渣的理化性质与污染特征则鲜有报道,且尚未有研究对焚烧残余物重金属和氯盐污染特征进行系统解析。此外,国内外普遍采用单因子污染指数、内梅罗综合污染指数和潜在生态风险评估法评价重金属污染风险^[18-20]。鉴于焚烧残余物中重金属种类多、含量大及毒害性的特性,上述模型难以反映整体污染风险水平。因此,需要建立更健全的重金属综合风险评估模型,关注焚烧残余物中重金属对人体健康的影响。

本研究系统地解析了炉排炉生活垃圾焚烧飞灰、流化床生活垃圾焚烧飞灰、危险废物焚烧炉飞灰和炉渣及医疗废物焚烧飞灰和炉渣 6 种典型焚烧残余物重金属和氯盐理化性质与污染特征,评估重金属单一与综合毒性风险及其对人体健康影响,以期为焚烧残余物的无害化与资源化提供参考。

1 材料与方法

1.1 焚烧残余物

焚烧残余物均取自正在运行的固体废弃物处置单位。炉排炉生活垃圾焚烧飞灰(炉排炉飞灰)和流化床生活垃圾焚烧飞灰(流化床飞灰)分别取自华南不同地区正运行的生活垃圾焚烧发电厂。危险废物焚烧飞灰(危废飞灰)和炉渣(危废炉渣)样品取自某危险废物处置中心,其使用回转窑焚烧炉工艺处置《国家危险废物名录》中除医疗废物外几乎所有固体废物。医疗废物焚烧飞灰(医废飞灰)和炉渣(医废炉渣)取自某医疗废物处理厂,使用复式热解炉工艺。所有样品均经破碎、四分法混匀预处理,并在 105 ℃ 下干燥 24 h 至恒重,装袋备用。

1.2 理化特性测试方法

焚烧残余物的化学组成由 X 射线荧光光谱仪(XRF, ARL Perform'X)采用归一法进行测定,矿物组成由 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean)进行测定,微观形貌由扫描电子显微镜进行分析(SEM, Merlin)。参照 USEPA3050 采用 HNO₃、HClO₄ 和 HF 方法对样品进行消解。溶液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 等重金属总量采用电感耦合等离子体(Agilent ICP 730, USA)或原子吸收光谱分析仪(AA6880, Shimadzu, Japan)进行测定。

1.3 重金属化学形态和毒性浸出分析

焚烧残余物各重金属弱酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)采用改进 BCR 连续提取法获得^[12],称取 0.5000 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 0.11 mol/L 醋酸溶液,在 (22±5)℃ 下 (30±10) r/min 振荡 16 h。然后离心分离上清液,以 0.45 μm 滤膜过滤后得到 F1 溶液。于上一步残渣中加入现配 20 mL 0.5 mol/L pH=1.5 盐酸羟胺溶液,重复上一步实验步骤,得到 F2 溶液。于上一步残渣中加入 5 mL 8.8 mol/L H₂O₂,室温下消化 1 h,然后于 (85±2)℃ 下消化 1 h 至体积减少到 3 mL。再次加入 5 mL 8.8 mol/L H₂O₂,继续在 (85±2)℃ 下消

化至体积减少到 1 mL,冷却后加入 20 mL 1 mol/L pH=2.0 乙酸铵溶液,在 (22±5) °C 下 (30±10) r/min 振荡 16 h,离心过滤得到 F3 溶液。采用 HNO₃-HClO₄-HF 消解上一步残渣获得 F4 溶液,采用 AAS 检测溶液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 总量。

采用 HJ/T 300《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液》测定焚烧残余物中重金属浸出浓度,在液固比为 20:1 (L/kg)、转速为 (30±2) r/min、室温条件下振荡 (18±2) h,过滤收集浸出液,采用 AAS 检测 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 浸出浓度;参照 HJ 557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》对焚烧残余物进行浸出测试,并通过离子色谱仪测定溶液中 Cl⁻ 浓度,来衡量焚烧残余物中可溶性氯含量。

1.4 环境风险和人体健康评估方法

采用 2 种固态风险评估方法进行分析:风险评价指数 (risk assessment code, RAC) 和重金属综合毒性指数 (synthesis toxicity index, STI)^[21]。

RAC 基于重金属形态分布单独评价某种重金属毒性风险,详见式(1)。

$$RAC = \frac{F1}{F1 + F2 + F3 + F4} \times 100\% \quad (1)$$

式中:F1、F2、F3 和 F4 分别表示弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态的形态组份含量,mg/kg。

STI 则结合多种重金属各自毒性系数和化学形态,综合反映多种重金属环境风险,详见式(2)。

$$STI = \sum_{i=1}^n \left[\frac{T_i \times \sum_{j=1}^m (E_j \times Q_i^j \times 10^{-6})}{C_N^i} \right] \quad (2)$$

式中:n 表示重金属的种类数,即 n=6;m 表示目标重金属的化学形态种类数,即 m=4;T_i 表示第 i 种重金属的毒性系数,即 Zn=1、Cu=5、Pb=5、Cd=30、Ni=5 和 Cr=2;E_j 表示第 j 种化学形态的生物有效性系数,即 E_{F1}=7、E_{F2}=5、E_{F3}=5 和 E_{F4}=0;Q_i^j 表示第 i 种重金属的第 j 种化学形态的质量,mg/kg;C_Nⁱ 表示自然背景中第 i 种重金属的背景浓度,即 Zn=74、Cu=23、Pb=26、Cd=0.1、Ni=27 和 Cr=61,mg/kg。

借鉴 USEPA 的土壤重金属暴露风险评估方法^[22,23],对现场作业工人健康进行风险分析,并计算焚烧残余物重金属经摄入途径下暴露量 (ADD) 的非致癌风险 (HQ, Cu、Zn、Pb、Ni) 和致癌风险 (CR, Cd、Cr),详见式(3)—(5)。

$$ADD = C_{ir} \frac{IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (4)$$

$$CR = ADD \times SF \quad (5)$$

式中:C_{ir} 为重金属浓度,mg/kg;IngR 为摄入量,100 mg/d;EF 为暴露频率,350 d/a;ED 为暴露年限 25 a;BW 为成年人平均体重,60 kg;AT 为平均作用时间,Zn、Cu、Pb、Ni 的 ED 为 365 d,Cd、Cr 的 ED 为 70×365 d;RfD 为参考剂量,Zn、Cu、Pb、Ni 分别为 0.3、0.04、0.0035、0.02 mg/(kg·d);SF 为致癌因子,Cd、Cr 分别为 6.1、42 kg·d/mg。

2 结果与分析

2.1 焚烧残余物化学与矿相组成

对焚烧残余物基础理化性质进行深入分析。由于我国生活垃圾中以塑料和厨余垃圾为主^[24],使得炉排炉飞灰和流化床飞灰中 Cl 含量较高,分别为 20.94% 和 5.79%。而烟气脱酸过程中喷洒大量 CaO 或 Ca(OH)₂ 则导致了 2 种飞灰中 CaO 含量较高,分别达到 39.82% 和 32.49%。炉排炉飞灰中 Na₂O 相对丰度为 13.39%,且总体形貌为不规则形状的球簇聚合体,其表面还附着少许絮状沉淀物。而由于流化床焚烧工艺中常添加硅砂与煤炭作为辅料,使得流化床飞灰中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量较高 (23.90% 和 11.30%),故其微观形貌多以块状与颗粒为主。此外,炉排炉飞灰和流化床飞灰的主要物相为 CaClOH、NaCl、KCl、CaCO₃、CaSO₄ 和 SiO₂。危废飞灰中 SO₃、Na₂O、CaO、Cl 含量较高,分别为 30.67%、25.50%、14.03% 和 10.29%,主要物相为 NaCl、KCl 和 CaSO₄,总体形貌为不规则形状块状且表面存在颗粒堆叠。危废炉渣主要组分则为 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃,含量分别为 39.80%、14.00% 和 13.73%,矿相组成以 SiO₂ 为主,形貌多为块状堆叠体。医疗飞灰则富含 Na₂O 和 Cl,高达 50.63% 和 32.85%,并以 NaCl 形式存在,整体微观结构较为分散并以细小球形颗粒堆叠为主。而医疗炉渣主要组分为 SiO₂、CaO 和 Al₂O₃,分别达到 42.46%、19.96% 和 9.45%,矿相以 SiO₂ 和 CaSiO₃ 为主,形貌同样为大型块状结构且表面较致密光滑。

2.2 焚烧残余物污染特征解析

2.2.1 重金属

1) 重金属含量与物相。

不同焚烧残余物的物相如图 1 所示。研究结果

表明:在炉排炉和流化床生活垃圾焚烧飞灰中 Zn 含量分别为 5451.5,3447.0 mg/kg,Pb 含量为 641.1,1360.9 mg/kg,Cu 含量为 424.6,401.7 mg/kg,Cd 含量为 169.8,152.3 mg/kg,Cu 以 Cu₂S 形式存在于炉排炉飞灰中,以 CuO 形式存在流化床飞灰中,Zn 均以 ZnCl₂ 和 Zn₂SiO₄ 形式存在于二者当中。危废飞灰中,重金属以 Zn、Cu 和 Pb 为主,含量分别为 4671.7,5366.4,903.9 mg/kg,Cu 以 CuCl、Cu₂S、CuSiO₃ 以及

CuO 形式存在,但 Zn 以 Zn₂SiO₄ 形式存在。危废炉渣中 Cu、Ni 和 Cr 含量高达 7525.5,991.4,1481.0 mg/kg,检测到 Cu₂S 的存在。医废飞灰则含大量 Zn,含量高达 16065.8 mg/kg,并以 ZnCl₂ 形式存在。医废炉渣中 Cu、Zn、Ni 和 Cr 含量分别为 4168.8,703.1,628.2,600.0 mg/kg,检测到 CuFe₂O₄ 和 Zn₂SiO₄ 物相的存在。Pb 主要以 PbO 形式存在于焚烧残余物中,未检测到 Cd、Cr 和 Ni 等重金属物相。

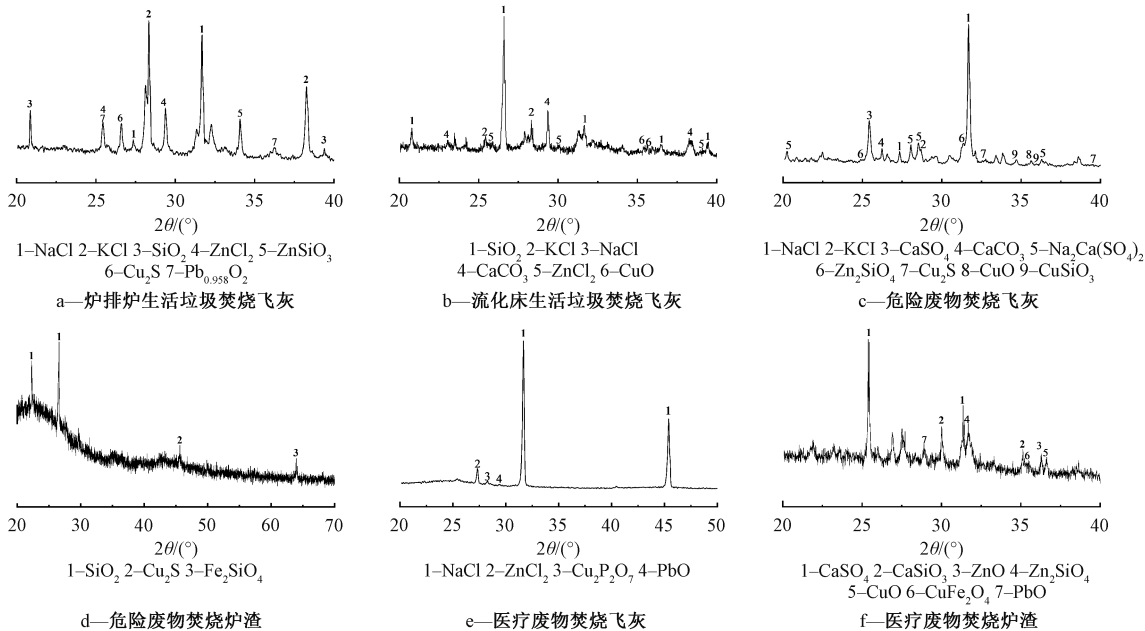


图 1 不同焚烧残余物重金属物相 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of heavy metals in different incineration residues

2) 重金属赋存形态和毒性浸出。
为进一步解析重金属污染特征,对焚烧残余物中各重金属形态进行分析,结果如图 2 所示。可知:炉排炉飞灰中 Cu、Zn 和 Cd 以 F2 态为主(分别占比 46.37%、45.66%和 58.65%),Pb、Ni 和 Cr 则以 F4 态为主(分别占比 54.13%、82.46%和 52.46%)。流化床飞灰中 Cd 则以 F1 态为主(46.43%),Zn 以 F1 和 F2 态分别占比 24.92%和 25.01%,Cu 以 F1 和 F2 态分别占比 17.40%和 24.18%。危废飞灰中 Cu、Zn、Cd 和 Ni 均以 F1 态为主,分别占比 50.32%、59.35%、60.83%和 43.68%。相似地,医废飞灰中 Cu 以 F1、F2 和 F3 态分别占比 17.49%、29.47%和 12.03%,Zn、Cd 和 Ni 均以 F1 态为主(分别占比 45.59%、95.81%和 97.05%),说明危废和医废飞灰重金属形态较不稳定并具有较大环境风险。虽然危废炉渣与医疗炉渣中 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 均以 F4 态为主,但二者中 Ni 含量较高,且其 F1、F2 和 F3 态之和占比>50%。

表 1 为不同焚烧残余物重金属浸出毒性。可知:炉排炉飞灰中 Pb,危废飞灰中 Cu、Cd、Ni,危废炉渣中 Cu、Ni,医废飞灰 Zn、Pb 和 Cd 浸出毒性超标,而流化床飞灰和医废炉渣各项重金属浸出毒性达标。焚烧残余物中重金属 F1 和 F2 占比过大可能导致浸出毒性超标。值得注意的是,炉排炉飞灰中 Pb 的 F1 态占比 0.61%,但形态质量达到 3.9249 mg/kg,使其浸出毒性超标。

2.2.2 可溶性氯

焚烧残余物的可溶性氯含量结果如表 2 所示。可知:炉排炉飞灰、流化床飞灰、危废飞灰和医废飞灰可溶性氯质量分数分别为 13.04%、3.61%、10.40%和 16.36%。而危废炉渣和医废炉渣可溶性氯质量分数仅为 0.22%和 0.95%。

2.3 焚烧残余物环境风险影响评估分析

2.3.1 环境风险影响评估

通过 RAC 和 STI 分别评估焚烧残余物中单一重

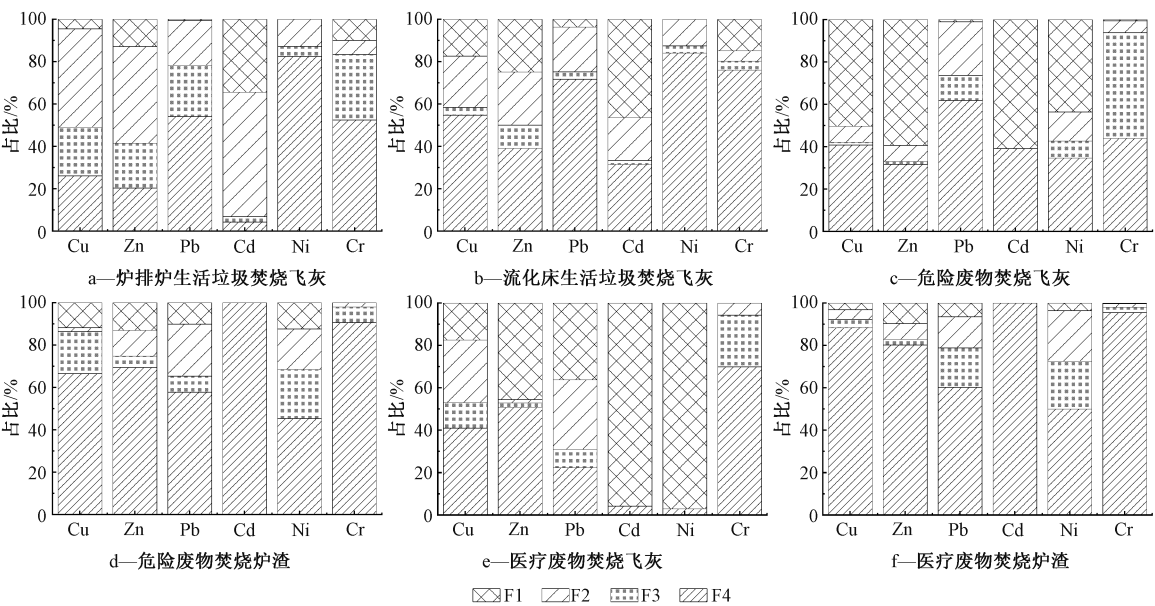


图 2 不同焚烧残余物中重金属形态分布

Figure 2 Species distribution of heavy metals in different incineration residues

表 1 焚烧残余物重金属浸出毒性

Table 1 Heavy metal leaching toxicity of incineration residues

样品	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr
炉排炉飞灰	ND	0.4118	1.4596	ND	0.0810	1.5444
流化床飞灰	ND	ND	ND	ND	0.0129	0.0538
危废飞灰	109.3031	90.8359	0.1616	0.5014	4.7325	ND
危废炉渣	45.5134	5.1227	ND	ND	0.9312	0.0440
医废飞灰	0.8862	389.6728	7.1919	0.7383	0.1400	ND
医废炉渣	1.4816	0.6347	ND	ND	0.1422	0.0408
GB 16889—2008	40	100	0.25	0.15	0.5	4.5

注:ND 表示该元素未检出。

表 2 焚烧残余物可溶性氯含量

Table 2 Soluble chlorine content in incineration residues

参数	焚烧残余物类型					
	炉排炉飞灰	流化床飞灰	危废飞灰	危废炉渣	医废飞灰	医废炉渣
氯总量	209.40	57.90	102.90	32.70	328.50	32.70
可溶性氯总量	130.39	36.08	104.02	2.15	163.59	9.49

金属和多种重金属综合毒性的环境风险影响,结果见表 3。可知:炉排炉和流化床飞灰中 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cr 的 RAC 处于中低风险等级,但 Cd 均处于高风险等级,STI 表明 Cd 的潜在毒性较大,导致重金属综合毒性处于高风险等级。危废飞灰中 Cu、Zn、Cd 和 Ni 的 RAC 处于高风险等级,STI 表明 Cu 和 Cd 毒性较大,综合毒性处于中等风险等级。危废炉渣中各类重金属的 RAC 处于中低风险等级,STI = 0.0219 < 0.1,综合毒性处于低风险等级。医废飞灰中 Zn、Pb、Cd 和 Ni 的 RAC 处于高风险等级,综合毒性处于中等风险等级,具有较大环境风险。而医废炉渣各类重金属 RAC 低,处于安全等级,STI = 0.0050 < 0.1,综合毒性

处于低风险等级。

2.3.2 人体健康风险评估

表 4 为焚烧残余物经摄入途径对现场作业工人健康风险的评估结果。可知:炉排炉飞灰和流化床飞灰中 Pb、危废飞灰中 Cu 和 Pb、危废炉渣中 Cu、医废飞灰中 Pb 以及医废炉渣中 Cu 均对人体健康处于存在不良影响等级,6 种焚烧残余物中 Cd、Cr 均处于较高致癌风险等级。因此,需要关注焚烧残余物中 Cu、Pb、Cd 和 Cr 对人体健康产生的不良影响和致癌风险。

2.3.3 氯盐环境风险评估

根据 HJ 1134—2020 规定,飞灰处理产物中可溶性氯含量应 ≤ 2%,并以 ≤ 1% 为宜。表 2 结果表明:

表 3 重金属环境风险评估结果

Table 3 Results of heavy metal environmental risk assessment

参数		Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr
炉排炉飞灰	RAC/%	4.54	12.85	0.61	34.44	0	10.03
	风险等级	低	中等	安全	高	安全	中等
	STI	0.0029	0.0026	0.0019	2.7478	0.0001	0.0003
	综合风险等级				高		
流化床飞灰	RAC/%	17.4	24.92	3.73	46.43	0	14.88
	风险等级	中等	中等	低	高	安全	中等
	STI	0.0022	0.0015	0.0036	1.9632	0.0002	0
	综合风险等级				高		
危废飞灰	RAC/%	50.32	59.35	1.03	60.83	43.68	0.6
	风险等级	非常高	非常高	低	非常高	高	安全
	STI	0.0458	0.0029	0.0027	0.1989	0.0036	0.0001
	综合风险等级				中等		
危废炉渣	RAC/%	11.79	13.09	10.16	0	12.4	0
	风险等级	中等	中等	中等	安全	中等	安全
	STI	0.0216	0.0002	0.0001	0	0.0042	0.0001
	综合风险等级				低		
医废飞灰	RAC/%	17.49	45.59	36.18	95.81	97.05	0
	风险等级	中等	高	高	非常高	非常高	安全
	STI	0.0048	0.0072	0.0048	0.3139	0.0001	0
	综合风险等级				中等		
医疗炉渣	RAC/%	3.21	9.68	6.52	0	3.59	0.28
	风险等级	低	低	低	安全	低	安全
	STI	0.0048	0.0001	0.0002	0	0.0022	0
	综合风险等级				低		

注:RAC 环境风险水平:安全($\leq 1\%$)、低($1\% \sim 10\%$)、中等($10\% \sim 30\%$)、高($3\% \sim 50\%$)、非常高($\geq 50\%$);STI:低($0 \sim 0.1$)、中等($0.1 \sim 1$)、高(≥ 0.1)。

表 4 焚烧残余物污染物非致癌与致癌风险评估

Table 4 Non-carcinogenic and carcinogenic risk assessment of incineration residue pollutants

样品	HQ				CR		风险评估
	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	Cr	
炉排炉飞灰	0.2074	0.1212	2.0910	0.0618	4.36×10^{-3}	1.18×10^{-1}	Pb;存在不良影响 Cd、Cr;较高致癌风险
流化床飞灰	0.1312	0.1146	4.4386	0.0865	3.91×10^{-3}	3.72×10^{-2}	Pb;存在不良影响 Cd、Cr;较高致癌风险
危废飞灰	0.1778	1.5315	2.9481	0.2814	4.00×10^{-4}	3.72×10^{-2}	Cu、Pb;存在不良影响 Cd、Cr;较高致癌风险
危废炉渣	0.0389	2.1477	0.1041	0.5659	5.14×10^{-4}	2.54×10^{-1}	Cu;存在不良影响 Cd、Cr;较高致癌风险
医废飞灰	0.6113	0.2160	1.8598	0.0074	4.01×10^{-4}	4.30×10^{-3}	Pb;存在不良影响 Cd、Cr;较高致癌风险
医废炉渣	0.0268	1.1897	0.1712	0.3586	5.14×10^{-4}	1.03×10^{-1}	Cu;存在不良影响 Cd、Cr;较高致癌风险

注:HQ ≤ 1 为无不良影响,HQ >1 为存在不良影响;CR $\leq 1 \times 10^{-6}$ 为无明显风险, $1 \times 10^{-6} < CR \leq 1 \times 10^{-4}$ 为较低致癌风险,CR $> 10^{-4}$ 为较高致癌风险。

炉排炉飞灰、流化床飞灰、危废飞灰和医废飞灰中可溶性氯含量均超过标准限值,存在环境影响风险。因此,应关注焚烧残余物无害化处置中氯的去除效率,以避免处理产物后续难以资源化利用。

3 讨论

据本研究数据分析,炉排炉飞灰呈现高钙高氯特性(Ca、Cl 元素以氧化物或单质的重量百分比分别为 39.82%和 20.94%),且主要包括 CaCO₃、Ca(OH)₂ 等含钙物质和 NaCl、KCl 等可溶性氯盐,流化床飞灰则含富含 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 和少量 NaCl,与前人研究符合^[2,12,25]。危废飞灰呈现高钠高硫特性,Cu 含量

高,Cl、Na₂O、K₂O 等物质普遍存在^[26]。相似地,医废飞灰呈现高钠高氯特性,Zn 和 Pb 浸出毒性超标。而危废炉渣和医废炉渣中 Cu、Ni 和 Cr 等含量较高,主要矿相为 SiO₂。此外,本研究表明重金属主要以氯化物、氧化物、硫化物及硅酸盐等形式存在,焚烧飞灰中 Zn、Pb 和 Cd 存在形式以具有较高浸出风险的 F1 态和 F2 态为主,且飞灰中 Cd 的毒性较大,并处于中高风险等级。本研究系统解析了生活垃圾、危险废物及医疗废物 3 大类型焚烧残余物的污染特征,评估了其单一和综合重金属毒性风险及对人体健康的影响,较早地研究了危废和医废炉渣的污染特性,可为后期无

害化与资源化提供理论支撑。

焚烧残余物复杂的理化性质与污染特征往往导致处理产物难以长期稳定无害化,增加后续资源化利用的投入和运行成本。实际上,焚烧残余物之间的配伍协同热处置能高效去除重金属、氯盐及二噁英等污染物。已有研究表明医废飞灰可作为添加剂,分别通过造孔和降熔降黏促进炉排炉飞灰和医废炉渣中重金属氯化挥发,且 Cu、Zn、Pb 和 Cd 以金属氯化物形态富集在二次灰中,同时,二噁英类物质降解率达到 98% 以上^[27]。此外, Xi 等^[28]在焚烧炉渣中添加 3% Na_2CO_3 后在热处理过程中促进了玻璃网络的破坏,解聚了包裹重金属的稳定物相,进而实现了重金属和氯的高效去除。综上,多种固危废协同高温热处理能有效解决焚烧残余物理化特性变动导致的处置效率低下,并为焚烧残余物污染控制及高值资源化提供新思路。

4 结 论

1) 炉排炉和流化床飞灰污染特征存在较大差异。其中,炉排炉飞灰呈现高钙高氯特征,Zn 和 Pb 含量较高并以 ZnCl_2 、 Zn_2SiO_4 和 PbO 形式存在,Cu、Zn 和 Cd 以 F2 态为主,Pb 浸出毒性超标。而流化床飞灰中 Cl、CaO、 SiO_2 和 Al_2O_3 分别占比 5.79%、32.49%、23.90% 和 11.30%,其重金属浸出浓度达标。

2) 危废飞灰具有高钠高硫特性,Cu 含量高达 5366.4 mg/kg 并以 Cu_2S 和 CuO 等形态存在,Cu、Zn 和 Cd 以 F1 态为主,Cu、Cd、Ni 浸出毒性超标。医废飞灰中 Na 含量为 50.63%,不同的是 Cl 和 Zn 含量分别高达 32.85% 和 16065.8 mg/kg,NaCl 和 ZnCl_2 为主要物相,Zn、Pb 和 Cd 以 F1 态为主,且浸出毒性超标。

3) 危废与医废炉渣性质相似,均以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为主,且氯含量均为 3.27%,二者中 Cu、Ni 含量分别高达 7525.5、991.4 mg/kg 和 4168.8、628.2 mg/kg。

4) RAC 表明焚烧残余物中部分重金属处于高或非常高风险等级。STI 表明 Cd 潜在毒性较大,使其处于中高风险等级。此外,健康风险评估表明 Cu 或 Pb 对人体健康均处于存在不良影响等级,而 Cd 和 Cr 均对人体具有较高致癌风险。

参考文献

[1] 李润东,聂永丰,李爱民,等. 垃圾焚烧飞灰理化特性研究[J]. 燃料化学学报,2004(2): 175-179.

[2] 张宇晨,陈小朵,桂思,等. 福州地区垃圾焚烧飞灰中矿物组分和重金属污染特征[J]. 环境工程,2022,40(8): 102-109.

[3] 马斌斌,杨璇,孙志翔,等. 城市垃圾焚烧飞灰中氯盐及重金属分离提取技术研究进展[J]. 环境化学,2024,43(3): 790-805.

[4] 中华人民共和国. 中国统计年鉴:2021[M]. 北京:中国统计出版社,2021.

[5] 白晶晶,张增强,闫大海,等. 水洗对焚烧飞灰中氯及重金属元素的脱除研究[J]. 环境工程,2012,30(2): 104-108.

[6] 卢盛鑫,刘美佳,崔长颢,等. 生活垃圾焚烧飞灰水洗预处理过程的重金属去除特性[C]//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会 2022 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会论文集(一). 2022:6.

[7] XUE Y, LIU X M. Detoxification, solidification and recycling of municipal solid waste incineration fly ash: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420.

[8] 刘敬勇,孙水裕. 焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯化转化特征[J]. 环境科学,2012,33(9): 3279-3287.

[9] LI J, ZHANG S Q, WANG Q, et al. Feasibility of using fly ash-slag-based binder for mine backfilling and its associated leaching risks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123191.

[10] ZHAN X Y, WANG L A, WANG L, et al. Co-sintering MSWI fly ash with electrolytic manganese residue and coal fly ash for lightweight ceramite[J]. Chemosphere, 2021, 263: 127914.

[11] BOGUSH A A, STEGEMANN J A, ZHOU Q, et al. Co-processing of raw and washed air pollution control residues from energy-from-waste facilities in the cement kiln [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 254: 119924.

[12] 陈清,汪屈峰,李艳,等. 华南某垃圾焚烧厂焚烧飞灰理化特性及重金属形态研究[J]. 环境卫生工程,2019,27(4): 13-18.

[13] 沈东升,鲍祺祺,邱钧健,等. 氧化钙对危险废物焚烧飞灰热处理过程中铅释放的抑制[J]. 环境科学学报,2022,42(9): 238-244.

[14] 孙英杰,王琰,谷凯,等. 稳定化飞灰填埋处置环境中二噁英溶出影响因素研究综述[J]. 环境工程,2022,40(8): 225-230,238.

[15] 王雨婷. 炉排炉垃圾焚烧飞灰的水洗脱氯及二噁英降解试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2019.

[16] 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,(3): 21-25.

[17] 郭梦茹,张冰如,席佳锐,等. 垃圾分类前后焚烧飞灰的理化性质及重金属污染特性[J]. 环境工程技术学报,2022,12(3): 843-850.

[18] LI R D, SHU T C, LI Y L, et al. Migration characteristics and toxicity evaluation of heavy metals during the preparation of lightweight aggregate from sewage sludge [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(9): 9123-9136.

[19] 刘娅君,李彩霞,梅楠,等. 三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 环境科学,2023,44(6): 3520-3530.

[20] 倪海凤,旦增,周文武,等. 拉萨市垃圾焚烧飞灰重金属特性

分析及风险评价[J]. 环境工程,2022, 40(3): 89-93,131.

[21] 吕紫娟. 典型城市生活垃圾焚烧飞灰特性分析和重金属稳定化效果研究[D]. 青岛:青岛理工大学,2021.

[22] 保欣晨,马骄阳,徐武美,等. 西南某矿区土壤重金属的人体生物有效性及健康风险评估[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 458-468.

[23] 黄煜韬,施维林,纪娟,等. 基于 BP 神经网络对某电镀厂土壤重金属预测及人体健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(2): 278-289.

[24] 侯霞丽,李晓东,陈彤,等. 垃圾焚烧飞灰中主要元素的深度分布及形态[J]. 浙江大学学报(工学版), 2015, 49(5): 930-937.

[25] 孙进,谭欣,张曙光,等. 我国 14 座生活垃圾焚烧厂飞灰的物化特性分析[J]. 环境工程, 2021, 39(10):124-128.

[26] 李兴杰. 国内部分地区危废焚烧灰渣特征调研分析[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(4): 59-66.

[27] SHEN W Q, ZHU N W, XI Y H, et al. Effects of medical waste incineration fly ash on the promotion of heavy metal chlorination volatilization from incineration residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 128037.

[28] XI Y H, ZHU N W, HUANG J L, et al. Na₂O induced stable heavy metal silicates phase transformation and glass network depolymerization[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 380: 135009.