

DOI: 10.11779/CJGE20220004

入场飞灰重金属协同处置及环境风险评价研究

冯世进^{1,2}, 李浩东¹, 曹剑锋³, 刘宗辉⁴, 张晓磊^{*1,2}

(1. 同济大学地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 同济大学岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092;
3. 广西新发展交通集团有限公司, 广西 南宁 530029; 4. 广西大学土木建筑工程学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 针对中国南方某地区富含 Pb 和 Cd 的垃圾焚烧飞灰, 采用水泥与螯合剂进行固化/稳定化处置, 分析水泥掺量和养护龄期对 Cu、Zn、Pb、Cd 离子浸出浓度的影响, 结合微观形貌、化学组分及重金属形态分布进行重金属固化机理探究, 比较水泥固化与水泥-螯合剂协同处置的效果并提出优化方案, 最后基于 3 种环境风险评估方法对处置前后的飞灰进行环境风险评价。试验结果表明: 10% 水泥掺入时大部分重金属处置效率可超过 80%, 且随着水泥掺量和养护龄期的增加, 由于水铝钙石的固化作用, 浸出浓度逐渐减小; 采用水泥/螯合剂协同处置相比单一水泥固化能够减小 10% 的水泥用量, 从而增加单位体积的飞灰处置量。经过水泥固化后, 飞灰重金属的环境风险均有降低, 水泥掺量分别为 10%, 20%, 30% 和 40% 时, 飞灰重金属综合毒性指数风险值 (STI) 相比原灰减小 10.2%, 21.4%, 41.8% 和 53.2%。结合本文数据和文献调研, 框定了 STI 大于 0.06 时为高风险区的阈值, 可较为广泛地应用于飞灰重金属处置的效果评价。

关键词: 飞灰; 水泥固化; 浸出毒性; 危废填埋场; 风险评估

中图分类号: TU441 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2023)04-0699-10

作者简介: 冯世进(1978—), 男, 博士, 教授, 主要从事环境岩土及污染土治理等方面的教学和科研工作。E-mail: fsjg@tongji.edu.cn。

Evaluation of collaborative disposal of heavy metals in MSWI fly ash along with its environmental risk assessment

FENG Shijin^{1,2}, LI Haodong¹, CAO Jianfeng³, LIU zonghui⁴, ZHANG Xiaolei^{1,2}

(1. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Guangxi New Development Transportation Group Company Limited, Nanning 530029, China; 4. College of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Aiming at the municipal solid waste incineration fly ash rich in Pb and Cd in a certain area of South China, cement and chelating agent are used for solidification/stabilization. The effects of cement content and curing time on the toxicity of Cu, Zn, Pb and Cd are analyzed. Based on the micro morphology, chemical components and chemical speciation of heavy metals (HMs), the mechanism of cement solidification is explored. The effects of co-disposal with cement-chelating agent and cement alone are compared, and an optimization scheme is proposed. In addition, the environmental risk of fly ash before and after disposal is evaluated by three environmental risk assessment methods. The test results show when the cement of 10% is added, the disposal efficiency of most HMs exceeds 80%. With the increase of the cement content and curing time, the leaching toxicity is gradually reduced due to the formation of hydrocalumite. The co-disposal with cement-chelating agent reduces cement consumption by 10% compared with that with cement alone, thus increasing the disposal volume of fly ash per unit volume. After the cement solidification, the environmental risk of HMs is reduced. When the cement content is 10%, 20%, 30% and 40%, the synthesis toxicity index (STI) of HMs in fly ash decreases by 10.2%, 21.4%, 41.8% and 53.2%, respectively. Based on the proposed experimental data and the literature researches, the threshold value of STI greater than 0.06 is defined as the high-risk zone, which can be widely used in the effect evaluation of disposal methods for HMs in fly ash.

Key words: fly ash; cement soil dication; leaching toxicity; hazardous waste landfill; risk assessment

0 引言

随着中国城市化的快速推进, 2019 年中国生活垃圾清运量已达 24206.2 万吨^[1], 而焚烧无害化处理量

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808105); 国家自然科学基金青年基金项目(42007250); 交通部重点科技项目(2020-MS4-110)

收稿日期: 2022-01-01

*通信作者(E-mail: Xiaolei_Zhang@tongji.edu.cn)

占 50%以上，成为最主要的处置方式。但垃圾焚烧会产生焚烧总量 3%~5%^[2]的飞灰，且焚烧过程中飞灰会富集 Pb、Cd 等有害重金属，导致飞灰具有生物毒性^[3]。

Lu 等^[4]研究表明，中国垃圾焚烧场多集中在东南部经济发达省份，而在中西部省份，垃圾焚烧场仅设置在省会等主要城市，因此针对贺州等中西部落后地区飞灰的研究还鲜见报道。孙进等^[5]及王雷等^[6]对北京、上海、深圳、大连、天津、济南、南京、苏州、合肥和广州等地飞灰进行研究，发现不同焚烧厂的炉型和工艺参数不尽相同，不同城市飞灰的化学组分和重金属含量也有较大区别，具有显著的地区差异性。此外贺州地区农村人口多，地域范围广，而已有国内外研究表明农村地区和城市地区的生活垃圾特性有较大差异^[7-8]，从而影响焚烧飞灰的相关特性，因此有必要横向对比发达城市地区飞灰，基于贺州地区飞灰处置难点进行针对性研究。

飞灰目前最常用的处置手段为固化/稳定化后填埋。Bie 等^[9]分析了水泥用量、养护时间及浸出条件等对飞灰毒性的影晌，并基于固化物强度提出资源化利用途径；Fan 等^[10]利用地聚合物和水泥固化飞灰，对比二者在毒性及强度上的区别，并对固化机理进行了研究；Ma 等^[11]考虑 4 种有机螯合剂及水泥，探究飞灰处置的最优药剂及配比。但目前研究主要针对飞灰和生活垃圾混合填埋的场景，场内渗滤液、压力、温度等多场耦合条件不断变化^[12]，易影响飞灰的处置效果，一般基于《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法：HJ/T 300—2007》（后简称醋酸法）研究。而随着专门的危废填埋场快速建设推广，飞灰将会更多填埋于此，此时需采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸消酸法：HJ/T 299—2007》（后简称硫酸硝酸法）进行试验研究，目前成果较少，醋酸法的相关研

究成果也难以直接套用在危废填埋场的处置场景中。

同时，中国已出台一系列针对污染场地的风险管控规范，但飞灰处置的风险评估和管控仍未形成系统性和通用性的评价方法。常见的评价方法有风险评价指数法（risk assessment code）^[13-14]，此外还有单因子污染指数法（individual contamination factors）^[15]、潜在生态风险指数法（potential ecological risk index）^[16-17]、地累积指数法（index of geo-accumulation）^[18]、重金属综合毒性指数模型（synthesis toxicity index）^[19]等，但大部分适用于污染土、河流沉积物及污泥等，针对飞灰的环境风险评价还缺少系统性的研究和方法间的对比分析，也尚未形成统一的风险分类分级标准。

本文在前人研究基础上，针对贺州飞灰考虑生活垃圾填埋场及危废填埋场两类处置情景，研究了固化稳定化规律及机理，提出定量的处置要求，并基于多种风险评估方法对处置前后飞灰环境风险进行讨论。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本研究所用飞灰取自贺州某垃圾焚烧厂，采用复式炉排炉焚烧系统和带 SNCR 系统的烟气净化系统。将飞灰原样取回后进行均匀化处理，过筛（2 mm）后密封遮光保存。所用水泥为普通硅酸盐水泥。有机螯合剂主要有效成分为二硫代氨基甲酸盐（下文简称 DTC）。无机螯合剂选用磷酸钠及硫化钠，均为优级纯。

表 1 为飞灰部分物理化学特性，物理特性试验方法参考《土工试验方法标准》中的相关方法，氯离子含量由硝酸银滴定法测得，重金属含量通过 XRF 法测得。表 2 为包括贺州在内的不同城市飞灰毒性试验结果及填埋场入场限值。其中部分数据基于美国环保署毒性浸出程序 TCLP 法，和醋酸法的区别为浸取剂 pH 值由 2.64 升至 2.88，其他程序一致，因此具有可比性。

表 1 飞灰物理化学特性试验结果

Table 1 Test results of physical and chemical properties of fly ash

含水率 /%	相对密度	堆积密度 / (g·cm ⁻³)	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	颗粒分布			氯离子含量 /%	化学特性			
				<0.005 mm	0.005~0.075 mm	0.075~2 mm		Cu	Zn	Pb	Cd
6.57	2.10	2.35	4.862	3.56%	2.50%	93.94%	31.53	730	7400	2200	340

表 2 不同城市飞灰毒性试验结果

Table 2 Tests results of toxicity of fly ash in different cities

重金属	硫酸硝酸法浸出浓度/(mg·L ⁻¹)						醋酸法或 TCLP 法浸出浓度/(mg·L ⁻¹)					
	贺州	上海 ^[20]	杭州 ^[21]	宁波 ^[21]	湖州 ^[21]	规范限值*	贺州 ^a	上海 ^{[20]b}	重庆 ^{[22]a}	厦门 ^{[23]a}	广州 ^{[24]a}	规范限值**
Cu	0.15	0.58	0.13	0.24	2.29	120	12.35	0.31	10.26	5.92	9.21	40
Zn	1.52	4.29	0.36	40.76	7.44	120	99.68	2.14	33.55	58.18	1.06	100
Pb	23.79	8.55	未检出	未检出	0.34	1.2	7.25	6.31	4.18	5.01	3.98	0.25
Cd	0.01	0.17	0.01	0.20	0.01	0.6	11.09	0.08	4.25	3.27	5.33	0.15

注：*参考《危险废物填埋控制标准：GB18598—2019》，**参考《生活垃圾卫生填埋污染控制标准：GB16889—2008》；^a为醋酸法测得结果，^b为 TCLP 法测得结果。

横向对比不同城市飞灰毒性, 发现毒性差异很大, 而贺州飞灰毒性偏高, 其中硫酸硝酸法测得的 Pb 离子和醋酸法测得的 Cd 离子毒性最高, 和其他城市存在数量级上的差异, 这也说明对贺州等西南部地区飞灰研究的必要性。受生活习惯影响, 贺州地区电动助力车保有量较高^[1], 可能导致生活垃圾中动力蓄电池占比多, 进而提高其焚烧飞灰中 Pb 及 Cd 离子毒性。

对照两类填埋场标准, 发现均为 Pb 和 Cd 离子超标, Pb 离子浸出浓度分别超过两类限值 19.8 和 29 倍, 而 Cd 离子超过生活垃圾填埋场限值 73.9 倍, 因此如何减小 Pb、Cd 离子的浸出浓度成为最核心的问题。

1.2 试验方法

飞灰固化物均为标准养护(温度 20±2°C、湿度 95%±3%)。

重金属毒性浸出程序根据硫酸硝酸法和醋酸法的相关规范进行。为保证试验结果的可比性, 固化样品均破碎烘干研磨至飞灰同等粒径, 并过筛(2 mm 孔径)处理。改进的 BCR 连续提取试验将重金属分为弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种形态, 试验操作可参考 Wang 等^[25], 每个样品 0.5 g。用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP) 测试浸出液中重金属浓度, 取 3 次测试平均值作为测试结果。

SEM 试验采用扫描电子显微镜进行微观形貌观测, XRD 试验采用 X 射线衍射仪进行矿物组分分析。

1.3 试验仪器

主要的试验仪器包括: 翻转混匀仪(Mixer-LM1, 80 rpm/24 h)、ICP (ICAP7000, 美国赛默飞世尔科技有限公司)、扫描电子显微镜(S-3400N, 日本日立公司)、X 射线衍射仪(X'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司)。

2 水泥固化飞灰重金属浸出规律研究

2.1 水泥掺量及养护龄期对毒性浸出浓度的影响

在飞灰中掺入总质量 10%, 20%, 30% 及 40% 的水泥, 进行 7, 14, 28 d 的标准养护, 水灰比为 0.5, 分别采用两种规范方法进行重金属浸出试验。

同时, 通过处置效率 η 可反应相比原灰的重金属毒性处置效果, 参考 Li 等^[26]提出的计算方法, 将浸出浓度根据试样中原灰的质量分数进行换算, 使不同工况间具有可比性。如下式所示:

$$\eta = \left(1 - \frac{c_i}{c_y} \times \frac{m_i}{m_y} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_i 为处置后飞灰的浸出浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_y 为原状飞灰的浸出浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); m_i 为固化体的总质量 (g); m_y 为固化物中掺入原状飞灰的质量 (g)。

结果如图 1、表 3 及图 2、表 4 所示, 图中标注

的入场要求参照表 2 中的规范限值。当采用硫酸硝酸法进行浸出时, 无论何种水泥掺量, Cd 离子均未检出。

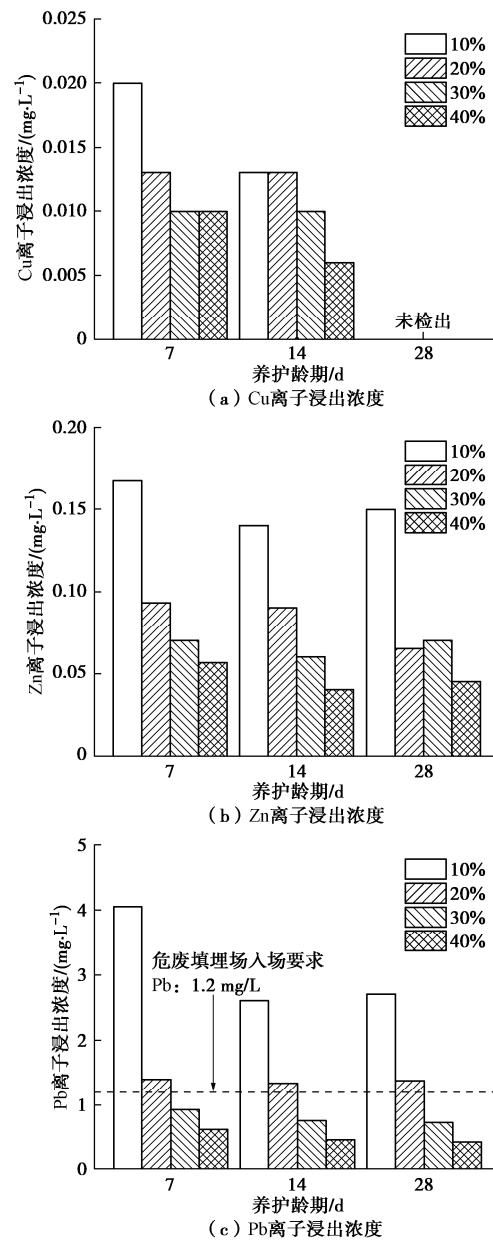


图 1 硫酸硝酸法浸出浓度

Fig. 1 Test results of toxicity by sulphuric acid & nitric acid method

表 3 硫酸硝酸法处置效率

Table 3 Disposal efficiencies of sulphuric acid & nitric acid method

重金属	养护龄期/d	水泥掺量			
		10%	20%	30%	40%
Cu	7	85.2%	89.2%	90.5%	88.9%
	14	90.4%	89.2%	90.5%	93.3%
	28	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
Zn	7	87.8%	92.4%	93.4%	93.8%
	14	89.8%	92.6%	94.4%	95.6%
	28	89.0%	94.7%	93.4%	95.1%
Pb	7	81.1%	92.7%	94.4%	95.7%
	14	87.9%	93.0%	95.5%	96.8%
	28	87.4%	92.7%	95.7%	97.1%

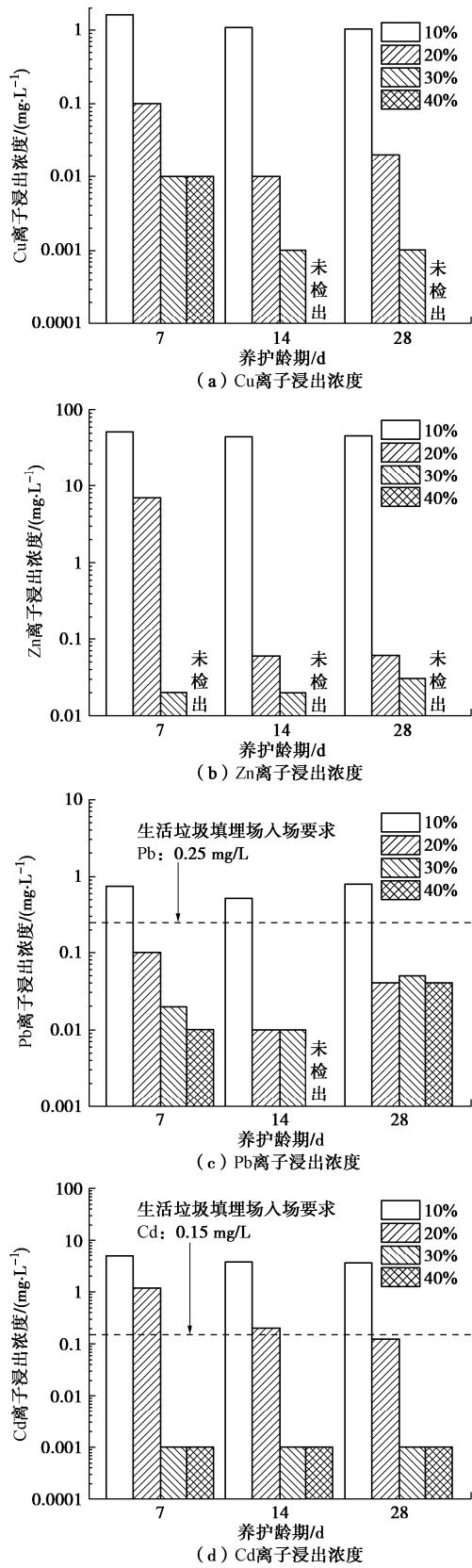


图 2 醋酸法浸出浓度

Fig. 2 Test results of toxicity by acetic acid buffer solution method

结果表明,仅10%水泥进行固化时,对于两种浸出方法的重金属浸出浓度均有大幅减低,大部分重金属 η 可达80%以上。当掺量达到20%时,绝大部分工况下的 η 可超过90%。随着水泥掺量提高和养护时间

延长,各重金属离子的浸出浓度均逐渐降低,且水泥掺量的影响更为显著。养护时间仅在养护前中期(7~14 d)起明显作用,而当养护超过14 d时,延长养护时间并不能明显减小浸出浓度,表明水泥固化作用在养护初期发展更快。水泥对于醋酸法的影响更为显著,重金属浸出浓度有数量级的减小,故采用对数坐标。

表 4 醋酸法处置效率

Table 4 Disposal efficiencies of acetic acid buffer solution method

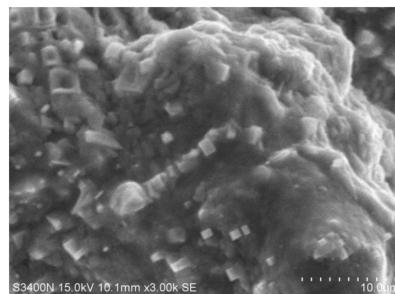
重金属	养护龄期/d	水泥掺量			
		10%	20%	30%	40%
Cu	7	85.6%	99.0%	99.9%	99.9%
	14	90.1%	99.9%	100.0%	100.0%
	28	90.6%	99.8%	100.0%	100.0%
Zn	7	42.4%	91.3%	100.0%	100.0%
	14	51.0%	99.9%	100.0%	100.0%
	28	49.2%	99.9%	100.0%	100.0%
Pb	7	88.7%	98.3%	99.6%	99.8%
	14	92.0%	99.8%	99.8%	100.0%
	28	88.0%	99.3%	99.0%	99.1%
Cd	7	50.6%	86.8%	100.0%	100.0%
	14	62.0%	97.7%	100.0%	100.0%
	28	63.8%	98.6%	100.0%	100.0%

对照入场要求,当30%水泥掺入,且养护时间不小于7 d时,两类填埋场均可入场填埋;此外掺入20%水泥并养护28 d后也可在生活垃圾填埋场进行填埋。

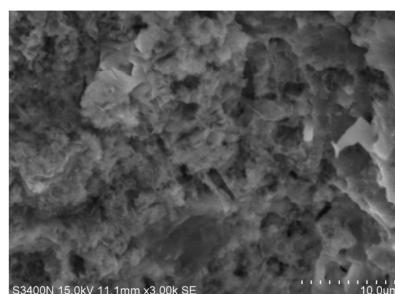
2.2 水泥固化飞灰微观形态及物相组成分析

针对水泥掺量10%, 40%及养护7, 28 d的固化物进行SEM及XRD试验,结果如图3, 4所示。

图3表明,水泥较少且养护时间较短时,固化物内出现很多方形盐类结晶(图3(a)),而延长养护时间后结晶消失,并出现针状钙矾石结构(图3(b));当水泥掺量较高且养护时间较短时,出现较多较密、呈空间网状的针状/片状钙矾石结构(图3(c)),而当养护28 d时,内部结构趋于密实(图3(d)),反映水泥的物理包裹作用。



(a) 10%水泥掺量养护7 d



(b) 10%水泥掺量养护28 d

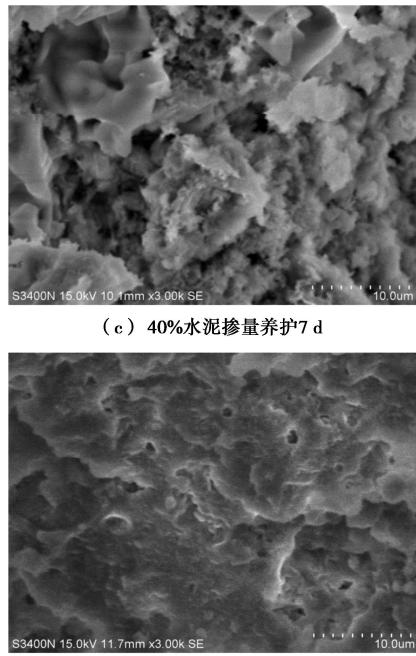


图3 水泥固化飞灰微观形貌

Fig. 3 Surface micro-topographies of cement-solidified fly ash

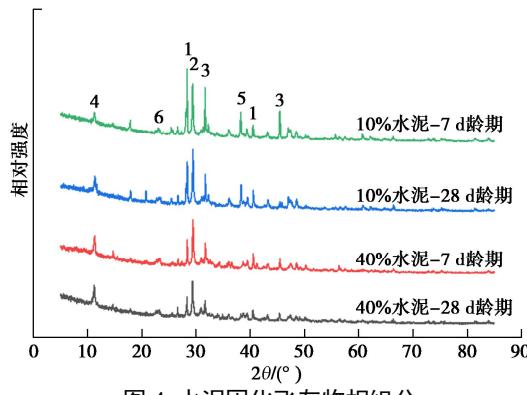


图4 水泥固化飞灰物相组分

Fig. 4 Crystal structure of cement-solidified fly ash

图4表明, 随着水泥掺量的提高和养护时间的延长, 最显著的变化为水铝钙石含量增大, 氯盐含量减小。水铝钙石又称“弗里德尔盐”, 是一种层状复合金属氢氧化物, 具有较大的比表面积及良好的阴离子交换性能, 可对重金属进行固化, 机制包括活性官能团配位反应、表面吸附、层间阴离子交换等^[27-28]。

2.3 水泥固化飞灰重金属形态分析

针对养护7 d的水泥固化飞灰及原状飞灰进行改进的BCR连续提取试验, 试验结果如图5所示。

图中F₁、F₂、F₃、F₄分别代表弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态, 前三态的重金属分别可在弱酸性、还原性以及氧化性环境中释放, 而残渣态则最为稳定, 自然条件下几乎无法释放到环境中。水泥固化及其掺量增加后, Cu和Zn离子变化较小, F₃和F₄略有增加; Pb离子的F₂和F₃减小, F₄显著增加; Cd离子的F₁显著减小。说明水泥的加入导致重金属形态逐渐由活性较高、浸出风险较大转变为较为稳定、

浸出风险较低。重金属形态的变化主要原因在于水泥的包裹、吸附等物理作用和配位、沉淀等化学作用使得部分重金属由游离的离子状态逐渐转变为稳定的配位络合结构体, 从而提高了对酸性浸提剂的抵抗能力。

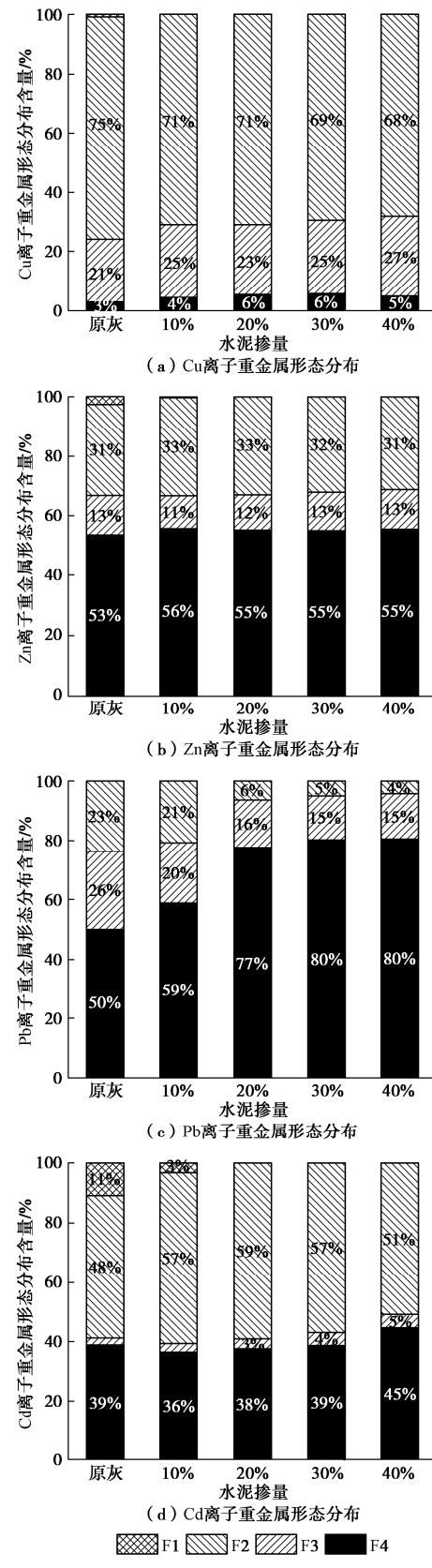


图5 水泥固化飞灰重金属形态

Fig. 5 Chemical speciations of HMs of cement-solidified fly ash

3 水泥-螯合剂协同处置飞灰研究

3.1 融合稳定化飞灰重金属毒性浸出浓度分析

进一步考虑化学螯合药剂对飞灰进行稳定化处置。选用 Na_2S 及 Na_3PO_4 为无机螯合剂，掺量为 4%，6%，8% 及 10%；以及有效成分为 DTC 的有机螯合剂，掺量根据填埋场提供的配比确定为 2.5%。结果如图 6，7 及表 5，6 所示。

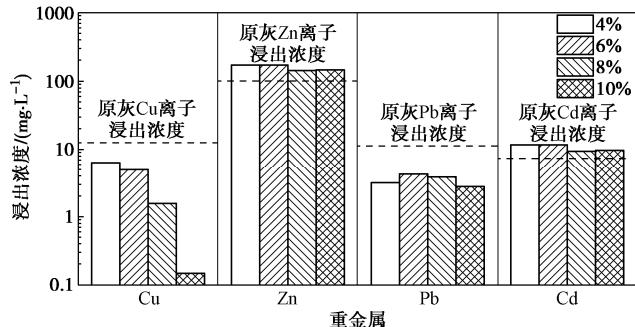


图 6 硫化钠稳定化飞灰浸出毒性

Fig. 6 Test results of toxicity of fly ash stabilized by Na_2S

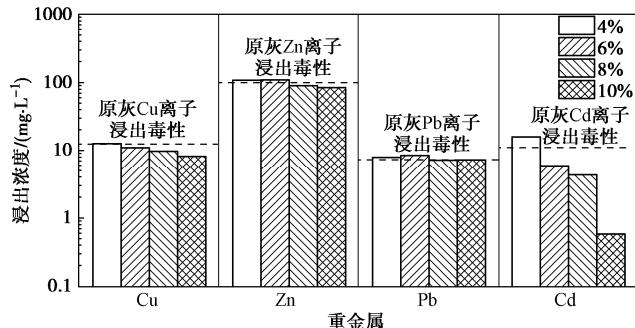


图 7 磷酸钠稳定化飞灰浸出毒性

Fig. 7 Test results of toxicity of fly ash stabilized by Na_3PO_4

表 5 无机螯合剂处置效率

Table 5 Disposal efficiencies of inorganic chelating agent

重金属	螯合剂	无机螯合剂掺量			
		4%	6%	8%	10%
Cu	Na_2S	47.4%	57.4%	86.4%	98.7%
	Na_3PO_4	-7.4%	5.6%	13.5%	25.7%
Zn	Na_2S	-79.8%	-83.4%	-57.3%	-62.3%
	Na_3PO_4	-10.2%	-16.1%	3.6%	7.9%
Pb	Na_2S	54.6%	53.6%	52.6%	51.6%
	Na_3PO_4	-13.9%	-23.1%	-7.2%	-12.6%
Cd	Na_2S	-9.2%	-11.9%	7.8%	3.4%
	Na_3PO_4	-51.0%	44.0%	57.9%	94.3%

Na_2S 仅对 Cu、Pb 离子， Na_3PO_4 仅对 Cd 离子有效。其中 Na_2S 对 Pb 离子的处置效率相对有限，且水泥掺量影响较小，而对其他离子基本无效，处置效率 η 甚至可能为负，体现出无机螯合剂的选择性。这主要是因为螯合剂阴离子和重金属离子可形成硫化铜、磷酸镉等盐类沉淀，同时也能通过形成的磷酸钙等中间产物吸附重金属^[29]，但是处置效果易受重金属总量、沉淀溶解积、环境酸碱性以及相关产物稳定性的影响。

影响。

表 6 有机螯合剂稳定化飞灰浸出浓度及处置效率

Table 6 Test results of toxicity and disposal efficiencies of fly ash stabilized by organic chelating agent

浸出规范方法	工况	重金属浸出毒性/(mg·L⁻¹)			
		Cu	Zn	Pb	Cd
硫酸硝酸法	原状飞灰	0.15	1.52	23.79	0.01
	有机螯合飞灰	0.05	1.11	8.48	0
	处置效率 η	66.7%	27.0%	64.2%	100%
醋酸法	原状飞灰	12.35	99.68	7.25	11.09
	有机螯合飞灰	0.04	76.31	1.70	0.99
	处置效率 η	99.7%	21.5%	76.0%	90.8%

有机螯合剂的掺入可使各离子浸出浓度均有显著降低，其中 Cu、Pb、Cd 离子的处置效率 η 达 60% 以上，效果优异，而 Zn 离子也有超过 20% 的处置效率，由于 Pb、Cd 离子为主要超标重金属，故相比无机螯合剂，有机螯合剂更适用。其处置机理为 DTC 自身具有有效官能团二硫代羧基，根据配位场理论能与重金属离子通过配位键和离子键结合形成环状络合物^[30]。

但对比填埋入场要求，Pb、Cd 离子的浸出浓度仍超标，因此需进一步考虑水泥-有机螯合剂协同处置飞灰。

3.2 水泥-螯合剂协同处置飞灰毒性浸出浓度分析

有机螯合剂掺量为总质量的 2.5%，水泥掺量为总质量的 10%，20%，30% 及 40%，养护 7 d，有机螯合飞灰超标离子试验结果如图 8，9 及表 7 所示。

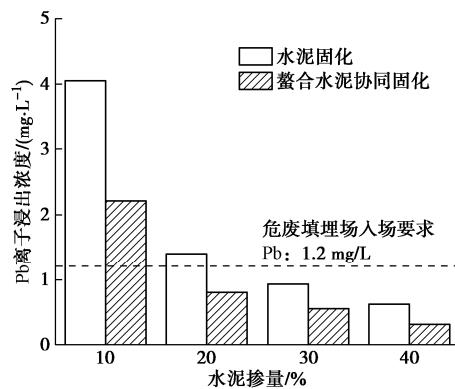


图 8 硫酸硝酸法浸出毒性

Fig. 8 Test results of toxicity by sulphuric acid & nitric acid method

水泥-有机螯合剂协同处置时，相比单独水泥固化的浸出浓度均有所降低，且效果较为显著， η 也有所提高，表明有机螯合剂可同水泥协同起到固定重金属作用。协同作用主要是由于水泥掺入后，体系的酸中和能力提高，可提供更稳定的碱性环境，有利于稳定的重金属螯合物形成^[31]；同时水泥的物理包裹作用反过来作用于重金属螯合物，进行物理-化学双重固定。

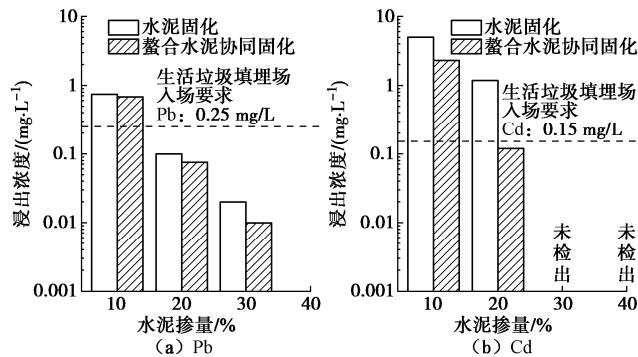


图 9 醋酸法浸出毒性

Fig. 9 Test results of toxicity by acetic acid buffer solution method

表 7 硫酸硝酸法及醋酸法处置效率

Table 7 Disposal efficiencies of sulphuric acid & nitric acid method and acetic acid buffer solution method

浸出规范方法	重金属	工况	水泥掺量			
			10%	20%	30%	40%
硫酸硝酸法	Pb	水泥固化	81.1%	92.7%	94.4%	95.7%
		协同处置	89.4%	95.7%	96.6%	97.7%
醋酸法	Pb	水泥固化	88.7%	98.3%	99.6%	99.8%
		协同处置	89.3%	98.7%	99.8%	100.0%
	Cd	水泥固化	50.6%	86.8%	100.0%	100.0%
		协同处置	76.2%	98.6%	100.0%	100.0%

对照填埋场入场要求, 在两种浸出试验方法下均能减小水泥掺量 10%, 即 20% 水泥协同 2.5% 有机螯合剂可满足两类填埋场入场要求, 可减小增容, 增加了填埋场中单位体积下的飞灰处置量, 具有良好的社会效益。

4 处置前后飞灰环境风险评估研究

4.1 相关风险评估方法

风险评估对象一般可分为液相和固相, 而飞灰主要以固相形式填埋处置, 故本文采用 3 种固相风险评估方法进行研究: 风险评价指数法 (RAC)、单因子污染指数法 (C_f) 及重金属综合毒性指数模型法 (STI)。

风险评价指数法 (RAC) 和单因子污染指数法 (C_f) 基于固相基质的重金属形态分布, 可评估某种重金属单独毒性风险, 如下式所示:

$$RAC = \frac{F_1}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4} \times 100\% , \quad (2)$$

$$C_f = \frac{F_1 + F_2 + F_3}{F_4} . \quad (3)$$

式中: F_1 , F_2 , F_3 , F_4 分别为弱酸可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态的组分含量 (mg/kg)。

重金属综合毒性指数模型法 (STI) 可得到所有目标重金属的综合性环境风险指标, 如下式所示:

$$STI = \sum_{r=1}^n \left[T_r \left(\sum_{i=1}^m E_i Q_r^i \times 10^{-6} \right) \right] . \quad (4)$$

式中: n 为重金属种类数量, 本文 $n=4$; T_r 为第 r 种金属组分的毒性系数; m 为单个金属组分的分数, $m=4$ (根据 BCR 试验方法); E_i 为金属形态的生物有效性系数; Q_r^i 为每千克飞灰中第 r 种重金属第 i 种形态的质量 (mg/kg)。 T_r , E_i 取值如表 8, 9 所示。

表 8 各重金属的毒性系数

Table 8 Toxicity coefficients of HMs

重金属离子	Cu	Zn	Pb	Cd
T_r	5	1	5	30

表 9 各重金属形态的生物有效性系数

Table 9 Bioavailability coefficients of HMs with different chemical speciations

重金属形态	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
E_i	7	5	2	0

从计算方法可看出, 前两者为独立性风险评价方法, 仅针对单独重金属做评估, 且仅关注单个重金属形态的占比; 后者为综合性评价方法, 综合考虑评估对象的多个重金属及其全部重金属形态。

4.2 飞灰固化对重金属环境风险的影响

采用上述 3 种风险评价方法进行评估, 结果如图 10~12。

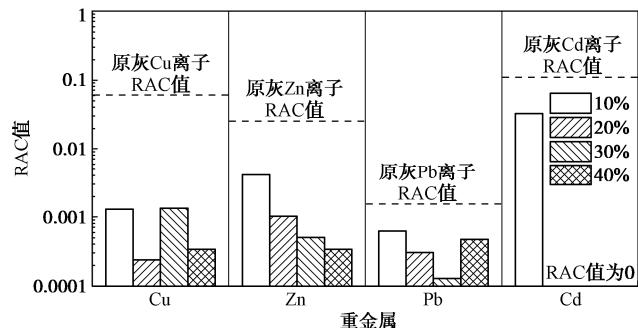
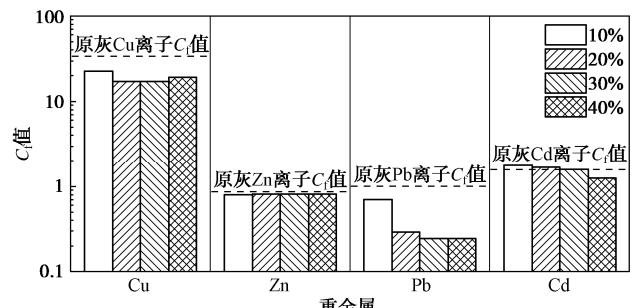


图 10 不同水泥掺量下飞灰各重金属 RAC 值

Fig. 10 RAC values of HMs with different cement contents

图 11 不同水泥掺量下飞灰各重金属 C_f 值Fig. 11 C_f values of HMs with different cement content

结果表明, 无论何种风险评估方法, 相比于原状飞灰, 水泥处置后重金属环境风险均有降低, 表明水泥具有良好的固化效果, 且随着水泥掺量的提高, 总体上风险逐渐减小。风险评价指数法下, 4 种离子的风险相比于原灰均有显著下降, 其中 Cd 离子的风险

降低最为明显,这也和前述试验结果相一致,表明水泥对 Cd 离子高效的固化作用。而采用单因子污染指数法时,各重金属离子风险虽有所下降,但除 Pb 离子外,其他重金属的风险降低并不明显,究其原因在于其计算时仅关注 F₄(残渣态)的含量变化,而水泥固化针对 Pb 离子的 F₄(残渣态)起到较显著作用。

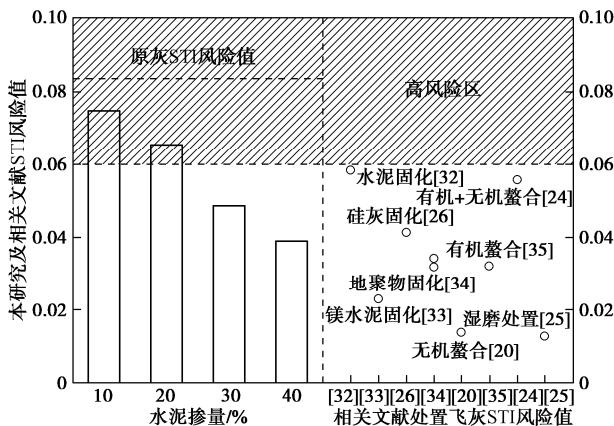


图 12 本研究及相关文献中飞灰 STI 风险值

Fig. 12 STI risk values in this study and related literatures

以上两种方法均通过分析某单一重金属形态的比例变化来衡量其环境风险,忽略了其他重金属形态对环境风险的贡献,导致风险评估结果并不能完全反映实际浸出毒性情况,部分重金属离子的风险值甚至超过未经处置的原灰风险值,存在一定局限性。

采用重金属综合毒性指数模型法时可解决上述局限性。图 12 表明,随着水泥掺量提高,飞灰 STI 风险值基本呈线性减小,水泥掺量分别为 10%, 20%, 30% 和 40% 时,STI 风险值相比原灰减小 10.2%, 21.4%, 41.8% 和 53.2%,由此可见,当水泥掺量提高至 30% 时,STI 风险值有显著下降,这也和 30% 的水泥掺量满足填埋场入场要求的前述试验结论相吻合。

在此基础上选取相关文献中水泥固化^[32]、镁水泥固化^[33]、硅灰固化^[26]、地聚物固化^[34]、无机螯合^[20]、有机螯合^[35]、无机和有机螯合^[24]、湿磨处置^[25]等不同飞灰处置方式的相关数据,在其毒性满足相关限值要求的基础上,计算其 STI 风险值。发现当飞灰处置后满足相关限值要求时,其 STI 风险值均小于 0.06,且对多种处置方式均适用,因此可定义 STI 风险值大于 0.06 为高风险区,容易导致浸出毒性超标等环境危害。值得说明的是,当 STI 风险值小于 0.06 时并不意味着绝对的低风险,需结合实际处置填埋条件综合考虑。

5 讨论与结论

本文通过毒性浸出试验、SEM 试验、XRD 试验以及 BCR 试验,针对贺州地区飞灰的浸出毒性和处

置机理进行研究,并基于多种风险评估方法对飞灰处置前后的环境风险进行了讨论。主要得到以下 3 点结论。

(1) 相较于国内沿海地区,贺州地区飞灰 Pb 和 Cd 浸出毒性较高,30%掺量水泥固化处置并标准养护 7 d 后可满足危废及生活垃圾填埋场入场要求;提高水泥掺量或延长养护时间可降低浸出毒性。

(2) 相比水泥单独固化,有机螯合剂和水泥协同处置时可通过提供有利重金属螯合物形成的碱性环境、水泥物理包裹螯合物等物理-化学双重固定作用显著降低浸出浓度,20%水泥掺量协同 2.5%有机螯合剂即可满足填埋要求,减小增容,提高单位体积的飞灰处置量。

(3) 水泥固化后飞灰重金属环境风险均有降低,重金属综合毒性指数模型法更能全面准确地综合反映其环境风险,且框定 STI 大于 0.06 时为高风险区的阈值,可较为广泛应用于飞灰重金属处置的效果评价。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 国际统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019. (National Bureau of Statistics of China. International Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2019. (in Chinese))
- [2] WANG L, JIN Y Y, NIE Y F. Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/2/3): 334-343.
- [3] TIAN H Z, GAO J J, LU L, et al. Temporal trends and spatial variation characteristics of hazardous air pollutant emission inventory from municipal solid waste incineration in China[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18): 10364-10371.
- [4] LU J W, ZHANG S K, HAI J, et al. Status and perspectives of municipal solid waste incineration in China: a comparison with developed regions[J]. Waste Management, 2017, 69: 170-186.
- [5] 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. (SUN Jin, TAN Xin, ZHANG Shuguang, et al. Composition and melting characteristics of fly ash from 14 MSWI plants in China[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(10): 124-128. (in Chinese))
- [6] 王雷, 金宜英, 李润东, 等. 生活垃圾焚烧飞灰的污染特性[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 21-26, 51. (WANG Lei, JIN Yiying, LI Rundong, et al. Characterization of MSWI fly

- ash[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **33**(7): 21-26, 51. (in Chinese))
- [7] TAGHPOUR H, AMJAD Z, ASLANI H, et al. Characterizing and quantifying solid waste of rural communities[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2016, **18**(4): 790-797.
- [8] 岳 波, 张志彬, 孙英杰, 等. 中国农村生活垃圾的产生特征研究[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(6): 129-134. (YUE Bo, ZHANG Zhibin, SUN Yingjie, et al. Characteristics of rural household solid wastes in China[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **37**(6): 129-134.)
- [9] BIE R S, CHEN P, SONG X F, et al. Characteristics of municipal solid waste incineration fly ash with cement solidification treatment[J]. Journal of the Energy Institute, 2016, **89**(4): 704-712.
- [10] FAN C C, WANG B M, AI H M, et al. A comparative study on solidification/stabilization characteristics of coal fly ash-based geopolymers and Portland cement on heavy metals in MSWI fly ash[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, **319**: 128790.
- [11] MA W C, CHEN D M, PAN M H, et al. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: a comparative study[J]. Journal of Environmental Management, 2019, **247**: 169-177.
- [12] LU S F, FENG S J. Coupled bio-hydro-thermo-mechanical interactions of landfilled MSW based on a multi-phase, multi-component numerical model[J]. Computers and Geotechnics, 2022, **144**: 104659.
- [13] SUNDARAY S K, NAYAK B B, LIN S, et al. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi Basin, India[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(2/3): 1837-1846.
- [14] LIU H L, LI L Q, YIN C Q, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(4): 390-397.
- [15] NEMATI K, ABU BAKAR N K, ABAS M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(1): 402-410.
- [16] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control—a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [17] 郭彦海, 孙许超, 张士兵, 等. 上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5262-5271. (GUO Yanhai, SUN Xuchao, ZHANG Shibing, et al. Pollution characteristics, source analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils surrounding a municipal solid waste incineration plant in Shanghai[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5262-5271. (in Chinese))
- [18] YAN F, LIU C L, WEI B W. Evaluation of heavy metal pollution in the sediment of Poyang Lake based on stochastic geo-accumulation model (SGM)[J]. Science of the Total Environment, 2019, **659**: 1-6.
- [19] LUAN J D, LI A M, SU T, et al. Translocation and toxicity assessment of heavy metals from circulated fluidized-bed combustion of oil shale in Huadian, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2/3): 1109-1114.
- [20] 李 华, 司马菁珂, 罗启仕, 等. 危险废物焚烧飞灰中重金属的稳定化处理[J]. 环境工程学报, 2012, **6**(10): 3740-3746. (LI Hua, SIMA Jingke, LUO Qishi, et al. Stabilization of heavy metals in hazardous waste incineration fly ash[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, **6**(10): 3740-3746. (in Chinese))
- [21] 沈东升, 郑元格, 姚俊, 等. 典型固体废物焚烧飞灰的污染物特性研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2610-2616. (SHEN Dongsheng, ZHENG Yuange, YAO Jun, et al. Analysis of pollution characteristics of solid waste incinerator fly ash in Zhejiang Province[J]. Environmental Science, 2011, **32**(9): 2610-2616. (in Chinese))
- [22] 李 静, 周 斌, 易新建, 等. 垃圾焚烧飞灰重金属稳定化药剂处理效果 [J]. 环境工程学报, 2016, **10**(6): 3242-3248. (LI Jing, ZHOU Bin, YI Xinjian, et al. Treatment efficiencies of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash with stabilization agents[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(6): 3242-3248. (in Chinese))
- [23] 张厚坚, 刘海娟, 黄世清, 等. 城市生活垃圾焚烧处理过程中重金属迁移规律研究[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(11): 4569-4574. (ZHANG Houjian, LIU Haijuan, HUANG Shiqing, et al. Study on the migration rule of heavy metal in waste incineration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, **7**(11): 4569-4574. (in Chinese))
- [24] 马 倩, 陈玉放, 靳焘, 等. 城市生活垃圾焚烧发电飞灰中重金属的固定化研究[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(9):

- 1716-1723. (MA Qian, CHEN Yufang, JIN Tao, et al. Immobilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration power generation[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, **27**(9): 1716-1723. (in Chinese))
- [25] WANG W X, GAO X P, LI T H, et al. Stabilization of heavy metals in fly ashes from municipal solid waste incineration via wet milling[J]. *Fuel*, 2018, **216**: 153-159.
- [26] LI X Y, CHEN Q Y, ZHOU Y S, et al. Stabilization of heavy metals in MSWI fly ash using silica fume[J]. *Waste Management*, 2014, **34**(12): 2494-2504.
- [27] ROJAS R. Copper, lead and cadmium removal by Ca Al layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2014, **87**: 254-259.
- [28] 天 娇, 郭清海. 水铝钙石类阴离子黏土在水污染处理领域应用的研究现状[J]. *环境化学*, 2013, **32**(8): 1571-1579. (TIAN Jiao, GUO Qinghai. Research on water contamination treatment by hydrocalumite[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(8): 1571-1579. (in Chinese))
- [29] 朱子晗, 陈卫华, 华银锋, 等. 垃圾焚烧飞灰重金属药剂稳定化研究进展[J]. *化工进展*, 2021, **40**(11): 6358-6368. (ZHU Zihan, CHEN Weihua, HUA Yinfeng, et al. Research progress and consideration on medicament stabilization of heavy metals in waste incineration fly ash[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, **40**(11): 6358-6368. (in Chinese))
- [30] 蒋建国, 王 伟, 李国鼎, 等. 重金属螯合剂处理焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. *环境科学*, 1999, **20**(3): 13-17. (JIANG Jianguo, WANG Wei, LI Guoding, et al. Experimental study on the chemical stabilization technology in treating with fly ash using heavy metal chelating agent[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1999, **20**(3): 13-17. (in Chinese))
- [31] 王金波, 秦瑞香. 有机螯合剂稳定飞灰中的重金属[J]. *环境科学与技术*, 2013, **36**(9): 139-143. (WANG Jinbo, QIN Ruixiang. Organic chelator for the stabilization of heavy metals in fly ash[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **36**(9): 139-143. (in Chinese))
- [32] 李卫华. 固化/稳定化飞灰中重金属溶出行为及环境风险评估研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2019. (LI Weihua. Study on the Leaching Behavior and Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in Solidified/Stabilized Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash[D]. Qingdao: Qingdao Tehcnology University, 2019. (in Chinese))
- [33] 马栋豪. 氯氧镁水泥固化垃圾焚烧飞灰中重金属的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020. (MA Donghao. Immobilization of Heavy Metals in MSWI Fly Ash by Magnesium Oxychloride Cement[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020. (in Chinese))
- [34] 王 开, 吴 新, 梁 财, 等. 基于二次铝灰的地聚反应稳固化垃圾飞灰[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(10): 4421-4428. (WANG Kai, WU Xin, LIANG Cai, et al. Experimental study on the stabilization/solidification of MSWIFA by geopolymmerization based on secondary aluminum dross[J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(10): 4421-4428. (in Chinese))
- [35] 宋倩楠, 王 峰, 童立志, 等. 药剂螯合对飞灰重金属形态及浸出行为的影响[J]. *应用化工*, 2021, **50**(3): 571-576. (SONG Qiannan, WANG Feng, TONG Lizhi, et al. Effect of chelating agents on forms and leaching behavior of heavy metals in fly ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, **50**(3): 571-576. (in Chinese))