

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.

GUO M R,ZHANG B R,XI J R,et al.Physicochemical properties and heavy metal pollution characteristics of incineration fly ash before and after refuse classification[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(3): 843-850.

# 垃圾分类前后焚烧飞灰的理化性质及重金属污染特性

郭梦茹,张冰如\*,席佳锐,张博暄

同济大学环境科学与工程学院

**摘要** 以上海市某垃圾焚烧厂焚烧飞灰为调查对象,分析垃圾分类前后飞灰的理化性质及重金属污染特性。结果表明:垃圾分类后飞灰表面积和孔容明显降低,氯化物含量也大幅降低;除 Zn、Cu 外,飞灰中其他重金属含量在垃圾分类后均增加,其中 Pb 浸出浓度远高于 GB 16889—2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》的浓度限值,环境风险较大,必须对该飞灰进行无害化处置;由于飞灰中 Pb、Cd、Zn 含量和不稳定形态的变化,其在酸性条件下的浸出浓度显著增高,对环境的潜在威胁较大。

**关键词** 垃圾分类;飞灰;理化性质;浸出毒性;重金属

中图分类号:X705

文章编号:1674-991X(2022)03-0843-08

doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20210560

## Physicochemical properties and heavy metal pollution characteristics of incineration fly ash before and after refuse classification

GUO Mengru, ZHANG Bingru\*, XI Jiarui, ZHANG Boxuan

College of Environmental Science and Engineering, Tongji University

**Abstract** The physicochemical properties and heavy metal pollution characteristics of fly ash from a waste incineration plant in Shanghai were studied and analyzed. The results showed that the fly ash surface area and pore volume decreased obviously, and the chloride content also decreased greatly after refuse classification. Except Zn and Cu, the contents of other heavy metals increased after refuse classification, and the leaching concentration of Pb was far higher than the concentration limit of *Standard for Pollution Control on the Landfill Site of Municipal Solid Waste* (GB 16889-2008), which was of high environmental risk. Therefore, the fly ash must be disposed of harmlessly. Due to the change of Pb, Cd, Zn contents and their unstable forms, the leaching concentrations under acidic condition increased significantly which posed a great potential threat to the environment.

**Key words** refuse classification; fly ash; physicochemical property; leaching toxicity; heavy metal

近年来,焚烧技术因其显著的减量减容效果、高温灭菌、燃烧能量再利用等优点<sup>[1-3]</sup>,已成为我国垃圾无害化处理的一个重要发展方向。据《中国统计年鉴2020》<sup>[4]</sup>,2019年垃圾焚烧占比已达到50.70%,超过以往传统的垃圾填埋方式,成为我国垃圾无害化处理的首要方式。然而生活垃圾焚烧会产生大量焚烧残余物,包括焚烧炉渣和飞灰,其中飞灰约占原生垃圾总量的2%~5%,且由于富集了高浸出毒性的重金属及二噁英等有害物质,被列入《国家危险废物名录》<sup>[5]</sup>,在飞灰最终处置之前需进行无害化处理,常用处理方法有水泥固化、化学药剂稳定、热处理等<sup>[6-10]</sup>。

飞灰的理化性质(包括粒径分布、微观形貌和矿物相组成)与飞灰重金属在处置环境中的释放和迁移行为密切相关,直接影响焚烧飞灰重金属的固化/稳定化处置效果<sup>[11]</sup>。飞灰重金属的成分和含量也受垃圾组成的影响<sup>[12]</sup>。章骅<sup>[13]</sup>研究发现,混合收集的垃圾中As主要来自厨余垃圾,厨余垃圾也是垃圾中Cu、Cr、Hg、Ni、Zn、Cd和Pb的主要贡献者;贾悦等<sup>[14]</sup>发现,橡胶类为飞灰重金属的关键来源,其含有大量的Pb和Cd。自2019年上海市正式实施《上海市生活垃圾管理条例》<sup>[15]</sup>后,湿垃圾分出量逐年增加<sup>[16-17]</sup>,且主要以资源化利用方式处理,进入垃圾焚烧厂的垃圾主要为干垃圾。焚烧垃圾的组成发生改

收稿日期:2021-10-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21876132);北京绿色未来环境基金会项目

作者简介:郭梦茹(1997—),女,硕士,主要从事垃圾焚烧飞灰重金属稳定化研究,1932857@tongji.edu.cn

\* 责任作者:张冰如(1965—),女,教授,主要从事环境保护领域新型药剂开发与应用,bingru@tongji.edu.cn

变, 焚烧垃圾的重金属构成形式、含氯量(有机氯或无机氯盐)等性质也会发生相应改变, 影响其污染特性。原始飞灰的理化性质及污染特性与垃圾组分密切相关, 影响其处理技术选择和处理效果, 因此有必要对飞灰的理化性质、重金属浸出毒性等开展系统研究。笔者对比分析垃圾分类前后焚烧飞灰的理化性质及重金属污染特性, 以期为飞灰重金属控制、飞灰处理或资源化利用技术的适用性提供研究基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

飞灰样品分别取自上海某垃圾焚烧厂在实行垃圾分类制度前后所产飞灰, 该焚烧厂日处理量可达 500 t, 焚烧产生的热量用于发电, 所发电力全部并入华东电网, 每年平均为华东电网供电逾  $6 \times 10^7$  kW·h。飞灰样品取自于烟气净化系统袋式除尘器的料斗, 取 1 d 内产生的飞灰, 用取样勺从料斗中央采样, 采样制样按照 HJ/T 20—1998《工业固体废物采样制样技术规范》<sup>[18]</sup> 进行。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 飞灰形貌及比表面积分析

采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析飞灰的形貌特征, 通过自动吸/脱附仪和 Brunauer Emmett Teller (BET) 方程计算飞灰的比表面积及孔容。

#### 1.2.2 飞灰元素及矿物成分分析

采用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析飞灰元素组成, 采用 Advanced-D8X 型 X-ray diffraction (XRD) 仪测定飞灰矿物成分。

#### 1.2.3 飞灰水溶性及电导率

取飞灰 10.00 g 置于聚乙烯瓶中, 加入 50 mL 水, 拧紧瓶盖, 置于水平振荡器上, 在 20~25 °C 下以 150~200 r/min 振荡 16 h, 使用慢速定量滤纸, 并用布氏漏斗过滤, 通过减重法计算飞灰水溶性物质的总质量。

称取 20.00 g 飞灰置于 250 mL 聚乙烯瓶中, 加入 100 mL 去离子水, 盖紧瓶盖, 置于水平振荡器上, 于  $(20 \pm 1)$  °C 振荡 30 min。取下样品静置 30 min 后, 测定飞灰电导率 (electrical conductivity, EC)。

#### 1.2.4 飞灰重金属含量

称取 0.2 g 飞灰样品, 在 180 °C 石墨炉中依次使用 9 mL 王水 (HCl:HNO<sub>3</sub>=3:1)、6 mL HF、6 mL HClO<sub>4</sub> 进行消解, 消解溶液冷却后, 移至 50 mL 容量瓶中定容, 采用 0.22 μm 的滤头过滤至 10 mL 的离

心管中, 待测。

### 1.2.5 飞灰浸出毒性

分别采用 HJ/T 300—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》<sup>[19]</sup>、HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》<sup>[20]</sup>、HJ/T 557—2010《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》<sup>[21]</sup>、浸提法模拟飞灰在填埋场渗滤液、酸性降水、地表水或地下水浸沥条件下的重金属浸出情况。

### 1.2.6 飞灰 pH-Stat 试验

称取 10 g 飞灰干基样品, 按照液固比为 20:1 (L/kg) 加入相应体积的浸提剂 (采用 NaOH 和 HNO<sub>3</sub> 调节浸提剂 pH 分别为 1、3、5、7、9、11、13), 磁力搅拌 8 h, 消解, 待测。

### 1.2.7 飞灰重金属形态分析

为研究飞灰中重金属形态分布, 采用 Tessier 法<sup>[22]</sup> 对飞灰重金属进行连续浸提, 其步骤和浸提剂如表 1 所示。

表 1 连续浸提方法

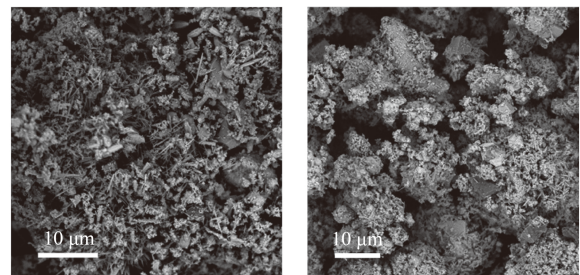
重金属形态	浸提试剂	分析条件
可交换态	8 mL 1 mol/L MgCl <sub>2</sub> (pH=7.0)	常温下连续振荡 2 h
碳酸盐结合态	8 mL 1 mol/L NaAc (pH=5.0)	常温下连续振荡 5 h
铁锰氧化态	20 mL 0.04 mol/L NH <sub>2</sub> OH·HCl	95 °C 下浸提 6 h
有机结合态	3 mL 0.02 mol/L HNO <sub>3</sub> , 8 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 5 mL NH <sub>4</sub> Ac (20% HNO <sub>3</sub> )	85 °C 下浸提 5 h, 常温 30 min
残渣态	HCl+HNO <sub>3</sub> +HF+HClO <sub>4</sub>	石墨炉/微波消解

## 2 结果与讨论

### 2.1 飞灰理化性质

#### 2.1.1 形貌及比表面积

垃圾分类前后的飞灰 SEM 见图 1。从图 1 可以看出, 飞灰颗粒呈不规则形态, 垃圾分类前的飞灰颗



(a) 垃圾分类前 (×5 000) (b) 垃圾分类后 (×5 000)

图 1 垃圾分类前后飞灰 SEM 图

Fig.1 Scanning electron microscope of fly ash before and after refuse classification

粒呈珊瑚状, 颗粒分布较为紧密; 垃圾分类后的飞灰颗粒则凝聚成团粒状, 二者均有较多的孔隙, 且颗粒表面多分布有不规则尖锥状物质, 形貌十分粗糙。飞灰吸/脱附曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, 由于飞灰中孔的具体形状各不相同, 在升压过程中的吸附曲线和降压过程中的脱附曲线并不重合, 形成了吸附回环, 垃圾分类前后飞灰的吸/脱附曲线均具有吸附回环, 分类后的飞灰吸/脱附曲线的回环更加明显, 表明其具有更加典型的孔结构。经自动吸/脱附仪和 BET 方程计算垃圾分类前后飞灰的比表面积和孔容, 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 垃圾分类前的飞灰比表面积和孔容分别为 23.35 m<sup>2</sup>/g 和 0.05 cm<sup>3</sup>/g, 均明显高于垃圾分类后的飞灰, 而飞灰重金属的浸出行为往往和比表面积有密切关系, 垃圾分类后的飞灰比表面积更小, 那么相较于分类前的飞灰, 其重金属浸出率应该会更低。

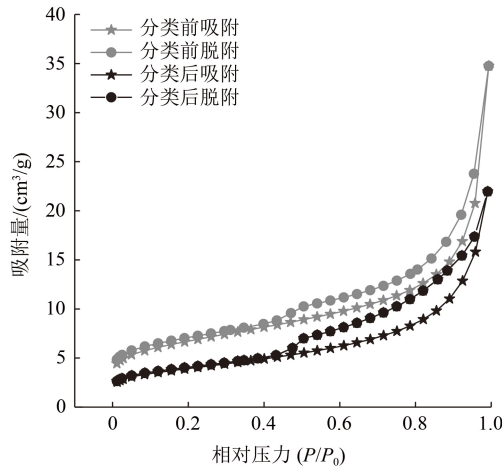


图 2 飞灰的吸/脱附曲线

Fig.2 Adsorption and desorption isotherm of fly ash

表 2 飞灰的比表面积和孔容

Table 2 Specific surface area and pore volume of fly ash

飞灰样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)
垃圾分类前	23.35	0.05
垃圾分类后	13.81	0.03

### 2.1.2 元素组成及矿物成分

垃圾分类前后飞灰 XPS 图谱见图 3。由图 3 可见, 2 种飞灰中 O、Ca 的含量很高, 这是因为飞灰主要是由氧化物组成的, 包括 SiO<sub>2</sub>、CaO 等, 其中 CaO 主要源于垃圾焚烧过程中为抑制酸性气体(如 HCl、SO<sub>x</sub> 等)的排放, 向烟气系统中喷入的过量石灰。垃圾分类前后飞灰 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, 垃圾分类前后飞灰矿物成分有所差异, 垃圾分类后飞灰 XRD 图谱上呈现出较多小的、

波纹状的峰, 说明垃圾分类后飞灰含有大量非晶态的玻璃状物质。与图 3 结合分析, 2 种飞灰成分均含有氯盐, 但分类后飞灰中氯化物(NaCl、KCl)的峰强有所减弱。氯化物的形成主要是因为垃圾中含氯成分(如 PVC 塑料、餐厨垃圾等)在高温焚烧过程中产生的 HCl 与碱性金属(如 K、Na 等)结合<sup>[11]</sup>, 垃圾分类后氯化物的减少极有可能因为厨余垃圾等含盐量高的垃圾较少进入垃圾焚烧厂以焚烧方式进行处理, 进而改变了垃圾组成, 降低了飞灰含盐量。大多数情况下, 飞灰中的重金属富集在非结晶相中, 常被晶体包裹<sup>[11,23]</sup>, 在晶体相中分布很少, 但与分类前飞灰相比, 分类后飞灰含有更多种类重金属, 这可能会影响飞灰重金属的浸出率。

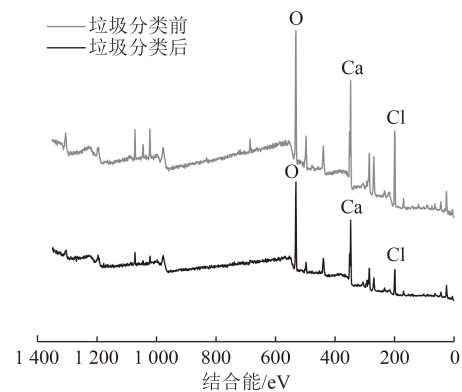
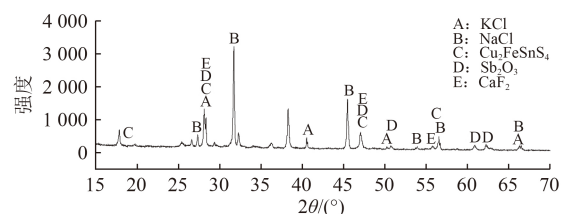
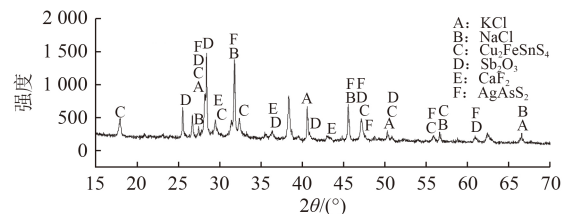


图 3 垃圾分类前后飞灰 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectrum of fly ash before and after refuse classification



(a) 垃圾分类前



(b) 垃圾分类后

图 4 飞灰 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectrum of fly ash before and after refuse classification

### 2.1.3 水溶性及电导率

总溶解固体(total dissolved solids, TDS)指水中全部溶质的总量, 包括无机物和有机物; 电导率可以综合反映溶液中各种阴阳离子的量之和, 也可以表

征盐分含量。一般情况下,电导率越高,盐分越高,TDS 越高<sup>[24-25]</sup>。测定垃圾分类前后垃圾焚烧飞灰的溶解度和电导率,结果见表 3。从表 3 可以看出,垃圾分类前飞灰溶解度高达 54.85%,高于垃圾分类后的飞灰。同时,分类前飞灰的电导率为 110.63 mS/cm,也高于分类后,说明分类后飞灰含盐量大幅降低,这与 2.1.2 节 XRD 图谱分析结果相同。飞灰中的可溶性盐主要为氯化盐和硫酸盐,这些污染物的存在对环境和人类健康构成了威胁,氯化盐会阻碍水泥中钙硅酸盐凝胶的形成,硫酸盐会促进钙矾石结构的形成,导致水泥的广泛开裂,降低飞灰水泥生产和熔融固化的强度,提高有害物质浸出率,影响飞灰的资源化处理<sup>[26-28]</sup>。而垃圾分类后,飞灰含盐量的下降减弱了对飞灰固化强度的影响,降低飞灰资源化处理的难度。

表 3 飞灰溶解度及电导率  
Table 3 Water solubility and ET of fly ash

项目	总量/ g	残渣/ g	总溶解固体/ g	溶解度/ %	电导率/ (mS/cm)
垃圾分类前	10.01	4.52	5.49	54.85	110.63
垃圾分类后	10.00	6.39	3.61	36.10	75.93

## 2.2 飞灰重金属污染特性

### 2.2.1 重金属含量

飞灰重金属含量见表 4。从表 4 可以看出,垃圾分类前后焚烧飞灰中的重金属含量均远高于当地土壤背景值<sup>[14]</sup>,说明该垃圾焚烧厂焚烧飞灰对生态环境潜在危害风险大,必须进行安全管理和无害化处置。

表 4 飞灰重金属含量  
Table 4 Contents of heavy metals in fly ash

重金属	垃圾分类前重金属 含量/(mg/kg)	垃圾分类后重金属 含量/(mg/kg)
Cr	143.57	528.59
Fe	2 596.24	26 171.08
Ni	41.16	195.40
Cu	3 714.52	928.64
Zn	14 611.46	8 284.44
Cd	9.72	137.86
As	38.09	689.96
Pb	990.96	3 003.75

飞灰中的重金属源于焚烧过程中生活垃圾所含重金属及其化合物的燃烧和蒸发<sup>[29]</sup>。垃圾分类前重金属含量为 Zn>Cu>Fe>Pb>Cr>Ni>As>Cd,垃圾分类后重金属含量则为 Fe>Zn>Pb>Cu>As>Cr>Ni>Cd,垃

圾分类前后飞灰中 Zn、Cu、Fe、Pb 的含量较高,可能是由于采样时期的生活垃圾中含有较多涂料、电镀材料、颜料、塑料(稳定剂)和蓄电池等造成的<sup>[30]</sup>。除 Zn、Cu 外,其余重金属含量在垃圾分类后皆比垃圾分类前有所提升。Zn、Cu 的减少可能是因为在焚烧过程中的挥发性易受氯化物的影响,垃圾分类后氯化物含量的降低会影响它们在焚烧过程中的迁移,从而降低其在飞灰中的含量<sup>[31-33]</sup>。其他重金属含量增加推测:一是因为采样地厨余垃圾对飞灰重金属影响较小,垃圾分类后,随着厨余垃圾焚烧量的减少,相同质量的焚烧垃圾分类后重金属含量高于分类前,进而会影响飞灰中的重金属含量;二是由于塑料类包装废物不易收集且回收价值不高<sup>[34]</sup>,导致居民对塑料类包装废物的回收积极性不高,大量本属于可回收垃圾中的塑料类垃圾仍以焚烧方式处理,使得塑料类占比在减少湿垃圾成分的垃圾组分中增加,Cr、Cd、Pb 含量相应大幅增加。

### 2.2.2 重金属浸出毒性

飞灰浸出毒性是评价焚烧飞灰对环境危害程度最主要的指标,是对其进行处理处置或资源化利用的重要依据<sup>[35]</sup>。影响重金属浸出的因素包括浸提剂、飞灰重金属含量、浸出环境的 pH、液固比及浸出时间等<sup>[36]</sup>。笔者分析了飞灰重金属在多种浸出条件下的浸出浓度,为便于比较将浸出浓度转变为浸出量(mg/kg),并通过重金属浸出量与重金属含量计算出重金属浸出率,结果如表 5~表 7 所示。对垃圾分类前后重金属浸出率的变化可以发现,虽然垃圾分类后重金属含量增加,但浸出率反而更低,原因可能是飞灰形貌发生变化,比表面积减小,且飞灰氯含量的降低也会减少重金属的浸出。对比 3 种浸出方法,飞灰浸出液 pH 基本为 12.10~12.33,呈强碱性,在浸出液 pH 差别不大的条件下,由于醋酸法的液固比为 20:1,醋酸根离子又对重金属有络合作用,使得重金属的浸出浓度更高,硫酸硝酸和水平振荡重金属浸出浓度则基本一致。此外,重金属中 Pb 浸出浓度最高,尤其是垃圾分类后的 Pb 浸出浓度远高于 GB 16889—2008 浓度限值<sup>[37]</sup>,这是因为垃圾分类后飞灰 Pb 含量是垃圾分类前的 3.03 倍,且 Pb 属于两性物质,碱性浸出条件促进了 Pb 的溶出。综上,考虑到垃圾分类后的浸出毒性,在飞灰安全处置过程中需格外关注 Pb 的处理结果。

### 2.2.3 pH-Stat 浸出

pH 是影响焚烧飞灰中重金属浸出浓度的一个重要因素<sup>[38]</sup>。因此,采用不同酸碱度的浸提剂对原始焚烧飞灰进行浸提,重金属浸出浓度随浸出液

表5 醋酸浸提飞灰重金属的浸出情况

Table 5 Leaching of heavy metals in fly ash extracted by acetic acid

项目	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	浸出液pH
垃圾分类前	浸出浓度/(mg/L)	0.040	0.024	1.493	3.162	0.038 95	4.675
	浸出量/(mg/kg)	0.805	0.473	29.863	63.243	0.779	93.492
	浸出率/%	0.561	1.148	0.804	0.433	8.013	9.434
垃圾分类后	浸出浓度/(mg/L)	0.207	0.016	0.194	1.721	0.022	19.431
	浸出量/(mg/kg)	4.130	0.321	3.888	34.412	0.449	388.613
	浸出率/%	0.781	0.164	0.419	0.415	0.326	12.938
GB 16889—2008	浓度限值/(mg/L)	4.5	0.5	40	100	0.15	0.25

表6 硫酸硝酸浸提飞灰重金属的浸出情况

Table 6 Leaching of heavy metals in fly ash extracted with sulfuric acid and nitric acid

项目	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	浸出液pH
垃圾分类前	浸出浓度/(mg/L)	0.081	0.026	1.239	4.139	0.038	7.168
	浸出量/(mg/kg)	0.813	0.261	12.388	41.392	0.384	71.679
	浸出率/%	0.566	0.634	0.334	0.283	3.946	7.233
垃圾分类后	浸出浓度/(mg/L)	0.201	0.024	0.232	1.589	0.027	26.634
	浸出量/(mg/kg)	2.012	0.238	2.322	15.886	0.269	266.343
	浸出率/%	0.381	0.122	0.250	0.192	0.195	8.867
GB 16889—2008	浓度限值/(mg/L)	4.5	0.5	40	100	0.15	0.25

表7 水平振荡浸提飞灰重金属的浸出情况

Table 7 Leaching of heavy metals in fly ash by horizontal oscillation leaching

项目	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	浸出液pH
垃圾分类前	浸出浓度/(mg/L)	0.080	0.020	1.276	3.531	0.039	6.994
	浸出量/(mg/kg)	0.798	0.198	12.759	35.306	0.387	69.935
	浸出率/%	0.556	0.481	0.343	0.242	3.982	7.057
垃圾分类后	浸出浓度/(mg/L)	0.219	0.023	0.227	1.593	0.013	25.826
	浸出量/(mg/kg)	2.193	0.226	2.266	15.926	0.129	258.260
	浸出率/%	0.415	0.116	0.244	0.192	0.094	8.598
GB 16889—2008	浓度限值/(mg/L)	4.5	0.5	40	100	0.15	0.25

pH的变化如图5所示。从图5可以看出,垃圾分类前后6种重金属的浸出浓度变化趋势一致,均在pH为1的极酸条件下达到最高值,随着pH的增加Cu、Ni、Cd、Cr浸出浓度逐渐减小,而Zn、Pb2种重金属属于两性金属,在极碱性的环境条件下,部分 $Pb(OH)_2$ 会与 $OH^-$ 络合生成易溶的 $Pb(OH)_4^{2-}$ 和 $Pb(OH)_3^-$ ,Zn也会与 $OH^-$ 络合生成 $Zn(OH)_4^{2-}$ 和 $Zn(OH)_3^-$ ,因此在碱性条件下Zn、Pb浸出浓度略有增加<sup>[39]</sup>。垃圾分类后,由于飞灰重金属含量增加,Pb、Zn、Cd整体浸出浓度均高于垃圾分类前,尤其以Pb为甚,在酸碱情况下都存有极大的浸出风险。

#### 2.2.4 重金属形态分析

重金属对环境和生物的危害性不仅取决于重金

属含量,也与重金属的形态有很大关联,不同形态的重金属会产生不同的环境效应,直接影响重金属的毒性、迁移以及在自然界的循环<sup>[40]</sup>。基于Tessier连续提取法,飞灰重金属分为可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态。可交换态和碳酸盐态重金属易释放,迁移性较大,可以直接被生物利用,危险系数更高<sup>[41]</sup>;与铁锰氧化物结合的氧化态重金属之间存在很强的络合能力,较为稳定,是植物较难利用的形态,但在还原条件下铁锰结合物不稳定,对生物具有潜在的危害<sup>[42]</sup>;有机结合态较为稳定,一般不易被生物吸收利用,但在较强的氧化条件下,这些重金属离子可随有机物的降解而释放出来;残渣态性质稳定,能长期稳定在沉积物中,不易被植物吸

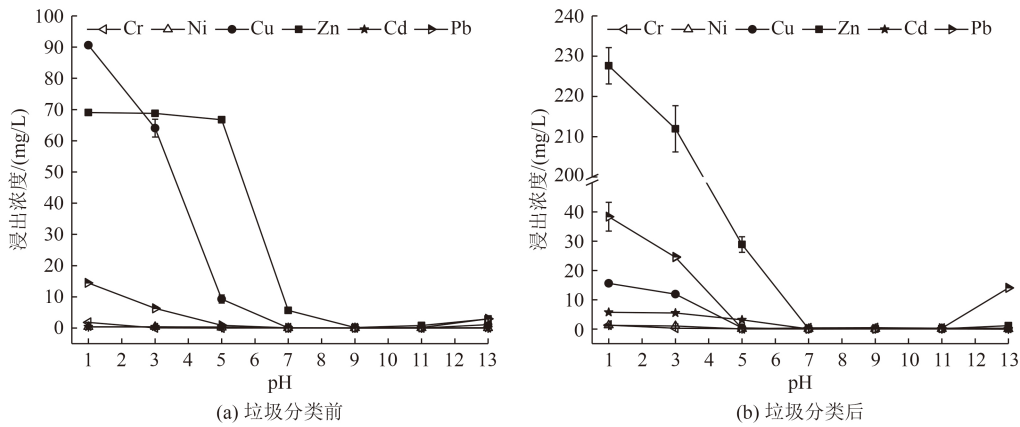


图 5 垃圾分类前后飞灰中重金属在不同 pH 条件下的浸出浓度

Fig.5 Leaching concentrations of heavy metals in fly ash before and after refuse classification under different pH conditions

收,对整个土壤生态系统的潜在危害较小。基于对焚烧飞灰重金属形态的分析,可以对焚烧飞灰的风险进行评价。

垃圾分类前后飞灰中各重金属的形态占比如图 6 所示。从图 6 可以看出:1)垃圾分类前后飞灰中 Cd 的形态以有机结合态为主,垃圾分类后 Cd 的可交换态和碳酸盐结合态 2 种不稳定态占比虽有所下降,但由于 Cd 含量的增加,分类后飞灰 Cd 不稳定态含量较分类前更高,在酸性条件下 Cd 浸出浓度更

高,因此浸出毒性变高。2)垃圾分类后飞灰中 Ni、Cr 的残渣态占比高于 80%,存在形态相当稳定,对环境的潜在威胁不大。3)垃圾分类后焚烧飞灰中 Cu、Zn、Pb 的碳酸盐态占比明显增加,其中 Cu 不稳定态占比虽然增加,但由于分类后 Cu 含量大幅降低,其本身对环境毒性较低,且浸出浓度较低,对环境的潜在威胁不大;而 Pb、Zn 由于不稳定态增加,浸出浓度远高于 GB 16889—2008 浓度限值,在酸性环境条件下其污染风险显著增加。

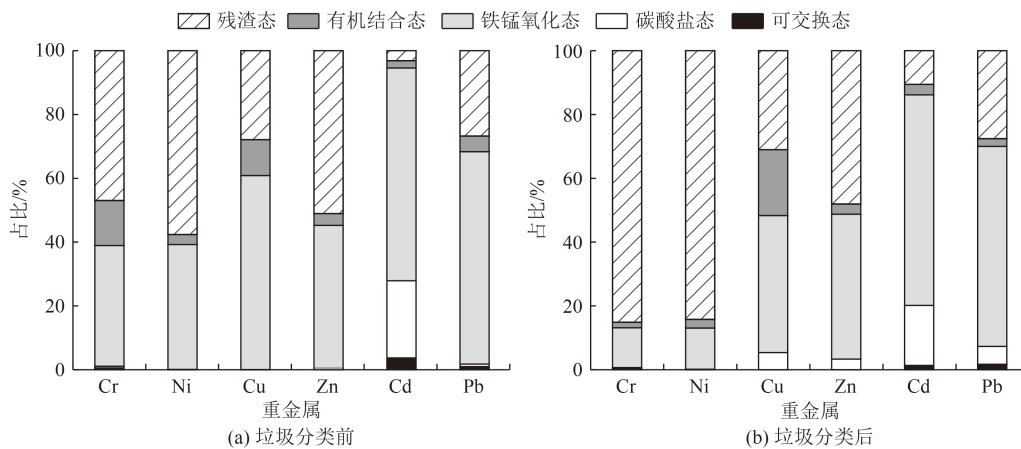


图 6 垃圾分类前后重金属形态分布

Fig.6 Speciation distribution of heavy metals before and after refuse classification

### 3 结论

(1)垃圾分类后飞灰表面积和孔容明显低于垃圾分类前,且经 XPS、XRD 表征方法和飞灰水溶性、电导率试验分析可以看出,虽然 2 种飞灰含有多种相同元素和矿物成分,但垃圾分类后飞灰氯化物含量大幅降低,这会减轻飞灰资源化处理的难度。

(2)除 Zn、Cu 外,飞灰其他重金属含量在垃圾分类后均增加,其中两性物质 Pb 含量是垃圾分类前的 3.03 倍,在 HJ/T 300—200、HJ/T 299—2007、HJ/T

557—2010 3 种国标浸出方法下其浸出浓度远高于 GB 16889—2008 浓度限值,环境风险较大,必须对该飞灰进行无害化处置。

(3)结合 pH-Stat 和重金属形态分析,垃圾分类后 Ni、Cr、Cu 对环境的潜在威胁不大,而 Pb、Cd、Zn 由于含量和不稳定态的变化,在酸性条件下的浸出浓度显著增高,为降低风险,在飞灰处理中应着重考虑对这 3 种重金属处理效果良好的处理技术,以减少浸出风险,避免二次污染。

## 参考文献

- [ 1 ] LAM C H K, IP A W M, BARFORD J P, et al. Use of incineration MSW ash: a review[J]. *Sustainability*, 2010, 2(7): 1943-1968.
- [ 2 ] CHENG H F, HU Y A. Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: current and future practices in China[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 3816-3824.
- [ 3 ] WANG X X, ZHANG L, ZHU K Y, et al. Distribution and chemical species transition behavior of chlorides in municipal solid waste incineration fly ash during the pressure-assisted sintering treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128873.
- [ 4 ] 国家统计局工业统计司. 中国工业统计年鉴2020[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [ 5 ] 吴昊, 刘宏博, 田书磊, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰利用处置现状及环境管理[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(5): 1034-1040.
- WU H, LIU H B, TIAN S L, et al. Current situation for utilization and disposal and environmental management of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(5): 1034-1040.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] TANG Q, LIU Y, GU F, et al. Solidification/stabilization of fly ash from a municipal solid waste incineration facility using Portland cement[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 2016: 7101243.
- [ 9 ] FAN W D, LIU B, LUO X, et al. Production of glass-ceramics using municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(3): 245-251.
- [ 10 ] ZHU J X, ZHAO L J, CHEN M J, et al. Removal of heavy metals from hazardous waste incinerator fly ash by vacuum-aided heat treatment[J]. *Environmental Engineering Science*, 2011, 28(10): 743-748.
- [ 11 ] 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.
- CHEN Q, WANG Q F, LI Y, et al. Research on physico-chemical characteristics and heavy metal fraction in fly ash from a MSW incineration plant in South China[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2019, 27(4): 13-18.
- [ 12 ] 席北斗, 王琪, 姜永海, 等. 垃圾焚烧飞灰熔融渣特性分析[J]. *环境科学研究*, 2005, 18(6): 110-112.
- XI B D, WANG Q, JIANG Y H, et al. Characteristics of melting slag of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(6): 110-112.
- [ 13 ] 章骅. 城市生活垃圾焚烧灰渣重金属源特征及归趋[D]. 上海: 同济大学, 2006.
- [ 14 ] 贾悦, 王震, 夏苏湘, 等. 上海市生活垃圾重金属来源分析及污染风险评价[J]. *环境卫生工程*, 2015, 23(4): 31-34.
- JIA Y, WANG Z, XIA S X, et al. Source analysis and pollution risk assessment of heavy metals from Shanghai domestic waste[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2015, 23(4): 31-34.
- [ 15 ] 上海市生活垃圾管理条例[A]. 上海: 上海市绿化和市容管理局, 2019.
- [ 16 ] 市绿化市容局2019年重点工作推进情况[A]. 上海: 上海市绿化和市容管理局, 2020.
- [ 17 ] 二〇二〇年上海市固体废物污染环境防治信息公告[A]. 上海: 上海市生态环境局, 2021.
- [ 18 ] 国家环境保护局. 工业固体废物采样制样技术规范: HJ/T 20—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [ 19 ] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法: HJ/T 300—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [ 20 ] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [ 21 ] 环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [ 22 ] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [ 23 ] 田志鹏, 田海燕, 张冰如. 城市生活垃圾焚烧飞灰物化性质及重金属污染特性[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(9): 80-85.
- TIAN Z P, TIAN H Y, ZHANG B R. The physiochemical properties and heavy metal pollution of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(9): 80-85.
- [ 24 ] 刘国锋, 徐增洪, 么宗利, 等. 冲水灌溉对西北硫酸盐型土壤中盐分离离子变化的影响研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, 33(3): 118-123.
- LIU G F, XU Z H, YAO Z L, et al. Effects of irrigation on the salt ions in sulfate-type saline-alkali soil[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, 33(3): 118-123.
- [ 25 ] 李兵, 刘广明, 苏里坦, 等. 基于磁感式大地电导率仪的土壤盐分解译模型[J]. *土壤*, 2017, 49(4): 789-794.
- LI B, LIU G M, SU L T, et al. Interpretation model of soil salinity based on electrical conductivity meter of electromagnetic induction[J]. *Soils*, 2017, 49(4): 789-794.
- [ 26 ] XUAN D X, TANG P, POON C S. Limitations and quality upgrading techniques for utilization of MSW incineration bottom ash in engineering applications: a review[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190: 1091-1102.
- [ 27 ] ZHAO K X, HU Y Y, TIAN Y Y, et al. Chlorine removal from MSWI fly ash by thermal treatment: effects of iron/aluminum additives[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 88: 112-121.
- [ 28 ] WONG S, MAH A X Y, NORDIN A H, et al. Emerging trends in municipal solid waste incineration ashes research: a bibliometric analysis from 1994 to 2018[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(8): 7757-7784.

- [29] 宋立杰, 赵由才. 垃圾焚烧飞灰中重金属的形成机理[J]. 上海环境科学, 2003(增刊2): 140-142.
- [30] 叶秀雅. 生活垃圾焚烧飞灰的特性及其与垃圾渗滤液的联合处理[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [31] WANG K S, CHIANG K Y, LIN S M, et al. Effects of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: study on partitioning characteristics of heavy metal[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(8): 1833-1849.
- [32] ZHANG Y G, CHEN Y, MENG A H, et al. Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1/2): 309-319.
- [33] 吕晓蕾, 韦琳, 刘阳生, 等. 不同氯化物作用下垃圾焚烧飞灰中重金属挥发特性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2012, 48(1): 133-138.
- LŪ X L, WEI L, LIU Y S, et al. Effect of chlorine-containing compounds on evaporation of heavy metals in secondary gasification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2012, 48(1): 133-138.
- [34] 刘娜, 李丽, 周炳炎, 等. 我国包装废物的分类收集模式[J]. 环境科学研究, 2011, 24(7): 812-818.
- LIU N, LI L, ZHOU B Y, et al. Separate collection modes for packaging waste in China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(7): 812-818.
- [35] 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 D S, ZHENG Y G, YAO J, et al. Analysis of pollution characteristics of solid waste incinerator fly ash in Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(9): 2610-2616.
- [36] 何晶晶, 吴长淋, 章骅, 等. 生活垃圾焚烧飞灰及其稳定化产物的长期浸出行为[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 786-790.
- HE P J, WU C L, ZHANG H, et al. The long-term leaching behavior of air pollution control residues and its treatment products[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(6): 786-790.
- [37] 环境保护部. 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889—2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [38] ZHANG Y, CETIN B, LIKOS W J, et al. Impacts of pH on leaching potential of elements from MSW incineration fly ash[J]. *Fuel*, 2016, 184: 815-825.
- [39] 李朝辉. 垃圾焚烧飞灰中重金属的浸出特性及化学稳定研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [40] 周言凤, 苏庆平. 土壤重金属形态分析研究综述[J]. 广东化工, 2018, 45(22): 84-85.
- ZHOU Y F, SU Q P. The review of the research for morphological analysis of heavy metal in the soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(22): 84-85.
- [41] ZHANG M, YANG C M, JING Y C, et al. Effect of energy grass on methane production and heavy metal fractionation during anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Waste Management*, 2016, 58: 316-323.
- [42] 杨新明, 庄涛, 韩磊, 等. 小清河污灌区农田土壤重金属形态分析及风险评估[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 644-652.
- YANG X M, ZHUANG T, HAN L, et al. Fraction distribution and ecological risk assessment of soil heavy metals in the farmland soil from the sewage irrigated area of Xiaoqing River[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(3): 644-652. □