

· 专论与综述 ·

# 危险废物浸出毒性试验方法的研究

段华波<sup>1</sup>, 王 琪<sup>1</sup>, 黄启飞<sup>1</sup>, 张丽颖<sup>2</sup>

(1 中国环境科学研究院, 北京 100012 2 北京化工大学, 北京 100029)

**摘 要:** 在分析各国危险废物浸出毒性试验方法的基础上, 综合考虑我国气候状况(降雨量、酸雨现状)及工业固体废物处理处置现状, 提出我国危险废物浸出毒性研究的技术路线为: 通过模拟工业固体废物填埋场在不规范填埋处置且受酸雨影响条件下, 有毒物质浸出向地下渗透造成对地下水的污染, 确定浸出毒性的浸取方法。浸出毒性保护目标为地下水, 同时还介绍了主要技术参数液固比、浸取剂 pH 值和类型的确定方法。

**关键词:** 危险废物; 浸出毒性; 浸取剂; 液固比

中图分类号: X327 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2006)01-0008-04

## The Study of Test Methods on Leaching Toxicity of Hazardous Waste

DUAN Hua-bo<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, HUANG Qi-fei<sup>1</sup>, ZHANG Li-ying<sup>2</sup>

(1 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012 China;

2 Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029 China)

**Abstract** Hazardous waste leaching toxicity identification standard was one of the most important identification indexes for toxic solid waste and widely used in heavy metal residue toxic determination. There was a leaching toxicity theoretical basis and methods in each country. But in China, leaching methods only use Japanese standard for reference. So the identification was short of persuasion and maneuverability. On the basis of study of leaching toxicity methods used in many countries, combined considering the natural weather trait (rainfall, acid rain pollution), waste characteristic and integrate factors involved in practice disposal site, the Chinese leaching toxicity procedure technical path was studied.

**Key words** Hazardous waste; Leaching toxicity; Leaching solvent; Ratio of liquid to solid

危险废物(HW)指具有毒性、易燃性、腐蚀性、反应性和(或)感染性,会对生态环境和人类健康构成严重危害的废物<sup>[1]</sup>。根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》HW指列入国家HW名录或根据HW名录标准和鉴别方法认定的具有危险特性的固体废物,鉴别标准主要有腐蚀性、急性毒性初筛和浸出毒性。近年来HW产生量逐年递增,其管理与污染控制备受重视。针对我国HW产生现状及管理要求,建立科学完善的法律法规体系十分必要<sup>[2,3]</sup>,尤其是HW鉴别体系,其中毒性鉴别标准——浸出毒性应用广泛,亟待完善理论基础,使实际操作更为合理。

### 1.1 美国

美国环保署(USEPA)定义HW的浸出毒性(毒性特征),是通过案例调查——非危险行业废物管理过程中释放可能污染环境的危险组分,综合考虑其释放频率、浓度水平及地下水受污染状况,从保护地下水的角度出发,制定毒性特征浸出程序(TCLP 1311),用来量化在特定试验条件下来自固体废物的某些危险组分的浸出特性。这种测试方法用来评估渗透(浸出)的TC金属、挥发性和半

收稿日期: 2005-05-09; 修订日期: 2005-12-07

基金项目: 国家“十五”科技攻关基金资助项目(2003BA614A-11)

作者简介: 段华波(1981-),男,湖北孝感人,在读硕士生,主要从事危险废物管理与处理处置方面的研究工作。

### 1 一些国家HW浸出毒性试验方法的比较

挥发性有机化合物, 包括来自废物的农药和杀虫剂, 浸出项目共计 40 种。程序从原理上模拟了工业固体废物与城市垃圾 (MSW) 共处置填埋条件下向地下水中渗滤废物组分的过程。采用酸性溶剂浸取, 酸度确定采用最不利条件<sup>[4]</sup>。

TCLP 浸取方法中采用偏酸性水溶液浸取, 浸取剂有两种。不同的浸取剂主要针对不同的废物类型, 但最终通过 TCLP 的项目标准一致。

USEPA 的 TCLP 和 SPLP 方法采用的液固比为 20:1, 以适合模拟管理不善的假设。液固比的确定考虑了与气候、废物特性和实际处置场合相关的综合因素, 在方法学上, 假设 3 m 的填埋深度、100 cm 的年降雨量、3% 的工业废物与 MSW 共处置、100% 的填埋场渗透率、1 g/cm<sup>3</sup> 的废物密度和 3 a 的浸出时间。此外, 还有试验操作上的考虑, 因为试验表明, 液固比低会造成浸出后液固分离困难, 不利于毒性物质浸出。

### 1.2 日本

日本 HW 溶出特性的判定基准根据废物的最终处置方法, 分为产业废物填埋处置判定基准、产业废物海洋投入处置判定基准等, 主要保护目标为海洋和填埋场地下水。基准规定了汞、镉、有机磷等 33 类重金属和有毒有机物的浸出浓度判定指标, 所有的鉴定方法根据处置方式的不同而采用不同的浸取剂进行有害物质的测定。如土地填埋处置的废物检定采用 pH 值为 5.8~6.3 的微酸性水溶液浸取, 海洋投入处置则采用纯水浸取<sup>[5,6]</sup>。另外, 日本还制定了含油废物、含 PCBs 废物的判定基准及填埋场所的入场基准, 溶出毒性液固比为 10:1。

### 1.3 中国

目前我国 HW 浸出毒性试验方法基本采用日本的水平振荡法, 具体操作中设置的参数有所不同, 浸取剂采用偏酸性去离子水, 液固比为 10:1, 浸出项目共确定了 14 种浸出物质 (包括有机汞、总铬、六价铬), 其中钡、镉、铬、铅、汞为 USEPA TCLP 项目。

我国 HW 浸出毒性方法的制定存在两方面问题。一方面缺乏完整的理论基础, 鉴别方法借鉴日本等国家的标准方法, 没有明确地阐明固体废物的鉴别目的及与之适应的处置方式, 缺乏说服力; 另一方面, 浸出毒性鉴别项目不全, 主要以无机重金属为主, 有机物的浸出毒性鉴别标准目前还没有制

定, 只能参考国外的相关标准。

一些国家 HW 浸出毒性试验方法见表 1<sup>[4-8]</sup>。

## 2 中国 HW 浸出毒性研究的技术路线

各国 HW 浸出毒性方法的制定都有所不同, 主要从建立理论基础和实际操作两个方面考虑。总体而言, USEPA 制定的 TCLP 更具代表性, 各国均以其为参考依据。根据我国固体废物产生的特征和污染状况, 可通过以下途径确定 HW 浸出毒性的保护目标和方法 (液固比、浸取剂 pH 值和类型), 见图 1。通过模拟 HW 安全填埋场在不规范操作且受酸雨影响条件下, 有毒物质浸出向地下水渗滤的过程, 确定浸出毒性的浸取方法。

## 3 中国 HW 浸出毒性保护目标和模型的确立

### 3.1 浸出毒性保护目标的确定

2003 年中国工业 HW 贮存量为 423 万 t, 处置量为 375 万 t, 处置率仅为 32%<sup>[9]</sup>。从 1996 年到 2003 年, 全国 HW 累计贮存量达到 3 056.9 万 t, HW 的处置方式主要有填埋和焚烧, 从现有的处理处置设施看, 我国符合标准的综合性 HW 集中处置场很少, 专业性处置设施和企业附属的处置设施也不多, 大部分 HW 在低水平下处置, 非常容易造成二次污染<sup>[10]</sup>。目前我国 HW 贮存量及处置量占 HW 总量的近 2/3。HW 的贮存方式主要有两种, 贮存量较大的 HW 一般有专门的贮存设施或场所, 这些设施的投资大小不一, 有的采取了一定的防止污染措施, 如采取砌墙、筑坝、水封等措施以防扬尘、防渗、防雨等, 有的则直接利用厂区内空地露天堆放; 贮存量较小的 HW 多数以桶装、池封或袋装形式贮存于库房或厂区内。

总体而言, 废物不规范填埋处置或堆置是造成地下水污染的主要途径之一。因此, 将地下水作为浸出毒性保护目标。

### 3.2 浸出毒性模型的确立

我国 HW 贮存及填埋处置设施缺乏严格管理, 污染严重, 其中很大一个因素就是酸雨加重了废物的污染程度, 尤其是对简易填埋处置, 使废物中急性毒性物质与“三致”物质的浸出浓度和活性增强。研究表明, 浸取液酸度对废物中的污染物 (如重金属) 有明显影响, 一般是酸度越低, 浸取物质浓度越高<sup>[11]</sup>。浸出毒性作为废物毒性特征 (急性或慢性毒性) 的鉴别方法之一, 应综合考虑我国

表 1 一些国家 HW 浸出毒性试验方法比较

国家	方法名称	液固比	浸取剂类型	备注
美国	TCLP 1311	20:1	5.7 mL 冰醋酸溶解到 500 mL 蒸馏水中, 加 64.3 mL 1 mol/L NaOH, 稀释至 1 L, 溶液 pH 值为 4.93 ± 0.05 5.7 mL 冰醋酸溶解到 500 mL 蒸馏水中, 稀释至 1 L, 溶液 pH 值为 2.88 ± 0.05	翻转振荡法 模拟了工业固体废物与城市垃圾 (MSW) 共处置填埋条件下向地下水中渗滤废物组分的过程 确定液态、固态和多相态废物中重金属、半挥发性和挥发性有机和无机分析组分的迁移性 保护目标为地下水
	SPLP 1312	20:1	$m(H_2SO_4):m(HNO_3) = 60:40$ pH 值 4.20 ± 0.05 (密西西比河以东), pH 值 5.00 ± 0.05 (密西西比河以西)	翻转振荡法 考虑了由于重工业和燃煤造成的大气污染——酸沉降对废物填埋处置的影响 保护目标为地表水和地下水
	MEP 1320	20:1	$m(H_2SO_4):m(HNO_3) = 60:40$ 加去离子水至 pH 值为 3.0 ± 0.2	翻转振荡法 模拟废物在安全填埋场 (sanitary landfill) 由于不适当处置受酸雨影响即酸性降水条件下的渗滤过程 用人工合成酸雨作提取剂连续提取, 以模拟酸雨和 MSW 渗滤液共同作用对废物的长期浸出效果
日本	入场填埋溶出标准	10:1	pH 值为 5.8~6.3 的 HCl 溶液	水平振荡法 作为产业废弃物填埋入场鉴别基准 (溶出基准)——特别管理产业废弃物鉴别标准 保护目标为地下水 浸出项目 33 种
	投海处置溶出标准	10:1	中性蒸馏水	作为产业废弃物投海处置鉴别基准 (溶出基准)——特别管理产业废弃物鉴别标准 保护目标为海洋
中国	浸出毒性	10:1	去离子水 (pH 值 5.5~6.5)	一般采用水平振荡法 (或翻转振荡法) 浸出项目 14 种
法国	EP	10:1	CO <sub>2</sub> 饱和蒸馏水	在 18 °C ~ 25 °C, 用 CO <sub>2</sub> 饱和空气蒸馏水 (含 Cl <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) 作浸取剂, pH 值 4.5 电阻 0.2 MΩ ~ 0.4 MΩ
德国	EP	10:1	蒸馏水	用水浸取, 其他同法国
意大利	EP	10:1	CO <sub>2</sub> 饱和蒸馏水	除浸取剂外, 其他同日本
英国	EP	20:1	蒸馏水	经改进的 TCLP
南非	EP	10:1	蒸馏水	类似于德国

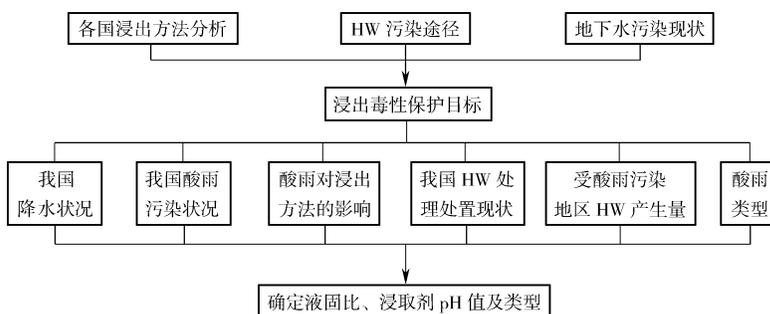


图 1 中国 HW 浸出毒性研究的技术路线

HW 产生及污染现状、贮存和处置量及方式、酸性降水及酸雨频率对其影响情况来确定浸取方法。通过模拟工业固体废物填埋场在不规范填埋处置且受酸雨影响条件下,有毒物质浸出向地下渗透造成对地下水的污染,来确定固体废物填埋处所浸出的毒性物质含量,以此确定该固体废物是否表现毒性特性,并判断其是否按 HW 管理,主要应考虑重工业、燃煤造成的大气污染——酸沉降对固体废物不规范填埋处置的影响这一不利条件。

#### 4 浸出毒性技术参数的确定

浸出毒性模拟过程中的主要技术参数为液固比、浸取剂 pH 值和类型,考虑因素为我国气候状况(降雨量、酸雨现状)及工业固体废物和 HW 处理处置现状。

液固比的确定首先综合考虑我国历年气候状况(降雨量、酸雨现状)、现有 HW 填埋场规划情况及设定的浸出毒性模拟方法,计算方法学借鉴美国的 TCLP 模式。

假定 HW 填埋处置场规划为:一期工程占地 10 000 m<sup>2</sup>,库容量 100 000 m<sup>3</sup>,年处置能力 10 000 t 可满足 10 年填埋要求(按照 HW 填埋标准,不得少于 10 年的填埋使用期)。设定废物填埋深度 3 m(考虑到不透水层与地下水位的距离不得少于 3 m、防渗层及覆盖层规定厚度等),废物密度 = 10 000 t × 10/100 000 m<sup>3</sup> = 1 g/cm<sup>3</sup>。

因此,液固比的选取参数为填埋深度 3 m,年均最大降雨量 2 789 mm(依据 95 个站点近 10 年的观测最大值作为降雨数据库,考虑最不利条件,选取 95% 单侧置信上限的计算结果)<sup>[12]</sup>,填埋场渗透率 100%,工业固体废物 100%,废物密度 1 g/cm<sup>3</sup>,浸出时间 3 年。液固比计算结果为:

$$\text{液固比} = \frac{M_1(\text{浸取溶剂质量})}{M_2(\text{模拟填埋场废物质量})} = \frac{\text{年降雨量} \times \text{水密度} \times \text{单位面积} \times \text{浸出时间}}{\text{填埋深度} \times \text{废物密度} \times \text{单位面积}} \quad (1)$$

$$\text{液固比} = \frac{2.789 \text{ m} \times 1 \text{ g/cm}^3 \times 1 \times 3}{3 \text{ m} \times 1 \text{ g/cm}^3 \times 1} \approx 2.8 \quad (2)$$

综合考虑试验操作方面的因素,设计液固比为 10:1。

#### 5 结论

(1)浸出毒性保护目标确定为地下水。

(2)通过模拟工业固体废物填埋场在不规范填埋处置且受酸雨影响条件下,有毒物质浸出向地下渗透造成对地下水的污染,来确定废物中毒性物质含量,并以此确定该废物是否为 HW。

(3)浸出毒性液固比确定为 10:1;浸取剂 pH 值的选取原则与降雨量基本一致,依据酸雨区和重酸雨区(西南、华南、华中、华东各省和直辖市)观测站历年酸雨的最低酸度为数据库(考虑最不利条件),选取 95% 单侧置信下限;浸取剂酸性溶液依据酸雨中观测的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度平均值确定,以固定配比的浓硫酸和浓硝酸添加蒸馏水稀释至固定 pH 值。

#### [参考文献]

- [1] 赵由才. 危险废物处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 13- 14.
- [2] 邵春岩, 孙俊. 危险废物的法规管理现状及初步分析 [J]. 环境保护科学, 2000 (5): 1- 2
- [3] 何艳明, 聂永丰. 我国危险废物管理现状及发展趋势 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002 3(6): 90- 93.
- [4] USA, ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY OFFICE OF SOLID WASTE. Hazardous waste characteristics scoping study [R]. USA: Washington DC, 1996
- [5] 田中胜. 日、美及欧盟的産業廢棄物處理——各國制度實際 [M]. 日本: 産業廢棄物處理事業振興財團, 1996 15- 18.
- [6] 日本废弃物业学会. 废弃物手册 [M]. 金东振译, 北京: 科学出版社, 2004
- [7] EUROPEAN UNION, EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Report from the commission to the council and the European parliament on the implementation of community waste legislation: Directive 75/442/EEC on Waste, Directive 91/689/EEC on Hazardous Waste, Directive 75/439/EEC on Waste Oils, Directive 86/278/EEC on Sewage Sludge and Directive 76/769/EEC on Hazardous Substances [R]. Belgium: Brussels, 1997
- [8] 李国刚, 刘京, 齐文启. 固体废物浸出毒性试验方法的研究 [J]. 上海环境科学, 1995, 14(10): 4- 6
- [9] 国家环境保护总局. 2003 年中国环境状况公报 [R]. 北京: 国家环境保护总局, 2003
- [10] 李金惠, 王琪, 聂永丰, 等. 危险废物管理与处理处置技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 26- 29
- [11] 刘光全. 铬的浸出毒性试验方法研究 [J]. 环境污染与防治, 2000 22(4): 12- 15
- [12] 国家气象中心. 中国降水年册 (1991—2002) [G]. 北京: 国家气象中心.

本栏目责任编辑 姚朝英