

附件 7

# 《固体废物生产水泥污染控制标准》编制说明

（征求意见稿）

《固体废物生产水泥污染控制标准》编制组

2012 年 10 月

**项目名称：**固体废物生产水泥污染控制标准

**项目统一编号：**491

**编制单位：**中国环境科学研究院、中国建筑材料研究总院、北京金隅红树林环保技术有限责任公司

**编制组主要成员：**

中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所：王琪、李丽、黄泽春、杨玉飞、闫大海、黄启飞、杨昱、薛靖川、刘锋

中国建筑材料研究总院：何捷、萧瑛

北京金隅红树林环保技术有限责任公司：熊运贵

四川大学：陈文清

**标准所技术管理负责人：**王宗爽

**标准所技术管理承办人：**李琴

**标准处项目负责人：**谷雪景

# 目 录

1 项目背景 .....	1
1.1 任务来源 .....	1
1.2 工作过程 .....	1
2 行业概况 .....	2
2.1 我国固体废物产生及生产建材状况 .....	2
2.2 水泥行业利用固体废物情况 .....	3
3 标准制订必要性分析 .....	4
3.1 国家及环保主管部门的相关要求 .....	4
3.2 现行环保标准存在的主要问题 .....	4
4 行业产排污情况及污染控制技术分析 .....	5
4.1 原料中重金属 .....	5
4.2 重金属在水泥窑内的挥发与分配 .....	7
4.3 水泥产品中重金属含量 .....	11
5 标准主要技术内容 .....	12
5.1 标准适用范围 .....	12
5.2 标准结构框架 .....	13
5.3 术语定义 .....	13
5.4 污染物项目选择 .....	13
5.5 污染控制标准限值确定 .....	15
5.6 污染控制标准限值确定依据 .....	16
5.6.1 建材中污染物浸出浓度的计算式 .....	16
5.6.2 扩散系数 .....	26
5.7 建材中污染物有效量测定方法 .....	27
5.7.1 浸出实验参数设定 .....	27
5.7.2 样品制备 .....	29
6 各国建材污染控制标准研究现状 .....	29
6.1 欧盟建材污染控制标准现状 .....	29
6.1.1 欧盟建筑产品指令 .....	30
6.1.2 欧盟各国相关的浸出方法 .....	30
6.1.3 建材污染控制标准制定的方法 .....	31
6.2 荷兰建材污染控制标准现状 .....	34
6.2.1 浸出方法 .....	34
6.2.2 标准值 .....	34
6.3 德国建材污染控制标准现状 .....	37
6.3.1 浸出方法 .....	37
6.3.2 标准限值 .....	37
6.3.3 验证点污染物浓度计算 .....	38
6.4 日本建材污染控制标准现状 .....	39
6.5 中国台湾建材污染控制标准现状 .....	40

6.6 中国建材污染控制标准现状 .....	41
7 与国内外相关标准比较 .....	42
7.1 与国外相关标准比较.....	42
7.2 我国水泥产品中污染物有效量背景值 .....	42
8 监测要求 .....	43
9 实施本标准的环境、社会、经济效益分析及建议.....	44

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

2006年2月6号，原国家环保总局发布了“关于印发有关《“十一五”国家环境保护标准规划》的通知”（环发〔2006〕20号），同年6月份原国家环保总局科技标准司向中国环境科学研究院下达了《固体废物生产建材污染控制标准》（项目统一编号：491）的编制任务，由中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所承担该标准的研究编制工作，中国建筑材料研究总院、北京金隅红树林环保技术有限责任公司作为合作单位参加部分研究工作。

## 1.2 工作过程

编制组自承担该标准制订工作以来，在已有相关项目（国家科技支撑计划课题：固体废物资源化环境安全性评价技术研究）研究的基础上，系统研究分析了国外（荷兰、德国、日本等国家）和国内有关建材及其利用固体废物生产的建材中污染物含量限值的制订程序和方法，形成《固体废物生产建材污染控制标准》的制订方法学。同时，在实验室内开展了大量的水泥产品中有害物的浸出试验，获得建筑产品（材料）中污染物的释放量与时间、液固比（流经产品的雨水体积）的定量关系；确定建筑产品（材料）中污染物的释放机制、释放率等。并且依据最终环境保护目标（如饮用水、地表水、地下水或土壤），同时研究分析国外相关污染控制标准以及我国类似的危险废物浸出毒性鉴别标准中的控制项目，结合对我国国内60余个水泥生产企业采集的样品进行分析测试，最终确定标准纳入的污染物种类。在此基础上，制订了适合我国目前国情的《固体废物生产建材污染控制标准》（草案，初稿）。

2009年11月25日，环保部科技标准司召开标准开题论证会，会议对《固体废物生产建材污染控制标准》（草案）就标准名称、适用范围和污染物限值指标进行了研讨。会后编制组根据开题论证会意见进行了修改，形成《固体废物生产水泥污染控制标准》（草案，第二稿）。

2010年2月至5月期间，编制组邀请专家对《固体废物生产水泥污染控制标准》（草案）进行了多次研讨，根据研讨意见进行了修改，形成《固体废物生产水泥污染控制标准》（征求意见稿，第一稿），于2010年5月提交环保部标准所进行审阅。2010年8月，根据环保部标准所反馈的意见，进一步修改形成了《固体废物生产水泥污染控制标准》（征求意见稿，第二稿）。

## 2 行业概况

### 2.1 我国固体废物产生及生产建材状况

我国工业固体废物产生量增长迅速，从 2001 年至 2010 年，其产生量增加了近 16 亿吨，综合利用量和综合利用率也不断增加（图 1）<sup>1</sup>。据统计，我国 2010 年工业固体废物总产生量约为 24.094 亿吨，其中综合利用量为 16.177 亿吨，综合利用率达到 67.14%。

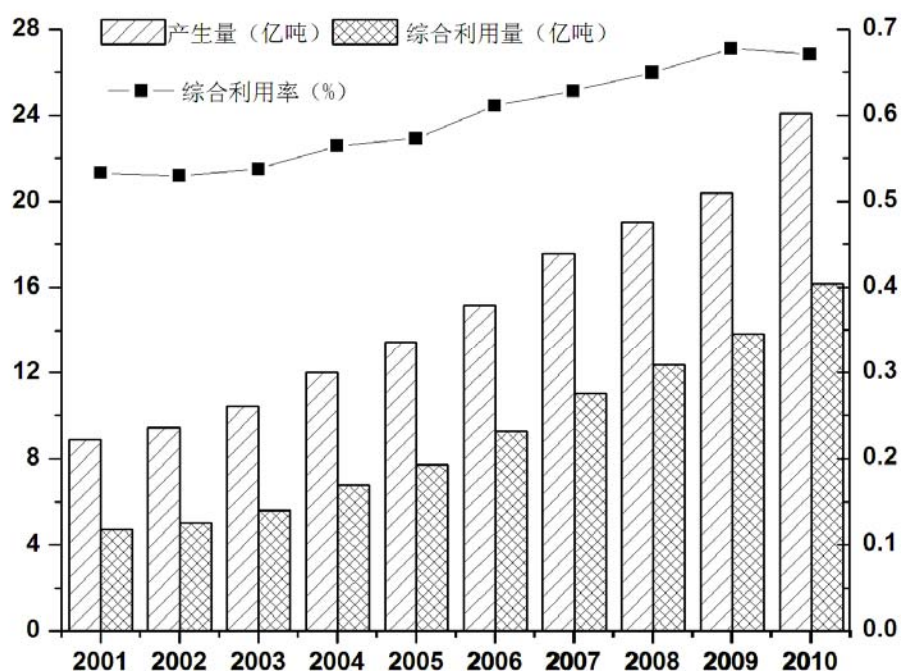


图 1 2001 年至 2010 年工业固体废物产生量及利用情况

建材行业是我国工业固体废物利用大户。“十五”时期建材工业固体废物累计利用量 14.41 亿吨，年平均增长率 18.49%。2006 年建材工业固体废物利用量已达到 4.81 亿吨，比上年增长 22.6%，而在 2010 年，建材工业利用固体废物量已达到 6 亿吨，比 2006 年增长 24.7%<sup>2</sup>。2010 年建材工业利用各类工业固体废弃物中，煤矸石量占全国 50%以上，综合利用粉煤灰量占全国 30%以上。建材工业利用的固体废物主要是废渣、粉煤灰、煤矸石及工业建筑垃圾，占建材工业利用固体废物总量的 99%。

<sup>1</sup> 数据来源：中国统计年鉴（2002~2011）；中国环境状况公报（2011）

<sup>2</sup> 数据来源：中国水泥年鉴 2011

## 2.2 水泥行业利用固体废物情况

2010 年产生工业固体废物量最大的七个行业分别是电力、热力的生产和供应业（23.9%）、黑色金属冶炼及压延加工业（16.9%）、有色金属矿采选业（13.0%）、黑色金属矿采选业（14.2%）、煤炭开采和洗选业（12.1%）、化学原料及化学制品制造业（6.37%）以及有色金属冶炼及压延加工业（3.90%）。这 7 个行业产生的工业固体废物占工业固体废物产生总量的 86.5%。这 7 个行业产生的固体废物的主要利用方式是用于水泥生产（表 1），如化学石膏与天然石膏的化学成分相似，可替代生产石膏用品或用于水泥调凝。硫铁矿烧渣可用作水泥配料的铁质原料；粉煤灰、煤矸石可用作水泥硅质原料，或作为水泥和混凝土的混合材料。高炉水渣、钢渣、赤泥等化学成分为水泥所需，另外还可以与粉煤灰、煤矸石等合用生产微晶玻璃。窑灰可作为水泥生料配料使用或直接作为水泥混合材。

表 1 我国主要工业固体废物的利用率和主要利用方式<sup>3</sup>

固体废物种类	目前主要利用方式
高炉渣	1.粒化高炉渣作水泥混合材料；2. 粒化高炉渣粉作水泥、混凝土掺和料；3. 粒化高炉渣作砖；4. 高炉渣作硅肥；5. 慢冷渣作混凝土骨料、道路材料；6. 膨胀矿渣珠作混凝土轻骨料；7. 作矿渣棉、铸石、微晶玻璃原料
钢渣	1.作炼铁烧结矿原料；2. 作炼铁熔剂；3. 生产钢渣水泥；4. 钢渣配烧水泥熟料；5. 钢渣粉作水泥、混凝土掺和料；6. 作道路工程材料；7. 作工程回填料；8. 作地面砖、墙体材料
尾矿	1.作井下充填料；2. 尾矿免烧砖；3. 生产快硬水泥；4. 代替砂、石作混凝土骨料；5. 作微晶玻璃花岗岩、陶瓷、建材
赤泥	1. 生产水泥；2.生产免蒸烧砖；3. 直接还原炼铁；4. 磁选回收铁；5. 回收碱
粉煤灰和炉渣	1. 作水泥混合材料；2. 作混凝土掺合料；3. 作工程建筑材料；4. 作烧结砖；5. 作粉煤灰陶料；6. 分选漂珠作耐火、保温材料；7. 作公路路基材料；8. 作复合磁化材料
煤矸石	1.作为燃料；2. 制砖；3. 生产水泥；4. 生产轻骨料；5. 制陶瓷制品；6. 提取化工原料；7. 矿井回填
磷石膏	1.制硫酸联产水泥；2.水泥缓凝剂；3.新型石膏建材；4.筑路材料；5.土壤改良剂。
电石渣	1.制水泥；2.替代石灰生产氯酸钾；3.生产漂白液

可见，固体废物在水泥行业的利用是建材行业利用固体废物的主要方式。

来源：《中国环境宏观战略研究-固体废物专题研究报告》

### 3 标准制订必要性分析

#### 3.1 国家及环保主管部门的相关要求

为贯彻《中华人民共和国国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》和《工业转型升级规划(2011-2015年)》的总体部署,落实国务院发展节能环保战略性新兴产业的具体要求,全面推进我国大宗工业固体废物综合利用工作,提高综合利用技术水平,环保部制定了《大宗工业固体废物综合利用“十二五”规划》。大宗工业固体废物综合利用是节能环保战略性新兴产业的重要组成部分,是为工业又好又快发展提供资源保障的重要途径,也是解决大宗工业固体废物不当处置与堆存所带来的环境污染和安全隐患的治本之策。大宗工业固体废物综合利用是当前实现工业转型升级的重要举措,更是确保我国工业可持续发展的一项长远的战略方针。“十一五”以来,在党中央、国务院的正确领导下,在各部门的积极支持下,通过全系统上下的共同努力,我国大宗工业固体废物综合利用取得了长足发展,综合利用量逐年增加,综合利用技术水平不断提高,综合利用产品产值、利润均得到较大提升,取得了较好的经济效益、环境效益和社会效益,为节约资源、保护环境、保障安全、促进工业经济发展方式转变做出了重要贡献。对此,环保部又提出了新的发展目标:到2015年,大宗工业固体废物综合利用量达到16亿吨,综合利用率达到50%,年产值5,000亿元,提供就业岗位250万个。“十二五”期间,大宗工业固体废物综合利用量达到70亿吨;减少土地占用35万亩,有效缓解生态环境的恶化趋势。可见,固体废物资源化已成为防治固体废物污染和节约能源、资源的重要途径。而生产建材,尤其是在水泥行业中的利用是固体废物资源化的主要途径之一。利用固体废物生产水泥,废物中的污染物质会进入水泥熟料,而且水泥生产的原材料中的重金属也最终会进入水泥熟料,这些污染物质在水泥产品的使用过程中可能会被释放出来,进而对生态环境以及人体健康产生不利影响。因此,水泥产品可能带来的环境问题及对人体健康的危害不容忽视,通过制订水泥产品环境保护控制标准来规范行业发展是目前迫切需要解决的问题。

#### 3.2 现行环保标准存在的主要问题

固体废物生产建材的污染问题在国外一些国家(荷兰、德国等)已经得到重视,并出台了相应的建材污染控制标准和导则。《荷兰建筑材料指令》中规定了建筑材料在使用期限内(100年),允许进入环境保护目标(土壤、地表水)中重金属质量浓度限值,而有机污染物则以建筑材料中的总量作为限值。德国《建筑产品对地下水和土壤影响评价导则》中规定,



在使用水泥产品过程中，验证点处地下水中污染物浓度不应超过德国地下水标准值。欧盟建筑产品指令（89/106/EEC）中提出，建筑产品应满足卫生、健康和环境方面的要求，并已开展建材中污染物浸出的方法标准化研究。

我国现行的水泥产品标准中对环境污染的限制要求几乎是空白，如《通用硅酸盐水泥标准》（GB-175-2007）、《混凝土质量控制标准》（GB50164-92）等均未对建材中重金属的含量做出限定。现行的《铬渣污染治理环境保护技术规范-暂行》（HJ/T 301-2007）虽然对产品中的重金属浸出含量做了限制，但涉及范围过窄（只有铬和钡）。

可见，我国现行的建材标准，包括水泥产品标准中对环境污染的限制要求几乎是空白。因此，为既能大力推动固体废物资源化技术的发展，又能较好地保护环境和人体健康，制订水泥产品环境包括控制标准十分必要。

## 4 行业产排污情况及污染控制技术分析

水泥窑中的高温氧化气氛，能使有机物几乎完全被分解，重金属是主要的污染物。重金属等污染物主要来源于原料、燃料和替代原料和替代燃料，这些重金属在水泥窑的高温条件下，部分进入烟气，部分进入熟料，从而导致水泥产品中存在一定量的重金属。

### 4.1 原料中重金属

不同地点开采的水泥原材料中的重金属元素的浓度会在一个较大的范围内波动，有的元素其浓度甚至相差上万倍；不同时间内开采的原材料中重金属元素的浓度也会有很大的差异。表 2~4 为国内外生料、煤和熟料中各种重金属的大致含量范围。

表 2 德国生料、煤、熟料和水泥中微量元素含量<sup>4</sup>

元素	微量元素含量范围/平均值（mg/kg）				
	生料	无烟煤	褐煤	熟料	水泥
As	2-28/9	1-200/9	0.1-12/0.8	2-87/9	2-117/8
Be	0.1-2.5/1	0-8/1.4	0.04-0.6/0.2	0.2-2/1.4	0.2-1.6/1
Br	4.7-18.9	0.2-1.5/0.9	/0.04	—	—
Cd	0.03-1.1/0.3	0.01-10/1	0.06-2.4/0.2	0.01-4/1	0.03-6/0.6
Cl	40-290	1000-1300	<10-1100	—	—

<sup>4</sup> 数据来源：Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilization. 2003, Institute of technology and systemanalyses of Germany

元素	微量元素含量范围/平均值 (mg/kg)				
	生料	无烟煤	褐煤	熟料	水泥
Cr	23-59/30	1-260/14	0.9-20/3.6	10-422/66	25-712/68
F	300-950	50-370	—	—	—
Hg	0.008-1/0.06	0.01-3/0.3	0.01-0.7/0.2	0.001-1.2/0.1	0.02-0.5/0.3
I	0.24-1.1	0.8-11.2	—	—	—
Ni	12-38/20	1-110/23	0.6-29/3	10-397/38	14-97/45
Pb	1.7-98/14	5-270/27	0.7-34/3	1-105/24	5-254/27
Tl	0.1-12/0.5	0.1-5/1	0.05-0.4/0.1	0.01-10/0.5	0.02-4.1/0.6
V	6-120/37	10-250/39	0.1-84/10	10-136/57	15-144/74
Zn	10-108/34	4.5-450/63	1-70/10	29-600/113	21-679/164
Co	3-14/7	0.5-43/9	0.5-4.2/1	6-48/13	3-21/11
Cu	5-19/14	0.3-60/18	0.4-15/1.8	5-136/38	14-98/38
Mn	50-500/236	5-356/58	50-160/77	218-526/400	107-3901/606
Sb	0.1-2/1	0.05-5/1	0.04-2.5/0.8	0.1-17/5	0.5-18/5
Sn	2-10/3	1.3-7.8/4	0.5-15/4	1-36/13	1-14/3
Se	0.7-30/1.3	0-6/2	0.4-25/2.6	0.2-20/4	n.d.
Te	0.1-10/1	0.2-5/2	0.1-10/3	0.2-1/0.6	n.d.

表 3 国内 A 厂生料、煤、熟料中重金属含量 (mg/kg) <sup>5</sup>

重金属	煤		生料		熟料	
	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
Hg	0.2	0.16	0.19	0.23	<0.01	<0.01
Tl	0.1	0.3	14.3	23.3	2	2.4
Cd	1.32	0.52	0.2	0.3	0.49	0.44
As	6	6.4	9.3	10.6	12.5	14.3
Ni	15	12.1	13.5	9.7	15.8	15.9
Pb	13.8	14.2	6.9	6.9	14	13

<sup>5</sup> 表 1-4, 1-5 数据来自水泥样品分析

Sb	0.6	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4
Cu	23.9	27.7	9	10	14.5	15.1
Mn	95.1	88.8	751	849	899	1040
Cr	19.1	19.5	102	81	198	167
Co	4.4	5.3	2.7	2.9	4.3	4.3
V	34.2	38	56	59.6	99.6	107
Sn	0.4	0.5	0.4	0.5	1.3	1.4
Zn	31.5	21.5	26.6	29.2	45.8	45

表 4 国内 B 厂生料、煤、熟料中重金属含量 (mg/kg)

重金属	煤		生料		熟料	
	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
Hg	1.02	1.08	1.45	1.15	0.016	0.013
Tl	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00
Cd	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
As	0.62	0.54	3.43	3.83	5.88	6.24
Ni	6.85	7.45	7.64	10.5	10.9	10.1
Pb	<1.00	<1.00	15.6	11.8	10.4	17.7
Sb	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00
Cu	9.39	8.62	24.4	21.6	49	41.8
Mn	213	232	251	247	413	388
Cr	7.72	5.86	10.7	9.36	10.4	8.05
Co	2.72	2.72	2.68	2.55	5.36	4.59
V	6.79	5.02	12.9	11.4	21	15.8
Sn	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00	<1.00
Zn	6.26	23	43.7	44.5	31.3	39.4

## 4.2 重金属在水泥窑内的挥发与分配

### (1) 挥发特性

原料或燃料中的重金属，在水泥窑高温氧化的气氛中，因其挥发特性的不同，导致其在

水泥熟料中的含量也会有较大的差异。

欧盟 IPPC 根据重金属及其盐类的挥发特性，将常见重金属元素划分为 4 类如表 5。需要强调的是，这个分类有个前提，它是指使用一般性原料，特别是卤素含量在正常范围，若提高生料的 Cl 含量便会明显提高某些重金属如 Pb 的挥发性。

表 5 微量元素在水泥窑内的挥发性分级

等级	元素	冷凝温度 (°C)
不挥发	Ba,Be,Cr,As,Ni,V,Al,Ti,Ca,Fe,Mn,Cu,Ag	—
半挥发	Sb,Cd,Pb,Se,Zn,K,Na	700-900
易挥发	Tl	450-550
高挥发	Hg	<250

不挥发类元素与熟料中的主要元素钙、硅、铝及铁和镁相似，完全被结合到熟料中。除表中列出的元素外还有钼 (Mo)、铀 (U)、钽 (Ta)、铌 (Nb) 和钨 (W)。这类元素 99.9% 以上直接进入熟料。

半挥发类元素在水泥熟料煅烧过程中，首先形成硫酸盐和氯化物。这类化合物在 700-900°C 温度范围内冷凝，在窑和预热器系统内形成内循环，最终几乎全部进入熟料，随烟气带入带出窑系统外的量很少。Pb 和 Cd 在气固混合充分的悬浮预热器内被熟料吸收的比例高于气固混合较弱的半干法窑上被熟料吸收的比例。例如 Zn 在悬浮预热器上 90% 被熟料吸收，但在半干法窑上被熟料吸收的比例在 10%—90% 之间波动，带入量越高熟料吸收率越低，进入窑灰和随净气粉尘排放的量越高。

物料中易挥发的元素 Tl 于 520-550°C 开始蒸发，在窑尾物理温度 850°C 的温度区主要以气相存在，一般不被带回转窑烧成带，随熟料带出的比例小于 5%。

高挥发元素 Hg 在约 100°C 温度下完全蒸发，所以不会结合在熟料中，在预热器系统内不能冷凝和分离出来，主要是凝结在窑灰上或随窑废气带走形成外循环和排放。

## (2) 分配系数

重金属在水泥窑中的挥发特性，决定了其在水泥熟料和烟气中的含量差异，这种差异的大小可以用分配系数来描述，即重金属在水泥熟料和烟气中含量的比值。

德国水泥研究所于 1984-1987 年间对多台悬浮预热器窑的重金属吸收率与烟气中重金属

浓度作了监测，测得的重金属在熟料中的吸收率和在烟气中的排放量见表 6。

表 6 德国悬浮预热窑中重金属在熟料中吸收率和烟气排放量

元素	熟料吸收率 (%)	单位熟料排放量 (mg/kg)
As	83-91	0.000-0.005
Cd	74-88	0.000-0.001
Cr	91-97	0.010-0.011
Cu	—	—
Ni	87-97	0.003-0.020
Pb	72-95	0.000-0.033
Zn	80-99	0.003-0.047

VDZ 经计算所得的重金属在悬浮预热回转窑内的排放系数和转化系数如下表，排放系数指燃料和原料中的重金属随烟气排入大气的比例，转化系数仅指燃料中的重金属随烟气排入大气的比例。转化系数比排放系数低几个数量级，说明燃料中的重金属随烟气排入大气的量非常微小。

表 7 VDZ 测得的重金属排放系数和转化系数 (%)

元素	排放系数	转化系数
Cd	<0.01-<0.2	0.002
Pb	<0.01-<0.2	0.002
Tl	<0.01-<0.1	0.02
Sb	<0.01-0.05	0.0005
As	<0.01-<0.02	0.0005
Mn	<0.001-<0.01	0.0005
Co	<0.01-<0.05	0.0005
Cu	<0.01-<0.05	0.0005
Cr	<0.01-<0.05	0.0005
Ni	0.01-<0.05	0.0005
V	0.01-<0.05	0.0005
Sn	0.01-<0.05	0.0005
Zn	0.01-<0.05	0.0005

根据美国大陆水泥公司利用某湿法水泥窑共处置危险废物的实验数据（表 8），其中仅

部分窑灰返回窑中，可以计算重金属在窑灰、烟气、熟料中的分配系数，如下表。同时还发现，在不超过重金属进量限值范围内较大幅度改变重金属进量，不影响重金属在回灰，熟料及烟气中的分配系数。

表 8 美国大陆水泥公司测得的重金属分配系数 (%)

重金属	挥发特性	窑灰中比例	烟气中比例	熟料中比例	窑灰中重金属返还率
As	难挥发	25.1	0.0062	65.6	45.7
Be	难挥发	14.7	0.0301	45.7	29
Cr	难挥发	20.6	0.0395	67.9	23.3
Cd	中等挥发	91.1	0.452	1.31	35.1
Pb	中等挥发	95.6	0.451	1.37	25.8

国内清华大学在新型干法水泥窑上测得的未进行废物共处置时的重金属分配系数如下表。

表 9 清华大学测得的重金属分配系数 (%)

微量元素	输入总量 (g/h)	不燃废弃物时 排放速率 (g/h)	随大气排放所占的 比例 (%)	熟料中固留所 占的比例 (%)
As	2697.48	<0.047	<0.00174	86.5
Cr	2025.1	<0.01	<0.000494	91.2
Cu	1465.2	0.9-5	0.0614-0.341	94.56
Pb	3789.9	<0.3	<0.00792	90.79
Zn	5122.4	7-17	0.137-0.332	98
Cd	11.6	<0.1	<0.862	85.5
Ni	1324.4	0.1-1	0.00755-0.0755	94.16

编制组借助开展的试烧试验测得的重金属分配系数如下表。

表 10 课题组开展的试烧试验测得的重金属分配系数

重金 属	华新		北京		大连	
	烟气 (%)	熟料 (%)	烟气 (%)	熟料 (%)	烟气 (%)	熟料 (%)
Hg	<0.28-<0.33	2.44-2.88	<0.0003	0.61-0.64	<0.0007	0.54-0.59
Tl	0.0060-0.0097	6.16-8.37	—	—	—	—
Cd	0.199-0.219	75.25-92.4	—	—	0.0021-0.0025	40.02-75.8
As	3.63-9.16	76.1-76.32	7.64-10.27	96.38-100	12.58-14.56	100
Ni	0.005-0.014	63.78-87.6	0.08-0.12	52.90-82.09	0.081-0.150	99-100
Pb	0.174-0.422	94.14-100	0.41->0.46	40.48-86.8	0.075-0.083	78.7-100
Sb	1.57-3.60	42.93-52.8	1.29->2.0	—	>1.29>1.92	—
Cu	0.04-0.08	71.37-78.0	<0.004	57.01-100	0.006	92.61-98.3
Mn	0.002-0.005	70.91-72.6	0.018-0.03	88.17-94.96	0.01-0.013	92.36-94.3
Cr	0.07-0.08	100	0.027-0.04	46.55-56.55	0.073-0.113	76.96-100
Co	0.20-0.22	75.49-83.3	<0.008	97.04-100	0.0028-0.003	100
V	0.008-0.02	100	0.146-0.17	76.39-95.90	0.04-0.06	95.51-95.8
Sn	0.39-0.6	100	>0.31-0.51	—	—	—
Zn	0.03-0.09	86.14-93.3	0.020-0.03	43.26-44.13	0.001-0.003	97.38-97.5

### (3) 水泥窑中重金属的挥发特性

水泥回转窑特别是带悬浮预热器的回转窑，有强氧化条件，存在 CaO 和 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O 等碱性氧化物，气体中粉尘浓度很高，这些都对微量元素化合物的特性产生很大影响，如提高挥发温度，降低挥发性。另外由于在水泥回转窑系统中烟气与固体材料间的相互作用降低了某些重金属化合物的挥发特性。

### 4.3 水泥产品中重金属含量

由上述分析可知，由于水泥生产的原料、替代原料或替代燃料中含有一定量的重金属，即便重金属存在挥发特性，但重金属仍然会在熟料和烟气中进行分配，导致熟料中必然含有一定量的重金属。

可见，无论是利用固体废物生产的水泥产品还是利用天然原料和燃料生产的水泥产品中均含有一定量的重金属，这部分重金属在水泥产品的长期使用中会对环境和人体健康造成风

险，因此，应控制水泥产品中重金属的量。

## 5 规范主要技术内容

### 5.1 规范适用范围

广义的建材是指建造建筑物和构筑物的所有材料，包括使用的各种原材料、半成品、成品等的总称。如粘土、铁矿石、石灰石、生石膏等。狭义的建筑材料是指直接构成建筑物和构筑物实体的材料。如混凝土、水泥、石灰、钢筋、粘土砖、玻璃等。《建筑材料放射性核素限量》（GB 6566-2001）中对建材的定义：指用于建造各类建筑物所使用的无机非金属类材料。建筑材料可分为：建筑主体材料和装修材料。建筑主体材料指用于建造建筑物主体工程所使用的建筑材料。包括：水泥与水泥制品、砖、瓦、混凝土、混凝土预制构件、砌块、墙体温材料、工业废渣、掺工业废渣的建筑材料及各种新型墙体材料等。装饰材料指用于建筑物室内、外饰面用的建筑材料。包括花岗石、建筑陶瓷、石膏制品、吊顶材料、粉刷材料及其他新型饰面材料等。

对我国各种主要建材产品的产量统计表明，水泥是我国产量最大、应用最广泛的建筑材料（表 11）。目前我国大部份固体废物均用于水泥生产行业，包括做水泥生产的替代原料、燃料，水泥混合材或混凝土生产的混合材等。因此，本标准制订了水泥产品中的重金属浸出浓度限值，通过控制水泥产品中的重金属含量来保护环境和人体健康，在很大程度上能够控制因固体废物生产建材而造成的污染。随着研究水平、认知水平进一步提高，条件成熟后，再逐步完善其他建材的污染控制标准。国外建材的污染控制标准也大多以水泥为研究对象。

表 11 主要建材产品产量统计<sup>6</sup>

建材种类	水泥	砖	瓦	平板玻璃	陶、瓷质砖
产量（万吨）	61113	13050	590	1315	1984

因此，本标准的适用对象之一为利用固体废物生产水泥的产品，包括利用固体废物作为水泥生产替代原料生产的水泥产品，利用固体废物作为水泥生产的混合材料生产的水泥产品。

水泥生产中利用天然原料和染料也是水泥产品中污染物的来源之一，而且，不同地点开采的水泥原材料中的重金属元素的浓度会在一个较大的范围内波动，有的元素其浓度甚至相差上万倍；不同时间内开采的原材料中重金属元素的浓度也会有很大的差异。原理上，原料

<sup>6</sup> 数据来源：中国建筑材料工业年鉴 2008



中自然带来的重金属物质与工业固体废物中的污染物质表现为相同的污染特性，同样会对环境造成影响，在实际研究过程中也无法进行区分。对于水泥产品而言，不仅要控制固体废物中的重金属，对原料带来的重金属物质同样需要进行控制。因此，仅利用天然原料和天然燃料生产的水泥产品也需要控制其中污染物的含量。

此外，利用固体废物生产其他建筑材料，例如轻骨料、砖、陶粒材料等，其污染控制可参照本标准执行。

## 5.2 规范结构框架

本标准包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、污染控制标准限值和实施与监督 5 部份，建材中污染物含量确定方法以标准附录的形式给出。

至本标准颁布实施日起，企业生产的利用固体废物作为替代原料、燃料生产的水泥产品，利用固体废物作为混合材料生产的水泥产品以及以天然原料、燃料生产的水泥产品中污染物含量应满足本标准。

至本标准颁布实施日起，企业利用固体废物生产轻骨料、砖、陶粒材料等其他建筑材料，其污染控制可参照本标准执行。

## 5.3 术语定义

本部分为执行本标准制定的专门的术语和对容易引起歧义的名词进行的定义。

标准术语中，固体废物的定义来源于《中华人民共和国固体废物污染防治法》。

建材的定义来源于《建筑材料放射性核素限量》(GB 6566)。

水泥产品除包括 GB5947-86 所定义的各种水泥产品外，还包括利用这些水泥产品生产的水泥制品。

污染物有效量定义来源于荷兰建材指令。

## 5.4 污染物项目选择

污染物项目确定的原则是一般要求在我国地下水或饮用水标准中有该类污染物。本标准共确定了 13 项污染物（12 项重金属，1 项非金属），这些项目的确定主要依据最终环境保护目标（如饮用水、地表水、地下水或土壤）而定；同时参考国外相关污染控制标准以及我国类似的危险废物浸出毒性鉴别标准中的控制项目；除此以外，对我国国内 60 余个水泥生产企业采集的样品进行分析测试，选取具有普遍性、关注度比较高的污染物种类（表 12）。由于 Hg 具有高挥发性，在约 100℃ 温度下完全蒸发，所以不会结合在熟料中，在预热器系统

内不能冷凝和分离出来，主要是凝结在窑灰上或随窑废气带走形成外循环和排放。因此，本标准没有将 Hg 纳入污染控制项目类别。

表 12 污染物项目在各标准中的情况

序号	项目	地下水标准项目	饮用水标准	危险废物浸出毒性标准	国内外水泥中关注度比较高的元素	本标准项目
1	六价铬	√	√	√		√
2	总铬			√	√	√
3	铜	√	√	√	√	√
4	锌	√	√	√	√	√
5	铅	√	√	√	√	√
6	镉	√	√	√	√	√
7	铍	√	√	√	√	√
8	镍	√	√	√	√	√
9	砷	√	√	√	√	√
10	汞	√	√	√	√	
11	铁	√	√			
12	锰	√	√	√	√	√
13	钼	√	√		√	√
14	钴	√			√	
15	钡	√	√	√		
16	硒	√	√	√		
17	银		√	√		
18	铝		√			
19	铊		√		√	√
20	镓		√			
21	锡				√	
22	氟	√	√			√

## 5.5 规范制标准限值确定

固体废物生产的建材浸出浓度应满足表 13 规定的限值。

表 13 固体废物生产建材污染控技术规范限值

序号	项目	限值(mg/L)
1	总铬	0.1
2	六价铬	0.05
3	铜（以总铜计）	1
4	锌（以总锌计）	1
5	铅（以总铅计）	0.05
6	镉（以总镉计）	0.01
7	铍（以总铍计）	0.0002
8	镍（以总镍计）	0.05
9	砷（以总砷计）	0.05
10	锰（以总锰计）	0.1
11	钼（以总钼计）	0.1
12	铊（以总铊计）	0.0001
13	氟化物	1

建材中污染物浸出浓度的计算方法如下：

$$c = 38400 \times U_{\text{avail}} (D)^{1/2} \quad \text{式 1}$$

式中：U<sub>avail</sub>——建材中有害物有效量；

D——扩散系数，取值见表 14；

38400——转换系数。

表 14 扩散系数

序号	项目	扩散系数 D (m <sup>2</sup> /s)
1	铬 (Cr)	1.24×10 <sup>-14</sup>
2	六价铬 (Cr <sup>6+</sup> )	5.0×10 <sup>-11</sup>
3	铜 (Cu)	8.79×10 <sup>-14</sup>
4	锌 (Zn)	1.82×10 <sup>-14</sup>

5	铅 (Pb)	$6.45 \times 10^{-16}$
6	镉 (Cd)	$1.69 \times 10^{-16}$
7	铍 (Be)	$5.2 \times 10^{-13}$
8	镍 (Ni)	$1.68 \times 10^{-15}$
9	砷 (As)	$4.24 \times 10^{-15}$
10	锰 (Mn)	$1.8 \times 10^{-16}$
11	钼 (Mo)	$1.58 \times 10^{-14}$
12	铊 (Tl)	$5.20 \times 10^{-15}$
13	氟 (F)	$6.0 \times 10^{-14}$

## 5.6 污染控制标准限值确定依据

### 5.6.1 建材中污染物浸出浓度的计算式

#### (1) 场景设定

建材使用的环境安全性与其使用的场景（暴露环境）直接相关，暴露环境的条件能影响材料中污染物质的释放，而且被释放出的污染物质在不同场景中的迁移和转化也不相同，最终导致对人体健康和环境的影响也不同。

#### 1) 水泥行业流向

通过对水泥使用行业分析，可以大概估计我国水泥的主要用途。图 2 是我国 2000 年 2005 年水泥使用途径分析<sup>7</sup>。

<sup>7</sup> 主要数据来源：中国统计年鉴；《全国统一市政工程预算定额》；城市建设统计公报；-城市公用事业基本境况；公路水路交通行业发展统计公报

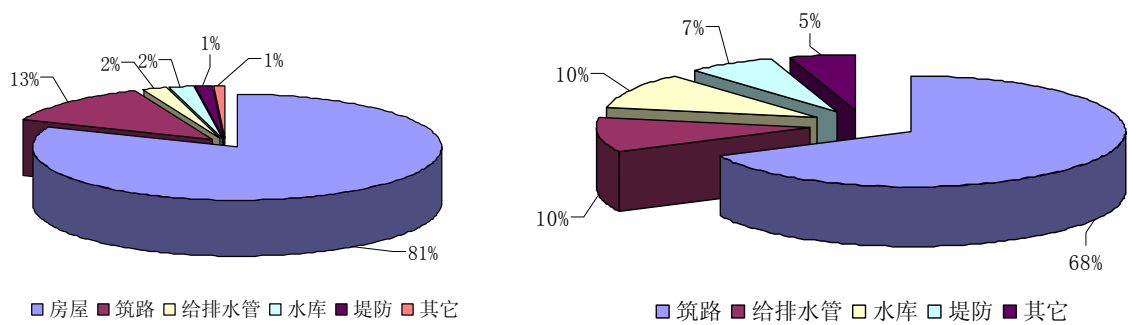


图 2 我国水泥行业流向 (2000 及 2005 年)

图 2 表明，我国水泥主要用于房屋建筑、筑路（混凝土路面、铁路枕木等）和给排水管网，考虑到暴露环境的因素，暴露风险较大的行业流向是筑路和给排水管网。

## 2) 场景确定与分析

根据水泥行业流向分析确定的主要暴露场景，考虑给人体健康带来直接风险的概率，确定本文的研究场景为筑路（混凝土路面）和给排水管网，鉴于排水管网中污水需再处理，故只对水泥应用于给排水管网进行风险分析。

### a) 混凝土路面

混凝土路面受雨水冲刷及浸泡作用，其中的污染物质可能会在雨水尤其是酸雨的淋滤下浸出，而迁移至土壤和地下水（图 3）。该场景中对污染物质释放影响较大的是混凝土的性状、降雨 pH 值、降雨量和污染物质的释放速率和释放量等。

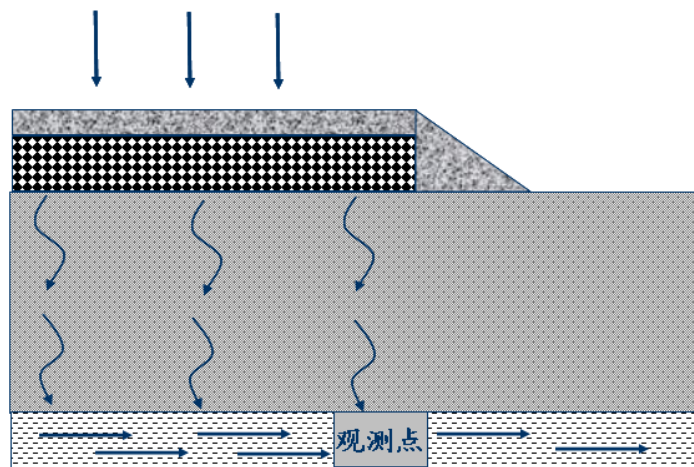


图 3 混凝土路面的应用场景模拟

### b) 给排水管网

混凝土给水管道中污染物释放后直接进入给水后被人体摄入，不经稀释过程。对混凝土中污物质释放影响较大的是释放速率（图4）。

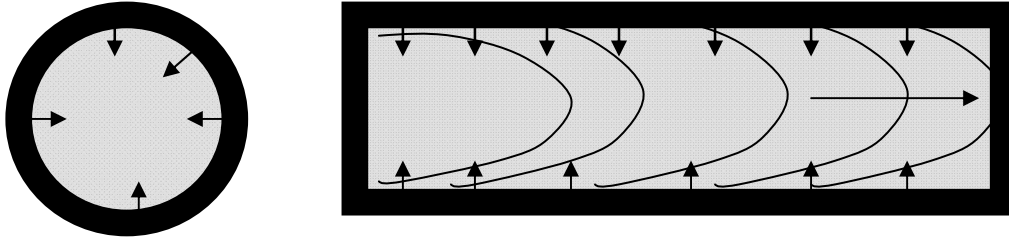


图4 混凝土给水管道场景模拟图

### 5.6.2 路面场景下污染物限值

1) 以地下水为环境保护目标

a) 场景模拟

由于降雨的作用，混凝土路面中污染物会经扩散作用被释放，直接渗入或经地表水渗入土壤，经土壤不饱和层至地下水混合带，根据从严原则，不考虑稀释衰减系数（图5）。

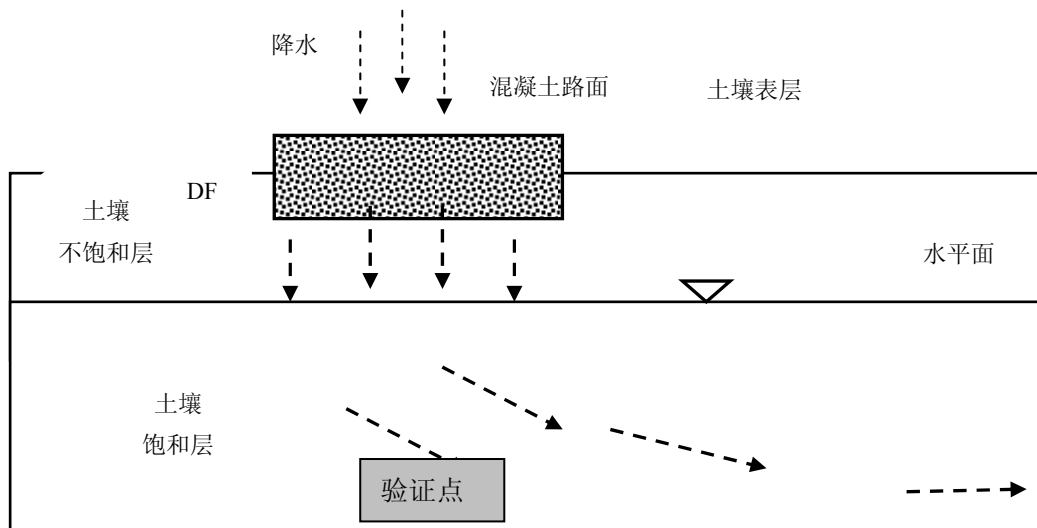


图5 污染物迁移过程概念图

b) 污染物最大允许释放量

假设混凝土路面释放的污染物全部进入土壤，没有稀释衰减过程直接迁移至地下水。在混凝土路面使用期限内，为保证不污染地下水，浸出液迁移至地下水时，其中的污染物浓度

不应超过地下水标准值（此处取 III 类水质标准值）。因此，当浸出液中的污染物浓度达到地下水标准值时，允许释放的污染物有效量达到最大值。

以 1 个单位面积（ $m^2$ ）的路面为研究对象，则路面允许释放的污染物最大量可以表示为：

$$M_{\max} = C_s \times V \times 1000 \quad \text{式 2}$$

式中： $M_{\max}$ ——T 时间内，单位面积混凝土路面污染物最大允许释放量， $mg/m^2$ ；

$C_s$ ——地下水水质污染物含量标准值， $mg/L$ ；

$V$ ——T 时间内，单位面积的路面承受的降雨量， $m^3$ ；

1000——单位转化系数。

### c) 混凝土路面的污染物释放量

单位面积（ $m^2$ ）路面的污染物释放量可以表示为：

$$M = 2 \times \rho \times U_{avail} \left( \frac{D \times T}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 3}$$

式中： $M$ ——T 时间内，单位面积路面污染物累积释放量， $mg/m^2$ ；

$\rho$ ——混凝土密度， $kg/m^3$ ；

$U_{avail}$ ——混凝土中污染物有效量， $mg/kg$ ；

$D$ ——扩散系数， $m^2/s$ ；

$T$ ——累积释放时间， $s$ 。

由公式 3 可知，决定路面混凝土污染物释放量的参数主要为累积释放时间  $T$  和污染物有效量  $U_{avail}$ ，混凝土中污染物有效量表示为：

$$U_{avail} = \frac{M}{2\rho} \left( \frac{\pi}{D \times T} \right)^{1/2} \quad \text{式 4}$$

当  $M$  与  $M_{\max}$  相等时，污染物有效量达到限值  $U_{avail,max}$ ，可表示为：

$$U_{avail,max} = \frac{M_{\max}}{2\rho} \left( \frac{\pi}{D \times T} \right)^{1/2} \quad \text{式 5}$$

将式 2 代入式 5，得

$$U_{avail,max} = \frac{C_s \times V \times 1000}{2\rho} \left( \frac{\pi}{D \times T} \right)^{1/2} \quad \text{式 6}$$

式 6 中,  $C_s$  引用我国地下水标准值 (三类); 混凝土密度  $\rho$  取  $2276\text{kg/m}^3$ 。浸出研究结果表明, 混凝土中污染物的浸出速率在 50 天后变化较小, 时间  $T$  取 50 天。扩散系数由修正后的扩散实验和参考比较国内外其它同行报道的结果获得。

根据从严原则, 取酸雨区年最小降雨量平均值 1000 毫米。因此, 50 天的单位面积混凝土路面承受的降雨量 ( $V$ ) 为 138 毫米, 计算路面混凝土中各污染物有效量限值  $U_{avail,max}$  (表 15)。

表 15 以地下水为保护目标路面混凝土中污染物有效量限值

序号	项目	有效量限值 $U_{avail,max}$ (mg/kg)
1	铬 (Cr)	23
2	六价铬 ( $\text{Cr}^{6+}$ )	0.18
3	铜 (Cu)	88
4	锌 (Zn)	193
5	铅 (Pb)	51
6	镉 (Cd)	20
7	铍 (Be)	0.007
8	镍 (Ni)	32
9	砷 (As)	20
10	锰 (Mn)	200
11	钼 (Mo)	21
12	铊 (Tl)	0.04
13	氟 (F)	110

## 2) 以土壤为环境保护目标

假设进入土壤中的污染物在混凝土路面使用期限内不发生迁移 (即进入地下水等)。参考荷兰建材法令标准制定原则, 混凝土路面在长期使用中 (我国为 30a), 进入土壤的累积量不超过土壤环境质量控制标准值 (一级标准) 的 1%, 则允许进入土壤的污染物质  $M_{max}$  可以表示为:

$$M_{max} = C_s \times d \times V \times 0.01 \quad \text{式 7}$$

式中:  $M_{t,max}$ ——1 单位面积路面污染物最大允许释放量,  $\text{mg/m}^2$ ;

$C_s$ ——土壤中污染物含量标准值 (一级标准),  $\text{mg/kg}$ ;

$d$ ——土壤容重,  $\text{kg/m}^3$ ;



V——土壤体积，m<sup>3</sup>；

0.01——不超过土壤环境质量标准 1%。

1 单位混凝土路面污染物的释放量 M 又可以表示为：

$$M = 2 \times \rho \times U_{avail} \left( \frac{D \times T}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 8}$$

污染物有效量可以表示为：

$$C_0 = \frac{M}{2\rho} \left( \frac{\pi}{D \times T} \right)^{1/2} \quad \text{式 9}$$

当 M 与 M<sub>max</sub> 相等时，污染物有效量的限值 U<sub>avail,max</sub> 计算公式如下：

$$U_{avail,max} = \frac{C_s \times 0.01 \times d \times V}{2\rho} \left( \frac{\pi}{D \times T} \right)^{1/2} \quad \text{式 10}$$

式 10 中，C<sub>s</sub> 引用土壤环境质量标准值，mg/kg；根据荷兰建材指令，混凝土路面下土壤层的厚度为 1m，则土壤体积 V 为 1m<sup>3</sup>；土壤容重取 1.4 g/cm<sup>3</sup>（一般含矿物多而结构差的土壤（如：砂土），土壤容重在 1.4-1.7 g/cm<sup>3</sup> 之间，含有机物多而结构好的土壤（农业土壤）在 1.1-1.4 之间）；混凝土路面使用年限 T 取 30 年，计算得混凝土中污染物的 U<sub>avail,max</sub> 值，见表 16。

表 16 以土壤为保护目标混凝土中污染物有效量限值

序号	项目	有效量限值 U <sub>avail,max</sub> (mg/kg)	
		以我国土壤环境质量标准参考	以美国土壤环境质量标准为参考
1	铬 (Cr)	90	80
2	铜 (Cu)	132	—
3	锌 (Zn)	—	600
4	铅 (Pb)	154	—
5	镉 (Cd)	5	70
6	铍 (Be)	—	1
7	镍 (Ni)	110	130
8	砷 (As)	82	50
9	锰 (Mn)	—	—
10	钼 (Mo)	—	—
11	铊 (Tl)	—	0.2

### (3) 给水管道场景下污染物限值

#### 1) 场景设定

混凝土给水管道使用时受到水的冲刷和浸泡作用,其中的污染物会溶入给水中而导致对饮用水的可能污染。

#### 2) 给水管道中饮用水中污染物浓度

以 1m 长的水柱为研究对象,管道直径为  $r$ , 给水管道总长度  $L$ , 水流速度  $u$ , 水柱从进入管内到流出的时间  $t=L/u$ 。由于水柱在管内的停留时间较短,虽然释放速率是与时间有关的变量,但水柱从进入管内到流出,混凝土中进入水柱的污染物释放速率  $M_T$  基本没有变化。则水柱中污染物浓度  $C$  可用式 11 来表达:

$$C = \frac{M_T \times t \times S}{V \times 1000} = \frac{M_T \times (L/u) \times S}{V \times 1000} \quad \text{式 11}$$

式中:  $C$ ——水柱从进入管内到流出,水柱中污染物累积浓度, mg/L;

$M_T$ —— $T$  时间内,单位面积混凝土中污染物平均释放速率, mg/m<sup>2</sup>·s;

$L$ ——给水管道总长度  $L$ , m;

$u$ ——水流速度, m/s;

$S$ ——水柱表面积 (1m 长混凝土管道内表面积), m<sup>2</sup>;

$V$ ——水柱的体积, m<sup>3</sup>;

1000——单位转换系数。

#### 3) 污染物平均释放速率 $M_T$ 的确定

混凝土中重金属释放是个持续缓慢但又不断变化的过程,重金属初期释放较快,随时间的延续释放逐渐变慢并趋于稳定。 $T$  时间内,污染物平均释放速率可表示为:

$$M_T = \frac{M}{T} \quad \text{式 12}$$

式中:  $M_T$ —— $T$  时间内,单位面积混凝土中污染物释放速率, mg/m<sup>2</sup>·s;

$M$ —— $T$  时间内,单位面积混凝土中污染物累积释放量, mg/m<sup>2</sup>;

$T$ ——累积释放时间, s。

根据 Fick 扩散第二定律,混凝土中污染物的累积释放量  $M$  为:

$$M = 2 \times \rho \times U_{avail} \left( \frac{D \times T}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 13}$$

式 12 代入 13 可得：

$$M_T = 2 \times \rho \times U_{avail} l \left( \frac{D}{\pi \times T} \right)^{1/2} \quad \text{式 14}$$

将式 14 代入 11，水柱中污染物浓度  $C$  可表示为：

$$C = \frac{2 \times \rho \times U_{avail} \times \sqrt{\frac{D}{\pi \times T}} \times L \times S}{V \times u \times 1000} \quad \text{式 15}$$

由公式 15 可知，决定给水管道中污染物浓度的参数主要为累积释放时间  $T$  和污染物有效量  $U_{avail,max}$ 。

#### 4) 混凝土中污染物有效量 $U_{avail,max}$ 的确定

为保证饮用水安全，水柱中污染物浓度  $C$  必须小于饮用水标准中该污染物的限值 ( $C_s$ )，当两者相等时 (即  $C_s = C$ )，混凝土中污染物有效量  $U_{avail}$  达到最大值，表示为  $U_{avail,max}$ ，由式 14 可得，

$$U_{avail,max} = \frac{C_s \times V \times u \times 1000}{2 \times \rho \times \sqrt{\frac{D}{\pi \times T}} \times L \times S} = \frac{C_s \times r \times u \times 1000}{4 \times \rho \times \sqrt{\frac{D}{\pi \times T}} \times L} \quad \text{式 16}$$

式中： $U_{avail,max}$  ——混凝土中有污染物有效量限值, mg/kg；

$C_s$  ——饮用水水质污染物浓度标准值, mg/l；

$r$  ——混凝土给水管半径, m；

$u$  ——水流速度, m/s；

$\rho$  ——混凝土密度, kg/m<sup>3</sup>；

$D$  ——污染物在混凝土中的扩散系数, m<sup>2</sup>/s；

$T$  ——累积释放时间, s；

$L$  ——给水管道长度, m。

式 16 中，参考城市给排水设计手册，一般混凝土给水管半径为 250mm，水流速度 0.1m/s，根据我国统计年鉴的年供水量及全国供水管道长度可以估算一个日产 10 万吨水厂所用干管道约为 29km，考虑在支管中流动，可以假设水在管道中流动的距离为 50km。混凝土密度取 2276kg/m<sup>3</sup>。

根据参数修正后的 NEN 7375 测试方法，研究获得混凝土块在以去离子水为浸取液条件

下五种污染物元素（Cd、Pb、Cr、As、Ni、Cu 和 Zn）的扩散系数。其结果与国内外文献报道的混凝土块、废物水泥固化块中污染物的扩散系数较相近，其它污染物元素的扩散系数主要参考比较国内外其它研究者报道的结果。

混凝土中污染物的浸出速率在 50 天后变化较小，时间 T 取 50 天（这段时间内给水中的污染物平均浓度，在管道整个使用周期内是最高的）。根据式 16 可以计算出  $U_{avail,max}$  值，考虑用水量昼夜差异、给水管道可能更长导致的停留时间增加，取安全系数 10，计算所得给水管中的  $U_{avail,max}$  值（表 17）。

表 17 混凝土给水管道中污染物有效量限值

序号	项目	有效量限值 (mg/kg)
1	铬 (Cr)	51
2	六价铬	0.43
3	铜 (Cu)	1500
4	锌 (Zn)	840
5	铅 (Pb)	66
6	镉 (Cd)	45
7	铍 (Be)	0.05
8	镍 (Ni)	93
9	砷 (As)	57
10	锰 (Mn)	220
11	钼 (Mo)	36
12	铊 (Tl)	0.09
13	氟 (F)	330

注：目前我国在水质量标准中没有规定有关总铬的饮用水源水质量标准。美国 EPA 《National Primary Drinking Water Regulations》中规定，饮用水中总铬量不得超过 0.1mg/l。

#### (4) 水泥产品中污染物有效量限值

不同应用场景以及不同环境保护目标计算所得水泥产品中污染物有效量限值的比较，如表 18 所示。

表 18 不同保护目标下水泥产品中污染物有效量限值(mg/kg)

序号	项目	应用场景			
		给水管道	混凝土路面		
			地下水	我国土壤	以美国土壤标准值进行推算（保护目标地下水）
1	铬（Cr）	51	23	90	80
2	六价铬（Cr <sup>6+</sup> ）	0.43	0.18	—	—
3	铜（Cu）	1500	88	132	—
4	锌（Zn）	840	193	—	600
5	铅（Pb）	66	51	154	—
6	镉（Cd）	45	20	5	70
7	铍（Be）	0.05	0.007	—	1
8	镍（Ni）	93	32	110	130
9	砷（As）	57	20	82	50
10	锰（Mn）	220	200	—	—
11	钼（Mo）	36	21	—	—
12	铊（Tl）	0.09	0.04	—	0.2
13	氟（F）	330	110	—	—

由表 18 可以发现，除 Cd 外，以地下水为保护目标的场景中污染物有效量限值最小，可以认为，路面场景下水泥产品中的有害物产生的风险最大，且该风险以对地下水的环境风险为主。因此，为控制水泥产品中的有害物的环境风险，必须满足的条件是水泥产品中的有害物在路面场景下浸出浓度小于我国地下水标准值。根据式 6，可将水泥产品中的有害物浸出浓度表示为：

$$c = \frac{U_{avail} \times 2\rho}{V \times 1000} \left( \frac{D \times T}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{式 17}$$

式 17 中，水泥产品密度  $\rho$ ，时间 T，T 时间内单位面积路面承受的降雨量 V，污染物在水泥产品中的扩散系数均为已知值（表 20），因此式 17 可以简化为：

$$c = 38400 \times U_{avail} (D)^{1/2} \quad \text{式 18}$$

式 18 即为建材中污染物浸出浓度的计算式。

表 19 水泥产品中污染物有效量限值 (mg/kg)

序号	项目	有效量限值 $U_{avail,max}$
1	铬 (Cr)	23
2	六价铬 ( $Cr^{6+}$ )	0.18
3	铜 (Cu)	88
4	锌 (Zn)	193
5	铅 (Pb)	51
6	镉 (Cd)	5
7	铍 (Be)	0.007
8	镍 (Ni)	32
9	砷 (As)	20
10	锰 (Mn)	200
11	钼 (Mo)	21
12	铊 (Tl)	0.04
13	氟 (F)	110

### 5.6.2 扩散系数

#### (1) 扩散实验

水泥产品中的有害物扩散系数通过扩散实验获得。NEN 7375 浸出标准又称水槽浸出测试，由欧盟标准化组织制定，用于评价块状材料在一般应用场景下无机组分的浸出特性，通过该测试方法可以了解块状材料中无机组分的释放机理及释放量，适用于评价块状水泥产品在多种暴露场景中组分的释放行为，并获取扩散系数。本研究参照 NEN 7375 标准方法，以 pH=3.2 的  $HNO_3/H_2SO_4$  溶液 ( $HNO_3/H_2SO_4=1:2$ ，质量比) 为浸取液（设置依据同有效量测试方法），液面比为  $6.7L/m^2$ ，分 8 个阶段更换浸取液连续浸泡水泥胶砂试块，浸取液更换周期分别为第 0.25d、1d、2.25d、4d、9d、16d、36d 和 64d，各阶段完成后分别测定浸取液中各无机组分的含量。

#### (2) 扩散系数计算

扩散系数  $D_e$  的计算方法如下（引用 NEN 7375）。

$$D = \frac{\pi \times \varepsilon_{64}^2}{4 \times t \times (\rho \times U_{avail})^2} \times f_1 \quad \text{式 18}$$

式中:D——某元素的平均有效扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;

$\varepsilon_{64}$ ——该元素 64 天的累积释放量, 通过扩散试验获取,  $\text{mg}/\text{m}^2$ ;

t——浸出时间, s;

$\rho$ ——试样的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$U_{avail}$ ——有效浸出量, 通过 NEN 7371 有效量测试试验获取,  $\text{mg}/\text{kg}$ ;

$f_1$ ——转换系数, 1/s, 无量纲。

表 20 水泥产品中各污染物扩散系数

序号	项目	扩散系数 D ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
1	铬 (Cr)	$1.24 \times 10^{-14}$
2	六价铬 ( $\text{Cr}^{6+}$ )	$5.0 \times 10^{-11}$
3	铜 (Cu)	$8.79 \times 10^{-14}$
4	锌 (Zn)	$1.82 \times 10^{-14}$
5	铅 (Pb)	$6.45 \times 10^{-16}$
6	镉 (Cd)	$1.69 \times 10^{-16}$
7	铍 (Be)	$5.2 \times 10^{-13}$
8	镍 (Ni)	$1.68 \times 10^{-15}$
9	砷 (As)	$4.24 \times 10^{-15}$
10	锰 (Mn)	$1.8 \times 10^{-16}$
11	钼 (Mo)	$1.58 \times 10^{-14}$
12	铊 (Tl)	$5.20 \times 10^{-15}$
13	氟 (F)	$6.0 \times 10^{-14}$

有效量  $C_0$  可以通过实验测定, 只要将测定的有效量  $C_0$  代入式 18, 计算得出的浸出液中的污染物浓度  $c$  不大于地下水标准值即可。

## 5.7 建材中污染物有效量测定方法

在参考荷兰标准 NEN 7371 的基础上, 结合我国环境条件, 确定了建材中污染物有效量测定方法。

### 5.7.1 浸出实验参数设定

#### (1) 浸取液性质

根据对中国酸雨类型的研究, 以及结合能源结构和二氧化硫的污染现状和趋势, 选取浓

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配比浓 HNO<sub>3</sub> 为 2:1 (质量比), 主要考虑以下两个方面的原因:

1) 考虑到我国能源结构和二氧化硫的污染现状和趋势, 随着煤炭在能源结构中的减少, 二氧化硫排放量减少, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的比例在酸雨中会逐步降低, 但同时日益增多的汽车排放尾气造成的 NO<sub>x</sub> 量增多, 也使得酸雨中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子浓度会有所增加。但是在相当长时期内酸雨仍以硫酸型为主。

2) 尽管我国酸雨类型中硫酸根离子偏高, 但考虑实验操作上的原因, 选取比例相比酸雨实际情况偏低。因为酸性条件下, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量过高, 容易与金属离子形成硫酸盐络合物或难溶化合物, 使得浸取液中金属离子分析量减少, 导致废物毒性鉴别分析误差较大。

### (2) pH

我国存在较大的酸雨区域, 浸取剂 pH 值的选取根据酸雨区 (西南、华南、华中和华东各省和直辖市) 观测站历年酸雨出现最低酸度为数据库 (选取的观测值为 2000~2001 年), 具体值选取观测值经对数转化后, 90% 的置信区间下限如图 6。

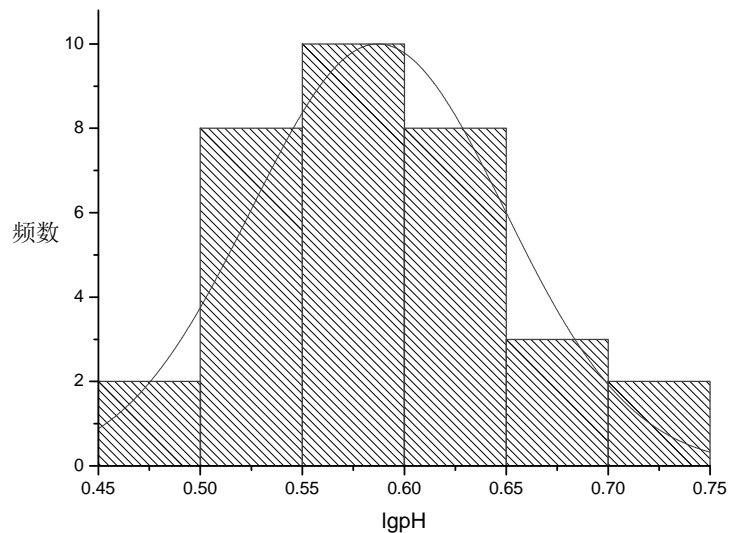


图 6 酸雨观测站最小 pH 值分布图

经计算: 观测值经对数转化后 90% 的置信下限为 0.507, 相对应的值为 3.216, 取 3.2±0.05。

水泥产品为碱性材料, 初始浸出液的 pH 值较高 (13 左右), 将浸出液 pH 直接调至 3.2±0.05, 由于调整的范围过大, 在试验中很难操作, 因此本标准将浸出分两阶段调整, 即第一阶段浸出液 pH 值维持在 7.0±0.5, 第二阶段浸出液的 pH 值维持 3.2±0.5。两阶段浸出程序与 NE 7371 的方法类似, 结果可以进行比较。

### (3) 液固比



有研究表明，在重金属有效量试验中，液固比大到一定程度后，浸出量不受液固比的影响。研究表明，NEN 7371 中所用的液固比已经可以使得水泥产品中可释放部分全部浸出，因此研究中液固比的值设定为 NEN 7371 中的液固比，即为 100 L/kg。

#### (4) 浸出时间

国外学者对 NEN 7371 浸出试验的参数优化进行了较为系统地研究，结果表明，在第一阶段，2 小时的浸出时间已完全能够使浸出达到平衡。而第二阶段的浸出时间对水泥产品中重金属的释放有较大的影响。针对我国的水泥产品试材，开展试验验证第二阶段浸出时间对重金属浸出量的影响。结果表明，第二阶段的第 3~6 h 间，浸出液的重金属浓度变化不大，但在第 6~7h 内，浸出液中重金属的浓度迅速增大。并在 7h 时，浸出液中重金属的浓度已经能够达到一个相对稳定的水平。可见第二阶段的浸出时间为 3h 的 NEN 7371 测得的有效量值可能偏小。为尽可能准备反映水泥产品中重金属的有效量，将第二阶段的浸出时间定为 7 小时。

#### (5) 其他参数

粒径和质量、振荡方式、过滤方式等参数具有共性特点，直接采用 NEN 7371 确定的值。

### 5.7.2 样品制备

样品采集与制备参照下列标准

HJ/T 20-1998	工业固体废物采样制样技术规范
GB/T 17671-1999	水泥胶砂强度检验方法（ISO 法）

## 6 各国建材污染控制标准研究现状

### 6.1 欧盟建材污染控制标准现状

欧盟建筑产品指令（89/106/EEC）中提出，建筑产品应满足环境方面的要求，具体是指建筑产品使用中释放出的污染物不应影响土壤、地表水和地下水的正常功能。该指令中并未就建筑产品中污染物的检测、浓度限值及环境影响评价做出明确规定。随着近些年来越来越多的废物被利用于生产建材或直接做建材使用，欧洲议会及各成员国也更加重视建筑产品的环境影响。2005 年，欧盟委员会正式委任欧洲标准化技术委员会 292 工作组（CEN/TC 292）开展“关于建筑产品指令中规定的危险物质评价方法标准”（M/366）的研究。该研究任务主要针对建筑产品中可能释放出来而污染土壤、地表水和地下水的有机和无机污染物的环境影响建立评价方法，包括建筑产品（材料）的浸出方法的标准化程序。目前，CEN/TC 292 已

完成了“废物特定应用场景下再利用的环境影响评价方法”标准制定（ENV-12920）和包括水泥基材等建材、废物固化块中污染物浸出程序的统一方法。同时，为更好执行欧盟建筑产品指令中环境无害化的要求，德国水泥研究协会和荷兰能源研究中心受德国联邦环保局和荷兰标准化委员会委托，共同开展了建筑产品中危险物质进入土壤、地表水和地下水的释放规律研究，旨在为欧盟对建材中危险物质的管理提供指导，为更大范围的建筑产品环境影响评价提供一般性评价方法。

### 6.1.1 欧盟建筑产品指令

欧盟建筑产品指令（CPD 89/106/EEC）对建筑产品提出了 5 条要求，其中第三条要求（ER3）为“卫生、健康和环境性”。具体而言，ER3 是指在建筑物设计、建造中，不应该对周围人群的卫生、健康带来危害，尤其应避免以下一些现象：

- （1）释放有毒气体
- （2）释放含有有毒物质的颗粒物
- （3）释放放射性物质
- （4）污染土壤和水体

ER3 中的环境性主要指的是建筑产品不能因其使用而对水体、土壤和地下水造成污染。CPD 对建筑产品（材料）的污染控制只是提出了指导性的要求。

### 6.1.2 欧盟各国相关的浸出方法

欧洲有关用于测试建筑产品（材料）中污染物方法有很多，如欧盟的 PrEN 14429（pH 影响测试实验）、PrEN 14405（废物浸出行为测试-上流式柱状实验）和 PrEN 12457（颗粒状废物及污泥浸出验证实验）等。此外，欧盟各国也有一系列的测试方法标准，如荷兰的 NEN 7371（废物中无机组分有效量测试）、NEN 7373（颗粒状废物或建材中无机组分浸出行为测试-柱状实验）、NEN 7375（块状废物或建材中无机组分扩散浸出行为测试）等；德国的 DIN 38414 S4（底泥（污泥）浸出特性测试）；法国的 NFXP31-211（块状材料浸出测试）等。众多的浸出方法不利于浸出结果的比较，因此，欧盟委员会委托欧洲标准化组织的 CEN/TC 292 工作组对现有的浸出方法进行整合。CEN/TC 292 开展的阶段研究将废物、建筑产品（材料）的浸出方法分为两种。

“基本特征（Basic characterization）”实验：用于获得短期和长期浸出行为的信息，并表征废物材料的特性。这类试验所关注的参数包括，液固比（L/S）、浸取液的组成、影响浸出

的因素（如 pH、氧化还原电势、络合能力、废物的物理特性参数）等。

“验证（Compliance）”实验：根据确定的废物基本特性，进行简单快速的测试，验证利用废物生产的建筑产品在特定使用方式下是否符合相应的环境保护标准或规范。

欧盟目前有关建筑产品（材料）主要的浸出方法归类如表 21：

表 21 建材浸出方法

名称	目标	内容简述	类别
NEN 7371	材料中重金属有效量和材料的酸中和容量	颗粒状（95%的粒径<125 $\mu$ m）；两阶段更换浸取液，每阶段 3h；液固比均为 50:1 L/kg；浸取液的 pH 分别维持在 7 和 4；搅动。	基本特性实验
PrEN 14429	识别污染物释放 pH 影响和材料的酸中和容量	颗粒状（粒径<1 mm）；浸取液 pH 值（4~12）的 8 个值；液固比 10:1 L/kg；浸出时间 48 小时。	基本特性实验
Static pH test	pH 对材料中污染物释放的影响	颗粒状（粒径<4 mm）；浸取液 pH 值（4~13）的 9 个值；液固比 5:1 L/kg；浸出时间 48 小时。	基本特性实验
PrEN 14405 / NEN 7373	颗粒材料的动态条件下的释放特性	动态平衡浸出实验（浸提、溶解）；颗粒材料（粒径<4 mm）；浸取液为去离子水，液固比为 0.1-10:1 L/kg 的 7 个序列，（0.1,0.2,0.5,1,2,5,10）。	基本特性实验
EN 12457-3	确定材料的使用是否对环境产生不良影响	序批实验（浸提、溶解）；颗粒材料（粒径<4 mm）；浸取液为去离子水，液固比 2、8 L/kg 两阶段；浸出时间 6、18 小时。	验证实验
NEN 7375	块状材料中物质的释放机理及扩散系数	长期动态浸出实验（扩散）；块状材料，边长 $\geq$ 4cm；浸取液为去离子水；实验时间 64 天，8 个阶段更换浸取液；液固比为 5:1 L/kg。	基本特性实验
ANS -16.1（美国）	块状材料的释放特性	长期动态浸出实验（扩散）；块状材料（10 $\times$ 10 $\times$ 10cm）；去离子水；液固比 80:1 L/kg；56 天分 6 阶段更新浸出液；搅动。	基本特性实验

### 6.1.3 建材污染控制标准制定的方法

#### （1）废物再利用的环境影响评价方法（ENV-12920）

固体废物资源化作为建材，其中的污染物可能在暴露介质中释放出来，为避免利用过程对环境介质（如土壤、地表水和地下水）造成污染，需要对废物中污染物的浸出行为进行评价。CEN/TC 292 工作组提出了“废物特定应用场景下再利用的环境影响评价方法”（ENV-12920）。该方法主要基于实验室内废物浸出实验结果，结合特定的应用场景，运用

相应的模型对废物中污染物的释放过程和释放量进行预测，进而对其影响进行评价，该方法主要包括以下几个步骤：

- 1) 确定问题及解决途径：确定废物的类型及应用的场景；对废物使用可能出现的问题（污染物的释放）进行识别。
- 2) 场景描述：描述场景中可能对废物中污染物质释放的影响因素，如地质条件、气候条件等。
- 3) 废物特性描述：废物中污染物质的组成及浓度，影响污染物质释放的因素，如孔隙度、有效量、性状、酸中和容量等物理和化学特性。
- 4) 确定特定应用场景下污染物质浸出的影响因素：确定废物所在的场景，判断特定场景下哪些因素将会对污染物质释放起到关键作用。
- 5) 特定时期内污染物质浸出行为的模拟：根据实验室内浸出实验的结果，判断污染物质的浸出原理，选用一定的模型对废物中污染物质的长期释放行为进行预测，如释放规律和释放量。
- 6) 结论：对上述评价的结果进行总结，并提出评价结果及相应的解决对策。

## (2) 建筑产品中有害成分含量限值确定方法

丹麦学者 O Hjelm 在 ENV 12920 的基础上提出了以地下水水质标准为参考值，废物用于建材替代原料的环境影响评价程序。该程序建立了浸出测试结果与建筑产品（材料）对地下水环境质量指标之间的直接联系。该程序的概念如图 7 所示：

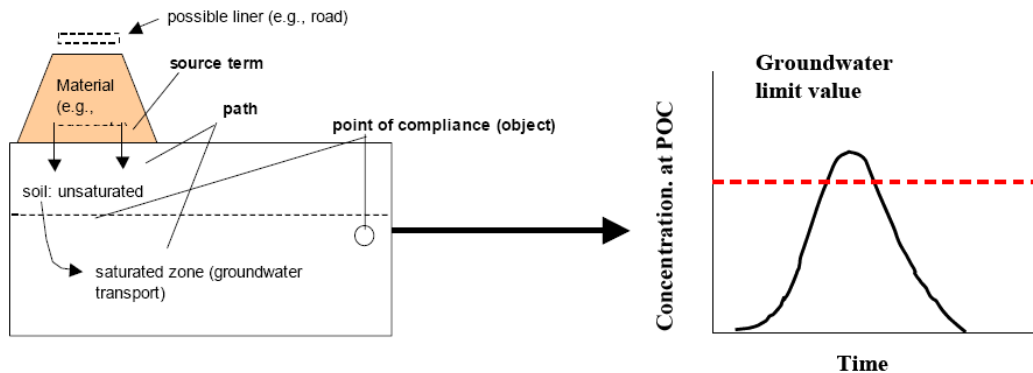


图 7 O Hjelm 评价概念图

评价程序的步骤：

- 1) 确定评价目标：包括确定保护目标（如地下水），验证点（POC）的位置。
- 2) 确定评价的重要参数和标准值，如地下水或饮用水标准。

3) 描述材料性状及应用场景, 如建筑产品(材料)的类型、性状、尺寸、与水接触方式等。

4) 确定污染物释放原理及其影响因素: 采用浸出试验, 获得建筑产品(材料)中污染物的释放量与时间、液固比(流经产品的雨水体积)的定量关系; 确定建筑产品(材料)中污染物的释放机制、释放率等。

5) 研究污染物在环境介质中的迁移, 包括污染物从建筑产品中被释放, 在土壤、地表水和地下水中的迁移途径及其相关的参数: 土壤不饱和层的厚度、渗透系数、孔隙度; 饱和层的地下水的水平流速、弥散系数、饱和层的厚度等。并选用一定的模型, 建立从建筑产品中被释放出的污染物浓度与验证点中(地下水)污染物浓度间的定量关系, 确定稀释衰减因子。

6) 进行影响评价: 在验证点(POC)处, 污染物的浓度峰值与环境保护目标值(如地下水标准值)进行比较, 以确定该建筑产品(建材)的使用是否对环境造成不利影响。

7) 释放限值确定: 假设浓度峰值为环境保护目标值(如地下水标准值), 利用稀释衰减因子进行反推, 确定浸出液中允许被释放出污染物的浓度限值。

### (3) 特定场景的确定方法

德国水泥研究协会和荷兰能源研究中心 2005 年公布了“污染物质从建筑产品到土壤和地下水的释放评价”的研究报告。该报告总结了有关建筑产品污染物浸出的方法标准, 评价程序引用丹麦 O Hjelmars 的评价方法。除此之外, 报告对评价场景做了归纳, 共分为 7 类, 这 7 类场景基本上能涵盖建筑产品一些主要的应用场景。

表 22 建材主要应用场景及参数

序号	场景	主要参数
1	粒状材料置于土壤中(路基材料)	厚度、渗透率、土壤特性、验证点
2	块状材料置于土壤中(房基)	土壤特性、验证点
3	块状材料受到雨水冲刷(路面)	降雨及干/湿交替, 土壤特性、验证点
4	建材被毁坏后进行填埋处置	干/湿交替, 土壤特性、验证点
5	管道(饮用水管)	间歇浸泡、水体特性(饮用水)、验证点
6	块状材料置于水体中(海岸防护堤)	水体特性(海水、湖泊水)、验证点
7	金属板材受雨水冲刷(屋顶)	水体特性(降雨)、验证点

## 6.2 荷兰建材污染控制标准现状

1995 年颁布的《荷兰建筑材料指令》(BMD)，以土壤和地表水为保护目标，涉及的范围是暴露于外界环境（如土壤、雨水和地表水等）并用于建筑工程设施（如筑路、给水管、海岸防护堤坝和房屋地基等）的石质材料（硅、铝和铁的含量至少达到总量的 10%，如混凝土、砖、石头、土壤等）。原则是建筑材料的使用不能损害土壤、地表水的功能（同时地下水得到保护）。

### 6.2.1 浸出方法

为评价建筑材料中污染物质的释放，需采用一定的浸出方法，在实验室内获得材料中污染物质的释放机制、释放规律和释放量。荷兰建筑材料指令中所采用的浸出方法主要有 NEN 7371 和 NEN 7375。

(1) NEN 7371：又称浸出材料中污染物质有效量浸出试验 (Availability test)，用于测定粒状材料中的无机组分在极端环境条件下的有效浸出量。用此方法可以较好地反映混凝土中无机组分在长期使用中可能被释放出的最大量，以去离子水为浸提液，分别在 pH=7 和 pH=4 的条件下（用 5mol/L 的硝酸溶液滴定进行调节），连续两阶段以 50:1 的液固比浸提各 3h，过滤后测定浸出液中的各元素浓度。

(2) NEN 7375：又称水槽浸出测试，用于评价块状材料在一般应用场景下无机组分的浸出特性，通过该测试方法可以了解块状材料中无机组分的释放机理及释放量。以去离子水为浸取液，浸出时间共 64d，分 8 个阶段更换浸取液，各阶段完成后分别测定浸取液中无机组分的浓度。该方法是一种扩散浸出试验，通常用于块状材料的评价。

此外，NEN 7373，又称柱状浸出实验 (column test)，是利用上流式管柱，浸取液自下而上流过填满颗粒材料的管柱，用来模拟地下水浸透流过颗粒状材料（粒径小于 4mm）的浸出特性。

### 6.2.2 标准值

#### (1) 标准值形式

荷兰建材指令中以建筑材料使用中，由建材中释放并进入土壤、地表水中污染物的质量浓度值作为无机污染物的限值，称为进入值 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )，而有机污染物则以建材中的总量作为限值。相对于进入土壤和地表水的污染物质量浓度，由建筑材料中释放出来的污染物浓度值被称为浸出值 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) (图 8)。

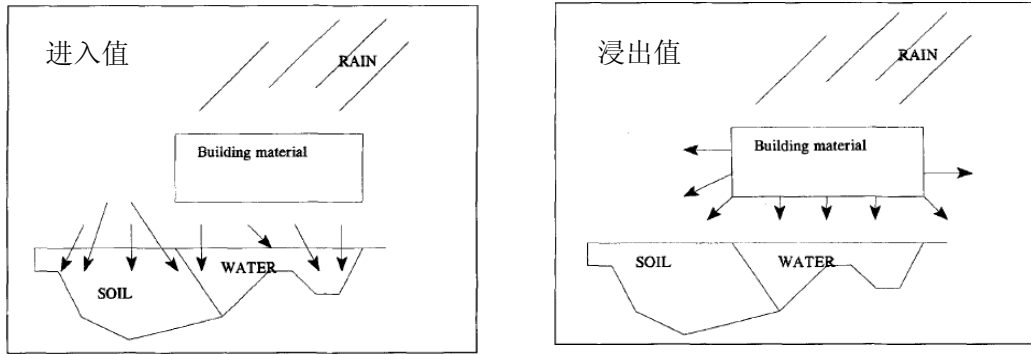


图 8 进入值和浸出值概念图

浸出值由建筑材料的实验室内浸出方法（NEN 7375）获得。由于建筑材料使用环境与实验室内的浸出条件存在一定的差异，如温度、间歇浸泡和有无防护措施等。浸出值和进入值有一定的差异，该指令中给出了两者换算关系式：

$$I_{b,v}=E_{64d}\times f$$

式中： $I_{b,v}$ ——计算的进入值， $\text{mg}/\text{m}^2$ ；

$E_{64d}$ ——浸出实验测得的浸出值， $\text{mg}/\text{m}^2$ ；

$F$ ——转换系数，参考值为 0.6~1，根据现场实地条件取相应的经验值。

## （2）标准限值制定的原则及方法

标准限值又称为允许进入土壤、地表水的污染物最大值（maximum immission values），对土壤而言，污染物最大进入值为土壤的边际负荷，即土壤目标值（相当于土壤背景值）的 1%，在该条件下，土壤功能不受影响而视为没有受到污染<sup>8</sup>，同时地下水也不会受到污染。对地表水而言，污染物最大进入值为地表水标准值的 1.1 倍，即地表水中污染物的浓度最大为标准值 $\times 110\%$ 。荷兰标准化委员会在制定标准值时认为，在该条件下不会导致水生生物的急性危害。需要注意的是，相对于土壤而言，限值为 100 年内由于建筑材料的使用而导致进入土壤的污染物累积量（长期危害）；相对于地表水而言，限值指的是进入地表水的污染物浓度峰值（急性危害）。根据从严原则选取较小值作为标准限值。

<sup>8</sup>一般认为，土壤受到污染主要特征是：（1）某些植物产品（特别是主要农作物）的食用部分含量超过食品（包括饲料）卫生标准，或作物显著减产（一般 $>10\%$ ）；（2）土壤污染引起的地下水污染物含量超过相应区域功能水体所允许的范围；（3）近地灰尘污染物含量直接危害人畜健康。

(3) 标准限值

表 23 荷兰建材标准中无机污染物的限值

项目	限值 (mg/ m <sup>2</sup> )	项目	限值 (mg/ m <sup>2</sup> )
锑 (Sb)	39	钼 (Mo)	150
砷 (As)	435	镍 (Ni)	525
钡 (Ba)	6300	硒 (Se)	15
镉 (Cd)	12	铊 (Tl)	—
铬 (Cr)	1500	锡 (Sn)	300
钴 (Co)	300	钒 (V)	2400
铜 (Cu)	540	锌 (Zn)	2100
铅 (Pb)	1275		—

表 24 荷兰建材标准中部分有机污染物的限值

项目	限值 (mg/kg)
苯	1.25
甲苯	1.25
乙苯	1.25
二甲苯	1.25
苯酚	1.25
萘	5
菲	20
蒽	35
PAH (多环芳烃)	75
PCBs (多氯联苯)	0.5
DDT/DDE/DDD	-
无氯杀虫剂	0.5
矿物油	500
..... (共 50 项)	



### 6.3 德国建材污染控制标准现状

德国建筑产品法案（Construction Product Act）并未涉及有关在环境保护和建筑产品中污染物的限值方面的详细要求。但在 2005 年，德国建筑工程研究院（DIBt）发布了《建筑产品对地下水和土壤影响评价原则》（Principles for assessment of the effects of construction products on soil and groundwater，以下简称 DIBt 导则）。该导则以地下水和土壤为保护目标，共分两部分，第一部分是建筑产品对地下水和土壤影响评价的一般性原则与方法，第二部分是具体建筑材料为实例，对该原则的应用做了介绍。目前 DIBt 只完成了混凝土类材料（包括水泥、混合材等）的研究，而其他类别的建材正在研究中。DIBt 原则是为了避免建筑产品使用过程中导致污染物质进入地下水而造成污染。

#### 6.3.1 浸出方法

DIBt 导则中根据评价材料性状的不同，将浸出方法分为数类，例如，用于颗粒状材料的浸提试验，用于块状材料的水槽浸出试验。DIBt 导则中用于评价难透水性材料（如混凝土）的长期浸出特性用的是水槽浸出实验。破碎状混凝土测试采用修正的 DEV-S4 方法。两种浸出方法的具体内容见表 25。

表 25 德国建材的浸出方法

参数	浸提试验（DEV-S4）	水槽浸出实验 （长期浸出特性）
目标	有效量	扩散系数
样品尺寸	颗粒状	块状（10cm×10cm×10cm）
液固（面）比	10:1（L/kg）	80:1（L/m <sup>2</sup> ）
浸取液	去离子水	去离子水
时间	24h	共 56d，6 个阶段 （第 1、3、7、16、32、56 更换浸出液）
浸取模式	振荡	搅动
温度	室温	20±3℃
容器	大口径的塑料瓶	PE 或塑料容器

#### 6.3.2 标准限值

##### （1）标准限值形式及制定原则

DIBt 导则中给定的标准限值称为非可见影响限值，该限值实际上就是德国地下水环境质量标准值（表 26）。即验证点（POC）处污染物的浓度不应超过地下水环境质量标准值。

表 26 DIBt 导则中重金属限值

项目	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mo
限值 (μg/l)	5	10	340	0.5	7	8	14	7	35
项目	Ni	Se	Tl	Sn	V	Zn	B	—	—
限值 (μg/l)	14	7	0.8	—	4	58	—	—	—

## (2) 验证点的设置

验证点（取样点）的设置较重要，相当于确定风险评价中的暴露点。DIBt 导则根据建筑产品性质、使用场景的不同，对验证点的设置做了相应的归纳，如图 9。

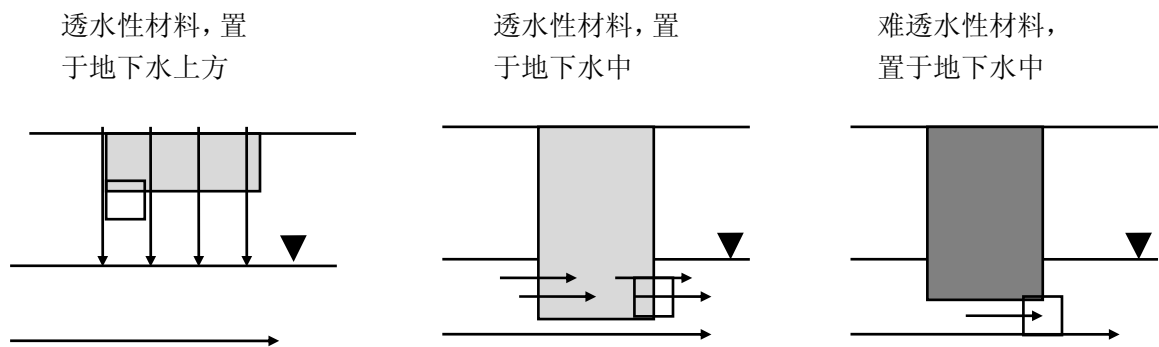


图 9 DIBt 导则中建材污染评价验证点设置示意图

DIBt 认为，由于污染物从建材中的释放为扩散过程，重金属浓度随时间及在地下水中的迁移距离增加而稀释衰减，因此，在与水接触的建筑材料表面（固液界面）设定验证点，取短时间内此处的重金属浓度作为非可见影响值进行评价不尽合理。因此，验证点应设在固液界面一定距离，并取较短时间。对于混凝土等难透水性材料，验证点设在距离固液界面 2m 处，取污染物在 6 个月的平均浓度。

### 6.3.3 验证点污染物浓度计算

#### (1) 污染物浸出浓度计算

块状混凝土中污染浸出机制为扩散控制，可以利用浸出试验结果计算污染物的浸出率：

$$J(t) = C_{mo,0} \cdot \sqrt{\frac{D_e}{\pi \cdot t}}$$

式中：J(t) ——浸出率 g/(m<sup>2</sup>·d)；

C<sub>mo,0</sub> ——有效量 g/m<sup>3</sup>

D<sub>e</sub> ——有效扩散系数，m<sup>2</sup>/d

t—— 时间, d。

## (2) 污染物的迁移

污染物顺序进入饱和层、不饱和层, 迁移至验证点, 将浸出率值代入运移程序 FEFLOW, 计算验证点处污染物的浓度。模型参数取值见表 27。

表 27 迁移模型参数

参数	符号	单位	值
混凝土与水接触的表面积	—	m <sup>2</sup>	40×20
渗透系数; 有效孔隙度	k <sub>f</sub> ; n <sub>e</sub>	m/s; —	10 <sup>-4</sup> ; 0.1
地下水中污染物浓度梯度	i	—	10 <sup>-3</sup>
接触地下水的平均距离	—	m	2.0
平均时间	—	月	6
温度	T	°C	10

将验证点处污染物浓度值与 DIBt 导则中重金属限值 (表 26) 进行比较, 即可得到建筑材料是否符合污染控制标准的结论。或者通过浸出限值进行反推, 即可获得建筑材料中重金属有效量的限值。

该研究尚在进行, 没有得出最终结论。

## 6.4 日本建材污染控制标准现状

日本生态水泥标准 (JISR-5214) 对生态水泥的种类及质量特性做了规定, 没有对生态水泥中污染物含量的限值做出相应规定。日本工业标准《城市固体废弃物和污水污泥的熔融渣用于筑路》(JIS A 5032: 2006) 和《城市固体废弃物和污水污泥的熔融渣作混凝土骨料》(JISA5031) 中规定, 城市固体废弃物和污泥的熔融渣用于铺路和用作混凝土骨料时, 熔融渣有害物的浸出浓度 (浸出方法: JISK0058-1) 和熔融渣中有害物含量 (测试方法: JISK0058-2) 都应分别满足表 29 和表 30 要求。在《推进生活垃圾熔融固化物再生利用实施政策》中, 规定熔融固化物要达到相关标准才可以进行再生利用, 项目浸出液的标准值直接采用《排水基准》(相当于我国污水综合排放标准) 中规定的标准值 (表 29)。

日本熔融固化物污染物质的浸出试验和标准值如下表所列 (日本的环境告示第 46 号)。该标准相当于我国危险废物浸出毒性鉴别标准。

表 28 日本浸出实验

项目	参数
粒径和质量	< 2 mm, > 50 g
浸取液	用 HCl 或 NaOH 溶液将纯水 pH 调至 5.8 ~6.3
液固比	10:1
振荡方式	水平振动, 200 次/ min, 振幅:4~5cm
浸取时间	6h, 20℃左右
过滤方式	静置 10~30min, 3000r/min 离心分离 20min, 0.45μm MF 过滤

表 29 熔融渣浸出量基准

项目	浸出量基准值 (mg/L)
镉	0.01
铅	0.01
六价铬	0.05
砷	0.01
总汞	0.0005
硒	0.01
氟	0.8
硼	1

表 30 熔融渣中有害物含量基准

项目	含量基准值 (mg/kg)
镉	150
铅	150
六价铬	250
砷	150
总汞	15
硒	150
氟	4000
硼	4000

### 6.5 中国台湾建材污染控制标准现状

台湾环保署规定焚烧底渣固化体做路基材料等资源化产品必须经废物毒性特性浸出实验 (NIEA R201.13C) 和短期浸出实验 (ANS-16.1) 测试, 满足相应的污染控制标准后才能

使用。毒性特性浸出实验（NIEA R201.13C）与 TCLP 类似，用于判断是否属于危险废物。

目前台湾没有制定焚烧炉底渣资源化再利用相关的污染控制标准，因此引用其它国家对于焚烧炉底渣及飞灰熔融做资源化再利用时的相关污染物溶出限值做比对，大多数情况下引用日本焚烧飞灰熔融再利用限值。

## 6.6 中国建材污染控制标准现状

我国环境保护行业标准《铬渣污染治理环境保护技术规范-暂行》（HJ/T 301-2007）规定了铬渣用于生产水泥产品、制砖及砌块产品中重金属的浸出浓度限值（表 31）。

该标准中铬渣生产建材产品中重金属浓度的测定采用浸出测试，即将铬渣生产的水泥与标准砂按重量比 1:3，水灰比 1:2 制成水泥胶砂块，养护成型后破碎至小碎块状（碎块直径不大于 10mm）。分别用 pH=5 和 10 的浸取液，分别以 20:1（L/kg）的液固比在室温条件下搅拌浸提 18±2h 后测定浸提液中重金属的浓度。铬渣生产的砖及砌块中重金属浓度测定同水泥产品。利用铬渣生产的砖及砌块禁止用于修建水池。

表 31 铬渣用于生产水泥产品、制砖及砌块产品污染控制值（mg/L）

种类	总铬	六价铬	钡
水泥	0.15	0.05	1.0
制砖及切块	0.3	0.1	4.0

在制定《铬渣污染治理环境保护技术规范-暂行》中，铬渣生产的建筑产品中重金属含量的检测方法，与危险废物浸出毒性鉴别标准类似。

荷兰、德国等国家在建材污染物控制标准研究方面已经有了较为深厚的积累。一般认为，建筑材料（特别是水泥基材）中的重金属，是通过长期的扩散，逐渐对环境和人体健康造成危害。因此，应充分考虑建材中重金属长期的释放特征。

## 7 与国内外相关标准比较

### 7.1 与国外相关标准比较

目前国外的相关标准并没有直接给出建材中污染物有效量的限值(荷兰为单位面积建材 100 年污染物的累积释放量, 德国为地下水标准值), 但是根据污染物有效量限值的计算方法, 可以计算出与国外建材中污染物有效量限值, 其具体值见表 32。

表 32 水泥产品中污染物有效量限值

序号	项目	有效量限值 $C_{0,max}$ (mg/kg)		
		中国	荷兰 <sup>9</sup>	德国 <sup>10</sup>
1	铬 (Cr)	23	85	105
2	六价铬 (Cr <sup>6+</sup> )	0.18	—	—
3	铜 (Cu)	88	160	180
4	锌 (Zn)	193	360	450
5	铅 (Pb)	51	170	125
6	镉 (Cd)	5	50	100
7	铍 (Be)	0.007	—	—
8	镍 (Ni)	32	105	120
9	砷 (As)	20	65	50
10	锰 (Mn)	200	—	—
11	钼 (Mo)	21	—	—
12	铊 (Tl)	0.04	—	0.15
13	氟 (F)	110	—	—

### 7.2 我国水泥产品中污染物有效量背景值

选取我国 60 个水泥生产厂家的水泥样品, 制成的水泥胶砂块, 测定水泥胶砂块的污染物有效量, 表 33 是其中 15 个污染物含量较高的水泥样品中测定值。

表 33 全国水泥胶砂块中污染物有效量背景值

样品编号	污染物有效量测定结果 (mg/kg)					
	Cd	Cr	Pb	Cu	Hg	As
1	0.25	8.9	0.14	6.1	0.023	1.0

<sup>9</sup>根据荷兰建材标准其标准值 (immission 值) 推算得到

<sup>10</sup>根据德国建材标准的非可见影响值 (Insignificance threshold) 推算得到

样品编号	污染物有效量测定结果 (mg/kg)					
	Cd	Cr	Pb	Cu	Hg	As
2	0.35	7.5	0.31	4.6	0.027	0.5
3	0.23	4.1	0.17	5.4	0.014	0.8
4	0.29	4.8	0.22	3.9	0.015	3.7
5	0.30	6.2	0.15	4.2	0.020	1.1
6	0.17	4.3	0.14	3.1	0.012	0.6
7	0.19	4.5	0.14	2.6	0.017	1.2
8	0.19	4.1	0.18	1.7	0.021	1.1
9	0.20	5.8	0.21	1.9	0.012	0.8
10	0.71	3.8	1.15	8.1	0.020	0.9
11	0.32	7.3	0.33	4.5	0.021	2.8
12	0.47	6.3	0.42	8.6	0.012	3.5
13	0.58	5.4	0.98	5.7	0.022	2.0
14	0.25	4.3	0.15	1.7	0.016	0.7
15	0.36	3.7	0.10	1.9	0.020	0.4
标准值	5	23	51	88		20

由表 33 可知，全国水泥胶砂块中污染物有效量的背景值要低于本标准制订的混凝土中污染物有效量限值，可见，在满足本标准制订的混凝土中污染物有效量限值条件下，水泥行业仍存在较大的固体废物利用空间。

## 8 监测要求

标准附录给出了建材中污染物的浸出程序和浸出液中污染物含量的测定方法。适用于建材中的污染物的浸出以及浸出液的污染物含量测定。

水泥产品中污染物含量的确定过程，包括水泥样品制备、浸出试样制备、浸出参数的控制、浸出液中污染物的测试方法，以及水泥产品中污染物含量的计算，应按照标准附录执行。

其它建材中污染物的确定可参照标准附录执行。

## 9 实施本规范的环境、社会、经济效益分析及建议

本标准是从基于风险控制的角度上制订的,考虑了建材中污染物质对人体健康的长期风险。因此本标准的实施,有利于保护人体长期的健康,具有较好的社会效益。

固体废物生产的建材中污染物的排放对环境存在较大的污染,在长期的使用中,建材中的污染物会逐渐释放进入环境,本标准的实施,限制了建材中污染物的含量,从而控制了由建材进入环境中污染物的量,较好地保护了环境。

规范的实施,使得固体废物生产建材规范化,又促进了建材行业对固体废物的利用,在降低固体废物处置费用的同时,又能降低建材行业的物耗,具有较好的经济效益。

通过比较分析水泥产品中污染物质的有效量限值与我国水泥产品中污染物质的有效量背景值,制订有效量限值要高于背景值,可见在满足该标准限值的前提下,水泥企业还是有较大的空间利用废物作为水泥生产中的替代原料和替代燃料,因此标准的实施有较大的空间。标准的实施不会对利用废物的水泥企业的生产工艺、工矿及设备有影响,因此在技术上也是可行的。

为了促进和规范利用水泥行业共处置废物的发展,为控制水泥产品中污染物质的含量提供法律依据,建议尽快实施该标准。

制定出台相关配套的环境经济倾斜政策,激励和推动企业在生产水泥过程中自觉遵守标准中规定的限值。