

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地桤木类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小仵, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

硫化物对垃圾掺烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响

刘敬勇, 孙水裕*

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 对某垃圾掺烧污泥焚烧厂焚烧飞灰进行了采样, 在对飞灰进行热重(TG-DTG)分析基础上, 重点研究了飞灰水洗前后及其添加不同硫化物(S、NaS、Na₂SO₃、Na₂SO₄)经高温处置过程中重金属(Cu、Zn、Pb、Cd)的挥发特性。结果表明, 飞灰中重金属Zn、Pb含量较高, Ni的含量较低, 而Cd含量达到29.4 mg·kg⁻¹。飞灰水洗后Pb、Cu、Zn的含量均比原灰中高, 而Cd的含量降低。飞灰TG-DTG曲线在579~732℃、949~1 200℃这2个温度范围失重率较大, 拐点温度分别为690℃和1 154℃。焚烧飞灰中Pb表现出易挥发的特性, 其挥发率超过80%, 而Cu挥发性较小, 其挥发率<30%。飞灰水洗后, 重金属的挥发率有显著的降低, 其中重金属的挥发性大小依次为: Zn>Pb>Cd>Cu。飞灰热处置过程中预先加入Na₂SO₃、Na₂SO₄后, 重金属(Cu、Pb、Zn、Cd)挥发率降低明显, 而S的加入只能降低Zn的挥发率; Na₂S加入后Cd、Zn挥发率下降。水洗飞灰添加Na₂S后可降低4种重金属的挥发率, S及Na₂SO₃的加入分别降低了Cu和Zn的挥发率; 4种硫化物的加入都可降低Cd的挥发率。研究结果为飞灰最大限度无害化处理及资源化回收利用提供理论依据。

关键词: 飞灰; 焚烧; 重金属; 挥发率; 硫化物

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3990-09

Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature

LIU Jing-yong, SUN Shui-yu

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Fly ash sample was collected from a MSW co-combustion with sewage sludge plant and the volatilization of heavy metals Pb, Cd, Cu and Zn was investigated before and after the water washing of fly ash, meanwhile, the influence of adding different sulphur compounds (S, NaS, Na₂SO₃, Na₂SO₄) on the volatilization of heavy metals was studied. The results showed that the contents of Zn, Pb and Mn were high, the Ni content was low and the Cd content reached 29.4 mg·kg⁻¹. The contents of Pb, Cu, Zn increased, while that of Cd reduced in the fly ash after water washing. TG-DTG curves of fly ash showed highest weight loss in ranges of 579-732℃ and 949-1 200℃, with 690℃ and 1 154℃ as the inflection point temperatures. The volatilization of different heavy metals showed great difference in the volatilization rate, following the order of Pb>Cd>Zn>Cu, in which the volatilization rate of Pb was more than 80% and that of Cu was less than 30%. After water washing, the volatilization of different heavy metals showed great difference in the volatilization rate, with the order of Zn>Pb>Cd>Cu, in which the volatilization rate of Zn was more than 20%. With the pre-treatment of adding Na₂SO₃ and Na₂SO₄, the evaporation rates of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) were significantly decreased. After adding S, the evaporation rate of Zn was reduced, whereas the addition of Na₂S reduced the evaporation rates of Cd and Zn. The evaporation rates of the four heavy metals were all reduced after adding Na₂S in the washed fly ash. The evaporation rates of Cu and Zn were reduced with addition of S and Na₂SO₃ and the evaporation rate of Cd was reduced by adding the four sulfides. The results can provide a basis for the harmless disposal and maximized resource utilization and recycling of fly ash.

Key words: fly ash; incineration; heavy metal; volatilization; sulphur compounds

固体废弃物焚烧处理最大限度地实现污泥的减量化、无害化、资源化, 而且可以减少占用土地资源和回收利用热能, 与其他处置方法相比具有明显的优势。随着城市污泥及生活垃圾焚烧方式的普遍采用和推广, 导致焚烧飞灰大量产生^[1,2], 飞灰因其重金属的高浸出毒性以及附着二噁英等毒性当量而属于危险废弃物^[3]。飞灰富集了较高浓度的挥发态重金属, 且高温焚烧改变了重金属形态, 使其转

化为更易迁移的形式^[4,5]。若将焚烧飞灰直接进行填埋或处理不当, 在自然环境下由于酸雨等因素的影响, 重金属将逐渐渗滤出来, 重新进入环境, 污

收稿日期: 2012-01-20; 修订日期: 2012-03-28

基金项目: 广东省高校优秀青年创新人才培养项目(LYM11059); 广东省科技计划项目(2012B05030023); 广东省部产学研结合项目(2011B090400161, 2011B090400144)

作者简介: 刘敬勇(1979~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境污染控制, E-mail: www053991@126.com.

* 通讯联系人, E-mail: sysun@gdut.edu.cn

染地下水源而危害人类^[6]。目前,国内外对垃圾焚烧飞灰无害化处理方法主要有以下4种:熔融固化/玻璃化^[2]、水泥固化^[7]、化学药剂稳定化^[8]、酸或其他溶剂提取法^[9],这些经无害化技术处理过的飞灰,从环境长期的安全性考虑,仍会对环境构成潜在的危害。飞灰高温熔融固化法具有明显的优势,该法可将飞灰中重金属固定在致密的Si/O晶格中,大大减少重金属的浸出,还能有效地将飞灰中二噁英等有害物质分解。但是,焚烧飞灰在高温处理过程中,即使采用各种技术和方法来加强重金属固化,仍会有部分重金属挥发,这不但会增加后续尾气处理系统的负担,而且挥发的重金属很可能对环境造成二次污染^[1,2];另外飞灰中的重金属在高温热化学处理过程中的迁移转化规律与飞灰物化特性及运行环境诸多因素相关^[10,11]。因此在对飞灰进行高温熔融安全处置或资源化利用之前,有必要对飞灰进行预先前处理,降低热处置过程中重金属的挥发率。

已有研究表明生活垃圾焚烧飞灰在资源化利用前经过预处理后可以改善后续处置效果^[12]。蒋建国等^[13]研究指出水洗预处理能基本去除对水泥固化有影响的可溶物质;Wang等^[14]研究指出水洗能去除飞灰中的Cl元素,从而增加重金属的热稳定性;李小东等^[15]研究指出水洗工艺对飞灰烧结过程中重金属的稳定化有促进作用;郑鹏等^[16]研究指出磷酸洗涤前处理能抑制飞灰烧结过程中重金属的挥发;Nzihou等^[17]研究水洗和磷酸钙凝胶沉淀两步处理后的飞灰能安全地用于路基和水泥生产中;吕晓蕾等^[18]研究飞灰高温热处置过程中添加氯化剂能不同程度地促进飞灰中重金属的挥发。然而,目前还未见到添加硫化物预处理对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰中重金属高温挥发特性影响研究的报道。

通常重金属硫化物的熔沸点比氧化物及氯化物的高,因此,为使重金属挥发率降低,添加硫化物是一种比较理想的方法。本研究对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰进行了热重分析,并重点探讨了飞灰水洗前后添加硫化物对重金属的挥发的影响,探索飞灰中重金属在高温热处理过程中的迁移转化规律及其影响因素,以期城市垃圾焚烧污泥焚烧飞灰等残余物最大限度无害化处理及资源化回收利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

飞灰样品采自浙江省某个正在运行的垃圾焚烧

污泥发电厂(进料中污泥量约占50%),其处理规模为 $500\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}\times 3$ 台,采用半干法与布袋除尘的尾气净化工艺,飞灰采自布袋除尘器。飞灰样品经混匀预处理后,研磨飞灰使颗粒尺寸 $<150\text{ }\mu\text{m}$,然后在 105°C 下干燥24 h,达到恒重,装瓶备用。

飞灰中所加的硫化物(天津大茂化学试剂厂)分别为单质S、 $\text{NaS}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$,添加硫化物中硫(折算为当量S)与飞灰的比例分别是1/100、2/100、3/100、4/100、5/100,按照此比例混匀后供实验用。

1.2 飞灰水洗预处理

焚烧飞灰的水洗预处理是将去离子水(V)与飞灰(m)以液固比(V/m)为10:1的比例混合,置于聚乙烯瓶中,盖紧瓶塞,置于往复式水平振荡器上,以 $(110\pm 10)\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的频率进行振荡,振荡1 h后,使用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜进行过滤,将水洗后的焚烧飞灰在马弗炉中于 105°C 下烘干24 h,达到恒重后混匀,得到水洗灰,装瓶备用。

1.3 实验装置与方法

实验装置包括供气部分、管式炉部分及采样部分(见图1)。管式炉部分(天津中环实验电炉有限公司,SK2-2-130)由电加热供热,电子温控仪(电炉温度控制器KSW-6-16,程序跟踪精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$)根据热电偶来调节和控制各工况所需的温度条件。供气部分以 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率吹入载气(空气),以带出从飞灰中挥发出来的气体,挥发产生的气体通入2个连续的吸收瓶,吸收液为5% HNO_3 。实验前,将飞灰均匀混合,在 105°C 下干燥24 h。当炉膛达到预设温度时,将载有2 g飞灰的瓷舟缓慢推入炉膛,同时将载气调至设定流量并关闭炉门。飞灰在炉膛内停留至设定的时间后,取出瓷舟在干燥器中空气冷却。瓷舟里面的残留的底渣供测定使用。吸收液的主要目的是吸收飞灰高温过程中产生的尾气。

已有的研究证明利用管式炉可以有效模拟焚烧炉中重金属的高温挥发特性^[19~21]。在本实验装置上,飞灰热处理时产生的重金属的挥发物大部分被吸收液所吸收,其余少量会附着在石英管出口处和引出导管内壁上,为提高实验的准确性,每一实验工况完成后需用少量的吸收液冲洗石英管及导管内壁,然后进行下一个工况实验。

飞灰在热处理过程中,控制不同参数,探索飞灰中重金属在挥发过程中的迁移特性。为更好地解释实验现象,特引入重金属挥发率(EVP)定义如下:

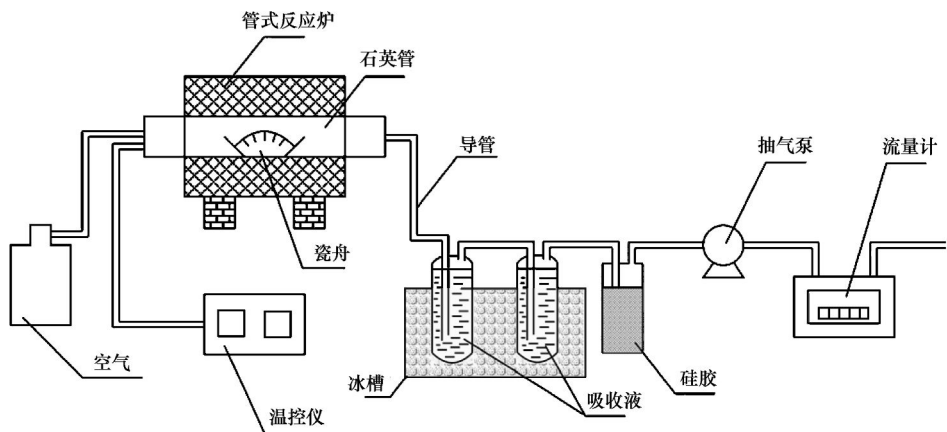


图1 石英管高温反应炉模拟装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus of quartz tube simulation combustion reactor

$$EVP = \frac{c_1 \times m_1 - c_2 \times m_2}{c_1 \times m_1} \times 100\%$$
 (1)

式中,EVP 为重金属的挥发率,% ; c_1 为飞灰中重金属的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; m_1 为飞灰质量,g; c_2 为飞灰经过高温处理后残渣中重金属的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; m_2 为飞灰经过高温处理后残渣的质量,g.

1.4 实验分析方法

飞灰及各种不同处理后残渣经过粉碎、研磨后,通过 150 目分样筛. 参照 USEPA3050 采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 方法对样品进行消解^[22,23]. 称约 0.500 0 g 样品,置于聚四氟乙烯烧杯中,加浓硝酸 10 mL,待激烈反应停止后,移至低温电热板上,加热溶解 1 h. 取下,冷却,加入氢氟酸 5 mL,加热溶解 1 h. 取下,冷却. 加入高氯酸 5 mL,挥发至近干,然后再加高氯酸 2 mL,再次挥发至近干,残渣为灰白,冷却,加入 25 mL 1% HNO_3 ,煮沸溶液残渣,移至校准过的 50 mL 容量瓶中,定容,溶液备原子吸收光谱分析仪 (atomic adsorption spectrometer, AAS, WFX210)测定重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 含量.

样品基本组成成分由日本株式会社理学 Rigaku-100e 型 (日本理学公司) X 射线荧光光谱仪 (XRF) 采用归一化法进行测定,测量元素范围: F ~ U. 仪器工作条件为:铑靶 X 射线管,X 光电管工作电压 40 kV,

工作电流 40 mA,真空光路,粗准直器, $\Phi 30$ mm 视野光栏和 $\Phi 30$ mm 试样面罩,脉冲高度分析仪器 PHA 为 70 ~ 350. 样品表面形态和成分组成采用扫描电镜-能谱分析 (SEM-EDS) (型号规格:S-3400N-II,日本株式会社日立高新技术公司). 背散射电子像分辨率:4.0 nm at 30 kV (可变压力模式); 二次电子像分辨率:3.0 nm/30 kV (高真空)、10 nm/3 kV (高真空); 加速电压:0.3 ~ 30 kV; 放大倍数: $\times (5 \sim 300\,000)$; 图像移动范围: $\pm 50\ \mu\text{m}$ (工作距离为 10 mm 时); 最大样品尺寸:直径 200 mm.

2 结果与讨论

2.1 飞灰的物化特性与重金属含量

本实验飞灰呈暗灰色粉末状,烘干后颜色变淡,含水率为 0.97% ~ 2.54%. 采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 和归一化法对飞灰主要化学成分进行测定,结果见表 1. 从中可以看出,飞灰主要由 Si、Ca、Fe、Al、Cl、S、K、Na 等元素构成,约占总量的 87%. 飞灰中含有较多的 Ca,可能由于在控制焚烧产生的酸性气体时,喷入了一定量的石灰. 飞灰中 Cl 含量较高,这与污泥及垃圾的成分有关,Cl 含量较高易导致飞灰中重金属的浸出,飞灰中硫化物 (以 SO_3 计算) 含量为 8.7%.

表1 焚烧飞灰的主要化学成分
Table 1 Chemical composition of fly ash

氧化物	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	Cl	SO_3
含量/%	8.81	13.13	12.39	4.97	1.94	0.12	3.75	1.59	23.48	0.62	11.25	8.74
元素	V	Co	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba				
含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	84.5	63	38.3	1 361	21	209.7	15.5	1 447				

从表 2 可以看出,飞灰中 Pb 和 Zn 相对较高,而 Ni 的含量较低,这主要由于污泥焚烧过程中 Zn 和 Pb 以低熔点的 ZnCl_2 、 PbCl_2 形式进入烟气中吸附在飞灰表明,在后续的除尘设备(如布袋除尘器)中被捕集下来进入飞灰之中,而 Ni 的熔点高达 2 300℃ 左右,在焚烧过程中主要进入焚烧底渣中^[24]. 孙路石等^[25]研究了城市生活垃圾焚烧炉所产生的炉排灰飞灰和底灰,表明城市生活垃圾焚烧过程中沸点温度较高的、难挥发的元素在底灰和炉排灰中分布较多,而易挥发的元素则在飞灰中分布较多.

表 2 飞灰中重金属的含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$							
Table 2 Heavy metal contents in fly ash/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$							
重金属	Cu	Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	Zn
含量	857	1 359	29.4	612	187	1 524	3 288

2.2 飞灰的热重分析

飞灰在高温过程中的热化学效应、质量变化情况以及物质的高温挥发特性可以利用热重分析(TG)

进行动态跟踪,有助于理解飞灰在升温过程中物质的烧失和分解状况,图 2 为飞灰的热重分析. 从中可以看出,飞灰在 100 ~ 1 200℃ 范围内质量一直在损失,其中在 68 ~ 142℃、246 ~ 288℃、292 ~ 351℃、356 ~ 445℃、579 ~ 732℃、949 ~ 1 200℃ 范围内比较明显. 其中 2 个失重峰(DTG)比较大的温度范围为 579 ~ 732℃、949 ~ 1 200℃,拐点温度分别为 690℃、1 154℃,在这 2 个温度范围质量失重率分别为 1.82%、7.28%. 根据飞灰成分及 TG 变化,结合前人的研究报道^[20,26-28],可以初步推断:100℃ 附近失重是飞灰中残余水分及结晶水的蒸发引起,550℃ 附近为灰粒本身封闭腔体内的 CO_2 的析出,700℃ 附近的失重为灰粒含有的 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解所引起的失重,还有部分低沸点的重金属及其氯化物挥发,949 ~ 1 200℃ 温度区间主要原因是 CaCO_3 、 CaSO_4 、铝盐以及部分氯化物发生了分解,大部分金属化合物和氯盐挥发到气相中、碱金属硫酸盐开始发生分解反应.

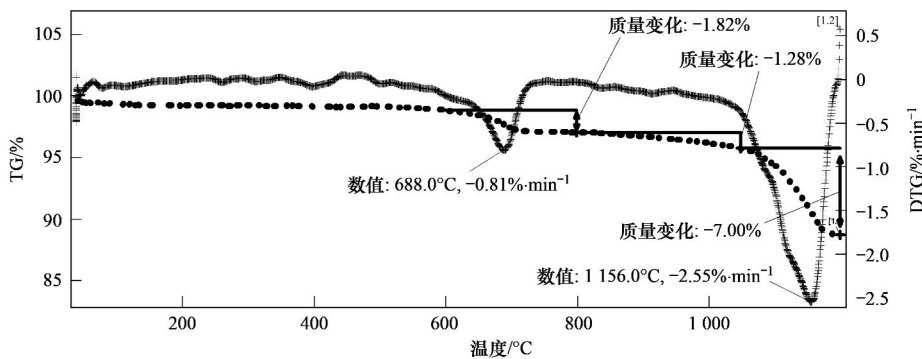


图 2 飞灰的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 Typical TG-DTG curves of fly ash

2.3 飞灰中重金属的挥发特征

对比表 2 与表 3 可以看出,水洗灰中 Pb、Cu、Zn 的含量均比原灰中高,而 Cd 的含量降低,因此在水洗过程中会有部分 Cd 被去除,考虑水洗的质量损失情况,重金属 Pb、Cu、Cd 和 Zn 有部分溶解进入水洗液. 另外水洗前后飞灰中重金属的含量不同还取决于飞灰中的重金属在水洗过程中向液相转移以及在固相中浓缩这 2 种不同过程共同作用. 水洗飞灰中重金属含量的变化最终取决于这 2 种过程的共同作用,Cd 的浸出作用大于浓缩作用,而 Cu、Zn

和 Pb 则相反.

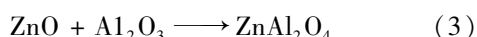
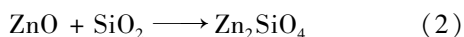
飞灰在温度 1 000℃ 及不同停留时间 60 min 条件下重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 的挥发率有很大的差别(图 3),其中 Pb 表现出易挥发特性,挥发率超过 80%,其次是 Cd,而 Cu 挥发性很小,挥发率 < 20%,综合来看,飞灰中重金属的挥发性大小依次为: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$. 低沸点金属 Pb 和 Cd 具有较高的蒸气压,热处理过程中很难与飞灰中的矿物盐发生深度化学反应形成稳定的化合物,所以在热处理过程中极易变为气态,故它们的挥发率均较高^[29].

Vassilev 等^[30]根据重金属挥发性分为亲铜金属与亲铁金属,亲铜金属在高温下极易挥发,Cu 属于亲铜金属,但本实验中 Cu 的高挥发性表现并不明显,而表现出最低. PbO 熔点 886℃,沸点 1 472℃,

表 3 水洗飞灰中重金属的含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				
Table 3 Heavy metals contents in fly ash with the pre-treatment of water washing/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				
重金属	Cu	Pb	Cd	Zn
总量	866	1 482	27.9	3 935

难分解而易挥发, 950℃ 时挥发已显著; PbCl_2 熔点 498℃, 沸点 954℃^[31]. 而飞灰中 Pb 可能以 PbO 和 PbCl_2 形式存在, 因此 900 ~ 1 000℃ 下挥发较剧烈且迅速. 本实验验证了 Pb 在高温下的强烈挥发特性. 飞灰中 Cd 可能以 CdO 和 CdCl_2 形式存在, 而 CdO 熔点 568℃, 沸点也仅为 964℃^[32].

由上述实验可以得出, 在氧化性气氛下, 在 900 ~ 1 100℃ 温度范围, 飞灰中的重金属 Pb、Cd 有很高的挥发率, 而 Cu 和 Zn 相对较小. 可能由于重金属 Pb、Cd 主要以氯化物的形式存在于飞灰中, 因金属氯化物的沸点较其它形态化合物低, 易于挥发, 而飞灰中大部分 Zn 以氧化物 (ZnO) 的形式存在于飞灰中, 当飞灰被加热时, ZnO 会与飞灰中的主要成分 SiO_2 和 Al_2O_3 发生如下反应:



分别生成了稳定的硅锌矿 (Zn_2SiO_4) 和尖晶石 (ZnAl_2O_4), 从而抑制了飞灰中 Zn 的挥发, Cu 可能与其本身难以挥发性质有关. 这一实验结果一定程度上证实了文献[33 ~ 35]的研究结果.

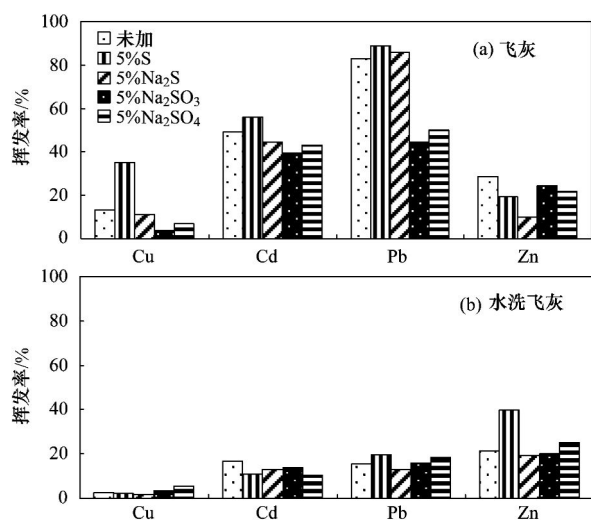


图3 飞灰中重金属的挥发特性

Fig. 3 Volatilization characteristic of heavy metals in fly ash

2.4 添加硫化物对飞灰水洗前后重金属挥发的影响

飞灰在温度 1 000℃ 及不同停留时间 60 min 条件下, Zn 的挥发率最高 (超过 20%), 而 Cu 挥发性最小, 水洗飞灰中重金属的挥发性大小依次为: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$. 在受热时间为 60 min、加热温度为 100℃ 条件下, 飞灰水洗前后 Pb、Cd、Cu、Zn 的挥发率分别降低了 66.04%、33.68%、10.71%、7.19%, 可见水洗对 Pb 和 Cd 挥发有很好的抑制效果.

飞灰及水洗飞灰添加不同硫化物时, 在同样的条件下, 重金属的挥发率有明显的变化. 5% S 加入后, 导致 Cu、Cd、Pb 挥发率增加, 而 Zn 挥发率降低; 加入 5% Na_2S 后, 导致 Cu、Pb 挥发率上升, 而 Cd、Zn 挥发率下降; 5% Na_2SO_3 及 Na_2SO_4 加入后 4 种重金属挥发率都表现下降的趋势. 整体来看, 4 种硫化物的加入都能使 Zn 的挥发率下降, 而其他金属受硫化物的影响不一.

水洗飞灰添加不同硫化物后, 重金属的挥发率受到不同程度的影响, 并且与原始飞灰差异很大. 5% S 加入后, 导致 Cu 及 Cd 挥发率降低, 而 Pb 和 Zn 挥发率增加; 加入 5% Na_2S 后, 导致 4 种重金属挥发率都下降; 5% Na_2SO_3 的加入导致 Cu 和 Pb 挥发率上升, 而 Cd 和 Zn 挥发率下降; 5% Na_2SO_4 加入后 Cd 的挥发率下降, 其他 3 种重金属则有上升的趋势. 整体来看, 5 种硫化物的加入都能使 Cd 的挥发率下降, 并且 Na_2S 的加入能同时使 4 种重金属挥发率下降.

2.5 飞灰高温过程中硫转化特征的 SEM-EDS 分析

从图 4(a) ~ 4(b) 可以看出, 表飞灰经过水洗后飞灰中的小颗粒减少, 絮状体减少, 颗粒表面光滑, 颗粒的轮廓清晰, 一些易溶解的物质可能被清除. 飞灰水洗前后的能谱分析表明水洗前飞灰主要元素为 O (41.77%)、Ca (13.05%)、Fe (12.23%)、C (8.7%)、Si (8.11%), 水洗后飞灰中的主要元素是 O (41.23%)、C (23.26%)、Ca (9.93%)、Fe (8.45%)、Si (6.66%), 水洗飞灰相对于原始飞灰中 Fe、Al、Ca、Mg、Si、S 等元素的含量增高了, 而 Cl、K、Na 等元素含量显著降低, 这也说明了水洗过程中去掉了大量的水溶性氯化物 (如 NaCl 、 CaCl_2 、 KCl 等), 导致其他物质被浓缩而含量增高. 张玲等^[36]研究表明, 水洗过程对飞灰中 Cl、Na、K 和 Ca 元素具有一定的去除效果, 尤其是 Cl 元素的去除率在液固比为 $10 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时可达 60%, KCl 和 NaCl 是水洗过程中 K、Na 和 Cl 元素的主要去除形态, 本研究与此结论比较吻合.

飞灰经过水洗预处理 Pb 和 Cd 的挥发性降低最多, 其次为 Cu, 而 Zn 变化不大. 从表 1 可知飞灰中 Cl 含量较高, 这些 Cl 主要存在形态包括 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 CaClOH 以及类佛罗德盐 (Friedel salt)^[37 ~ 39], 而可溶性氯盐是造成烧结过程中重金属挥发的一个重要原因^[35, 40 ~ 42]. NaCl 和 KCl 在纯水中的溶解度分别为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在溶液中可能的溶出机制为迁移控制, 在水洗过程中, 可溶

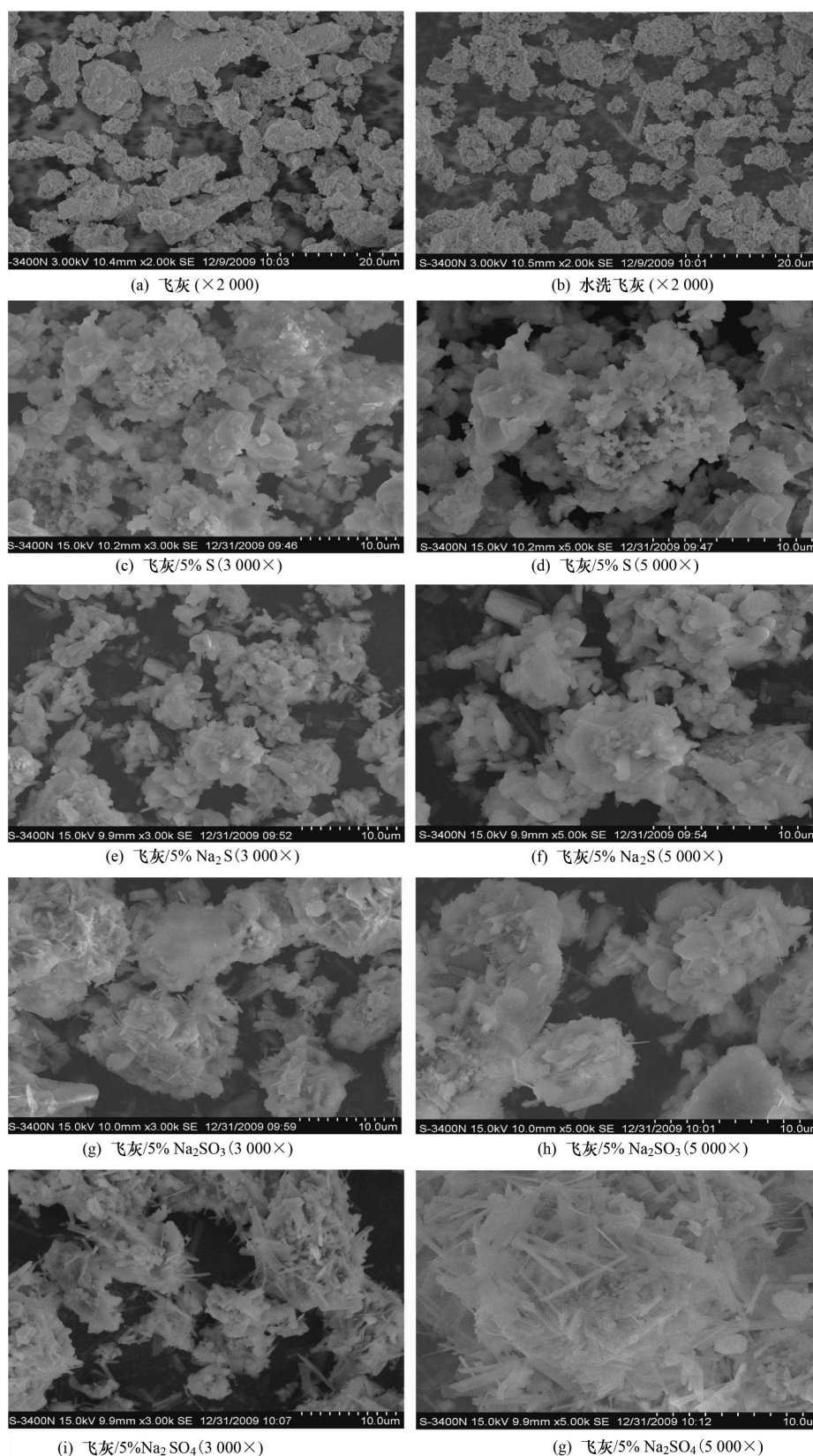


图4 水洗前后飞灰及添加硫化物热处置后的 SEM 图谱

Fig. 4 SEM photographs of fly ash before and after water washing and adding sulphur compounds

性氯盐会溶解,使飞灰中的氯盐含量大为降低^[42],从而降低了重金属的挥发率,这与文献[18,36,43]

报道飞灰中添加氯可以促进重金属挥发结论相吻合.

飞灰添加硫化物后主要表现为飞灰颗粒表面变得光滑,颗粒呈现很好的晶体形状,说明了添加的硫化物与飞灰中的物质发生了化学反应. 从能谱分析结果(表4)来看,添加硫化物的飞灰受热残余物中S的含量差别明显,其中加S、 Na_2S 后受热处理后的飞灰中S含量低于加 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 的残留量,而加 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 的飞灰中4种重金属的挥发率都有所降低,可以推断金属挥发率的改变主要是这些金属与S化合物反应形成新的金属硫化物,这些物质的熔沸点不同导致了其挥发率的不同. 另外可以看出,加热后Cl的含量比原始飞灰Cl含量明显减小,并且加S飞灰中Cl含量最小,表明重金属可能与Cl结合而挥发.

表4 飞灰加硫化物受热后残留元素含量/%

Table 4 Contents of different elements in fly ash with addition of sulphur compounds after high temperature treatment/%

元素	加 S	加 Na_2S	加 Na_2SO_3	加 Na_2SO_4
O	47.07	50.07	53.91	53.92
Na	1.83	4.28	8.22	8.11
Mg	1.56	1.47	0.91	0.99
Al	5.21	4.84	3.81	3.57
Si	8.69	8.65	6.89	6.36
P	0.93	0.91	0.74	0.68
S	3.44	5	7.35	7.6
Cl	0.18	0.23	0.28	0.22
K	1.31	1.47	0.75	0.82
Ca	14.05	12.39	9.13	9.82
Ti	0.71	0.51	0.41	0.51
Cr	0.14	nd	0.11	0.11
Mn	0.09	0.05	nd	nd
Fe	13.78	9.32	6.57	6.85
Ni	0.01	0.08	nd	nd
Zn	0.43	nd	0.29	0.32
Pb	0.59	0.62	0.28	0.09
Cu	nd	nd	0.36	nd
Cd	nd	0.1	nd	0.02
总量	100	100	100	100

硫对重金属的挥发有重要影响,文献[44~46]利用软件模拟了垃圾及污泥焚烧过程中重金属的挥发特性,指出氯和硫对重金属的挥发有很大影响,并且当硫和氯同时存在情况下,重金属的挥发受到两者的竞争作用,飞灰水洗脱氯后,重金属在有硫存在情况下,其挥发率降低. 因此,为使重金属挥发率降低,避免飞灰熔融过程中的烟气二次污染,应将飞灰先进行水洗脱氯,然后进行高温烧结处置,但在此过程中需要对设备加强防腐措施.

3 结论

(1) 飞灰主要由 Si、Ca、Fe、Al、Cl、S、K、Na

等元素构成,约占总量的 87%; 飞灰中重金属 Zn、Pb、Mn 含量较高, Ni 的含量较低,而毒性较大的 Cd 达到 $29.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,水洗灰中 Pb、Cu、Zn 的含量均比原灰中高,而 Cd 的含量降低.

(2) 飞灰 DTG 曲线在 $579 \sim 732^\circ\text{C}$ 、 $949 \sim 1200^\circ\text{C}$ 这 2 个温度范围失重率较大,对应的失重率分别是 1.82%、7.28%,拐点温度分别为 690°C 、 1154°C ,分别与对应 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解、低沸点的重金属及其氯化物挥发和 CaSO_4 、铝盐、碱金属硫酸盐分解相对应.

(3) 焚烧飞灰中不同重金属的挥发特性有较大的差别,其中 Pb 表现出易挥发的特性,其挥发率超过 80%,而 Cu 挥发性较小,其挥发率 $< 30\%$,综合来看,飞灰中重金属的挥发性大小依次为: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$. 飞灰水洗后,重金属的挥发率有显著的降低,水洗飞灰中 Zn 的挥发率最高,超过 20%,而 Cu 挥发性最小,水洗飞灰中重金属的挥发性大小依次为: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$.

(4) 飞灰热处置过程中预先加入 Na_2SO_3 及 Na_2SO_4 后,重金属(Cu、Pb、Zn、Cd)挥发率降低明显,而 S 的加入只能降低 Zn 的挥发率, Na_2S 加入后 Cd、Zn 挥发率下降. 水洗飞灰添加 S 后,降低了 Cu 及 Cd 的挥发率, Na_2SO_3 的加入降低了 Cd 和 Zn 挥发率, Na_2SO_4 加入后 Cd 的挥发率下降,而水洗飞灰添加 Na_2S 后可降低 4 种重金属的挥发率.

参考文献:

- [1] Sangchul N, Wan N. Irradiation effect on leaching behavior and form of heavy metals in fly ash of municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **199-200**: 440-447.
- [2] Kavouras P, Kaimakamis G, Ioannidis T A, et al. Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes[J]. Waste Management, 2003, **23**(4): 361-371.
- [3] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, **36**(3): 327-363.
- [4] Basu M, Pande M, Bhadoria P B S, et al. Potential fly-ash utilization in agriculture; a global review[J]. Progress in Natural Science, 2009, **19**(10): 1173-1186.
- [5] Bhattacharyya S, Donahoe R J, Patel D. Experimental study of chemical treatment of coal fly ash to reduce the mobility of priority trace elements[J]. Fuel, 2009, **88**(7): 1173-1184.
- [6] Jala S, Goyal D. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production—a review[J]. Bioresource Technology, 2006, **97**(9): 1136-1147.
- [7] Macakova S. Immobilization of heavy metals from MSW incinerator ash via use of soral cement[J]. Fuel and Energy

- Abstracts, 1997, **38**(4): 27-36.
- [8] Wang S B, Terdkiatburana T, Tadé M O. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **58**(3): 353-358.
- [9] Katsuura H, Inoue T, Hiraoka M, *et al.* Full-scale plant study on fly ash treatment by the acid extraction process [J]. Waste Management, 1996, **16**(5-6): 491-499.
- [10] Chou J D, Wey M Y, Chang S H. Evaluation of the distribution patterns of Pb, Cu and Cd from MSWI fly ash during thermal treatment by sequential extraction procedure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 1000-1006.
- [11] Nowak B, Rocha S F, Aschenbrenner P, *et al.* Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **179**(1): 178-185.
- [12] Wang Q H, Yang J, Wang Q, *et al.* Effects of water-washing pretreatment on bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 812-818.
- [13] 蒋建国, 赵振振, 王军, 等. 焚烧飞灰水泥固化技术研究 [J]. 环境科学学报, 2006, **26**(2): 230-235.
- [14] Wang K S, Chiang K Y, Lin K L, *et al.* Effects of a water-extraction process on heavy metal behavior in municipal solid waste incinerator fly ash [J]. Hydrometallurgy, 2001, **62**(2): 73-81.
- [15] 李小东, 刘阳生. 飞灰水洗脱氯及其烧结稳定化的试验研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2007, **43**(6): 752-758.
- [16] 郑鹏, 刘建国, 刘锋, 等. 垃圾焚烧飞灰磷酸洗涤对重金属的固定效应研究 [J]. 环境工程学报, 2007, **1**(1): 121-126.
- [17] Nizhou A, Sharroek P. Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction [J]. Waste Management, 2002, **22**(2): 235-239.
- [18] 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), 2011, **47**(1): 133-138.
- [19] 胡小英, 田书磊, 王琪, 等. 飞灰热处理过程中基本特性研究 [J]. 环境工程学报, 2007, **1**(12): 120-123.
- [20] 王小波, 阎常峰, 赵增立, 等. 垃圾焚烧飞灰熔融污染物排放研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(6): 748-752.
- [21] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 垃圾焚烧飞灰重金属蒸发特性试验分析 [J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 170-173.
- [22] 吴荣, 李清海, 蒙爱红, 等. 垃圾焚烧中吸附剂对 Cd、Pb 迁移分布的影响 [J]. 环境科学, 2009, **30**(7): 2174-2178.
- [23] 王雷, 金宜英, 聂永丰, 等. 添加剂和水洗对焚烧飞灰烧结过程中重金属迁移特性的影响 [J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 1232-1237.
- [24] 聂永丰. 三废处理工程技术手册: 固体废物卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [25] 孙路石, 李敏, 向军, 等. 城市生活垃圾焚烧灰渣的特征 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2009, **37**(8): 77-79.
- [26] 张海英, 赵由才, 祁景玉. 生活垃圾焚烧飞灰的热性质 [J]. 环境科学与技术, 2007, **30**(4): 84-86.
- [27] Zheng G, Koziński J A. Thermal events during the combustion of biomass residue [J]. Fuel, 2000, **79**(2): 181-192.
- [28] Mangialardi T, Piga L, Schena G, *et al.* Characteristics of MSW incinerator ash for use in concrete [J]. Environmental Engineering Science, 1998, **15**(4): 291-297.
- [29] 王学涛, 金保升, 仲兆平. 垃圾焚烧炉飞灰熔融特性及重金属的分布 [J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(2): 194-198.
- [30] Vassilev S V, Braekman-Danheux C, Laurent P H, *et al.* Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste [J]. Fuel, 1999, **78**(10): 1131-1145.
- [31] 陈国发. 重金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 80-81.
- [32] 许绿丝, 程俊峰, 曾汉才. 煤燃烧过程中痕量元素 As、Cd、Cr 释放特性实验研究 [J]. 热能动力工程, 2004, **19**(5): 478-482.
- [33] Jakob A, Stucki S, Struis R P W J. Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: influence of chlorides on evaporation rates [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(11): 3275-3283.
- [34] Chan C C Y, Donald W K. Behaviour of metals under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, **64**(1): 75-89.
- [35] Chan C, Jia C Q, Graydon J W, *et al.* The behaviour of selected heavy metals in MSW incineration electrostatic precipitator ash during roasting with chlorination agents [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, **50**(1): 1-13.
- [36] 张玲, 席北斗, 李秀金, 等. 水洗过程对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响 [J]. 环境科学研究, 2007, **20**(4): 130-133.
- [37] Eighmy T T, Eusden J D, Krzanowski J E, *et al.* Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash [J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**(3): 629-646.
- [38] Kida A, Noma Y, Imada T. Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes [J]. Waste Management, 1996, **16**(5-6): 527-536.
- [39] Zhu F F, Masaki T, Kazuyuki O, *et al.* The study on chemical form of chloride in raw fly ash [R]. In: The 13th Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment. Beijing, China, 2007.
- [40] Nowak B, Pessl A, Aschenrenner P, *et al.* Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlornation and thermal treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **79**(1-3): 323-331.
- [41] Stucki S, Jakob A. Thermal treatment of incinerator fly ash: factors influencing the evaporation of $ZnCl_2$ [J]. Waste Management, 1997, **17**(4): 231-236.
- [42] 王琪, 田书磊, 汪群慧, 等. $CaCl_2$ 对垃圾焚烧飞灰热处理特性的影响 [J]. 环境科学研究, 2006, **19**(5): 180-183.

- [43] 胡小英, 田书磊, 闫大海, 等. 氯化剂对垃圾焚烧飞灰中重金属挥发特性的影响[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(7): 614-619.
- [44] 刘敬勇, 孙水裕. 污泥焚烧中铅的形态转化及脱除的热力学平衡研究[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(8): 1605-1613.
- [45] 刘敬勇, 孙水裕. 城市污泥焚烧过程中重金属形态与分布的热力学平衡分析[J]. 中国有色金属学报, 2010, **20**(8): 1645-1655.
- [46] Fraissler G, Jöller M, Mattenberger H, *et al.* Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009, **48**(1): 152-164.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自即日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbendazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujian Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发售