

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靛 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
快雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 退建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤铜含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟

官贞珍¹, 陈德珍^{1*}, Thomas Astrup²

(1. 同济大学热能与环境工程研究所, 上海 200092; 2. Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby 2800, Denmark)

摘要: 垃圾焚烧飞灰可能因为选择性非催化还原法(SNCR)脱硝过程中氨泄漏、垃圾携带的渗滤液受热挥发等原因而吸附氨。本研究中采用人为添加氨水,在 pH 为 3.66~12.44 范围内,研究氨对飞灰中溶解性有机碳(DOC)和重金属浸出的影响,并利用地球化学模拟软件 Visual MINTEQ 从金属化学形态分布上分析氨对飞灰浸出的影响机制。结果表明,DOC 在 pH > 9 和有高浓度氨($\geq 1357 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)存在时,其浸出量大幅增加,而在浸出液中氨的水平不高于 $537 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时则受氨的影响很小;在 pH < 6 时,飞灰中各金属主要以自由态的金属离子和金属-氯络离子形态大量溶出,且受氨的影响较小;而在 pH 为 8~12 的碱性环境中氨浓度较高时($\geq 3253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),氨与金属生成了可溶性的金属-氨配合物,能显著增加 Cd、Cu、Ni、Zn 的浸出,且在 pH=9 附近时浸出量达到最大值,但氨对 Al 和 Pb 的浸出影响甚微;在 pH > 12 时, Cd、Cu、Ni、Zn 主要以羟基金属离子形式存在。在氨浓度为 $3253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,通过利用 Visual MINTEQ 模拟浸出值与试验数据的对比,发现 Al、Pb、Zn 的浸出主要由溶解/沉淀模型控制,而 Cd、Cu、Ni 由溶解/沉淀模型和表面吸附反应模型同时控制,且 Visual MINTEQ 模型能较好地预测飞灰中 Al、Cu、Pb、Zn 的浸出特性。

关键词: 氨泄漏; 选择性非催化还原法; 焚烧飞灰; 重金属浸出; Visual MINTEQ

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2464-09

Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling

GUAN Zhen-zhen¹, CHEN De-zhen¹, Thomas Astrup²

(1. Thermal & Environmental Engineering Institute, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby 2800, Denmark)

Abstract: Incineration fly ash could be contaminated with NH_3 that was slipped from the ammonia-based selective non-catalytic reduction(SNCR) process and from evaporation of municipal solid wastes' leachate involved in the wastes. This research was conducted to investigate the impacts of ammonia on leaching of dissolved organic carbon (DOC) and metals from incineration fly ash in the pH range of 3.66-12.44 with an active ammonia spike. A geochemical modeling software Visual MINTEQ was adopted to calculate the chemical speciation of metals under the leaching conditions to reveal the mechanism behind the impacts. It was proved that at pH > 9, the leaching of DOC increased significantly in the presence of high concentrations of ammonia ($\geq 1357 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), but there was little effect when the ammonia level in eluates was not higher than $537 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. At pH < 6, metals in fly ash were released mainly in the form of free metal ions and chloride complexes, which were little influenced by ammonia; while at pH 8-12, higher concentrations of ammonia ($\geq 3253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) mobilized Cd, Cu, Ni and Zn significantly due to the formation of soluble metal-ammonia complexes, and the leaching rates reached their peaks at pH around 9; however, ammonia had little impacts on Al and Pb leaching within this pH range. At pH > 12, for Cd, Cu, Ni and Zn, their leaching species were predominantly in the form of hydroxide complexes. Under the ammonia concentration of $3253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the Visual MINTEQ modeling results were compared with the experimental data, and it was proved that the leaching of Al, Pb and Zn was mainly controlled by precipitation/dissolution modeling, while Cd, Cu and Ni were controlled by precipitation/dissolution and surface complexation/precipitation processes; Visual MINTEQ modeling could well describe the leaching behaviors of Al, Cu, Pb and Zn from incineration fly ash.

Key words: ammonia slip; selective non-catalytic reduction(SNCR); incineration fly ash; heavy metals leaching; Visual MINTEQ

在焚烧烟气中 NO_x 的控制方面,美国环保署规定大型垃圾焚烧厂必须采用选择性非催化还原法^[1](selective non-catalytic reduction, SNCR)。而在欧洲国家,根据各国对 NO_x 减排激励政策的不同,SCR(selective catalytic reduction, 选择性催化还原法)和 SNCR 的应用比重存在较大差异,如德国、瑞士、荷兰等国家大多采用 SCR 法,而意大利较多地

使用 SNCR,丹麦甚至全部采用 SNCR 脱硝技术^[2]。根据现已运行的 SCR 和 SNCR 脱硝系统,其排放的

收稿日期: 2012-08-24; 修订日期: 2012-10-29

基金项目: 国家自然科学基金钢铁联合基金项目(50874134); 国家留学基金委博士生留学项目

作者简介: 官贞珍(1983~),女,博士研究生,主要研究方向为燃烧理论及污染控制, E-mail: guanzhen@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chendezhen@tongji.edu.cn

烟气中存在氨泄漏风险^[3-7],且泄漏的氨易吸附在飞灰表面上(飞灰比表面积 $1 \sim 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[8],导致飞灰上的氨浓度增加^[9],尤其是采用 SNCR 技术时,飞灰上吸附氨的质量分数能达到 $50 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ ^[10]. 此外,氨还常用作静电除尘器的调质剂^[11],因此 SNCR 技术以及静电除尘器的使用均有可能增加飞灰中的氨浓度. 此外垃圾渗滤液中含有丰富的氨,随垃圾入炉后氨会受热挥发,最终有部分吸附在飞灰上. 笔者曾发现在未安装 SNCR 工艺的焚烧系统中排出的飞灰,受热时仍会释放氨气,并可检测出来.

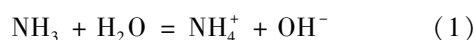
由于氨分子中含孤电子对,能与可提供空轨道的金属离子配位,如 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等^[12],是一种场强较强的配位体. 在有水的环境中,氨能与飞灰中的大多数重金属反应生成可溶性的氨配合物,导致飞灰中的重金属大量溶出. Wang 等^[13,14]研究证实,在 pH 为 6 ~ 12 的近中性及弱碱性条件下,氨能增加电厂燃煤飞灰中重金属 Cu、Cd 和 Hg 的浸出. 另外由于生活垃圾中含有大量的聚氯乙烯塑料,使得焚烧飞灰中氯含量高达 4.8% ~ 22.0%^[15],而氯能促进飞灰中重金属的氯化浸出过程^[16]. 此外,影响重金属浸出的因素还有 pH 值、溶解性有机碳(DOC)的存在等,酸性条件有利于绝大多数金属的浸出^[17]; DOC 能增加某些金属如 Cd、Cu、Zn 的溶解性. Meima 等^[18]认为由于 DOC 的络合作用使得焚烧底灰中可溶性 Cu 增加 2 ~ 3 个数量级. 另一方面,飞灰中形成的非晶态(无定形)的水合(氢)氧化铁(HFO)和水合(氢)氧化铝(HAO)是阻止重金属浸出的重要矿物. 因此,最终飞灰中重金属浸出会是多种影响因素的综合结果,包括 pH、配位体、DOC、HFO/HAO 的吸附作用,以及 Al 等元素的影响. 在众多关于焚烧飞灰中重金属浸出行为的研究中,尚未全面考虑某些烟气净化环节例如 SNCR 脱硝引起的氨泄漏对飞灰浸出特性的影响,而氨不仅可作为配位体,还可能改变飞灰遇水后的 pH 值.

为了确定氨与其它因素共同作用对飞灰浸出特性的影响,以及确认是否需要吸附有氨的飞灰进行特殊处理,本研究将系统分析氨对焚烧飞灰中重金属浸出的影响. 除采用试验手段外,还采用化学平衡模拟软件 Visual MINTEQ 来揭示金属的浸出形态. 目前,大部分利用 Visual MINTEQ 模拟飞灰浸出的研究主要集中在 pH、 PO_4^{3-} 、HFO/HAO 等主要影响因素对飞灰或底灰中重金属浸出过程的模拟,而较少研究

氨对飞灰浸出的影响. Wang 等^[13,14]曾利用质量平衡原理简单模拟计算氨配位作用对 Cu、Cd 和 Hg 形态分布的影响,但未同时考虑浸出过程中的 DOC 络合以及 HFO/HAO 吸附作用等. 因此本研究采用 Visual MINTEQ 模型深入分析焚烧飞灰中含有不同浓度的氨之后,其中重金属的浸出机制,以期正确处理有氨泄漏可能的焚烧系统中的飞灰提供参考.

1 氨水的解离

氨水是一种弱碱,在水中会发生式(1)的解离反应,在氨水中既有自由态的 NH_3 ,也有离子态的 NH_4^+ .



影响氨水解离的主要因素有温度、pH,以及离子强度,其中 pH 值的影响最大,而离子强度的影响小得多^[19],一般可忽略离子强度的影响. 25℃ 时,氨水的电离常数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$,其自由态的 NH_3 浓度可由式(2)表示,其中 $\text{NH}_{3\text{T}}$ 为氨总的浓度.

$$[\text{NH}_3] = [1 + 10^{(9.25-\text{pH})}]^{-1} \text{NH}_{3\text{T}} \quad (2)$$

在与金属离子发生配位反应时,氨水中仅自由态的 NH_3 与金属离子配位. 利用 Visual MINTEQ 模拟计算氨在 25℃ 时的解离曲线如图 1 所示.

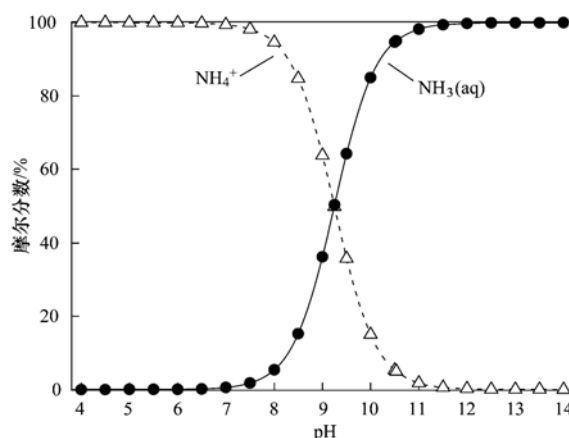


图 1 氨水的解离曲线

Fig. 1 Ionization of aqueous ammonia as a function of pH

由图 1 可知,在 $\text{pH} = 9.25$ 时,氨水解离的自由态的 NH_3 与 NH_4^+ 摩尔分数相等;在 $\text{pH} < 8.0$ 时, NH_4^+ 浓度达到 95% 以上,而在 $\text{pH} > 10.53$ 时,氨水中以自由态的 NH_3 为主,亦占到 95% 以上,因此碱性条件有利于氨与金属离子的配位反应.

2 材料与方法

2.1 飞灰样采集

飞灰采自丹麦 Copenhagen 市 Vestforbrænding

垃圾焚烧厂中静电除尘器飞灰,该垃圾焚烧厂以氨水为还原剂,采用 SNCR 烟气脱硝技术以及湿法除酸工艺. 该飞灰样的含水率为 16.57%,浸出悬浮液中初始 pH 值为 12.05. 试验测得原灰样上吸附的氨质量分数为 40.8×10^{-6} ,其化学组成由 X 射线荧光光谱分析(X-ray Fluorescence, XRF)确定,见表 1 所示.

表 1 飞灰的化学组成
Table 1 Composition of fly ash

组分	质量分数/%	组分	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
C	2.50	Zn	13 490
TOC	1.5	Mg	10 400
H	1.3	Fe	7 700
N	<0.10	Pb	1 680
S	3.5	Ba	759
P	0.59	Cu	747
Cl	6.4	Mn	699
Ca	15.3	Sr	360
Si	4.9	Cr	148
K	3.64	As	97
Na	3.1	Cd	83
Al	2.93	Ni	44

为了便于研究氨对飞灰中重金属浸出行为的影响,试验采取人为添加氨水到飞灰中强化计量以观察效果,测得液固比为 $10 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的飞灰浸出液中氨质量浓度分别为 4、67、537、1 357、3 253 和 26 378 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中最低的浓度是不加氨水的原飞灰样,最高的氨加入量同时也检验了氨浸提重金属的可能性. 此外,该飞灰中 Cl 元素含量较高,达到 6.4%,而飞灰中 83% 的 Cl 以 NaCl、KCl 和 CaCl_2 的形式存在^[20],使得 Cl 极易溶出,高的 Cl 含量将影响飞灰中重金属的浸出.

2.2 浸出试验

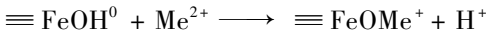
飞灰样的浸出试验采用欧盟 PrEN 14429 标准,试验温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$,液固比为 $10 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在浸出过程中,用质量分数为 65% 的浓硝酸分别处理浸出过程液,使得 pH 在 4~12 之间变化. 在转速为 $8 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的翻转床上振荡 48 h,静置 5 min 后测得各飞灰悬浮液的 pH 以及电导率,然后用 $0.45 \mu\text{m}$ 尼龙膜真空抽滤,得到的浸出液中的氨浓度采用靛酚蓝分光光度仪测量(Spectroquant® Nova 60,德国默克), Cl^- 浓度采用 AgNO_3 滴定仪测量(TitraLab® 960 & 965,美国哈希),DOC 使用 TOC 仪测量(日本岛津),而浸出的 P、S 以及金属离子 Al、Fe、Ca、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 浓度采用 ICP-AES (美国 Varian)检测.

2.3 Visual MINTEQ 模型

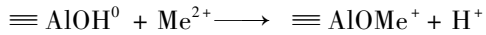
Visual MINTEQ 是一款基于化学平衡计算的地球化学模拟软件,可用于计算水化学中金属离子形态,及其溶解/沉淀模型、吸附/解吸模型和络合反应过程等. 本研究利用 Visual MINTEQ 模型,计算飞灰中重金属浸出过程中的溶解/沉淀/吸附反应平衡,主要讨论氨对飞灰浸出行为的影响.

在模拟过程中,设定反应温度为 25°C ,pH 在 1~14 范围内变化,计算金属离子的溶解形态、沉淀矿物相组成以及表面吸附情况等. 计算中分别比较仅考虑溶解/沉淀模型,和同时考虑溶解/沉淀和 HFO/HAO 表面络合吸附模型时的浸出曲线,从而确定控制 Al、Pb、Cd、Cu、Ni、Zn 浸出的主要机制.

在溶解/沉淀模型中,采用 Davies 方程修正离子活度系数,允许过饱和物质沉淀,不考虑氧化还原反应和除 CO_2 以外的气体的影响. DOC 与金属离子的有机络合反应模型采用 NICA-Donnan 腐殖质模型. 计算过程中使用 Vminteq30 热力学数据库,表 2 为 thermo 文件中补充的热力学数据. 考虑到 HFO/HAO 对金属离子的吸附作用,研究中使用弥散层表面络合反应模型(DLM)来评价 Al、Pb、Cd、Cu、Ni、Zn 与 HFO/HAO 的吸附-共沉淀作用. HFO 吸附模型采用 Dzombak & Morel 开发的表面络合反应平衡常数数据库, HFO 吸附二价金属离子(以 Me^{2+} 表示)总的表面络合反应:



HFO 具有较大的比表面积,达到 $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;其表面上有 2 种吸附位点,一种是低容量/强吸附位点,一种是高容量/弱吸附位点,浓度分别为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Fe}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Fe}$. 另外,由于目前尚无系统完整的 HAO 吸附模型,本文采用结晶质的水铝矿(gibbsite)表面络合反应模型^[21]模拟 HAO 吸附反应过程,其中 HAO 比表面积为 $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,且表面只有一种吸附位点;其吸附二价金属离子(除 Hg^{2+} 以外)的反应与 HFO 相似:



HFO/HAO 吸附反应模型中均采用玻尔兹曼因子确定表面络合反应计量系数. 根据 Meima 等^[22]的研究结果,在垃圾焚烧底灰中提取的 HFO 和 HAO 占底灰中总的 Fe、Al 浓度分别为 $0.0185 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Fe}$ 和 $0.189 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Al}$,利用该比值对 HFO 和 HAO 的浓度进行估算,计算飞灰浸出液中 HFO 和 HAO 浓度分别为 $22.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;而 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 浓度可分别由 ICP-AES 测得的 S 和 P 浓度换算

得到^[23]. 在氨浓度为3 253 mg·L⁻¹时,反应模型中输入的各组分浓度在表 3 中列出.

表 2 Vminteq30 数据库中补充的化学平衡常数(以 lgK 表示)

Table 2 Additional equilibrium formation constants (lgK) in the Vminteq30 database						
化学式	Pb(OH) ₄ ²⁻	CdCl ₃ ⁻	CdOHCl (aq)	ZnOHCl (aq)	Zn(OH) ₂ (s)	ZnO
lgK	-39.699	2.4	-7.404	-7.48	-12.2	-11.188 4

表 3 Visual MINTEQ 中输入的各组分浓度

Table 3 Component concentrations input in the Visual MINTEQ model								
组分	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
浓度/mg·L ⁻¹	425.6	16.7	6 007.4	7.1	49.2	1.4	57.6	978.1
组分	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	DOC	HFO	HAO	NH ₃
浓度/mg·L ⁻¹	8 214.6	1 509.7	1 811.1	312.4	16.3	22.7	1 600	3 253

3 结果与讨论

3.1 氨对 DOC 浸出的影响

飞灰浸出液中含有的 DOC 大部分为腐殖酸类物质,其浸出主要受 pH、温度和微生物活性等的影响,且较高的 pH 值,合适的高温以及高微生物活性均有利于 DOC 的溶出^[24],其中 pH 起决定性作用. Meima 等^[22]认为在 pH > 9 的碱性环境,DOC 的浸出量大幅增加. 另外氨也能影响 DOC 的溶出, Andersson 等^[24]研究发现氨能与腐殖酸反应生成可溶性的铵盐. 因此,氨、DOC 的共同作用,使飞灰中重金属浸出机制复杂化. 图 2 为 DOC 在氨的浸出浓度分别为 4、67、537、1357、3253 和 26378 mg·L⁻¹时的溶出量随 pH 的变化情况.

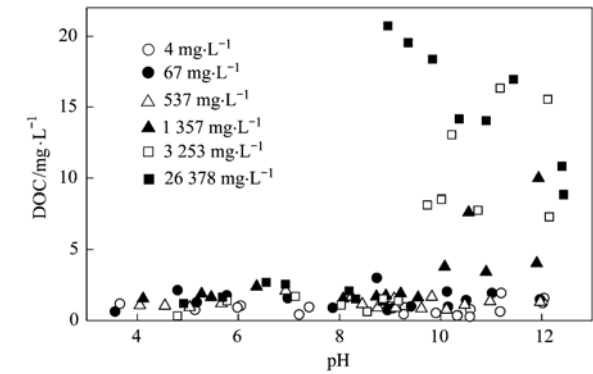


图 2 氨对 DOC 浸出的影响
Fig. 2 Impacts of ammonia on DOC leaching

从图 2 可看出,DOC 在酸性条件和氨浓度不高于 537 mg·L⁻¹时浸出量较低,低于 2 mg·L⁻¹;但在 pH > 9 和氨的浸出浓度为1 357 mg·L⁻¹及以上时,DOC 大量溶出,且在氨浓度由 4 mg·L⁻¹升高到 26 378 mg·L⁻¹时,DOC 的最大浸出量由 1.93 mg·L⁻¹升高到 20.71 mg·L⁻¹. 因此 pH > 9 的碱性

条件以及较高的氨浓度(≥1 357 mg·L⁻¹)均有利于 DOC 的溶出. Tomaszewicz 等^[25]亦研究证实氨能增加土壤的 pH 值,并能增加土壤中 DOC 的浸出. 其原因可能是由于腐殖酸分子中含有羧基、酚羟基、羰基等活性官能团,能与 NH₃ 发生交换、络合等反应,从而生成可溶性的腐殖酸铵,使得 DOC 在有氨存在时能大量溶出. 一般情况下,即使由于 SNCR 脱硝造成氨泄漏等原因,也不会使飞灰浸出液中氨浓度超过 537 mg·L⁻¹,因此由于氨泄漏而吸附的氨不会造成 DOC 的大量溶出,由此导致的对重金属浸出的影响也可以忽略.

3.2 氨对金属浸出的影响

氨能与绝大多数的过渡金属离子形成稳定的配合物,从而影响飞灰中金属的浸出特性. 在飞灰浸出液中氨浓度分别为 4、67、537、1 357、3 253 和 26 378 mg·L⁻¹的条件下,飞灰中 Al、Pb、Cd、Cu、Ni、Zn 的浸出浓度随 pH 的变化曲线如图 3 所示.

从图 3 可看出,原飞灰样中 6 种金属在中性至弱碱性条件下浸出量均很低,而在 pH < 6 的酸性环境中,各金属浸出浓度均随 pH 值的下降而大幅上升,且受氨的影响很小;但在碱性条件下 Cd、Cu、Ni、Zn 的浸出受氨的影响较大. 在氨浓度为 3 253 mg·L⁻¹及以上时,且 pH 为 8 ~ 12 的碱性环境中,Cd、Cu、Ni、Zn 的浸出量先随 pH 值的增加而增大,而后逐渐减小,在 pH 为 9 附近时浸出量达到最大,故较高的氨浓度以及 pH 为 8 ~ 12 的碱性条件有利于 Cd、Cu、Ni、Zn 的浸出;另外,相比 Ni 和 Zn,由于 Cd 和 Cu 与 NH₃ 的配位程度更高,使得在氨浓度为 1 357 mg·L⁻¹时就能显著影响 Cd 和 Cu 的浸出. 此外,Zn 由于其两性特征,在 pH > 12 时,浸出量也会呈现增大的趋势;浸出液中氨浓度上升为 3 253 和

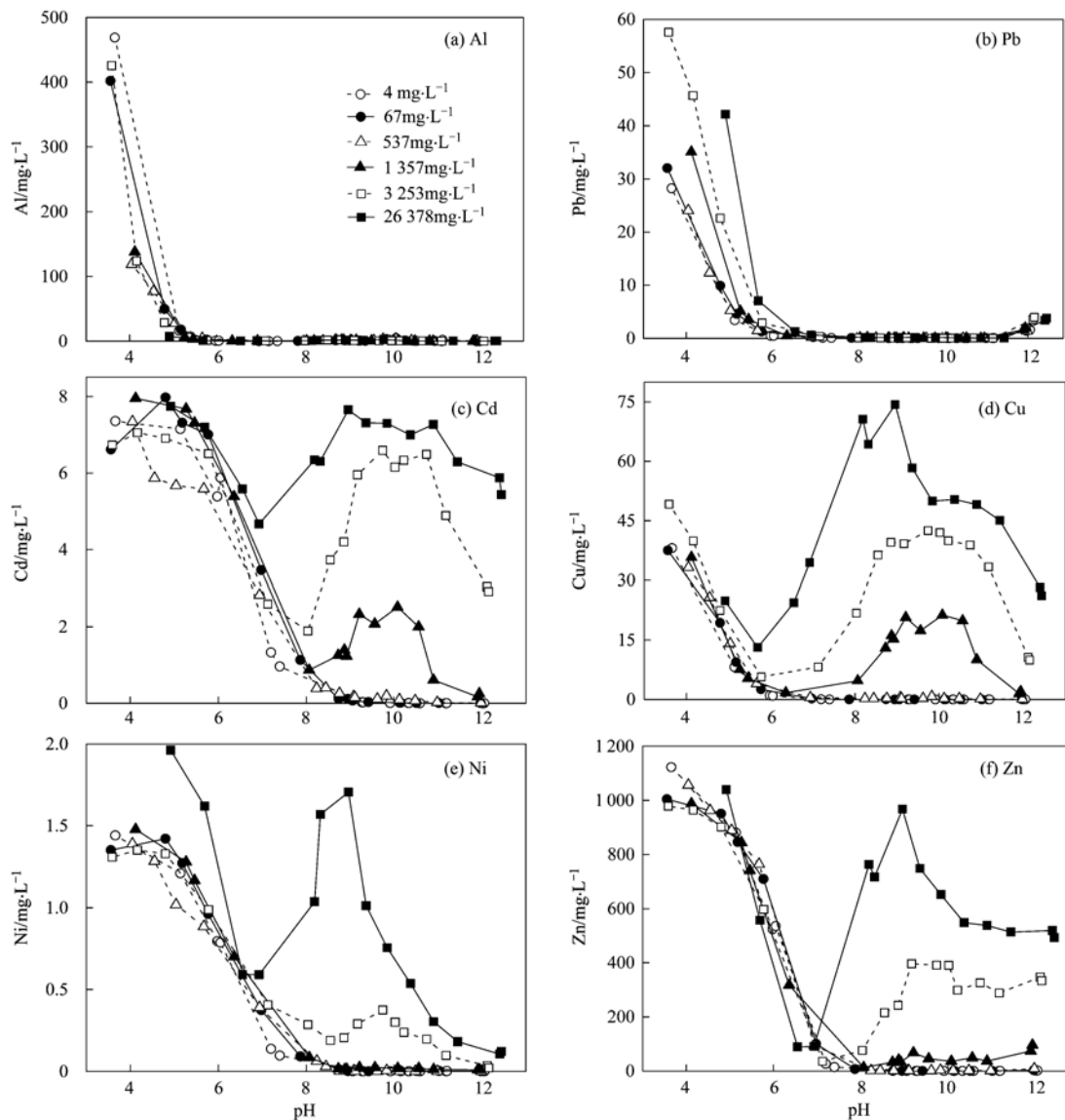


图3 氨对飞灰中 Al、Pb、Cd、Cu、Ni、Zn 浸出的影响

Fig. 3 Impacts of ammonia on leaching of Al, Pb, Cd, Cu, Ni and Zn from fly ash

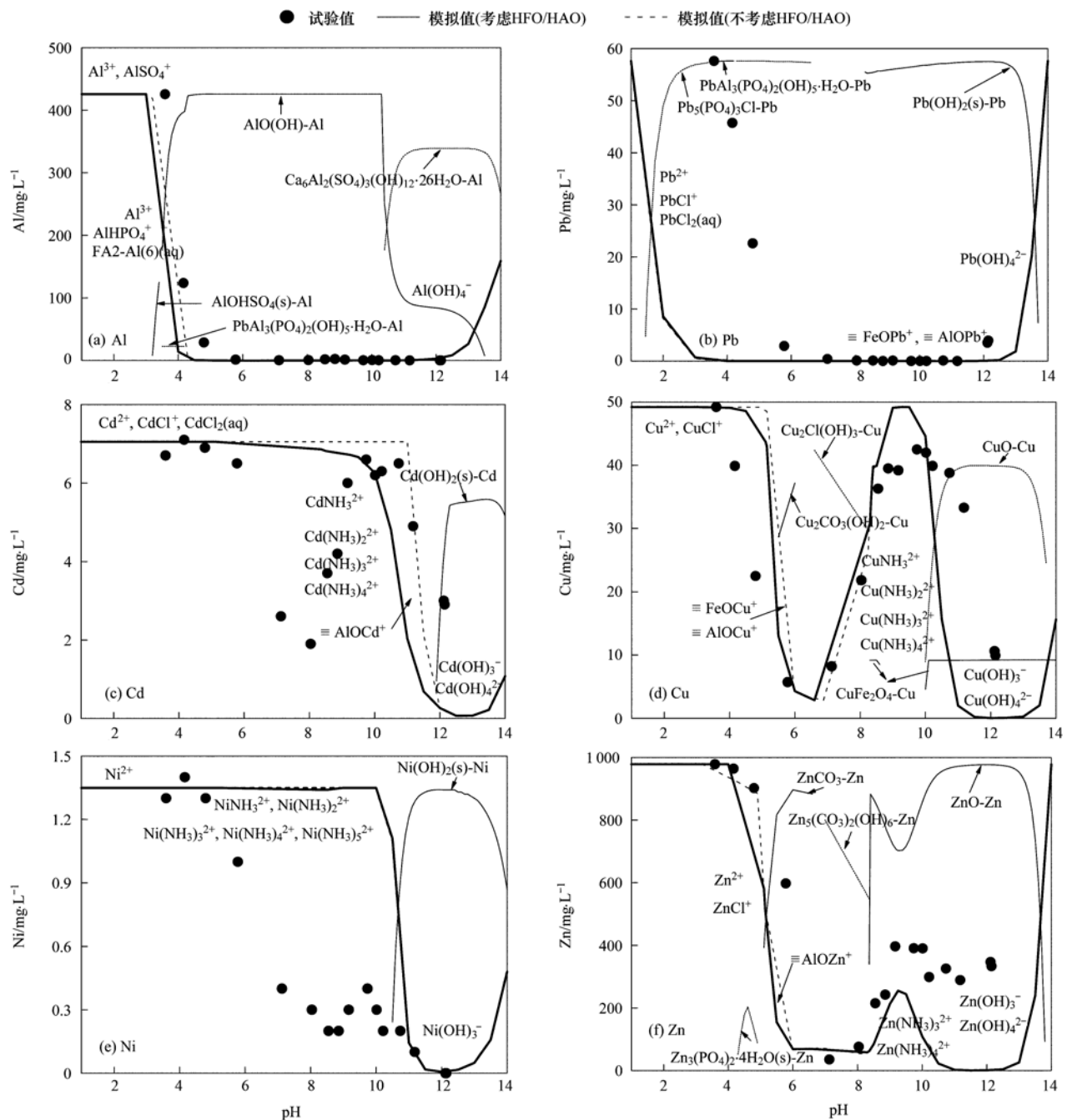
26 378 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zn 在 $\text{pH} > 12$ 时浸出浓度较高, 可以认为是二者综合的结果. 从图 3(a) 和图 3(b) 可看出, 在碱性条件下, 氨对 Al 和 Pb 的浸出几乎没有影响. 但由于 Pb 是两性金属, 在 $\text{pH} < 6$ 和 $\text{pH} > 12$ 的强酸性和强碱性条件下, Pb 的浸出均会增加; 而在 pH 为 6~12 时, 浸出量很低, 且氨对它的影响很小, 因此可利用氨, 在 pH 9~12 的范围内有效分离 Pb 和其他有毒金属, 即将 Pb 和 Cd、Cu、Ni、Zn 分离, 达到某种飞灰处理的目的. 另外, 自原飞灰样中氨的浸出浓度 4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到氨的浸出浓度 537 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 重金属的浸出基本不受氨的影响, 因此在采用 SNCR 工艺的垃圾焚烧厂, 可不必考虑这些烟气净化环节带来的氨泄漏对飞灰中重金属浸出的

影响.

3.3 氨对金属浸出影响的机制分析

利用 Visual MINTEQ 软件, 在氨浓度为 3 253 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时分别考虑 HFO/HAO 表面络合吸附模型和不考虑 HFO/HAO 模型时, 模拟计算飞灰中 Al、Pb、Cd、Cu、Ni、Zn 的浸出规律, 并与试验结果对照. 模拟时仅计算氨浓度为 3 253 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的情况, 是因为从图 3 可看出, 当飞灰浸出液中氨浓度达到 3 253 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cd、Cu、Ni、Zn 这 4 种重金属的浸出才均出现明显的上升. 上述 6 种金属的浸出曲线及主要的形态分布见图 4 所示.

图 4 给出了 6 种金属在 pH 为 1~14 范围内的浸出情况. 从 Al 的浸出曲线[图 4(a)]可看出, 模



图中细线表示金属的重要矿物相生成曲线

图4 在浸出液中氨浓度为 $3.253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时飞灰中Al、Pb、Cd、Cu、Ni和Zn的模拟浸出曲线

Fig. 4 Modeling results of leaching of Al, Pb, Cd, Cu, Ni and Zn from fly ash vs pH in the presence of $3.253 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ammonia

拟值与试验值非常接近。在 $\text{pH} < 4$ 和 $\text{pH} > 12$ 时, Al 的浸出量均较大,而在 $\text{pH} 4 \sim 12$ 时,Al 表现得相当稳定。另外从图 4(a)中还可看出,在 $\text{pH} < 4$ 时,Al 主要以自由态的 Al^{3+} 、 AlSO_4^+ 、 AlHPO_4^+ 形态溶出。在 $\text{pH} 4 \sim 12$ 时,Al 的浸出主要由硬水铝石 $[\text{AlO}(\text{OH})]$ 控制,而在 $\text{pH} > 12$ 时,由于生成了可溶性的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 使得 Al 的浸出增加。此外,在 $\text{pH} > 10.5$ 时,钙矾石 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ 抑

制了 Al 的浸出,其中钙矾石中的 Al 含量占到 Al 总量的 42% ~ 80%。比较 Al 的两条模拟曲线可知,溶解/沉淀模型能更好地预测 Al 的浸出,且浸出过程不受氨的影响。

Pb 的浸出主要由溶解/沉淀模型控制,且氨对 Pb 的浸出几乎没有影响。在 $\text{pH} < 6$ 时,模拟值小于试验值,原因是因为模型中没有考虑 Pb 形成的矿物相 PbCrO_4 、 PbMoO_4 等对 Pb 浸出的影响;而在 pH

>6 时,模拟值与试验值较吻合. 在 $\text{pH} < 4$ 时, Pb 主要以 Pb^{2+} 、 PbCl^+ 、 $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ 的形式大量浸出,而在 $\text{pH} > 12$ 时, Pb 主要以 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 形态溶出. 另外,在 $\text{pH} < 6.5$ 时, Pb 的浸出主要由磷氯铅矿 $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ 和水磷铝铅矿 $[\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 控制; 在 $\text{pH} > 8.3$ 的碱性环境中, Pb 的浸出主要由 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 控制; 而在 $\text{pH} 8 \sim 12$ 时,只有少量的 Pb 被 HFO/HAO 吸附.

Cd 的浸出由溶解/沉淀模型和 HFO/HAO 吸附模型同时控制,且受氨的影响较大. 从图 4(c) 可看出,在 $\text{pH} < 6$ 的酸性条件, Cd 主要以自由态的 Cd^{2+} 、 CdCl^+ 和 $\text{CdCl}_2(\text{aq})$ 的形态存在; 在 $\text{pH} 8 \sim 11$ 范围内, Cd 由于与 NH_3 生成了铜氨配合物导致 Cd 大量浸出; 而在 pH 接近 14 的强碱性环境中,可溶性的 $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 亦增加了 Cd 的浸出. 另外,从 Cd 的矿物相分布情况可知,在 $\text{pH} > 12$ 时, Cd 的浸出主要由 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 控制,且在 $\text{pH} > 10$ 时, HFO/HAO 的吸附作用亦抑制了 Cd 的浸出. Cd 在 $\text{pH} 5 \sim 10$ 范围内,其浸出模拟值明显高于试验值,原因是模型中没有考虑方解石 (CaCO_3) 对 Cd 的吸附作用. 而飞灰在自然风蚀碳化过程中,方解石对 Cd 有强烈的吸附效应^[26],此外飞灰中的铝硅酸盐 [aluminosilicate] 亦能吸附 Cd^[27],然而 Visual MINTEQ 模型中尚无方解石和铝硅酸盐表面吸附沉淀反应数据库,使得模拟值在该 pH 值范围内高于 Cd 的实际浸出量.

Cu 的浸出由溶解/沉淀模型和 HFO/HAO 吸附模型同时控制,且模拟曲线能较好地预测 Cu 的浸出,另外氨对 Cu 的浸出影响显著. 从图 4(d) 可看出,在 $\text{pH} < 6$ 时, Cu 主要以 Cu^{2+} 、 CuCl^+ 形式存在. 在 $\text{pH} 6 \sim 12$, Cu 主要以铜氨配合物形式存在,且随着氨浓度和 pH 值的增加,铜氨配合物的配位数亦随之增加. 此外,在试验过程中,观察到在氨浓度为 $3\,253\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $26\,378\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且试验飞灰样的浸出液中 pH 为 $8.5 \sim 12$ 范围内时,飞灰浸出液均呈现出明显的蓝色,这与在该 pH 值范围内,产生了大量的深蓝色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 有关,而这与模拟计算出的形态分布相吻合. 在 $\text{pH} > 12$ 时, Cu 主要以 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 形式存在. 从图 4(d) 中还能看到,在 $\text{pH} 5.5 \sim 8$ 时, Cu 的浸出主要由孔雀石 $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ 和氯铜矿 $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ 控制,而在 $\text{pH} 10 \sim 14$ 时, Cu 的浸出由铁酸铜 (CuFe_2O_4) 和黑铜矿 (CuO) 控制. 另外,从 Cu^{2+} 的形态分布可知,与 DOC 形成络合物的 Cu 占溶解性 Cu^{2+} 总质量

的比例低于 6%,而氨在碱性条件下对 Cu 浸出的贡献比例达到 99.9%,因此相比氨,DOC 对 Cu 浸出的影响可忽略不计.

从 Ni 的浸出曲线 [图 4(e)] 可看出,考虑 HFO/HAO 吸附模型和不考虑 HFO/HAO 吸附模型时,其模拟结果基本相同. 在 $\text{pH} < 5$ 时, Ni 主要以 Ni^{2+} 形式全部溶出; 在 $\text{pH} 8 \sim 11.5$ 时, Ni^{2+} 主要以镍氨配合物形式存在; 而在 $\text{pH} > 12$ 时, Ni 主要以 $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ 形式浸出. 在 $\text{pH} > 10.5$ 时,控制 Ni 浸出的固体主要是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 此外,在 $\text{pH} 5 \sim 11$ 时, Ni 浸出的模拟值明显高于试验值. 这是由于试验用飞灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 的含量高达 58%^[28],而飞灰表面的这些含氧官能团对 Ni 有很强的吸附作用,且在 $\text{pH} 3 \sim 8$ 时,飞灰对 Ni 的吸附量先随 pH 值的增加而增大,随后减小,在 $\text{pH} = 7$ 时吸附量达到最大^[29]. 另外, Zhang 等^[30] 利用 MINTEQ 模型对垃圾焚烧飞灰中重金属浸出进行模拟预测,也证明 Ni 在 $\text{pH} 4 \sim 8$ 时主要由表面吸附反应模型控制. 因为模型中没有考虑除 HFO/HAO 以外的组分对 Ni 的吸附作用,导致模拟值在 pH 为 $5 \sim 11$ 区间内高于实际测量值,由此可知, Ni 的浸出由溶解/沉淀模型和表面吸附模型同时控制.

Zn 的浸出主要由溶解/沉淀模型控制,模拟曲线基本上能正确预测 Zn 的浸出趋势. 此外,氨对 Zn 的浸出影响较大. 从图 4(f) 的形态分布可知,在 $\text{pH} < 7$ 时, Zn 主要以 Zn^{2+} 、 ZnCl^+ 形式大量溶出; 但是在 $\text{pH} 4.5 \sim 5$ 时,生成的四水合磷酸锌 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 控制了 Zn 的浸出. 在 $\text{pH} 8 \sim 11$ 时, Zn 主要以 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形式浸出. 由于 Zn 是两性金属,在 $\text{pH} > 12$ 时, Zn 又以 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 形态大量溶出. 在 $\text{pH} 5 \sim 7$ 时,控制 Zn 浸出的固体为菱锌矿 (ZnCO_3); $\text{pH} 7 \sim 8$,控制固体为水锌矿 $[\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$; 而在 $\text{pH} > 8$ 时, ZnO 控制飞灰中 Zn 的浸出. Eighmy 等^[31] 通过对垃圾焚烧厂中静电除尘器飞灰进行 X 射线粉末衍射和 X 射线光电子能谱分析,亦检测到 ZnO 的存在.

4 结论

(1) 只有在 $\text{pH} > 9$ 的碱性环境以及较高的氨浓度条件下才有利于 DOC 的大量溶出,因此由于氨泄漏并被飞灰吸附的氨不会造成 DOC 的大量溶出,由此对重金属溶出造成的影响可以忽略.

(2) 对重金属浸出影响方面,在 $\text{pH} < 6$ 的酸性

环境中各金属浸出量均较大,但受氨的影响较小;而在 pH = 8 ~ 12 的碱性条件下 Cd、Cu、Ni、Zn 由于生成了可溶性的金属-氨配合物而大量溶出,且在 pH 为 9 附近时达到最大. 在所检验的 pH 范围内,氨对 Al 和 Pb 的浸出影响甚微,可以利用氨浸提来分离飞灰中的 Pb 与 Cu、Cd、Ni、Zn 等重金属.

(3) 利用 Visual MINTEQ 模拟计算结果表明,Al、Pb、Zn 的浸出主要由溶解/沉淀模型控制,而 Cd、Cu、Ni 的浸出由溶解/沉淀模型和表面吸附反应模型同时控制. 在 pH < 6 时,各金属主要以自由态的金属离子和可溶性的金属-氯络离子存在;而在 pH 8 ~ 12 时,主要以金属-氨配合物形式溶出,且随着氨浓度和 pH 值的增加,金属-氨配合物的配位数亦随之增加;在 pH > 12 时,溶出的金属主要以羟基金属离子存在. 在整个浸出过程中,Visual MINTEQ 模型能较好地预测飞灰中金属的浸出行为. 但由于模型中尚缺乏除 HFO/HAO 以外的组分如方解石、铝硅酸盐、SiO₂ 等对 Cd 和 Ni 的吸附反应数据,使得 Cd 在 pH 5 ~ 10, Ni 在 pH 5 ~ 11 时模拟值高于试验值.

(4) 在实际 SNCR 脱硝系统的焚烧飞灰中,由于吸附的氨浓度较低,其对飞灰中重金属浸出的影响甚微,可不予考虑氨泄漏对飞灰浸出的影响.

参考文献:

- [1] USEPA. Municipal waste combustion: background information document for promulgated standards and guidelines-public comments and responses [R]. In: Carolina N (Ed.). EPA-453/R-95-0136, 1995.
- [2] Kamuk B. Is de-NO_x by SCR to be the future in us? -technology and tendencies within APC-equipment [A]. In: Proceedings of the 17th Annual North American Waste-to-Energy Conference [C]. USA: ASME, 2009. 1-6.
- [3] Jødal M, Nielsen C, Hulgaard T, *et al.* Pilot-scale experiments with ammonia and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide [A]. In: Symposium (International) on Combustion [C]. 1991. 237-243.
- [4] Nam C M, Gibbs B M. Selective non-catalytic reduction of NO_x under diesel engine conditions [A]. In: Proceedings of the Combustion Institute [C]. 2000. 1203-1209.
- [5] Zandaryaa S, Gavasci R, Lombardi F, *et al.* Nitrogen oxides from waste incineration: control by selective non-catalytic reduction [J]. Chemosphere, 2001, **42**(5-7): 491-497.
- [6] Sterner T, Turnheim B. Innovation and diffusion of environmental technology: Industrial NO_x abatement in Sweden under refunded emission payments [J]. Ecological Economics, 2009, **68**(12): 2996-3006.
- [7] Nguyen T D B, Lim Y, Eom W H, *et al.* Experiment and CFD simulation of hybrid SNCR-SCR using urea solution in a pilot-scale reactor [J]. Computers & Chemical Engineering, 2010, **34**(10): 1580-1589.
- [8] Janssen F, Van den Kerkhof F, Lefers J, *et al.* The determination of ammonia in flue gas from the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Analytica Chimica Acta, 1986, **190**: 245-254.
- [9] Furrer J, Deuber H, Hunsinger H, *et al.* Balance of NH₃ and behavior of polychlorinated dioxins and furans in the course of the selective non-catalytic reduction of nitric oxide at the TAMARA waste incineration plant [J]. Waste Management, 1998, **18**(6-8): 417-422.
- [10] Larrimore L. Effects of ammonia from post-combustion NO_x control on ash handling and use [J]. Fuel Chemistry Division Preprints, 2002, **47**(2): 832-833.
- [11] Turner J R, Choné S, Duduković M P. Ammonia/flyash interactions and their impact on flue gas treatment technologies [J]. Chemical Engineering Science, 1994, **49**(24): 4315-4325.
- [12] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry [M]. (3rd ed.) New York: John Wiley & Sons Incorporated, 1996.
- [13] Wang J M, Ban H, Teng X J, *et al.* Impacts of pH and ammonia on the leaching of Cu (II) and Cd (II) from coal fly ash [J]. Chemosphere, 2006, **64**(11): 1892-1898.
- [14] Wang J M, Wang T, Mallhi H, *et al.* The role of ammonia on mercury leaching from coal fly ash [J]. Chemosphere, 2007, **69**(10): 1586-1592.
- [15] Hjelmar O. Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, **47**(1-3): 345-368.
- [16] Cernuschi S, Giugliano M, De Paoli I. Leaching of residues from MSW incineration [J]. Waste Management & Research, 1990, **8**(6): 419-427.
- [17] Astrup T. Characterization of leaching from waste incineration air-pollution-control residues [D]. Copenhagen: Technical University of Denmark, 2004.
- [18] Meima J A, Van Zomeren A, Comans R N J. Complexation of Cu with dissolved organic carbon in municipal solid waste incinerator bottom ash leachates [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(9): 1424-1429.
- [19] Soderberg R W, Meade J W. The effects of ionic strength on unionized ammonia concentration [J]. The Progressive Fish-Culturist 1991, **53**(2): 118-120.
- [20] Zhu F F, Takaoka M, Shiota K, *et al.* Chloride chemical form in various types of fly ash [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(11): 3932-3937.
- [21] Karamalidis A K, Dzombak D A. Surface complexation modeling: gibbsite [M]. New York: John Wiley & Sons Incorporated, 2010.
- [22] Meima J A, Comans R N J. Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash [J]. Environmental

- Science and Technology, 1998, **32**(5): 688-693.
- [23] Hyks J, Astrup T, Christensen T H. Long-term leaching from MSWI air-pollution-control residues: Leaching characterization and modeling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(1): 80-91.
- [24] Andersson S, Nilsson S I, Saetre P. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000, **32**(1): 1-10.
- [25] Tomasiewicz D J, Henry J L. The effect of anhydrous ammonia applications on the solubility of soil organic carbon[J]. Canadian Journal of Soil Science, 1985, **65**(4): 737-747.
- [26] Meima J A, Comans R N J. The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering[J]. Applied Geochemistry, 1999, **14**(2): 159-171.
- [27] Lima A T, Ottosen L M, Pedersen A J, *et al.* Characterization of fly ash from bio and municipal waste [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, **32**(3): 277-282.
- [28] Astrup T, Rosenblad C, Trapp S, *et al.* Chromium release from waste incineration air-pollution-control residues [J]. Environmental Science and Technology 2005, **39**(9): 3321-3329.
- [29] Vishwakarma P P, Yadava K P, Singh V. Nickel(II) removal from aqueous solutions by adsorption on fly-ash[J]. Pertanika, 1989, **12**(3): 357-366.
- [30] Zhang Y, Jiang J, Chen M. MINTEQ modeling for evaluating the leaching behavior of heavy metals in MSWI fly ash[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(11): 1398-1402.
- [31] 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.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototaxical Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. 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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊