

目次

复合污染条件下人为源 VOCs 的 SOA 生成研究进展 陈天增, 刘俊, 马庆鑫, 楚碧武, 张鹏, 刘永春, 刘昌庚, 贺泓(1201)

全氟和多氟烷基化合物微生物降解与转化研究进展 孙红文, 方博, 陈浩, 赵茂森, 张耀之, 乔碧汀, 喻蒙(1214)

湖泊水质参数遥感监测研究进展 王思梦, 秦伯强(1228)

淡水环境中微塑料与重金属的“木马效应”研究进展 赵伟高, 田一梅, 赵鹏, 赵令铨, 金超(1244)

长江经济带二氧化碳净排放时空演变特征及脱钩效应 吴一帆, 许杨, 唐洋博, 贾宁, 李玮, 李翀, 殷国栋(1258)

中国土地利用碳排放变化及协调分区 李缘缘, 魏伟, 周俊菊, 郝瑞军, 陈帝伯(1267)

基于 STIRPAT 模型天津减排降碳协同效应多维度分析 刘茂辉, 岳亚云, 刘胜楠, 李婧, 刘佳泓, 孙猛(1277)

基于燃料生命周期的中国铁路排放趋势 佟惠, 范朝阳, 梁晓宇, 孙露娜, 门正宇, 赵肖阳, 毛洪钧(1287)

浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 化学组分污染特征分析 周菁清, 余磊, 陈书鑫, 陆佳锋, 许亚璐, 季海冰, 张柳芳, 刘劲松, 王静(1297)

南京亚微米级颗粒物化学组成的季节变化、粒径分布和来源 徐振麒, 尚玥, 丁峰, 谢鸣捷, 王勤耕(1310)

洛阳地区碳质组分季节特征及来源解析: 棕碳的重要贡献 闫广轩, 侯明阳, 张朴真, 王洁琦, 王虎, 李崇浩, 王跃思(1319)

江苏省 2019 年 S/IVOCs 排放清单及分布特征 宋童艾, 张佳颖, 关璐, 胡建林, 于兴娜(1328)

珠三角典型工业区挥发性有机物(VOCs)组成特征: 含氧挥发性有机物的重要性 宋鑫, 袁斌, 王思行, 何贤俊, 李小兵, 彭钰雯, 陈钰彬, 齐吉朋, 蔡嘉骅, 黄山, 胡丹, 魏文, 刘可旋, 邵敏(1336)

2000~2020 年天津市机动车全过程 VOCs 排放特征及演变 孙露娜, 仲崇智, 孙世达, 刘妍, 佟惠, 吴亚君, 宋鹏飞, 张丽娜, 黄旭, 吴琳, 毛洪钧(1346)

港口自有移动源大气污染物排放清单 徐小凡, 王宝庆, 吴俊成, 李怡诺(1357)

基于改进水资源生态足迹模型的中国水资源可持续利用仿真及调控 欧阳兴涛, 廖浩宇, 姜秋香, 王子龙(1368)

黄河流域入海口典型区域有机磷酸酯分布特征和风险评估 曹渺, 郭昌胜, 张恒, 刘士清, 陈苗, 吕佳佩, 侯嵩, 尤新军, 徐建(1378)

桂林会仙岩溶湿地水体与沉积物中有机氯农药污染特征 余悦, 邢新丽, 程敏, 刘威杰, 张标, 孔祥胜, 李森, 余海阔, 罗为群, 祁士华(1387)

广东茂名主要水系表层沉积物重金属风险评估及源解析 陈小霞, 张敏, 李蓓, 温鹏翀, 丁平, 姚玲爱, 马千里, 李廷真, 蔡丹, 胡国成(1397)

宁波市地表水重金属时空分布特性和健康风险评价 徐美娟, 杨佳, 任晓景, 赵红燕, 高夫燕, 蒋跃军(1407)

典型西北山地-绿洲系统不同水体水化学特征及其水力关系分析 王诗语, 孙从建, 陈伟, 周思捷, 张鑫(1416)

牟汶河中上游孔隙水化学特征及控制因素 刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 邓启军, 郑一迪, 李常锁(1429)

石河子-昌吉地区地下水水质时空变化及污染源解析 丁启振, 周金龙, 季彦桢, 杨方源, 张淑霞(1440)

北方富营养分层型水库藻类季节性暴发机制及其阈值分析 温成成, 黄廷林, 孔昌昊, 张志刚, 田鹏飞(1452)

拉林河流域底栖硅藻群落结构特征及水生态健康评价 单涛, 袁安龙, 黄子芮, 周静怡, 陆欣鑫, 范亚文(1465)

南昌市湖泊丰水期浮游细菌群落结构及影响因素 高鹏飞, 王鹏, 黄伟, 丁明军, 张华, 聂明华, 黄高翔(1475)

调蓄水库细菌群落季节变化特征与影响因素 丁宁, 杨莹莹, 万年新, 徐爱玲, 葛建华, 宋志文(1484)

典型城市内河菌群组成与氮循环功能垂向分布及溯源分析 谭秋阳, 吕金燕, 白献宇, 程莉蓉, 李晚艳, 郑蕾(1497)

滇中高原水库外源污染负荷贡献解析与环境容量核算 郭玉静, 李红兵, 王树明, 白乙娟, 任良锁, 丁爱中(1508)

窄孔径含磷棉秆生物质炭的制备及对四环素的吸附机制 曾少毅, 李坤权(1519)

高比表面硫脲改性花生壳炭的制备及对四环素和铜的吸附 闵炳坤, 李坤权(1528)

不同供水管材生物膜抗生素抗性基因分布特征 刘晨旭, 白晓慧(1537)

水蚀环境植被恢复对土壤有机碳固存和团聚体稳定的影响: Meta 分析 杨睿哲, 杨世龙, 翁希哲, 徐灵颖, 刘雪健, 杜运田, 张雪辰, 郑伟, 翟丙年, 王朝辉, 李紫燕(1542)

增温施肥对稻麦农田土壤有机碳及其活性组分的影响 邓旭哲, 韩晨, 薛利祥, 侯朋福, 薛利红, 杨林章(1553)

三江源地区高寒草地土壤功能的水平分异特征及其沿发生层的垂直变化 李柏键, 申聪聪, 刘四义, 吴华勇, 王继琛, 赵冬辉, 葛源(1562)

鄱阳湖平原直播稻 CH₄ 通量及其与 CO₂ 通量的综合温室效应 时元智, 崔远来, 才硕, 洪大林, 程婕(1572)

不同土地利用类型土壤多环芳烃的纵向污染特征及来源解析 周芷嫣, 张秀秀, 王飞, 朱昌达, 潘剑君(1583)

石家庄道路灰尘中全氟/多氟化合物及其新型替代品的污染特征及健康风险评估 李鹏飞, 王媛, 杨晨, 史亚利, 崔建清(1593)

南方典型矿区农业小流域耕地土壤重金属空间分布特征及污染评价 杨宇, 郭婷婷, 刘孝利, 铁柏清(1602)

三峡库区(重庆段)菜地土壤重金属污染特征、潜在生态风险评估及源解析 石雨佳, 方林发, 方标, 叶莘莘, 范晓霞, 高坤鹏, 陈征, 肖然(1611)

兰州市耕地表层土壤重金属的积累特征及其影响因素分析 康乐, 彭鑫波, 马延龙, 张利瑞, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(1620)

粤北典型工矿区土壤重金属富集特征、来源解析及风险评价 王越, 莫莉, 余新晓, 师华定, 费杨(1636)

三门峡某铝厂遗留场地土壤重金属空间分布特征及来源解析 卢小慧, 余方中, 范一鸣, 杨阳(1646)

某试验场土壤重金属分布特征及其污染评价 王诗雨, 李淳, 赵洪伟, 陈希, 张慧君, 朱勇兵, 赵三平, 计超, 刘晓东(1657)

化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制 马强, 卫泽斌, 吴启堂(1668)

再生铜冶炼过程中重金属排放特征和控制 林炳丞, 吴广龙, 郑明辉, 刘国瑞(1678)

长江流域(安徽段)土壤-作物系统重金属污染特征及健康风险评估 刘海, 魏伟, 黄健敏, 赵国红(1686)

稻-麦轮作模式下不同钝化材料对镉污染农田土壤的原位钝化效应 张路, 唐婵, 余海英, 李廷轩, 张锡洲, 黄化刚(1698)

巯基化蒙脱石用于镉污染农田安全生产的效果及其持久性 冯先翠, 陈亚刚, 焦洪鹏, 曹鹏, 朱凤榕, 李媛媛, 江海燕(1706)

蚯蚓、秸秆和柠檬酸对少花龙葵与翅果菊修复镉污染土壤的影响 陈敏妮, 袁小奇, 张李峰, 何川黔, 高波(1714)

地质高背景区富 Se 耕地可利用性研究及区划建议 王锐, 李瑜, 余京, 周皎, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲(1727)

张家口市北新屯地区蔬菜种植区微量元素富集特征及成因分析 安永龙, 殷秀兰, 金爱芳, 李文娟, 鲁青原(1735)

三峡库区消落带落羽杉人工林土壤细菌群落结构多样性及动态变化 谭雪, 董智, 张丽苗, 袁中勋, 李昌晓(1748)

黄土丘陵区退耕还林对土壤真菌群落的影响 张蕾, 王强, 杨新月, 吕俊平(1758)

化肥减量配施有机肥对土壤功能微生物和柠檬产量及品质的影响 王蕊燕, 熊子怡, 罗东海, 王子芳, 高明(1768)

鸡粪和猪粪生物发酵过程中抗生素抗性基因的动态变化 张丹, 彭双, 王丹青, 王-明, 林先贵(1780)

牛粪还田对土壤微生物群落特征的影响 张雅丽, 郭晓明, 胡慧, 郭暖, 徐小涛, 李建林(1792)

《环境科学》征订启事(1406) 《环境科学》征稿简则(1592) 信息(1635, 1667, 1677)

再生铜冶炼过程中重金属排放特征和控制

林炳丞^{1,2}, 吴广龙³, 郑明辉^{1,2}, 刘国瑞^{1,2*}

(1. 国科大杭州高等研究院环境学院, 杭州 310024; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 生态环境部对外合作与交流中心, 北京 100035)

摘要: 再生铜冶炼是重要的重金属排放源, 为掌握再生铜冶炼过程中重金属的排放特征和控制效果, 通过固定源等速采样装置采集不同冶炼阶段的烟气样品, 利用电感耦合等离子体质谱仪测定烟气和飞灰中重金属的浓度, 并估算重金属的排放因子。结果表明, 在冷却阶段烟气中重金属和颗粒物的浓度较高, 经过布袋除尘器和吸附塔等污染控制装置后, 重金属和颗粒物被协同脱除, 脱除效率达 80%~99%。排放烟气中重金属的浓度在阳极炉不同工艺段中的排序为: 加料熔融段 > 氧化段 ≈ 还原段, 且 As、Pb、Cr、Sn、Sb 和 Cd 的平均排放因子分别为 2.6×10^3 、 2.4×10^3 、 2.7×10^3 、 5.6×10^2 、34.1 和 $9.8 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$, 烟气中重金属和颗粒物的浓度均满足行业排放标准。飞灰中 Cu 和 Zn 的浓度较高, 具有回收利用价值。

关键词: 再生铜冶炼; 重金属; 颗粒物; 过程分布; 排放因子

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)03-1678-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.202205280

Emission Characteristics and Control of Heavy Metals in Secondary Copper Smelting Process

LIN Bing-cheng^{1,2}, WU Guang-long³, ZHENG Ming-hui^{1,2}, LIU Guo-rui^{1,2*}

(1. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS, Hangzhou 310024, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. International Environmental Cooperation Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100035, China)

Abstract: Secondary copper smelting is an important source of heavy metal emission. Flue gas samples were collected from different stages in secondary copper smelters to study the emission characteristics and control of particulate matters (PM) and heavy metals such as Cd, Cr, As, Pb, Sn, and Sb. The mass concentrations of heavy metals in flue gas and fly ash were determined using inductively coupled plasma-mass spectrometry. The emission factors of heavy metals were estimated. The results showed that the mass concentrations of heavy metals and PM in the flue gas were high in the cooling stage. After passing through a series of air pollution control devices, such as a bag filter and adsorption tower, the heavy metals and PM were simultaneously removed with a removal efficiency of 80%-99%. The concentration order of heavy metals in the stack gas from different anode furnace stages followed feeding-fusion > oxidation ≈ deoxidization. In general, the mass concentrations of heavy metals and PM in the stack gas could meet the industry emission standards. The average emission factors of As, Pb, Cr, Sn, Sb, and Cd were 2.6×10^3 , 2.4×10^3 , 2.7×10^3 , 5.6×10^2 , 34.1, and $9.8 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$, respectively. This could provide data support for estimating the annual emission amounts of heavy metals from the secondary copper industry and establishing the emission inventories. The fly ash contained high concentrations of Cu and Zn, which can be recycled as raw materials for recycling the valuable metals.

Key words: secondary copper smelting; heavy metals; particulate matter; process distribution; emission factor

重金属具有高毒性、不可生物降解性、可迁移性和生物累积性, 会对人体健康和生态环境造成危害^[1-3]。美国环保署 (US EPA) 公布了 188 种有害空气污染物的名单, 其中包括了 Sb、As、Cd、Cr、Pb 和 Hg 等重金属^[4]。随着工业化进程的加快, 工业过程中排放的重金属受到了广泛关注。有色金属冶炼是重要的重金属排放源之一^[5,6]。Nriagu 等^[7]在 1988 年编制的全球排放清单强调, 每年通过采矿和冶炼向环境排放的 Pb 大约为 $356 \times 10^6 \sim 857 \times 10^6 \text{ kg}$, 其中 40%~73% 来自有色金属冶炼。

我国再生铜冶炼行业的快速发展极大地满足了对铜资源的需求。2002~2020 年, 我国再生铜的产量从 88 万 t 增加至 325 万 t, 其生产的精炼铜占我国精炼铜总产量的 20% 以上, 占全世界再生铜产量的 50% 左右^[8]。再生铜冶炼所用原料为低品位废杂铜, 其中夹杂多种重金属元素^[9]。在熔炼过程中, 重

金属氧化或升华后进入烟气, 部分进入烟尘, 从而释放进入环境^[10,11]。排放烟气中含 Pb、Zn、Cd 和 As 等重金属^[12], 这些重金属主要富集在烟气的细颗粒物中^[13]。再生铜冶炼所产生的飞灰中也含有一定量的 Cu、Zn、Pb 和 Sn^[14,15]。目前, 一些再生铜冶炼厂利用富氧熔炼炉处理含铜污泥^[16]和低品位废杂铜以生产粗铜, 粗铜进一步通过阳极炉冶炼生产阳极铜。根据工艺条件的不同, 阳极炉冶炼又可以分为加料熔融段、氧化段和还原段^[17], 研究发现烟气中的有机污染物在不同冶炼阶段呈现出不同的排放水平^[18], 但对于重金属在不同冶炼阶段的排放水平, 尚未见任何报道。

收稿日期: 2022-05-25; 修订日期: 2022-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22106029, 21936007, 22076201); 中国博士后科学基金项目 (2021M703408)

作者简介: 林炳丞 (1993~), 男, 博士 (后), 主要研究方向为工业源持久性有机污染物生成和控制机制, E-mail: lbc@ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: grliu@reecs.ac.cn

重金属的排放使再生铜冶炼厂周围土壤受到了 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 的污染^[19~22],因此,重金属的排放控制对于防治环境污染至关重要^[23]. 2015 年发布的《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574-2015)中规定了再生铜工业废气中重金属和颗粒物的排放限值^[24]. 为了实现重金属的减排,工业过程中采用静电除尘器和湿法脱硫装置等污染控制装置来捕获或脱除烟气中的颗粒物和重金属,脱除效率可达 50%~99%^[25~28]. 然而,目前关于再生铜冶炼过程中重金属排放特征的研究仅限于排放烟气,对于前端烟气净化过程中污染控制装置对重金属和颗粒物控制效果的研究比较少.

本研究分析了再生铜冶炼烟气净化过程中重金属和颗粒物的分布特征,比较了它们在不同冶炼阶段的排放水平,并首次估算了再生铜行业重金属的排放因子,以期为再生铜行业重金属排放清单的建立提供数据支持.

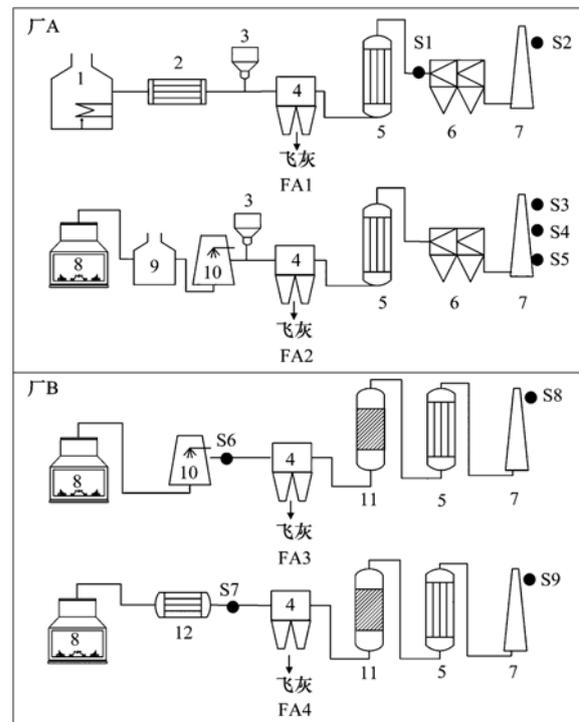
1 材料与方法

1.1 再生铜冶炼厂信息和采样点分布

本文选择了两家典型的再生铜冶炼企业(厂 A 和厂 B)进行现场采样和分析. 两家企业均采用铜泥和废杂铜等低品位的原料进行冶炼以生产精炼铜,工艺流程如图 1 所示. 厂 A 设有富氧熔炼炉和阳极炉两条工艺线. 富氧熔炼炉使用含铜污泥和低品位废杂铜为原料生产粗铜,获得的粗铜与高品位废杂铜混合后在阳极炉内经过加料熔融、氧化和还原等阶段得到阳极铜,用于电解精炼. 烟气首先经过换热装置冷却,再经过活性炭喷射、布袋除尘器、湿法脱硫和湿电除雾器(wet electro-static precipitator, WESP)净化,最后经由烟囱排放. 厂 B 有两条阳极炉工艺线,分别采用水冷器和急冷塔来冷却烟气,随后烟气经过布袋除尘器、吸附塔和湿法脱硫装置净化,最后从烟囱排放.

烟气和飞灰的采样点位分布如图 1 所示. 本文在厂 A 富氧熔炼炉工艺线的湿电除雾器入口(S1)和烟囱出口(S2)分别设置了两个烟气采样点位,以研究湿电除雾器对烟气中重金属的控制效果. 根据冶炼时间段的不同,在厂 A 阳极炉的烟囱出口设置了 3 个采样点位(S3:加料熔融段;S4:氧化段;S5:还原段). 在厂 B 两条阳极炉工艺线的急冷塔出口(S6)和水冷器出口(S7)及其对应的烟囱出口(S8 和 S9)分别设置了 4 个采样点位. 所有烟气样品在相同条件下重复采集 2~3 组. 本文还采集了厂 A 和厂 B 中布袋除尘器出口的飞灰作为 4 个飞灰样品(FA1:厂 A 富氧熔炼炉飞灰;FA2:厂 A 阳极炉

飞灰;FA3:厂 B 阳极炉急冷后飞灰;FA4:厂 B 阳极炉水冷后飞灰). 此外,本文采集了厂 A 富氧熔炼炉和阳极炉冶炼后的残渣(R1 和 R2).



1. 富氧熔炼炉; 2. 表冷器; 3. 活性炭喷射; 4. 布袋除尘器; 5. 湿法脱硫; 6. 湿电除雾器; 7. 烟囱; 8. 阳极炉; 9. 余热锅炉; 10. 急冷塔; 11. 吸附塔; 12. 水冷器

图 1 两家再生铜冶炼厂工艺路线和采样点分布示意

Fig. 1 Flow diagram and sampling sites of two secondary copper smelting plants

1.2 样品采集和分析

烟道气中颗粒物和重金属的采集按照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)、《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》(HJ 836-2017)和《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)执行. 通过称重获得采样前后玻璃纤维滤筒的重量差,测定烟气中的颗粒物浓度. 采样后的滤筒经陶瓷剪刀剪碎后用 HCl-HNO₃ 消解,采用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 8800)对样品中的重金属进行检测,具体操作参照《空气和废气 颗粒物中铅等重金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013). 根据《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574-2015)的要求,烟气中检测的重金属为 Cd、Sb、Sn、Cr、Pb 和 As. 烟气中重金属的浓度值均统一折算至标准状态下干烟气体积计算^[29]. 为保证数据的准确性和可靠性,采用平行样和空白样品方法进行质量控制^[30],在空白样品中未发现明显的重金属干扰信号.

1.3 排放因子计算

排放因子是衡量生产单位产品的污染物排放量的重要参数^[31]. 本文根据公式(1)和(2)分别计算了不同冶炼阶段的烟气和飞灰中各种重金属的排放因子,并根据公式(3)估算了再生铜冶炼行业重金属的年排放量.

$$EF_{\text{gas}} = \frac{\rho_{\text{gas}} \times Q}{10^3 \times P_{\text{Cu}}} \quad (1)$$

$$EF_{\text{FA}} = \frac{\rho_{\text{FA}} \times P_{\text{FA}}}{10^6 \times P_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

$$\text{Total} = \frac{EF_{\text{gas}} \times Y_{\text{Cu}}}{100} \quad (3)$$

式中, EF_{gas} 和 EF_{FA} 分别为重金属在烟气和飞灰中的排放因子, $\text{mg} \cdot \text{t}^{-1}$ 和 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$; ρ_{gas} 和 ρ_{FA} 分别为重金属在烟气和飞灰中的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Q 为标准状态下干烟气的流量, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; P_{Cu} 为铜产量, $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$; P_{FA} 为飞灰的产量, $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$. Total为重金属的年排放量, $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$; Y_{Cu} 为参考年份的再生铜年产量,万 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 不同冶炼阶段烟气中重金属和颗粒物(PM)的排放特征

再生铜冶炼不同阶段烟气中重金属和颗粒物的排放浓度如图2所示. $\rho(\text{PM})$ 在厂A和厂B阳极炉中的排放平均值分别为 $9.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 12.1

$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$,由于厂A的烟气在最终排放前经过WESP进一步脱除了其中的颗粒物,导致厂A中颗粒物的排放浓度略低于厂B. $\rho(\text{Cd})$ 、 $\rho(\text{Sb})$ 、 $\rho(\text{Sn})$ 、 $\rho(\text{Cr})$ 、 $\rho(\text{Pb})$ 和 $\rho(\text{As})$ 在厂A阳极炉中的排放平均值分别为 0.2 、 0.8 、 6.8 、 50.5 、 47.1 和 $9.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,在厂B阳极炉中的排放平均值分别为 0.2 、 0.9 、 27.0 、 44.7 、 80.0 和 $201.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.可以看出,厂B阳极炉烟气中重金属的排放浓度略高于厂A,其中,厂B中Sn、Pb和As的排放浓度均明显高于厂A,一方面可能是由于厂B所用再生铜原料中这些重金属的含量高于厂A的原料;另一方面,厂B烟气中颗粒物的排放浓度高于厂A,而重金属通常富集在颗粒物中^[32].

厂A富氧熔炼炉烟气中 $\rho(\text{PM})$ ($10.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)高于厂A阳极炉中的 $\rho(\text{PM})$ ($9.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$),而重金属中除了 $\rho(\text{As})$ ($16.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), $\rho(\text{Cd})$ ($0.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), $\rho(\text{Sb})$ ($0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), $\rho(\text{Sn})$ ($6.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), $\rho(\text{Cr})$ ($48.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)和 $\rho(\text{Pb})$ ($29.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)均略低于阳极炉中的排放平均值.尽管富氧熔炼炉所用原料为铜泥和低品位的废杂铜,其有机杂质含量高,但阳极炉所用的粗铜和高品位废杂铜中可能重金属杂质含量更高.而铜泥中由于As的含量高^[33,34],导致富氧熔炼炉烟气中As的排放浓度高于阳极炉.阳极炉冶炼不同工艺段中重金属的排放浓度排序为:加料熔融段>氧化段 \approx 还原段,这是因为加料熔融段处于阳极炉冶炼的

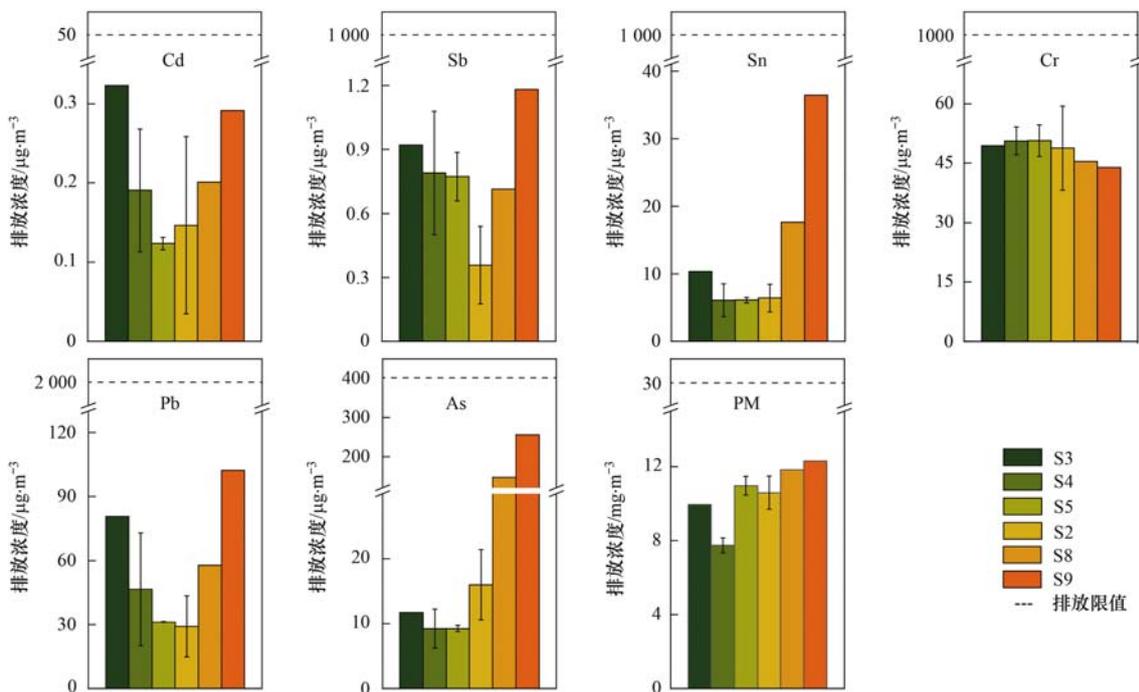


图2 不同冶炼阶段排放烟气中重金属和颗粒物(PM)的排放浓度

Fig. 2 Emission concentrations of heavy metals and particulate matter (PM) in stack gas at different smelting stages

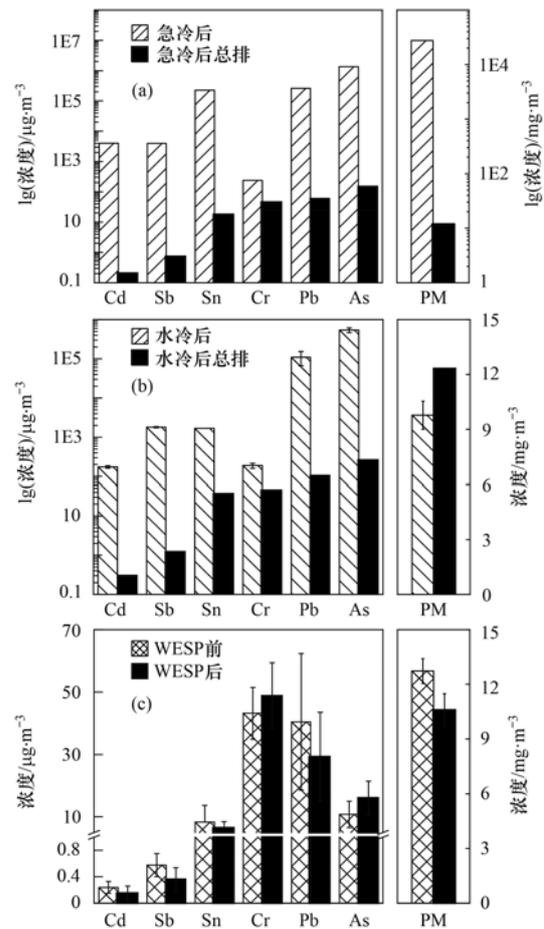
初始阶段,原料中大多数重金属在该阶段氧化或挥发进入烟气中。

总体来说,不同重金属的排放浓度排序为:As > Pb > Cr > Sn > Sb > Cd,一方面,在冶炼过程中采用煤粉作为辅助燃料,而煤炭中 As 和 Pb 的含量较高,通常 As 和 Pb 是燃煤烟气中含量最高的重金属^[35];另一方面,As 和 Pb 属于半挥发性重金属^[36],更容易分布在烟气和烟尘中^[37]。对于所测重金属和颗粒物,排放浓度均在《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574-2015)所规定的排放限值内,说明两个再生铜冶炼厂烟气中重金属和颗粒物的排放浓度均满足排放标准。

2.2 烟气净化过程中重金属和颗粒物的浓度分布

为了研究烟气净化过程中重金属和颗粒物的浓度变化趋势,同时评价烟气净化装置对重金属和颗粒物的控制效果,本文对湿电除雾器(WESP)前后的烟气、冷却装置后及其对应烟囱排口的烟气中的重金属和颗粒物浓度进行了对比,结果如图3所示。通常,熔炼炉出口的高温烟气首先通过换热器快速冷却至200℃以下,使烟气温度降低至后续污染控制装置的运行温度,再经过布袋除尘器、吸附塔和脱硫装置等净化后排放。从图3(a)和3(b)中可以看出,冷却后烟气中重金属的浓度非常高,急冷后烟气中 $\rho(\text{As})$ 和 $\rho(\text{Pb})$ 分别为 $1.3 \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $2.6 \times 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,水冷后 $\rho(\text{As})$ 和 $\rho(\text{Pb})$ 分别为 $5.4 \times 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.1 \times 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。除了As和Pb,烟气中Sn和Sb的浓度也较高,急冷后 $\rho(\text{Sn})$ 和 $\rho(\text{Sb})$ 分别为 $2.3 \times 10^5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $4.0 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,水冷后 $\rho(\text{Sn})$ 和 $\rho(\text{Sb})$ 分别为 $1.7 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.8 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,Sn和Sb被广泛用于合金、半导体和阻燃剂的制造^[38],因此存在于废杂铜原料中。通过对比,急冷后烟气中所测重金属的浓度均高于水冷后烟气中的浓度,这是因为急冷后烟气中的 $\rho(\text{PM})$ 为 $2.8 \times 10^4 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$,远高于水冷后烟气中的 $\rho(\text{PM})$ ($9.8 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$),而重金属主要富集在颗粒物中。尽管水冷后烟气中颗粒物的浓度相对较低,但其中重金属的浓度仍比总排口烟气中重金属的浓度高了1~4个数量级,这说明重金属不仅富集在颗粒物中,挥发性强的重金属,如As和Pb,还会以气态形式存在烟气中。

冷却后的烟气经过一系列污染控制装置后,重金属和颗粒物的浓度均明显降低,对重金属和颗粒物的脱除效率均可达80%以上,对部分初始浓度高的重金属,如Cd、As、Pb、Sn和Sb的脱除效率超过99%。一方面,布袋除尘器脱除颗粒物的同时去除了富集在其中的重金属;另一方面,吸附塔也吸附了



(a) 急冷塔后和相应总排口烟气, (b) 水冷器后和相应总排口烟气, (c) 湿电除雾器前后烟气

图3 烟气中重金属和颗粒物在烟气净化前后的浓度分布

Fig. 3 Concentration distribution of heavy metals and particulate matter (PM) in flue gas before and after flue gas purification

烟气中的重金属。在厂A中,烟气在最终排放前经过了WESP来脱除其中的颗粒物。在WESP中,颗粒物通过静电作用被吸附到集尘板上,然后被循环水冲刷走。从图3(c)可以看出,烟气经过WESP后,Cd、Sb、Sn、Pb和颗粒物的浓度均略有降低,脱除效率为16.8%~38.6%。由于烟气中大部分的重金属和颗粒物在前端已经过布袋除尘器和吸附装置脱除,烟气进入WESP前,其中重金属和颗粒物的浓度已经很低,因此,在本研究中WESP对颗粒物和重金属的脱除效果并不明显。而经过WESP后,Cr和As的浓度反而略有增加,一方面可能是循环水的二次污染导致的^[39],另一方面,WESP内部可能存在“记忆效应”^[40],由于As属于半挥发性重金属,容易从集尘板的颗粒物中脱附进入烟气中。

本研究利用Pearson相关系数分析了烟气净化过程中重金属和颗粒物的相关性,结果如图4所示。可以看出重金属和颗粒物的浓度呈正相关。除了Cr,其他重金属和颗粒物的相关系数均大于0.8($P < 0.05$),且不同重金属之间的相关系数也较高,这



* 表示 $P < 0.05$, 圆的面积大小表示相关系数的高低, 圆的面积越大, 相关系数越高

图 4 重金属和颗粒物之间的 Pearson 相关系数分析

Fig. 4 Pearson correlation coefficient between heavy metals and particulate matter (PM)

进一步证明了烟气中的重金属主要富集在颗粒物中, 随着颗粒物的脱除, 重金属也随之脱除.

2.3 废渣中的重金属分布

除了烟道气, 本研究采集了废渣 (布袋除尘器的飞灰和冶炼残渣), 以研究重金属在不同介质中的分布情况. 重金属在飞灰和冶炼残渣中的含量分布如表 1 所示. 飞灰中重金属的含量较高, 这说明在净化前烟气中的重金属主要分布在颗粒物中, 在布袋除尘器中重金属随同颗粒物一起脱除, 进入飞灰中. 飞灰和冶炼残渣中 Cu 和 Zn 的含量均较高, 具有较高的回收价值, 可以进一步提炼飞灰中的有价金属^[41,42]. 不同的重金属在不同介质中的分布情况不同, 飞灰中 Ni、As、Cd、Pb 和 Sb 的含量比冶炼残渣中的高了 1 ~ 4 个数量级, 而冶炼残渣中 Cr 的含

表 1 废渣中的重金属含量分布

Table 1 Concentrations of heavy metals in waste residues

样品	$\omega/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$							
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Sb
FA1	703.6	1.3×10^4	9.5×10^4	4.4×10^4	819.2	149.9	8.5×10^4	1.0×10^3
FA2	17.8	1.5×10^3	6.8×10^4	3.5×10^5	1.2×10^4	196.4	1.1×10^5	1.2×10^3
FA3	56.9	528.9	4.8×10^4	4.7×10^5	3.3×10^4	226.9	7.3×10^3	583.6
FA4	26.2	296.0	2.7×10^4	6.7×10^5	1.6×10^4	2.4×10^3	1.8×10^4	239.9
R1	3.5×10^3	258.0	1.2×10^3	1.6×10^4	15.8	0.1	169.7	85.1
R2	2.6×10^3	584.8	5.4×10^3	4.2×10^3	527.0	0.8	72.8	37.4

量比飞灰中的高了 1 个数量级, 这是因为 Cr 的熔点高, 燃烧时不易挥发, 相比于其他熔点低的重金属更易富集在残渣中^[43], 而熔点较低的重金属在燃烧时易挥发或氧化, 进入烟气后在冷却时发生凝聚和结核作用, 因此富集在飞灰中^[44]. 这也解释了急冷后飞灰中 Cr、Ni、Cu、As 和 Sb 的含量比水冷后飞灰中高的现象, 急冷工艺对烟气具有更好的冷却效果, 高温烟气中的气态重金属在急冷过程中快速凝聚结合成颗粒态, 进入了飞灰中.

本研究通过对应分析 (correspondence analysis) 进一步研究了重金属在烟道气和废渣中的分布, 如图 5 所示. 重金属和采样点在第一维度 (Dimension 1) 上的分布更分散, 在第二维度上更集中, 这说明第一维度上反映了更多变量的信息. 其中 Cr 集中在冶炼残渣附近, 这说明 Cr 更多地分布在冶炼残渣中, 与上述讨论一致. As、Cd、Sb 和 Pb 则主要分布在飞灰和未净化前的烟道气中, 说明这些重金属更容易在冶炼过程中挥发, 进入烟气和烟尘中, 并随着颗粒物的脱除而协同脱除. 而重金属在排放烟气中的分布较少, 说明了烟气经过净化后重金属的浓度得到了有效控

制.

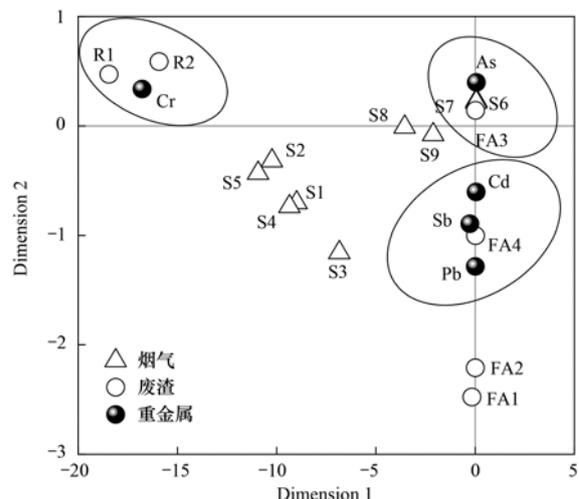


图 5 重金属在烟气和废渣中的对应分析

Fig. 5 Correspondence analysis of heavy metals in flue gas and residues

2.4 再生铜冶炼的重金属排放因子

目前, 对于重金属排放清单的研究较少^[45]. 为了更好地评估再生铜冶炼行业中重金属的排放量, 以本研究的两个典型再生铜冶炼厂为例, 计算了不同排放源烟气和飞灰中重金属的排放因子, 并根据

烟气中重金属的平均排放因子,结合我国再生铜年产量,估算了我国再生铜冶炼行业重金属的年排放量,结果如表 2 所示. 厂 A 的重金属排放因子高于厂 B,这是因为厂 A 中再生铜冶炼经历了富氧熔炼炉和阳极炉两个工艺阶段,排放因子取这两个阶段的总值,而厂 B 中仅有阳极炉冶炼阶段. 不同重金属的排放因子有所区别,主要是受原料中重金属的含量和重金属本身理化特性的影响,Cr、As、Pb 和 Sn 的排放因子比其他重金属高了 1~2 个数量级. 厂 A 和厂 B 均属于以废杂铜为原料,并配有完善的烟气污控装置的再生铜冶炼厂,因此,本研究取这两

个厂排放因子的平均值来估算这一类再生铜冶炼企业的重金属排放量. 这两个冶炼企业中 Cd、Cr、As、Pb、Sn 和 Sb 的平均排放因子分别为 9.8 、 2.7×10^3 、 2.6×10^3 、 2.4×10^3 、 5.6×10^2 和 $34.1 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$. 以 2020 年我国再生铜年产量 325 万 t 为参考值,估算得到我国再生铜冶炼行业中 Cd、Cr、As、Pb、Sn 和 Sb 的年排放量分别为 32.0 、 8.6×10^3 、 8.4×10^3 、 7.9×10^3 、 1.8×10^3 和 $1.1 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$,可以看出,再生铜冶炼行业中 Cr、As、Pb 和 Sn 的排放量很大,因此,再生铜冶炼行业中重金属的排放值得关注.

表 2 重金属排放因子和年排放量

Table 2 Emission factors and annual emissions of heavy metals

重金属	厂 A		厂 B		年排放量/ $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$
	$\text{EF}_{\text{gas}}/\text{mg} \cdot \text{t}^{-1}$	$\text{EF}_{\text{FA}}/\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$	$\text{EF}_{\text{gas}}/\text{mg} \cdot \text{t}^{-1}$	$\text{EF}_{\text{FA}}/\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$	
Cd	14.7	46.5	5.0	29.5	32.0
Cr	4.4×10^3	1.8×10^2	9.4×10^2	0.9	8.6×10^3
As	1.2×10^3	7.1×10^2	4.0×10^3	5.5×10^2	8.4×10^3
Pb	3.3×10^3	2.6×10^4	1.6×10^3	2.9×10^2	7.9×10^3
Sn	5.8×10^2	— ¹⁾	5.3×10^2	—	1.8×10^3
Sb	49.3	3.1×10^2	19.0	9.4	1.1×10^2

1) “—”表示文章中没有相关数据

同样,厂 A 飞灰中重金属的排放因子也高于厂 B. 在飞灰中,As 和 Pb 的排放因子相比于其他重金属高了 1~2 个数量级,且由于飞灰本身的重金属含量较高,导致飞灰中重金属的排放因子比烟气中的高了 3~4 个数量级,因此,建议对产生的飞灰进行重金属的回收或者固化处置,以减少重金属向环境的释放. 考虑到所采集的飞灰未经过后续提炼等其他处置,因此,本研究所计算的飞灰中重金属的排放因子不是最终进入环境的排放因子. 后续将对使用不同原料、不同工艺的再生铜冶炼厂进行重金属采样分析,计算最终排放烟气、飞灰和废水中的重金属排放因子,编制行业排放清单.

3 结论

(1) 不同再生铜冶炼厂重金属和颗粒物的排放浓度有所差异. 重金属浓度的大小在阳极炉不同工艺段的排序为:加料熔融段 > 氧化段 ≈ 还原段. 烟气中不同重金属浓度的大小排序为:As > Pb > Cr > Sn > Sb > Cd,且颗粒物和重金属的排放浓度均满足再生铜行业的排放标准.

(2) 从烟气冷却阶段到烟囱总排口,烟气净化过程中布袋除尘器和吸附塔等一系列污染控制装置对重金属和颗粒物的脱除效率为 80%~99%.

(3) Cr 主要分布在冶炼残渣中,其他熔点较低的重金属主要分布在飞灰中. 飞灰和冶炼残渣中 Cu

和 Zn 的含量高,具有回收价值.

(4) 针对本研究中以铜泥和废杂铜为原料,并配有完善的烟气净化装置的再生铜冶炼工艺,烟气中 Cd、Cr、As、Pb、Sn 和 Sb 的平均排放因子分别为 9.8 、 2.7×10^3 、 2.6×10^3 、 2.4×10^3 、 5.6×10^2 和 $34.1 \text{ mg} \cdot \text{t}^{-1}$. 之后的研究中要扩大对不同再生铜冶炼工艺中重金属排放因子的分析,为建立详细的重金属排放清单和制定污染控制对策提供数据支撑.

参考文献:

- [1] 李文瀚. 危险废物焚烧过程中重金属与氟的迁移转化及污染控制机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
Li W H. Mechanism study on the transfer and pollution control of heavy metals and fluorine in the incineration of hazardous wastes [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [2] Cao S Z, Duan X L, Zhao X G, *et al.* Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 1001-1009.
- [3] Tian H Z, Lu L, Hao J M, *et al.* A review of key hazardous trace elements in Chinese coals: abundance, occurrence, behavior during coal combustion and their environmental impacts [J]. *Energy & Fuels*, 2013, **27**(2): 601-614.
- [4] United States Environmental Protection Agency. Hazardous air pollutants [EB/OL]. <https://www.epa.gov/haps>, 2022-01-05.
- [5] Zang Z F, Li Y H, Li H R, *et al.* Spatiotemporal variation and pollution assessment of Pb/Zn from smelting activities in China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(6), doi: 10.3390/ijerph17061968.

- [6] Rieuwerts J, Farago M. Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, **11**(1-2): 17-23.
- [7] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals[J]. *Nature*, 1988, **333**(6169): 134-139.
- [8] 马鸿昌. 2020 年中国再生有色属行业十大新闻事件[J]. *资源再生*, 2021, (1): 10-11.
Ma H C. China's recycled non-ferrous metals industry in 2020 Top ten news events[J]. *Resource Recycling*, 2021, (1): 10-11.
- [9] 周凯, 高红, 岳波, 等. 典型进口废铜废铝初级加工原料模拟熔炼烟气中重金属产生特性研究[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(6): 1482-1488.
Zhou K, Gao H, Yue B, *et al.* Heavy metal production characteristics of simulated smelting flue gas from typical imported primary raw materials of scrap aluminum and copper [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(6): 1482-1488.
- [10] 何绪文, 李静, 王建兵, 等. 镍冶炼含重金属废气排放污染物特征分析[J]. *环境工程*, 2014, **32**(10): 71-75.
He X W, Li J, Wang J B, *et al.* Emission characteristics of heavy metal pollutants in exhaust gas during the nickel smelting process[J]. *Environmental Engineering*, 2014, **32**(10): 71-75.
- [11] 刘诗宜. 废杂铜中典型有毒有害物质(镉、铜、镍离子)的生物毒性效应研究[D]. 南京: 南京大学, 2021.
Liu S Y. Study on biological effects of typical toxic and harmful substances (cadmium, copper and nickel ions) in waste copper [D]. Nanjing: Nanjing University, 2021.
- [12] 刘欣, 王学军, 徐盛明. 再生铜行业污染监测、物质流分析及其防控策略[J]. *有色金属工程*, 2017, **7**(1): 87-91, 96.
Liu X, Wang X J, Xu S M. The pollution monitoring, material flow analysis and preventive controlling technique for reclaimed copper industry [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, **7**(1): 87-91, 96.
- [13] González-Castanedo Y, Moreno T, Fernández-Camacho R, *et al.* Size distribution and chemical composition of particulate matter stack emissions in and around a copper smelter[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 271-282.
- [14] He X W, Chai Z, Shi J J, *et al.* Leaching of elements from flue dust produced in copper scrap smelting process[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2013, **95**(6): 932-941.
- [15] Orac D, Laubertova M, Piroskova J, *et al.* Characterization of dusts from secondary copper production [J]. *Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy*, 2020, **56**(2): 221-228.
- [16] 阳伦庄, 唐昭辉, 王邕舟, 等. 富氧侧吹熔池熔炼处理含重金属污泥的工艺设计[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2020, **48**(3): 25-28.
Yang L Z, Tang Z H, Wang Y Z, *et al.* Process design of oxygen-enriched side-blown molten pool smelting of heavy metal-containing sludge [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2020, **48**(3): 25-28.
- [17] Hu J C, Zheng M H, Nie Z Q, *et al.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran and polychlorinated biphenyl emissions from different smelting stages in secondary copper metallurgy[J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(1): 89-94.
- [18] Yang Y P, Yang L L, Wang M X, *et al.* Concentrations and profiles of persistent organic pollutants unintentionally produced by secondary nonferrous metal smelters: updated emission factors and diagnostic ratios for identifying sources[J]. *Chemosphere*, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126958.
- [19] 姜理英, 杨肖娥, 叶海波, 等. 炼铜厂对周边土壤和作物体内重金属含量及其空间分布的影响[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2002, **28**(6): 689-693.
Jiang L Y, Yang X E, Ye H B, *et al.* Effect of copper refining on spatial distribution of heavy metal in surrounding soils and crops [J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 2002, **28**(6): 689-693.
- [20] Jiang Z C, Guo Z H, Peng C, *et al.* Heavy metals in soils around non-ferrous smelteries in China: status, health risks and control measures[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **282**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117038.
- [21] Cai L M, Wang Q S, Luo J, *et al.* Heavy metal contamination and health risk assessment for children near a large Cu-smelter in central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 725-733.
- [22] Liang S X, Wang X, Li Z C, *et al.* Fractionation of heavy metals in contaminated soils surrounding non-ferrous metals smelting area in the North China Plain [J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2014, **26**(1): 59-64.
- [23] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 437-444.
Wang Y Y, Li F F, Wang X Y, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 437-444.
- [24] GB 31574-2015, 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准[S].
GB 31574-2015, Emission standards of pollutants for secondary copper, aluminum, lead and zinc industry[S].
- [25] Wu B B, Tian H Z, Hao Y, *et al.* Effects of wet flue gas desulfurization and wet electrostatic precipitators on emission characteristics of particulate matter and its ionic compositions from four 300 MW level ultralow coal-fired power plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(23): 14015-14026.
- [26] Zhang J W, Sun X H, Deng J G, *et al.* Emission characteristics of heavy metals from a typical copper smelting plant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127311.
- [27] Yue T, Wang K, Wang C L, *et al.* Emission characteristics of hazardous atmospheric pollutants from ultra-low emission coal-fired industrial boilers in China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2020, **20**(4): 877-888.
- [28] 郭亮, 张辰, 王相凤, 等. 燃煤工业锅炉重金属排放特征研究[J]. *环境工程*, 2015, **33**(8): 47-51.
Guo L, Zhang C, Wang X F, *et al.* Study on emission of heavy metals from the coal-fired industrial boilers [J]. *Environmental Engineering*, 2015, **33**(8): 47-51.
- [29] HJ 657-2013, 空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].
HJ 657-2013, Ambient air and stationary source emission-determination of metals in ambient particulate matter-inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS) [S].
- [30] 车凯, 陈崇明, 郑庆宇, 等. 燃煤电厂重金属排放与周边土壤中重金属污染特征及健康风险[J]. *环境科学*, 2022, **43**(10): 4578-4589.
Che K, Chen C M, Zheng Q Y, *et al.* Heavy metal emissions from coal-fired power plants and heavy metal pollution characteristics and health risks in surrounding soils [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(10): 4578-4589.

- [31] Yang Y P, Wu G L, Jiang C, *et al.* Variations of PCDD/Fs emissions from secondary nonferrous smelting plants and towards to their source emission reduction[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.113946.
- [32] 解姣姣. 某燃煤型城市大气颗粒物中重金属形态分析及生物有效性研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021.
Xie J J. Study of fractions and bioavailability of heavy metals in particulate matters in a city whose energy consumption dominated by coal [D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2021.
- [33] 谭聪, 肖筱瑜, 孙伟, 等. 铜冶炼污泥中砷的固化/稳定化处理[J]. *矿产与地质*, 2020, **34**(3): 579-582, 589.
Tan C, Xiao X Y, Sun W, *et al.* The solidificating/stabilizing treatment of arsenic element in copper smelting sludge [J]. *Mineral Resources and Geology*, 2020, **34**(3): 579-582, 589.
- [34] 廖天鹏, 祝星, 祁先进, 等. 铜污泥中重金属形态分布及浸出毒性分析[J]. *化工进展*, 2014, **33**(3): 762-768.
Liao T P, Zhu X, Qi X J, *et al.* Chemical speciation of heavy metals and leaching toxicity analysis of sludge in copper metallurgy plant [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33**(3): 762-768.
- [35] 王硕. 燃煤烟气中气态重金属铅、硒、砷的迁移转化机理研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021.
Wang S. Research on migration and transformation mechanism of heavy metals lead, selenium and arsenic from coal-fired units flue gas [D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2021.
- [36] 黄永达, 胡红云, 龚泓宇, 等. 燃煤电厂砷、硒、铅的排放与控制技术研究进展[J]. *燃料化学学报*, 2020, **48**(11): 1281-1297.
Huang Y D, Hu H Y, Gong H Y, *et al.* Research progress on emission and control technologies of arsenic, selenium and lead in coal-fired power plants [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, **48**(11): 1281-1297.
- [37] 易秋. 燃煤机组烟气重金属污染物排放特征研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
Yi Q. Study on the emission characteristics of heavy metal pollutants in flue gas emitted from coal-fired plant [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [38] 王隆. 寒区污染土壤砷/锑固化稳定剂的研选及效果评价[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
Wang L. Selection and evaluation of arsenic/antimony solidification stabilizer for contaminated soil in cold region [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [39] Sun S R, Liu W B, Guan W S, *et al.* Effects of air pollution control devices on volatile organic compounds reduction in coal-fired power plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **782**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146828.
- [40] Lin B C, Yang Y P, Yang L L, *et al.* Congener profiles and process distributions of polychlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons from secondary copper smelting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127125.
- [41] 张瑞昌, 邱会玲, 王婷, 等. 微生物硫酸化-硫还原回收垃圾焚烧飞灰中 Cu 和 Zn [J]. *环境工程学报*, 2019, **13**(5): 1220-1227.
Zhang R C, Qiu H L, Wang T, *et al.* Recovery of Cu and Zn from waste incineration fly ash through integrated sulfur bio-oxidation and bio-reduction [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, **13**(5): 1220-1227.
- [42] 王箴辉. 污泥焚烧飞灰重金属提取的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Wang Y H. Study on recovery of heavy metals from sludge incineration fly ash [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [43] 崔向崢, 魏书洲, 张军峰, 等. 超低排放燃煤机组固相产物中 Cr 和 As 的赋存形态和浸出特性[J]. *燃料化学学报*, 2020, **48**(12): 1506-1512.
Cui X Z, Wei S Z, Zhang J F, *et al.* State and leaching characteristics of Cr and As in the solid phase products of ultra-low emission coal-fired units [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, **48**(12): 1506-1512.
- [44] 朱莉娜. 煤燃烧过程中微量元素铬、铅的迁移转化规律研究[J]. *电力环境保护*, 2001, **17**(4): 27-30, 53.
Zhu L N. Migration and transformation of chromium and plumbum in the coal-fired process of power plant [J]. *Electric Power Environmental Protection*, 2001, **17**(4): 27-30, 53.
- [45] 严沁, 孔少飞, 刘海彪, 等. 民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1502-1511.
Yan Q, Kong S F, Liu H B, *et al.* Emission factors of heavy metals in size-resolved particles emitted from residential coal combustion [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1502-1511.

CONTENTS

Research Progress of SOA Formation from Anthropogenic VOCs Under Complex Pollution Condition	CHEN Tian-zeng, LIU Jun, MA Qing-xin, <i>et al.</i>	(1201)
Advances in Microbial Degradation and Transformation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)	SUN Hong-wen, FANG Bo, CHEN Hao, <i>et al.</i>	(1214)
Research Progress on Remote Sensing Monitoring of Lake Water Quality Parameters	WANG Si-meng, QIN Bo-qiang	(1228)
Research Progress on Trojan-horse Effect of Microplastics and Heavy Metals in Freshwater Environment	ZHAO Wei-gao, TIAN Yi-mei, ZHAO Peng, <i>et al.</i>	(1244)
Temporal and Spatial Characteristics of Net CO ₂ Emissions and Decoupling Analysis in Yangtze River Economic Belt	WU Yi-fan, XU Yang, TANG Yang-bo, <i>et al.</i>	(1258)
Changes in Land Use Carbon Emissions and Coordinated Zoning in China	LI Yuan-yuan, WEI Wei, ZHOU Jun-ju, <i>et al.</i>	(1267)
Multi-dimensional Analysis of the Synergistic Effect of Pollution Reduction and Carbon Reduction in Tianjin Based on the STIRPAT Model	LIU Mao-hui, YUE Ya-yun, LIU Sheng-nan, <i>et al.</i>	(1277)
Railway Emission Trends in China Based on Fuel Life Cycle Analysis	TONG Hui, FAN Zhao-yang, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i>	(1287)
Pollution Characteristics of PM _{2.5} Chemical Composition in Zhejiang Province	ZHOU Jing-qing, YU Lei, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i>	(1297)
Seasonal Variations, Size Distributions, and Sources of Chemical Components of Submicron Particulate Matter in Nanjing	XU Zhen-qi, SHANG Yue, DING Feng, <i>et al.</i>	(1310)
Seasonal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Components in Luoyang: Implication for Brown Carbon Contribution	YAN Guang-xuan, HOU Ming-yang, ZHANG Pu-zhen, <i>et al.</i>	(1319)
Establishment and Spatial Distribution of S/IVOCs Emission Inventory in Jiangsu Province in 2019	SONG Tong-ai, ZHANG Jia-ying, GUAN Lu, <i>et al.</i>	(1328)
Compositional Characteristics of Volatile Organic Compounds in Typical Industrial Areas of the Pearl River Delta: Importance of Oxygenated Volatile Organic Compounds	SONG Xin, YUAN Bin, WANG Si-hang, <i>et al.</i>	(1336)
Evolution and Characteristics of Full-process Vehicular VOCs Emissions in Tianjin from 2000 to 2020	SUN Lu-na, ZHONG Chong-zhi, SUN Shi-cla, <i>et al.</i>	(1346)
Port-owned Mobile Source Air Pollutant Emission Inventory	XU Xiao-fan, WANG Bao-qing, WU Jun-cheng, <i>et al.</i>	(1357)
Simulation and Regulation of Sustainable Utilization of Water Resources in China Based on Improved Water Resources Ecological Footprint Model	OUYANG Xing-tao, LIAO Hao-yu, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i>	(1368)
Occurrence Distribution and Risk Assessment of Organophosphate Esters in A Typical Area of the Estuary in the Yellow River Basin	CAO Miao, GUO Chang-sheng, ZHANG Heng, <i>et al.</i>	(1378)
Pollution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Sediments of Huixian Karst Wetland in Guilin	YU Yue, XING Xin-li, CHENG Cheng, <i>et al.</i>	(1387)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments from Major River Systems in Maoming City, Guangdong Province	CHEN Xiao-xia, ZHANG Min, LI Bei, <i>et al.</i>	(1397)
Temporal-spatial Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Water of Ningbo	XU Mei-juan, YANG Jia, REN Xiao-jing, <i>et al.</i>	(1407)
Analysis of Water Chemistry Characteristics and Hydraulic Relationships of Different Water Bodies in Typical Mountain-oasis Systems in the Northwest Inland Area	WANG Shi-yu, SUN Cong-jian, CHEN Wei, <i>et al.</i>	(1416)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Pore-water in the Middle and Upper Reaches of Muwen River	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(1429)
Spatial-temporal Variation in Groundwater Quality and the Contamination Source Analysis in Shihezi-Changji Area	DING Qi-zhen, ZHOU Jin-long, JI Yan-zhen, <i>et al.</i>	(1440)
Analysis of Mechanism and Start-up Thresholds of Seasonal Algal Blooms in a Northern Eutrophic Stratified Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, KONG Chang-hao, <i>et al.</i>	(1452)
Characteristics of Benthic Diatom Community Structure and Water Ecological Health Evaluation in the Lalin River Basin	SHAN Tao, YUAN An-long, HUANG Zi-ni, <i>et al.</i>	(1465)
Bacterioplankton Communities and Assembly Mechanisms in Wet Season of Lakes, Nanchang	GAO Peng-fei, WANG Peng, HUANG Yi, <i>et al.</i>	(1475)
Seasonal Variation and Influencing Factors of Bacterial Communities in Storage Reservoirs	DING Ning, YANG Ying-ying, WAN Nian-xin, <i>et al.</i>	(1484)
Vertical Distribution and Source Tracking Analysis of Bacteria Composition and Nitrogen Metabolism Function of a Typical Urban Inland River	TAN Qiu-yang, LÜ Jin-yan, BAI Xian-yu, <i>et al.</i>	(1497)
Contribution Analysis of External Source Pollution Load and Environmental Capacity Estimation of Reservoirs in Central Yunnan Plateau	GUO Yu-jing, LI Hong-bing, WANG Shu-ming, <i>et al.</i>	(1508)
Preparation of Narrow Pore Diameter Phosphorus Containing Cotton Stalk Carbon and Its Adsorption Mechanism for Tetracycline	ZENG Shao-yi, LI Kun-quan	(1519)
Preparation of High Specific Surface Thiourea Modified Peanut Shell Carbon and Adsorption of Tetracycline and Copper	MIN Bing-kun, LI Kun-quan	(1528)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes on Different Water Supply Pipes	LIU Chen-xu, BAI Xiao-hui	(1537)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Organic Carbon Sequestration and Aggregate Stability in Water-Eroded Environment: A Meta-analysis	YANG Rui-zhe, YANG Shi-long, WENG Xi-zhe, <i>et al.</i>	(1542)
Effects of Warming and Fertilization on Soil Organic Carbon and Its Labile Components in Rice-wheat Rotation	DENG Xu-zhe, HAN Chen, XUE Li-xiang, <i>et al.</i>	(1553)
Horizontal Variation Characteristics of Alpine Grassland Soil Function and Vertical Changes Along Soil Genetic Horizons in the Three-River Headwaters Region	LI Bo-jian, SHEN Cong-cong, LIU Si-yi, <i>et al.</i>	(1562)
CH ₄ Fluxes and Their Comprehensive Greenhouse Effects with CO ₂ Fluxes in Direct-seeded Rice in Poyang Lake Plain	SHI Yuan-zhi, CUI Yuan-lai, CAI Shuo, <i>et al.</i>	(1572)
Vertical Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil PAHs in Different Land Use Types	ZHOU Zhi-yan, ZHANG Xiu-xiu, WANG Fei, <i>et al.</i>	(1583)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Emerging Alternatives in Road Dust, Shijiazhuang	LI Peng-fei, WANG Yuan, YANG Chen, <i>et al.</i>	(1593)
Spatial Distribution Characteristics and Assessment of Heavy Metal Pollution in Cultivated Soil of Agricultural Small Watershed in Typical Mining Area in South China	YANG Yu, GUO Ting-ting, LIU Xiao-li, <i>et al.</i>	(1602)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Vegetable Field in the Three Gorges Reservoir Area (Chongqing Section)	SHI Yu-jia, FANG Lin-fa, FANG Biao, <i>et al.</i>	(1611)
Accumulation Characteristics and Influencing Factors of Heavy Metals in Cultivated Land Surface Soil in Lanzhou	KANG Le, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i>	(1620)
Enrichment Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Industrial and Mining Area of Northern Guangdong Province	WANG Yue, MO Li, YU Xin-xiao, <i>et al.</i>	(1636)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soil of a Lead Plant in Sanmenxia	LU Xiao-hui, YU Fang-zhong, FAN Yi-ming, <i>et al.</i>	(1646)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soils of a Testing Range	WANG Shi-yu, LI Chun, ZHAO Hong-wei, <i>et al.</i>	(1657)
Effectiveness and Mechanisms of Chemical Leaching Combined with Electrokinetic Technology on the Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil	MA Qiang, WEI Ze-bin, WU Qi-tang	(1668)
Emission Characteristics and Control of Heavy Metals in Secondary Copper Smelting Process	LIN Bing-cheng, WU Guang-long, ZHENG Ming-hui, <i>et al.</i>	(1678)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Soil-crops System in Anhui Section of the Yangtze River Basin	LIU Hai, WEI Wei, HUANG Jian-min, <i>et al.</i>	(1686)
In-situ Remediation Effect of Cadmium-polluted Agriculture Land Using Different Amendments Under Rice-wheat Rotation	ZHANG Lu, TANG Chan, YU Hai-ying, <i>et al.</i>	(1698)
Effect and Persistent Effect of Thiolated Montmorillonite on Safe Production in Cadmium-contaminated Cropland	FENG Xian-cui, CHEN Ya-gang, JIAO Hong-peng, <i>et al.</i>	(1706)
Effects of Earthworm, Straw, and Citric Acid on the Remediation of Zn, Pb, and Cd Contaminated Soil by <i>Solanum photeinocarpum</i> and <i>Pterocypselia indica</i>	CHEN Min-ni, NIE Xiao-qi, ZHANG Xing-feng, <i>et al.</i>	(1714)
Availability of Se-rich Arable Land in High Geological Background Area and Suggestions for Zoning	WANG Rui, LI Yu, YU Jing, <i>et al.</i>	(1727)
Characteristics and Causes of Ge Enrichment in Vegetable Growing Areas of Beixintun Town, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, JIN Ai-fang, <i>et al.</i>	(1735)
Structural Diversity and Its Temporal Variation in the Soil Bacterial Community Under Plantations of <i>Taxodium distichum</i> in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir Area	TAN Xue, DONG Zhi, ZHANG Li-miao, <i>et al.</i>	(1748)
Effect of the Process of Returning Farmland to Forest in the Loess Hilly Area on Soil Fungal Communities	ZHANG Lei, WANG Qiang, YANG Xin-yue, <i>et al.</i>	(1758)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Substitute with Organic Fertilizer on Soil Functional Microbes and Lemon Yield and Quality	WANG Ying-yan, XIONG Zi-yi, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(1768)
Dynamic Changes in Antibiotic Resistance Genes During Biological Fermentation of Chicken Manure and Pig Manure	ZHANG Dan, PENG Shuang, WANG Dan-qing, <i>et al.</i>	(1780)
Effects of Cow Manure Application on Soil Microbial Community in Farmland	ZHANG Ya-li, GUO Xiao-ming, HU Hui, <i>et al.</i>	(1792)