

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第9期

Vol.33 No.9

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

我国4个WMO/GAW本底站大气CH ₄ 浓度及变化特征	方双喜,周凌晔,许林,姚波,刘立新,夏玲君,王红阳	(2917)
我国东北地区大气降水稳定同位素特征及其水汽来源	李小飞,张明军,马潜,李亚举,王圣杰,汪宝龙	(2924)
2010年广州亚运期间空气质量与污染气象条件分析	李婷苑,邓雪娇,范绍佳,吴兑,李菲,邓涛,谭浩波,蒋德海	(2932)
厦门市冬春季灰霾期间大气PM ₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源分析	钱冉冉,闫景明,吴水平,王新红	(2939)
气溶胶OCEC切割点确定方法改进及应用	王莉华,董华斌,闫才青,曾立民,郑玫,张延君,刘久萌,Weber R J	(2946)
松花江上游夹皮沟金矿土壤与大气汞污染特征	张刚,王宁,王媛,刘特,艾建超	(2953)
河北农居环境颗粒态汞污染特征及健康评估研究	赵亚娟,龚巍巍,栾胜基	(2960)
印刷电路板(PCB)厂挥发性有机物(VOCs)排放指示物筛选	马英歌	(2967)
烹调油烟中挥发性有机物的排放初探	何万清,田刚,聂磊,曲松,李靖,王敏燕	(2973)
生物滴滤塔降解甲苯废气长期运行生物膜相特性研究	胡俊,郑江玲,吴越新,张丽丽,陈建孟	(2979)
分期布液生物滴滤床净化H ₂ S废气性能研究	刘春敬,李坚,刘佳,彭淑婧,李超,陈英,何洪	(2987)
粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究	孟阳,王书肖	(2993)
太湖、巢湖水体总悬浮物浓度半分析反演模型构建及其适用性评价	刘忠华,李云梅,檀静,郭宇龙,周莉,刘阁	(3000)
巢湖水质与流域农业投入的关联性研究	张燕,高翔,张洪	(3009)
巢湖十五里河水花生生长区沉积物及间隙水中营养盐的基本特性	李如忠,李峰,周爱佳	(3014)
巢湖沉积物中磷蓄积时空变化及人为污染定量评价	刘恩峰,杜臣昌,羊向东,沈吉	(3024)
巢湖周边表土中有机质、全氮和全磷空间分布及其相关性	陈书琴,储昭升,胡社荣,刘俊,王长春,王曼	(3031)
丹江口水库典型入库支流氮磷动态特征研究	雷沛,张洪,单保庆	(3038)
水温分层对三峡水库香溪河库湾春季水华的影响	刘流,刘德富,肖尚斌,孔松,陈媛媛,方小凤	(3046)
平水期和丰水期殷村港污染物浓度时空变异比较研究	杨晓英,罗兴章,郑正,方淑波	(3051)
江苏西部湖泊沉积物营养盐赋存形态和释放潜力差异性分析	刘涛,胡志新,杨柳燕,肖琳,席北斗,许其功	(3057)
太湖西岸湖滨带沉积物氮磷有机质分布及评价	甘树,卢少勇,秦普丰,金相灿,焦伟,王佩	(3064)
南四湖流域种植业面源污染氮磷源解析研究	刘静,路风,杨廷钊,徐娜,王田妮	(3070)
珠江水体中有机物分布、组成及与消毒副产物生成的关系	何洪威,周达诚,王保强,梁艳红	(3076)
东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价	王若师,许秋瑾,张炯,魏群山,颜昌宙	(3083)
深圳茅洲河表层沉积物卤代多环芳烃污染研究	孙建林,倪宏刚,丁超,曾辉	(3089)
福建罗源湾潮间带沉积物重金属含量空间分布及其环境质量影响	高文华,杜永芬,王丹丹,高抒	(3097)
渤海湾大型底栖生物群落结构变化及原因探讨	蔡文倩,刘录三,乔飞,林岍璇,周娟	(3104)
地下水污染防治区划体系构建研究	王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮	(3110)
北京市平原区地下水污染防治区划不确定性分析	陆燕,何江涛,王俊杰,刘丽雅,张小亮	(3117)
川东平行岭谷区典型岩溶含水系统中NO ₃ ⁻ 的存储和运移	杨平恒,袁道先,任幼蓉,谢世友,贺秋芳,胡晓风	(3124)
改性活性炭对水中PFOS的吸附去除研究	董锡臻,石宝友,解岳,王东升	(3132)
水溶液中臭氧和溴离子的反应研究	俞潇婷,张家辉,潘循哲,张仁熙,侯惠奇	(3139)
HPSEC-UV-TOC联用技术测定有机物相对分子质量分布	张晗,董秉直	(3144)
不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOCs)产生机制研究	卢信,冯紫艳,商景阁,范成新,邓建才	(3152)
不同pH下纳米铁镍颗粒对生物降解苯酚的影响	况烨,周琰,王清萍,陈祖亮	(3160)
多级微氧生物流化床预处理高浓度丙烯酸废水	李莎,郑盛之,宋玉栋,周岳溪,朱长军,刘淑玲,潘玲,蒲文晶	(3167)
三级生物膜深度处理腈纶废水生化出水的脱氮研究	徐少阳,蒋进元,周岳溪,崔俊涛,段妮妮	(3172)
改性花生壳对水中镉的动态吸附研究	龙腾,易筱筠,党志	(3177)
硫氰酸根在粒状镁铝复合氧化物上的吸附性能	王秀娟,王海增,孙宝维,韩文军	(3182)
海水生物滤器氨氮沿程转化规律模型	罗荣强,侯沙沙,沈加正,陈珠,刘鹰	(3189)
营养物质缺乏引起的好氧颗粒污泥膨胀及其恢复	张著,高大文,袁向娟,勾倩倩	(3197)
生物表面活性剂强化污泥水解的研究	易欣,罗琨,杨麒,李小明,邓伟光,张植平	(3202)
厌氧氨氧化菌的富集培养与分子鉴定	刘冬英,邱艳玲,袁宪正,师晓爽,郭荣波	(3208)
阿特拉津降解菌株的分离、鉴定及降解特性研究	李绍峰,朱静,李铁晶	(3214)
农业废物堆肥中高产漆酶菌株的分离鉴定及酶学性质研究	任秀娟,范长征,鲁伦慧,王聪,曾光明	(3220)
糖蜜酒精废水脱色微生物的筛选及鉴定	李必金,刘幽燕,贺锴,滕芳明,何熙璞,李青云	(3228)
餐厨垃圾乳酸发酵过程中的微生物多样性分析	刘建国,汪群慧,王爽,孙晓红,仇天雷,李焕	(3236)
共价功能化对单壁碳纳米管产生DNA损伤和活性氧的影响研究	吴仁人,陶雪琴,党志,李开明,蔡美芳	(3241)
<i>Geobacter sulfurreducens</i> 对汞的甲基化及其影响因素研究	邹嫣,司友斌,颜雪,陈艳	(3247)
单一与复合胁迫下油菜对镉、铅的吸收效应	武文飞,南忠仁,王胜利,赵转军,周婷	(3253)
金铜矿下游农户家养番鸭体内重金属分布特征及其评价	杭小帅,梁斌,王文林,王霞,李维新	(3261)
环境激素氯菊酯对萼花臂尾轮虫繁殖的影响	董学兴,杨家新,吕林兰,赵卫红,於叶兵	(3266)
地聚物固化生活垃圾焚烧飞灰固化体抗氧化硫杆菌腐蚀性能的研究	金漫彤,孙鑫,董海丽,金赞芳	(3272)
焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯化特征	刘敬勇,孙水裕	(3279)
城市废弃物处理温室气体排放研究:以厦门市为例	于洋,崔胜辉,林剑艺,李飞	(3288)
NPEOs及其代谢产物在城市污水处理厂中的归趋分析	连静,刘俊新	(3295)
《环境科学》征订启事(3037)	《环境科学》征稿简则(3151)	信息(2999,3030,3096,3227)

粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究

孟阳, 王书肖*

(清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 我国粉煤灰年产生量 4 亿 t 左右, 近年来利用率稳定在 65% ~ 68%, 主要利用方式包括建材生产、道路施工、建筑工程和农业利用。建材生产包括高温工序, 可能存在粉煤灰中汞的二次释放。本研究设计实验模拟了水泥生产、蒸养砖生产的主要环境因素, 利用程序升温脱附的方法研究粉煤灰利用过程中的汞迁移转化规律, 并对全国范围内粉煤灰利用过程汞的二次释放量做出估算。研究发现, 粉煤灰中的汞以 HgCl_2 (Hg_2Cl_2)、 HgS 和 HgO 的形式存在; 水泥生产过程中, 粉煤灰中 98% 以上的汞会释放; 蒸养砖生产过程中, 粉煤灰中汞的平均释放率为 28%, 释放率主要受到粉煤灰中的 HgCl_2 (Hg_2Cl_2) 比例的影响。我国粉煤灰利用过程中的汞二次排放量由 2002 年的 $4.07 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 增至 2008 年的 $9.18 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 其中水泥行业的贡献率占到 96.6%。

关键词: 粉煤灰; 汞; 程序升温脱附; 形态; 二次释放

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)09-2993-07

Study on Mercury Re-emissions During Fly Ash Utilization

MENG Yang, WANG Shu-xiao

(School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The amount of fly ash produced during coal combustion is around 400 million tons per year in China. About 65% -68% of fly ash is used in building material production, road construction, architecture and agriculture. Some of these utilization processes include high temperature procedures, which may lead to mercury re-emissions. In this study, experiments were designed to simulate the key process in cement production and steam-cured brick production. A temperature programmed desorption (TPD) method was used to study the mercury transformation in the major utilization processes. Mercury re-emission during the fly ash utilization in China was estimated based on the experimental results. It was found that mercury existed as HgCl_2 (Hg_2Cl_2), HgS and HgO in the fly ash. During the cement production process, more than 98% of the mercury in fly ash was re-emitted. In the steam-curing brick manufacturing process, the average mercury re-emission percentage was about 28%, which was dominated by the percentage of HgCl_2 (Hg_2Cl_2). It is estimated that the mercury re-emission during the fly ash utilization have increased from 4.07 t in 2002 to 9.18 t in 2008, of which cement industry contributes about 96.6%.

Key words: fly ash; mercury; TPD; speciation; re-emission

粉煤灰是煤粉经过燃烧后, 从锅炉烟气中排放出的细灰状残留物。世界各国的粉煤灰排放量都呈逐年增加的趋势, 但是粉煤灰的利用率却保持在较低水平^[1]。2009 年美国排放的粉煤灰为 3.8 亿 t, 粉煤灰利用率为 50%。欧洲煤炭燃烧产物协会 (ECOBA) 所属会员国家排放的粉煤灰达 3 714 万 t, 仅利用了其中的 48%。印度每年排放超过 1 亿 t 粉煤灰, 其利用率低于 20%^[2]。相比较而言, 日本粉煤灰的利用率高达 85%^[3]。

中国一直重视粉煤灰的综合利用, 近年来取得较大进展。近 5 年来, 中国粉煤灰总的利用率一直徘徊在 66% ~ 68%, 主要应用于建材、建工、筑路、回填、农业及资源回收等。据发改委资源节约与环境保护司相关数据, 2008 年我国排放了 3.98 亿 t 粉煤灰, 其中 34% 用于建材制品, 26% 用于道路施工 (无机料掺和), 4.5% 用于建筑工程 (包括回

填), 3.5% 用做农业土壤改良和肥料。剩余 32% 的粉煤灰主要是堆放或填埋。上海等大城市周边地区的粉煤灰利用率达到 100%。

粉煤灰应用于道路施工和建筑工程时, 主要作为掺合料和回填主体, 无高温处理过程^[4~7]。当粉煤灰作为某些建材制品的原料时, 需要经过高温处理工序。高温过程会导致粉煤灰所富集的汞二次释放, 加剧日益严重的大气汞污染。由于缺乏实验数据, 目前进行大气汞排放估算时, 均未考虑粉煤灰利用过程中汞的二次释放。本研究模拟了 2 种主要建材制品生产过程 (水泥生产、蒸养砖生产), 利用程序升温脱附的方法研究利用过程中汞

收稿日期: 2011-11-21; 修订日期: 2012-01-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21077065)

作者简介: 孟阳 (1987 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向大气汞污染防治, E-mail: firespread@163.com

* 通讯联系人, E-mail: shxwang@tsinghua.edu.cn

的释放规律,并对我国粉煤灰利用过程中的汞释放量做出估算.

1 材料与方法

1.1 实验样品

表 1 粉煤灰样品相关信息

Table 1 Fly ash information

样品	装机容量/MW	煤种	锅炉类型	颗粒物控制措施 ¹⁾	SO ₂ 控制措施 ²⁾	NO _x 控制措施 ³⁾
A	600	无烟煤	煤粉炉	ESPe	WFGD	无
B	1 000	无烟煤	煤粉炉	ESPe	WFGD	SCR
C	100	无烟煤	煤粉炉	ESPe + FF	CFB-FGD	无
D	100	无烟煤	循环流化床	ESP	炉内喷钙	无

1) ESPe:冷端电除尘器; FF:布袋除尘器; 2) WFGD:湿式脱硫; CFB-FGD:循环流化床脱硫; 3) SCR:选择性催化还原

1.2 粉煤灰理化性质分析

利用美国康塔公司的产品 Autosorb-1-C 化学吸附/物理吸附分析仪获取粉煤灰的 BET 比表面积;利用 MASTERSIZER 2000 激光粒度分析仪对样品进行粒度分析;采用瑞士 METTLER-TOLEDO 公司的 TGA/DSC 1 热重分析仪对粉煤灰进行烧失量分析;利用意大利 milestone 公司的 DMA-80 直接测汞仪分析粉煤灰样品中的汞含量.

1.3 程序升温脱附方法研究汞转化规律

利用程序升温脱附(TPD)的方法对样品中的汞化合物种类进行鉴别.这种方法基于不同种类的汞化合物热脱附或热分解的温度不同而设计.程序升温热解法鉴别固体样中的汞化合物种类最开始应用于岩石样品,近些年逐渐应用于被汞污染的土壤和沉积物样品^[9~12].通过对土壤及沉积物样品的热解实验发现,利用这种方法完全能够区分不同种类的汞化合物^[13].通过与 Hg⁰、HgCl₂、HgS 等药品与不同基质混合制备的标准样进行对比,可以精确地识别不同汞化合物的热解特征图谱^[14~16].利用此方法对粉煤灰表面汞化合物种类进行鉴别,国内尚属首次.

本研究利用热解单元(程序升温炉和恒温炉)和汞分析仪(Lumex RA915+)联合组成实验装置.Lumex RA915+汞分析仪能够实时检测气体中的元素汞浓度,最低检测限 2 ng·m⁻³.热解单元包括两部分:程序升温炉和恒温炉,程序升温炉以 10℃·min⁻¹的升温速率对样品进行加热(25~650℃),使不同种类的汞化合物挥发脱离固体表面;恒温炉的温度恒定在 800℃,以使不同种类的汞化合物在通过时全部转化为元素汞,以便被后续的测汞仪检测.粉煤灰样品置于程序升温炉中,以 400

本研究对来自 4 家电厂的粉煤灰样品进行研究,4 家电厂均燃用无烟煤,并采用不同的烟气控制措施(见表 1).所有样品采集后都盛放于棕色玻璃瓶中,并储存于阴凉的柜子中,以确保粉煤灰中汞的稳定存在^[8].

mL·min⁻¹的流速持续通入 N₂ 气^[14].使用 Peakfit (Version 4, SPSS, Chicago, IL, USA)软件来对粉煤灰热解曲线中的重叠部分进行分峰处理^[13].

1.4 粉煤灰利用过程模拟实验

(1) 过程模拟

水泥生产工艺包括:原料配料-生料粉磨-生料均化-熟料煅烧-熟料冷却-熟料破碎-水泥粉磨.其中有高温过程的为熟料煅烧,温度为 1 300 ~ 1 450℃,煅烧时间 10 ~ 20 min^[17].蒸养砖生产工艺包括:粉煤灰和陈化后的石灰按 8.5:1.5 的比例混合后送入轮碾机进行搅拌、碾碎、压实后,推入蒸压釜进行 8 ~ 9 h 蒸汽养护,最后冷却送入成品库^[18].

4 个电厂的粉煤灰样品各取 2 份,每份 20 g 置于洁净坩埚中,然后把第一组样品放入马福炉中加热,温度设定为 1 300℃,时间 20 min,模拟水泥生产过程;第二组样品同样放入马福炉中加热,温度设定为 180℃,时间 8 h,模拟蒸养砖生产过程.结束后,把样品取出置于通风橱中冷却至室温.

(2) 汞含量及化合物组成分析

利用美国环境署 EPA7473 方法热解原子吸收光度法测定模拟实验后粉煤灰样品的汞含量,使用的仪器是意大利 Milestone 公司的 DMA-80 测汞仪,同时采用 2.3 节的方法对其进行程序升温脱附实验,以研究高温过程中粉煤灰汞化合物释放及转化规律.

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰理化性质

表 2 列出了粉煤灰样品的主要理化性质.4 种粉煤灰样品的比表面积在 0.91 ~ 2.98 m²·g⁻¹,平均

粒径(d_{50})范围 9 ~ 61 μm . 同时测试了一个炭黑样品作为参照物,其比表面积为 $71.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均粒径(d_{50})为 268 μm . 同炭黑样品相比,粉煤灰的比表面积小得多. 这是由于粉煤灰中的主要成分为 O、Si、Al 等元素形成的无机颗粒,为无孔或少孔结构,只有少量的未燃尽碳形成比表面积较大的多孔结构,这同炭黑中大量的多孔结构有明显差异. 不同电厂的粉煤灰汞含量同比表面积、烧失量(LOI)无明显相关关系,这与国外研究结果有所不同^[19]. 可能的原因是国内不同电厂的燃煤机组的操作工况或设备水平差异较大,且国内煤质情况较国外更为复杂,不同煤种汞含量可相差 2 个数量级等原因造成的.

表 2 粉煤灰样品主要理化性质				
Table 2 Main physical and chemical properties of fly ash samples				
样品	LOI ¹⁾ /%	d_{50} / μm	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	汞含量 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
A 灰	5.82	31	1.68	243.62
B 灰	2.52	9	2.98	442.91
C 灰	2.71	31	1.27	64.20
D 灰	1.61	61	0.91	80.53
炭黑	99.99	268	71.40	—

1) LOI: 烧失量,表征有机成分含量

2.2 标准汞化合物热解曲线

把原始粉煤灰样品加热到 650℃ 保持 4 h 脱汞. 之后把脱汞粉煤灰样品与 Hg_2Cl_2 、 HgCl_2 、黑色 HgS 、红色 HgS 、 HgO 、 HgSO_4 等汞的化合物通过机械方法充分混合,制备成汞浓度约 100 ~ 300 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的标准样,并通过各标准样的热解曲线获取粉煤灰中汞化合物的热解曲线谱图(图 1). 对于 Hg^0 标样的制备,把 1 g 脱汞粉煤灰样品静置于石英管中,持续的通入纯净的汞蒸气,载气为 N_2 气. 持续 4 h

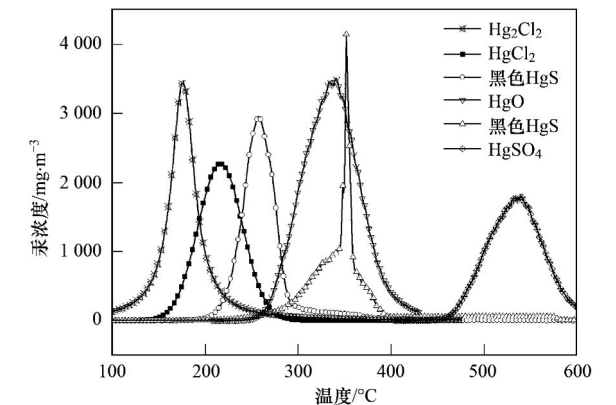


图 1 汞化合物标准热解曲线
Fig. 1 Standard curve of thermal decomposition of mercury compounds

后,以纯净的 N_2 气进行吹扫,保持 2 h 以上,然后对制备好的样品进行热解分析,得到 Hg^0 标样的热解曲线^[14].

表 3 按热解温度从低到高列出了本研究 and 文献中的各种汞化合物的峰尖温度范围^[15, 20, 21]. 对比本研究与文献数据可以看出,本研究成果得出的汞化合物的热解温度与文献中报道基本一致.

表 3 不同研究汞化合物热解温度对比		
Table 3 Pyrolysis temperature of mercury compounds		
标准物质	本研究峰尖温度/℃	文献中峰尖温度/℃
Hg^0	75	< 100 ^[15]
Hg_2Cl_2	175	170 ^[15]
HgCl_2	212	< 250, 220 ^[15]
HgS (黑)	259	255 ^[15]
HgO	340	340 ^[20]
HgS (红)	350	310 ~ 330 ^[20]
HgSO_4	540	450 ~ 500 ^[21]

2.3 粉煤灰原始样品分析

对 4 个电厂的粉煤灰样品进行程序升温脱附实验,得到 4 条热解曲线. 结合图 1 的汞化合物标线,利用 Peakfit 软件对各条曲线中的重叠峰进行分峰处理,处理结果如图 2 所示,最终得到 4 种粉煤灰样品的汞化合物组成. 利用 Peakfit 软件进行拟合,结果具有很高的精度($R^2 > 0.99$). 拟合曲线中,峰面积的大小表征了某种汞化合物的相对含量,对于某一样品,分别对各条拟合曲线进行积分,以其面积比例来表征此汞化合物的含量,并把其百分比标于图 2 中.

A 灰和 C 灰中的汞都是以 HgCl_2 、 HgS 、 HgO 存在; B 灰中的汞以 HgS 和 HgO 存在,不含 HgCl_2 ; D 灰中的汞以 Hg_2Cl_2 、 HgS 和 HgO 存在. 可见粉煤灰中 HgS 和 HgO 的存在形式较为稳定,而氯汞化合物的存在形式存在一定的变化.

2.4 粉煤灰应用于水泥生产中的汞释放及转化规律

利用 DMA-80 对水泥生产模拟实验后的样品进行汞含量测定(见表 4),发现样品中基本无汞存在. 4 种样品在水泥生产过程中的汞释放率均达到 98% 以上. 以往研究证明,当温度达到 800℃ 以上时,任何形式存在的汞都会转化为元素汞进入烟气. 在水泥生产过程中持续的高温过程导致粉煤灰中的汞绝大部分进入烟气.

2.5 粉煤灰应用于蒸养砖生产中的汞释放及转化规律

2.5.1 模拟实验前后汞含量变化

利用 DMA-80 对蒸养砖生产模拟实验后的样品

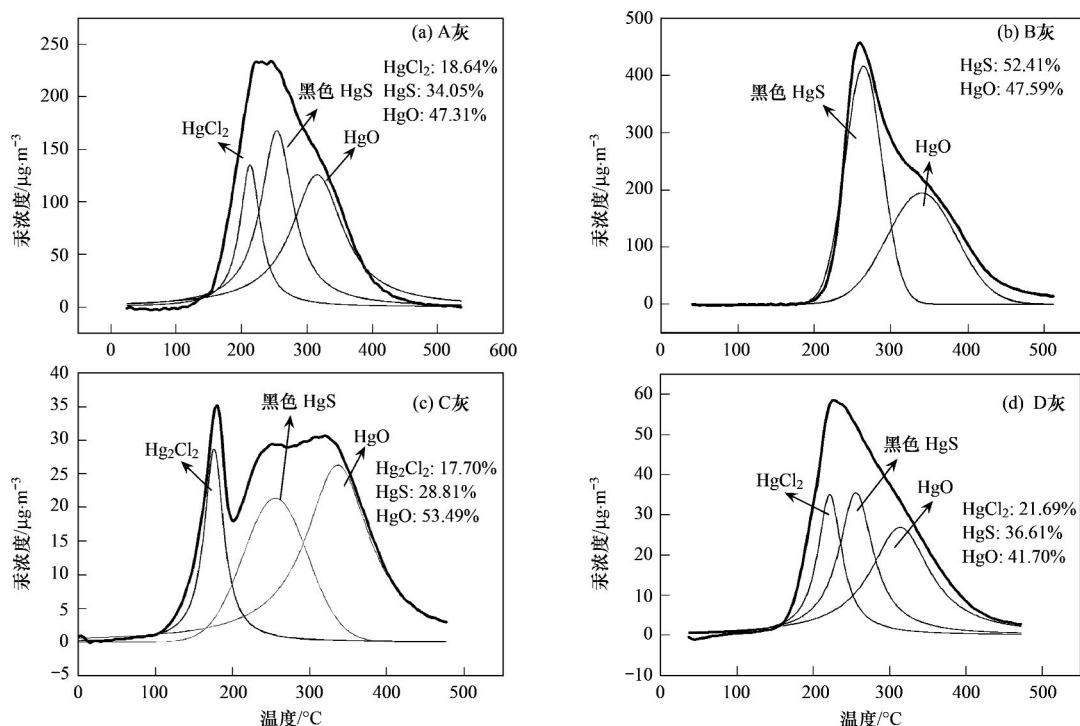


图 2 原始粉煤灰样品汞化合物组成分析

Fig. 2 Analysis of mercury compounds in original fly ash samples

表 4 粉煤灰利用模拟实验中的汞释放情况

Table 4 Mercury release in simulation experiments

项目	原始汞含量 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	水泥生产		蒸养砖生产	
		绝对释放量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	相对释放量/%	绝对释放量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	相对释放量/%
A 灰	243.62	240.12	98.56	107.41	44.09
B 灰	442.91	441.08	99.59	75.25	16.99
C 灰	64.20	63.98	99.66	31.58	49.19
D 灰	80.53	79.64	98.89	1.14	1.42
平均释放率/%	—	—	99.18	—	27.93

进行汞含量测定(见表4),发现A灰和C灰的汞相对释放量在45%~50%,B灰的汞相对释放量为17%,而D灰的汞相对释放量非常低,仅为1.14%。可见在蒸养砖的生产过程中,绝大多数粉煤灰中汞的释放还是比较严重的。某些粉煤灰可能由于其特殊的物理化学特性,导致其在蒸养砖生产中的汞释放率较低。

2.5.2 模拟实验前后汞化合物种类变化

为深入研究蒸养砖生产过程中,粉煤灰中汞化合物的释放及转化规律,本研究利用建立起的程序升温脱附实验装置,对模拟实验后的粉煤灰样品进行分析,结果如图3。可见,对于A灰, HgCl_2 的特征峰已经完全消失, HgS 的特征峰面积大幅减小, HgO 的特征峰面积略微增大;B灰由于本身无 HgCl_2 成分,因此其热解曲线变化较小, HgS 特征峰面积减小, HgO 特征峰面积增大;对于C灰和D灰也有类

似的结果。这表明在蒸养砖生产过程中, HgCl_2 或 Hg_2Cl_2 在此温度条件下无法稳定存在,全部分解进入烟气;黑色 HgS 热稳定性较 HgCl_2 强,部分分解进入烟气,同时部分转化为更为稳定的 HgO ;而对于 HgO ,其热稳定性较强,在此温度条件下不会发生热分解。

汞化合物种类变化恰恰解释了粉煤灰中汞释放量的变化规律。B灰的汞释放量较低是由于B灰本身不含有 HgCl_2 或 Hg_2Cl_2 ,因此在蒸养砖生产温度区间内(180°C),并没有 HgCl_2 或 Hg_2Cl_2 的大量释放;而D灰的汞释放量仅为1.14%,这是由于一个实验周期内粉煤灰 HgO 的含量显著增加,从而导致粉煤灰的汞含量变化不大。

2.6 粉煤灰利用过程中的汞二次释放量估算

我国2002~2008年的粉煤灰综合利用情况^[22]如图4所示。

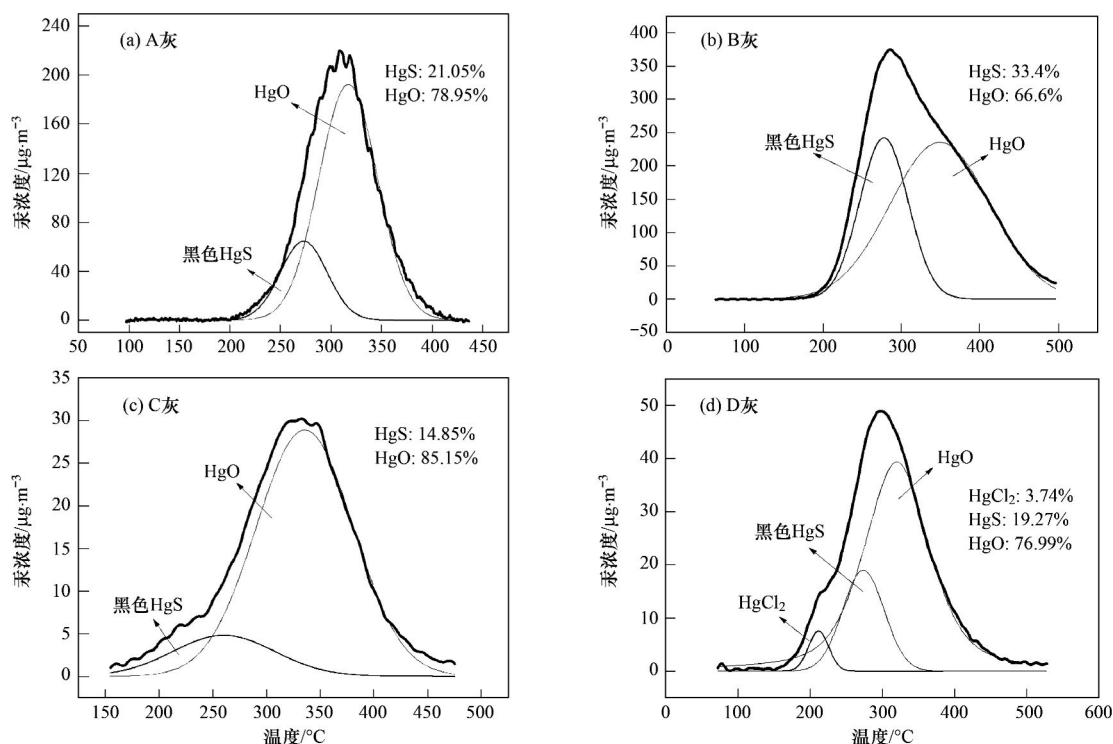


图3 蒸养砖实验残余粉煤灰样品汞化合物组成分析

Fig. 3 Analysis of mercury compounds in fly ash samples after steam-cured brick simulation

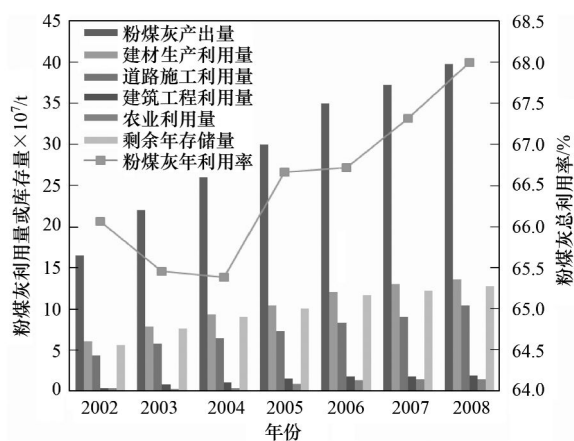


图4 中国粉煤灰综合利用情况

Fig. 4 Fly ash utilization in China

粉煤灰中的汞含量由于原煤产地、燃煤设备类型以及污染物控制设施的不同而存在很大的差别. 本研究综合实验结果以及相关文献中粉煤灰的汞含量^[23], 选取 40 组数据, 覆盖我国主要的用煤省份及燃煤设备类型. 利用 Crystal Ball 数据分析软件, 对 40 组数据进行分布拟合, 同时对数据进行 Chi-squared 检验和 Anderson-Darling 检验, 得到粉煤灰的汞含量分布曲线, 如图 5 所示. 结果显示, 我国粉煤灰汞含量的 P_{10} 、 P_{50} 和 P_{90} 分别为 40、163 和 436

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 选取 P_{50} 即 $163 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 作为我国粉煤灰汞含量的最可能值进行粉煤灰利用过程中的汞二次释放量估算.

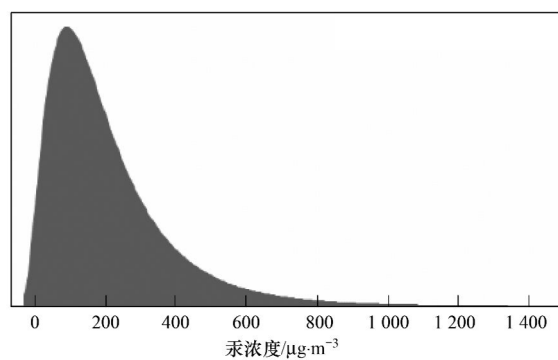


图5 中国粉煤灰汞浓度分布曲线

Fig. 5 Distribution function curve of mercury concentration in fly ash in China

依据长三角的粉煤灰利用情况, 建材生产利用中, 水泥生产所耗灰量占建材生产利用量的 95%, 而蒸养砖生产等利用方式只占到建材生产利用量的 5%^[24]. 国内对水泥生产的大气污染物控制设施 (主要为布袋除尘器) 的除汞效率研究较少, 本研究取国外文献所采用的水泥厂除尘设备除汞效率为 57.3%^[25], 而蒸养砖生产过程中没有烟气控制设施. 采用计算公式如下:

$$E = \sum_i [ef_{AVG} A_i F_{REL_i} (1 - F_{REM_i})]$$

式中, ef_{AVG} 为中国粉煤灰中的平均汞浓度; A_i 为粉煤灰在不同领域的利用量; F_{REL_i} 为粉煤灰在利用过程中向大气的汞释放率; F_{REM_i} 为污染物控制设施对汞的脱除效率; i 为粉煤灰不同的利用领域。

依据以上计算公式,最终得到 2002~2008 年间中国粉煤灰利用过程中的汞排放量如图 6。2002 年,我国粉煤灰利用过程中的汞排放量为 4.07 t,到 2008 年,我国粉煤灰利用过程中的二次汞排放量已达 9.18 t,相比 2002 年翻了 1 倍以上。其中水泥行业对粉煤灰利用过程汞二次释放的贡献率占到 96.6%。

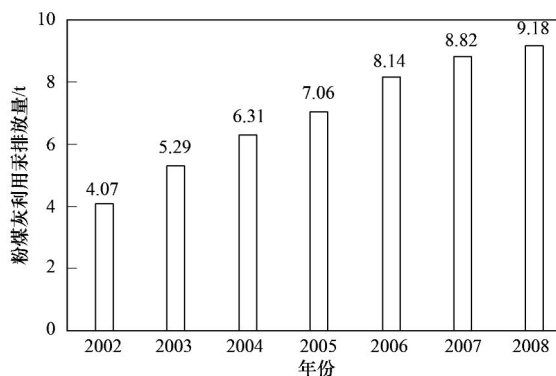


图 6 中国粉煤灰利用过程中的二次汞排放量

Fig. 6 China's mercury re-emission in fly ash utilization

3 结论

(1) 相对于地壳的平均汞含量 $77 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 实验粉煤灰的汞含量为 $64 \sim 443 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 总体呈富集状态。部分粉煤灰利用过程会发生汞的二次释放, 进而加剧日益严重的全球汞污染现状。

(2) 粉煤灰中的汞以不同的汞化合物存在, 包括 HgCl_2 (Hg_2Cl_2)、黑色 HgS 和 HgO 。对于大多数粉煤灰, 3 种汞化合物类型都存在; 部分粉煤灰的汞化合物类型只有黑色 HgS 和 HgO 。在水泥生产过程中, 粉煤灰中 98% 以上的汞释放进入烟气; 蒸养砖生产过程中, HgCl_2 (Hg_2Cl_2) 基本全部释放, HgS 含量稳定, HgO 含量略微增加, 由于原始样品中汞化合物种类不同, 汞的释放率在 1.5% ~ 49.3% 之间。

(3) 我国粉煤灰利用过程中汞的二次释放情况是相当严峻的, 本研究估算我国粉煤灰利用过程中汞二次释放量由 2002 年的 $4.07 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 剧增至 2008 年的 $9.18 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 而这部分汞排放贡献在以往研究

中是被忽略的。水泥行业对粉煤灰利用过程汞二次释放的贡献率占到 96.6%。

参考文献:

- [1] 张浩, 许荣华. 粉煤灰资源化利用现状及其展望[J]. 山西能源与节能, 2008, (2): 21-23.
- [2] Sushil S, Batra V S. Analysis of fly ash heavy metal content and disposal in three thermal power plants in India[J]. Fuel, 2006, 85(17-18): 2676-2679.
- [3] 黄定国, 吴玉敏, 王文华. 日本的粉煤灰综合利用[J]. 洁净煤技术, 2006, 12(2): 92-95.
- [4] 程秀兰. 粉煤灰综合利用现状概述[J]. 科技资讯, 2007, (35): 147-148.
- [5] 刘数华, 方坤河. 粉煤灰综合利用现状综述[J]. 福建建材, 2008, (2): 8-9.
- [6] 李玉霞, 韩芙莲, 崔金凤. 粉煤灰资源化综合利用探讨[J]. 山西建筑, 2008, 34(7): 197-198.
- [7] 靳朋勃, 吴春笃. 粉煤灰农业利用现状[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(18): 5544-5545.
- [8] Gustin M S, Ladwig K. An assessment of the significance of mercury release from coal fly ash[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004, 54(3): 320-330.
- [9] Senior C, Denison M, Bockelie M, et al. Modeling of thermal desorption of Hg from activated carbon [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 91(10): 1282-1287.
- [10] Rallo M, Lopez-Anton M A, Perry R, et al. Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition [J]. Fuel, 2010, 89(8): 2157-2159.
- [11] Olson E S, Azenkeng A, Laumb J D, et al. New developments in the theory and modeling of mercury oxidation and binding on activated carbons in flue gas[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(11): 1360-1363.
- [12] Navarro A, Cañadas I, Martinez D, et al. Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils [J]. Solar Energy, 2009, 83(8): 1405-1414.
- [13] Feng X B, Hao Y J, William H S, et al. Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 380(4): 683-689.
- [14] Lopez-Anton M A, Yuan Y, Perry R, et al. Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption [J]. Fuel, 2010, 89(3): 629-634.
- [15] Lopez-Anton M A, Perry R, Abad-Valle P, et al. Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 92(3): 707-711.
- [16] Rallo M, Lopez-Anton M A, Meij R, et al. Study of mercury in by-products from a Dutch co-combustion power station [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1-3): 28-33.
- [17] 季良平, 刘天振, 孙琳. 煅烧温度和时间对熟料质量的影响 [J]. 水泥, 2010, (2): 32-33.
- [18] 张学敏. 粉煤灰蒸养砖的生产与技术经济分析[J]. 煤炭加

- 工与综合利用, 1996, (2): 51-51.
- [19] Pavlis J H, Sondreal E A, Mann M D, *et al.* Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2003, **82**(2-3): 89-165.
- [20] Biester H, Scholz C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions[J]. Environmental Science & Technology, 1996, **31**(1): 233-239.
- [21] Hassett D J, Pflughoeft-Hassett D F, Laudal D L, *et al.* Mercury release from coal combustion by-products to the environment [A]. In: 1999 International Ash Utilization Symposium. Proceedings of the 1999 International Ash Utilization Symposium [C]. Lexington KY, 1999.
- [22] 唐宇香, 陈文恩. 中日粉煤灰综合利用比较研究[J]. 安徽农业科学, 2011, **38**(36): 20852-20854.
- [23] Wang S X, Zhang L, Li G H, *et al.* Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(3): 1183-1192.
- [24] 宣怀平, 董金道. 我国粉煤灰综合利用现状及若干实用技术的介绍[J]. 粉煤灰, 2005, **17**(3): 29-32.
- [25] Kim J H, Park J M, Lee S B, *et al.* Anthropogenic mercury emission inventory with emission factors and total emission in Korea[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(23): 2714-2721.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊” 和“中国精品科技期刊”称号

2011 年 12 月 2 日, 中国科技论文统计结果发布会在北京举行, 会议公布了“百种中国杰出学术期刊”和“中国精品科技期刊”获奖名单. 《环境科学》连续 10 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号和再次荣获“中国精品科技期刊”称号.

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.

CONTENTS

CH ₄ Concentrations and the Variation Characteristics at the Four WMO/GAW Background Stations in China	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, XU Lin, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation over Northeast China and Its Water Vapor Sources	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, MA Qian, <i>et al.</i> (2924)
Study on Air Quality and Pollution Meteorology Conditions of Guangzhou During the 2010 Asian Games	LI Ting-yuan, DENG Xue-jiao, FAN Shao-jia, <i>et al.</i> (2932)
Characteristics and Sources of PM ₁₀ -bound PAHs During Haze Period in Winter-Spring of Xiamen	QIAN Ran-ran, YAN Jing-ming, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (2939)
Improvement and Application of the Method for Determination of OCEC Split	WANG Li-hua, DONG Hua-bin, YAN Cai-qing, <i>et al.</i> (2946)
Characteristics of Mercury Pollution in Soil and Atmosphere in Songhua River Upstream Jia-pi-gou Gold Mining Area	ZHANG Gang, WANG Ning, WANG Yuan, <i>et al.</i> (2953)
Pollution Characteristics and Health Assessment of Particulate Mercury in Hebei Rural Households	ZHAO Ya-juan, GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (2960)
Composition and Characteristics of Volatile Organic Chemicals Emission from Printed Circuit Board Factories	MA Ying-ge (2967)
Preliminary Study Concerning Emissions of the Volatile Organic Compounds from Cooking Oils	HE Wan-qing, TIAN Gang, NIE Lei, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics of Biofilm Phase During the Long-term Degradation of a Toluene-contaminated Gas Stream Using BTF	HU Jun, ZHENG Jiang-ling, WU Yue-xin, <i>et al.</i> (2979)
Performance of Cross Flow Trickling Filter for H ₂ S Gas Treatment	LIU Chun-jing, LI Jian, LIU Jia, <i>et al.</i> (2987)
Study on Mercury Re-emissions During Fly Ash Utilization	MENG Yang, WANG Shu-xiao (2993)
Construction of Semi-analytical Model for Inversing Total Suspended Matter in Lake Taihu and Assessment of Its Applicability	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, TAN Jing, <i>et al.</i> (3000)
Association Study Between Water Quality of Chaohu Lake and Resources Input in Agriculture of Basin	ZHANG Yan, GAO Xiang, ZHANG Hong (3009)
Sediment and Pore Water Nutrient Characteristics in Growing Zones of <i>Alternanthera philoxeroides</i> in the Shiwuli River, Chaohu Lake	LI Ru-zhong, LI Feng, ZHOU Ai-jia (3014)
Enrichment Characteristic of Phosphorus in Surface and Core Sediments of Chaohu Lake and the Pollution Quantification	LIU En-feng, DU Chen-chang, YANG Xiang-dong, <i>et al.</i> (3024)
Spatial Distribution Characteristics and Correlation Analysis of Organic Matter, Total Nitrogen and Total Phosphorus in Topsoil Around Chaohu Lake	CHEN Shu-qin, CHU Zhao-sheng, HU She-rong, <i>et al.</i> (3031)
Dynamic Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in the Representative Input Tributaries of Danjiangkou Reservoir	LEI Pei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (3038)
Effects of Thermal Stratification on Spring Blooms in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	LIU Liu, LIU De-fu, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (3046)
Explore the Spatial and Temporal Patterns of Water Pollution in the Yincungang Canal of the Lake Taihu Basin, China	YANG Xiao-ying, LUO Xing-zhang, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (3051)
Analysis on the Forms and Release Potential of Nutrients in Sediments from Lakes in the West Jiangsu Province	LIU Tao, HU Zhi-xin, YANG Liu-yan, <i>et al.</i> (3057)
Spatial Distribution and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments from Western Lakeside Belt of Lake Taihu	GAN Shu, LU Shao-yong, QIN Pu-feng, <i>et al.</i> (3064)
Source Apportionment of Nitrogen and Phosphorus from Cropping Non-point Source Pollution in Nansi Lake Basin	LIU Jing, LU Feng, YANG Yan-zhao, <i>et al.</i> (3070)
Relationship Between Dissolved Organic Carbon and DBP in the Pearl River Water	HE Hong-wei, ZHOU Da-cheng, WANG Bao-qiang, <i>et al.</i> (3076)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Township Water Sources in Dongjiang River Basin	WANG Ruo-shi, XU Qiu-jin, ZHANG Xian, <i>et al.</i> (3083)
Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Maozhou River, Shenzhen	SUN Jian-lin, NI Hong-gang, DING Chao, <i>et al.</i> (3089)
Distribution Patterns of Heavy Metals in Surficial Sediment and Their Influence on the Environment Quality of the Intertidal Flat of Luoyuan Bay, Fujian Coast	GAO Wen-hua, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (3097)
Study on the Changes of Macrobenthos Communities and Their Causes in Bohai Bay	CAI Wen-qian, LIU Lu-san, QIAO Fei, <i>et al.</i> (3104)
Construction of Groundwater Contamination Prevention Mapping System	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (3110)
Uncertainty Analysis of Groundwater Protection and Control Zoning in Beijing Plain	LU Yan, HE Jiang-tao, WANG Jun-jie, <i>et al.</i> (3117)
Nitrate Storage and Transport Within a Typical Karst Aquifer System in the Paralleled Ridge-valley of East Sichuan	YANG Ping-heng, YUAN Dao-xian, REN You-rong, <i>et al.</i> (3124)
Adsorption of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto Modified Activated Carbons	TONG Xi-zhen, SHI Bao-you, XIE Yue, <i>et al.</i> (3132)
Investigation of the Oxidation Reaction of O ₃ with Bromide Ion in Aqueous Solution	YU Xiao-ting, ZHANG Jia-hui, PAN Xun-xi, <i>et al.</i> (3139)
Determination of the Distribution of Relative Molecular Mass of Organic Matter by High Pressure Size Exclusion Chromatography with UV and TOC Detectors	ZHANG Han, DONG Bing-zhi (3144)
Black Water Bloom Induced by Different Types of Organic Matters and Forming Mechanisms of Major Odorous Compounds	LU Xin, FENG Zi-yan, SHANG Jing-ge, <i>et al.</i> (3152)
Effect of Fe and Fe/Ni Nanoparticles on the Biodegradation of Phenol by BFN at Different pH Values	KUANG Ye, ZHOU Yan, WANG Qing-ping, <i>et al.</i> (3160)
Pretreatment of High-Concentration Acrylic Acid Wastewater by the Multi-Stage Microaerobic Biological Fluidized Bed Reactor	LI Sha, ZHENG Sheng-zhi, SONG Yu-dong, <i>et al.</i> (3167)
Denitrification on Secondary Effluent of Acrylic Fiber Wastewater by Tri-Stage Biofilm Advanced Reactor	XU Shao-yang, JIANG Jin-yuan, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3172)
Dynamic Adsorption of Cadmium (II) in Water on Modified Peanut Shells	LONG Teng, YI Xiao-yun, DANG Zhi (3177)
Adsorption Properties of Thiocyanate Anion on Granular Mg/Al Mixed Oxides	WANG Xiu-juan, WANG Hai-zeng, SUN Bao-wei, <i>et al.</i> (3182)
Model of Regularity of Ammonia Transformation Along Marine Biological Aerated Filter	LUO Rong-qiang, HOU Sha-sha, SHEN Jia-zheng, <i>et al.</i> (3189)
Aerobic Granular Sludge Bulking Due to the Lack of Nutrient and Its Recovery	ZHANG Zhu, GAO Da-wen, YUAN Xiang-juan, <i>et al.</i> (3197)
Enhanced Hydrolysis of Waste Activated Sludge by Biosurfactant	YI Xin, LUO Kun, YANG Qi, <i>et al.</i> (3202)
Enrichment and Identification of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	LIU Dong-ying, QIU Yan-ling, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (3208)
Isolation, Identification and Characterization of an Atrazine Degrading Bacterium	LI Shao-feng, ZHU Jing, LI Tie-jing (3214)
Isolation, Identification and Enzymological Characterization of a New Fungal with High Laccase Production from Agricultural Waste Composting	REN Xiu-juan, FAN Chang-zheng, LU Lun-hui, <i>et al.</i> (3220)
Screening and Identification of Microorganisms for Decolorization of Molasses Spent Wash	LI Bi-jin, LIU You-yan, HE Kai, <i>et al.</i> (3228)
Analysis of Microbial Community Structure in Lactic Acid Fermentation from Kitchen Waste	LIU Jian-guo, WANG Qun-hui, WANG Shuang, <i>et al.</i> (3236)
Effect of Covalent Functionalization on DNA Cleavage Activity and ROS Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes	WU Ren-ren, TAO Xue-Qin, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3241)
Research on Mercury Methylation by <i>Geobacter sulfurreducens</i> and Its Influencing Factors	ZOU Yan, SI You-bin, YAN Xue, <i>et al.</i> (3247)
Uptake Effect of Cd and Pb by Rape Under Single Cd/Pb and Cd-Pb Combined Stress	WU Wen-fei, NAN Zhong-ren, WANG Sheng-li, <i>et al.</i> (3253)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Farming Domestic Muscovy Duck Originated from Au/Cu Mining and Smelting Activities	HANG Xiao-shuai, LIANG Bin, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (3261)
Effects of the Environmental Hormone Cypermethrin on the Reproduction of <i>Brachionus calyciflorus</i>	DONG Xue-xing, YANG Jia-xin, LÜ Lin-lan, <i>et al.</i> (3266)
Research on Anti-Corrosion of <i>Thiobacillus</i> for the Geopolymer Solidification MSWI Fly Ash	JIN Man-tong, SUN Xin, DONG Hai-li, <i>et al.</i> (3272)
Chlorination Transformation and Volatilization of Heavy Metals in Fly Ash from the Incineration During the Disposal Process with Higher Temperature	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3279)
Study on Greenhouse Gas Emissions from Urban Waste Disposal System; A Case Study in Xiamen	YU Yang, CUI Sheng-hui, LIN Jian-yi, <i>et al.</i> (3288)
Fate Analysis of NPEOs and Their Metabolites in Municipal Wastewater Plants	LIAN Jing, LIU Jun-xin (3295)

《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9月15日 33卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol.33 No.9 Sep. 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

国内外公开发行