

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,杨延钊,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,林岚璇,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新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转化特征	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)

焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯转化特征

刘敬勇, 孙水裕*

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 研究了垃圾与污泥掺烧后的焚烧飞灰在 900℃、1 000℃ 高温处置过程中重金属 (Cu、Zn、Pb、Cd) 随不同停留时间的挥发特性, 并研究了添加剂氯化物 (CaCl₂、MgCl₂、NaCl、FeCl₃、AlCl₃) 对重金属转化与挥发特性的影响。结果表明, 没有添加氯化剂情况下, 污泥焚烧飞灰中不同重金属的挥发特性有较大的差别, 其中 Pb 的挥发率超过 80%, 而 Cu 的挥发率 < 30%, 重金属的挥发性大小依次为: Pb > Cd > Zn > Cu。热处置过程中重金属的挥发率受温度的影响较大, 而停留时间的延长对重金属挥发促进效果较小, 并且易挥发元素 Pb 和 Cd 表现尤为明显。飞灰中添加氯化剂后, 重金属的挥发性有显著的改变, 并且难挥发元素 Cu 和 Zn 的挥发性增加较 Pb 和 Cd 显著。随着 Cl 含量的增加, 重金属挥发率有增加的趋势, 但不同种类的氯化物对重金属氯转化差异较大, 其中 NaCl 对重金属 Cd、Zn 和 Cu 挥发特性的促进效果小于其它氯化剂。研究结果为飞灰最大限度无害化处理及资源化回收利用提供理论依据。

关键词: 飞灰; 污泥焚烧; 重金属; 挥发率; 氯化剂

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)09-3279-09

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

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

Abstract: The volatilization of heavy metals Pb, Cd, Cu and Zn were studied at 900℃ and 1 000℃ with different residence time, meanwhile the influence of chlorination agents CaCl₂, MgCl₂, NaCl, FeCl₃ and AlCl₃ on heavy metals volatilization was studied. The results showed that the volatilization of heavy metals had great differences with the volatilization rate followed the order Pb > Cd > Zn > Cu, in which the volatilization rate of Pb was more than 80% and that of Cu was less than 30%. In the thermal disposal process, the volatilization rate influenced by temperature was greater than that by the residence time, and the volatile elements Pb and Cd were particularly evident in the volatilization. After adding chlorides in fly ash, the volatilization of heavy metals changed significantly, and the volatilization rate of the low volatile elements Cu and Zn increased significantly compared with Pb and Cd. With the content of chloride increasing, the volatilization rate of heavy metals increased, but different types of chloride compounds on heavy metal transformation were quite different, in which the promotion effect of NaCl on heavy metals Cd, Zn and Cu was less than that of other chlorinating agents. The results can provide strategies for the harmless disposal and maximize resource utilization and recycling of fly ash.

Key words: fly ash; sewage sludge incineration; heavy metal; volatilization; chlorides

固体废弃物焚烧处理最大限度地实现污泥的减量化、无害化、资源化, 而且可以减少占用土地资源和回收利用热能, 与其他处置方法相比具有明显的优势。随着城市污泥及生活垃圾焚烧方式的普遍采用和推广, 导致焚烧飞灰大量产生^[1,2]。飞灰中含有高浸出浓度的重金属、盐类以及高毒性的二噁英、呋喃 (PCDD/Fs) 等有害物质, 若不进行妥善处理或处置, 重金属及有害物质将在生态环境中迁移, 进而污染地下水、土壤和空气, 最终危害人类健康^[2-6]。目前, 国内外对垃圾焚烧飞灰无害化处理方法主要有以下 4 种: 熔融固化/玻璃化^[7,8]、水泥固化^[9]、化学药剂稳定化^[10]、酸或其他溶剂提取法^[11], 这些经无害化技术处理过的飞灰, 从环境长期的安全性考虑, 仍会对环境构成潜在的危害。飞

灰高温熔融固化法具有明显的优势, 该法可将飞灰中重金属固定在致密的 Si—O 晶格中, 大大减少重金属的浸出, 还能有效地将飞灰中二噁英等有害物质分解。但是, 焚烧飞灰在高温处理过程中, 即使采用各种技术和方法来加强重金属固化, 仍会有部分重金属挥发, 这不但会增加后续尾气处理系统的负担, 而且挥发的重金属很可能对环境造成二次污染^[1,2]。另外飞灰中的重金属在高温热化学处理过程中的迁移转化规律与飞灰物化特性及运行环境诸

收稿日期: 2011-11-20; 修订日期: 2012-03-29

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

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

* 通讯联系人, E-mail: sysun@gdut.edu.cn

多因素相关^[12,13],并且目前还未见到垃圾掺烧污泥焚烧飞灰高温处置过程中重金属迁移行为的研究报道,因此在对飞灰进行高温熔融固化安全处置或资源化利用之前,有必要对重金属的挥发影响因素和形态转化与挥发规律进行详尽的分析。

通常重金属氯化物的熔沸点比氧化物的低,因此,为使重金属更有效地与飞灰分离,应将飞灰中重金属的其他形式转变为氯化物的形式,添加氯化剂是一种比较理想的方法。Chan 等^[14]研究表明 CaCl_2 和 Cl_2 对飞灰中重金属的挥发有重要的影响,认为 CaCl_2 更适合作氯化剂,并发现金属的挥发率与相应氯化剂的标准吉布斯自由能变化呈一定的比例。通常,氯化剂主要有液态、气态和固态^[15],液态的氯化剂有 CCl_4 和 SCl_2 ; 气态氯化剂有 Cl_2 、 HCl 和 碳酰氯 (COCl_2), 其中 Cl_2 最为常用; 固态氯化剂中最为常见的有 NaCl 和 CaCl_2 。本实验旨在研究高温过程中几种固态氯化剂对飞灰中重金属挥发行为的影响,探索飞灰中重金属在高温热处理过程中的迁移转化规律及其影响因素,为城市垃圾掺烧污泥焚烧飞灰等残余物最大限度无害化处理及资源化回收利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

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

飞灰中所加的氯化剂(天津大茂化学试剂厂,AR)分别为 NaCl 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 AlCl_3 、 CaCl_2 。氯化物中氯(折算为当量 Cl)与飞灰的质量比分别是 1/100、5/100、10/100、15/100。按照此比例混匀后供实验用。

1.2 实验装置与方法

实验装置包括供气部分、管式炉部分及采样部分(见图 1)。管式炉部分(天津中环实验电炉有限公司,SK2-2-130)由电加热供热,电子温控仪(电炉温度控制器 KSW-6-16,程序跟踪精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$)根据热电偶来调节和控制各工况所需的温度条件。供气部分以 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率吹入载气(空气),以带出从飞灰中挥发出的气体,挥发产生的气体通

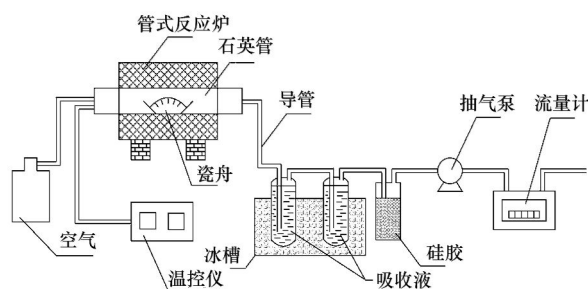


图 1 石英管高温反应炉模拟装置

Fig. 1 Experimental apparatus of quartz tube simulation combustion reactor

入 2 个连续的吸收瓶,吸收液为 5% HNO_3 。实验前,将飞灰均匀混合,在 105°C 下干燥 24 h。当炉膛达到预设温度时,将载有 2 g 飞灰的瓷舟缓慢推入炉膛,同时将载气调至设定流量并关闭炉门。飞灰在炉膛内停留至设定的时间后,取出瓷舟在干燥器中空气冷却。瓷舟里面的残留的底渣供测定使用。吸收液的主要目的是吸收飞灰高温过程中产生的尾气。

已有的研究证明利用管式炉可以有效模拟焚烧炉中重金属的高温挥发特性^[16~18]。在本实验装置上,飞灰热处理时产生的重金属的挥发物大部分被吸收液所吸收,其余少量会附着在石英管出口处和引出导管内壁上,为提高实验的准确性,每一实验工况完成后需用少量的吸收液冲洗石英管及导管内壁,然后进行下一个工况实验。

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

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

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

1.3 实验分析方法

飞灰及各种不同处理后残渣经过粉碎、研磨后,通过 150 目分样筛。参照 USEPA3050 采用 HNO_3 -HF- HClO_4 方法对样品进行消解^[19,20]。称约 0.5000 g 样品,置于聚四氟乙烯烧杯中,加浓硝酸 10 mL,待激烈反应停止后,移至低温电热板上,加热溶解 1 h。取下,冷却,加入氢氟酸 5 mL,加热溶解 1 h。取下,冷却。加入高氯酸 5 mL,挥发至近干,然后再加高氯酸 2 mL,再次挥发至近干,残渣为灰白,

冷却,加入 25 mL 1% HNO₃,煮沸溶液残渣,移至校准过的 50 mL 容量瓶中,定容,溶液用原子吸收光谱分析仪 (atomic adsorption spectrometer, AAS, WFX210)测定重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 含量。

样品基本组成成分由日本株式会社理学 Rigaku-100e 型(日本理学公司)X 射线荧光光谱仪(XRF)采用归一化法进行测定,测量元素范围: F ~ U. 仪器工作条件为:铑靶 X 射线管,X 光电管工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,真空光路,粗准直器,Φ30 mm 视野光栏和 Φ30 mm 试样面罩,脉冲高度分析仪器 PHA 为 70 ~ 350. 样品表面形态和成分组成采用扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)(型号规格:S-3400N-II,日本株式会社 日立高新技术公司). 背散射电子像分辨率:4.0 nm(30 kV,可变压力模式);二次电子像分辨率:3.0 nm/30 kV(高真空)、10 nm/3 kV(高真空);

加速电压:0.3 ~ 30 kV; 放大倍数:×(5 ~ 300 000); 图像移动范围:±50 μm(工作距离为 10 mm 时); 最大样品尺寸:直径 200 mm.

2 结果与讨论

2.1 飞灰的物化特性与重金属含量

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

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

氧化物	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Cl	SO ₃
含量/%	8.81	13.13	12.39	4.97	1.94	0.12	3.75	1.59	23.48	0.62	11.25	8.74
元素	V	Co	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba				
含量/mg·kg ⁻¹	84.5	63	38.3	1 361	21	209.7	15.5	1 447				

从表 2 可以看出,飞灰中 Pb 和 Zn 含量相对较高,而 Ni 的含量较低,这主要由于污泥焚烧过程中 Zn 和 Pb 以低熔点的 ZnCl₂、PbCl₂ 形式进入烟气吸附在飞灰中,在后续的除尘设备(如布袋除尘器)中被捕集下来进入飞灰之中,而 Ni 的熔点高达 2300℃ 左右,在焚烧过程中主要进入焚烧底渣中^[21]. 孙路石等^[22]研究了城市生活垃圾焚烧炉所产生的炉排灰飞灰和底灰,表明城市生活垃圾焚烧过程中沸点温度较高的、难挥发的元素在底灰和炉排灰中分布较多,而易挥发的元素则在飞灰中分布较多。

表 2 灰飞中重金属的含量/mg·kg⁻¹
Table 2 Heavy metal contents in fly ash/mg·kg⁻¹

Cu	Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	Zn
857	1 359	29.4	612	187	1 524	3 288

2.2 飞灰中重金属的高温挥发特性

比较了飞灰在不同温度(900、1 000℃)及不同停留时间(60、90、120、180、240、300 min)条件下重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 的挥发情况(图 2). 从图 2 可以看出,不同重金属在同样的条件下其挥发率有很大的差别,其中 Pb 表现出易挥发特性,挥发率超过 80%,而 Cu 挥发性很小,挥发率 < 30%,综合来

看,飞灰中重金属的挥发性大小依次为:Pb > Cd > Zn > Cu. 低沸点金属 Pb 和 Cd 具有较高的蒸汽压,热处理过程中很难与飞灰中的矿物盐发生深度化学反应形成稳定的化合物,所以在热处理过程中极易变为气态,故它们的挥发率均较高^[23].

另外从图 2 可以看出,同一种重金属无论是在 900℃ 还是在 1 000℃ 条件下,其挥发率趋势相差不大,在时间为 1 ~ 5 h 范围挥发率曲线表现很平坦,表明飞灰中重金属的挥发受时间影响比较小,这对于易于挥发的金属 Pb 和 Cd 表现尤为明显. Jakob 等^[24,25]研究也证实在 1 100℃ 空气气氛下,Cd 和 Pb 的挥发率很高,与 Cd 和 Pb 的熔沸点较低有关。

在 900℃ 条件下,对于飞灰中的重金属 Pb 来讲,在初始的 60 min 其挥发率为 80.40%,挥发率较高,随着时间的增加略有增加的趋势,但不明显,在 300 min 其挥发率为 89.62%,挥发率增加了 9.58%; 在 1 000℃ 条件下,Pb 在初始的 60 min 其挥发率为 82.87%,随着时间的增加略有增加的趋势,但不明显,在 300 min 其挥发率为 90.08%. 即当温度高于 900℃ 时,在加热的前 60 min 内,Pb 的挥发率已经达到很高,飞灰中重金属 Pb 的挥发率在随后的受热过程中受温度及时间的影响变小。

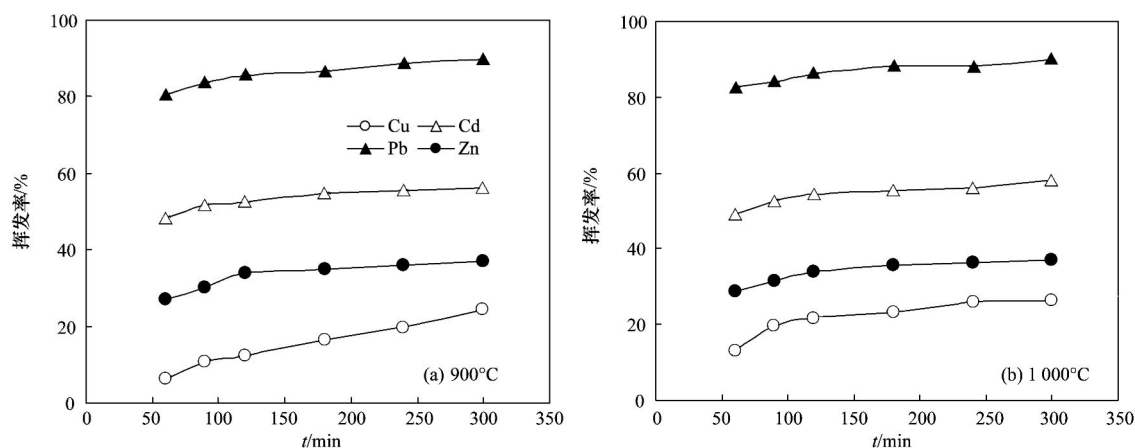


图2 飞灰中重金属的挥发特性

Fig. 2 Volatilization characteristics of heavy metals in fly ash

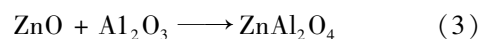
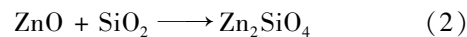
由图2同样可以看出,飞灰中重金属Cd与Pb有着极为相似的挥发规律.在加热温度为900℃时,飞灰中的重金属Cd在前60 min内其挥发率达到48.15%,其后随着时间的延长,在300 min其挥发率为56.05%,在1000℃条件下趋势变化不大.说明在900~1000℃之间,Cd的挥发曲线变得平坦,在此高温状态下,飞灰中的Cd很快挥发出来,温度及时间的增加对Cd挥发特性的影响变得微弱.

飞灰中Cu、Zn的挥发特性与Pb、Cd有所区别,但区别不是很大.在900℃条件下,Cu的挥发率总体很低,但是在60~300 min时间内其挥发率增加要比其他3种金属快,而Zn挥发率在前120 min内增加较快,在120~300 min挥发较慢,曲线较平坦;在1000℃条件下,Cu在前90 min挥发较快,而Zn在整个时间范围内挥发率变化较小,总体来讲Cu比其他3种重金属难挥发.Cu的挥发率较Pb和Cd低,与其存在形式有关.飞灰中Cu可能不是以CuCl₂为主要形式,可能以CuO或CuS存在,因为CuCl₂沸点为993℃^[26],由图2可知温度在900~1000℃之间Cu挥发率增加比较缓慢,可以认为Cu主要以氯化物以外其他形式存在.

Vassilev等^[27]根据重金属挥发性分为亲铜金属与亲铁金属,亲铜金属在高温下极易挥发,Cu属于亲铜金属,但本实验中Cu的高挥发性表现并不明显,而表现出最低.PbO熔点886℃,沸点1472℃,难分解而易挥发,950℃时挥发已显著;PbCl₂熔点498℃,沸点954℃^[28].而飞灰中Pb可能以PbO和PbCl₂形式存在,因此900~1000℃下挥发较剧烈且迅速.本实验验证了Pb在高温下的强烈挥发特性.飞灰中Cd可能以CdO和CdCl₂形式存在,而CdO

熔点568℃,沸点也仅为964℃^[29].

由上述实验可以得出,在氧化性气氛下,在900~1100℃温度范围,飞灰中的重金属Pb、Cd有很高的挥发率,而Cu和Zn相对较小.可能由于重金属Pb、Cd主要以氯化物的形式存在于飞灰中,因金属氯化物的沸点较其它形态化合物低,易于挥发,而飞灰中大部分Zn以氧化物(ZnO)的形式存在于飞灰中,当飞灰被加热时,ZnO会与飞灰中的主要成分SiO₂和Al₂O₃发生如下反应:



分别生成稳定的的硅锌矿(Zn₂SiO₄)和尖晶石(ZnAl₂O₄),从而抑制了飞灰中Zn的挥发,Cu可能与其本身难以挥发性质有关.这一实验结果一定程度上证实了文献[25,30,31]的研究结果.

2.3 飞灰中重金属高温过程中氯转化特征

由图3可以看出,添加氯化剂后,飞灰中的重金属挥发率有所增加.整体来讲,氯化剂对Cu的影响最大,其次是Zn,然后是Cd,影响最小的是Pb.对于Pb来讲,不加氯化剂时其挥发率为82.7%,当加入1%的FeCl₃、AlCl₃、MgCl₂、CaCl₂、NaCl后,Pb的挥发率分别增加到94.40%、95.69%、94.52%、95.28%、91.58%,当氯化剂添加比例达到10%时,Pb的挥发率分别是96.76%、97.64%、96.98%、97.14%、96.69%,可见氯化剂的加入对Pb的挥发有促进作用,并且随着氯化剂的增多,其挥发率也越大,但5种氯化剂对Pb挥发的效果差别不大.由于Pb在原始飞灰受热过程中其挥发率就较大(超过80%),因此添加氯化剂后对Pb挥发率增加得不多.

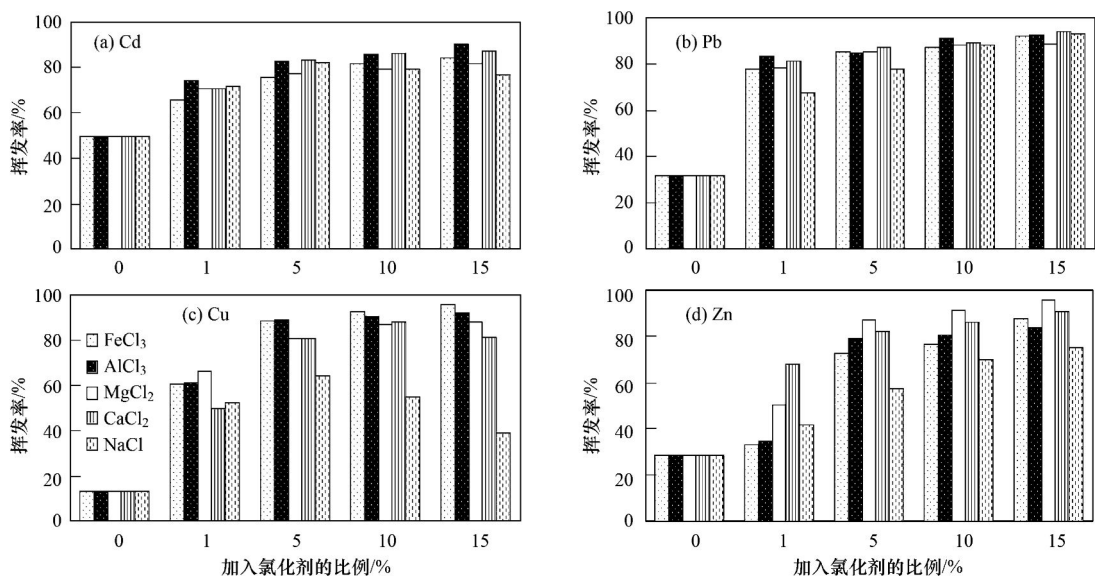
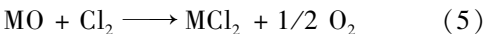
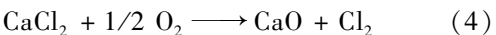


图3 氯化剂对飞灰中重金属挥发率的影响

Fig. 3 Effect of chlorination agents on volatilization rate of heavy metals in fly ash

对于 Cd 来讲,不加氯化剂时其挥发率为 49.16%,当加入 1% 的 FeCl₃、AlCl₃、MgCl₂、CaCl₂、NaCl 后,Cd 的挥发率分别增加到 65.61%、74.01%、70.56%、70.44%、71.52%,当氯化剂添加比例达到 10% 时,Cd 的挥发率分别是 81.58%、85.45%、79.11%、85.80%、78.87%,可见氯化剂的加入对 Cd 的挥发有促进作用,并且随着氯化剂的增多,其挥发率也越大. 5 种氯化剂最 Cd 挥发促进作用由强到弱的顺序是: AlCl₃ > CaCl₂ > FeCl₃ > MgCl₂ > NaCl. 对于 Zn 来讲,不加氯化剂时其挥发率为 28.58%,当加入 1% 的 FeCl₃、AlCl₃、MgCl₂、CaCl₂、NaCl 后,Zn 的挥发率分别增加到 33.22%、34.47%、50.05%、67.74%、41.83%,当氯化剂添加比例达到 10% 时,Zn 的挥发率分别是 76.46%、80.21%、90.75%、85.93%、70.10%,5 种氯化剂最 Zn 挥发促进作用由强到弱的顺序是: MgCl₂ > CaCl₂ > FeCl₃ > AlCl₃ > NaCl. 对于 Cu 来讲,不加氯化剂时其挥发率为 13.28%,当加入 1% 的 FeCl₃、AlCl₃、MgCl₂、CaCl₂、NaCl 后,Cu 的挥发率分别增加到 60.66%、60.95%、66.21%、49.74%、52.26%,当氯化剂添加比例达到 10% 时,Cu 的挥发率分别是 92.46%、90.35%、86.84%、87.86%、54.90%,可见氯化剂的加入对 Cu 的挥发有较大的促进作用,并且随着氯化剂的增多(NaCl 除外),其挥发率也越大,NaCl 对 Cu 挥发则出现先增加后减少的趋势. 5 种氯化剂最 Cu 挥发促进作用由强到弱的顺序是: FeCl₃ > AlCl₃ > MgCl₂ > CaCl₂ > NaCl.

以 CaCl₂ 为例来说明氯化剂促进重金属挥发的作用机制:CaCl₂ 与空气中的 O₂ 发生氯化反应生成 Cl₂,Cl₂ 与飞灰中重金属的氧化物(MO)反应生成低沸点的金属氯化物,从而促进重金属的挥发. Chan 等^[31]研究的 CaCl₂ 作用机制如下:



式(4)和式(5)可以简写成:



表 3^[31]以设定温度 1 050℃ 为例,列出了几种重金属氧化物在 1 050℃ 时与 CaCl₂ 反应的吉布斯自由能变(ΔG),当 ΔG < 0 时,反应向正方向进行.

表 3 重金属氧化物与 CaCl₂ 反应的吉布斯自由能变

Table 3 Gibbs free energy change of reaction between heavy metal oxide and calcium chloride

反应方程式	ΔG/kJ·mol ⁻¹
PbO + Cl ₂ → PbCl ₂ + 1/2O ₂ ↑	-160
ZnO + Cl ₂ → ZnCl ₂ + 1/2O ₂ ↑	-88
6CuO + 3Cl ₂ → 2Cu ₃ Cl ₂ + 3O ₂ ↑	-112
CdO + Cl ₂ → CdCl ₂ + 1/2O ₂ ↑	-180
Mn ₂ O ₃ + Cl ₂ → 2MnCl ₂ + 3/2O ₂ ↑	-48
Fe ₂ O ₃ + 2 Cl ₂ → 2FeCl ₂ + 3/2O ₂ ↑	-38

2.4 飞灰高温过程中氯转化特征的 SEM-EDS 分析

图 4 表示飞灰经过不同温度处理后的 SEM 图谱,可以看出随着受热温度的升高,飞灰中的颗粒由小逐渐变大,并且质地逐渐变硬并且致密,颗粒由疏松的堆积逐渐变为块状,空隙也越来越少,这种微观结构的变化特征也从侧面说明了重金属在较高温度

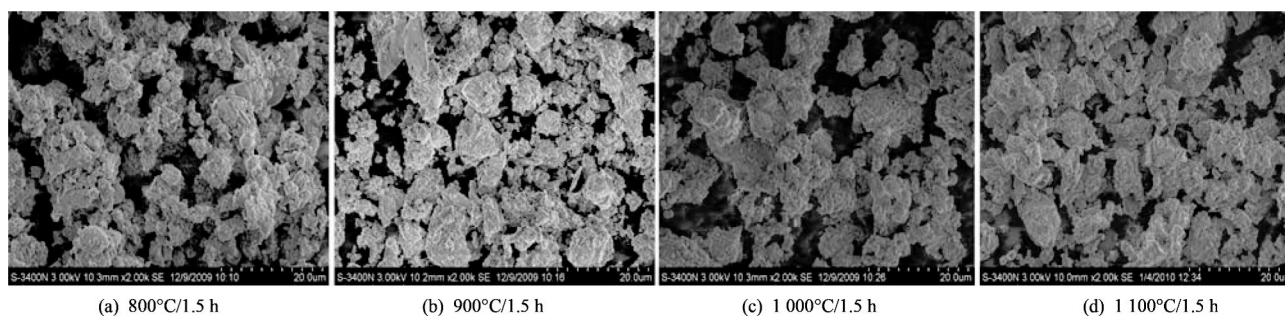


图 4 飞灰经过不同温度处理后的 SEM 图谱(2 000 ×)

Fig. 4 SEM photographs of fly ash with the treatment of different temperatures

挥发率并没有显著增加的原因。

图 5 表示飞灰经过不同温度处理后的 EDS 图谱,可以看出随着温度的升高,飞灰中的主元素如 Ca、Fe、Al、Si 等没有显著的变化,而一些易挥发性的非金属元素如 Cl、C、S 等和一些重金属如 Pb、Cd、Zn 则减少量较为显著。比如飞灰从 800°C (受热 1.5 h) 到 1100°C (受热 1.5 h) 过程中 Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe、Pb 分别从 1.47%、1.23%、4.04%、7.38%、2.62%、0.72%、0.88%、12.02%、11.47%、0.44% 变化到 1.13%、1.15%、3.71%、7.35%、1.36%、0.06%、0.79%、10.58%、9.56%、0.1%。

从扫描电镜图(图 6)可以看出,未加氯化剂前,飞灰受热后颗粒都熔融聚集在一起,质地比较致密,多呈现块状并且空隙较少[图 6(a)];

当加入不同氯化剂,飞灰受热后其形貌特征有较大的改变。飞灰颗粒呈现多种形状,有球状、针状、花瓣状及块状,颗粒之间比较疏松,空隙较多,表面比较光滑,这些都易于重金属的挥发。加入当量 10% 的 Cl 后,大部分的 Cl 都与重金属一起挥发了。由能谱分析(图 7)可以看出,加入 5 种氯化剂飞灰中残留的 Cl 质量分数从小到大的顺序分别是 FeCl_3 (0.46%) < AlCl_3 (0.54%) < CaCl_2 (1.16%) < MgCl_2 (1.83%) < NaCl (4.23%),可以看出 NaCl 不易与金属反应生成氯化物,导致其对重金属挥发率促进作用较小,而 FeCl_3 和 AlCl_3 残留率较少,说明其对重金属的挥发率促进作用较强。

氯对重金属的挥发有重要影响,文献[31~33]研究了焚烧飞灰与氯化剂一同焙烧的行为,指出氯

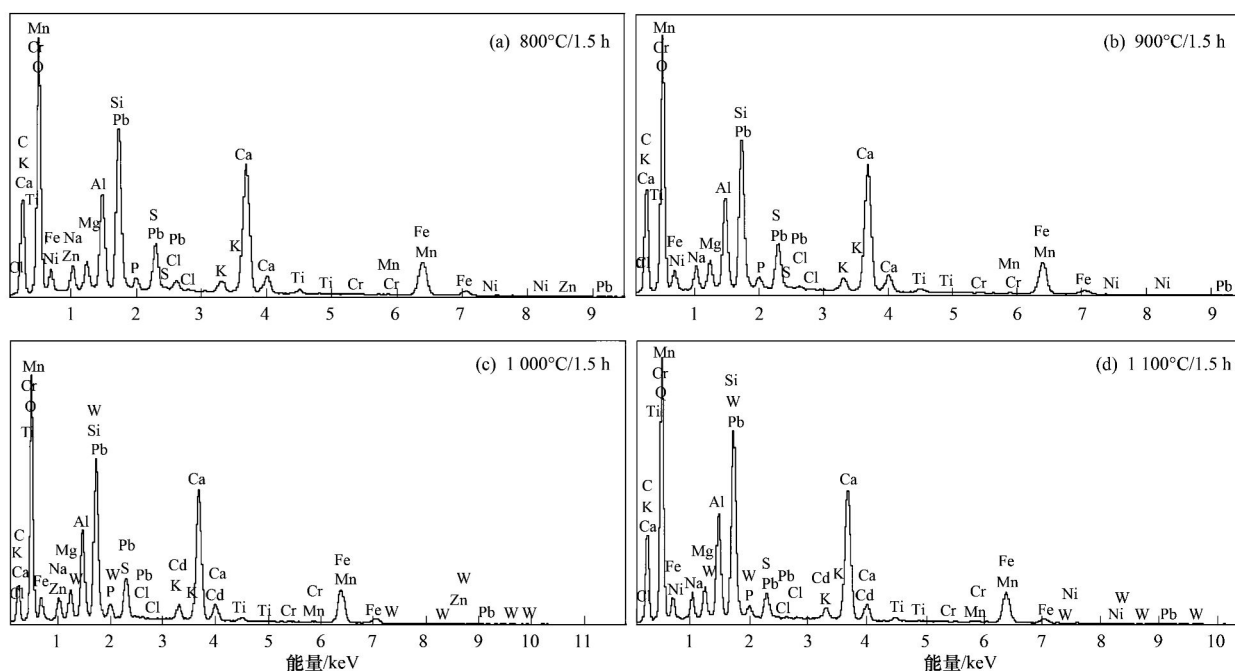


图 5 飞灰经过不同温度处理后的 EDS 图谱

Fig. 5 EDS photographs of fly ash with the treatment of different temperatures

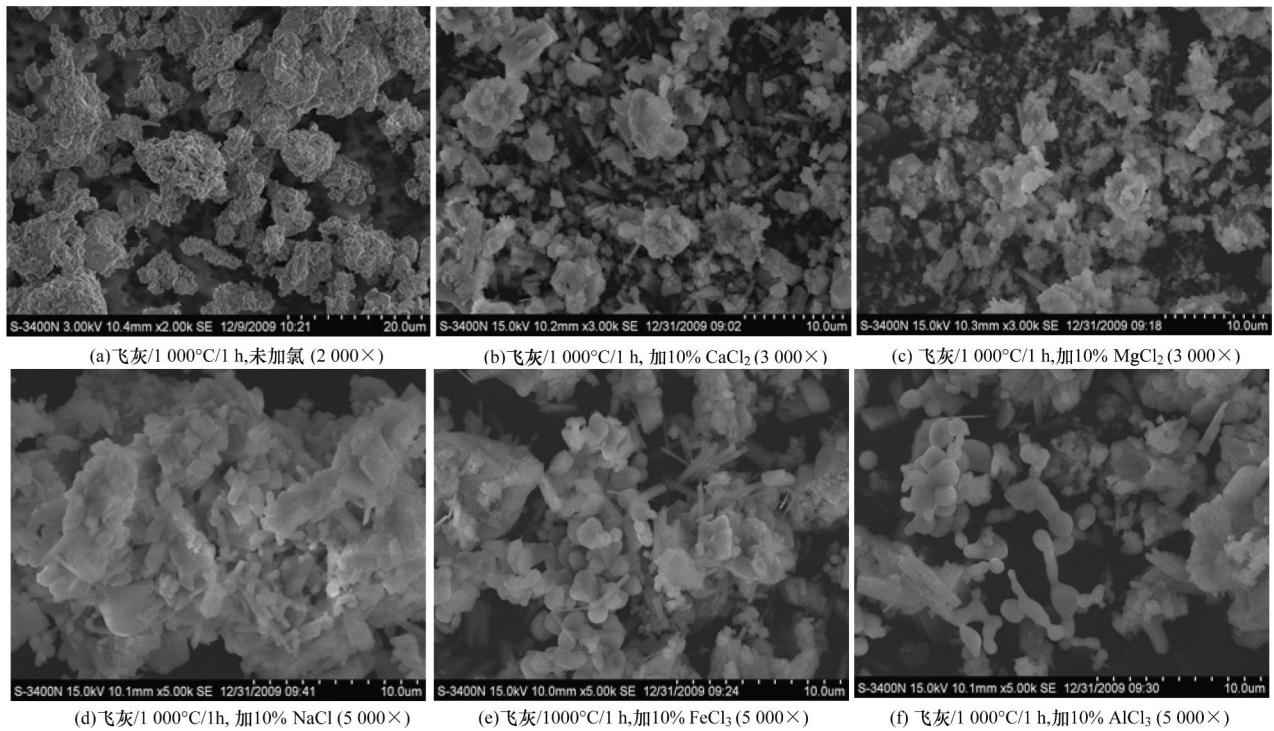


图6 飞灰添加氯化剂受热后的 SEM 图谱

Fig. 6 SEM photographs of fly ash with adding the chlorination agents

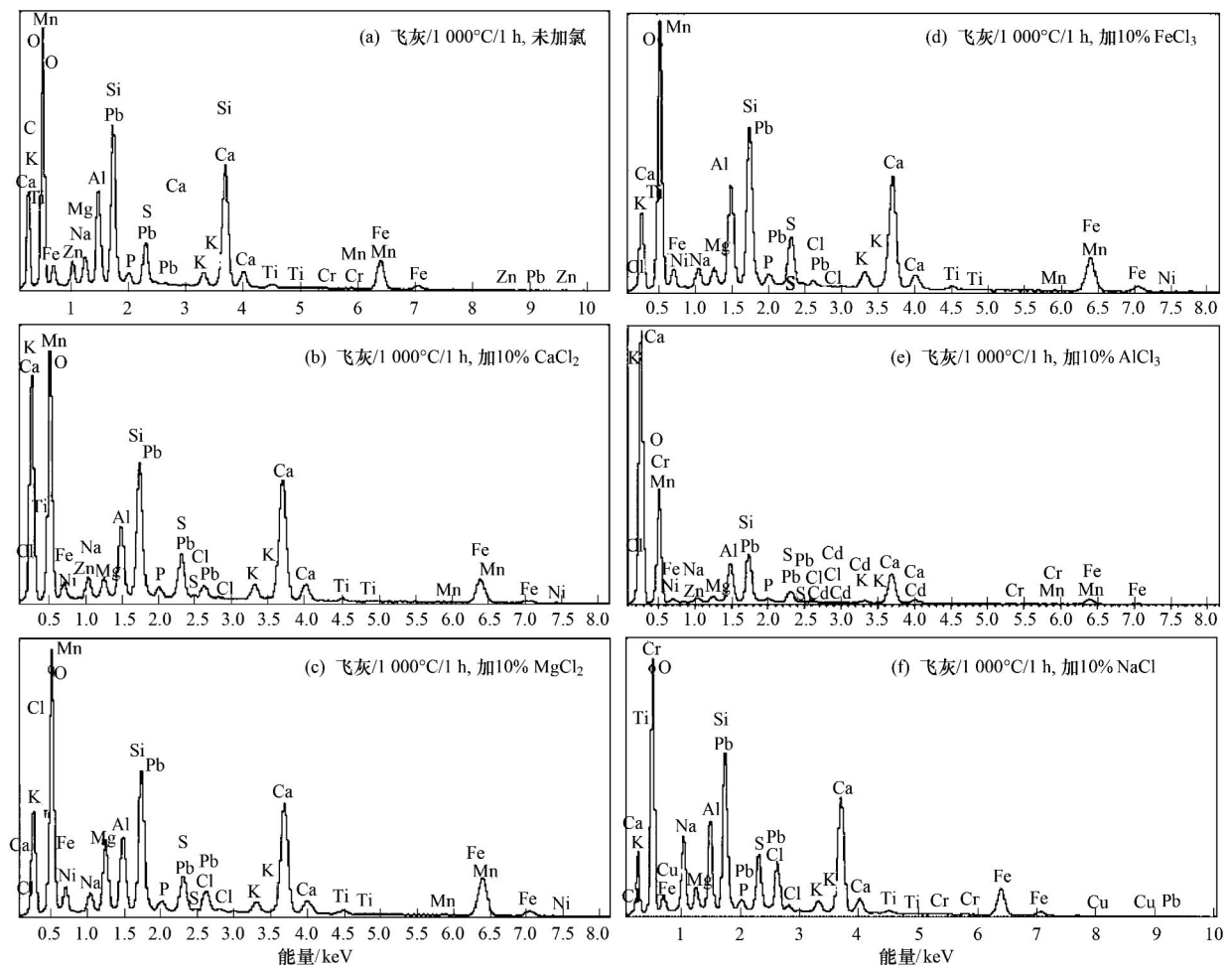


图7 飞灰添加氯化剂受热后的 EDS 图谱

Fig. 7 EDS photographs of fly ash with adding the chlorination agents

成分对重金属的挥发有很大影响. 在焚烧飞灰中添加氯化剂后, Cu、Zn、Pb 极有可能以氯化物的形式存在, Cd 则以氧化物、氯化物的形式出现, 导致其挥发率增加, 并且由图 8 可以看出^[34], 有 Cl 存在情

况下, 金属的挥发性增强. 因此, 为使重金属更有效地挥发, 应将飞灰中重金属的其他形式转变为氯化物的形式, 添加氯化剂是一种比较理想的方法, 但需要对设备加强防腐蚀措施.

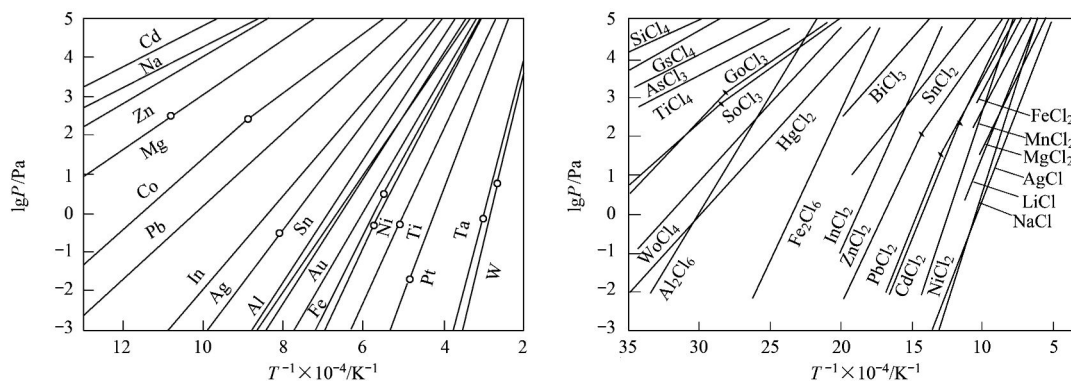


图 8 重金属及重金属氯化物的气体分压

Fig. 8 Vapour pressure of metals and their chlorides

3 结论

(1) 在同样的高温处置条件下, 焚烧飞灰中不同重金属的挥发特性有较大的差别, 其中 Pb 表现出易挥发的特性, 其挥发率超过 80%, 而 Cu 挥发性较小, 其挥发率 < 30%, 综合来看, 飞灰中重金属的挥发性大小依次为: Pb > Cd > Zn > Cu. 高温条件下飞灰中重金属的挥发率受温度的影响较大, 而停留时间的延长对重金属挥发作用效果较小, 并且易挥发元素 Pb 和 Cd 表现尤为明显.

(2) 飞灰中添加氯化剂后, 重金属的挥发率有显著的改变, 并且难挥发元素 Cu 和 Zn 的挥发性增加较 Pb 和 Cd 显著. 随着 Cl 含量的增加, 重金属挥发率有增加的趋势, 但不同种类的氯化物对重金属氯转化差异较大, 其中 NaCl 对重金属 Cd、Zn 和 Cu 挥发特性的促进效果小于其它氯化剂.

(3) 焚烧飞灰高温处置后其残余物中重金属含量有所减小, 飞灰的毒性有所降低, 可以为建材利用, 而挥发出的重金属也可以作为冶金原材料进行资源化回收, 本研究高温过程中重金属的氯转化规律则为城市污泥焚烧飞灰等残余物高温处理过程中的二次污染防治提供参考, 最终为飞灰最大限度无害化处理及资源化回收利用提供理论依据.

参考文献:

- [1] Werle S, Wilk R K. A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: the polish perspective [J]. Renewable Energy, 2010, **35**(9): 1914-1919.
- [2] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash [J].

Progress in Energy and Combustion Science, 2010, **36**(3): 327-363.

- [3] Pandey V C, Singh N. Impact of fly ash incorporation in soil systems [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2010, **136**(1-2): 16-27.
- [4] Zhang H Y, Zhao Y C, Qi J Y. Characterization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerators in Shanghai [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2010, **88**(2): 114-124.
- [5] He D L, Yin G F, Dong F Q, et al. Research on the additives to reduce radioactive pollutants in the building materials containing fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 573-581.
- [6] Fedje K K, Ekberg C, Skarnemark G, et al. Removal of hazardous metals from MSW fly ash-An evaluation of ash leaching methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **173**(1-3): 310-317.
- [7] Tzeng C C, Kuo Y Y, Huang T F, et al. Treatment of radioactive wastes by plasma incineration and vitrification for final disposal [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, **58**(1-3): 207-220.
- [8] Kavouras P, Kaimakamis G, Ioannidis T A, et al. Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes [J]. Waste Management, 2003, **23**(4): 361-371.
- [9] Macakova S, Hepworth M T, Pliesovska N, et al. Immobilization of heavy metals from MSW incinerator ash via use of soral cement [J]. Solid Waste Technology Management, 1997, **24**(1): 27-36.
- [10] Katsuura H, Inoue T, Hiraoka M, et al. Full-scale plant study on fly ash treatment by the acid extraction process [J]. Waste Management, 1996, **16**(5-6): 491-499.
- [11] Park Y J. Stabilization of a chlorine-rich fly ash by colloidal silica solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 819-822.

- [12] Wang K S, Lin K L, Lee C H. Melting of municipal solid waste incinerator fly ash by waste-derived thermite reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(1): 338-343.
- [13] Chou J D, Wey M Y, Chang S H. Evaluation of the distribution patterns of Pb, Cu and Cd from MSWI fly ash during thermal treatment by sequential extraction procedure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 1000-1006.
- [14] Chan C C Y, Kirk D W. Behaviour of metals under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, **64**(1): 75-89.
- [15] Habashi F. Principles of extractive metallurgy[M]. New York: Pyrometallurgy, Gordon and Breach, 1987. 217-239.
- [16] 胡小英, 田书磊, 王琪, 等. 飞灰热处理过程中基本特性研究[J]. *环境工程学报*, 2007, **1**(12): 120-123.
- [17] 王小波, 阎常峰, 赵增立, 等. 垃圾焚烧飞灰熔融污染物排放研究[J]. *燃料化学学报*, 2008, **36**(6): 748-752.
- [18] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 垃圾焚烧飞灰重金属蒸发特性试验分析[J]. *环境科学*, 2004, **25**(2): 170-173.
- [19] 吴荣, 李清海, 蒙爱红, 等. 垃圾焚烧中吸附剂对 Pb、Cd 迁移分布的影响[J]. *环境科学*, 2009, **30**(7): 2174-2178.
- [20] 王雷, 金宜英, 聂永丰, 等. 添加剂和水洗对焚烧飞灰烧结过程中重金属迁移特性的影响[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1232-1237.
- [21] 聂永丰. 三废处理工程技术手册: 固体废物卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [22] 孙路石, 李敏, 向军, 等. 城市生活垃圾焚烧灰渣的特征[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2009, **37**(8): 77-79.
- [23] 王学涛, 金保升, 仲兆平. 垃圾焚烧炉飞灰熔融特性及重金属的分布[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(2): 194-198.
- [24] Jakob A, Stucki S, Kuhn P. Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(9): 2429-2436.
- [25] Jakob A, Stucki S, Struis R P W J. Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: influence of chlorides on evaporation rate [J]. *Environment Science and Technology*, 1996, **30**(11): 3275-3283.
- [26] Shimaoka T, Hanashima M. Behavior of stabilized fly ashes in solid waste landfills[J]. *Waste Management*, 1996, **16**(5-6): 545-554.
- [27] Vassilev S V, Braekman-Danheux C, Laurent P H, *et al.* Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste[J]. *Fuel*, 1999, **78**(10): 1131-1145.
- [28] 陈国发. 重金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 80-81.
- [29] 许绿丝, 程俊峰, 曾汉才. 煤燃烧过程中痕量元素 As、Cd、Cr 释放特性实验研究[J]. *热能动力工程*, 2004, **19**(5): 478-482.
- [30] Nowak B, Pessl A, Aschenbrenner P, *et al.* Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **79**(1-3): 323-331.
- [31] Chan C, Jia C Q, Graydon J W, *et al.* The behaviour of selected heavy metals in MSW incineration electrostatic precipitator ash during roasting with chlorination agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **50**(1): 1-13.
- [32] Murase K, Nishikawa K, Ozaki T, *et al.* Recovery of vanadium, nickel and magnesium from a fly ash of bitumen-in-water emulsion by chlorination and chemical transport[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, **264**(1-2): 151-156.
- [33] Kirk D W, Chan C C Y, Marsh H. Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **90**(1): 39-49.
- [34] Izumikawa C. Metal recovery from fly ash generated from vitrification process for MSW ash [J]. *Waste Management*, 1996, **16**(5-6): 501-507.

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.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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发售