ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第35卷 第9期
2014年9月15日

目 次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析 …… 刘晓慧,朱彬,高晋徽,张恩红,王红磊,陈烨鑫,王姝(3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析 …… 刘端阳,魏建苏,严文莲,吕军,孙燕(3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征 …… 刘鹏,张国庆,王剑琼,吴昊,李宝鑫,王宁章(3256)
上海城区$PM_{2.5}$中有机碳和元素碳变化特征及来源分析 …… 张懿华,王东方,赵倩彪,崔虎雄,李娟,段玉森,伏晴艳(3263)
亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布 …… 王红磊,朱彬,安俊琳,段卿,邹嘉南,沈利娟(3271)
无锡市冬季典型天气$PM_{2.5}$中碳组分的污染特征 …… 云龙龙,陆钒,张天舒,伍德侠,盛世杰,陆亦怀,刘建国(3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物$PM_{2.5}$排放特性分析 …… 范真真,赵亚丽,赵浩宁,梁兴印,孙静雯,王保贵,王亚军(3287)
重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究 …… 祁心, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜(3293)
双组分VOCs的催化氧化及动力学分析 …… 卜龙利,杨力,孙剑宇,梁欣欣,虎雪姣,孟海龙(3302)
汽车排放超细微粒数浓度及粒径谱特征的实验研究 …… 陆叶强,陈秋方,孙在,蔡志良,杨文俊(3309)
疏勒河上游地表水水化学主离子特征及其控制因素 …… 周嘉欣,丁永建,曾国雄,吴锦奎,秦甲(3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量 …… 陈朱虹,陈能汪,吴殷琪,莫琼利,周兴鹏,鲁婷,田蕴(3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价 …… 张雷,秦延文,马迎群,赵艳民,时瑶(3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价 …… 柏建坤,李潮流,康世昌,陈鹏飞,王建力(3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析 …… 李海燕,石安邦,瞿杨晨,岳靖淋(3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布 …… 李光耀,金军,何畅,王英,马召辉,李明园(3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征 …… 李如忠,杨继伟,钱靖,董玉红,唐文坤(3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究 …… 刘波,盛明,朱强,杨霜,檀炳超,范冉,南旭军,何茂阳,王国祥(3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态 …… 邵学新,梁新强,吴明,叶小齐,蒋科毅(3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演 …… 李渊,李云梅,吕恒,朱利,吴传庆,杜成功,王帅(3389)
天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例 …… 高洁, 江韬, 闫金龙, 魏世强, 王定勇, 卢松, 李璐璐(3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度 …… 李璐璐,江韬,卢松,闫金龙,高洁,魏世强,王定勇,郭念,赵铮(3408)
Cu_2O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究 …… 王冉,周雪峰,胡学香,胡春(3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究 …… 李欢旋,万金泉,马邕文,黄明智,王艳,陈杨梅(3422)
还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸 …… 周红艺,曾思思,梁思,韩鉴(3430)
多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较 …… 宋颖,黄玉婷,葛川,张浩,陈昕,张志剑,罗安程(3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究 …… 金鹏康,常晋,王先宝,刘柯君,王晓昌(3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响 …… 李祥,张大林,黄勇,陈宗姮,袁怡(3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究 …… 刘吉宝,倪晓棠,魏源送,佟娟,王亚炜(3455)
"热水解-高温厌氧消化"工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究 …… 吴静,王广启,曹知平,李中华,胡玉瑛,王凯军,左剑恶(3461)
温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析 …… 吴鹏,陆爽君,徐乐中,刘捷,沈耀良(3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析 …… 徐爱玲, 任杰, 宋志文, 吴等等, 夏岩(3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究 …… 国青青,刘锐,罗金飞,王根荣,陈吕军,刘笑(3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析 …… 李志华,张芹,白旭丽,刘毅(3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析 …… 李志华,白旭丽,张芹,刘毅,贺春博(3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响 …… 陈彩东,胡晓娜,章小强,刘惠君(3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析 …… 李艳利,李艳粉,徐宗学(3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系 …… 马文华,张玮,顾琬雯,张瑞雷,王丽卿(3513)
Fontibacter sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(Ⅲ)还原特性及电子传递机制研究 …… 马晨,杨贵芹,陆琴,周顺桂(3522)
基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析 …… 艾建超,王宁,杨净(3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究 …… 杨涵, 熊黑钢, 陈学刚(3537)
不同施磷量(KH_2PO_4)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化 …… 郭亮,李忠武,黄斌,王艳, 张艳(3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响 …… 杨世杰,唐冰培,王代长,饶伟,张亚楠,王丹,朱云集(3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响 …… 刘新伟,段碧辉,夏全杰,矫威,郭再华,胡承孝,赵竹青(3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响 …… 龚雪,王继华,关健飞,杨雪辰,陈黛慈(3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征 …… 秦华军,何丙辉,赵旋池,李源,毛文韬,曾清平(3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片$\delta^{13}C$值的影响 …… 杜雪莲,王世杰,罗绪强(3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土N_2、N_2O、NO、CO_2和CH_4排放的影响 …… 陈诺,廖婷婷,王睿,郑循华,胡荣桂,Klaus Butterbach-Bahl(3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附$PM_{2.5}$能力研究 …… 梁丹,王彬,王云琦,张会兰,杨松楠,李昂(3605)
污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响 …… 刘敬勇, 卓钟旭,孙水裕,罗光前,李晓明,谢武明,王玉洁,杨佐毅,赵素莹(3612)
京津冀区域生产和消费CO_2排放的时空特点分析 …… 汪浩,陈操操,潘涛,刘春兰,陈龙,孙莉(3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究 …… 任春,江梅,邹兰,李晓倩,魏玉霞,赵国华,张国宁(3632)
《环境科学》征稿简则(3279) 《环境科学》征订启事(3545) 信息(3364,3486,3552,3563)

污泥焚烧过程中氯化物对 Cd 迁移行为的影响

刘敬勇[1], 卓钟旭[1], 孙水裕[1], 罗光前[2], 李晓明[3], 谢武明[1], 王玉洁[1], 杨佐毅[1], 赵素莹[4]

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 3. 广东产品质量监督检验研究院, 广州 510330; 4. 中国环保科技(香港)有限公司, 香港 999077)

摘要: 采用固定层燃炉及向污泥中添加 Cd 方式,分别研究了污泥焚烧过程中有机氯(PVC)与无机氯(NaCl)对 Cd 迁移转化行为的影响,同时考察了不同焚烧条件下 Cd 的迁移及分布规律. 结果表明, 污泥焚烧过程中不同氯化物的加入均增强了 Cd 向飞灰或者烟气中迁移,但随着氯化物加入量的增加,Cd 挥发增加的趋势并不明显. 随温度的升高,有机氯(PVC) 与无机氯(NaCl)均使得 Cd 在底渣中的分布减少,而焚烧时间及初始浓度对 Cd 迁移分布没有显著影响. 底渣和飞灰的 SEM-EDS 和 XRD 分析表明,污泥焚烧过程中 NaCl 的加入导致 Cd 易与氯化物形成 $CdCl_2$、Na_2CdCl_4、K_2CdCl_6、K_2CdSiO_4 和 $NaCdO_2$,而 PVC 的加入,除了与 Cd 形成 Na_2CdCl_4 和 $CdCl_2$ 外,还生成了 K_4CdCl_6 和 K_6CdO_4 氯化物,可见有机氯(PVC)与无机氯(NaCl)对 Cd 迁移转化影响主要与 Cd 的生成物种类及形态有关.

关键词:污泥焚烧; Cd; 迁移; 形态; 氯化物

中图分类号: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2014)09-3612-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2014.09.050

Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process

LIU Jing-yong[1], ZHUO Zhong-xu[1], SUN Shui-yu[1], LUO Guang-qian[2], LI Xiao-ming[3], XIE Wu-ming[1], WANG Yu-jie[1], YANG Zuo-yi[1], ZHAO Su-ying[4]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Guangzhou 510330, China; 4. China Environmental Technology (HK) Limited, HK 999077, China)

Abstract: The effects of organic chloride-PVC and inorganic chloride-NaCl on Cd partitioning during sludge incineration with adding $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ to the real sludge were investigated using a simulated tubular incineration furnace. And transformation and distribution of Cd were studied in different sludge incineration operation conditions. The results indicated that the partitioning of Cd tended to be enhanced in the fly ash and fule gas as the chloride content increasing. The migration and transformation of Cd-added sludge affected by different chloride were not obvious with the increasing of chloride content. With increasing temperature, organic chloride (PVC) and inorganic chloride (NaCl) can reduce the Cd distribution in the bottom ash. However, the effect of chlorides, the initial concentration and incineration time on Cd emissions had no significant differences. Using SEM-EDS and XRD technique, different Cd compounds including $CdCl_2$, Na_2CdCl_4, K_2CdCl_6, K_2CdSiO_4 and $NaCdO_2$ were formed in the bottom ash and fly ash after adding NaCl to the sludge. In contrast, after adding PVC to the sludge, the Na_2CdCl_4 and $CdCl_2$ were the main forms of Cd compounds, at the same time, K_4CdCl_6 and K_6CdO_4 were also formed. The two different mechanisms of chlorides effects on Cd partitioning were affected by the products of Cd compound types and forms.

Key words: sludge incineration; cadmium; partitioning; speciation; chloride

城市污水处理厂每天产生大量污泥,其中水分高(达 80% 以上)、体积庞大、容易腐化发臭、含有重金属而导致其难处理. 随着污水处理厂污泥产量逐年递增及人们对其环境危害性的认识,欧盟很多国家已经制定并实施了相关环境法令,严格禁止含有可生物降解有机物的污泥进行填埋,鼓励对其进行焚烧处理[1,2]. 焚烧法是一种具有减量化、无害化、资源化、能源化等优点的污泥处理技术,但设计、运行的缺陷和不足使得污泥焚烧不可避免地产生二次污染,特别是其中的重金属污染,已成为目前污泥焚烧环保方面的研究热点[3~5].

城市污泥焚烧处理方式主要有:与生活垃圾或燃煤掺烧污泥发电,回转窑协同污泥焚烧用作水泥原料,污泥干化后单独焚烧处理等. 由于掺烧

收稿日期: 2013-10-07; **修订日期**: 2014-01-23

基金项目: 广东省科技计划项目(2012B050300023);国家自然科学基金项目(51308132);广东省自然科学基金项目(S2013040013022);广东省高校优秀青年创新人才培养项目(LYM11059)

作者简介: 刘敬勇(1979~),男,博士,副教授,主要研究方向为固体废弃物处理处置及资源化利用, E-mail: www053991@126.com

具有成本低、设备技术成熟而成为污泥热化学处理的主要方式[6]. 但污泥掺烧过程中由于污泥、生活垃圾、燃煤成分的复杂性、多变性,特别是氯化物的存在,会导致酸性气体、有机污染物、重金属等强毒性污染物的排放从而限制污泥的焚烧处理[7,8].

根据重金属的挥发/凝结理论,Cl 易与重金属发生反应,生成沸点低的重金属氯化物,并且焚烧温度的升高在提高重金属的挥发释放率方面扮演重要角色[9~12]. 国内外对垃圾焚烧过程中重金属迁移转化受氯化物的影响研究较多,其中 Wang 等[13]研究则发现不同形态 Cl 对重金属迁移影响有较大的差异,其中有机氯对 Cd 的挥发性影响大于无机氯,李建新等[14]利用管式炉也得到同样的结论. Wey 等[15]采用模化垃圾对加入 PVC 及 NaCl 焚烧后的产物进行了深入研究,发现 PVC 的加入使飞灰中的重金属 Cd 多以重金属的氯化物形式存在,而 NaCl 的加入使重金属 Cd 主要以其氧化物形式存在. 陈勇等[16]研究模化垃圾表明,有机氯 PVC 和无机氯 NaCl 含量的变化对 Cd 迁移分布的影响没有显著差别,这与 Wey 等[15]的结果并不一致. 何品晶等[17]最新研究表明,被广泛关注的几类含氯有机物 PCBs、CBs 等实际上只构成污泥中总 Cl 的很少一部分,因此污泥中氯化物的存在或者在污泥与垃圾掺烧过程中,氯化物必将对重金属迁移转化的过程和途径有重要的影响. 在污泥焚烧方面,Tang 等[18]研究表明在 800℃时,污泥加入氯化物后 Pb 和 Zn 的挥发率能增加 15% ~20%,而 Cu 和 Cr 的挥发率仅增加 3% ~5%; Han 等[19]研究发现污泥加 $CaCl_2$ 后,重金属从气相转为固相可划分 3 个温度范围. 李润东等[20]则发现 NaCl 的添加会导致重金属固化率的降低,张岩等[21]也证实了 PVC 的加入会导致焚烧过程中重金属挥发率的增加. 但是,前期的研究主要集中在垃圾或者模化垃圾(MSW)焚烧过程中 Cd 的迁移转化方面,而有关污泥焚烧过程中不同氯化物对 Cd 迁移转化行为的实验却鲜见报道,而目前有关机氯及无机氯对 Cd 迁移转化的影响还存在相悖的结论. 事实上,污泥焚烧过程中易挥发重金属 Cd 的迁移转化还受焚烧操作条件的影响,因此有必要开展不同焚烧条件下 Cd 的环境化学迁移行为研究.

本文利用利用管式炉重点考察了污泥焚烧过程中 Cd 迁移转化受不同氯化物的影响,同时研究了不同焚烧温度、停留时间、不同 Cd 初始浓度等条件下 Cd 的分布、迁移和转化特性,以期为有效控制焚烧烟气中重金属 Cd 的排放及减小焚烧底渣资源化利用时 Cd 的毒害影响提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　样品的采集与制备

污泥取自广州某开发区污水净化厂脱水污泥(GZKFQ). 污泥采回后置于阴凉、通风处晾干,平铺于硬质白纸板上,用玻璃棒等压散,用玛瑙研钵研磨至样品全部通过 150 μm(100 目)尼龙筛装瓶备用. 样品的工业分析和元素分析见表 1,污泥的矿物质及重金属含量见表 2.

表 1　污泥样品的元素分析和工业分析[1)]

Table 1　Proximate and ultimate analysis

样品	N	C	H	O	S	Cl	M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC
GZKFQ/%	4.483	33.73	5.245	22.976	2.551	0.213	8.73	56.12	31.33	3.82

1) ad 表示空气干燥基,M_{ad}表示含水率,V_{ad}表示挥发分,A_{ad}表示灰分,FC 表示固定碳

表 2　污泥中重金属及矿物质含量 [1)]

Table 2　Contents of heavy metals and minerals in the sludge

样品	Pb	Ni	Mn	Cr	Cu	Zn	Cd	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	K_2O
GZKFQ	81.2	220.78	1 844	191.41	5 845	987	3.26	28.41	3.71	4.14	0.25	2.186	1.359

1)重金属含量单位为 $mg \cdot kg^{-1}$, 矿物质含量单位为%

1.2　污泥焚烧模拟实验装置

实验装置(图 1)主要包括供气部分、管式炉反应器、烟气过滤、烟气吸收、温度检测及控制、系统气密性检测等,该实验装置是一种能有效模拟实际焚烧炉中重金属迁移分布的有效实验手段[9]. 焚烧室为一内径 22 mm、长 60 mm 的石英管,燃烧室采用具有 PID 自整定功能的 SK2-2-130 快速升温管式炉(天津中环实验电炉有限公司),程序跟踪精度为 ±2℃. 供气系统由钢瓶组成,可以模拟不同燃烧气氛. 吸气系统由多孔玻璃板吸收瓶抽气泵和流量

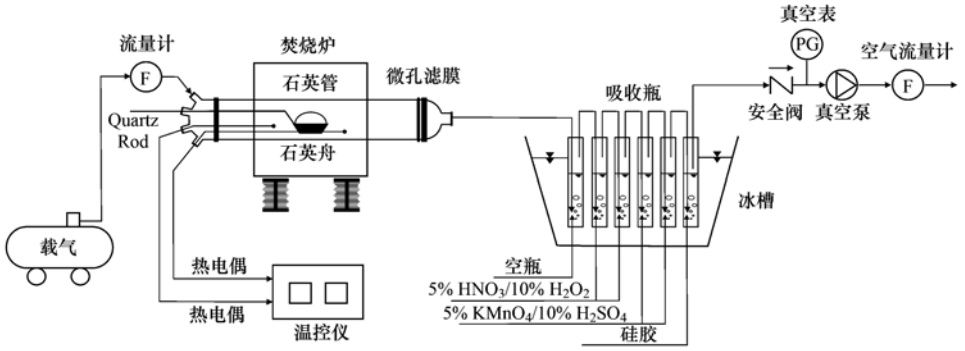


图 1 污泥焚烧模拟装置

Fig. 1 Schematic diagram of the laboratory scale simulated grate incinerator

计组成,连接管路均采用硅胶管,烟气通过玻璃纤维滤筒过滤和捕集. 由于本实验中焚烧污泥的量较少,并未对吸收液中重金属进行分析,仅对焚烧后底渣进行了分析研究,而后面的吸收瓶主要用来吸收焚烧烟气以便减少废气外排.

1.3 实验步骤与分析方法

1.3.1 焚烧实验程序

由于 GZKFQ 污泥中 Cd 的含量为 3.26 $mg\cdot kg^{-1}$,含量较低,并且考虑到重金属分析仪器检测限的限值、分析方法及准确度,通常实验过程中要向污泥中额外添加 Cd 并且添加的 Cd 要远高于污泥中的平均含量. 由于 $Cd(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$ 极易分解且不引入其它元素,因此本实验通过添加 $Cd(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$方式向污泥中添加 Cd,也是目前国内外学者研究焚烧过程中重金属迁移转化特征广泛采用的添加方式[22,23]. 结合前人的研究成果,本研究中 Cd 添加浓度为 100 $mg\cdot kg^{-1}$.

实验过程中,先向污泥中添加当量氯化合物(NaCl 与 PVC),添加量分别为 1%、3%、5%,然后再加入一定质量的 $Cd(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$,利用球磨机混匀. 待反应温度达到设定温度且稳定后,在给定时间将样品缓慢推入燃烧室中部,调节流量使得充分燃烧,待燃烧结束后将样品反向拉出(所需焚烧时间由先前的实验确定). 实验结束后,收集石英舟中的残余物作为底渣,滤筒中的捕捉物作为飞灰,吸收瓶捕捉物作为重金属在烟气中的分布,由于本次焚烧过程中污泥量较少,仅对底渣进行了分析,并未对吸收液进行分析,吸收液可以防止污染物进入空气.

为了全面对比研究 Cd 转化受焚烧工况的影响,本研究也考察了污泥在不同焚烧温度 550、700、850 和1 000℃、不同 Cd 的初始浓度 50、100 和 200 $mg\cdot kg^{-1}$、不同焚烧时间 4、8、12 和 15 min 对 Cd 迁移行为的影响.

1.3.2 实验分析方法

焚烧后的底渣取出磨细全部过 120 目尼龙筛后,按照 US EPA method 3005a 进行消解,然后利用火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorbtion spectroscopy,FAAS)进行 Cd 的测定.

Cd 在固相(底渣)和气相(飞灰和烟气)中的分布采用重金属的挥发率 R_v 表示,见公式(1).

$$R_v = \left[1 - \frac{C_b \times m_b}{C_a \times m_a}\right] \times 100\% \quad (1)$$

式中,R_v 表示挥发率,C_a 表示焚烧前污泥中 Cd 含量,$mg\cdot kg^{-1}$,m_a 表示污泥焚烧前的质量,g; C_b 表示污泥焚烧后底渣中 Cd 的含量$mg\cdot kg^{-1}$,m_b 表示污泥焚烧后的质量,g.

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). 物相分析采用转靶全自动 X 射线粉末衍射仪 XRD (DPmax2400,日本 RIGAKU 公司)(Cu-Kα 辐射,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描速度 4(°)·min^{-1},扫描范围 5°~70°).

2 结果与讨论

2.1 最佳焚烧时间的确定

模拟实验发现,装在瓷舟里面的污泥在推入焚烧炉后 30 s 开始燃烧,在最初 2 min 内质量迅速减少,而在第 12~30 min 之间污泥烧失量变化不大,焚烧 15 min 后,污泥剩余质量基本变. 图 2 为污泥失重率与焚烧停留时间的关系. Wang 等[24]研究认为,只要焚烧完全,焚烧时间在一定范围内可灵活掌握. 在本研究中,为保证每次实验的可比性,污泥焚烧停留时间定为 15 min.

2.2 不同形态 Cl 对 Cd 分布的影响

图 3 表示污泥(Cd 的含量为 100 $mg\cdot kg^{-1}$)在焚烧温度为 850℃、停留时间为 15 min,当量氯化物

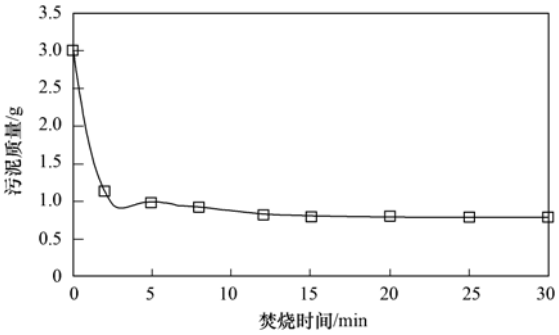


图 2　焚烧时间对污泥焚烧底渣残留质量的影响

Fig. 2　Effect of incineration time on the weight of bottom ash

(无机氯化物 NaCl 和有机氯化物 PVC)添加量分别是 1%、3%、5% 条件下 Cd 的分布特征. 总体来看,添加的无机 Cl(NaCl)和有机 Cl(PVC)都促使了 Cd 向气相(飞灰和烟气)中迁移分布.

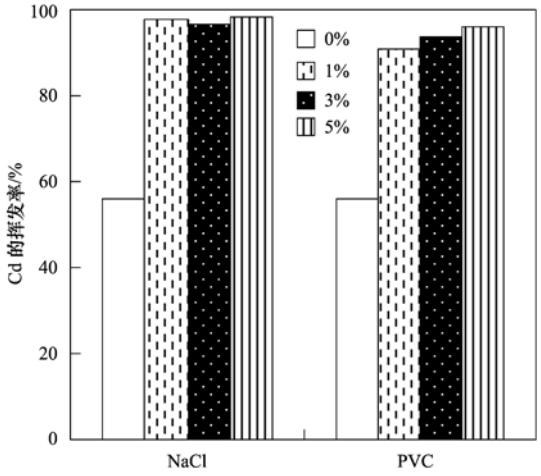


图 3　不同 Cl 化合物对 Cd 迁移分布的影响

Fig. 3　Effects of chloride compounds on Cd partitioning

对于添加 Cd 浓度为 100 $mg \cdot kg^{-1}$的污泥来讲,未加 Cl 时 Cd 的挥发率是 56.17%,当分别加入 1%、3% 和 5% 当量 Cl 后,NaCl 对 Cd 的挥发率分别增加到 97.48%、96.75% 和 98.24%,PVC 对 Cd 的挥发率分别增加到 90.66%、93.68% 和 96.18%,可见无机 Cl 比有机 Cl 对 Cd 挥发贡献大,但这种影响不显著,这与 Wang 等[13]的研究结果一致. 一般来说,金属氯化物在较低的温度就易于挥发,所以当加入氯化物时,Cd 在气固相中的迁移转化温度就会降低[25]. 污泥在炉膛中焚烧以及烟气离开燃烧室后的换热和净化过程中,Cl 容易转化为 HCl, 生成 HCl 的反应如下所示[26]: $2NaCl + H_2O \longrightarrow 2NaOH + 2HCl$; $2NaCl + H_2O + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + 2HCl$; $2NaCl + H_2O + SO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$; $2NaCl + H_2O + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2HCl$; PVC $\longrightarrow$ L + HCl + R + HC. 式中,L 代表分解后的残留有机物,R 为固体碳焦,HC 为有机物挥发分. 生成的 HCl 及 Cl_2 与 Cd 可能发生以下反应,从而导致 Cd 以 $CdCl_2$ 形式挥发及迁移. $Cd + 2HCl \longrightarrow CdCl_2 + H_2$; $Cd + Cl_2 \longrightarrow CdCl_2$; $CdO + 2HCl \longrightarrow CdCl_2 + H_2O$. 另外,Cd 在焚烧过程中还有可能受到以下氯化过程的影响而导致其易于迁移[27]: $Cl + H_2O \rightleftharpoons HCl + OH$; $Cd + Cl \rightleftharpoons CdCl$; $CdCl + Cl \rightleftharpoons CdCl_2$; $CdCl + OH \rightleftharpoons CdO + HCl$.

2.3　不同焚烧温度对 Cd 分布的影响

图 4 表示在停留时间为 15 min,污泥外加 Cd 含量为 100 $mg \cdot kg^{-1}$,焚烧温度分别为 550、700、850 和1 000℃,重金属 Cd 在固相(底渣)和气相(飞灰和烟气)中的分布特征. 由图 4 可以看出,Cd 在 550℃时的挥发率为 6.79%,当温度分别增加到 700、850 和1 000℃,此时 Cd 的挥发率分别增加到 40.33%、56.17% 和 85.73%,特别是温度从 550℃增加到 700℃,Cd 的挥发率增加了近 6 倍. 不同焚烧温度条件下 Cd 挥发率不同,这同 Cd 自身及其化合物性质有关,其中温度对污泥焚烧中氯的转化有重要影响[28],这是因为污泥中氯化物在高温下能挥发生成气态氯或者 HCl: $4MCl(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2M_2O_3(s) + 2Cl_2(g)$; $2MCl(g) + O_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow M_2O_3(s) + 2HCl(g)$,这里的 M 可表示 Fe、Cr、Ni 等金属,同时不同 Cd 化合物本身受温度影响也较大.

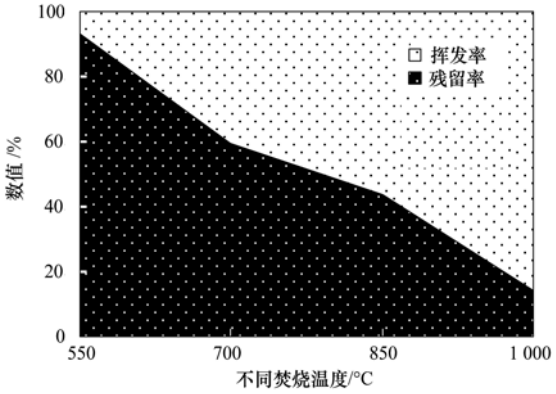


图 4　不同焚烧温度对 Cd 迁移分布的影响

Fig. 4　Effects of incineration temperature on Cd partitioning

2.4　不同焚烧时间对 Cd 分布的影响

图 5 表示在焚烧温度为 850℃,污泥添加 Cd 含量为 100 $mg \cdot kg^{-1}$,停留时间分别是 4、8、12 和 15 min,Cd 在固相(底渣)和气相(飞灰和烟气)中的分布特征. 外加 Cd 条件下,焚烧时间 4 min 时 Cd 挥

发率达到 48.94%,当随焚烧时间的延长,Cd 的挥发率变化不大,可见焚烧时间对 Cd 挥发率影响不大.

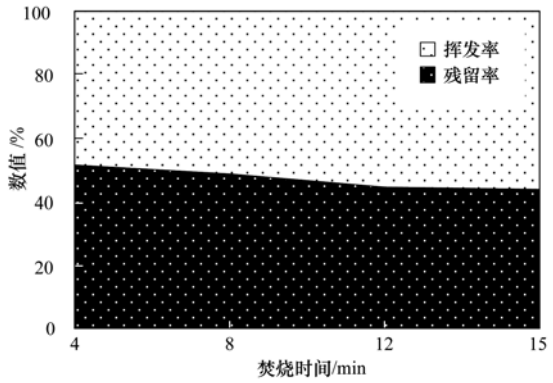


图 5 不同焚烧时间对 Cd 迁移分布的影响

Fig. 5 Effects of incineration time on Cd partitioning

污泥在炉膛中焚烧过程中,NaCl 及 PVC 受热过程中,容易转化为 HCl 及其他多种 Cl 微量物质(Cl、Cl_2、ClO 和 HOCl)[26]. 图 6 是 PVC 在受热条件下 Cl 的产生及形态分布. 焚烧过程中氯化物的加入生成的自由 Cl 和 HCl 易与 Cd 反应生成高挥发性重金属氯化物,从而使 Cd 向飞灰或者烟气中迁移分布. 加入氯化物的量越多,生成的自由氯和 HCl 也就越多,从而使得 Cd 向飞灰中迁移的量也就越多.

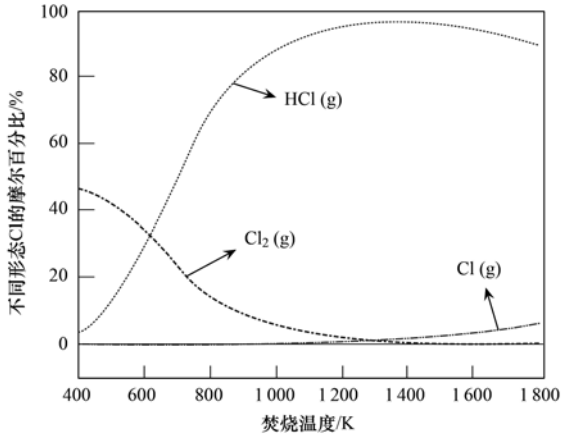


图 6 PVC 焚烧过程中 Cl 转化特征

Fig. 6 Transformation characteristics of chloride during PVC incineration process

2.5 不同 Cd 初始浓度对 Cd 分布的影响

图 7 表示在焚烧温度为 850℃,停留时间为 15 min,污泥中添加 Cd 的含量分别是 0、50、100 和 200 $mg\cdot kg^{-1}$条件下,重金属 Cd 在固相(底渣)和气相(飞灰和烟气)中的分布特征. 随着污泥中 Cd 含量的增加,Cd 的挥发量也一直在增加:未添加 Cd(添加浓度为 0)情况下,Cd 的挥发率为 36.87%,当添加 Cd 浓度为 50 $mg\cdot kg^{-1}$情况下,Cd 的挥发率为 46.18%,随后随着添加 Cd 浓度的增高,但 Cd 的挥发率变化不显著. 在污泥焚烧的过程中,Cd 在底灰、飞灰和烟气中的分布不仅取决于燃烧的工艺条件,还取决于 Cd 本身的特性和在污泥焚烧以及尾气处理的过程中所发生的化学反应. 污泥燃烧过程中不可避免地会产生一定量的 HCl,该气体与 Cd 之间发生氯化反应,生成金属氯化物. 而一般重金属氯化物的熔点普遍低于金属单质或金属氧化物的熔点,重金属发生氯化转化后,其挥发量将会增加. 以 Cd 为例,可能发生以下反应:$Cd(g) + Cl_2(g) = CdCl_2(s,g)$; $Cd(g) + 2HCl(g) = CdCl_2(s,g) + H_2(g)$; $CdO(s,g) + 2HCl(g) = CdCl_2(s,g) + H_2O(g)$; $Cd(NO_3)_2(s) + 2HCl(g) = CdCl_2(s,g) + 2HNO_3(g)$,以上可见,不同形态的 Cd 在污泥焚烧过程中氯转化特征差别较大,导致其挥发行为的不同[9].

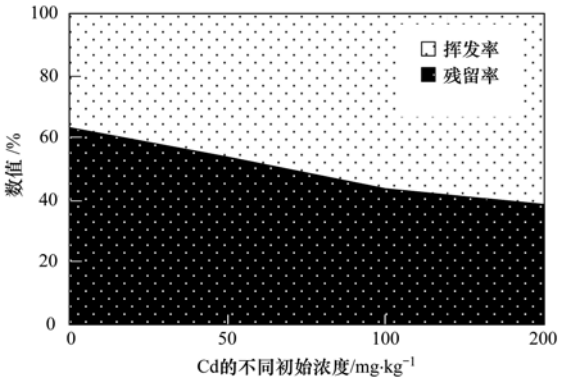


图 7 不同初始浓度对 Cd 迁移分布的影响

Fig. 7 Effects of initial concentration on Cd partitioning

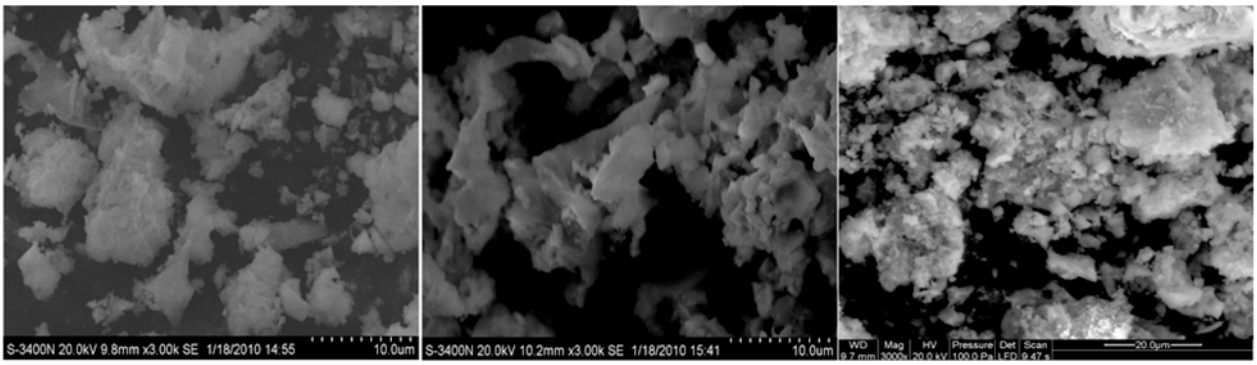
2.6 SEM-EDS/XRD 分析

从图 8(a)可以看出,污泥外加 Cd 焚烧后底渣颗粒分布不均,含有大量不规则颗粒和一些结晶态,外观上较为疏散,少部分呈球状、条状、棒状,还有很多小的絮状体;颗粒呈现较亮的光泽,表面比较光滑. 经能谱分析(EDS)分析表明,底渣中主要成分是 O、Si、Al、Fe 等,未检测到 Cd,可能与底渣中 Cd 含量较低及能谱选择区域有关.

污泥中外加 NaCl 后,焚烧底渣絮状体增多,见图 8(b),堆积较为松散,可能在焚烧过程中发生了熔融和退气过程[29]. 同时对絮状颗粒和块状颗粒进行了 EDS 分析,结果表明氯化物易于在絮状体中存在并且易于受温度的影响而挥发,块状颗粒中 O 含量高于絮状颗粒,当含有较多 Ca、Si、Al 的情况下,Cd 可以形成一些铝硅钙的复杂氧化物结合体,

进而抑制这些 Cd 的挥发.

污泥中外加 PVC 后,焚烧底渣颗粒表面形状很不规则,见图 8(c). 经过 EDS 分析,结果表明球状颗粒中主要以 O、Fe、S、Al、Si、Ca、Cu 存在,块状颗粒中主要以 C、O、Ca、Fe、Al、P、Si、S、Pb、Cu 存在,可以看出块状物质组成复杂,重金属含量较高,可能是焚烧过程中熔融结块固化了部分重金属,导致此部分金属难以挥发.



(a) 未加氯化物　　(b) 添加5%NaCl　　(c) 添加5%PVC

图 8　焚烧底渣的 SEM 图

Fig. 8　Typical SEM image of bottom ash

对分别加入 NaCl 和 PVC 的污泥焚烧底渣和飞灰进行 XRD 物相分析,分析结果见表 3. XRD 分析结果表明,污泥中无论加入 NaCl 还是 PVC,焚烧后底渣中物相主要是难挥发的硅铝酸盐氧化物,未检测到 Cd 的氯化物. 焚烧中 NaCl 的加入除提供一部分 Cl 与 H 生成 HCl 外,随后与 Cd 生成 $CdCl_2$,还提供了一部分 Cl 与 K、Cd 反应生成 K_2CdCl_6,同时 NaCl 还直接与 Cd 反应生成 Na_2CdCl_4. 另外飞灰中还发现了 2 种 Cd 的化合物,分别是 K_2CdSiO_4、$NaCdO_2$, 这是 Cd 与 Si、Na 相应的化合物反应生成的,主要是通过气流中的颗粒夹带作用迁移到飞灰的. PVC 的加入能提供大量的 Cl,其与重金属 Cd 及 Na、K 等有很好的亲和性,从飞灰的 XRD 分析结果来看,加入 PVC 飞灰中形成了 Na_2CdCl_4、K_4CdCl_6、$CdCl_2$等 Cd 的氯化物. 能谱分析表明两种飞灰中 Cd 的化合物元素大致相同,通过 XRD 分析表明,其形成的化合物不完全一致,说明了有机氯 PVC 和无机氯 NaCl 对 Cd 迁移转化影响规律不同[30],这主要与 Cd 生成物的种类和形态有关.

表 3　外加氯化物对底渣和飞灰中 Cd 的主要物相影响的 XRD 分析

Table 3　Effects of chlorides on Cd speciation in bottom ash and fly ash identified by XRD technique

外加氯化物	底渣中 Cd 的主要物相	飞灰中 Cd 的主要物相
NaCl	Cd_2SiO_4, $Cd_3Al_2Si_3O_{12}$	$CdCl_2$, Na_2CdCl_4, K_2CdCl_6, K_2CdSiO_4, $NaCdO_2$
PVC	$Cd_2Mn_3O_8$, $CdTiO_3$	CdO, $CdCl_2$, Na_2CdCl_4, K_4CdCl_6, K_6CdO_4

3　结论

(1)污泥焚烧过程中不同氯化物的加入增加了 Cd 向飞灰或者烟气中迁移分布,但随着氯化物加入量的增加,Cd 的迁移转化受不同氯化物影响不明显.

(2)随温度的升高,有机氯(PVC) 与无机氯(NaCl)均使得 Cd 在底渣中的分布减少,并且 Cd 的分布受到焚烧温度的影响较大,而焚烧时间及污泥中 Cd 的初始浓度对 Cd 迁移分布没有显著影响.

(3)有机氯(PVC) 与无机氯(NaCl) 对 Cd 迁移转化影响机制不同,其中加入的 NaCl 易与 Cd 形成 $CdCl_2$、Na_2CdCl_4、K_2CdCl_6、K_2CdSiO_4、$NaCdO_2$,加入的 PVC 除了与 Cd 形成 Na_2CdCl_4、$CdCl_2$ 外,还生成 K_4CdCl_6、K_6CdO_4等物质,表明有机氯(PVC)与无机氯(NaCl)对 Cd 迁移和转化影响主要与焚烧过程中 Cd 的生成物种类及形态有关.

参考文献:

[1] Venkatesan A K, Halden R U. National inventory of alkylphenol ethoxylate compounds in U. S. sewage sludges and chemical fate in outdoor soil mesocosms[J]. Environment Pollution, 2013, **174**: 189-193.

[2] 刘敬勇, 孙水裕, 陈涛. 污泥焚烧过程中 Cd 的迁移与转化特征[J]. 中国科学: 化学, 2013, **43**(1): 94-103.

[3] 刘敬勇, 孙水裕, 陈涛. 固体吸附剂对污泥焚烧过程中重金

属迁移行为的影响[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 1166-1173.

[4] Chen T, Yan B. Fixation and partitioning of heavy metals in slag after incineration of sewage sludge[J]. Waste Management, 2012, **32**(5): 957-964.

[5] Kuo J H, Lin C L, Wey M Y. Mechanisms of particle agglomeration and inhibition approach in the existence of heavy metals during fluidized bed incineration[J]. Chemical Engineering Science, 2010, **65**(17): 4955-4966.

[6] Vainio E, Yrjas P, Zevenhoven M, *et al*. The fate of chlorine, sulfur, and potassium during co-combustion of bark, sludge, and solid recovered fuel in an industrial scale BFB boiler[J]. Fuel Process Technology, 2013, **105**: 59-68.

[7] Caneghem J V, Vermeulen I, Block C, *et al*. Destruction and formation of PCDD/Fs in a fluidised bed combustor co-incinerating automotive shredder residue with refuse derived fuel and wastewater treatment sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **207-208**: 152-158.

[8] 刘敬勇, 孙水裕. 不同氧燃烧方式下污泥中重金属的形态转化特征[J]. 中南大学学报, 2013, **44**(1): 440-448.

[9] Chiang K Y, Wang K S, Lin F L, *et al*. Chloride effects on the speciation and partitioning of heavy metal during the municipal solid waste incineration process[J]. Science of the Total Environment, 1997, **203**(2): 129-140.

[10] Marani D, Braguglia C M, Mininni G, *et al*. Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace[J]. Waste Management, 2003, **23**(2): 117-124.

[11] Bøjera M, Jensena P A, Frandsena F, *et al*. Alkali/Chloride release during refuse incineration on a grate: Full-scale experimental findings[J]. Fuel Process Technology, 2008, **89**(5): 528-539.

[12] Li Q H, Meng A H, Jia J Y, *et al*. Investigation of heavy metal partitioning influenced by flue gas moisture and chlorine content during waste incineration[J]. Journal of Environment Science, 2010, **22**(5): 760-768.

[13] Wang K S, Chiang K Y, Lin S M, *et al*. Effect of chlorides on emissions of toxic compounds in waste incineration: study on partitioning characteristics of heavy metal[J]. Chemosphere, 1999, **38**(8): 1833-1849.

[14] 李建新, 严建华, 池涌, 等. 垃圾焚烧氯对重金属迁移特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(6): 579-583.

[15] Wey M Y, Hwang J H, Chen J C. The behavior of heavy metal Cr, Pb and Cd during waste incineration in fluidized bed under various chlorine additives[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, **29**(3): 494-500.

[16] 陈勇, 张衍国, 李清海, 等. 垃圾焚烧中氯化物对重金属 Cd 迁移转化特性的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(5): 1446-1451.

[17] 何品晶, 庞蕾, 余光辉, 等. 污水厂污泥卤素含量及水解酸化对总溴的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2010, **38**(11): 1615-1619.

[18] Tang P, Zhao Y C, Chen D Z, *et al*. Volatility of heavy metals during incineration of tannery sludge in the presence of chlorides and phosphoric acid[J]. Waste Management & Research, 2008, **26**(4): 369-376.

[19] Han J, Xu M H, Yao H, *et al*. Influence of calcium chloride on the thermal behavior of heavy and alkali metals in sewage sludge incineration[J]. Waste Management, 2008, **28**(5): 833-839.

[20] 李润东, 刘连芳, 李爱民. 添加剂对污泥流化床焚烧过程重金属迁移特性影响[J]. 热力发电, 2004, (10): 11-15.

[21] 张岩, 池涌, 李建新, 等. 污泥焚烧过程中重金属排放特性试验研究[J]. 电站系统工程, 2005, **21**(3): 27-29.

[22] Wey M Y, Yu L J, Jou S I. The influence of heavy metals on the formation of organics and HCl during incinerating of PVC-containing waste[J]. Journal of hazardous Material, 1998, **60**(3): 259-270.

[23] Meng A H, Li Q H, Jia J Y, *et al*. Effect of moisture on partitioning of heavy metals in incineration of municipal solid waste[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, **20**(5): 1008-1015.

[24] Wang K S, Chiang K Y, Chu W T. Fate and partitioning of heavy metals affected by organic chloride content during a simulated municipal solid waste incineration process[J]. Journal of Environment Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 1997, **32**(7): 1877-1893.

[25] 刘敬勇,孙水裕. 焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯转化特征[J]. 环境科学,2012,**33**(9):3279-3288.

[26] Dong C Q, Jin B S, Zhong Z P, *et al*. Tests on co-firing of municipal solid waste and coal in a circulating fluidized bed[J]. Energy Conversion and Management, 2002, **43**(16): 2189-2199.

[27] Susan K, Durlak M, Pratim B. Equilibrium analysis of the affect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, **56**(1-2): 1-20.

[28] 祝建中, 祝建国, 刘德启. 影响垃圾焚烧灰渣中固相氯向气态氯转化因素的研究[J]. 环境卫生工程, 2005, **13**(2): 22-24.

[29] Semior C L, Helble J J, Sarofim A F. Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources[J]. Fuel Processing Technology, 2000, **65-66**: 263-288.

[30] Zhang Y G, Chen Y, Meng A H, *et al*. Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(1-2): 309-319.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 35 No. 9

Sep. 15, 2014

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region ····· LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, *et al.* (3239)

Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years ····· LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, *et al.* (3247)

Temporal Variation of Background Atmospheric CO_2 and CH_4 at Mount Waliguan, China ····· LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, *et al.* (3256)

Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in $PM_{2.5}$ in Shanghai Urban Area ····· ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, *et al.* (3263)

Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China ····· WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, *et al.* (3271)

Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in $PM_{2.5}$ During Typical Winter Days in Wuxi City ····· YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, *et al.* (3280)

Emission Characteristics of $PM_{2.5}$ from Blast Furnace Iron Making ····· FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, *et al.* (3287)

Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing ····· QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, *et al.* (3293)

Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis ····· BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, *et al.* (3302)

Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles ····· LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, *et al.* (3309)

Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls ····· ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, *et al.* (3315)

Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir ····· CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, *et al.* (3325)

Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China ··· ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, *et al.* (3336)

Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments ····· BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, *et al.* (3346)

Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park ····· LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, *et al.* (3352)

Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River ····· LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, *et al.* (3358)

Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China ····· LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, *et al.* (3365)

Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation ····· LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, *et al.* (3373)

Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland ····· SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, *et al.* (3381)

Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation ····· LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, *et al.* (3389)

Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation: A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River ····· GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, *et al.* (3397)

Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas ····· LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, *et al.* (3408)

Synthesis of Cu_2O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol ····· WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, *et al.* (3417)

Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7 ····· LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, *et al.* (3422)

Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation ····· ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, *et al.* (3430)

Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland ····· SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, *et al.* (3436)

Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process ····· JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, *et al.* (3443)

Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor ····· LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, *et al.* (3449)

Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes ····· LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, *et al.* (3455)

Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content ····· WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, *et al.* (3461)

Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community ····· WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, *et al.* (3466)

Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant ····· XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, *et al.* (3473)

Pilot-Scale Cultivation of *Spirulina plantensis* with Digested Piggery Wastewater ····· GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, *et al.* (3480)

Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration ····· LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, *et al.* (3487)

Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map ····· LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, *et al.* (3492)

Influence of *S*-Metolachlor and Cd^{2+} on Photosynthesis of *Scenedesmus obliquus* ····· CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, *et al.* (3498)

Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales ····· LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (3504)

Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai ····· MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, *et al.* (3513)

Anaerobic Reduction of Humus/Fe(Ⅲ) and Electron Transport Mechanism of *Fontibacter* sp. SgZ-2 ····· MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, *et al.* (3522)

Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model ····· AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing (3530)

Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City ····· YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang (3537)

Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH_2PO_4 ····· GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, *et al.* (3546)

Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (*Oryza. sativa* L.) and Its Speciation in Soil ····· YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, *et al.* (3553)

Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape ····· LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, *et al.* (3564)

Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms ····· GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, *et al.* (3572)

Influence of Different Slope Position and Profile in *Disporopsis pernyi* Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China ····· QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, *et al.* (3580)

Effects of Different Soil Types on the Foliar $\delta^{13}C$ Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province ····· DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang (3587)

Effect of Carbon Substrate Concentration on N_2, N_2O, NO, CO_2 and CH_4 Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition ····· CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, *et al.* (3595)

Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest $PM_{2.5}$ ····· LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, *et al.* (3605)

Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process ····· LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, *et al.* (3612)

Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO_2 Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis ····· WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, *et al.* (3619)

Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry ····· REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, *et al.* (3632)

《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）

2014 年 9 月 15 日　第 35 卷　第 9 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 35　No. 9　Sep. 15, 2014

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

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国 内 定 价：90.00 元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行