

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O ₃ 浓度变化	王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析	肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM ₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价	赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析	黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征	张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例	杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例	温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ ¹⁵ N 和 δ ¹⁸ O 模拟	王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策	陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价	张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响	王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险	姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征	周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响	卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K ₂ S ₂ O ₈ 强化 g-C ₃ N ₄ 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) ₂ ⁻ 并同步回收 Cu	党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B	蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能	马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除	曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态	马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响	任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征	赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响	许雯佳, 成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性	戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟	曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响	吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O ₃ -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物	钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响	周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用	韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析	刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气	卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价	王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH ₄ 和 N ₂ O 通量日变化特征	杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响	武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N ₂ O 排放的影响	侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³ C-CO ₂ 脉冲标记	陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征	兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响	徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估	李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测	曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析	李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤	赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响	封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异	李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征	张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响	代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响	王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较	张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系	袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征	张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰灰性质的影响	章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)

污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价

王丰, 李润东*, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华

(沈阳航空航天大学能源与环境学院, 辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110136)

摘要: 通过高精度气流分级机对污泥飞灰进行粒径分级: $< 1 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $> 50 \mu\text{m}$ 。采用 HJT299-2007-硫酸硝酸法, HJ557-2009-水平振荡法, 美国 EPA 的毒性浸出方法 TCLP, 欧盟危险废物鉴别浸出标准 (EN12457-3) 对不同粒径飞灰中重金属浸出毒性进行对比研究, 根据浸出结果建立了一种重金属浸出综合毒性的评价方法。结果表明, 飞灰中的重金属含量及浸出量随飞灰粒径的增加而降低, 其中重金属 Zn 和 Cu 在 TCLP 浸出方法中的 $< 1 \mu\text{m}$ 粒径段的浸出含量最高, 分别为 $107.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $318 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。TCLP 法和硫酸硝酸法的重金属浸出量远高于欧盟 (EN12457-3) 和水平振荡法。根据比较重金属总体污染毒性指数 OPTI 值的大小, 发现 $< 10 \mu\text{m}$ 的飞灰的 OPTI 值远大于 $> 10 \mu\text{m}$ 的飞灰的 OPTI 值, 说明粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的飞灰更具有毒性, 危害性更大。

关键词: 污泥飞灰; 粒径分级; 重金属浸出方法; 总体污染毒性指数

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0292-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705234

Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation

WANG Feng, LI Run-dong*, LI Yan-long, ZHAO Yun-bin, YANG Tian-hua

(Key Laboratory of Clean Energy, College of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Fly ash from sludge incineration was separated into five different sizes ($< 1 \mu\text{m}$, $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$, $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$, $10 \sim 50 \mu\text{m}$, and $> 50 \mu\text{m}$) by high-precision air classification equipment. The leaching of heavy metals was contrastively studied using the HJT 299-2007-sulfuric acid/nitric acid method, HJ 557-2009-Horizontal Oscillation Method, toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), and European standard protocol (EN 12457-3) for the different size fractions of the fly ash. Based on the leaching results, an evaluation method for the comprehensive toxicity of heavy metal leaching was established. The results show that the content of heavy metals and the amount of leaching from the fly ash decrease with the increase in fly ash particle size. The leaching of the heavy metals Zn and Cu in the $< 1 \mu\text{m}$ particle size range of TCLP leaching method was the highest, at $107.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $318 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The TCLP and sulfuric acid/nitric acid methods of heavy metal leaching were more effective than the EU (EN 12457-3) and horizontal oscillation methods. According to the value of OPTI, the OPTI value of $< 10 \mu\text{m}$ fly ash was much larger than that of fly ash that was $> 10 \mu\text{m}$. This indicated that the fly ash of particle size $< 10 \mu\text{m}$ was more toxic and more harmful.

Key words: sludge fly ash; size distribution; heavy metal leaching method; heavy metal overall pollution toxicity index

随着经济的快速发展以及城镇化进程的加快, 污水污泥的产生数量不断增加。污泥处理与处置的目的以减量化、资源化、无害化为原则。焚烧法作为一种污泥热处理技术, 以处理速度快, 减量化程度高, 能源再利用等突出特点而著称^[1]。虽然焚烧法具有污泥体积减少和处理成本降低等优点, 但是该方法有近 30% 的固体残留在焚烧残渣中, 包括污泥灰渣和飞灰^[2]。飞灰是焚烧过程中产生的污染物, 产量大约为焚烧量的 0.5% ~ 3%^[3]。焚烧飞灰中含有高浓度且高浸出浓度的重金属以及高毒性的二噁英等有害物质, 如果没有妥善地处理或处置方法, 重金属等有害物质将在生态系统中迁移转化, 进而污染地下水、土壤和空气, 最终危害人类健康^[4]。

所以, 对于焚烧飞灰的重金属浸出污染理应得到关注。浸出是飞灰中重金属进入周围环境的重要

途径。浸出毒性试验是针对重金属浸出过程的实验室模拟研究, 目的是评估飞灰在不同的处理环境以及处置方式下的重金属污染。叶嗽旻等^[5]调查分析了我国 12 个垃圾焚烧飞灰样品的性质, 并利用美国 EPA 的毒性浸出程序 (TCLP) 和我国固体废物浸出毒性鉴别程序 (GB 5086.1-1997) 对焚烧飞灰中的重金属浸出毒性进行评估, 认为有必要结合我国飞灰特点和实际处置场景, 建立适用于焚烧飞灰的批次式毒性浸出试验程序。Jiao 等^[6]利用顺序浸出程序, 研究了飞灰中 Cd、Zn、Pb、Cu 和 Cr 的化学性质和浸出行为, 还开发了一种热力学平衡模型, 以

收稿日期: 2017-05-23; 修订日期: 2017-07-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51576134)

作者简介: 王丰 (1991 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理, E-mail: wolfeng228@163.com

* 通信作者, E-mail: rdllee@163.com

评估这些重金属在飞灰中的可能存在的化合物形式。王春峰等^[7]采用美国 EPA 的毒性浸出程序 TCLP、欧盟危险废物鉴别浸出标准(EN12457-2)对不同粒径的焚烧飞灰中重金属浸出效果进行对比研究,发现 As 和 V 的浸出量随飞灰粒径的增大呈逐渐增大的趋势。刘峰等^[8]以电镀污泥为实验样品,对中国、美国和欧盟用于危险废物鉴别的浸出方法进行了对比实验研究发现:我国现有的浸出方法的浸出率相对低,实验方法缺乏方法学依据,对危险废物的控制不利。所以建立一套完整的重金属浸出毒性评估方法是必要的。

本文将污泥焚烧飞灰进行粒径分级,得到 5 个粒径段的飞灰颗粒: <1 μm、1~2.5 μm、2.5~10 μm、10~50 μm、>50 μm。高精度气流分级机可以形成整体流动,避免了局部涡流,所以分离出的飞灰粗颗粒和细颗粒不再混合,而是快速排出。另外由于使用空气分解颗粒,最大限度地减少了对原始飞灰颗粒的损伤,所得的飞灰粒度更加准确。另外,采用不同的重金属浸出方法:HJT299-2007-固体废物-浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法^[9], HJ557-2009-固体废物-浸出毒性浸出方法-水平振荡法^[10](2010 年 5 月 1 日起实施,替代 GB 5086.2-1997),美国 EPA 的毒性浸出方法 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure)^[11], 欧盟危险废物鉴别浸出标准(EN12457-3)^[12]对不同粒径焚烧飞灰中重金属浸出毒性进行对比研究。从而建立一种飞灰中重金属浸出综合毒性评价方法,该方法可用于综合评价飞灰不同处理环境及处置条件下重金属的污染。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 样品飞灰

污泥焚烧飞灰取自浙江省某污泥焚烧发电厂。首先,在污泥焚烧发电厂运行期间,3 d 内随机在布

袋除尘器中采集实验样品后密封避光储存。其次,根据离心原理,使用高精度气流分级机分离出不同尺寸的飞灰颗粒。通过调整引风机的风速,控制进料速度来保证飞灰颗粒分级处理的精度。与使用筛网相比,使用高精度气流分级机的优点在于颗粒分类精度较高,对于飞灰颗粒的破坏性要小。最后,飞灰通过气流分级机可分级为 5 个粒径段的飞灰颗粒 <1 μm、1~2.5 μm、2.5~10 μm、10~50 μm、>50 μm。将样品于 105℃ 下烘干 24 h,取出密封备用。

1.1.2 实验设备

转速(5~30 r·min⁻¹)可调的翻转式振荡机,频率[(110±10)次·min⁻¹]可调的往复式水平振荡机,2 L 具旋塞和内盖的广口瓶,真空过滤器,滤膜(孔径:0.7 μm 玻璃纤维滤膜,0.45 μm 微孔滤膜),pH 计:在 25℃ 下,精度可达到 0.05。实验天平:精度可达到 ±0.000 1 g。

1.2 实验方法

1.2.1 飞灰重金属元素总量

分别称取 0.100 0 g 5 种不同粒径样品于微波消解罐中,分别加入 5 mL HNO₃, 2 mL HF, 5 mL HClO₄,在微波消解仪上 230℃ 加热消解 30 min,待温度降低至 25℃ 后转移至聚四氟乙烯坩埚内,用 2% 稀 HNO₃ 洗涤两次倒入坩埚中。由于消解过程中使用了氢氟酸,所以必须进行赶酸。将坩埚放在电热板上加热至溶液剩余 1~2 mL,再加入 2 mL HClO₄,待溶液再次蒸发至 1~2 mL 时,冷却至室温,使用 0.45 μm 微孔滤膜真空抽滤,用 2% 稀 HNO₃ 定容至 50 mL。将上述样品于 4℃ 冷藏待测。

1.2.2 浸出实验方法

本文采用的 4 种浸出方法分别是 HJ557-2009-固体废物-浸出毒性浸出方法-水平振荡法,HJT299-2007-固体废物-浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法,美国环保署(SUEPA)方法(TCLP)和欧盟的 EN12457-3。4 种浸出方法的具体操作条件见表 1。

表 1 4 种浸出方法的实验参数
Table 1 Key parameters for the four leaching tests

方法	浸取剂	液固比 /L·kg ⁻¹	浸出时间 /h	静置时间 /min	样品质量 /g	振荡 方式	转速 /r·min ⁻¹	滤膜
水平振荡法	去离子水	10	8	960	100	水平	110±10	0.45 μm 微孔滤膜
硫酸硝酸法	pH 为 3.20±0.05 的质量比为 2:1 的浓硫酸和浓硝酸混合液	10	18±2	30	200	翻转	30±2	0.7 μm 玻璃纤维滤膜
TCLP	碱性废物,用 pH 为 2.88 的 0.1 mol·L ⁻¹ 醋酸溶液;非碱性废物,用 pH 为 4.93 的 0.1 mol·L ⁻¹ 醋酸钠溶液	20	18±2	30	100	翻转	30±2	0.7 μm 玻璃纤维滤膜
EN12457-3	去离子水	10	18±0.5	0.25	100	翻转	30±2	0.45 μm 微孔滤膜

水平振荡法适用于评估在受到地表水或地下水浸沥时,固体废物及其他固态物质中无机污染物(氰化物、硫化物等不稳定污染物除外)的浸出风险^[10]. 硫酸硝酸法适用于固体废物及其再利用产物、以及土壤样品中有机物和无机物的浸出毒性鉴别^[9]. 毒性特征浸出程序(TCLP)从保护地下水的角度出发,定量描述了在特定的实验条件下危险组分(重金属、挥发性和半挥发性有机物等)的浸出特性,从原理上模拟了毒性物质向地下水中渗滤迁移的过程^[13]. 相对 TCLP 法,以去离子水作为浸取剂的欧盟标准反应更温和,更能反映实际情况^[7]. 对样品飞灰进行酸碱度测试,pH 显示为 8.3,所以在 TCLP 浸出方法中,选择浸取剂为 pH 为 2.88 的 0.1 mol·L⁻¹醋酸溶液.

2 结果与分析

2.1 飞灰样品的物化特性

2.1.1 飞灰中粒径分布

飞灰的粒径分布采用马尔文 MS2000 激光粒度仪分析,测量范围为:0.02 ~ 2 000 μm,扫面的速度可以达到1 000次·s⁻¹. 由图 1 可知,飞灰的粒度分布广泛,从 0.316 ~ 2 187.76 μm,其中小于 100 μm 的颗粒物占 69.71%,100 ~ 550 μm 占到了 28.46%,大于 550 μm 只占 1.81%. 含量细微的飞灰极易飞散到大气中,造成大气的污染.

2.1.2 不同粒径飞灰的矿物组成

对于不同粒径飞灰颗粒使用 X 射线荧光光谱分析仪(ZSX100e)分析主要成分见表 2. 使用 X 射线衍射(PRO/MPD)分析不同粒径的矿物相,见图 2.

2. 飞灰的主要成分包括 Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、SiO₂、

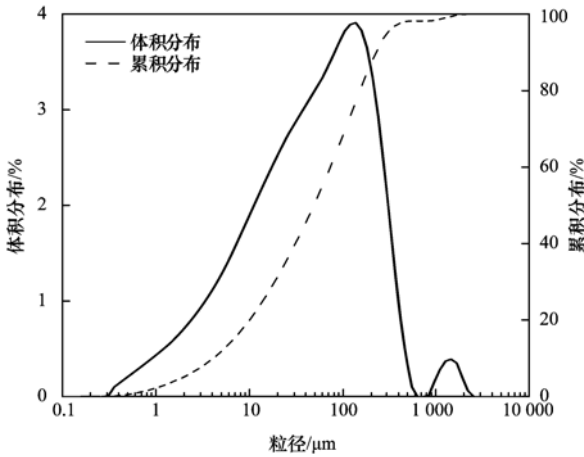


图 1 飞灰粒径分布曲线

Fig. 1 Fly ash particle size distribution curve

SO₃、P₂O₅、MgO 和 K₂O. 其中 SiO₂ 的含量是随着粒径的增大而增大的,而 Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO 的含量则随粒径的增大呈现出减小的趋势.

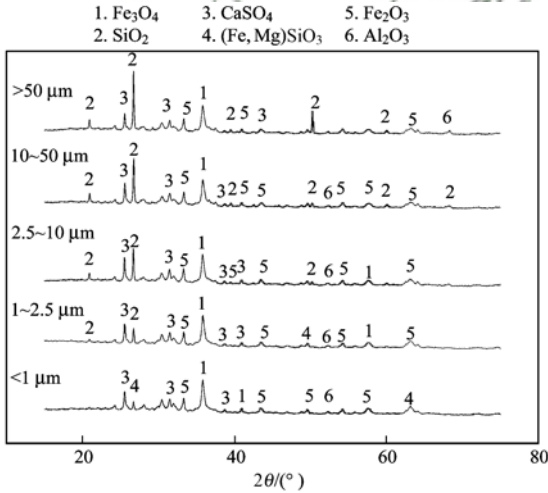


图 2 不同粒径飞灰的 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of different particle sizes of fly ash

表 2 不同粒径飞灰的主要成分/%

Table 2 Main components in the different particle sizes of fly ash/%

粒径	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O
<1 μm	28.70	18.45	18.26	16.98	5.96	5.06	1.69	1.16
1~2.5 μm	28.41	18.30	18.14	17.74	5.97	4.90	1.67	1.19
2.5~10 μm	24.76	23.43	18.13	17.13	6.21	4.11	1.52	1.30
10~50 μm	22.98	15.85	16.10	28.58	5.27	3.8	1.20	1.41
>50 μm	25.82	15.49	16.20	26.54	4.98	3.72	1.17	1.35

2.1.3 不同粒径飞灰的形貌特征

冯军会等^[14]研究了不同粒径飞灰中重金属总量的分布,发现大粒径上重金属的总量分布与飞灰在细小粒径上的分布有高于中等粒径飞灰的相似规律,推测大粒径飞灰是由于细颗粒飞灰聚集或者较大颗粒表面吸附了较小颗粒的飞灰而成. 图 3 为不

同粒径飞灰的电镜形貌,5 个粒度段粒径从小到大依次编号为 1、2、3、4、5,放大倍数为 2 万倍. 6 号图片为放大倍数为 60 万倍的粒径 <1 μm 的电镜形貌. 从中可以看出小粒度段中的颗粒物是由更小的颗粒物团聚而成,而大粒度段颗粒具有粗糙的表面,容易吸附较小的飞灰颗粒.

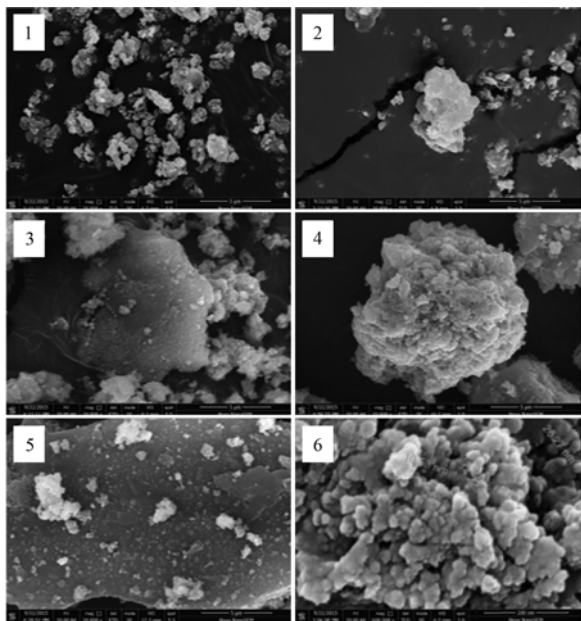


图3 不同粒径飞灰的 SEM 形貌图

Fig. 3 SEM micrograph of fly ash of different particle sizes

2.2 飞灰重金属总量分析

由图4可以看出,飞灰中重金属 Zn 和 Pb 的含量随着粒径的增加而降低,而 Cu、Cr、Ni 和 As 的含量则表现为随粒径的增加先下降后上升的趋势。这是因为粒径小的飞灰比表面积大,更容易富集高浓度的重金属。结合颗粒物形成机理分析:大粒径飞灰主要是由于污泥焚烧过程中矿物质破碎、熔融形成;小粒径的颗粒物主要是由重金属元素均相成核以及异相凝结形成,在这个冷凝过程中,重金属附着在大颗粒的飞灰上。如图3中飞灰形貌,大粒径的飞灰容易吸附小粒径的飞灰颗粒,所以在 $>50\ \mu\text{m}$ 粒径段出现重金属含量升高的现象。

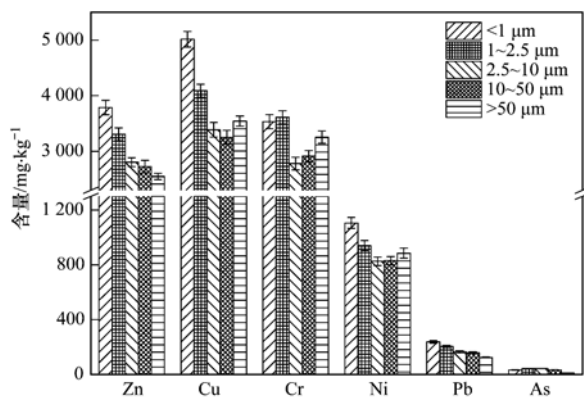


图4 不同粒径飞灰重金属含量

Fig. 4 Heavy metal content of different particle sizes of fly ash

2.3 不同粒径飞灰重金属浸出量分析

图5~7为不同粒径飞灰在不同浸出方法中的重金属浸出量。其中 Pb 的浸出量低于 ICP-OES 的

最低检测限,As 的浸出量在 TCLP 法中的浸出量也低于最低检测限,所以在图中未画出。在不同的浸出方法中,重金属 Zn 和 Cu 的浸出含量都较高,明显高于其他重金属,其中,在 TCLP 法浸出毒性中 $<1\ \mu\text{m}$ 粒径段的浸出含量最高,分别为 $107.34\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $318\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在不同的浸出方法中,随着粒径的增加,重金属的浸出量逐渐减少,这与飞灰中重金属总量随粒径的变化趋势一致。

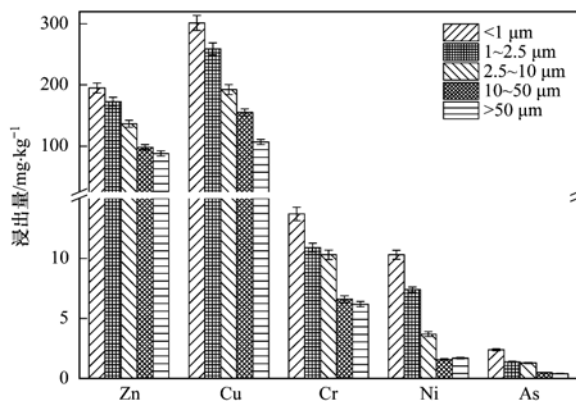


图5 不同粒径飞灰在硫酸硝酸法中重金属的浸出量

Fig. 5 Leaching of heavy metals from different particle sizes of fly ash in the sulfuric acid/nitric acid method

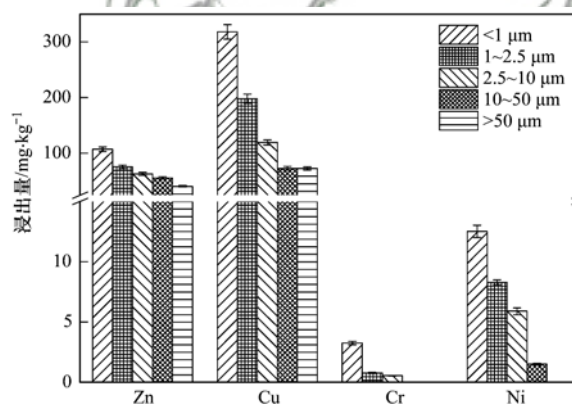


图6 不同粒径飞灰在 TCLP 法中重金属的浸出量

Fig. 6 Leaching of heavy metals in TCLP from different particle sizes of fly ash

2.4 不同浸出方法重金属浸出量分析

水平振荡法以去离子水作为浸取剂,采用相对温和的水平振荡的方式,并且浸出时间短,静置时间长,浸出的重金属量都低于 ICP-OES 的最低检出限,说明飞灰在受到地下水或地表水浸沥时,重金属的浸出量在安全范围以内,不会造成有重金属的浸出对地表水污染。

图8~11分别为重金属 Cu、Zn、Cr 和 Ni 在不同浸出方法中的浸出量。可以看出重金属 Cu、Zn 和 Ni 在硫酸硝酸法中的浸出量要明显高于在 TCLP

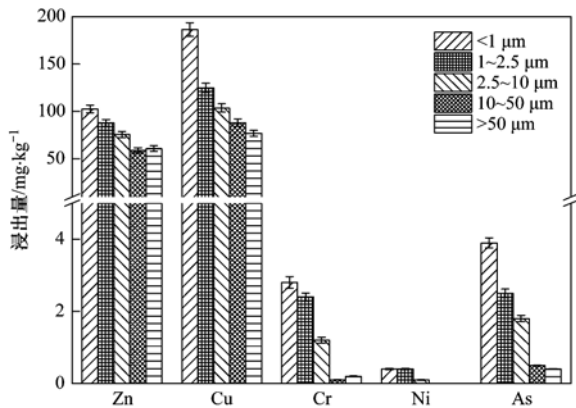


图7 不同粒径飞灰在欧盟 EN12457-3 法中重金属的浸出量

Fig. 7 Leaching of heavy metals from different particle sizes of fly ash in the EN 12457-3 method

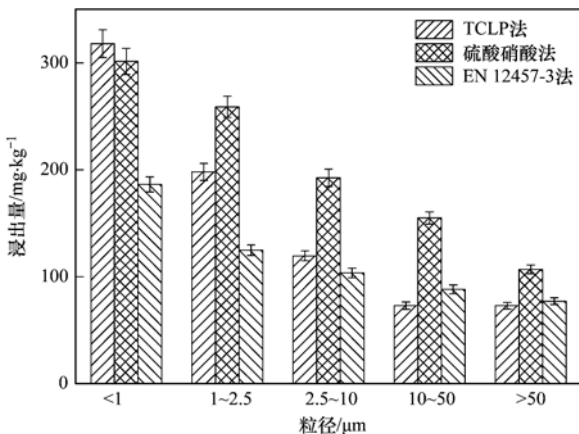


图8 重金属 Cu 的浸出量

Fig. 8 Leachate content of heavy metal Cu

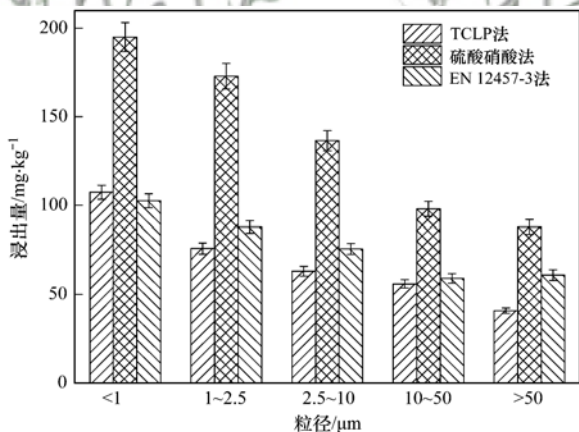


图9 重金属 Zn 的浸出量

Fig. 9 Leachate content of heavy metal Zn

法中的浸出量并且远高于欧盟 EN12457-3 中的浸出量. 因为所用浸取剂的不同影响了浸出过程中的化学反应: 如氧化还原反应、络合等. 以硫酸硝酸为浸取剂, pH 值较小, 强酸性有利于重金属的浸出; 以醋酸/醋酸钠缓冲液为浸取剂, 络合作用对金属浸出的影响明显, 且浸出后体系的酸度变化幅度较小

重金属的浸出量较高. 重金属在酸性条件下有更强的溶解性, 因为在酸性环境中, 重金属有形成可溶性氧化物的趋势^[15]; 重金属 Zn 和 Pb 容易形成可溶性羟基金属化合物, Cd、Cr 易形成含氧酸阴离子. 欧盟 EN12457-3 法以相对温和的去离子水作为浸取剂, 浸出的重金属量较少.

而重金属 Cr 则表现为在翻转振荡法中的浸出量明显高于其他两种方法. 分析原因为跟重金属 Cr 的赋存形态有关. 对不同粒径飞灰采用欧共体提出的连续四步提取法 (BCR) 分析如图 12. 可以看出, Cr 的残渣态含量达到了 99% 以上, 所以在酸溶态下的冰醋酸溶液中的含量为 0. 又因 TCLP 法的浸取液为醋酸溶液, 所以重金属 Cr 在 TCLP 方法中的浸出含量比较低.

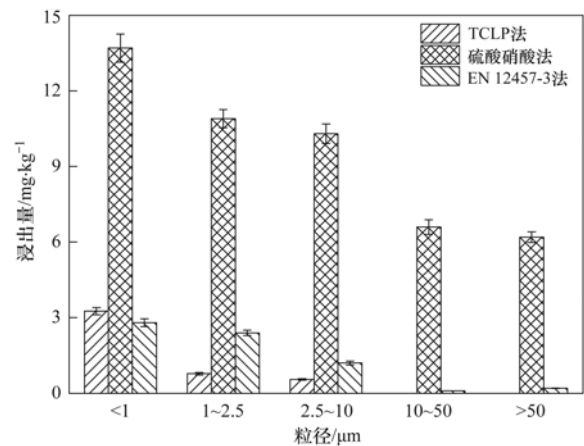


图10 重金属 Cr 的浸出量

Fig. 10 Leachate content of heavy metal Cr

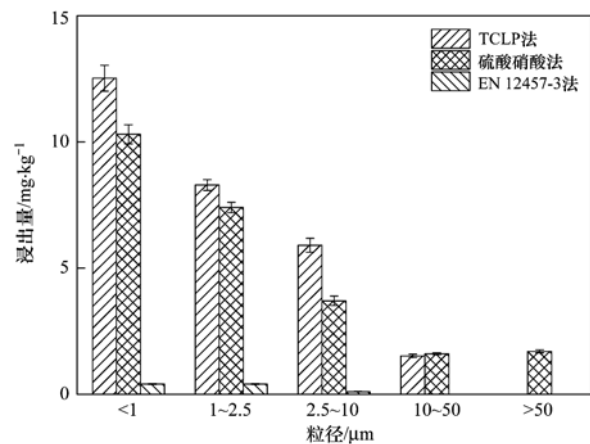


图11 重金属 Ni 的浸出量

Fig. 11 Leachate content of heavy metal Ni

3 重金属浸出毒性的综合评价方法

近年来, 国内外学者对于固体废弃物中重金属的浸出毒性及不同浸出方法做了大量研究. 刘峰

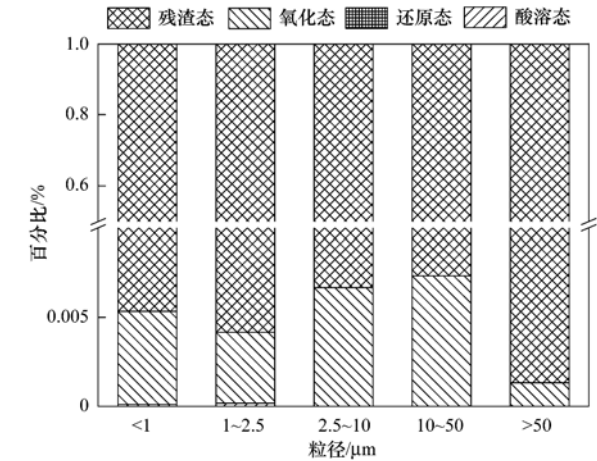


图 12 不同粒径中重金属 Cr 的赋存形态
Fig. 12 Chemical speciation of the heavy metal Cr
in different particle sizes of fly ash

等^[16]对国内外浸出方法的标准体系、研究方向、应用目标、方法特点和缺陷进行了系统的总结,对于浸出标准的客观性、全面性需要一个长期的验证过程,并且对固体废物重金属浸出毒性的研究远未结束. 赵国华等^[17]对比了 3 种固体废物浸出毒性评价方法[批处理实验、柱淋滤实验和恒 pH 滴定 (pH-stat) 实验],但得出不同的实验结果,且每一种方法都存在一定的缺陷,并不能全面地评价固体废物中重金属的浸出毒性. Pöykiö 等^[18]为了评估在不断变化的环境条件下浸出的重金属量,通过 BCR 方法依次提取酸溶态,可还原和可氧化相. 将重金属酸溶态含量与总重金属含量结合使用,计算从飞灰基质中重金属浸出的风险评估值. 郭鹏然等^[19]利用风险评价指数^[20~22] (RAC) 评价了广州市 4 种污泥中重金属的浸出毒性,但仅利用重金属赋存形态中酸溶态与重金属总量的比值进行风险评估,不能全面反映重金属的毒性. 所以建立一种重金属毒性的综合评价方法是很有必要的. 这种评价方法必

须要考虑重金属种类、数量、毒性及重金属稳定性. 所以本研究将 Hakanson 潜在的生态风险指数^[23]法中重金属在危险废弃物中使用残渣率和重金属毒性系数作为参考,建立了一种污泥飞灰中重金属浸出的综合毒性评价方法;重金属总体污染毒性指数 OPTI (overall pollution toxicity index),主要考虑以下 4 个参数.

数量:反映多种重金属对环境的综合影响. 这里假设多种重金属的污染性比单一种类重金属的污染性大.

强度:重金属的浓度越高,污染强度越大. 重金属污染强度 C_k^I 按式(1)计算:

$$C_k^I = C_k - C_k^O \tag{1}$$

式中, k 是重金属的种类, C_k 是重金属的含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_k^O 是重金属浓度的背景值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), O 是重金属的数量,评估参考值采用工业化之前的表层土中重金属最高的背景值. 具体数值见表 3^[24,25].

毒性:毒性指标由有毒性反馈因子 T_k^{*} ^[26],用 Hakanson 的潜在生态风险指数作为参考值,各种重金属的 T_k^{*} 见表 3^[27,28].

稳定性:反映重金属在不同环境下的释放. 重金属只有释放到环境中才能引起生态风险,所以稳定性由浸出特性决定. 浸出率 L_k 可以定义重金属的稳定性,由式(2)计算:

$$L_k = \frac{m_k^I}{m_k^O} \times 100\% \tag{2}$$

式中, k 是重金属的种类, m_k^I 是重金属浸出的质量 (mg), m_k^O 是浸出样品的重金属质量 (mg).

根据数量、强度、毒性和稳定性这 4 个参数,重金属总体污染毒性指数由式(3)计算:

$$\text{OPTI} = \sum_{k=1}^O T_k^{*} C_k^I L_k \tag{3}$$

表 3 在中国表层土的重金属的背景值和重金属的毒性反馈因子¹⁾

Table 3 Background values of heavy metals in the topsoil in China and the toxic response factor of heavy metals							
参数	Ni	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn	As
$C_k^O/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	27	0.1	61	26	23	74	11
T_k^{*}	5	30	2	5	5	1	5

1) C_k^O 是重金属含量的参考值单位 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), T_k^{*} 是重金属的毒性反馈因子

根据原样飞灰和不同粒径分级飞灰的重金属含量以及重金属在不同浸出方法中的浸出量,图 13 ~ 15 是对不同粒径的飞灰在不同浸出方法中的重金属综合污染毒性指标.

从图 13 ~ 15 中可以看出,随着粒径的减小,飞灰的毒性增强,并且在 TCLP 法和硫酸硝酸法中的

毒性远大于欧盟 EN12457-3 中的毒性. 其中的横线部分代表了未经分级的原样飞灰的综合毒性,在 TCLP 法,硫酸硝酸法,欧盟 EN12457-3 法中的 OPTI 值分别是:1 512. 24、5 162. 37和1 159. 22. 从图 13 ~ 15 中可以看出,粒径段为 10 ~ 50 μm 和 > 50 μm 的飞灰的 OPTI 值明显在原样飞灰的 OPTI 值之下.

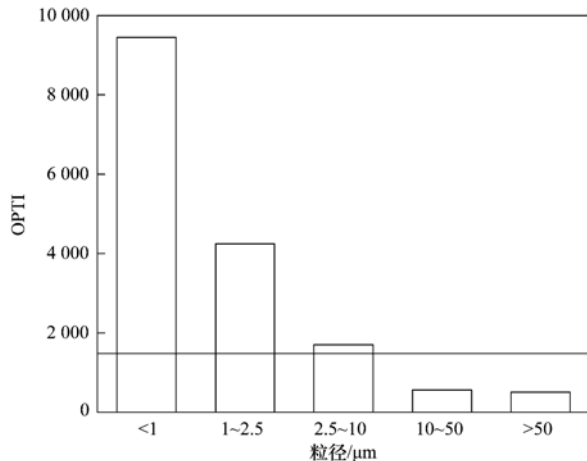


图 13 TCLP 法中不同粒径的 OPTI

Fig. 13 OPTI of different particle sizes in the TCLP method

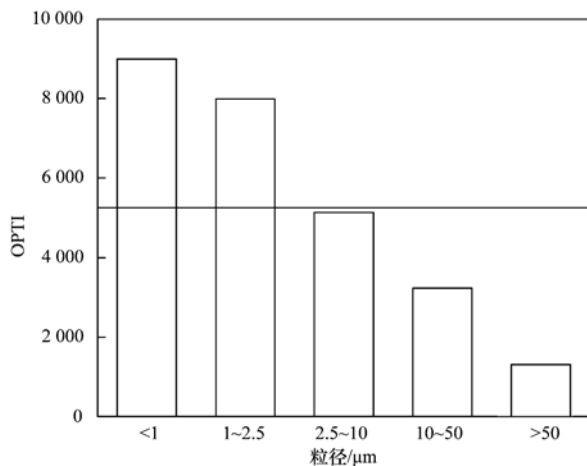


图 14 硫酸硝酸法中不同粒径的 OPTI

Fig. 14 OPTI of different particle sizes in the sulfuric acid/nitric acid method

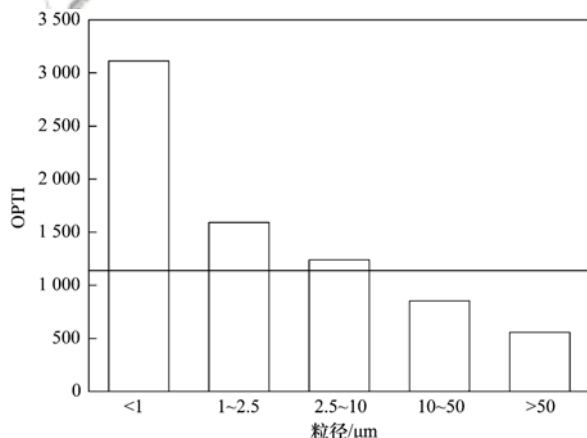


图 15 EN12457-3 法中不同粒径的 OPTI

Fig. 15 OPTI of different particle sizes in the EN 12457-3 method

所以,将飞灰的粒径分成两部分:大于 $10\ \mu\text{m}$ 和小于 $10\ \mu\text{m}$,可以看出原样飞灰的 OPTI 值介于两者之间. 所以可以得出结论,小于 $10\ \mu\text{m}$ 的飞灰更具有毒性,危害性更大. 因此,应该根据不同飞灰的粒度

来考虑飞灰的资源化利用.

4 结论

(1) 飞灰中重金属 Cu 和 Zn 的含量及不同浸出方法中的浸出量都较高,不同重金属含量随粒径的增加而降低,因为粒径小的飞灰比表面积大,更容易富集高浓度的重金属. 重金属 Cu、Cr、Ni 和 As 的含量在最大粒径段 ($>50\ \mu\text{m}$) 略有增加,主要是因为大粒径飞灰容易吸附小粒径飞灰颗粒.

(2) 在利用 HJ557-2009-水平振荡法模拟地表水对不同粒径飞灰的侵蚀时,重金属的浸出量在安全范围以内. 重金属 Cu、Zn 和 Ni 在 TCLP 和硫酸硝酸法中的浸出量要明显高于在欧盟 EN12457-3 中的浸出量.

(3) 基于污染负荷指数,潜在的生物风险指标等方法提出一种重金属总体污染毒性指数 (OPTI). 并基于不同粒径飞灰在不同浸出方法中的重金属浸出含量发现 $<10\ \mu\text{m}$ 的飞灰的 OPTI 值远大于 $>10\ \mu\text{m}$ 的飞灰的 OPTI 值. 说明小于 $10\ \mu\text{m}$ 的飞灰更具有毒性,危害性更大,应该根据不同飞灰的粒度来考虑飞灰的资源化利用.

参考文献:

- [1] 李军, 王忠民, 张宁, 等. 污泥焚烧工艺技术研究[J]. 环境工程, 2005, 23(6): 48-52.
Li J, Wang Z M, Zhang N, et al. The study on the wastewater sludge incineration technology[J]. Environmental Engineering, 2005, 23(6): 48-52.
- [2] Kasina M, Kowalski P R, Michalik M. Metals accumulation during thermal processing of sewage sludge—characterization of fly ash and air pollution control (APC) residues[J]. Energy Procedia, 2016, 97: 23-30.
- [3] Wang L, Jin Y Y, Nie Y F. Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1-3): 334-343.
- [4] 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): 3279-3287.
Liu J Y, Sun S Y. Chlorination transformation and volatilization of heavy metals in fly ash from the incineration during the disposal process with higher temperature[J]. Environmental Science, 2012, 33(9): 3279-3287.
- [5] 叶敬旻, 王伟, 高兴保, 等. 我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2646-2650.
Ye T M, Wang W, Gao X B, et al. Characterization and heavy metals leaching toxicity of fly ash from municipal solid waste incinerators in China[J]. Environmental Science, 2007, 28(11): 2646-2650.
- [6] Jiao F C, Zhang L, Dong Z B, et al. Study on the species of heavy metals in MSW incineration fly ash and their leaching

- behavior[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **152**: 108-115.
- [7] 王春峰, 陈冠飞, 朱艳臣, 等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4891-4898.
- Wang C F, Chen G F, Zhu Y C, *et al.* Leaching toxicity and bioaccessibility of heavy metals in MSWI fly ash with various particle sizes[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4891-4898.
- [8] 刘锋, 孙思修, 王鲁昕, 等. 对于危险废弃物鉴别的几种浸出方法比对研究[J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(S1): 23-26.
- Liu F, Sun S X, Wang L X, *et al.* A comparison study on the leaching test methods used in hazardous waste identification[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, **18**(S1): 23-26.
- [9] HJ/T 299-2007, 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法[S].
- HJ/T 299-2007, Solid waste—extraction procedure for leaching toxicity—sulphuric acid& nitric acid method[S].
- [10] HJ 557-2010, 固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法[S].
- HJ 557-2010 Solid waste—extraction procedure for leaching toxicity—horizontal vibration method[S].
- [11] METHOD 1311, Toxicity characteristic leaching procedure[S].
- [12] BS EN12457-3:2002, Characterisation of waste—Leaching—Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges—Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)[S].
- [13] 段华波, 黄启飞, 王琪, 等. 危险废弃物浸出毒性的理论基础研究[J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(S1): 27-30.
- Duan H B, Huang Q F, Wang Q, *et al.* Study on theoretical basis of hazardous waste extraction toxicity[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, **18**(S1): 27-30.
- [14] 冯军会, 何品晶, 曹群科, 等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属分布和浸出性质[J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(4): 63-66, 70.
- Feng J H, He P J, Cao Q K, *et al.* Heavy metals distribution and leaching characteristics in MSWI APC residues with various particle sizes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, **18**(4): 63-66, 70.
- [15] Van der Sloot H A, Van Zomeren A, Rietra R P J J, *et al.* Integration of lab-scale testing, lysimeter studies and pilot scale monitoring of a predominantly inorganic waste landfill to reach sustainable landfill conditions[A]. In: PP Cagliari; 8th Waste Management and Landfill Symposium[C]. Proceedings of the International Landfill Symposium, 2001. 255-264.
- [16] 刘峰, 王琪, 黄启飞, 等. 固体废物浸出毒性浸出方法标准研究[J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(6): 9-15.
- Liu F, Wang Q, Huang Q F, *et al.* Study on the standard methods of leaching toxicity of solid waste[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, **21**(6): 9-15.
- [17] 赵国华, 罗兴章, 陈贵, 等. 固体废物中重金属浸出毒性评价方法的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2013, **35**(7): 80-84.
- Zhao G H, Luo X Z, Chen G, *et al.* Progress on the testing method of heavy metals leaching toxicity of solid waste[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2013, **35**(7): 80-84.
- [18] Pöykiö R, Mäkelä M, Watkins G, *et al.* Heavy metals leaching in bottom ash and fly ash fractions from industrial-scale BFB-boiler for environmental risks assessment[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, **26**(1): 256-264.
- [19] 郭鹏然, 雷永乾, 蔡大川, 等. 广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 684-691.
- Guo P R, Lei Y Q, Cai D C, *et al.* Characteristics of speciation and evaluation of ecological risk of heavy metals in sewage sludge of Guangzhou[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 684-691.
- [20] Perin G, Craboledda L, Lucchese L, *et al.* Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea—a new approach for environmental toxicity determination[A]. In: Lekkas TD (Eds.). *Heavy Metals in the Environment*[M]. CEP Consultants, Edinburg. Amsterdam; CRC Press, 1985. 454-456.
- [21] Pan Y, Wu Z M, Zhou J Z, *et al.* Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**: 269-276.
- [22] Zhou Y, Ning X A, Liao X K, *et al.* Characterization and environmental risk assessment of heavy metals found in fly ashes from waste filter bags obtained from a Chinese steel plant[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **95**: 130-136.
- [23] Håkanson L. Aquatic contamination and ecological risk. An attempt to a conceptual framework[J]. *Water Research*, 1984, **18**(9): 1107-1118.
- [24] Chen J S, Wei F S, Zheng C J, *et al.* Background concentrations of elements in soils of China[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1991, **57-58**(1): 699-712.
- [25] Nascimento M, Soares P S M, de Souza V P. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method[J]. *Fuel*, 2009, **88**(9): 1714-1719.
- [26] Li R D, Li Y L, Yang T H, *et al.* A new integrated evaluation method of heavy metals pollution control during melting and sintering of MSWI fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **289**: 197-203.
- [27] Kabir M I, Lee H, Kim G, *et al.* Correlation assessment and monitoring of the potential pollutants in the surface sediments of Pyeongchang River, Korea[J]. *International Journal of Sediment Research*, 2011, **26**(2): 152-162.
- [28] Bhuiyan M A H, Parvez L, Islam M A, *et al.* Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 384-392.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i>	(1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i>	(9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i>	(18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i>	(27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i>	(49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i>	(57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i>	(68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i>	(77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i>	(89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i>	(109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i>	(117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i>	(123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i>	(130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i>	(137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i>	(145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i>	(152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i>	(161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i>	(170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i>	(179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i>	(187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i>	(195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i>	(202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i>	(212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i>	(219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i>	(232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i>	(239)
Combined Process of DNB-F ₂ O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i>	(247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i>	(256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i>	(269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i>	(276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i>	(284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i>	(292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i>	(300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i>	(310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i>	(321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i>	(331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i>	(348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i>	(355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i>	(363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i>	(371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i>	(389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i>	(399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i>	(406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapiougou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i>	(415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i>	(438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i>	(450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i>	(460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i>	(467)