

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 O₃ 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 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)

电镀厂周边大气 PM₁₀ 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 PM₁₀ 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, 丁潇蕾, 苗松 (57)

基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 模拟 王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)

程河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)

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 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物膜去除地表水中氨氮的影响 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)

K₂S₂O₈ 强化 g-C₃N₄ 薄膜光电催化降解 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, 戚小英 (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-O₃-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)

去除城市生活污水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 CH₄ 和 N₂O 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)

有机替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N₂O 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: ¹³C-CO₂ 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, 陈焯, 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, 廖且根, 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飞灰性质的影响 章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)

《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响

章骅¹, 于思源¹, 邵立明^{1,2}, 何晶晶^{1,2*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 住房和城乡建设部农村生活垃圾处理技术与培训中心, 上海 200092)

摘要: 焚烧炉类型、烟气净化工艺和垃圾组成变化均会对生活垃圾焚烧飞灰性质产生影响. 本文选择生活垃圾组成相似的 9 个焚烧发电厂烟气净化系统飞灰, 考察源自不同焚烧炉型和烟气净化工艺焚烧厂飞灰的性质差异. 研究表明: 飞灰中含有大量的 Ca 和 Cl, 在“炉排炉 + 干法”飞灰中含量最高, 而流化床飞灰中 Al、Si、Fe 等元素含量显著高于炉排炉飞灰; 烟气处理工艺对飞灰矿物相组成影响不大, 但矿物相含量受烟气处理工艺影响而不同; 流化床飞灰中 Cd 含量较低, Pb、Zn 含量略低于炉排炉飞灰; Cr、Ba、Cu、Ni 等元素受烟气净化工艺影响较大, “炉排炉 + 干法”飞灰中的含量最少; 烟气净化工艺改造目标仍集中在酸性气体和 NO_x 控制上, 改造前后重金属含量没有显著差异; 炉排炉飞灰的 Pb 浸出毒性强于流化床飞灰, 流化床飞灰中含量较低的 Cr、Cu、Ni、Cd 等重金属在醋酸缓冲溶液中浸出较多; 飞灰酸中和能力与 Ca 含量线性相关; 在强酸性 (Cd、Ni、Zn: 浸出液 pH < 8; Pb、Cu、Cr: 浸出液 pH < 4) 条件下, 炉排炉飞灰的 As、Cd、Cr、Ni、Pb、Zn 元素的浸出浓度主要受重金属总量的影响, 两者具有相似的顺序; 焚烧炉燃烧形式导致重金属的化学形态不同、与含 Al、Fe 等化合物形成络合物等原因导致“流化床 + 半干法”飞灰的 As、Ba、Cu、Ni、Pb 的浸出浓度低于具有相似总量的炉排炉飞灰.

关键词: 重金属; 浸出毒性; 飞灰; 烟气净化工艺; 生活垃圾

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0467-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705241

Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators

ZHANG Hua¹, YU Si-yuan¹, SHAO Li-ming^{1,2}, HE Pin-jing^{1,2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Centre for the Technology Research and Training on Household Waste in Small Towns & Rural Area, Ministry of Housing and Urban-Rural Development, Shanghai 200092, China)

Abstract: The characteristics of air pollution control (APC) residues are influenced by the furnace type, APC system, and waste composition. In this study, the characteristics of APC residues from nine municipal solid waste incineration plants (the compositions of incinerated solid waste are similar) with different furnace types and APC systems were compared. APC residues contain a great amount of Ca and Cl, and the contents of Al, Si, and Fe in the APC residues from fluidized bed incinerators are higher. The mineral compositions of APC residues are not influenced by the flue gas treatment process, but their contents vary. The contents of Cd, Pb, and Zn in the APC residues from fluidized bed incinerators are lower, while those of Cr, Ba, Cu, and Ni are greatly influenced by the APC systems, with the “grate + dry scrubber” APC residues having the lowest values. The differences in the heavy metal contents in the APC residues from two incinerators before and after the upgrading of the APC systems are not significant. The leaching toxicity of Pb in the APC residues from grate incinerators is higher than that from fluidized bed incinerators, while some elements with low contents in fluidized bed APC residues can be leached more in acetic acid buffer solution. The acid neutralization capacity of the APC residues is related to Ca content. The leaching concentrations of most heavy metals are significantly increased under strong acidity (Cd, Ni, and Zn: leachate pH < 8; Pb, Cu, and Cr: leachate pH < 4). The maximum leaching concentrations of As, Ba, Cu, Ni, and Pb in the APC residues from grate incinerators are mainly controlled by their total content. The leaching concentrations of As, Ba, Cu, Ni, and Pb in the APC residues from fluidized bed incinerators are lower than those from grate incinerators with similar metal contents, which may be due to their different chemical speciation influenced by furnace types and the complexation with Al and Fe compounds.

Key words: heavy metals; leaching toxicity; air pollution control residues; flue gas cleaning; municipal solid waste

2015 年我国生活垃圾清运量达到了 1.9 亿 t, 运行的生活垃圾焚烧厂有 220 座, 全年垃圾焚烧处理量已占无害化处理量的 34.28%^[1]. 焚烧处理是生活垃圾减量化和无害化的有效方法, 并能回收能量利用, 但需配置高效可靠的烟气净化系统^[2]. 烟

收稿日期: 2017-05-24; 修订日期: 2017-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (04002340233)

作者简介: 章骅 (1978 ~), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: zhanghua_tj@tongji.edu.cn

* 通信作者, E-mail: solidwaste@tongji.edu.cn

气净化系统飞灰富集了生活垃圾中的大部分易/半挥发性重金属^[3]。因此,2008 年生活垃圾焚烧飞灰被列入危险废物名录,需要进行无害化处理后方可进入填埋场处置。

炉排炉和流化床是我国主流的垃圾焚烧炉类型,炉排炉和流化床垃圾焚烧厂烟气净化系统产生的飞灰分别约占其焚烧垃圾质量的 1.5% ~ 4.0%^[4]和 10% ~ 20%^[5]。已有较多学者研究了垃圾焚烧飞灰的重金属污染特性,如重金属含量和浸出毒性^[6]、不同粒径飞灰的重金属形态^[7]和浸出特性^[8,9]、影响重金属浸出的因素^[10-12]和浸出过程模拟^[13,14]、污染风险评估^[15,16]等。垃圾组成^[6,17]、焚烧炉类型^[18]和烟气净化工艺不同^[19],飞灰性质可能相差较大,从而对飞灰的

处理处置带来影响。本文选择生活垃圾组成相似的焚烧发电厂烟气净化系统飞灰,考察源自不同焚烧炉型和烟气净化工艺焚烧厂飞灰的性质差异。

1 材料与方法

1.1 样品来源

本实验所用的飞灰样品来自长三角 3 个城市的 9 个生活垃圾焚烧发电厂。焚烧厂采用炉排炉或流化床焚烧系统,烟气处理工艺如表 1 所示。GD1-3 为“炉排炉 + 干法”飞灰;GSD1-4 为“炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰;FB1-2 为“流化床 + 半干法”飞灰。在焚烧炉正常工况稳定运行时采集上述飞灰样品,经 55℃ 恒温干燥 24 h 后备用。

表 1 来自不同焚烧炉类型及烟气净化工艺的飞灰样品¹⁾

Table 1 Air pollution control (APC) residues from the municipal solid waste incinerators equipped with different furnace types and APC systems

样品名称	焚烧炉型	烟气处理工艺
GD1	炉排炉(4 × 750 t·d ⁻¹)	SNCR + 干法 + AC + BF + GGH
GD2	炉排炉(4 × 500 t·d ⁻¹)	SNCR + 干法 + AC + BF
GD3	炉排炉(3 × 400 t·d ⁻¹)	SNCR + 干法 + AC + BF
GSD1	炉排炉(2 × 400 t·d ⁻¹)	SNCR + 半干法 + 干法 + AC + BF
GSD2	炉排炉(3 × 500 t·d ⁻¹)	SNCR + 半干法 + 干法 + AC + BF
GSD3	炉排炉(3 × 350 t·d ⁻¹)	SNCR + 半干法 + 干法 + AC + BF
GSD4	炉排炉(2 × 400 t·d ⁻¹)	SNCR + 半干法 + 干法 + AC + BF
FB1	流化床(3 × 400 t·d ⁻¹ , 5% 煤)	SNCR + 半干法 + AC + BF
FB2	流化床(3 × 500 t·d ⁻¹ , 3% 煤)	SNCR + ESP + 半干法 + AC + BF

1) SNCR:选择性非催化还原; AC:活性炭喷射; BF:布袋除尘; GGH:烟气-烟气再热; ESP:静电除尘

1.2 实验方法

1.2.1 宏量元素含量及矿物相分析

采用 X 射线荧光光谱(XRF)(美国 Thermo 公司, UniQuant)分析飞灰样品的宏量元素含量。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)(德国 Bruker 公司, D8 Advance)分析飞灰样品的矿物相组成,测试条件为步长 0.01°,扫描时间为 0.1 s,电流为 40 mA,电压为 40 kV。

1.2.2 重金属含量测定

称取 0.2 g 飞灰样品置于聚四氟乙烯消解管中,采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 混合酸消解法^[20],在电热消解仪上消解。采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES,美国 Agilent 公司,720ES)分析飞灰样品的金属元素含量。

1.2.3 重金属形态分析

按照 Tessier 五步提取法^[21],对飞灰中的重金属形态进行分析,将重金属形态分为可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)、残渣态(F5)。

1.2.4 重金属浸出毒性分析

因飞灰是强碱性废物,参照 HJ/T 299-2007^[22]和 HJ/T 300-2007^[23]方法,分别采用硫酸硝酸溶液(pH = 3.20 ± 0.05)和醋酸缓冲溶液(pH = 2.64 ± 0.05,依据 HJ/T300-2007 中第 7.3 条依据对象酸碱度不同而选择浸提剂的预实验方法,确定使用浸提剂 2 号)为浸提剂,测试飞灰样品的重金属浸出毒性。前者模拟废物在不规范填埋处置、堆存或经无害化处理土地使用时,废物中的有害组分在酸性降水的影响下进入环境的过程,是危险废物的鉴别依据之一;后者则用于模拟废物进入生活垃圾填埋场后,在渗滤液的影响下有害组分浸出的过程,其浸出结果是飞灰是否可进入生活垃圾填埋场单独填埋的判断依据。

参照 EPA Method 1313^[24],采用单批次实验方法,以不同浓度的硝酸作为浸提剂,在液固比 10:1 的条件下,经翻转摇床以(30 ± 2) r·min⁻¹的转速振荡 48 h。将上述浸出液过滤后测定 pH,滤液经硝酸消解后,用 ICP-OES(美国 Agilent 公司,720ES)分析

各重金属元素的浓度。

2 结果与讨论

2.1 飞灰组成分析

图 1 是上述 9 个飞灰样品的宏量元素含量。飞灰中的主要宏量元素是 Ca (质量分数, 13.3% ~ 31.1%) 和 Cl (质量分数, 3.9% ~ 23.8%)。为了控制烟气中酸性气体的排放, 9 个焚烧厂均采用喷入石灰 (石灰浆或消石灰粉末) 的方法去除烟气中的酸性气体, 反应产物和过剩的石灰被布袋除尘器捕集, 使飞灰中的 Ca 含量较高。Cl 主要来源于生活垃圾中的含氯塑料、食品垃圾组分等^[25], 在焚烧过程中通过挥发冷凝, 或生成氯化氢与加入的石灰反应而被捕集进入飞灰中。不同的烟气净化工艺产生飞灰中 Ca 的含量有很大差异 (最大相差 2.3 倍), 表现为“炉排炉 + 干法”飞灰 > “炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰 > “流化床 + 半干法”飞灰; 飞灰中 Cl 的赋存规律与 Ca 具有相似性, 流化床飞灰中的 Cl 含量明显低于炉排炉飞灰。但是, 流化床飞灰中的 Al、Si 和 Fe 含量显著高于炉排炉飞灰 (分别是炉排炉飞灰的 11.1 倍、6.2 倍和 8.4 倍), 这可能是由于流化床焚烧飞灰产生量大 (焚烧垃圾量的 10% ~ 20%^[5], 是炉排炉飞灰产生量的 2.5 ~ 13.3 倍), 垃圾和掺入的辅助燃料煤^[26]中大量的无机灰分颗粒 (Al、Si、Fe 含量较高) 经烟气携带进入飞灰中所致。

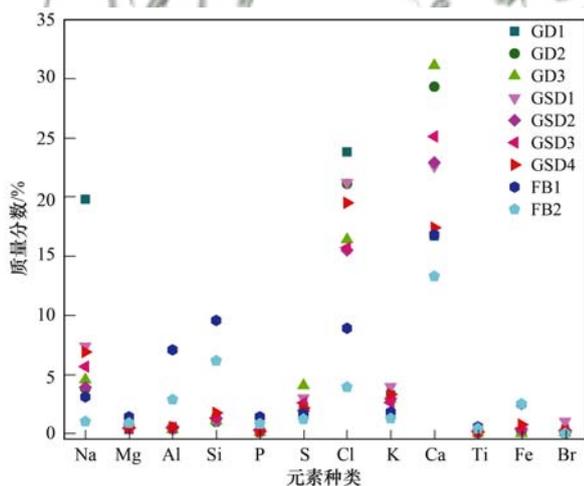
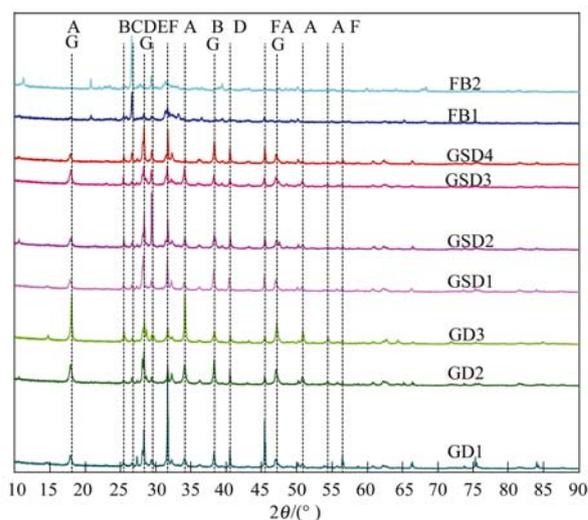


图 1 9 个飞灰样品的宏量元素质量分数

Fig. 1 Major element content in the nine air pollution control residues (mass fraction)

分析不同飞灰样品的矿物相组成 (图 2)。可以发现飞灰中主要的矿物相是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 、 KCl 、 NaCl 等, 还含有少量的 $\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$ 、

SiO_2 、 CaOHCl 等晶相。不同来源飞灰样品的同一物相的衍射峰强度不尽相同, 流化床飞灰中 SiO_2 的丰度较高, 而炉排炉飞灰中 NaCl 、 KCl 的丰度更高; “炉排炉 + 干法”飞灰的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 丰度高于“炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰和“流化床 + 半干法”飞灰, 这与干法工艺添加更多石灰有关。XRF 结果中主要宏量元素的含量 (图 1) 也与此结果一致。



A: $\text{Ca}(\text{OH})_2$; B: CaSO_4 ; C: SiO_2 ; D: KCl ;
E: $\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$; F: NaCl ; G: CaOHCl

图 2 9 个飞灰样品的矿物相组成

Fig. 2 Mineral compositions of the nine air pollution control residues

2.2 重金属总量分析

9 个飞灰样品的重金属含量见图 3。可以看出, 飞灰中含量最高的重金属元素为 Zn 和 Pb, 含量分别为 $3\,770 \sim 6\,080 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $880 \sim 2\,080 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。另外, 飞灰中的 Ba、Cu 和 Cr 含量也较高, 含量分别为 $360 \sim 1\,980$ 、 $400 \sim 1\,540$ 和 $60 \sim 420 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

9 个飞灰样品均取自进厂垃圾组成相似的生活垃圾焚烧厂, 进厂垃圾的重金属含量相似。流化床飞灰的大部分重金属含量与炉排炉飞灰相差不大, 说明较少的掺煤量 (分别为 5% 和 3%) 对飞灰重金属含量的影响较小。在焚烧过程中, 易挥发的 Cd 经过挥发-冷凝-吸附过程^[3]进入飞灰。流化床焚烧炉逸出大量随后被捕集作为飞灰的颗粒物^[5], 对飞灰中的 Cd 起到了稀释的作用。因此, 流化床飞灰中的 Cd 含量显著低于炉排炉飞灰。飞灰中的 Cd 含量基本不受烟气净化工艺的影响, 在不同烟气净化系统飞灰中没有表现出明显的差异。Pb、Zn 的挥发性低于 Cd, 在焚烧过程中小部分通过挥发-冷凝-吸附进入飞灰中, 大部分仍以烟气夹带含 Pb、Zn 颗粒的方式迁移至飞灰中, 故在流化床飞灰中 Pb、Zn 的含量

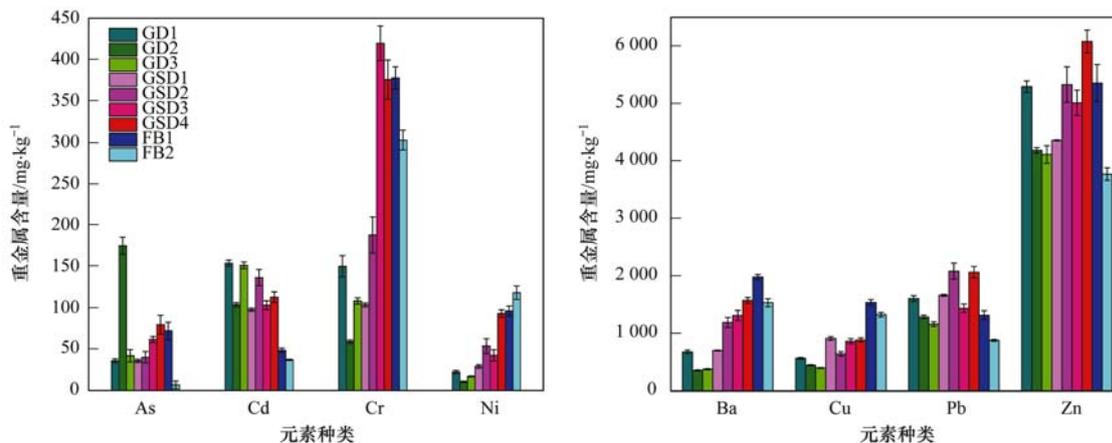


图3 9个飞灰样品的重金属总量

Fig. 3 Total content of heavy metals in the nine air pollution controlresidues

略低于炉排炉飞灰(FB2的Pb和Zn含量极低,可能是进料垃圾中含Pb和Zn较少)。Cr、Ba、Cu、Ni等元素主要通过烟气夹带的方式^[3]进入烟气并被截留在飞灰中,受添加药剂稀释影响,“炉排炉+干法”飞灰中4种重金属元素含量低于“炉排炉+半干法+干法”和“流化床+半干法”飞灰。

根据《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485-2014)的要求,GSD2和GSD3这2个焚烧厂在2015年下半年升级改造了烟气净化系统,由半干法改为SNCR+半干法+干法,对这2个厂在2004年^[3]、2012年及2016年飞灰的重金属含量数据进行Kruskal-Wallis非参数检验后发现(数据略),飞灰中重金属元素(As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn)的含量在0.05的水平上不存在显著性差异。SNCR、半干法和干法烟气净化工艺环节主要针对宏量气相污染物HCl、NO_x、SO_x,对重金属污染的控制效果影响不大。因此,飞灰中的重金属没有显著变化。但是,比较烟气净化系统改造前后飞灰中的Ca含量,可以发现改造后飞灰中的Ca含量提高了13.9%(以CaO计)。

2.3 重金属形态分析

按照 Tessier 五步提取法对飞灰中的重金属形态进行分析,结果如图4所示。

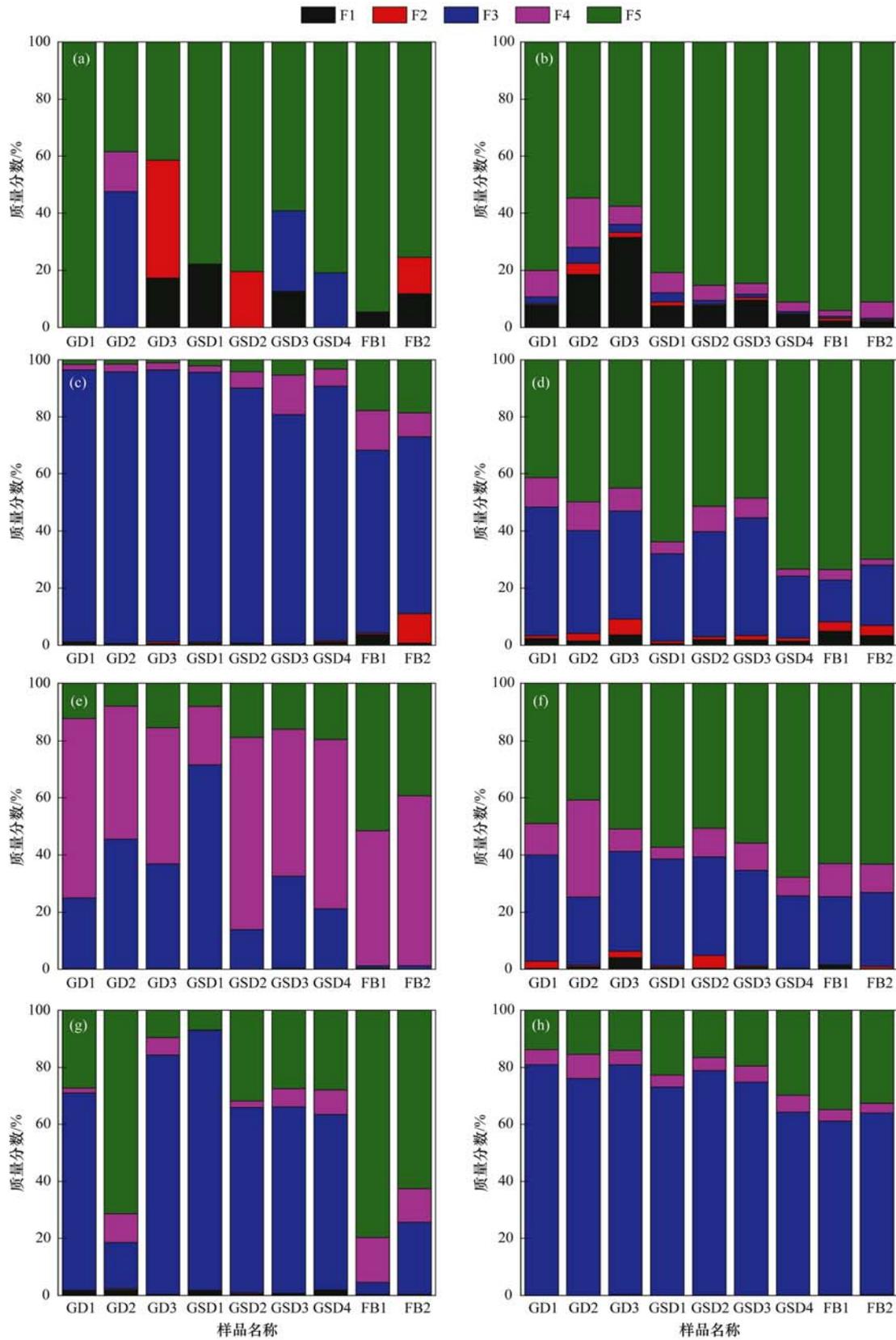
飞灰中的As含量较低,炉排炉飞灰(除GD1外)中的As约19.2%~61.6%,以可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态存在,相对容易进入水溶液中;流化床飞灰中5.4%~24.5%的As以这4种形态存在,其余为残渣态。飞灰中的Ba元素主要以残渣态存在,“流化床+半干法”飞灰中Ba残渣态含量占总量的90%以上,高于炉排炉飞灰;“炉排炉+干法”飞灰中Ba的残渣态

含量少于“炉排炉+半干法+干法”飞灰,有更多较容易溶出的Ba。炉排炉飞灰中Cd主要以铁锰氧化物结合态存在,而流化床飞灰中铁锰氧化物结合态的Cd仅占约60%,显著低于炉排炉飞灰。9个飞灰样品中的Cr均主要以铁锰氧化物结合态和残渣态存在,两者之和为82.7%~94.3%,焚烧炉类型和烟气净化系统的差异对飞灰中Cr的形态没有显著影响。炉排炉飞灰中的Cu主要以铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态3部分组成,而流化床飞灰中的Cu主要由有机物结合态(分别为47.3%和59.5%)和残渣态组成。9个飞灰样品中的Ni具有较为相似的形态分布,主要由铁锰氧化物结合态(23.8%~37.5%)和残渣态(40.7%~67.8%)组成。炉排炉飞灰中的Pb主要以铁锰氧化物结合态存在,占总量的61.4%~91.2%,但GD2中的Pb主要以残渣态(71.3%)存在;流化床飞灰中的Pb主要为残渣态,占总量的62.5%~79.7%。飞灰样品中的Zn主要以铁锰氧化物结合态为主,占总量的60.9%~80.9%,基本未受到焚烧炉类型和烟气净化系统的影响。

2.4 重金属浸出毒性

按照硫酸硝酸法(HJ/T 299-2007)和醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)分析飞灰中各种重金属的浸出浓度,结果如图5所示,浸出液的pH如图6所示。

由图5(a)可以看出,除Pb以外,重金属元素在硫酸硝酸溶液中的浸出浓度均未超过《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)的限值。炉排炉飞灰的Pb浸出浓度均超过了标准限值,最高达到了(33.89±0.22) mg·L⁻¹;流化床飞灰的Pb浸出浓度较低,为0.021~0.049 mg·L⁻¹。因此,从

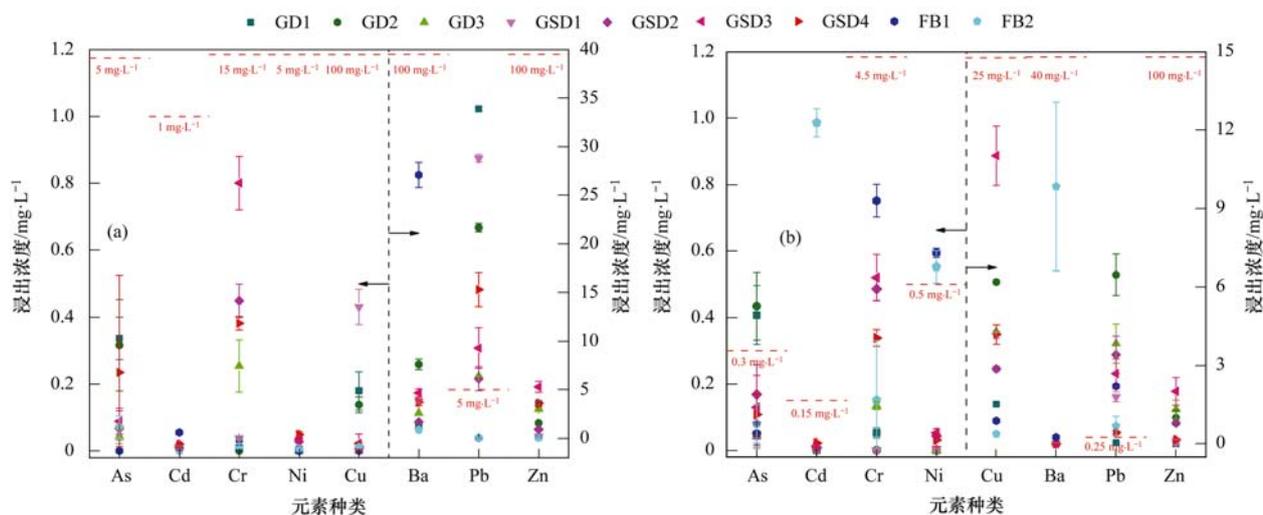


(a) As; (b) Ba; (c) Cd; (d) Cr; (e) Cu; (f) Ni; (g) Pb; (h) Zn

图4 9个飞灰样品的重金属形态分析

Fig. 4 Speciation of heavy metals in the nine air pollution control residues

HJ/T 299-2007 浸出毒性结果看, 炉排炉飞灰的危险性大于流化床焚烧飞灰。



(a) 中红色虚线表示《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)相应元素浸出浓度限值;

(b) 中红色虚线表示《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)中相应元素浸出浓度限值

图5 HJ/T 299-2007 和 HJ/T 300-2007 的浸出结果

Fig. 5 Leaching results of HJ/T 299-2007 and HJ/T 300-2007

炉排炉飞灰样品 GD1、GD2 采用醋酸缓冲溶液法浸出时,As 和 Pb 的浸出浓度超过了《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)的入场标准限值. 炉排炉飞灰样品的 Pb 浸出浓度均超过了标准限值 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. GD2 的 Pb 浸出浓度最高,达到了 $(6.47 \pm 0.79) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, GD3 仅次于 GD2. 由图 1 可知, GD3 和 GD2 的 Ca 含量最高,推测较多的 Ca 形成了疏松多孔结构吸附了较多的 Pb,在醋酸缓冲溶液中易于浸出^[27]. GD1 中 Ca 的含量较少,而醋酸缓冲溶液能浸出的 Pb 也较少,这与上述推测是一致的. 流化床飞灰浸出了较多的 Ni 和 Cd,超过了生活垃圾卫生填埋场的入场标准限值 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Ni 的浸出浓度与其在飞灰中的含量呈正相关,排列顺序为“流化床 + 半干法”飞灰 > “炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰 > “炉排炉 + 干法”飞灰. 流化床飞灰的 Cd 含量明显低于炉排炉飞灰,但 FB2 在醋酸缓冲溶液中浸出了更多的 Cd,这可能与 FB2 中碳酸盐结合态 Cd 含量相对较高 (10.4%) 有关. 飞灰中的 Cd 有不同比例 (约 0.1% ~ 78.1%) 以吸附、沉淀和共沉淀的形式赋存^[16],在弱酸中即能释放出来,FB2 的 Cd 更多以碳酸盐结合态存在,较容易溶出.

比较硫酸硝酸溶液浸出和醋酸缓冲溶液浸出结果(图 5),飞灰的主要重金属元素 Pb 的浸出浓度与烟气净化工艺有关,主要表现为“炉排炉 + 干法”飞灰中的 Pb 比“炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰更容易浸出.“炉排炉 + 干法”飞灰在硫酸硝酸溶液中 Pb

的浸出浓度与飞灰样品中的 Pb 含量具有相关性,但在醋酸缓冲溶液中的浸出浓度则表现出差异,可能是“炉排炉 + 干法”飞灰中 Pb 的化学形态的差异和浸出液的 pH 影响所致^[28]. Pb 在浸出过程中主要受到吸附/沉淀机制^[29, 30]的控制,而该机制的浸出过程对 pH 较为敏感. GD1 的醋酸缓冲溶液法浸出液 $\text{pH} = 11.23$,低于 GD2 ($\text{pH} = 12.10$) 和 GD3 ($\text{pH} = 13.58$),两性金属 Pb 在强碱性溶液中 ($\text{pH} > 12$) 更易浸出, Pb 的醋酸缓冲溶液法浸出浓度的排列顺序为: GD3 > GD2 > GD1. “炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰在两种浸提剂中的 Pb 浸出浓度均不与 pH 或含量等单一因素具有相关性,这可能与其烟气净化工艺中采用了半干法和干法两种处理工艺有关, Pb 的浸出浓度差异是飞灰中的 Pb 总量、化学形态、浸出液 pH 等多个因素共同作用的结果. FB1、FB2 的醋酸缓冲溶液和硫酸硝酸溶液浸出结果中的 Pb、Zn、As 浓度较低,低于大多数的炉排炉飞灰;而 Cr、Cu、Ni、Cd 等总量较少的重金属元素的浸出浓度高于炉排炉飞灰,如图 6 所示,流化床飞灰在醋酸缓冲溶液中浸出液的 $\text{pH} < 6.5$,显著低于硫酸硝酸溶液,这些重金属在该 pH 范围下的浸出浓度会显著提高(在 2.5 节中讨论).

以上分析均表明,无论是炉排炉还是流化床,尽管采用了不同的烟气净化工艺,原状生活垃圾焚烧飞灰均不能满足生活垃圾卫生填埋场的入场要求,需要经过稳定化处理达到要求后才能够送入生活垃圾卫生填埋场进行单独填埋.

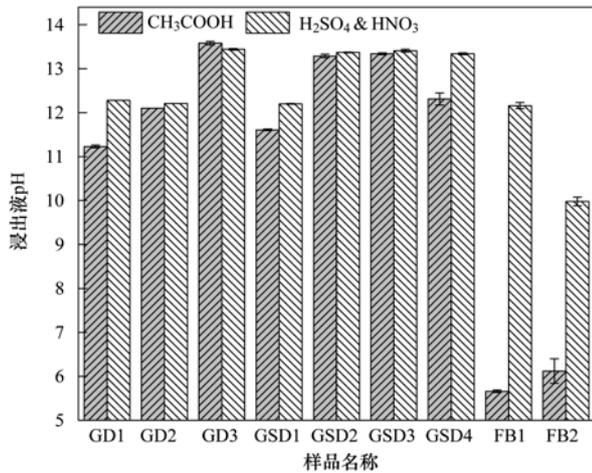


图6 醋酸缓冲溶液法和硫酸硝酸法浸出液的 pH 值

Fig. 6 Leachate pH in the leaching tests using acetic acid buffer solution and sulfuric and nitric acid solution

2.5 pH 相关浸出

在浸取剂的酸浓度较低时,由于飞灰的酸中和能力较强,浸出液始终为碱性;当酸浓度增加到某一程度时,飞灰浸出液的 pH 显著下降(图7)。不同飞灰样品的酸中和能力存在差异,以浸出液 pH = 7 为基准计算,“流化床 + 半干法”飞灰的酸中和能力最低,为 $5.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 H^+ /飞灰计,下同);“炉排炉 + 干法”飞灰的酸中和能力最强,GD3、GD2 的酸中和能力约为 $14 \sim 14.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;“炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰的酸中和能力介于“炉排炉 + 干法”飞灰和“流化床 + 半干法”飞灰之间。飞灰的酸中和能力与飞灰中的 Ca 含量线性相关,Ca 含量较高飞灰的酸中和能力较强。烟气处理系统中需要投加石灰(干石灰、石灰浆)进行除酸,使得布袋除尘器收集的飞灰中含有较多含 Ca 的反应产物和过剩的石灰^[13]。因此,飞灰的酸中和能力主要受到飞灰中剩余 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的影响。

pH 相关浸出结果表明(图8),浸出液 pH 对溶液中的重金属浓度有显著影响。随着浸出液 pH 值降低,重金属的浸出浓度显著上升。在 $\text{pH} < 8$ 时,Cd、Ni、Zn 的浸出量开始迅速增加; $\text{pH} < 4$ 时,Pb、Cu、Cr、As 的浸出量增加。由于 Pb、As、Zn 是两性重金属,在 $\text{pH} > 11$ 时,浸出量也有所增加;但在碱性条件下的最大浸出浓度低于强酸性条件下。与文献[30]中上海某焚烧厂飞灰的 pH 相关浸出结果比较,Pb、Cu、Cr 的浸出转折点 pH 从 6 减小至 4。Ba 的浸出规律与其它元素完全不同,呈现无规律变化,但其浸出量与总量的比值与飞灰中 Ba 的残渣态比例较为相似。飞灰中重金属的最大浸出量排序为

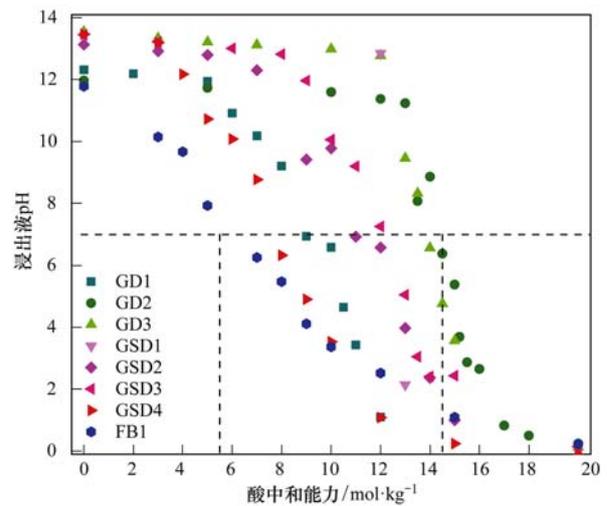


图7 飞灰浸出液 pH 与酸中和能力的关系

Fig. 7 Relationship between leachate pH and acid neutralization capacity

$\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Ni}$,与总量较为相似。

比较 pH 相关浸出结果和重金属总量,可以发现在强酸性条件下,As、Cd、Cr、Ni 的浸出浓度主要受到其总量的影响,与总量呈现出相似的顺序。炉排炉飞灰 GD2 中的 As 含量最高,约为其它样品的 2~5 倍,浸出浓度同样达到了这一比例。而流化床飞灰 FB1 的 As 含量与 GSD3 相当,但 GSD3 的最大 As 浸出浓度是 FB1 的 3.8 倍。这一现象说明流化床飞灰 FB1 中 As 的可浸出性相对较低,在环境中不易释放出来。与 2.3 节中 As 的形态分析结果相比,FB1 中可交换态 As 仅 5.4%,其余 3 种可溶形态均未检出,而 GSD3 中可交换态 As 有 12.6%,并有 28.3% 的 As 以铁锰氧化物结合态存在。因此,形态的差异使得具有相似 As 含量的 GSD3 和 FB1 的最大浸出浓度出现较大差异。相比之下,流化床飞灰 FB1 的 Cu 总量是“炉排炉 + 干法”飞灰和“炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰的 1.7~2.4 倍和 2.7~3.9 倍,但其在强酸性环境的浸出浓度与“炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰相当。流化床飞灰和炉排炉飞灰中的 Cu 在形态分布上存在的差异(流化床飞灰残渣态相对更多),导致了这样的结果。炉排炉飞灰中较多的铁锰氧化物结合态 Cu 较有机物结合态 Cu 在强酸性条件下更容易浸出。对于炉排炉飞灰,Cu 的化学形态较为相似^[16],而半干法 + 干法工艺对 Cu 的捕集效率更高,因此其浸出浓度相对更高。Pb、Zn 这两种重金属元素在强酸和强碱性环境中的浸出量均较大。炉排炉飞灰 Pb 和 Zn 的最大浸出浓度呈现出与金属总量相似的规律,“炉排炉 + 半

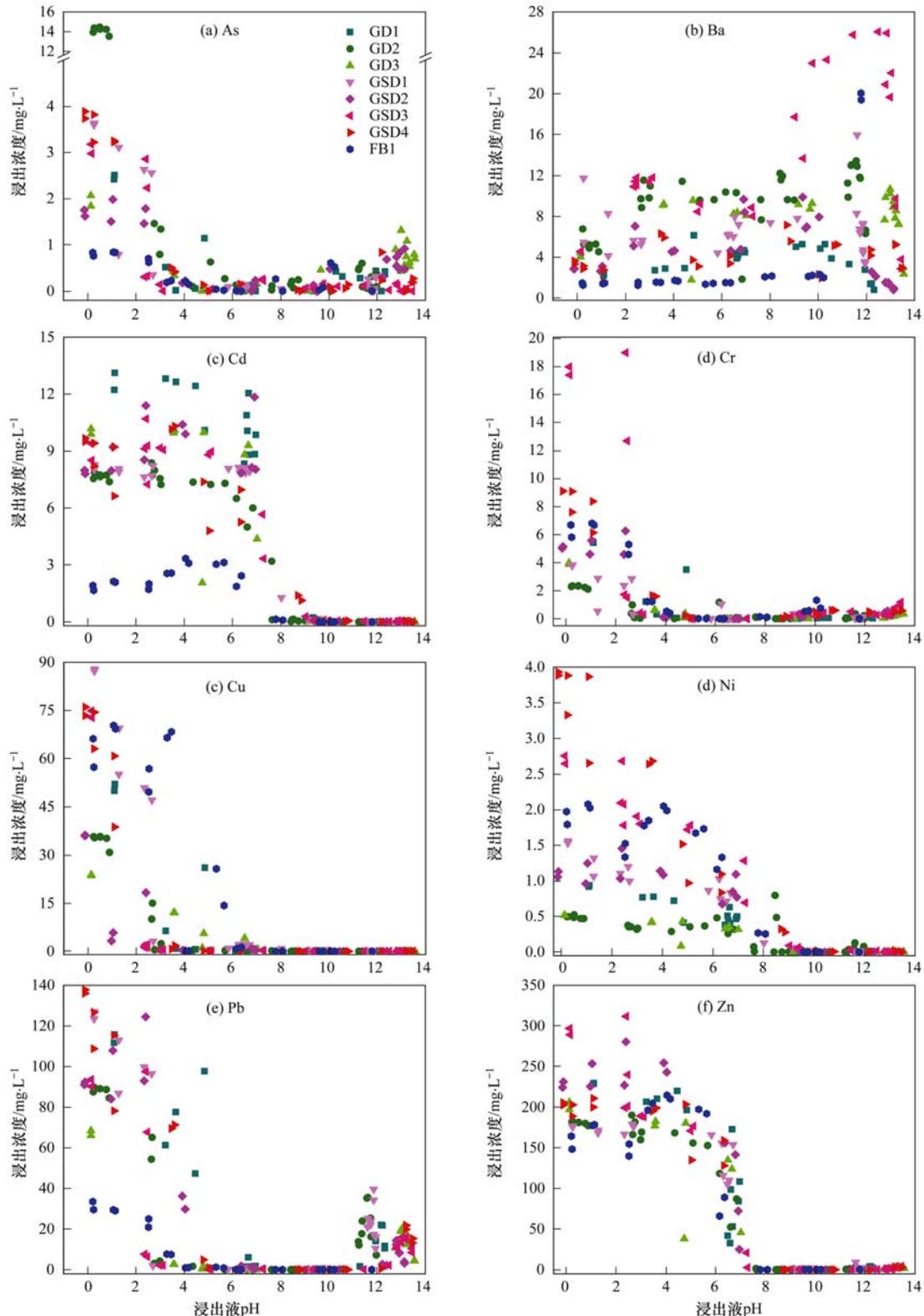


图 8 9 个飞灰样品重金属的 pH 相关浸出结果

Fig. 8 The pH-dependent leaching results of heavy metals in the nine air pollution control residues

干法 + 干法”飞灰大于“炉排炉 + 干法”飞灰；流化床飞灰 FB1 中 Pb 的化学形态与炉排炉飞灰具有较大的差异, 主要以残渣态形式存在, 在环境中较难释放出来, 因此其浸出浓度仅为具有相似 Pb 含量的

GSD3 和 GD2 的 1/3 左右. 在 pH 相关浸出结果中, 流化床飞灰 FB1 的 As、Ba、Ni、Pb 浸出浓度均比同等含量的炉排炉飞灰低. 除流化床燃烧形式不同导致的飞灰中重金属形态的差异外, 还有可能是流

化床飞灰中较高浓度的含 Al、Fe 等化合物与一些重金属形成了一些复杂化合物[非晶形(氢)氧化铁 HFO、非晶形(氢)氧化铝等对重金属有较强的表面络合/沉淀作用]^[31],使其浸出特性发生了变化。

3 结论

(1)Ca 和 Cl 元素是飞灰中主要的宏量元素。“炉排炉 + 干法”飞灰的 Ca 含量最高,“流化床 + 半干法”飞灰的 Ca 含量最低;流化床飞灰中的 Al、Si、Fe 等元素含量显著高于炉排炉飞灰。飞灰的矿物相组成均主要为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 、KCl、NaCl 等,烟气处理工艺对其矿物相组成影响不大,但不同的矿物相含量受到烟气处理工艺的影响而有所不同。

(2)因炉排炉和流化床飞灰产率的差异,Cd 在流化床飞灰中的含量较低;流化床飞灰的 Pb、Zn 含量略低于炉排炉飞灰;Cr、Ba、Cu、Ni 等元素受烟气净化工艺影响较大,“炉排炉 + 干法”飞灰中的含量最少。“生活垃圾焚烧污染控制标准”2014 修订版执行之后,升级改造烟气净化系统前后两个焚烧厂飞灰中重金属的含量没有显著差异,表明烟气净化工艺的改造目标仍集中在酸性气体和 NO_x 等的控制上。

(3)炉排炉飞灰的 Pb 浸出毒性较强,流化床飞灰中总量较少的 Cr、Cu、Ni、Cd 等重金属在醋酸缓冲溶液中浸出较多。受石灰与 Pb 结合紧密程度和 Pb 的化学形态的影响,“炉排炉 + 干法”飞灰中的 Pb 比“炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰更容易浸出。

(4)飞灰的酸中和能力与飞灰中的 Ca 含量线性相关,表现为:“炉排炉 + 干法”飞灰 > “炉排炉 + 半干法 + 干法”飞灰 > “流化床 + 半干法”飞灰。在强酸性条件下,炉排炉飞灰的 As、Cd、Cr、Ni、Pb、Zn 元素的浸出浓度主要受重金属总量的影响,两者具有相似的顺序;由于焚烧炉燃烧形式导致重金属的化学形态不同、与含 Al、Fe 等化合物形成络合物等原因,“流化床 + 半干法”飞灰中 As、Ba、Cu、Ni、Pb 的浸出浓度低于相似总量的炉排炉飞灰。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2016.
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistical yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2016.
- [2] Tian H Z, Gao J J, Lu L, *et al.* Temporal trends and spatial variation characteristics of hazardous air pollutant emission inventory from municipal solid waste incineration in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(18): 10364-10371.
- [3] Zhang H, He P J, Shao L M. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **156**(1-3): 365-373.
- [4] Quina M J, Bordado J C, Quinta-Ferreira R M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: an overview[J]. *Waste Management*, 2008, **28**(11): 2097-2121.
- [5] Nie Y F. Development and prospects of municipal solid waste (MSW) incineration in China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2008, **2**(1): 1-7.
- [6] 沈东升, 郑元格, 姚俊, 等. 典型固体废物焚烧飞灰的污染物特性研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2610-2616.
Shen D S, Zheng Y G, Yao J, *et al.* Analysis of pollution characteristics of solid waste incinerator fly ash in Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(9): 2610-2616.
- [7] 叶秀雅, 周少奇, 徐斌, 等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰金属形态分布比较研究[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(11): 4235-4239.
Ye X Y, Zhou S Q, Xu B, *et al.* Comparative study on metal speciation distributions in MSWI fly ash with various particle sizes[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(11): 4235-4239.
- [8] 李娜, 郝庆菊, 江长胜, 等. 重庆市垃圾焚烧飞灰粒径分布及重金属形态分析[J]. *环境化学*, 2010, **29**(4): 659-664.
Li N, Hao Q J, Jiang C S, *et al.* Particle size distribution and speciation analysis of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash in Chongqing, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, **29**(4): 659-664.
- [9] 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.
- [10] 姜永海, 席北斗, 李秀金, 等. 不同浸取剂对垃圾焚烧飞灰浸出特性影响研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(10): 2400-2403.
Jiang Y H, Xi B D, Li X J, *et al.* Effect of different extractants on leaching characteristics of the fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(10): 2400-2403.
- [11] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 不同渗滤条件下垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性[J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 139-142.
Yan J H, Li J X, Chi Y, *et al.* Leaching characteristics of heavy metals in MSW fly ash under different condition[J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(4): 139-142.
- [12] Kosson D S, Van Der Sloot H A, Eighmy T T. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **47**(1-3): 43-75.
- [13] Wang L, Chen Q, Jamro I A, *et al.* Geochemical modeling and assessment of leaching from carbonated municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash[J]. *Environmental Science and*

- Pollution Research International, 2016, **23**(12): 12107-12119.
- [14] Meima J A, Comans R N J. Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(5): 688-693.
- [15] 潘赞. 我国生活垃圾焚烧飞灰毒性行为及其资源化利用过程的风险评估[D]. 上海: 上海大学, 2015. 51-64.
Pan Y. Toxicity behavior of MSWIs fly ash and assessment of its recycling risk in China [D]. Shanghai: Shanghai University, 2015. 51-64.
- [16] 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.
- [17] Yu J, Sun L S, Wang B, *et al.* Study on the behavior of heavy metals during thermal treatment of municipal solid waste (MSW) components[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(1): 253-265.
- [18] Chang F Y, Wey M Y. Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **138**(3): 594-603.
- [19] Chandler A J, Eighmy T T, Hartlen J, *et al.* Municipal solid waste incinerator residues[M]. Amsterdam: Elsevier, 1997.
- [20] HJ 781-2016, 固体废物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法[S].
HJ 781-2016, Solid Waste-Determination of 22 metal elements-Inductively coupled plasma optical emission spectrometry[S].
- [21] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.
- [22] 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].
- [23] HJ/T 300-2007, 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法[S].
HJ/T 300-2007, Solid Waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Acetic acid buffer solution method[S].
- [24] EPA Method 1313, Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure[S].
- [25] Watanabe N, Yamamoto O, Sakai M, *et al.* Combustible and incombustible speciation of Cl and S in various components of municipal solid waste[J]. Waste Management, 2004, **24**(6): 623-632.
- [26] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, **36**(3): 327-363.
- [27] Tian Z P, Zhang B R, He C J, *et al.* The physiochemical properties and heavy metal pollution of fly ash from municipal solid waste incineration [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, **98**: 333-341.
- [28] Peng T H, Lin C L, Wey M Y. Determination of the Pb, Cr, and Cd distribution patterns with various chlorine additives in the bottom ashes of a low-temperature two-stage fluidized bed incinerator by chemical sequential extraction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **295**: 86-96.
- [29] 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.
- [30] 章骅, 何品晶, 李忻洁, 等. 模型化研究 pH 对垃圾焚烧飞灰金属浸出的影响机制 [J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 268-272.
Zhang H, He P J, Li X J, *et al.* Modeling research on impact of pH on metals leaching behavior of air pollution control residues from MSW incinerator [J]. Environmental Science, 2008, **29**(1): 268-272.
- [31] Astrup T, Dijkstra J J, Comans R N J, *et al.* Geochemical modeling of leaching from MSWI air-pollution-control residues [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(11): 3551-3557.

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 Organophosphorus 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) ₂ 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 DNBf-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 Jiapigou 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)