

(HUANJING KEXUE)

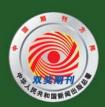
# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第9期

Vol.33 No.9

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办



### 終 能 辞 享 (HUANJING KEXUE)

### ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第9期 2012年9月15日

### 目 次

```
我国4个 WMO/GAW 本底站大气 CH<sub>4</sub> 浓度及变化特征 ········· 方双喜,周凌晞,许林,姚波,刘立新,夏玲君,王红阳(2917)
我国东北地区大气降水稳定同位素特征及其水汽来源 ……… 李小飞,张明军,马潜,李亚举,王圣杰,汪宝龙(2924)
2010年广州亚运期间空气质量与污染气象条件分析 …… 李婷苑,邓雪娇,范绍佳,吴兑,李菲,邓涛,谭浩波,蒋德海(2932)厦门市冬春季灰霾期间大气 PM<sub>10</sub>中多环芳烃的污染特征及来源分析 …… 线冉冉,闫景明,吴水平,王新红(2939)
```

### 地聚物固化生活垃圾焚烧飞灰固化体抗氧化硫杆菌腐 蚀性能的研究

金漫形,孙鑫,董海丽,金赞芳\*

(浙江工业大学生物与环境工程学院,杭州 310014)

摘要:为了探讨地聚合物固化生活垃圾焚烧飞灰后形成的固化体抗强酸性微生物的侵蚀性能,模拟氧化硫杆菌的腐蚀过程,考察经氧化硫杆菌浸泡前后地聚物固化体质量、抗压强度、浸出浓度的变化.结果表明,地聚物固化体具有良好的抗氧化硫杆菌侵蚀能力:浸泡 28 d 后,质量损失 <1%;抗压强度仍达到了 21.88 MPa,抗蚀系数在 0.9 以上;重金属 Cr、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb 的最大浸出浓度仅为:107.7、22.71、39.18、0.56、34.84 和 3.03  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>.并且重金属的浸出浓度随浸泡时间而降低,表明了地聚物具有良好的抗氧化硫杆菌腐蚀的性能.实验通过 X-ray 衍射(XRD)、傅立叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)的分析对地聚物固化体的微观结构进行了表征,并探讨了地聚物固化体抗酸腐蚀性能的机制.

关键词:地聚物;氧化硫杆菌;质量损失;抗压强度;浸出浓度;耐酸机制

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)09-3272-07

# Research on Anti-Corrosion of *Thiobacillus* for the Geopolymer Solidification MSWI Fly Ash

JIN Man-tong, SUN Xin, DONG Hai-li, JIN Zan-fang

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to discuss the anti-*Thiobacillus* corrosion performance of geopolymer solidification MSWI fly ash, the research simulated the *Thiobacillus* corrosion process by experiment, investigated the change of mass, compressive strength, leaching concentration. The results showed that geopolymer had a good anti-corrosion ability: weight loss within 1%, the compressive strength still reached 21.88 MPa after 28 days, the corrosion resistance coefficient was above 0.9. The maximum leaching concentration of Cr, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb were 107.7 μg·L<sup>-1</sup>, 22.71 μg·L<sup>-1</sup>, 39.18 μg·L<sup>-1</sup>, 0.56 μg·L<sup>-1</sup>, 34.84 μg·L<sup>-1</sup> and 3.03 μg·L<sup>-1</sup>, respectively. And the leaching concentration of geopolymer reduced with the immersion time, showed a good anti-*Thiobacillus* corrosion performance. Through the X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope spectra of geopolymer, we investigated the microstructure and mechanism of geopolymer anti-corrosion.

Key words: geopolymer; Thiobacillus; weight loss; compressive strength; leaching concentration; mechanism of anti-acid

重金属是垃圾焚烧飞灰中的重要污染物质[1], 若处理不当,容易通过环境,经水、气、食物等途径 在人体内富集[2],引起严重的健康风险[3,4],因此垃 圾焚烧飞灰作为一种危险废物,对其无害化处理显 得格外重要. 目前,垃圾焚烧飞灰的主要处理技术 有:固化/稳定化技术、药剂稳定化技术、高温熔融 技术[5]. 其中固化/稳定化技术是目前国际上处理 重金属危险废弃物的重要手段之一. 以水泥基材为 固化剂的固化处理技术具有工艺简单、成本低、材 料来源广泛等优点,应用较为广泛[6,7],但其存在增 容比高,重金属易浸出,耐酸性能差等一系列的缺 陷,不利于固化体的资源化利用. 地聚物是近年发 展起来的一种与陶瓷性能相似的新型无机胶凝材 料,是一种无定型的硅铝酸盐化合物,具有独特的三 维网状结构[8~11]. 相对于普通的硅酸盐水泥,其具 有早期强度高、抗酸性强、耐高温等优点,并能有 效固化重金属<sup>[10, 12~14]</sup>,因此利用地聚物固化飞灰中的重金属,对飞灰的无害化处理具有重要意义.

地聚物固化体的环境稳定性在很大程度上决定了其应用前景,其中抗微生物腐蚀性能便是重要的一项. 氧化硫杆菌具有极强的产酸性能,会在很大程度上降低体系的 pH 值<sup>[15]</sup>. 其生长代谢过程中产生的高浓度硫酸会导致材料表面疏松,便于微生物附着,进一步提高了腐蚀速率<sup>[16]</sup>. 本研究首次探讨了地聚物固化体的抗氧化硫杆菌的腐蚀性能,通过动态破坏实验,考察微生物生长过程中对地聚物固化体的影响,特别是地聚物固化体中重金属浸出浓度的变化,以期为地聚物固化体的资源化利用提供

收稿日期: 2011-12-07; 修订日期: 2012-02-21

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y4090575)

作者简介: 金漫彤(1967~),女,教授,主要研究方向为重金属污染控制,E-mail:jmtking@zjut.edu.cn

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: jinzanfang@ zjut. edu. cn

实验依据.

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验材料

主要实验材料包括:偏高岭土(苏州土)、垃圾 焚烧飞灰(杭州市绿能环保发电厂)、水玻璃(模数 n=3)、氢氧化钠(分析纯,片状)等.

实验采用 X 射线能谱仪(EDS)分析偏高岭土及飞灰的主要化学组成,结果见表 1.

表 1 偏高岭土及飞灰的主要化学组成(质量分数)/%

Table 1 Chemical composition of metakaolin and

fly	ash	( mass	fraction)/%	
				_

化学成分	$\mathrm{SiO}_2$	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
偏高岭土	54. 96	42. 22	0.4	2. 42	_	_
飞灰	9. 2	3. 32	5. 2	_	40. 3	2. 2

偏高岭土的主要成分为 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在地聚物的反应中起主要作用.通过与国内不同地区垃圾飞灰成分的对比表明,本实验使用的飞灰中的主要成分及重金属含量与国内其他地区<sup>[17]</sup>较为接近,具有较好的代表性.飞灰中含有大量的 CaO,这是在烟气脱硫过程中投入大量含钙吸附剂引起的,研究表明,飞灰中的 CaO 在碱性条件下能迅速释放Ca<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>能有效激发硅酸盐和多硅铝酸盐网络的形成,加快地聚物凝结和硬化的速度,并能在一定程度上增强地聚物的强度<sup>[18,19]</sup>.飞灰中主要的重金属元素为Pb、Zn、Cu、Cr、Hg和Cd等,实验前对飞灰的重金属含量进行了测试,结果见表2.

表 2 飞灰中重金属含量/mg·kg<sup>-1</sup>

Table 2	Heavy metals	concentration i	in fly	ash/mg·kg <sup>-1</sup>
---------	--------------	-----------------	--------	-------------------------

重金属	Pb	Zn	Cu	Cr	Hg	Cd
飞灰中含量	3 084	4 745. 6	587. 6	160. 8	5. 84	125. 04

### 1.2 实验仪器和分析方法

偏高岭土和垃圾焚烧飞灰的化学组成采用 VANTAGE ESI 型号的 X 射线能谱仪(美国 Thermo Noran 公司生产)测定; 抗压强度采用 WE-10A 型万 能实验机(长春试验机厂生产)测定;重金属的浸出浓度采用 Agilent 7500 系列电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司生产)测定;地聚物的分子结构采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱(美国 Thermo 公司生产)分析. 重金属浸出液的制备按照《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(GB 5085. 2-1997)进行.

### 1.3 地聚物固化垃圾焚烧飞灰的工艺

本实验地聚物固化垃圾焚烧飞灰的配方是根据 偏高岭土、水玻璃、氢氧化钠、飞灰等原材料中Si、 Al、Na的含量,以SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比(A)和Na<sub>2</sub>O/ SiO, 的摩尔比(B)来确定地聚合物固化飞灰的配 方. 具体做法如下:将 23 g 片状氢氧化钠加入 139.92 g 水玻璃中, 充分搅拌, 使氢氧化钠溶解, 制 成碱激活剂,冷却备用;将144g偏高岭土、96g飞 灰混合均匀后放入搅拌器中,搅拌过程中缓慢倒入 碱激活剂,并加 18 mL 蒸馏水,搅拌均匀后捣入 2 cm × 2 cm × 2 cm 的模具中, 钝化 24 h 后脱模, 置于 温度为 20℃ ±3℃,相对湿度为 60% ±5% 的恒温恒 湿箱中,养护28 d. 按照《固体废物浸出毒性浸出方 法——水平振荡法》(GB 5086.2-1997)的规定,对 地聚物浸出液的 pH 值进行了测定,结果表明其 pH 在9.0~10.0之间,符合危险废物安全填埋中关于 废物浸出液 pH 的要求,也符合相关资源化利用要

#### 1.4 氧化硫杆菌的培养及富集

利用表 3 的斯塔克 (Starkey) 培养基<sup>[20]</sup> 配制 1 000 mL 培养液. 加热使其完全溶解,搅拌均匀. 待冷却后用稀硫酸溶液调节 pH 至 2.0~3.5,此 pH 范围最适宜所选氧化硫杆菌的生长. 将培养液分别倒进 2 个锥形瓶中,A 为实验组,B 为对照组. 将锥形瓶和硫粉包扎好放入高压灭菌锅中,在 120℃下灭菌 20 min,完全冷却后,将硫粉加入培养基中,最后将硫杆菌的菌液接种至 A 培养基中. 静置 3 d,之后将 2 组培养基放到摇床上振荡培养,培养 5 d 后进行浸泡实验.

表 3 Starkey 培养基的配方

Table 3 Formula of Starkey's medium

成分	$CaCl_2$	$(NH_4)_2SO_4$	$\mathrm{KH_{2}PO_{4}}$	MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	蒸馏水
含量/g·L <sup>-1</sup>	0. 25	0. 2	3. 0	0.5	0.01	1 000 mL

#### 1.5 氧化硫杆菌侵蚀地聚物固化体实验

将养护 28 d 的地聚物固化体浸泡到 A、B 两组培养基中,实时监测培养基中 pH 值的变化情况,由

于 A 组中氧化硫杆菌处于对数生长期,繁殖迅速,体系中的 pH 值有所下降,甚至达到了 1.5. 之后由于体系中代谢产物的积累,营养物质的消耗,氧化硫

杆菌的活性有所下降,因此实验过程中浸泡液每隔7 d 更换一次,在浸泡期间保证浸泡液均匀.分别取浸泡4、7、14、21、28 d 的地聚物固化体,考察其质量、抗压强度以及重金属浸出浓度的变化.

### 2 结果与讨论

# **2.1** 经氧化硫杆菌及对照组溶液浸泡后地聚物固化体质量变化

地聚物固化体经氧化硫杆菌及对照组溶液浸泡28 d 后,表面均没有出现肉眼可见的缺陷,没有粉化、起砂现象. 泡于 A、B 两种溶液中试块的质量变化结果见表 4.

表 4 地聚物固化体质量变化1)

Table 4 Weight change of fly ash geopolymer

实验指标	-	-	时间/d		
<b>头</b> 迦1470	4	7	14	21	28
实验组质量/g	42. 61	42. 51	42. 35	42. 73	41. 99
对照组质量/g	42. 92	42. 26	41.03	42. 38	42. 17
质量损失率/%	0.711	0. 588	0.312	-0.332	0. 429

1)正值表示质量增加;负值表示质量减少

从表 4 可以看出, 地聚物固化体在氧化硫杆菌溶液中的质量比较稳定, 与对照组质量相差也很小. 研究证明<sup>[21]</sup> 若强酸对地聚物固化体的硅铝酸盐框架产生严重腐蚀, 将会破坏 Si—O—Al 键, 使体系中Si—OH、Al—OH 的量增多, 导致地聚物部分溶解, 产生较严重的质量损失, 实验结果显示地聚物的失重、增重均小于1%, 说明氧化硫杆菌的腐蚀作用不足以破坏地聚物固化体中的 Si—O—Al 键, 地聚物的硅铝酸盐框架没有受到严重腐蚀, 表明了其良好的抗氧化硫杆菌腐蚀的性能.

### 2.2 强酸微生物对地聚物固化体力学性能的影响

为研究强酸微生物腐蚀对地聚物固化体力学性能的影响,实验测定了经氧化硫杆菌腐蚀后的地聚物固化体的抗压强度变化,结果见图 1.

从图 1 可以看出,实验组及对照组中地聚物固化体的抗压强度均随着试块在溶液中浸泡时间的增加而减少,前 7 d 抗压强度的降低速度最快,达到了20%以上,但是 7 d 后,抗压强度的波动变小,表明前 7 d 对地聚物固化体的影响最大. 氧化硫杆菌虽然不足以破坏地聚物中的Si—O—Al键,但是溶液中的 H+会进入地聚物网状结构,取代地聚物中可交换的阳离子(Na+和 K+)<sup>[22]</sup>,从而改变地聚物的结构,由于地聚物是一种无定形的无机聚合物,在酸性条件下,地聚物会解聚生成单聚物、二聚物及三聚

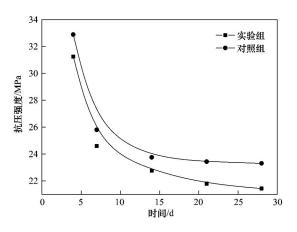


图 1 氧化硫杆菌对地聚物固化体抗压强度的影响

Fig. 1 Influence of *Thiobacillus* on the compressive strength of fly ash geopolymer

物,同时释放 MOH(M 为 Na 或 K)中和溶液中的 H<sup>+</sup>,碱金属离子取代 H<sup>+</sup>,使地聚物的结构恢复正常,因此地聚物的抗压强度会趋于稳定. 浸泡 28 d 后,抗压强度仍达到 21.88 MPa,抗蚀系数在 0.90 以上,表明地聚物固化体具有优良的耐氧化硫杆菌腐蚀性能.

### 2.3 强酸微生物对地聚物浸出浓度的影响

为进一步研究强酸微生物对地聚物的影响,本实验考察经氧化硫杆菌侵蚀后,地聚物的重金属浸出浓度变化,实验结果见图 2.

由图 2 可知地聚物固化体在经过氧化硫杆菌溶液浸泡后,重金属 Cr、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb 的最大浸出浓度仅为:107.7、22.71、39.18、0.56、34.84和3.03 μg·L<sup>-1</sup>,表明氧化硫杆菌对地聚物固化体重金属的浸出影响很小.随着浸泡时间的增长,重金属的浸出浓度反而降低了,对实验组及对照组浸泡溶液做重金属浸出浓度的检测并没有发现重金属离子,表明重金属离子没有被洗脱进入溶液,因此重金属已被地聚物所固化. 地聚物结构在氧化硫杆菌的腐蚀作用下发生了一定的改变,以机械阻滞作用吸附的重金属可以通过生成金属螯合物而结合于网状结构中,并能增强地聚物的强度<sup>[23]</sup>. 因此,重金属离子的浸出液浓度会逐渐降低,这也能解释地聚物在前期抗压强度快速下降后趋于稳定的原因.

由图 2 可知,地聚物对重金属离子的固化作用存在一定的差异性,Cu、Zn 的固化效果较差,28 d 后的浸出浓度分别下降了 23.3%、45.0%,其他几种重金属的固化效果均较好,28 d 后的的浸出浓度下降量在 65%以上,说明地聚物对重金属的固化存在一定的竞争性,这与一些学者的研究相符<sup>[12]</sup>.

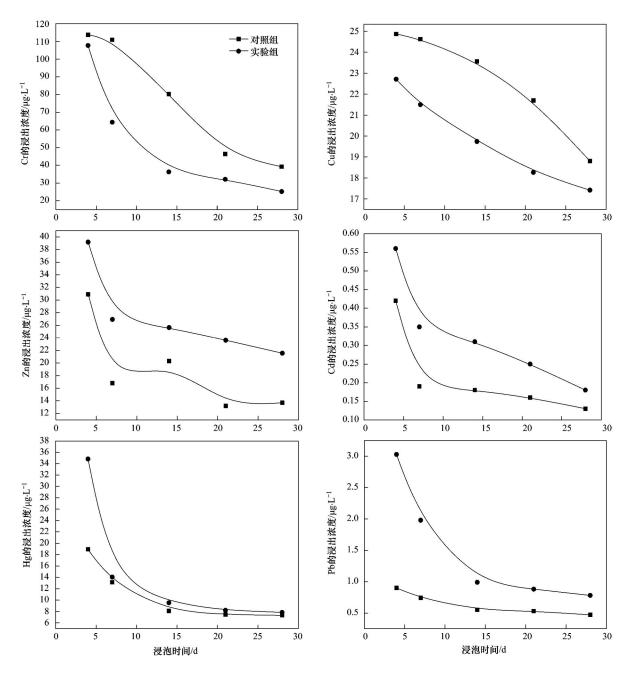


图 2 氧化硫杆菌侵蚀对地聚物固化体重金属浸出浓度的影响

Fig. 2 Heavy metal leaching concentration after corrosion of Thiobacillus

### 2.4 地聚物固化体微观结构表征和其抗酸、固化 重金属机制研究

地聚物固化体的主要原料偏高岭土是由高岭土 在较低温度(800℃)煅烧下形成的,煅烧过程中发 生如下反应:

$$n(\operatorname{Si}_2\operatorname{O}_5 \cdot \operatorname{Al}_2(\operatorname{OH})_4) \longrightarrow$$
  
 $(\operatorname{Si}_2\operatorname{O}_5, \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_2)n + 2n\operatorname{H}_2\operatorname{O}$ 

该反应使高岭土中高岭石[ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ]、明矾石[ $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ]、石英( $SiO_2$ )等晶态矿物转变成一种无定形结构,从而具有较高的火山灰

活性. Davidovits [24] 认为在碱的激发下,偏高岭土等矿物首先发生硅铝氧盐的解聚,形成一系列低聚状态的[SiO<sub>4</sub>] <sup>4-</sup> 和[AlO<sub>4</sub>] <sup>5-</sup> 离子,然后再与体系中的碱金属离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>)结合,形成一种过渡性物质,最后[SiO<sub>4</sub>] <sup>4-</sup> 和[AlO<sub>4</sub>] <sup>5-</sup> 离子发生聚合反应生成自由水及一种具有类沸石结构的硅铝酸盐化合物,即地聚物. 由于沸石型结构在酸性条件下比较稳定,因此地聚物固化体能表现出良好的耐酸性. 研究表明地聚物终产物的形态可以分为 3 类,其名称及结构式见表 5.

表 5 地聚物的 3 种结构形态

Table 5 Three constructions of geopolymer

	1 (1)1	e 5 Three constructions of geopolymer
名称	缩写	结构式
单硅铝 地聚物	PS	Si
双硅铝 地聚物	PSS	Si Al Si
三硅铝地聚物	PSDS	

由于体系中 Al³+连接了 4 个氧原子,导致聚合物中带有负电荷,因此体系中碱金属原子起到了平衡电荷的作用,最终产物以离子键及共价键为主,范德华力为辅,形成了一种分子尺寸的牢笼型微观结构<sup>[25]</sup>,这种牢笼结构能有效地固化体系中的重金属,并能有效地防止渗漏. 体系中各种重金属离子可能直接参与电荷平衡而取代碱金属离子在体系中的位点,使重金属更有效地固定于地聚物结构中.

飞灰及地聚物固化体的 X-ray 衍射(XRD)图谱见图 3,可以看出,飞灰具有明显衍射峰,表明在飞灰的矿物组成中有大量的晶体结构,通过分析表明这些晶体主要为石英及高岭石,这些晶体在地聚物形成的过程中一般不参与化学反应. 从地聚物固化体的 XRD 图谱中可以看出其结构主要为无定形态,存在的一些较尖锐衍射峰是来自飞灰中石英、高岭石的衍射峰,20角在 20°~40°之间有一个宽大的衍射峰包,这是无定形硅铝酸盐矿物所特有的结构<sup>[26-28]</sup>,由此也证明聚合物固化体是由一种复杂的无定形硅铝酸盐组成的,而硅铝酸盐本身就具有良好的耐酸性能,这也能解释地聚物固化体具有良好耐酸性的原因. 在地聚物固化体中没有新的晶相生

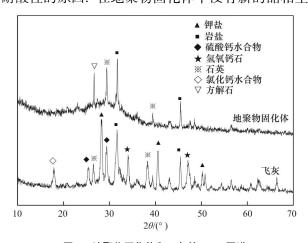


图 3 地聚物固化体和飞灰的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of geopolymer and fly ash

成,表明飞灰中的重金属已经以某种形式键合到地 聚物的骨架中.

为了研究地聚物添加飞灰后结构的变化,分别 对养护28 d后的纯地聚物以及添加飞灰的地聚物 固化体做红外光谱测试分析,结果见图 4. 其中纯地 聚物在红外高频区3 435.7 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰表示 游离态水H-O-H的伸缩振动,中频区1673.6 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰表示游离态水H—O—H的弯曲 振动,表明在地聚物反应的过程中一部分水分子进 入了产物的结构中,这部分水主要吸附于地聚物表 面或地聚物结构的环内空腔中<sup>[29]</sup>. 对比图 4 中(a) 和(b)的红外光谱,发现多处特征谱带发生了偏移, 995.8 cm<sup>-1</sup> 附近出现的吸收峰为 Si—O—Si 和 Si-O-Al的不对称伸缩振动峰,加入飞灰后,这一 振动峰明显变宽,这是由于重金属的加入对这一红 外振动峰产生了影响,表明重金属已经键合到了地 聚物的骨架中,同时在 Si-O 周围形成了复杂的阳 离子作用层[30]. 674.3 cm-1附近出现的吸收峰表示 Si-O-Al 四面体的对称伸缩振动峰, 重金属也影 响了这一红外振动模式,表明重金属取代了地聚物 体系中的部分基团, 使体系中[SiO4]4-等一些阴离 子基团周围环境发生了变化<sup>[31]</sup>. 447.3 cm<sup>-1</sup>附近的 红外振动峰表示 Si-O-Si 和 O-Si-O 弯曲振动 峰,这部分的偏移表明重金属以某种结合方式与聚 合物发生了键合. 从地聚物的红外光谱中可以看出 飞灰中重金属能有效的固定于地聚物三维网状结构 中,同时由于重金属的作用,地聚物的结构也发生了 一定的变化.

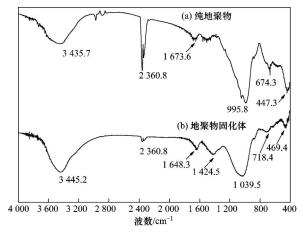
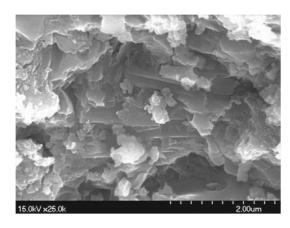


图 4 纯地聚物和地聚物固化体的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of geopolymer and geopolymer solidification MSWI fly ash

将地聚物固化体进行 SEM 分析,观察地聚物固 化体的微观结构,结果见图 5. 可以看出,地聚物的



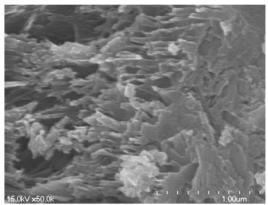


图 5 地聚物固化体的扫描电镜图

Fig. 5 Scanning electron microscope image (SEM) of geopolymer

表观形态是一个不完全均匀的无定形态,在不连续的无定形态物质之间有部分石英及高岭石存在. 地聚物固化体具有致密的层状结构,因此在宏观上表现出良好的力学性能; 地聚物层间空隙很小,使其具有较大的比表面积,因此具有较强的吸附能力,可以有效地固定体系中的重金属,因此地聚物固化体具有较强的抗压强度以及较低的浸出浓度.

### 3 结论

- (1)经氧化硫杆菌浸泡后,地聚物固化体的质量变化很小,28 d的浸泡过程中,其增重、失重均小于1%.
- (2)经氧化硫杆菌浸泡后,地聚物固化体的抗压强度在前7d降低比较明显,但是由于地聚物固化体的特殊结构,其抗压强度在后期比较稳定,在氧化硫杆菌液中浸泡28d后的抗压强度仍达到了21.88MPa.
- (3)经氧化硫杆菌浸泡后,地聚物固化体中重金属 Cr、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb 的最大浸出浓度仅为:107.7、22.71、39.18、0.56、34.84 和 3.03 μg·L<sup>-1</sup>,并且浸出浓度随浸泡时间而降低,表明地聚物固化体对重金属具有良好的固化作用,实验还发现重金属在固化过程存在一定的竞争性.
- (4)地聚物固化体作为一种新型的功能材料, 能有效地抵御氧化硫杆菌的腐蚀,表明其良好的抗 微生物腐蚀性能,为飞灰的无害化及资源化处理开 辟了新的方向.

### 参考文献:

- [1] 蒋建国,许鑫,张妍. 城市垃圾焚烧飞灰的硅酸盐水泥稳定 化效果研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(12): 2564-2569.
- [2] 魏树和,杨传杰,周启星.三叶鬼针草等7种常见菊科杂草植物对重金属的超富集特征[J].环境科学,2008,29(10):

2912-2918.

- [3] 钟道旭, 韩存亮, 蒋金平, 等. 镀锌厂周围农田土壤-水稻中 重金属污染及其风险[J]. 土壤, 2011, **43**(1): 143-147.
- [4] 李静, 俞天明, 周洁, 等. 铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的 污染健康风险评价[J]. 环境科学, 2008, **29**(8): 2327-2330.
- [5] 杨福云,吴国防,刘清才,等.城市垃圾焚烧飞灰理化性质及处理技术[J].重庆大学学报(自然科学版),2006,29(9):56-59.
- [6] Bertolini L, Carsana M, Cassago D, et al. MSWI ashes as mineral additions in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(10): 1899-1906.
- [7] Wang K S, Lin K L, Huang Z Q. Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement [ J ]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(1): 97-103.
- [8] 金漫形,金赞芳,黄彩菊. 地聚合物固化重金属 Pb<sup>2+</sup>的研究 [J]. 环境科学, 2011, **32**(5): 1447-1453.
- [9] 孙道胜,王爱国,胡普华. 地质聚合物的研究与应用发展前景[J]. 材料导报,2009,23(4):61-65.
- [10] 金漫彤, 张琼, 楼敏晓, 等. 粉煤灰用于土壤聚合物固化重 金属离子的研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, **26**(3): 467-471.
- [11] Zhang J G, Provis J L, Feng D W, et al. Geopolymers for immobilization of  $\operatorname{Cr}^{6+}$ ,  $\operatorname{Cd}^{2+}$ , and  $\operatorname{Pb}^{2+}$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157 (2-3): 587-598.
- [12] 徐建中,周云龙,唐然肖. 地聚合物水泥固化重金属的研究 [J]. 建筑材料学报,2006,9(3):341-346.
- [13] 安金鹏, 卢忠远, 严云. 粉煤灰基地聚物水泥固化重金属和放射性废物研究现状及发展趋势[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(12): 1086-1091.
- [14] 金漫形, 沈学优. 土壤聚合物的制备及其固化重金属离子的研究[J]. 化工环保, 2005, **25**(2): 84-86.
- [15] 韩静云, 戴超, 郜志海, 等. 混凝土的微生物腐蚀[J]. 材料导报, 2002, **16**(10): 42-44.
- [16] 唐咸燕,肖佳,陈烽,等. 混凝土硫酸杆菌腐蚀研究进展 [J]. 腐蚀与防护,2007,28(1):29-31.
- [17] 叶暾旻, 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.

- [18] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lorenzen L. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part 1. Theory and applications [J]. Minerals Engineering, 1997, 10(7): 659-669.
- [19] Gaboriaud F, Nonata A, Chaumout D. Aggregation and gel formation in basic Silico-Calco-Alkaline solutions studied: a SAXS, SANS and ELS study [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(28): 5775-5781.
- [20] 周群英,高廷耀. 环境工程微生物学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社,2005.93-94.
- [21] Bakharev T. Resistance of geopolymer materials to acid attack
  [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(4): 658-670.
- [22] Davis M E, Lobo R F. Zelite and molecular sieve synthesis [J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 4(4): 756-768.
- [23] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29 (8): 1189-1200.
- [24] Davidovits J. Properties of geopolymer cements [A]. In:
  Proceedings of the first international conference on alkaline
  cements and concretes [C]. Kiev: Scientific Research Institute
  for Binders and Materials, 1994. 131-149.

- [25] 王宝贞,王琳. 城市固体废物渗滤液处理与处置[M]. 北京: 化学工业出版社,2005.128-188.
- [26] Nazari A, Bagheri A, Riahi S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(24): 7395-7401.
- [27] Zhang Y S, Sun W, Chen Q L, et al. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1-2): 206-213.
- [28] Al-Zboon K, Al-Harahsheh M S, Hani F B. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1-3): 414-421.
- [29] Álvarez-Ayuso E, Querol X, Plana F, et al. Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3): 175-183.
- [30] Lee W K W, Van Deventer J S J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 211(1): 49-66.
- [31] Barnett S J, Macphee D E, Lachowski E E, et al. XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(5): 719-730.

## **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 9 Sep. 15, 2012

### **CONTENTS**

CH <sub>4</sub> Concentrations and the Variation Characteristics at the Four WMO/GAW Background Stations in China	FANC Shuang vi 7HOLL Ling vi VII Ling et al. (2017)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation over Northeast China and Its Water Vapor Sources	
Study on Air Quality and Pollution Meteorology Conditions of Guangzhou During the 2010 Asian Games	
Characteristics and Sources of PM <sub>10</sub> -bound PAHs During Haze Period in Winter-Spring of Xiamen	
Improvement and Application of the Method for Determination of OCEC Split	
Characteristics of Mercury Pollution in Soil and Atmosphere in Songhua River Upstream Jia-pi-gou Gold Mining Area	
Pollution Characteristics and Health Assessment of Particulate Mercury in Hebei Rural Households	
Composition and Characteristics of Volatile Organic Chemicals Emission from Printed Circuit Board Factories	
Preliminary Study Concerning Emissions of the Volatile Organic Compounds from Cooking Oils	
Characteristics of Biofilm Phase During the Long-term Degradation of a Toluene-contaminated Gas Stream Using BTF	
Performance of Cross Flow Trickling Filter for H <sub>2</sub> S Gas Treatment	LIU Chun-iing. LI Jian. LIU Jia. et al. (2987)
Study on Mercury Re-emissions During Fly Ash Utilization	
Construction of Semi-analytical Model for Inversing Total Suspended Matter in Lake Taihu and Chaohu and Assessment of Its Applic	
Association Study Between Water Quality of Chaohu Lake and Resources Input in Agriculture of Basin	
Sediment and Pore Water Nutrient Characteristics in Growing Zones of Alternanthera philoxeroides in the Shiwuli River, Chaohu Lak	
Enrichment Characteristic of Phosphorus in Surface and Core Sediments of Chaohu Lake and the Pollution Quantification	
Spatial Distribution Characteristics and Correlation Analysis of Organic Matter Total Nitrogen and Total Phosphorus in Topsoil Aron	ınd Chaohu Lake
opania zanama onamenta an openia zanama	···· CHEN Shu-gin, CHU Zhao-sheng, HU She-rong, et al. (3031)
Dynamic Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in the Representative Input Tributaries of Danjiangkou Reservoir	LEI Pei. ZHANG Hong, SHAN Bao-ging (3038)
Effects of Thermal Stratification on Spring Blooms in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	
Explore the Spatial and Temporal Patterns of Water Pollution in the Yincungang Canal of the Lake Taihu Basin, China	
Analysis on the Forms and Release Potential of Nutrients in Sediments from Lakes in the West Jiangsu Province	
Spatial Distribution and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments from Western Lakeside Belt o	f Lake Tajhu
	GAN Shu, LU Shao-yong, QIN Pu-feng, et al. (3064)
Source Apportionment of Nitrogen and Phosphorus from Cropping Non-point Source Pollution in Nansi Lake Basin	LIU Jing, LU Feng, YANG Yan-zhao, et al. (3070)
Relationship Between Dissolved Organic Carbon and DBP in the Pearl River Water	· HE Hong-wei, ZHOU Da-cheng, WANG Bao-giang, et al. (3076)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Township Water Sources in Dongjiang River Basin	
Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Maozhou River, Shenzhen	
Distribution Patterns of Heavy Metals in Surficial Sediment and Their Influence on the Environment Quality of the Intertidal Flat of	Luovuan Bay, Fujian Coast
	····· GAO Wen-hua, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, et al. (3097)
Study on the Changes of Macrobenthos Communities and Their Causes in Bohai Bay	CAI Wen-gian, LIU Lu-san, OIAO Fei, et al. (3104)
Construction of Groundwater Contamination Prevention Mapping System	
Uncertainty Analysis of Groundwater Protection and Control Zoning in Beijing Plain	LU Yan, HE Jiang-tao, WANG Jun-jie, et al. (3117)
Nitrate Storage and Transport Within a Typical Karst Aquifer System in the Paralleled Ridge-valley of East Sichuan	
Adsorption of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto Modified Activated Carbons	TONG Xi-zhen, SHI Bao-you, XIE Yue, et al. (3132)
Investigation of the Oxidation Reaction of O <sub>3</sub> with Bromide Ion in Aqueous Solution	
Determination of the Distribution of Relative Molecular Mass of Organic Matter by High Pressure Size Exclusion Chromatography will	th LIV and TOC Detectors
Determination of the Distribution of restains indiced at mass of organic states by High Possitie Size Excellent Chromatography with	ZHANG Han, DONG Bing-zhi ( 3144 )
Black Water Bloom Induced by Different Types of Organic Matters and Forming Mechanisms of Major Odorous Compounds	
Effect of Fe and Fe/Ni Nanoparticles on the Biodegradation of Phenol by BFN at Different pH Values	
Pretreatment of High-Concentration Acrylic Acid Wastewater by the Multi-Stage Microaerobic Biological Fluidized Bed Reactor · · ·	
Denitrification on Secondary Effluent of Acrylic Fiber Wastewater by Tri-Stage Biofilm Advanced Reactor	XU Shao-yang, JIANG Jin-yuan, ZHOU Yue-xi, et al. (3172)
Dynamic Adsorption of Cadmium ( II ) in Water on Modified Peanut Shells	LONG Teng, YI Xiao-yun, DANG Zhi (3177)
Adsorption Properties of Thiocyanate Anion on Granular Mg/Al Mixed Oxides	··· WANG Xiu-juan, WANG Hai-zeng, SUN Bao-wei, et al. (3182)
Model of Regularity of Ammonia Transformation Along Marine Biological Aerated Filter	··· LUO Rong-qiang, HOU Sha-sha, SHEN Jia-zheng, et al. (3189)
Aerobic Granular Sludge Bulking Due to the Lack of Nutrient and Its Recovery	····· ZHANG Zhu, GAO Da-wen, YUAN Xiang-juan, et al. (3197)
Enhanced Hydrolysis of Waste Activated Sludge by Biosurfactant · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Enrichment and Identification of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	··· LIU Dong-ying, QIU Yan-ling, YUAN Xian-zheng, et al. (3208)
Isolation, Identification and Characterization of an Atrazine Degrading Bacterium	
Isolation, Identification and Enzymological Characterization of a New Fungal with High Laccase Production from Agricultural Waste	Composting
	····· REN Xiu-juan, FAN Chang-zheng, LU Lun-hui, et al. (3220)
Screening and Identification of Microorganisms for Decolorization of Molasses Spent Wash	
Analysis of Microbial Community Structure in Lactic Acid Fermentation from Kitchen Waste	
Effect of Covalent Functionalization on DNA Cleavage Activity and ROS Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes	
Research on Mercury Methylation by Geobacter sulfurreducens and Its Influencing Factors	
Uptake Effect of Cd and Pb by Rape Under Single Cd/Pb and Cd-Pb Combined Stress	····· WU Wen-fei, NAN Zhong-ren, WANG Sheng-li, et al. (3253)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Farming Domestic Muscovy Duck Originated from Au/Cu Mini	ng and Smelting Activites
	···· HANG Xiao-shuai, LIANG Bin, WANG Wen-lin, et al. (3261)
Effects of the Environmental Hormone Cypermethrin on the Reproduction of Brachionus calyciflorus	······ DONG Xue-xing, YANG Jia-xin, LÜ Lin-lan, et al. (3266)
Research on Anti-Corrosion of Thiobacillus for the Geopolymer Solidification MSWI Fly Ash	JIN Man-tong, SUN Xin, DONG Hai-li, et al. (3272)
Chlorination Transformation and Volatilization of Heavy Metals in Fly Ash from the Incineration During the Disposal Process with H	
Study on Greenhouse Gas Emissions from Urban Waste Disposal System; A Case Study in Xiamen	
Fate Analysis of NPEOs and Their Metabolites in Municipal Wastewater Plants	LIAN Jing, LIU Jun-xin ( 3295 )

### 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编:赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委:(按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄耀 鲍强潘纲潘涛魏复盛

# 环枪种草

### (HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊) 2012年9月15日 33卷 第9期

### ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 9 Sep. 15, 2012

主	管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief	•	OUYANG Zi-yuan
<i>&gt;</i> 1₩1	74	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18 号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail:hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www.hjkx.ac.cn
出	版	4	Published	by	Science Press
щ	/UX	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	吉订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	<b>科学出版社</b>	Distributed	by	Science Press
~	.,	电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail; journal@ mail. sciencep. com
订 购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总统	发行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)	-		Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号:  $\frac{ISSN}{CN}$  0250-3301  $\frac{11-1895/X}{11-1895/X}$ 

国内邮发代号: 2-821

国内定价:70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行