



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180332

碱液浸取土壤中氰化物的动力学特性

杨宗政¹, 杨婷婷¹, 曹晓乐¹, 曹井国¹, 邱沙², 陈志国²

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;

2. 天津华北地质勘查局天津华堪环保科技有限公司, 天津 300170)

摘要: 为揭示从含氰土壤中浸取氰化物的动力学特征, 对碱性溶液浸取土壤中氰化物进行研究, 考察浸取固液比、搅拌强度、浸取温度和土壤粒径对氰化物浸取效果的影响, 并根据不同的动力学模型进一步探究浸取机理. 结果表明: 随着浸取温度升高、土壤粒径减小, 氰化物浸取分数增大; 氰化物浸取过程较好地符合“收缩未反应芯模型”中的内扩散控制模型, 浸取过程遵循动力学模型 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$, 浸取活化能为 34 400 J/mol, 据此建立的氰化物浸取经验方程为 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=7.6\times 10^4\cdot r^{-1}\cdot e^{-34\ 400/RT}\cdot t$.

关键词: 氰化物; 污染土壤; 浸取; 动力学; 温度; 粒径

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2020)02-0045-06

Kinetic Characteristics of Leaching Cyanide from Soil with Alkaline Solution

YANG Zongzheng¹, YANG Tingting¹, CAO Xiaole¹, CAO Jingguo¹, QIU Sha², CHEN Zhiguo²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Huakan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Tianjin North China Geological Exploration Bureau, Tianjin 300170, China)

Abstract: In order to reveal the kinetic characteristics of cyanide leaching from cyanide contaminated soil, leaching of cyanide in soil was conducted with alkaline solution. The effect of solid-liquid ratio, stirring intensity, temperature and soil particle size on cyanide leaching process was investigated, and the leaching mechanism was further studied according to different kinetic models. The result shows that with higher temperature or smaller soil particle size, the cyanide leaching fraction was increased. The cyanide leaching process was in good agreement with the internal diffusion control model in shrinking-core model. The leaching process follows the kinetic model $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$, and the leaching activation energy was about 34.4 kJ/mol. Based on that, the empirical equation of cyanide leaching was established as: $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=7.6\times 10^4\cdot r^{-1}\cdot e^{-34\ 400/RT}\cdot t$.

Key words: cyanide; contaminated soil; leaching; kinetics; temperature; particle size

众所周知, 氰化物(如氢氰酸、氰化钾等)具有很强的毒性. 它们可通过多种途径进入人体, 使人的中枢神经系统瘫痪进而引发呼吸困难, 甚至会导致死亡^[1]. 氰化物具有良好的络合性能、表面活性 and 活化性能, 使其在染料涂料、黄金冶炼、金属加工、电镀、有机化工等行业得到了广泛应用, 同时也带来了严重

的环境污染问题^[2]. 氰化物在土壤中的降解速率远低于在水体中的降解速率, 尤其是在干旱的环境下, 土壤中的氰化物会高度富集^[3], 这对地表环境、土地利用和地面水、地下水具有严重的危害. 因此, 氰化物污染治理刻不容缓.

目前, 氰化物污染土壤的治理方法主要有植物

收稿日期: 2018-09-27; 修回日期: 2018-12-20

基金项目: 天津华北地质勘查局 2016 年科技支撑项目(HK2016-B5); 国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201810057012)

作者简介: 杨宗政(1974—), 男(满), 天津人, 教授; 通信作者: 曹井国, 副教授, cjj@tust.edu.cn

法、生物法、焚烧法、化学氧化法和淋洗技术等。植物法和生物法因具有环境友好的特点而在近年来备受关注,但都存在环境适应性差以及处理周期长等缺点,且目前仍处于实验室研究阶段,无法实现大规模、工业化的应用^[4-9]。焚烧法虽具有处理效率高的优点,但其反应温度高,能耗大。化学氧化方法是一种应用较为广泛的方法,但在处理过程中因大量使用氧化剂,不仅提高了处理费用,而且会破坏土壤的理化性质,产生二次污染^[10-11]。淋洗技术采用物理方式将土壤中的污染物溶解或迁移至淋洗液中,再对淋洗液中的污染物进行处理,淋洗液不会破坏土壤结构,且处理后可循环利用,具有适用范围广、见效快、处理容量大、效果显著、处理成本低等特点^[12-13]。邱沙等^[14-15]提出用异位筑堆淋洗-废水解毒工艺处理氰化物污染土壤,采用 pH 为 10~11 的石灰水对污染土壤进行淋洗,采用碱性氯化法处理淋洗液中的氰化物,实验结果表明处理后的土壤和淋洗液均满足排放标准,表明这种工艺对处理氰化物污染土壤具有实际应用的可行性,但对氰化物的结合位点、动力学过程、传质速率等缺乏研究,需从动力学及传质机理上研究污染土壤中氰化物的去除。

土壤中氰化物的浸取效率通常与浸取条件、扩散速率等息息相关,因此研究浸取过程的动力学对提高氰化物浸取效率具有重要意义。因氰化物具有较大的溶解度(20℃氰化钠在水中的溶解度为 37 g),且在酸性条件下易形成 HCN 气体,存在安全隐患,故本文以碱性溶液作为淋洗液,研究碱液浸取污染土壤中氰化物的过程,考察固液比、搅拌强度、浸取温度和土壤粒径对氰化物浸取的影响,为含氰土壤的治理提供科学方法和理论依据。

1 材料与方法

1.1 氰化物污染土壤及试样

实验所用土样取自天津某氰化物污染场地,采用离子色谱法对其中氰化物含量进行多次测定,测得的氰化物含量在 5.44~18.3 mg/kg,分布不均匀,平均含量为 13.8 mg/kg。污染土壤的含水率为 3.04%,密度为 2.24 g/cm³,容重为 1.0 g/cm³,总孔隙度为 56.27%,比表面积为 43.92 m²/g;污染土壤由 0.55%黏粒、83.08%粉粒和 16.37%砂粒组成。

污染土壤经标准筛筛分为 0.5 mm < r₀ ≤ 1 mm、1 mm < r₀ ≤ 2 mm、2 mm < r₀ ≤ 3 mm 和 3 mm < r₀ ≤ 5 mm 4 种粒径,为实验提供不同粒径的土样。

1.2 实验方法

用氢氧化钠溶液调节去离子水,调成 pH = 10.5 的碱液,即碱液中 OH⁻浓度为 3.16 × 10⁻⁴ mol/L,按照一定的固液比(质量比)称取土样和碱液,放入三角瓶;将装有土样的三角瓶置于已设定好转速和温度的恒温振荡器中,并设定浸取时间;浸取完成后用抽滤装置快速分离土样与碱液,采用离子色谱法检测碱液中氰化物的含量,根据式(1)计算氰化物浸取分数,每组实验重复 3 次。

$$\alpha = m_t / m \quad (1)$$

式中: m_t 为时间为 t 时浸取出的氰化物总质量, mg; m 为原污染土壤中氰化物总质量, mg; α 为浸取分数。

1.2.1 固液比对氰化物浸取效果的影响

按照固液比(质量比)分别为 1:10、1:20 和 1:30 称取 0.5 mm < r₀ ≤ 1 mm 土样和碱液,在 20℃、150 r/min 的条件下浸取 10 h,检测浸出液中氰化物的含量,计算浸取分数。

1.2.2 搅拌强度对氰化物浸取效果的影响

以固液比为 1:10 称取 0.5 mm < r₀ ≤ 1 mm 粒径土样和碱液,搅拌强度分别设置为 100、150、200、300 r/min,在 20℃下浸取 10 h 后检测浸出液中氰化物的含量,计算浸取分数。

1.2.3 温度对氰化物浸取效果的影响

以固液比为 1:10 称取 0.5 mm < r₀ ≤ 1 mm 土样和碱液,浸取温度分别设置为 20、30、50、60℃,在 200 r/min 下分别浸取 1、2、4、6、8 h,检测浸出液中氰化物的含量,计算浸取分数。

1.2.4 粒径对氰化物浸取效果的影响

以固液比为 1:10 分别称取粒径为 0.5 mm < r₀ ≤ 1 mm、1 mm < r₀ ≤ 2 mm、2 mm < r₀ ≤ 3 mm、3 mm < r₀ ≤ 5 mm 的土样和碱液,在 20℃、200 r/min 条件下浸取 1、2、4、6、8 h,检测浸出液中氰化物的含量,计算浸取分数。

1.3 分析检测方法

1.3.1 土壤/水中氰化物浓度

土壤/水中氰化物检测方法为离子色谱法^[16],首先通过蒸馏手段将土壤/水中的氰化物全部收集于 NaOH 溶液中,以 CH₃COONa 与 NaOH 混合溶液(CH₃COONa 的浓度为 30 mmol/L、NaOH 的浓度为 80 mmol/L)作为淋洗液,检测溶液中氰化物的浓度。

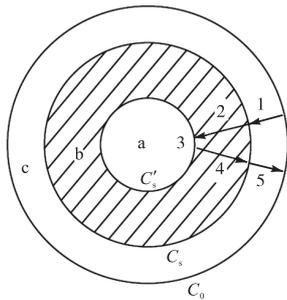
1.3.2 污染土壤基本性质

将采集的土样混合均匀,避光风干,除去杂质,研磨后过孔径 2 mm 的标准筛,用于污染土壤基本性质的测定。其中土壤含水率按照 HJ 613—2011《土

壤·干物质和水分的测定·质量法》方法测定;采用密度瓶法测定土壤密度,环刀法测定容重,总孔隙度按照总孔隙度 = (1 - 容重/密度) × 100% 计算^[17];比表面积采用亚甲基蓝吸附法进行测定^[18];使用 MS2000 型马尔文激光粒度仪测定土壤粒径分布^[19].

1.4 浸取过程及数学模型

污染土壤颗粒可以看作是球形颗粒,其浸取过程可用“收缩未反应芯模型”来描述^[20].整个浸取过程(图 1)分为以下步骤:(1)浸取剂通过扩散层向土壤颗粒表面扩散,通过围绕土壤颗粒表面的液固界面膜到达土壤颗粒表面(外扩散);(2)到达土壤颗粒表面的浸取剂进一步扩散至颗粒内部(内扩散);(3)颗粒内部的氰化物溶解于浸取剂中;(4)溶解于浸取剂中的氰根离子向颗粒表面扩散(内扩散);(5)溶解于浸取剂中的氰根离子从土壤颗粒表面扩散到溶液中(外扩散).



a. 土壤颗粒内核; b. 土壤颗粒外层; c. 浸取剂的扩散层. C_0 . 浸取剂的初始浓度; C_s . 浸取剂在固体表面处的浓度; C_s' . 浸取剂在反应区的浓度

图 1 氰化物浸取过程示意图

Fig. 1 Schema of cyanide leaching process

上述浸取反应动力学由最慢速率步骤控制,该步骤称作限速步骤.浸取过程可分为化学反应控制、外扩散控制、内扩散控制和混合控制 4 种模型,其相应的控制动力学方程^[20]如下:

(1) 化学反应控制的动力学方程

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_1 t \quad (2)$$

(2) 外扩散控制的动力学方程

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_2 t \quad (3)$$

(3) 内扩散控制的动力学方程

$$1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K_3 t \quad (4)$$

(4) 混合控制的动力学方程

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_4 C_0 m t / r_0 \rho \quad (5)$$

式中: K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 分别为不同控制步骤的浸取速率常数; α 为氰化物浸取分数; t 为浸取时间; C_0 为浸

取剂初始浓度; r_0 为土壤颗粒的初始粒径; ρ 为土壤样品的摩尔密度; m 为土壤样品颗粒的质量.

污染土壤中氰化物的浸取原理是根据氰化物具有较大溶解度的性质,将土壤中固态氰化物转移至碱液中,在碱液中氰化物以 CN^- 的形态存在,这种浸取过程属于液-固非均相扩散,而淋洗液是 $pH = 10.5$ 的碱液,故浸取过程不存在化学反应,本文针对内、外扩散动力学进行研究.

2 结果与讨论

2.1 固液比对氰化物浸取效果的影响

不同固液比对氰化物浸取效果的影响如图 2 所示.可以看出固液比分别为 1 : 10、1 : 20 和 1 : 30 时,氰化物浸取分数基本相同,约为 0.45,由此表明固液比对氰化物浸取效果的影响较小.在后续实验中,固液比均为 1 : 10.

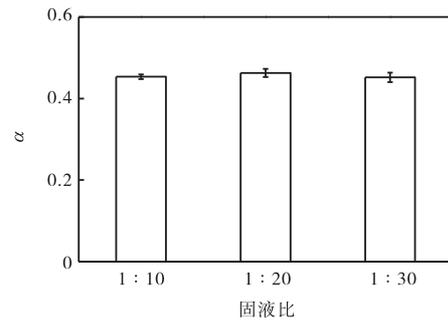


图 2 不同固液比下氰化物的浸取分数

Fig. 2 Leaching fraction of cyanide at different solid-liquid ratio

2.2 搅拌强度对氰化物浸取效果的影响

不同搅拌强度对氰化物浸取效果的影响如图 3 所示.

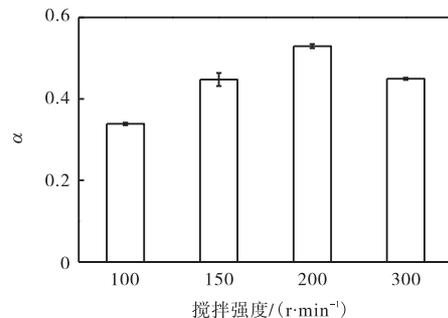


图 3 不同搅拌强度下氰化物的浸取分数

Fig. 3 Leaching fraction of cyanide at different stirring intensity

从图 3 中可以看出: 搅拌强度不同氰化物浸取分数不同, 在 100 ~ 200 r/min 范围内, 氰化物浸取分数随搅拌强度的增大而增大; 但当搅拌强度继续增大至 300 r/min 时, 浸取分数出现下降现象. 这表明在浸取过程中进行搅拌可以使固体在液体中充分分散, 进而加速传质过程, 但搅拌强度过大会出现局部气旋现象, 致使液、固不能进行有效接触, 从而导致浸取效果变差^[21]. 固液浸取过程中的控速步骤若为液膜扩散(即外扩散), 则搅拌强度对浸取效果有很大的影响, 通常可将浸取分数提高 0.4 ~ 0.7^[22]; 从图 3 可以看出本文中搅拌强度对氰化物浸取分数的影响在 0.08 ~ 0.2 之间, 由此可以判断氰化物浸取过程的控制步骤为内扩散控制模型.

为进一步验证氰化物浸取过程的控制步骤, 分别通过温度和粒径进一步研究浸取动力学特征.

2.3 温度对浸取效果的影响及动力学分析

为了研究碱性溶液浸取土壤中氰化物的过程和机理, 在搅拌强度为 200 r/min 下考察不同温度对氰化物浸取效果的影响, 结果如图 4 所示.

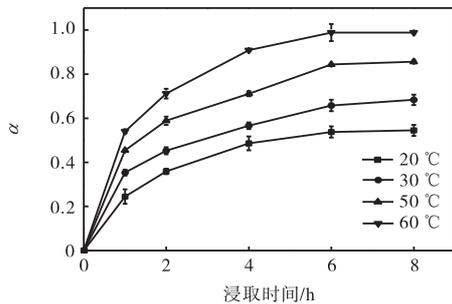


图 4 不同温度下的氰化物浸取曲线

Fig. 4 Leaching curves of cyanide at different temperature

从图 4 中可以看出: 土壤中氰化物的浸取分数随浸取温度的增加和浸取时间的延长而增加. 这表明氰化物浸取过程是受动力学控制. 浸取 6 h 后, 浸取分数趋于平缓, 表明浸取过程接近平衡, 浸取过程受热力学控制.

将图 4 中受动力学控制的实验数据代入动力学模型可以确定浸取过程的控制方程. 外扩散模型曲线和内扩散模型曲线分别如图 5、图 6 所示. 对图 5 和图 6 的外、内扩散模型进行线性拟合, 得到的不同温度下外、内扩散浸取速率常数 K_2 、 K_3 及其相关系数 R^2 见表 1.

从图 5 和图 6 可以看出: 各温度下的外扩散曲线是一系列曲线, 内扩散曲线则是一系列接近于过原点的直线.

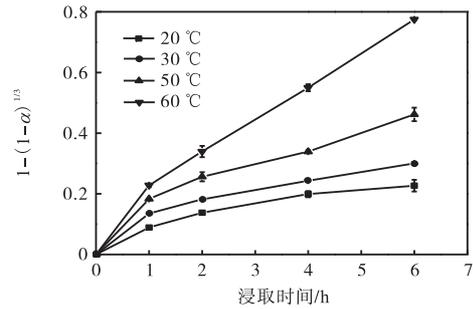


图 5 不同温度下外扩散模型曲线

Fig. 5 Out-diffusion model curves at different temperature

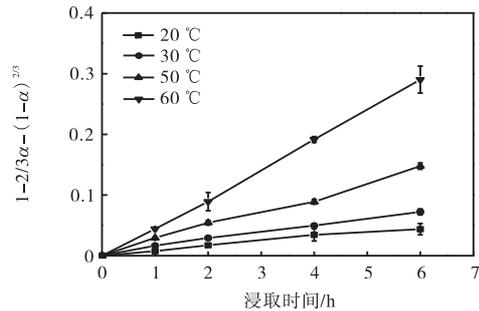


图 6 不同温度下内扩散模型曲线

Fig. 6 In-diffusion model curves at different temperature

表 1 不同温度下的 K_2 、 K_3 和相关系数

Tab. 1 K_2 , K_3 and correlation coefficients at different temperature

温度/°C	外扩散模型		内扩散模型	
	K_2/h^{-1}	R^2	K_3/h^{-1}	R^2
20	0.043 7	0.783 7	0.008 0	0.990 7
30	0.057 5	0.758 8	0.012 7	0.968 0
50	0.084 6	0.838 4	0.024 2	0.989 9
60	0.136 1	0.958 2	0.048 5	0.992 9

表 1 显示了对两种扩散模型的拟合程度, 外扩散模型的相关系数 R^2 在 0.758 8 ~ 0.958 2 之间, 而内扩散模型的 R^2 在 0.968 0 ~ 0.992 9 之间, 这表明氰化物浸取过程较好地符合“收缩未反应芯模型”中的内扩散控制模型.

因此, 氰化物浸取动力学方程可表示为式(4).

根据表 1 中不同温度下的内扩散模型浸取线斜率 K_3 , 绘制 $-\ln K_3$ 与 $1/T$ 曲线, 结果如图 7 所示. 根据 Arrhenius 方程:

$$-\ln K_3 = -\ln A + E/RT \quad (6)$$

式中: K_3 为氰化物浸取速率常数, h^{-1} ; A 为指前因子; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为浸取温度, K ; E 为浸取活化能, J/mol .

根据图 7 的直线斜率, 计算出浸取活化能为 $34\,400 \text{ J}/\text{mol}$, 该活化能较小, 进一步说明浸取过程受

内扩散控制.

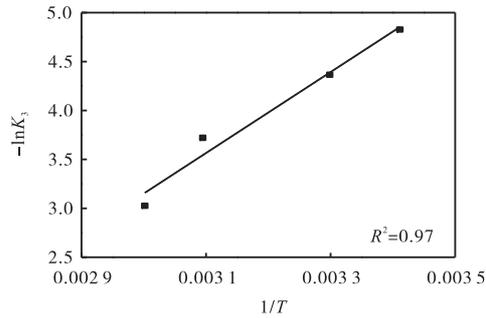


图 7 $-\ln K_3$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 7 Relationship between $-\ln K_3$ and $1/T$

2.4 粒径对浸取效果的影响及动力学分析

为了研究碱性溶液浸取土壤中氰化物的过程和机理,考察不同粒径对氰化物浸取效果的影响,结果如图 8 所示.

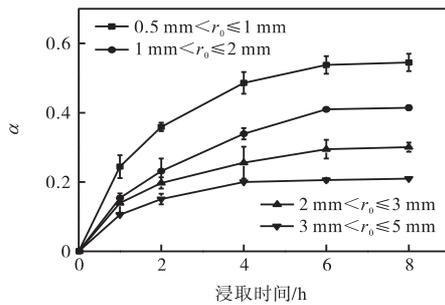


图 8 不同粒径下的氰化物浸取曲线

Fig. 8 Leaching curves of cyanide at different particle size

从图 8 中可以看出:土壤中氰化物的浸取分数随土壤粒径的减小和浸取时间的延长而增加.这表明氰化物浸取过程是受动力学控制.浸取 6h 后,浸取分数趋于平缓,表明浸取过程接近平衡.

将图 8 中受动力学控制的实验数据代入动力学模型可以确定浸取过程的控制方程.外扩散模型曲线和内扩散模型曲线分别如图 9、图 10 所示.

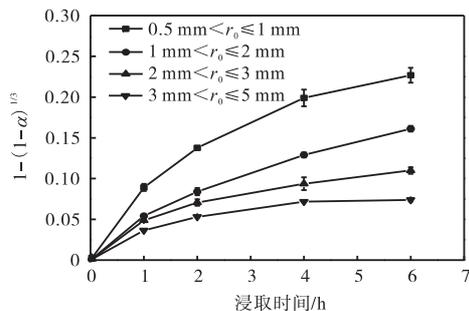


图 9 不同粒径下的外扩散模型曲线

Fig. 9 Out-diffusion model curves at different particle size

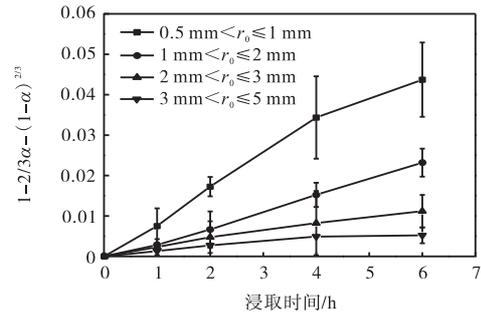


图 10 不同粒径下的内扩散模型曲线

Fig. 10 In-diffusion model curves at different particle size

对图 9 和图 10 的外、内扩散模型进行线性拟合,得到的不同温度下外、内扩散浸取速率常数 K_2 、 K_3 及其相关系数 R^2 见表 2.

从图 9 和图 10 可以看出:各粒径下的外扩散曲线是一系列曲线,内扩散曲线则是一系列接近于过原点的直线.

表 2 不同粒径下的 K_2 、 K_3 值和相关系数

Tab. 2 The K_2 , K_3 values and correlation coefficients at different particle size

粒径/mm	外扩散模型		内扩散模型	
	K_2/h^{-1}	R^2	K_3/h^{-1}	R^2
$0.5 < r_0 \leq 1$	0.044 2	0.803 9	0.007 7	0.983 3
$1 < r_0 \leq 2$	0.029 9	0.899 8	0.003 8	0.994 6
$2 < r_0 \leq 3$	0.021 5	0.737 8	0.002 0	0.984 1
$3 < r_0 \leq 5$	0.015 3	0.625 7	0.001 3	0.996 7

表 2 显示了对两种扩散模型的拟合程度,外扩散模型的相关系数 R^2 在 0.625 7 ~ 0.899 8 之间,而内扩散模型的 R^2 在 0.983 3 ~ 0.996 7 之间,表明氰化物浸取过程较好地符合“收缩未反应芯模型”中的内扩散控制模型.

参考 Tian 等^[23]的研究,将 Arrhenius 方程表示为

$$K_3 = A' r^n e^{-E/RT} \quad (7)$$

通过变形,有:

$$-\ln K_3 = -\ln A' - n \ln r + E/RT \quad (8)$$

式中: r 为土壤颗粒的粒径; n 为土壤颗粒大小的数量级.

由表 2 中各粒径下的浸取速率常数 K_3 ,绘制出 $-\ln K_3$ 与 $\ln r_0$ 的关系曲线,可得到如图 11 所示的一条直线.

根据图 11 中直线的斜率和截距分别计算 n 与 A' 的值,分别为 -1 和 7.6×10^4 .由以上结果得到了关于 K_3 的方程:

$$K_3 = 7.6 \times 10^4 \cdot r^{-1} \cdot e^{-E/RT} \quad (9)$$

由以上实验可以获得氰化物浸取动力学的经验

方程为

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 7.6 \times 10^4 \cdot r^{-1} \cdot e^{-34400/RT} \cdot t \quad (10)$$

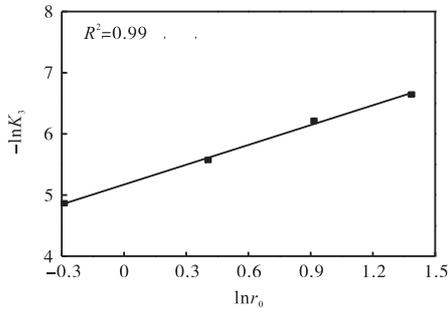


图 11 $\ln r_0$ 与 $-\ln K_3$ 的关系图

Fig. 11 Relationship between $-\ln K_3$ and $\ln r_0$

3 结 论

(1) 从污染土壤中浸取氰化物的实验表明, 固液比对氰化物浸取效果没有显著影响, 搅拌强度对氰化物浸取分数的影响在 0.08 ~ 0.2 之间, 对浸取效果影响较小。

(2) 从浸取动力学角度考察浸取温度和土壤粒径对氰化物浸取的影响, 表明温度和粒径是影响氰化物浸取效果的关键因素。

(3) 氰化物在浸取初期受动力学控制, 且符合内扩散控制模型。在不同实验条件下氰化物浸取速率常数不同, 当温度分别为 20、30、50、60 °C 时, 浸取速率常数逐渐增大, 分别为 0.008 0、0.012 7、0.024 2、0.048 5 h⁻¹; 当粒径分别为 0.5 mm < r₀ ≤ 1 mm、1 mm < r₀ ≤ 2 mm、2 mm < r₀ ≤ 3 mm 和 3 mm < r₀ ≤ 5 mm 时, 浸取速率常数逐渐减小, 分别为 0.007 7、0.003 8、0.002 0、0.001 3 h⁻¹; 氰化物浸取活化能为 34 400 J/mol, 据此建立出的氰化物浸取经验方程: $1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 7.6 \times 10^4 \cdot r^{-1} \cdot e^{-34400/RT} \cdot t$ 。

参考文献:

[1] 李宜川, 母传贤, 尤丽菊. 氰化物中毒及抢救中毒的生化基础[J]. 临床医学, 2009, 29(1): 101-102.

[2] 江义平, 敖小平, 王良恩. 高浓度氰化物废水处理的研究和应用[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 43-45.

[3] 李社红, 郑宝山, 朱建明, 等. 金矿尾矿渣及其污染土壤中氰化物的分布及自然降解[J]. 环境科学, 2001, 22(3): 126-128.

[4] 房彬, 张建, 李玉庆, 等. 土壤氰化物污染生物修复技术研究进展[J]. 化工环保, 2016, 36(4): 375-380.

[5] 于晓章, 彭晓英, 周朴华. 杨柳科植物对氰化物污染修复潜力的比较研究[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 32(1): 81-85.

[6] 刘幽燕, 何玉财, 李青云, 等. 一株降氰细菌的筛选及其转化特性初步研究[J]. 微生物学通报, 2005, 32(2): 25-28.

[7] Dash R R, Gaur A, Balomajumder C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 1-11.

[8] Kao C M, Chen K F, Liu J K, et al. Enzymatic degradation of nitriles by Klebsiella oxytoca[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 71(2): 228-233.

[9] Baxter J, Cummings S P. The current and future applications of microorganism in the bioremediation of cyanide contamination[J]. Antonie Van Leeuwenhoek, 2006, 90(1): 1-17.

[10] 张涛, 仇浩, 邹泽李, 等. 氰化物污染土壤的化学氧化修复方法初步研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1465-1469.

[11] 于颖, 周启星. 污染土壤化学修复技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(7): 1-7.

[12] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(3): 596-602.

[13] 何岱, 周婷, 袁世斌, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 四川环境, 2010, 29(5): 103-108.

[14] 邱沙, 陈志国, 郭鹏志, 等. 淋洗-废水解毒工艺处理氰化物污染土壤[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5737-5742.

[15] 邱沙, 陈志国, 郭鹏志, 等. 筑堆淋洗工艺处理某氰化物污染土壤工程实践[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(1): 104-108.

[16] Christison T T, Rohrer J S. Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1155(1): 31-39.

[17] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2006.

[18] 李保雄, 李永进. 兰州马兰黄土的工程地质特性[J]. 甘肃科学学报, 2003, 15(3): 31-34.

[19] 吴焕焕, 吕家珑, 段英华, 等. 激光衍射法测定中国典型土壤颗粒分布的模型建立与验证[J]. 中国农业科学, 2013, 46(20): 4293-4300.

[20] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 北

- [15] 崔双科, 王志刚, 强雪妮, 等. 改进的分光光度法测定退浆废水中的 PVA 含量[J]. 西安工程大学学报, 2014, 28(1): 68-71.
- [16] Zhu X Y, Chen X J, Yang Z M, et al. Investigating the influences of electrode material property on degradation behavior of organic wastewaters by iron-carbon micro-electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 46-54.
- [17] 蒋霞, 杨智迪, 徐岗, 等. 印染废水的铁碳微电解预处理工艺[J]. 印染, 2015(19): 38-41.
- [18] 曹立伟, 张淑娟, 张有智, 等. 微电解填料的研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(6): 13-17.

责任编辑: 周建军

(上接第 44 页)

- Fischer-Tropsch (F-T) wastewater by novel anaerobic biofilm system with scrap zero valent iron (SZVI) assisted[J]. Biochemical Engineering Journal, 2017, 117: 66-76.
- [8] 郝子兴, 杨文玲. 催化臭氧化处理抗生素废水催化剂的制备[J]. 水处理技术, 2018, 44(3): 39-44.
- [9] 杨霞珍, 刘化章, 唐浩东, 等. Fe、Co 基费托合成催化剂助剂研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(8): 867-870.
- [10] 党楠楠, 蔡会武, 朱金萌, 等. 半焦催化臭氧化模拟酸性品红染料废水[J]. 水处理技术, 2013, 39(7): 39-41.
- [11] 孙亚茹, 黄远星. 载锰污泥活性炭催化臭氧化草酸废水的研究[J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(6): 101-107.
- [12] 杨郭, 曾凡炎, 王淑静, 等. CeO₂-活性炭催化臭氧化降解水中草酸的研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 55-59.
- [13] Von G U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [14] 周午阳, 张朝升, 孙志民, 等. Cu²⁺助芬顿法处理高浓度邻苯二甲酸二甲酯废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2789-2794.
- [15] Zhao L, Ma J, Sun Z, et al. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 89(3): 326-334.
- [16] 马莹莹, 吴跃辉, 李锦卫, 等. 镀铜废水中 Cu²⁺-H₂O₂ 体系氧化降解硝基苯[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4775-4782.

责任编辑: 周建军

(上接第 50 页)

- 京: 科学出版社, 2006.
- [21] 傅建顺, 周展云. 含金矿物的氰化浸取动力学[J]. 华东理工大学学报, 1990(2): 145-151.
- [22] 李浩然, 冯雅丽, 罗小兵, 等. 湿法浸出粘土矿中钒的动力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(6): 1181-1184.
- [23] Tian Jun, Yin Jingqun, Chi Ruan, et al. Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101(3/4): 166-170.

责任编辑: 周建军