

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究

陈安安¹, 周少奇^{1,2,3*}, 黄鹏飞¹

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510641; 3. 广东省教育厅环境保护与生态修复重点实验室, 广州 510006)

摘要: 酸浸是镍铁尾矿资源化工工艺的前处理, 也是整个工艺中的最为关键的步骤, 目的是将尾矿中的 Si、Mg 以及其他金属元素有效分离。采用单粒级尾矿实验获得动力学数据, 利用收缩核模型分析了硫酸浸出镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的动力学。推断硫酸浸出镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的浸出动力学属产物层扩散控制, 表观活化能 E 为 $34.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。正是这种表面形成的产物层抑制了镍铁尾矿与硫酸的进一步反应, 导致尾矿中 Mg^{2+} 的浸出率不高。

关键词: 镍铁尾矿; 酸浸; 动力学; 活化能; 资源化利用

中图分类号: X753 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2729-06

Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid

CHEN An-an¹, ZHOU Shao-qi^{1,2,3}, HUANG Peng-fei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-remediation of Guangdong regular Higher Education Institutions, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Leaching is the most important step of josephinite tailing recycle technology. This step can separate the valuable metal Mg from Si and other impure metal. Effects of sulfuric acid on leaching Mg efficiency from josephinite tailings were investigated. To obtain the leaching behavior, a modified unreacted shrinking core model that based on the experimental data was used to determine the dissolution kinetic parameters. The model was significant and showed that the dissolution of Mg^{2+} in josephinite tailing was controlled by the produce layer diffusion, apparent activation reaction energy $E = 34.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The produce layers obstruct the forward reaction of the dissolution of Mg^{2+} .

Key words: Josephinite tailings; sulfuric acid leaching; kinetics; activation energy; resource utilization

随着现代技术的兴起和工业的迅猛发展,我国开始大规模地开发和利用矿产资源。仅在 1997 年我国就有 95% 以上的能源, 80% 以上的工业原料来自矿产资源^[1]。随着矿产资源开采量的日益增大, 必然产生大量尾矿。我国目前对尾矿处置重视不够, 大部分地区的尾矿处理还停留在传统的矿坑回填和地表堆存的方法上。大量尾矿的堆存既是对资源的浪费, 又侵占了大量的土地, 破坏了生态平衡, 如堆存不当还会给环境带来严重的污染。福建某公司是一家专业从事镍合金冶炼的企业, 公司年产 40 万 t 镍合金及 100 万 t 热轧生产线, 同时也排放出约 30 万 t 的尾矿。如何安全经济地处理这些尾矿成为了该企业生存与发展必须解决的问题。

经分析, 该公司排出的尾矿主要成分是橄榄石系矿物。这些矿物元素多伴生在一起, 且不同粒径中物质含量差别不大, 很难用筛分、浮选等简单的物理方法分离出有用组分。本课题组在前人的研究^[2-11]基础上, 利用橄榄石系矿物中的阴离子团在酸性条件下易与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 连接的键发生断裂^[12],

金属离子从矿物中浸出; 而阴离子团发生缩聚形成无定形二氧化硅的性质, 结合该企业冶炼工艺的实际情况, 将该企业镍铁尾矿制作成工业白炭黑与氢氧化镁。如何将尾矿中的 Si、Mg 及其他杂质金属有效分离是保证所生产的工业白炭黑与氢氧化镁的质量的关键。通过热力学计算可以推算出镍铁尾矿中的绝大部分组分在硫酸中可以完全浸出。但是在工艺实验中发现: Mg 等副产物浸出率较低, 即使通过微波酸浸等活化方法也无法显著提高尾矿的浸出效率。为找出镍铁尾矿硫酸浸出的抑制因素和提高尾矿酸浸率的有效方法, 必须对镍铁尾矿的硫酸浸出过程及其机制进行分析。且在尾矿中的众多金属中, Mg^{2+} 的分离效果对后续处理影响最大, 是酸浸效果的主要评价指标, 因而选取镍铁尾矿中 Mg^{2+} 在

收稿日期: 2012-10-25; 修订日期: 2012-12-17

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAE64B05); 广州市重大科技项目(2008DLB2080500)

作者简介: 陈安安(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化, E-mail: annchen87@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

硫酸中的浸出动力学作为研究对象。

1 材料与方法

1.1 尾矿分析

该批镍铁尾矿中主要含有元素: SiO_2 (51.07%)、 MgO (27.76%)、 Fe_2O_3 (10.26%)、 Al_2O_3 (6.36%)、 Cr_2O_3 (1.65%)、 CaO (1.20%)。通过 XRD 分析得出它们主要含镁橄榄石、镁铁橄榄石、磁铁矿,并含有少量的铁铝尖晶石、铝单质、硅酸钙等矿物相存在。实验所用的矿物粒径为单粒级矿物原料,粒径约为 84 μm 。

1.2 实验试剂

实验所用的主要试剂有:三乙醇胺溶液、氢氧化钾溶液 ($250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、氨水(原瓶装)、钙指示剂(羧酸钠盐 1 g + 100 g NaCl,混匀研细)、酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂(0.2 g 酸性铬蓝 K 和 0.4 g 萘酚绿 B 与 60 g 氯化钠混合)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液 ($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化铵-氨水缓冲溶液。所用试剂均为分析纯,水为去离子水。

1.3 分析方法

将 100 mL 质量分数为 30% 的硫酸溶液倒入三角烧瓶中,放入恒温搅拌器中升温至设定温度,加入 2 g 镍铁尾矿,在设定的温度(温度波动范围 $\pm 5^\circ\text{C}$)和时间下反应。冷却至室温后用真空抽滤机进行抽滤,并反复洗涤滤饼,收集滤液和洗液,定容。然后采用 EDTA 络合滴定法分析溶液中的 Mg^{2+} 含量^[18]。经过计算得到 Mg^{2+} 的浸出率 $X(\%)$ 。

$$X = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_0 为投入的镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), M_1 为浸出液中 Mg^{2+} 的含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), X 为 Mg 的浸出率。

采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 和 EVOLS10 扫描电子显微镜 (SEM) 观测分析矿物颗粒浸出前后的形貌,确定硫酸浸出后尾矿残渣的存在形态。

2 结果与讨论

2.1 镍铁尾矿硫酸浸出反应动力学模型的建立

镍铁尾矿的酸浸出属于固-液多相反应,浸出过程决定于两个阶段:溶剂向反应面的扩散阶段与溶剂到达反应界面后与固体表面发生的化学反应^[19]。这种在接触面发生的固-液浸出反应通常可以用一级不可逆反应描述,其多相酸浸过程由表面反应控

制、扩散控制或是两者共同控制。根据尾矿的颗粒状特性,可用收缩核模型对镍铁尾矿酸浸动力学进行描述^[20]。

收缩核模型考虑了反应进程中反应截面随反应进程的变化,使得模型有更大的适应范围。关于矿物中金属离子的浸出动力学,文献[21~24]提出了两种经典的模型:

$$K_t = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2)$$

$$K_t = 1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{1/3} \quad (3)$$

Jonckbloedt^[25]在总结了 Blum 等^[26]、VanHerk 等^[27]模型研究的基础上,提出了自己的橄榄石酸浸模型。但这些模型只考虑到了反应固体体积的变化而没有考虑到实际浸出中液相反应组分浓度的变化情况,无法很好地拟合镍铁尾矿的硫酸浸出过程。张建树等^[28]学者在收缩核模型的基础上,对模型进行了完善,具体推断过程如下。

根据菲克定律,假设矿物颗粒分布均匀,不同金属元素在酸浸过程中互不干扰。浸出基于稳定态假设,反应速度等于通过固体产物层的扩散速率,也等于界面上化学反应的速率,即有(式中, X 为浸出率, t 为时间, k 为反应速率, r 为反应核半径, c 为反应浓度, D 为有效扩散系数, M 为矿物的摩尔质量):

$$-\frac{dX}{dt} = 4\pi r_0^2 k c_s \quad (4)$$

同时,考虑到反应的化学计量关系:

$$4\pi r_0^2 k c_s = 4\pi D (c_s - c_0) \frac{r_0 r}{r_0 - r} \quad (5)$$

以 X 表示浸出率, $X = 1 - (r/r_0)^3$, 同时对于反应物有: $c = c_0(1 - X)$ 。经变换可以得到:

$$-\frac{4\pi r_0^2 \rho}{bM} \frac{dr}{dt} = \frac{4\pi r^2 c}{\frac{1}{k} + \frac{1}{D} \frac{r_0 r - r_0^2}{r_0}} \quad (6)$$

式中, $1/k$ 是表面化学反应的阻力项, $\frac{1}{D} \frac{r_0 r - r_0^2}{r_0}$ 是扩散传递的阻力项,它们都符合阻力项的加和原理。当反应为表面反应控制,并且不存在产物层对扩散的影响,那么扩散传递的阻力可以忽略,可以得到时间和浸出率的关系,如式(7)所示:

$$k' = (1 - X)^{-\frac{2}{3}} - 1 \quad (7)$$

若浸出过程中生成固体产物层,而且它对浸出剂的扩散阻力大于化学反应速率,则浸出过程受浸出剂通过固体产物层的扩散速度控制,这样便得到扩散控制阶段时间和浸出率的关系:

$$k't = (1 - X)^{-\frac{2}{3}} - 1 + \ln(1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

浸出速度常数与温度的关系可用 Arrhenius 公式表示(式中, K_0 为常数, 相当于活化能 E 为零时的反应速度常数; R 为气体常数; E 为反应活化能):

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

联立式(8)、(9)两式可得:

$$t = \frac{k'}{K_0} e^{\frac{E}{RT}} \quad (10)$$

对公式(10)两边取对数可得:

$$\lg t = \lg \frac{k'}{K_0} + \frac{E}{2.303RT} \quad (11)$$

当浸出率不变时, 根据动力学实验所得数据以 $\lg t$ 对 $1/T$ 作图, 求出直线斜率, 即可计算得到反应的活化能 E 。

2.2 镍铁尾矿硫酸浸出数据

实验得到镍铁尾矿在固液比为 1:50, 硫酸质量分数为 30% 的条件下 20、40、60、80℃ 这 4 个温度条件下 Mg^{2+} 的浸出率随时间的变化曲线, 结果如图 1 所示。从中可以看出, 不同温度下的镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的硫酸浸出趋势大致相同。在反应的前 1.5 h, 随着反应时间的延长尾矿中 Mg^{2+} 的浸出率增加较显著; 而在反应 1.5 h 后, 随着时间的增加 Mg^{2+} 的浸出率基本保持稳定。同时, 温度对尾矿中镁的硫酸浸出率有较大的影响, 随着温度的增加, Mg^{2+} 的浸出率也随之提高。但是, 镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的最高浸出率仅为 52.6%, 与热力学计算得出的理论值有一定差异。

将 80℃ 条件下不同酸浸时间得到的残渣用 XRD 分析, 结果如图 2 所示。从中可以看出, 在反应 0.5 h 后, 部分尖锐的晶体衍射峰强度下降, 表明尾

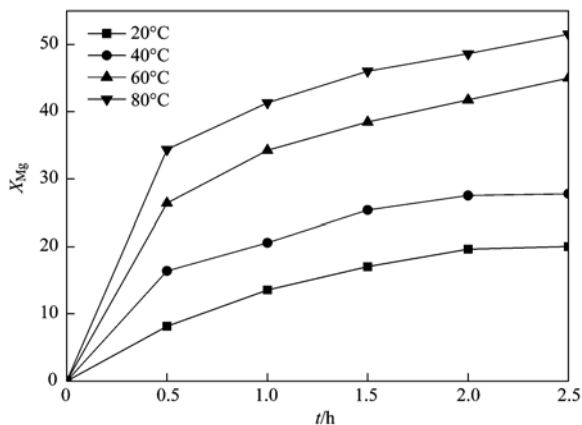


图 1 尾矿渣中不同温度条件下镁随时间的浸出曲线

Fig. 1 Time curves of magnesium leaching from tailing at different temperatures

矿渣中的镁橄榄石与镁铁橄榄石等成分已经部分溶解; 在衍射角 $15^\circ \sim 35^\circ$ 区间出现馒头型的弥散衍射峰, 表明此时已经有无定形二氧化硅形成。反应 1 h 后, 镁铁橄榄石等晶体的衍射峰强度进一步降低, 磁铁矿的衍射峰基本上消失不见, 无定形二氧化硅的馒头型特征峰强度加大, 表明尾矿渣在进一步酸浸溶解。当反应达到 1.5 h 的时候, 馒头峰上出现的晶体衍射峰消失, 镁铁橄榄石的特征峰消失, 表明了溶解的进一步加强。但值得注意的是, 在酸浸 1.0 h 时消失的磁铁矿的衍射峰又重新出现, 这可能是由于无定形二氧化硅以或是尾矿基质的吸附作用与硫酸的氧化性共同作用, 使得已经溶解的 Fe^{2+} 以高价难溶氧化物的形式重新回到尾矿表面。

在继续延长反应时间后, 可以看出反应 1.5 h 与反应 2.0 h、2.5 h、3.0 h 的尾矿酸浸渣的衍射图谱相比基本上没有变化, 表明反应已经达到平衡, 无法进一步进行。此时形成的二氧化硅馒头峰明显, 镁橄榄石晶体衍射峰依然可见, 表明大部分金属离子已从矿物中浸出; 阴离子团发生缩聚形成无定形二氧化硅, 但仍有部分尾矿未完全反应。因此, 笔者主要考察 0~2.5 h 之间尾矿渣中 Mg^{2+} 的浸出反应的活化能。

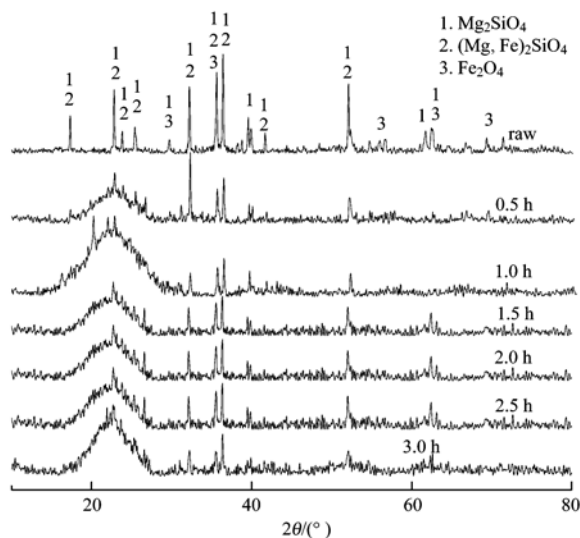


图 2 尾矿酸浸过程 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of acid leaching

2.3 扩散控制动力学拟合

为了确定尾矿浸出过程动力学控制步骤, 将图 2 中 Mg^{2+} 的硫酸浸出率数据分别代入到公式(7)和公式(8)这两种不同控制步骤动力学表达式中进行拟合, 结果如图 3、图 4 所示。

由图 3、表 1 和图 4、表 2 结果比较可知, 镍铁尾

矿中 Mg^{2+} 的硫酸浸出时间 t 与表面反应控制模型拟合的线性偏离较大,而与产物层扩散控制模型有较好的线性拟合关系,且在中低温度下的产物层扩散控制模型的拟合曲线均通过原点;而在高温区域与原点的偏离可能是由于反应初期尾矿表面产物层较薄,对扩散作用的影响力不高而造成. 综合两种模型的线性拟合的相关度与误差,可推测出镍铁尾矿中 Mg^{2+} 酸浸过程应该是由产物层扩散过程控制.

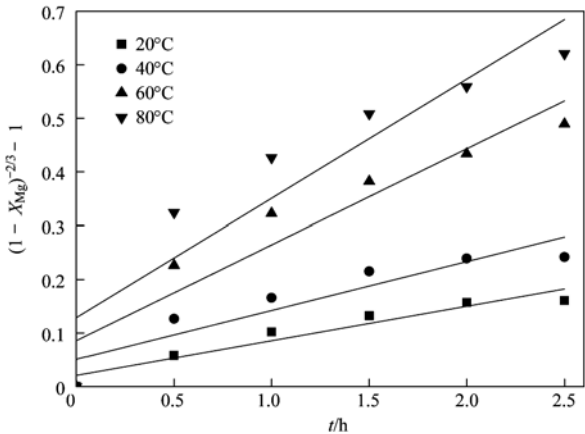


图3 尾矿酸浸过程表面控制动力学拟合曲线
Fig. 3 Acid leaching control dynamics fitting curves

表1 表面控制动力学拟合曲线

Table 1 Surface control dynamics fitting curves

温度/℃	平方和	调整决定系数	F 值	Prob > F
20	0.001 46	0.907 04	49.788 2	0.002 13
40	0.006 22	0.817 94	23.463	0.008 38
60	0.016 09	0.871 01	37.764	0.004 14
80	0.035 77	0.822 57	24.180 1	0.007 94

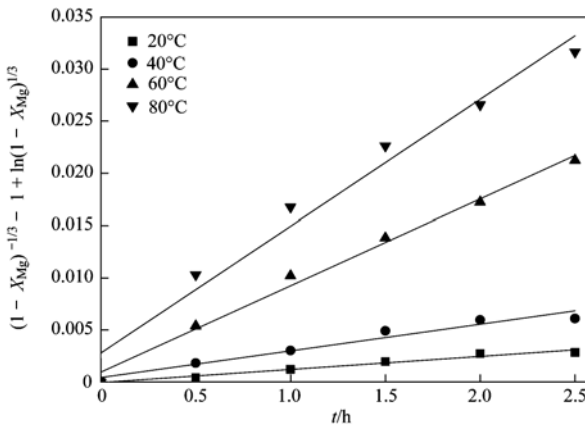


图4 尾矿酸浸过程扩散控制动力学拟合曲线
Fig. 4 Acid leaching diffusion control dynamics fitting curves

将产物层扩散过程动力学模型拟合得到的不同温度下的反应速率常数 k 代入到阿累尼乌斯公式 ($\ln k = \ln A - E/RT$) 中,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得到一条

表2 扩散控制动力学拟合曲线

Table 2 Diffusion control dynamics fitting curves

温度/℃	平方和	调整决定系数	F 值	Prob > F
20	2.446 36E-6	0.989 94	493.243	2.433 22E-5
40	1.843 37E-5	0.965 38	140.436	2.903 04E-4
60	1.751 6E-7	0.968 95	157.023	2.333 5E-4
80	1.313 02E-6	0.945 29	870.398	7.289 94E-4

直线,如图5所示.

从图5和表3可以看出,镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的硫酸浸出过程扩散层动力学拟合曲线的调整决定系数为0.982 93,拟合程度好.从该直线方程中可求出硫酸浸出镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的表观活化能为 $34.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

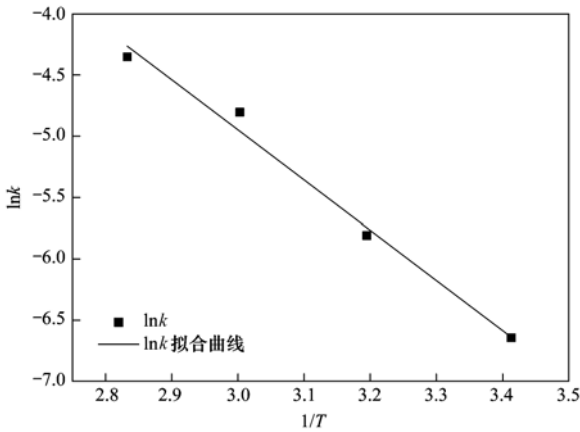


图5 尾矿酸浸过程扩散控制动力学拟合曲线
Fig. 5 Acid Leaching diffusion control dynamics fitting curves

表3 表面控制动力学拟合曲线

Table 3 Diffusion control dynamics fitting curves

项目	温度/℃			
	20	40	60	80
1/T	2.832 86	3.003	3.194 89	3.412 97
lnK	-4.350 53	-4.803 62	-5.809 14	-6.645 39

2.4 酸浸反应动力学模型的验证

为了验证镍铁尾矿渣酸浸过程的控制模型,进一步研究镍铁尾矿在硫酸中的浸出过程的反应机制,通过SEM对镍铁尾矿渣硫酸浸出前后的颗粒状态与颗粒表面进行分析.从图6的SEM分析结果可以看出:酸浸前,镍铁尾矿被球磨成小颗粒并产生了许多细小的裂缝;尾矿表面较平整.在酸浸过程中硫酸通过这些裂缝向尾矿中心扩散,促进尾矿的溶解,从而形成了更大的裂缝;此时尾矿的表面有光滑层状产物层附着于尾矿表面.在反应完全后,尾矿颗粒被酸浸呈蜂窝状,但颗粒表面却依然附着有光滑的层状产物,且还有许多细

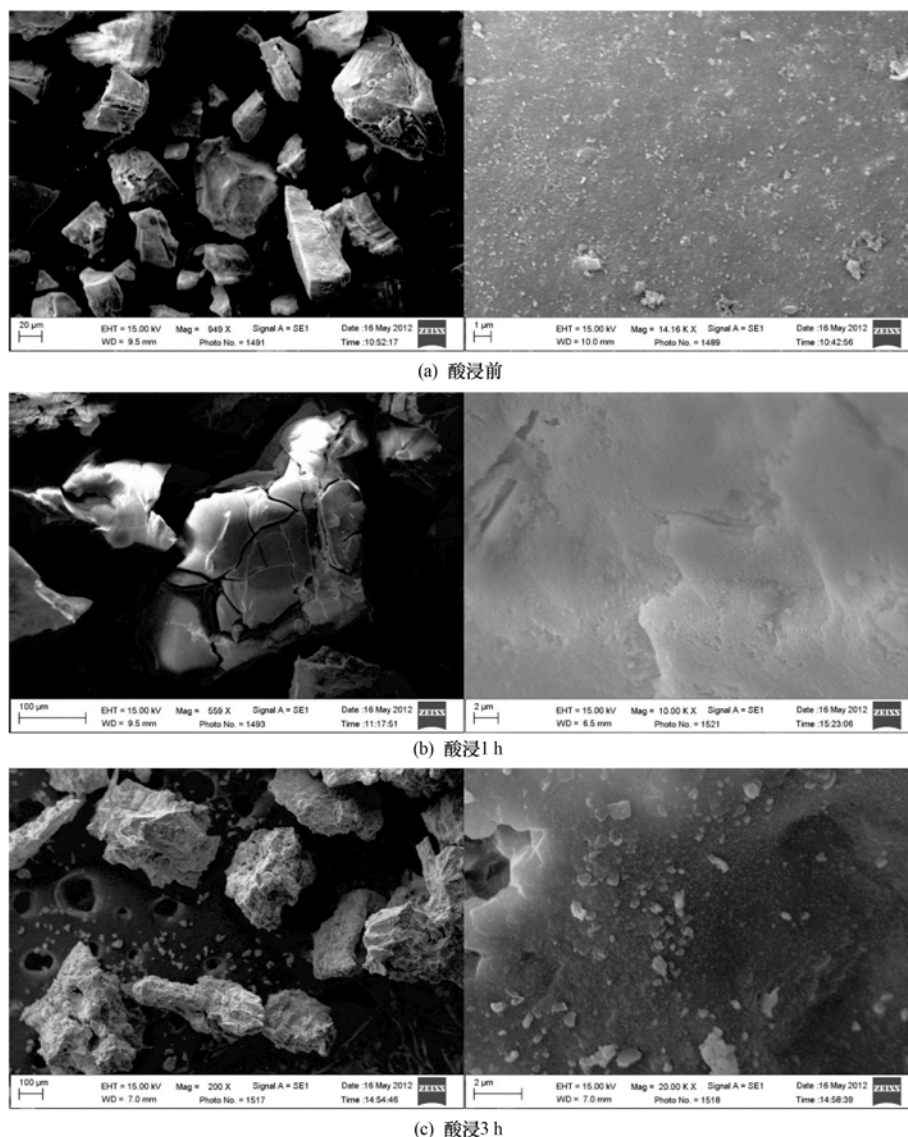


图6 尾矿酸浸过程扫描电镜分析

Fig. 6 SEM analysis of acid leaching process

小的晶体结构. 除了之前分析得出的吸附作用, 还有可能是因为溶液中部分自由金属离子因为溶液 pH 的改变形成沉淀或是被溶液中铁的胶体和残余骨架的自由基所吸附, 重新回到矿物表面形成次生矿物. 从而形成阻碍反应进一步进行的产物层.

通过 SEM 分析进一步验证了镍铁尾矿渣硫酸浸出过程是由产物层扩散过程所控制, 从另一个角度也验证了动力学拟合模型的适用性.

针对形成产物层对尾矿酸浸的抑制, 有学者提出了用加强搅拌的方式来降低生成物的附着^[29]. 但是在实际工业应用中, 高强度的搅拌即耗费了大量能源, 又增加了反应装置的要求和控制难度, 很难真正加以运用. 本课题组计划采用分段逆流浸出的

方式减少产物层的影响, 该工艺对降低产物层的抑制效果还需要进一步的实验研究.

3 结论

(1) 利用收缩核模型分析推断出硫酸浸出镍铁尾矿中 Mg^{2+} 的浸出动力学属产物层扩散控制, 表观活化能 E 为 $34.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(2) 同时通过 XRD 和 XEM 分析了产物层形成是由于吸附作用, pH 的改变形成沉淀或是被溶液中铁的胶体和残余骨架的自由基所吸附, 重新回到矿物表面形成次生矿物.

(3) 正是这种附着在矿物表面的产物层抑制了镍铁尾矿与硫酸的进一步反应, 要提高尾矿中 Mg^{2+} 的浸出率必须去除产物层的影响.

参考文献:

- [1] 邓建, 彭怀生, 张强. 矿业可持续发展理论及应用[J]. 黄金, 1997, **18**(7): 20-23.
- [2] 王武名, 鲁安怀, 陶维东, 等. 金川铜镍矿山尾矿砂循环经济研究[J]. 金属矿山, 2006, (4): 81-84.
- [3] 李春生, 徐传云, 李晓春, 等. 橄榄岩制备沉淀白炭黑的研究[J]. 矿冶, 2010, **19**(4): 65-67.
- [4] Xu H S, Wei C, Li C X, *et al.* Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure[J]. Hydrometallurgy, 2010, **105**(1-2): 186-190.
- [5] Kleiv R A, Sandvick K L. Using tailings as heavy metal adsorbents—The effect of buffering capacity [J]. Minerals Engineering, 2000, **13**(7): 719-728.
- [6] 罗道成, 刘俊峰. 硅酸盐矿物制白炭黑的研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, **40**(7): 10-12.
- [7] 吕宪俊, 唐建英. 利用蛇纹石制取氧化镁和白炭黑[J]. 化工矿物与加工, 1997, **26**(1): 40-42.
- [8] Liu K, Chen Q Y, Yin Z L, *et al.* Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 2012, **125-126**: 125-136.
- [9] Nayl A A, Ismail I M, Aly H F. Recovery of pure $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, **100**(3-4): 116-123.
- [10] Guo Q, Qu J K, Qi T, *et al.* Activation pretreatment of limonitic laterite ores by alkali-roasting method using sodium carbonate [J]. Minerals Engineering, 2011, **24**(8): 825-832.
- [11] Hou X C, Xiao L S, Gao C J, *et al.* Kinetics of leaching selenium from Ni-Mo ore smelter dust using sodium chlorate in a mixture of hydrochloric and sulfuric acids[J]. Hydrometallurgy, 2010, **104**(1): 76-80.
- [12] Luo W, Feng Q M, Ou L M, *et al.* Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure[J]. Minerals Engineering, 2010, **23**(6): 458-462.
- [13] Proust D, Eymery J, Beaufort D. Supergene vermiculitization of a magnesian chlorite: iron and magnesium removal processes[J]. Clays and Clay Minerals, 1986, **34**(5): 572-580.
- [14] Kobayashi M, Sawada A, Tani Y, *et al.* Acid dissolution of olivines feldspars and Dumite[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2001, **130**(1-4): 757-762.
- [15] Seyama H, Sitsuyuki M, Tanaka A. Surface characterization of acid leached olivines by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Chemical Geology, 1997, **129**(3-4): 209-216.
- [16] Yang H M, Du C F, Hu Y H, *et al.* Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching[J]. Applied Clay Science, 2006, **31**(3-4): 290-297.
- [17] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001. 301-311.
- [18] 李春安, 李效德, 应达. EDTA 直接滴定硅酸盐样品中镁的研究[J]. 水泥技术, 2001, (4): 65-66.
- [19] 吴保林, 赵中伟. 机械活化对辉钼矿浸出的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2004, **32**(1): 1-4.
- [20] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 7-60.
- [21] Habashi F. Principles of extractive metallurgy[M]. New York: Gordon & Breach, 1979: 11-64.
- [22] Sohn H Y, Wadsworth M E. Rate Processes of Extractive Metallurgy[M]. New York: Plenum Press, 1979: 141-143.
- [23] Dreisinger D, Abed N. A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis[J]. Hydrometallurgy, 2002, **66**(1-3): 37-57.
- [24] Georgiou D, Papangelakis V G. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics [J]. Hydrometallurgy, 1998, **49**(1-2): 23-46.
- [25] Jonckbloedt R C L. Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures-implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, **62**(1-3): 337-346.
- [26] Blum A, Lasaga A. Forsterite dissolution kinetics[J]. AGU Fall Meeting and ASLO Winter Meeting, 1986, **67**(44): 1278-1279.
- [27] Van Herk J, Pietersen H S, Schuiling R, *et al.* Neutrahzation of industrial waste acids with olivine, the dissolution of forsterite olivine at 40-70°C [J]. Chemical Geology, 1989, **76**(341-352): 341-352.
- [28] 张建树, 张荣, 毕继诚. CO_2 矿化反应基础研究 I. 镁橄榄石和蛇纹石盐酸浸出动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(9): 706-710.
- [29] 王玉芳. 回收镍浸出渣中有价金属的工艺研究及应用[J]. 铜业工程, 2010, **104**(2): 44-46.

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 15, 2013

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行