

文章编号:1674-9669(2025)01-0143-09 DOI:10.13264/j.cnki.yjskx.2025.01.016

引文格式:谢心怡,罗玉霞,邱慧,等.离子型稀土矿中残留氨氮的淋洗去除及动力学研究[J].有色金属科学与工程,2025,16(1):143-151.

离子型稀土矿中残留氨氮的淋洗去除及动力学研究

谢心怡^{1,2}, 罗玉霞^{1,4}, 邱慧^{1,2}, 王健行^{1,2}, 赵学付³, 王春英^{*1,2}

(1. 矿冶环境污染防控江西省重点实验室,江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学资源与环境工程学院,江西 赣州 341000;
3. 中国南方稀土集团有限公司,江西 赣州 341000; 4. 广东禹航环境科技有限公司赣州分公司,江西 赣州 341000)

摘要:采用木质素磺酸钙、鼠李糖脂、硫酸镁、硫酸镁钾对离子型稀土尾矿中残留氨氮进行杯浸和柱淋洗实验。杯浸实验考察了浸出剂浓度($0\sim20\text{ g/L}$)、温度($5\sim50^\circ\text{C}$)、固液比($1:2.5\sim1:15$,单位 g/mL)和浸出时间($0\sim24\text{ h}$)对氨氮去除效率的影响;通过柱淋洗实验对比了不同种类淋洗剂的淋洗效果并对其进行动力学拟合。实验结果表明:木质素磺酸钙通过柱淋洗实验去除氨氮85.88%,相对于清水淋洗,氨氮去除率提升了4.02倍;硫酸镁和硫酸镁钾淋洗氨氮的过程较符合准一级动力学方程,而木质素磺酸钙淋洗氨氮的过程对双常数方程拟合度更高。结合土壤淋洗后理化性质的分析,木质素磺酸钙作为淋洗剂,既可以有效去除氨氮,又可以调节土壤pH,具有良好的工程应用潜质。

关键词:离子型稀土;氨氮;淋洗;动力学分析;木质素磺酸钙

中图分类号:X53 文献标志码:A

Removal and kinetics of residual ammonia nitrogen in ionic rare earth tailings by leaching

XIE Xinyi^{1,2}, LUO Yuxia^{1,4}, QIU Hui^{1,2}, WANG Jianxing^{1,2}, ZHAO Xuefu³, WANG Chunying^{*1,2}

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Prevention and Control in Mining and Metallurgy , Ganzhou 341000 , Jiangxi, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology , Ganzhou 341000 , Jiangxi, China; 3. China Southern Rare Earth Group Co., Ltd., Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 4. Guangdong Yuhang Environmental Technology Co., Ltd., Ganzhou branch, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Calcium lignosulfonate, rhamnose-lipids, magnesium sulfate and potassium magnesium sulfate were used for cup leaching and column leaching of residual ammonia nitrogen in ionic rare earth tailings. The effects of concentration ($0\sim20\text{ g/L}$), temperature ($5\sim50^\circ\text{C}$), solid-liquid ratio ($1:2.5\sim1:15$) and time ($0\sim24\text{ h}$) on the removal efficiency of ammonia nitrogen were investigated. Column leaching experiments were conducted to compare the leaching effects of different agents and to carry out kinetic fitting. The results show that the removal ratio of ammonia nitrogen by column leaching of calcium lignosulfonate is 85.88%, which is 4.02 times higher than that by water leaching. The leaching process of magnesium sulfate and potassium magnesium sulfate conforms to the quasi-first-order kinetic equation, while the leaching process of calcium lignosulphonate fits the double constant equation better. Combined with the physical and chemical properties analysis of soil after leaching, calcium lignosulfonate as a leaching agent can not only effectively remove ammonia nitrogen, but also adjust soil pH, which has good

收稿日期:2023-09-27;修回日期:2024-03-10

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC1805100);国家自然科学基金资助项目(52360025);江西理工大学清江青年英才支持计划项目(JXUSTJYX2016003)

通信作者:王春英(1982—),博士,副教授,主要研究方向为光催化和生态修复研究。E-mail:cywang@jxust.edu.cn

engineering application potential.

Keywords: ionic rare earth; ammonia nitrogen; eluviation; kinetic analysis; calcium lignosulfonate

离子吸附型稀土矿又称风化壳淋积型稀土矿，是我国特有的矿种，其中赣南离子型稀土占全国离子型稀土的 $2/3^{[1-2]}$ 。从池浸、堆浸到现在所采用的原地浸矿工艺，离子型稀土矿山开采工艺历经了3个阶段^[3]。原地浸矿工艺是在山体表面布设注液井，注入的硫酸铵等浸矿剂与稀土离子发生交换作用后，稀土离子从矿体进入浸出液，后收集浸出液回收稀土；稀土收集率高且不破坏地形地貌，节省了空间与人力物力资源^[4]。但随着时间的推移，大量残留的铵盐浸矿剂通过雨水冲刷和空气侵蚀逐渐离解析出，并通过渗流和扩散等作用直接污染周边土壤和水环境^[5]。师艳丽等^[6]对稀土矿区周围地表水和地下水的调查研究显示，矿山附近地表水中氨氮浓度高达 100 mg/L ，远超《离子型稀土矿山开采水污染物排放标准》(DB36 1016—2018)规定的 15 mg/L 限值。刘斯文等^[7]对赣南某矿区水质的调查显示，地下水监测井样品的水质指数(WQI) >300 ，属于不可饮用级别，且氨氮是造成地下水水质极差的主要原因之一。同时，氨氮水解导致土壤酸化加剧，引起重金属形态变化^[8]，造成重金属、稀土和氨氮等复合性污染。除此之外，注液井的布设容易导致矿区山体出现裂缝、边坡失稳和崩塌，加重水土流失^[9]。离子型稀土矿山往往涉及土壤面积较广^[10]、氨氮残留量大^[11]，去表土法、固化法等传统的土壤修复技术难以有效去除尾矿中残留的氨氮。

土壤淋洗技术^[12]是利用淋洗剂与污染物发生解吸、增溶、螯合和阳离子交换等作用将污染物迁移至水溶液中，从而达到去除土壤中污染物的目的。淋洗剂可分为无机淋洗剂、有机淋洗剂、螯合剂、表面活性剂等^[13-14]。冯健^[15]采用钾盐、镁盐、钙盐和铁盐柱淋洗稀土尾矿，证明了土壤淋洗技术对氨氮具有快速、高效的去除能力，但如何优选绿色、高效的淋洗剂是离子型稀土原地浸矿场地修复的关键^[16-17]。

鼠李糖脂是一种生物表面活性剂；木质素磺酸盐是一种高分子阴离子表面活性剂，以非极性的芳环侧链和极性的磺酸基相结合的形式存在，可吸附阳离子^[18]；硫酸镁和硫酸镁钾作为无机盐类淋洗剂可通过离子置换的方式将氨氮置换出来，选用这4种作为淋洗剂具有一定的代表性。本文以赣南地区离子型稀土矿原地浸矿后残留高浓度氨氮治理为目标，采用杯浸和柱淋洗技术处理残留氨氮，以清水为对照，考察鼠李糖脂、木质素磺酸钙、无机盐硫酸镁、硫酸镁钾的淋洗效果，并筛选其最适条件，为稀土矿区氨氮的淋洗提供参考。

1 实验部分

1.1 供试尾矿及药剂

本研究供试尾矿取自赣州市定南县岭北矿区，该矿区闭矿时间在5年以上。土壤取样深度为 $2\sim11\text{ m}$ 。采集后土壤经晾晒后过10目(孔径 2 mm)筛用于实验，进一步研磨过200目(孔径 0.075 mm)筛进行理化性质测定。 $2\sim11\text{ m}$ 混合土壤的理化性质如表1所列。

土壤pH采用电位法测定；土壤有机物采用燃烧氧化非分散-红外法测定；土壤阳离子交换量采用三氯化六氨合钴分光光度法测定；土壤氨氮采用氯化钾溶液-分光光度法测定；土壤粒径组成采用筛分法测定；溶液中氨氮采用离子色谱法测定。

实验所用药剂无水硫酸镁和硫酸钾购于上海麦克林生化科技有限公司；硫酸镁钾由硫酸镁和硫酸钾按照摩尔比 $2:1$ 配成；鼠李糖脂购于西安瑞捷生物科技有限公司；木质素磺酸钙购于江门市甘鹏化工有限公司。鼠李糖脂为化学纯，其余均为分析纯。

表1 混合尾矿理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of mixed tailings

参数	pH	有机质/ %	阳离子交换量/ (cmol/L)	粒径分布/%			氨氮浓度 (mg/kg)
				黏粒 (<2 μm)	粉砂 (2~2 000 μm)	砂粒 (>2 000 μm)	
数值	4.09	0.162	2.33	0.11	2.85	97.53	253.38

1.2 实验方法

1.2.1 杯浸实验

选用 2~11 m 混合土样, 采用单因素实验方法共设置 4 组实验, 以清水为参照, 考察淋洗剂浓度、反应温度、固液比和淋洗时间对氨氮浸出的影响, 具体参

数设置见表 2。称取 10 g 土壤于 250 mL 锥形瓶中, 按照表 2 设置条件加入浸出剂, 用锡纸封口, 待震荡器温度稳定后, 放入装有试样的锥形瓶, 震荡速率为 150 r/min, 震荡完成后过 0.45 μm 的微孔滤膜, 测定滤液 pH 及氨氮浓度。所有实验重复 3 次。

表 2 杯浸单因素实验设置

Table 2 Single factors experiment of cup washing

影响参数	浓度/(g/L)	温度/°C	固液比/(g/L)	时间/h
参数值	0~20	25	1:5	2
	10	5~50	1:5	2
	10	25	1:2.5~1:10	2
	10	25	1:5	1/12~24

1.2.2 柱淋洗实验

淋洗柱材质为有机玻璃, 内径 6 cm, 高 50 cm。取 500 g 土装填至柱中, 确保土壤容重为 1.33 g/cm³; 往柱中淋水, 待土柱水饱和后, 将淋洗剂以 1.0 mL/min 流速由蠕动泵抽入, 每淋出一个有效孔隙体积^[19](50 mL) 后收集水样, 测定滤液 pH 及氨氮浓度, 并记录所用时间, 共取样 20 次。所有实验重复 2 次。

1.3 数据处理

测定数据使用 Excel 2021 进行平均值和标准偏差计算, 使用软件 Origin 2018 进行作图和解吸动力学的拟合。

2 结果与分析

2.1 尾矿剖面氨氮浓度和 pH 分布规律

土壤 pH 和氨氮含量随深度的变化如图 1 所示。200~1 100 cm 深度土壤 pH 整体处于弱酸性, 呈“M”型分布, 在 500 cm 处最大为 5.21, 在 1 100 cm 处 pH 值最小为 4.56。土壤氨氮随深度的变化呈“凸字形”分布: 200~400 cm 土壤氨氮含量从 413.40 mg/kg 升高至 702.29 mg/kg, 后在 400~700 cm 处保持在 572.33~759.92 mg/kg 的较高范围之间, 800 cm 后氨氮含量略有下降但仍保持在 400 mg/kg 以上。一方面, 赣南地区雨水多, 在降水作用下, 氨氮随雨水淋滤向下迁移; 另一方面, 矿体内部有机质含量较低, 硝化反应受到抑制^[20], 残留氨氮无法被微生物有效利用, 因此造成了矿体中氨氮含量长期高居不下的现象。广东省大埔县五丰矿区在浸矿剂注入 1 500 d 后, 其下游地下水中氨氮浓度从 0.16 mg/L 上升至

66.2 mg/L^[21]。由此可见, 残留氨氮导致土壤、地表水及地下水均存在污染风险及安全隐患。

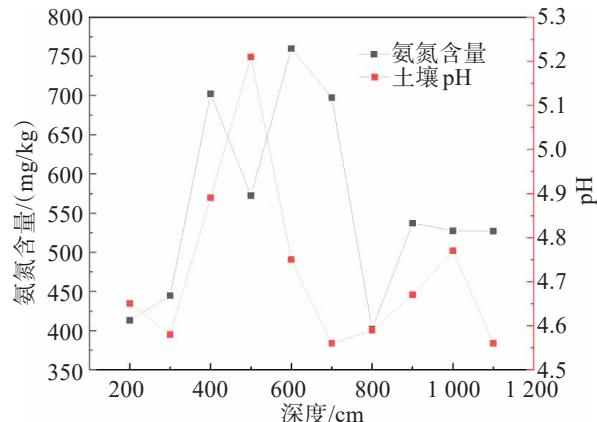


图 1 某离子型稀土原地浸矿场不同深度土壤氨氮含量和 pH 的变化

Fig.1 The variation of ammonia nitrogen and pH in an ion-type rare-earth in-situ leaching site along the depth

2.2 杯浸实验条件优化

2.2.1 淋洗剂浓度对氨氮去除率和浸出液 pH 的影响

浸出剂浓度对氨氮浸出率和浸出液 pH 的影响见图 2(a)。由图 2(a)可见, 硫酸镁、硫酸镁钾、木质素磺酸钙和鼠李糖脂对土壤中的氨氮均有一定的去除效果; 随着浸出剂浓度的增加, 去除率均呈现先增大后减小的趋势, 表明适当增加浸出剂的浓度, 可显著提高氨氮浸出率。其中, 硫酸镁和木质素磺酸钙的较优浓度都是 10 g/L; 鼠李糖脂和硫酸镁钾的较优浓度都是 15 g/L, 在此条件下氨氮浸出率分别是 66.27%、66.97%、81.77% 和 70.49%。虽然鼠李

糖脂对氨氮具有显著的浸出率,但糖脂类表面活性剂在土壤中的渗透性不强^[22],在工程方面的应用还有待考究。由图2(b)可见,不同浓度的硫酸镁、硫酸镁钾和鼠李糖脂浸出后溶液pH变化不大,pH稳定在4.4左右。

右,偏酸性;鼠李糖脂浸出后的溶液偏中性,pH稳定在6.8左右。木质素磺酸钙浸出液的pH受浓度的影响大,呈先下降后上升趋势,由原来的弱酸性变为中性,可以在一定程度上缓解赣南地区土壤的酸化问题。

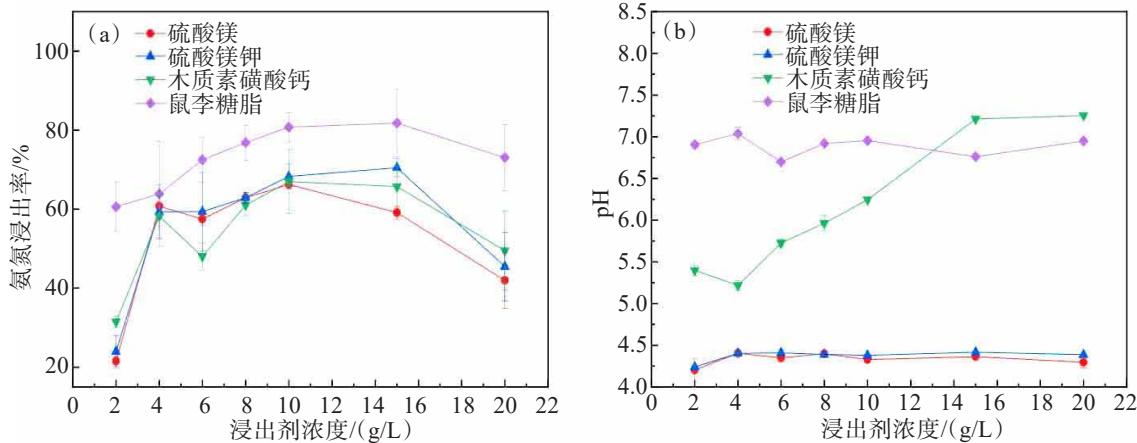


图2 不同浓度对氨氮浸出率(a)和浸出液pH(b)的影响

Fig.2 Effect of different concentration on leaching rate of ammonia nitrogen (a) and pH (b) of leaching solution

2.2.2 温度对氨氮去除率和浸出液pH的影响

温度对氨氮浸出率和pH的影响见图3。土壤温度是土壤物理性质中的一个重要因素,文超^[23]对赣南某林地温度的研究显示,其8月份出现最高值为26.74 °C,1月份出现最低值为8.66 °C。由图3(a)可见,随着温度的升高不同浸出剂的浸出率均呈现增大趋势,说明适当的升温有利于氨氮的解吸。其中鼠李糖脂对氨氮的浸出随温度的变化最大,从10~20 °C,氨氮浸出率从25.43%升至90.05%,后基本保持稳定。对氨氮的浸出,木质素磺酸钙的较优温度是20 °C,硫酸镁、硫酸镁钾的较优温度是25 °C,鼠

李糖脂的较优温度是30 °C,因此夏季进行淋洗的效果将高于冬季;在较优温度下4种浸出剂对氨氮的浸出率分别是69.68%、68.30%、58.85%和96.02%。清水淋洗氨氮效果较差,较优温度25 °C下氨氮浸出率仅33.55%,因此很难单独完成对土壤中氨氮的去除。由图3(b)可见,温度对硫酸镁、硫酸镁钾和鼠李糖脂浸出液的pH变化影响不大。10~20 °C木质素磺酸钙浸出液的pH从5.35增至6.19后保持稳定,说明随着温度的升高其浸出液pH有上升的趋势。工程上一般采用室温进行实验。

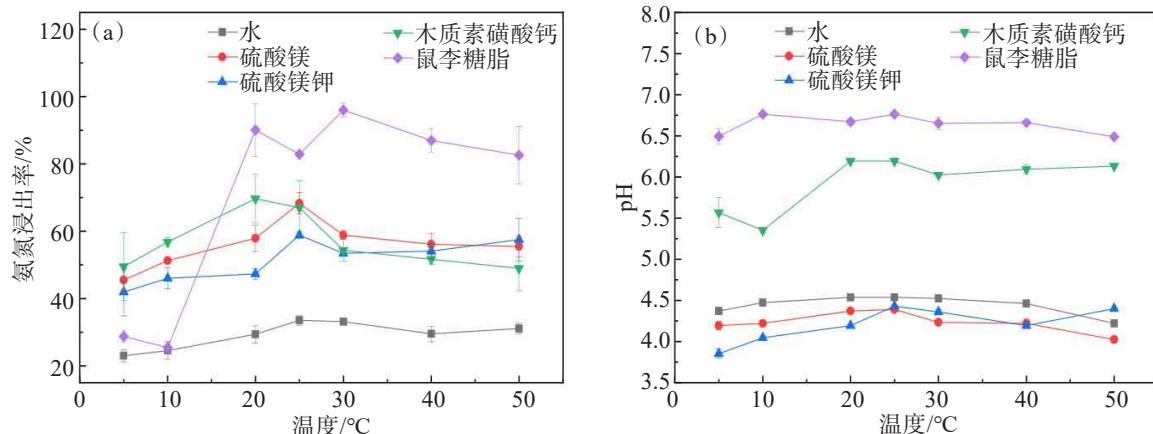


图3 不同温度对氨氮浸出率(a)和浸出液pH(b)的影响

Fig.3 Effect of different temperature on leaching rate of ammonia nitrogen (a) and pH (b) of leaching solution

2.2.3 固液比对氨氮去除率和浸出液 pH 的影响

固液比对氨氮浸出率和 pH 的影响见图 4。固液比是震荡淋洗实验中影响氨氮去除效果的重要因素之一, 固液比越小意味着土壤颗粒的分散程度越大, 使得淋洗剂能够深入土壤孔隙中与氨氮作用^[24], 但同时费用也越高。由图 4(a)可见, 达到一定固液比后氨氮浸出率增长得愈发缓慢, 可能是因为部分固定态铵存在于土壤的晶体结构中较难被释

放^[25]。综合考虑去除效果和成本, 选取 1:5 g/mL 为硫酸镁、硫酸镁钾和木质素磺酸钙的较优固液比, 1:10 g/mL 为鼠李糖脂的较优固液比; 在此条件下氨氮浸出率分别是 73.04%、56.42%、66.97% 和 80.96%。由图 4(b)可见, 在较优固液比的条件下硫酸镁、硫酸镁钾、木质素磺酸钙和鼠李糖脂浸出液的 pH 分别为 4.19、4.47、6.92 和 6.47, 其中木质素磺酸钙浸出液的 pH 最接近 7。

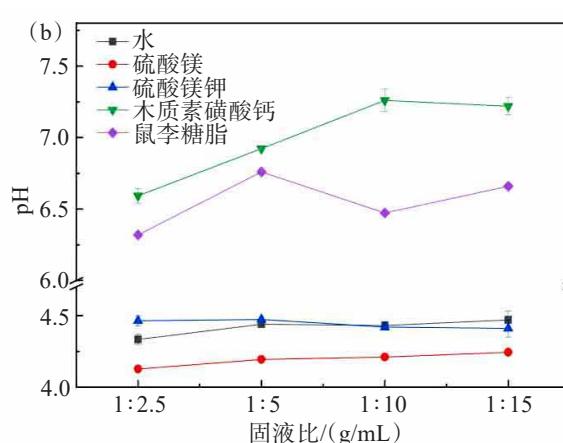
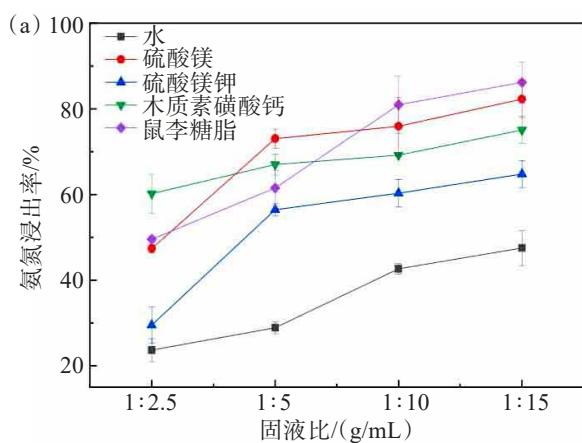


图 4 不同固液比对氨氮浸出率(a)和浸出液 pH(b)的影响

Fig.4 Effects of different ratio of solid to liquid on leaching rate of ammonia nitrogen (a) and pH (b) of leaching solution

2.2.4 时间对氨氮去除率和浸出液 pH 的影响

浸出时间对氨氮浸出率和 pH 的影响见图 5。由图 5(a)可见, 硫酸镁钾和鼠李糖脂在短时间内对氨氮的去除反应能达到平衡, 浸出 1/12 h 时两者的浸出率分别为 75.50% 和 77.35%。在硫酸镁浸出条件下, 随着时间的增加, 氨氮浸出率呈不断上升的趋势, 当浸出时间为 24 h 时, 浸出率达到 120.41%, 可能是因为性质稳定的固定态铵经过长

时间的震荡淋洗被浸出^[26]。在木质素磺酸钙浸出条件下氨氮浸出率随着浸出时间的增加而缓慢增加。综合考虑, 硫酸镁、硫酸镁钾、木质素磺酸钙和鼠李糖脂的较优浸出时间为 2、2、4、1 h, 此时, 氨氮浸出率分别是 74.41%、83.21%、64.27% 和 85.71%。由图 5(b)可见, 在硫酸镁、硫酸镁钾、木质素磺酸钙和鼠李糖脂较优浸出时间的条件下, 浸出液 pH 分别为 4.53、4.45、6.57 和 6.73。

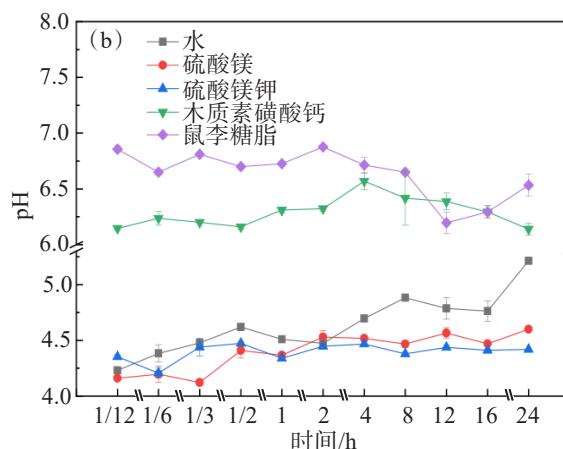
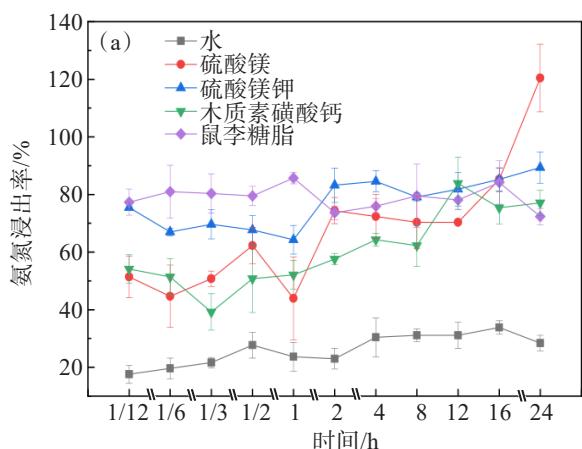


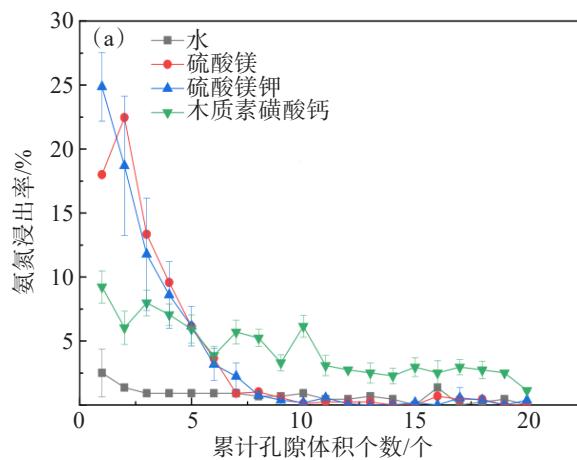
图 5 不同时间对氨氮浸出率(a)和浸出液 pH(b)的影响

Fig.5 Effect of different time on ammonia nitrogen leaching rate (a) and pH (b) of leaching solution

综上分析可知,清水难以单独完成对土壤中氨氮的去除,硫酸镁、硫酸镁钾、木质素磺酸钙及鼠李糖脂4种淋洗剂均对氨氮有浸出效果。硫酸镁的较优浸出条件是浓度10 g/L、温度25 °C、固液比1:5 g/mL、浸出时间2 h;硫酸镁钾的较优反应条件是浓度15 g/L、温度25 °C、固液比1:5 g/mL、时间2 h;木质素磺酸钙的较优反应条件是浓度10 g/L、温度25 °C、固液比1:5 g/mL、时间4 h;鼠李糖脂的较优反应条件是浓度15 g/L、温度30 °C、固液比1:10 g/mL、时间1 h。较优反应浓度:鼠李糖脂=硫酸镁钾>硫酸镁>木质素磺酸钙;较优固液比:硫酸镁=硫酸镁钾=木质素磺酸钙>鼠李糖脂;较优反应温度:鼠李糖脂>硫酸镁=硫酸镁钾=木质素磺酸钙;且都接近室温;较优反应时间:鼠李糖脂>硫酸镁=硫酸镁钾木质素磺酸钙。以硫酸镁和硫酸镁钾为淋洗剂时,淋出液pH呈较强的酸性;以木质素磺酸钙、鼠李糖脂为淋洗剂时,淋出液pH接近中性。

2.3 柱淋洗结果分析

经实验证明,高浓度鼠李糖脂的低渗透率导致淋洗时间过长,致使其无法在工程上应用;故选取硫酸镁、硫酸镁钾、木质素磺酸钙进行柱淋洗实验,浓度为10 g/L,以水为参照,在室温条件下(25±5)°C,模拟原位淋洗实验并对淋出效果进行探讨,氨氮去除率和淋出液pH随累计孔隙体积的变化如图6所示;柱淋洗后土壤pH及氨氮残余量如表3所列。



由图6(a)可见,经20个孔隙体积淋洗后,水、硫酸镁、硫酸镁钾和木质素磺酸钙淋出液的氨氮浓度分别为2.88、1.15、0、0 mg/L,均小于《离子型稀土矿山开采水污染物排放标准》(DB36 1016—2018)规定的15 mg/L限值。由图6(b)可见,水、硫酸镁、硫酸镁钾和木质素磺酸钙的淋出液pH随淋出孔隙体积数的增加而增大,变化范围分别在5.74~6.72、4.3~6.56、4.06~6.51和6.43~7.03,都接近中性。

由表3可见,硫酸镁、硫酸镁钾和木质素磺酸钙淋洗完成后,测得土中残留氨氮含量分别为42.67、37.26、25.75 mg/kg,土壤pH分别为6.08、6.10、7.48;清水淋洗后土壤氨氮含量为186.87 mg/kg,分别是上述淋洗剂淋洗后的4.38、5.02、7.26倍,其中木质素磺酸钙的淋洗效果略好于无机淋洗剂硫酸镁和硫酸镁钾。对比其他淋洗剂^[15,17,25],木质素磺酸钙淋洗后对土壤pH起到了一定的调节作用。经查询,木质素磺酸钙、硫酸镁、硫酸钾的价格分别为1 500元/吨、620元/吨、3 633元/吨,硫酸镁与木质素磺酸钙的价格相对低廉。木质素磺酸钙为造纸木浆的副产品,来源广泛,可补充土壤的有机质含量,进而改善土壤微生物群落结构,提高群落多样性^[27];除此之外,木质素磺酸钙可提高土壤的边坡稳定性,减小矿山山体滑坡的风险^[28]。赣南地区土壤镁肥缺失严重,硫酸镁既可以淋出土壤氨氮又可以补充土壤镁源^[29]。基于本研究可采用木质素磺酸钙与硫酸镁进行复配淋洗^[30]。

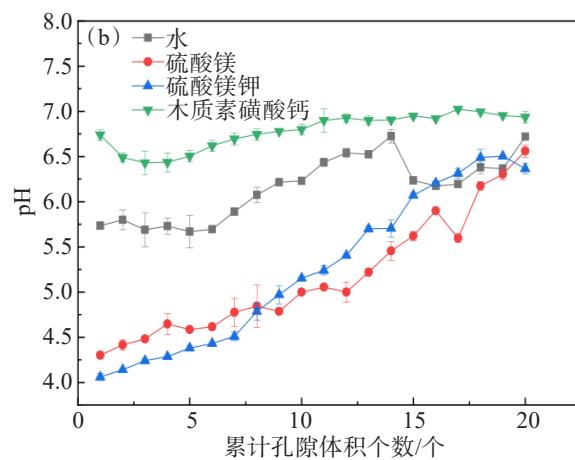


图6 4种淋洗剂作用下氨氮淋出率(a)和淋出液pH(b)随孔隙体积的变化

Fig.6 Changes of ammonia nitrogen leaching rate(a) and pH (b) of leaching solution with pore volume under the action of four leaching agents

2.4 动力学分析

如图7所示,经过20个孔隙体积淋洗后,各淋洗剂对土壤氨氮的淋出率由高到低依次为:木质素磺酸钙(85.88%)>硫酸镁钾(78.95%)>硫酸镁

(78.03%)>水(14.71%);其中硫酸镁、硫酸镁钾、木质素磺酸钙淋出率分别是水的5.30倍、5.37倍、5.84倍,表明所选淋洗剂相较于水对原地浸矿残留氨氮具有较好的淋洗效果。硫酸镁和硫酸镁钾在5个孔隙体

表 3 柱淋洗后土壤 pH 及氨氮残余量

Table 3 Soil pH and residual amount of ammonia nitrogen after column leaching

测定土样	水淋洗	硫酸镁淋洗	硫酸镁钾淋洗	木质素磷酸钙淋洗
土壤 pH	5.92	6.08	6.10	7.48
氨氮含量/(mg/kg)	186.87	42.67	37.26	25.75

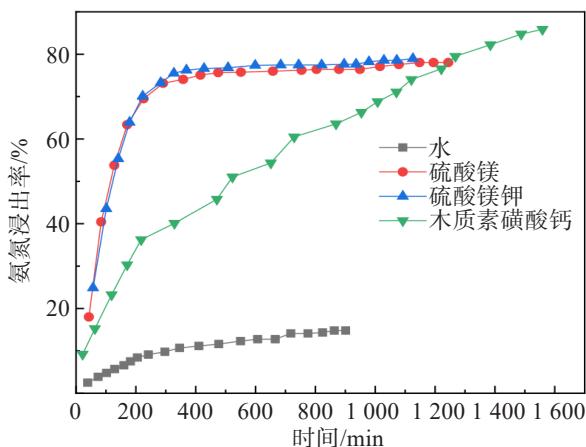


图 7 不同淋洗剂对土壤中氨氮的淋洗动力学

Fig.7 Kinetics of leaching of ammonia nitrogen in soil with different leaching agents

积后的氨氮淋出率变化很小;而木质素磷酸钙虽然一开始淋出的氨氮含量不高,却后继发力不断,淋出氨氮的总量大于无机盐类淋洗剂。

在淋洗剂的作用下,污染土壤中的氨氮会在土壤与淋洗剂之间发生吸附和解吸,最终达到动态平衡。无机盐硫酸镁和硫酸镁钾淋洗氨氮的过程呈明显的三段式变化,分别为快速反应阶段、慢速反应阶段和淋洗平衡阶段^[31]。第1阶段氨氮去除率呈迅速增长的趋势,在这一阶段中,水溶态铵和大部分交换态铵得以淋出;第2阶段随着淋洗时间的延长氨氮去除率增加减缓,这是因为土壤表面活性吸附位点趋于饱和;第3阶段后剩余的固定态铵可能被晶格电荷牢牢吸持^[32],难于释放,此时释放量即为最大释放量,为淋洗平衡阶段。硫酸镁淋洗氨氮的第1阶段发生在淋洗时间为0~220 min,第2阶段发生在淋洗时间为220~400 min,第3阶段发生在淋洗时间为400~1 240 min;硫酸镁钾第1阶段发生在淋洗时间为0~230 min,第2阶段发生在淋洗时间为220~370 min,第3阶段发生在淋洗时间为370~1 130 min。木质素磷酸钙中Ca²⁺置换NH₄⁺-N时,由于其富含酚羟基、羧基、硫酸基、醇羟基等有机官能团^[18],因此其淋洗机制也更加复杂。

分别采用一级动力学方程、二级动力学方程、Elovich 方程和双常数方程对淋洗实验结果进行拟

合,以描述氨氮淋出量随反应时间的变化,淋洗动力学曲线见图8,拟合方程的决定系数(R^2)见表4。清水的淋洗过程采用4种动力学模型进行拟合, R^2 均大于0.96,说明4种淋洗动力学模型均可以较好地拟合清水氨氮对淋洗动力学过程。硫酸镁和硫酸镁钾采用Elovich方程和双常数方程拟合的 R^2 均小于0.9;准一级和准二级动力学方程拟合的 R^2 均大于0.9,说明其淋洗氨氮过程主要受反应速率控制,而不是受扩散因子控制;而其中准一级动力学方程的 R^2 均大于准二级动力学方程。有研究表明,准一级动力学模型主要适用于描述固液体系中污染物通过溶解或解吸在两相间发生迁移并达到分配平衡的过程^[33]。与硫酸镁和硫酸镁钾不相同,木质素磷酸钙淋洗氨氮的动力学采用双常数方程拟合效果好, R^2 大于0.99,表明氨氮淋洗氨氮比过程是一个非均相扩散、解析与吸附的复杂动力学过程^[34]。

3 结 论

1)硫酸镁、硫酸镁钾、鼠李糖脂和木质素磷酸钙作为淋洗剂在室温25~30 °C、液固比1:5~1:10 g/mL以及10~15 g/L的浓度条件下,在短时间内(1~4 h)对离子型稀土原地浸矿尾矿残留氨氮均有较好去除效果,且木质素磷酸钙的淋出液pH接近中性。

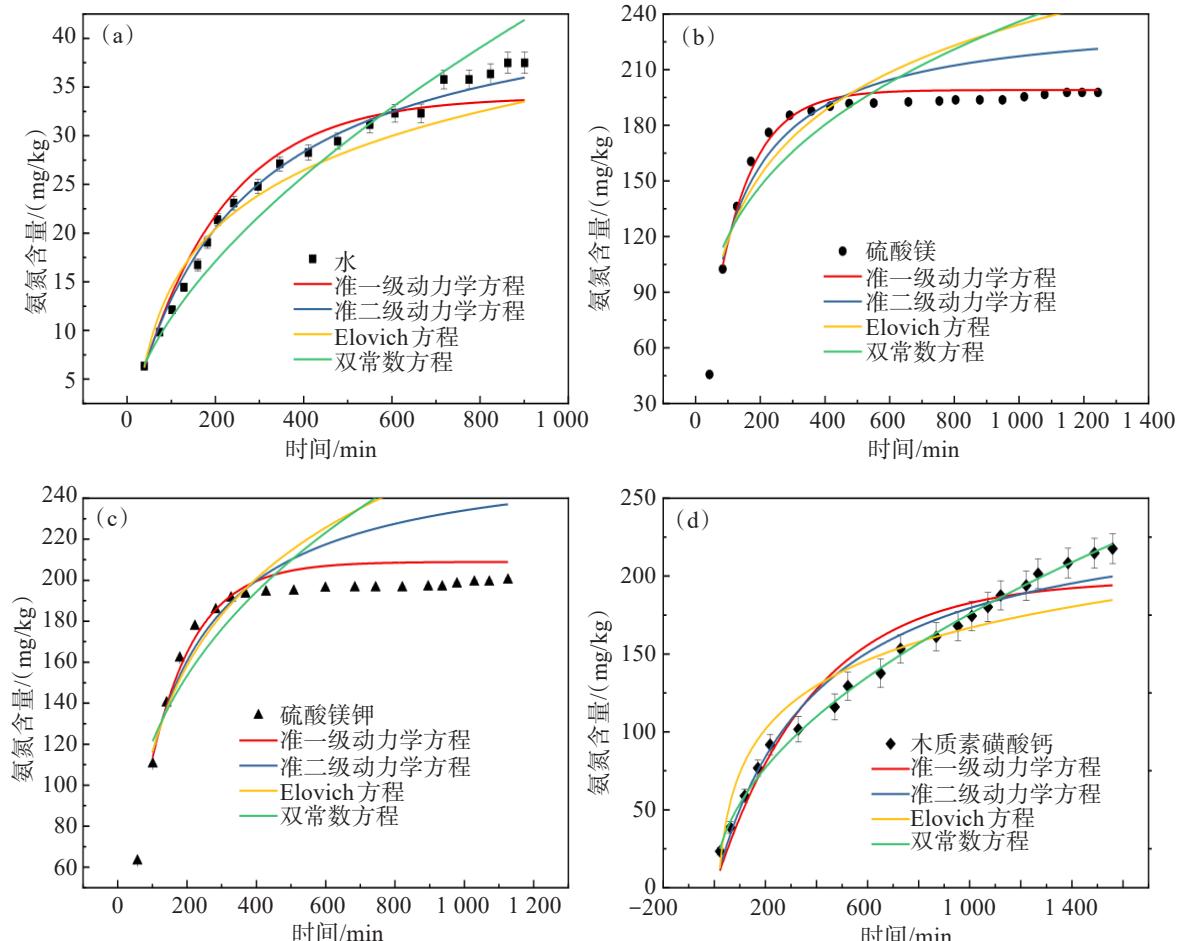


图8 4种淋洗剂下 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的淋洗动力学拟合曲线:(a)水;(b)硫酸镁;(c)硫酸镁钾;(d)木质素磺酸钙

Fig.8 The fitting curve of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ leaching kinetics under four kinds of leaching agents: (a) water; (b) magnesium sulfate; (c)sulphate of potash magnesia; (d)calcium lignosulphonate

表4 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 淋洗动力学方程决定系数(R^2)

Table 4 Determination coefficient of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ leaching kinetics equation (R^2)

淋洗剂	准一级动力学方程	准二级动力学方程	Elovich 方程	双常数方程
水	0.983 1	0.993 6	0.967 6	0.981 0
硫酸镁	0.993 4	0.948 9	0.879 7	0.790 0
硫酸镁钾	0.983 7	0.910 5	0.779 1	0.708 4
木质素磺酸钙	0.963 7	0.978 5	0.937 5	0.997 2

2)通过土柱模拟原位淋洗,各淋洗剂对土壤氨氮的淋洗效果由强到弱依次为:木质素磺酸钙(85.88%)>硫酸镁钾(78.95%)>硫酸镁(78.03%)>水(14.71%);价格相对低廉的木质素磺酸钙和硫酸镁对氨氮的淋洗效果分别是清水淋洗的5.84倍、5.30倍;

淋洗后土壤中残留氨氮均低于15 mg/kg,土壤pH接近中性。

3)硫酸镁和硫酸镁钾动力学拟合更符合准一级动力学方程,对氨氮的淋洗属于通过溶解或解吸在两相间发生迁移并达到分配平衡的过程;木质素磺酸钙淋洗氨氮更符合双常数动力学拟合,属于非均相扩散、解析与吸附的复杂动力学过程。

参考文献:

- [1] 张恋,吴开兴,陈陵康,等.赣南离子吸附型稀土矿床成矿特征概述[J].中国稀土学报,2015,33(1):10-17.
- [2] 张塞,于扬,王登红,等.赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J].岩矿测试,2020,39(5):726-738.
- [3] 吴昊,邱廷省,严华山.降低离子型稀土原地浸矿残留稀土的对策探讨[J].有色金属科学与工程,2021,12(2):105-112.
- [4] 邹国良,吴一丁,蔡嗣经.离子型稀土矿浸取工艺对资源、环境的影响[J].有色金属科学与工程,2014,5(2):100-106.

- [5] 罗才贵,罗仙平,苏佳,等.离子型稀土矿山环境问题及其治理方法[J].金属矿山,2014(6):91-96.
- [6] 师艳丽,张萌,姚娜,等.江西定南县离子型稀土尾矿周边水体氮污染状况与分布特征[J].环境科学研究,2020,33(1):94-103.
- [7] 刘斯文,黄园英,赵文博,等.赣南北部黄陂河流域离子型稀土矿地区水质与健康风险评价[J].岩矿测试,2022,41(3):488-498.
- [8] 谭启海,赵永红,黄璐,等.硫酸铵对离子型稀土矿区土壤重金属的释放和形态转化影响[J].有色金属科学与工程,2022,13(6):134-144.
- [9] 张雅妮,李瑞,李宇,等.离子型稀土浸矿崩塌堆积体地表产流和残留氨氮迁移特征[J].环境科学研究,2023,36(3):590-598.
- [10] LI H K, XU F, LI Q. Remote sensing monitoring of land damage and restoration in rare earth mining areas in 6 counties in southern Jiangxi based on multisource sequential images[J]. Journal of Environmental Management,2020,267:110653.
- [11] 王明,洪侃,李健.离子型稀土矿开采与生态环境影响[J].有色金属(矿山部分),2022,74(6):95-100.
- [12] 赵国慧.化学淋洗后重金属污染土壤农用及淋洗废液处理研究[D].太原:太原科技大学,2019.
- [13] 马鹏.基于重金属污染土壤淋洗修复研究[J].环境与发展,2020,32(10):41-43.
- [14] MISHRA S, LIN Z Q, PANG S M, et al. Biosurfactant is a powerful tool for the bioremediation of heavy metals from contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418:126253.
- [15] 冯健.风化壳淋积型稀土矿浸矿场地残留铵盐洗脱机理及过程强化[D].武汉:武汉工程大学,2022.
- [16] 陈春乐,杨婷,邹县梅,等.可生物降解螯合剂亚氨基二琥珀酸和谷氨酸N,N-二乙酸对重金属污染土壤的淋洗修复及动力学特征[J].生态与农村环境学报,2021,37(3):394-401.
- [17] 秦磊,胡世丽,宋晨曦,等.离子型稀土尾矿的氨氮淋洗去除[J].中国有色金属学报,2021,31(5):1395-1404.
- [18] 胡文莉.木质素磺酸盐在固体颗粒表面的吸附性能研究[D].广州:华南理工大学,2011.
- [19] 曹坤坤,张沙沙,胡学玉,等.复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节[J].环境科学,2022,43(2):1023-1030.
- [20] 温春辉,刘祖文,张念,等.模拟酸雨对赣南稀土矿淋滤实验研究[J].有色金属科学与工程,2016,7(3):113-117.
- [21] 刘勇.离子型稀土矿原地浸矿开采对地下水环境影响数值模拟[J].南京工程学院学报(自然科学版),2014,12(2):64-68.
- [22] 侯军刚,杨剑,史小亮,等.糖脂类生物表面活性剂在石油工业中的应用[J].生物加工过程,2021,19(6):597-603.
- [23] 文超.赣南红壤丘陵区桔园的时空格局及其土壤温湿度特征[D].南昌:江西师范大学,2019.
- [24] 杨宗政,李文轩,董春婷,等.鳌合剂与低分子有机酸复合淋洗修复 Cr(VI)污染土壤[J].农业环境科学学报,2023,9(14):1-17.
- [25] 肖信锦,王慧娟,黄金等.离子型稀土尾矿硫酸镁高效淋洗脱除氨氮技术研究[J].稀有金属与硬质合金,2022,50(5):5-11.
- [26] 罗玉霞.稀土原地硫酸铵浸矿场地残留氨氮淋洗去除研究[D].赣州:江西理工大学,2023.
- [27] 李明嵘.秸秆还田和氮肥减施对土壤固定态铵的影响[D].四平:吉林师范大学,2022.
- [28] 王春英,罗玉霞,晏啸,等.一种离子型稀土尾矿氨氮淋洗剂及其使用方法:CN114395398A [P]. 2022-04-26.
- [29] 王苗苗.浸矿剂硫酸镁胁迫对土壤性质和微生物群落的影响研究[D].赣州:江西理工大学,2023.
- [30] 罗玉霞,邹志强,吴青波,等.稀土原地浸矿残留氨氮的淋洗去除[J].有色金属工程,2023,13(9):150-160.
- [31] 陈欣园,仵彦卿.不同化学淋洗剂对复合重金属污染土壤的修复机理[J].环境工程学报,2018,12(10):2845-2854.
- [32] ZHANG Q Y, REN F T, LI F D, et al. Ammonia nitrogen sources and pollution along soil profiles in an insitu leaching rare earth ore[J]. Environmental Pollution, 2020, 267:115449.
- [33] 杨悦.不同淋洗剂对含 Cd 污染土壤淋洗修复的研究[D].昆明:昆明理工大学,2021.
- [34] 魏世强,李光林,OSTERBERG R,等.腐殖酸-金属离子反应动力学特征与稳态指标的探讨[J].土壤学报,2003,40(4):554-561.

(责任编辑:朱冬梅)