

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201704004



复合型高锰酸钾缓释体原位修复 土壤中三氯乙烯的中试实验

刘春晓^{1,2}, 李云琴³, 周真明^{1,2}, 李飞^{1,2}, 邹景^{1,2}, 苑宝玲^{1,2}

(1. 华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021;
2. 华侨大学 市政与环境工程研究所, 福建 厦门 361021;
3. 福州大学 环境与资源学院, 福建 福州 350108)

摘要: 采用熔化成型法,以环境友好型材料石蜡和硅砂为复合材料制备复合型高锰酸钾缓释体(CRPCs).将制备的缓释体用于渗透反应墙(PRB),通过小型砂槽实验比较缓释体在反应墙中横向、竖直放置对高锰酸钾传质的影响;通过中试砂槽实验研究在连续进水条件下,缓释体在平行于水流和垂直于水流方向上对三氯乙烯(TCE)的去除效果.结果表明:横向放置比垂直放置更有利于复合型高锰酸钾缓释体中活性组分在土壤中的均匀传质;在横向放置渗透反应器中,平行水流对 TCE 的去除效果稍好于垂直水流,但不论是平行水流还是垂直水流放置,最终出水均未检出 TCE.通过 25 d 的连续进水实验发现:各取样点的去除效果均维持在高去除率,说明复合型高锰酸钾缓释剂可有效地去除土壤中的 TCE 污染.

关键词: 三氯乙烯;高锰酸钾;渗透反应墙;氯代烃;控制释放;土壤

中图分类号: X 524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2017)04-0457-07

Pilot-Scale In-Situ Remediation of TCE in Soil by Controlled-Release Potassium Permanganate Composites

LIU Chunxiao^{1,2}, LI Yunqin³, ZHOU Zhenming^{1,2},
LI Fei^{1,2}, ZOU Jing^{1,2}, YUAN Baoling^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;
2. Institute of Municipale and Environmental Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;
3. College of Environmental Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The controlled-release potassium permanganate composites (CRPCs) mixed with paraffin and silica sand were prepared by melting and cooling method. CRPCs were used in permeable reactive barrier (PRB) and the emplace ways of CRPCs in permeable reactive barrier were compared. The experimental results show: CRPCs in horizontal placement could facilitate KMnO_4 transportation more evenly than those in vertical placement. In PRB with horizontal placement of CRPCs, trichloroethylene (TCE) is degraded more effectively in horizontal influent than that in vertical influent, however TCE in effluent doesn't detected in both horizontal and vertical influent. After running 25 days, TCE removal efficiency $> 99\%$, which indicates that CRPCs obtained by this method could be applied in the remediation of TCE contamination in soil with easy operation and low cost.

Keywords: trichloroethylene; potassium permanganate; permeable reaction barrier; chlorinate hydrocarbon; controlled release; soil

由于三氯乙烯(TCE)的普遍应用和不合理的处理,导致严重污染土壤和地下水环境,已经成为最为广泛的污染物之一. 原位化学氧化法是有有效处理土壤及地下水中 TCE 污染物的一种重要方法^[1-2]. 常用的氧化剂有过氧化氢^[3]、Fenton 试剂^[4]、臭氧^[5]和高锰酸钾^[6]等,其中,高锰酸钾是最常用且最具工程应用价值的氧化剂^[7-8]. 以往高锰酸钾修复 TCE 污染是一次性投加高锰酸钾,在高锰酸钾传输达到 TCE 相的过程中,会无选择性地与土壤和地下水体中的还原性物质反应,使得只有少部分氧化剂真正与目标污染物 TCE 反应,氧化剂的利用效率低,影响 TCE 污染的修复效果^[9-11]. 因此,开发缓释型高锰酸钾,使其既能减少无选择性的消耗,又能持久有效地释放高锰酸钾成了研究的目标. 已开发的高锰酸钾缓释剂有负载型、包覆型和复合型高锰酸钾缓释剂. 负载型缓释剂制备简单但缓释效果差,缓释过程不可控^[12];包覆型高锰酸钾虽然缓释效果可持久,但制备工艺复杂,制备成品组分重复性差,不适合大量生产^[13-14]. 曾秋生等^[15]开发的复合型缓释剂综合了负载型和包覆型高锰酸钾缓释剂的优点,可实现缓释剂的可控制备,规模生产和持久释放,但其在实际工程应用的研究还未深入开展. 本文设计砂槽反应器进行室内动态模拟实验,将复合型高锰酸钾缓释体放置在渗透反应墙,研究污染持续动态情况下复合型高锰酸钾缓释体在土壤中的均匀传质,以及高锰酸钾缓释后对土壤中 TCE 的去除效果.

1 材料与方法

1.1 实验药品与仪器

实验所用自制复合型高锰酸钾缓释体($D \times L = 1.4 \text{ cm} \times 15.0 \text{ cm}$,含 13.2 g KMnO_4)^[15];三氯乙烯(TCE),分析纯(天津市致远化学试剂有限公司);IKA RW20DS25 型搅拌器(德国 IKA 公司);YZ1515X 型蠕动泵(河北保定兰格恒流泵有限公司);Spectrum lab53 型紫外可见分光光度计(上海棱光技术有限公司);LC-10A 型高效液相色谱仪(日本岛津公司);万用电炉.

1.2 中试反应砂槽的设计

实验选用垂直二维矩形弥散槽,研究 TCE 在含水层中的重力分异及其对复合型高锰酸钾缓释体去除 TCE 的影响. 垂直二维矩形弥散槽的选择应遵循以下 6 点原则:1) 弥散槽长宽足够大,以模拟多维地下水流;2) 弥散槽长宽也不能太大,保证试验能在一定的时间内完成;3) 使用毒性相对小的化学试剂及砂土,以减小试验对环境和试验人员影响;4) 观测孔间距大小以可确定土层性质在空间上的变化为准;5) 可收集土样做水质分析和土样分析,且不影响试验水流流向;6) 可精确控制边界条件和初始条件,包括两头水位. 根据上述原则,设计的垂直二维矩形弥散砂槽,如图 1 所示.

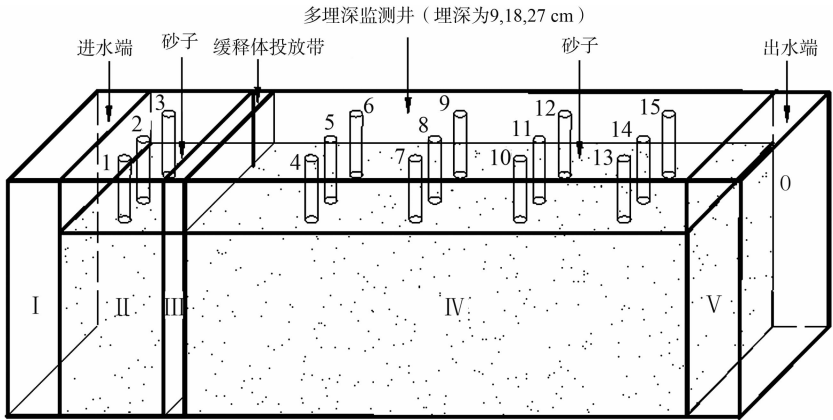


图 1 砂槽反应器模型图
Fig.1 Sand tank reactor model

1.3 反应砂槽装置参数

反应槽的总长度为 140 cm,宽为 40 cm,高 45 cm,材质为普通玻璃,整个反应槽分为 5 个功能区.

- 1) I 区为进水池, 尺寸为 10 cm×40 cm×45 cm.
- 2) II 区为模拟含水层污染区, 尺寸为 20 cm×40 cm×45 cm, 由 40~70 目的硅砂填充, 填充高度为 35 cm.
- 3) III 区为渗透反应墙(PRB), 尺寸为 4 cm×40 cm×45 cm, 材质为亚克力板, 两侧壁各有 16 个直径为 8 mm 的孔洞. 整个 PRB 为可抽出式, 用于更换缓释体, 操作简单方便, 可以解决 PRB 失效时难更换活性介质的问题.
- 4) IV 区为砂土区, 尺寸为 96 cm×40 cm×45 cm, 由 40~70 目的硅砂装填, 装填高度为 35 cm, 该区为高锰酸钾活性组分与污染物充分反应区. 在 IV 区, 在距离 PRB 分别为 20, 40, 60, 80 cm 的地方放了 4 排取样井, 每排又有 3 口取样井, 等距离分布, 总计 12 个. 每个取样井由 3 根直径为 17 mm, 壁厚为 1 mm 的 PVC 管组合而成, 埋深分别为 9, 18, 27 cm. PVC 管的底部用 100 目的不锈钢网包裹, 以防止砂粒进入到监测孔中而影响监测孔的正常工作. 各区之间由隔板隔开, 隔板的板面打孔, 并罩有 100 目的钢丝网, 可以阻挡泥砂但可使水流渗过. 为了减少 TCE 溶液在反应槽中由于光照分解和挥发造成的损失, 在进水端和出水端用牛皮纸包住避光, 且在水面上放置泡沫密封, 在砂子的表面铺设塑料薄膜, 以减少 TCE 的挥发.
- 5) V 区为出水池, 尺寸为 10 cm×40 cm×45 cm.

1.4 PRB 中横向放置复合型高锰酸钾缓释体对 TCE 的去除

为了减少进水 TCE 溶液的挥发, 选择在线稀释高质量浓度 TCE 的方法配制进水 TCE 溶液. 先用 TCE 溶液通入砂槽数天, 直至反应槽中的砂子达到吸附饱和, 反应槽继续连续进水运行 7 d, 直至反应槽进水池 TCE 质量浓度维持在 1.0~3.5 mg·L⁻¹之间; 从第 8 天起, 将可移动的装有横向放置复合型高锰酸钾缓释体的 PRB 放入槽中, 渗透反应墙填充了 2 167.8 g 复合型高锰酸钾缓释体, 其中, 共含有 619.4 g 高锰酸钾. 用恒流泵控制进水流量在 25 mL·min⁻¹, 连续进水, 每隔 24 h 分别在进水点, 15 个取样点和出水点各取样一次.

采用高效液相色谱仪(Them C18 4.6 mm×250.0 mm 色谱柱, 直径 5 μm; L-2455 二极管阵列检测器; 流动相(体积比)为乙腈: 超纯水=70: 30; 流速为 1 mL·min⁻¹; 柱温为 25 ℃)测定各点的 TCE 质量浓度, 并用分光光度法监测 PRB 之后各检测点的高锰酸钾质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 进水方式的确定

根据 USEPA 的现场治理资料可知, 除少数场地土壤中 TCE 质量浓度高达每升上百毫克外, 大部分场地的 TCE 质量浓度都在每升几毫克以内. 因此, 实验采用在线稀释的方法配置进水 TCE 溶液. 首先, 配成高质量浓度的 TCE 储备液, 用两台蠕动泵, 往进水池输水. 一台蠕动泵以 5 mL·min⁻¹ 的流速输送 TCE 储备液, 另一台以 20 mL·min⁻¹ 流速输送自来水. 通过进水池的搅拌器使两种溶液混合均匀, 同时, 监测反应槽 II 区 1#, 2#, 3# 在不同深度的 TCE 质量浓度(ρ(TCE))的变化, 如图 2 所示.

由图 2 可知: 这种进水方式基本形成了质量浓度较为接近实际均质 TCE 污染区域, 各深度的 TCE 质量浓度基本稳定在 2 mg·L⁻¹ 左右. 通过出水端的出水口, 保持一定水头控制反应槽 71.4 cm·d⁻¹ 的水

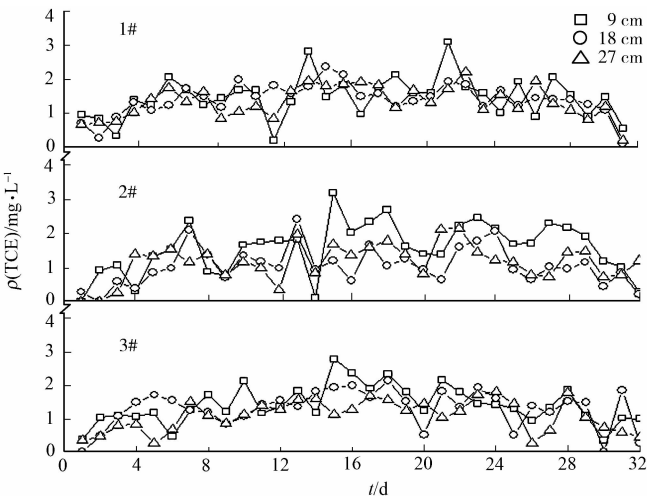


图 2 相同横截面不同深度的 TCE 质量浓度变化
Fig. 2 Change in TCE concentration
at different depths of same cross section

流速度,水流流经反应槽的时间需要约 2 d,这保证了高锰酸钾与 TCE 有充分接触的时间.

2.2 PRB 中缓释体的放置方式对 MnO_4^- 传质的影响

氧化剂与污染物的接触问题是影响 TCE 去除效率的关键问题. 根据 Lee 等^[8]的研究表明,由于 MnO_4^- 缺少横向传递,导致 TCE 即使在足够的停留时间内仍不能达到完全去除的效果. 实验比较了缓释体在渗透反应墙中横向放置和垂直放置两种方式对高锰酸钾传质的影响,从而确定用于中试反应砂槽实验中缓释体的放置方式,如图 3 所示.

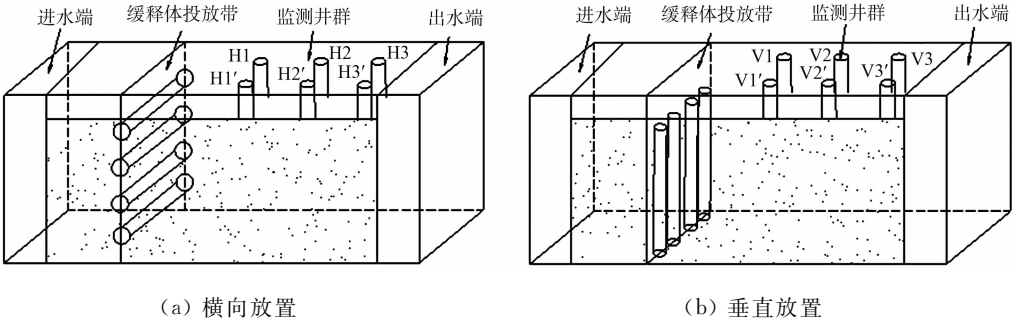


图 3 CRPCs 放置方式示意图
Fig. 3 Diagrams of CRPCs set-up

为了减少工程量,该部分槽式实验装置按中试模型缩小,槽式实验装置材料为普通玻璃,外槽尺寸(长 \times 宽 \times 高=50 cm \times 20 cm \times 20 cm),内槽尺寸(长 \times 宽 \times 高=40 cm \times 20 cm \times 20 cm),用硅砂将槽装满. 槽前、后分别设有 1 个进水池和 1 个出水池,池尺寸为(长 \times 宽 \times 高=5 cm \times 20 cm \times 20 cm),并用 100 目不锈钢筛网阻隔砂子进入进、出水池. 然后,在距离进水池 15 cm 处放置 4 条复合高锰酸钾缓释条(每条质量为 54 g,其中,高锰酸钾质量为 15.4 g, $D\times L=1.4\text{ cm}\times 15.0\text{ cm}$). 在距离释放带每间隔 6 cm 设置 3 组不同埋深的监测井,每组有齐平的 2 个监测井,间隔 7 cm,沿中轴线对称分布. 每个监测井设置 3 个埋深(h)分别为 4,9,14 cm 的管子.

通过蠕动泵进自来水,控制流量为 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,定时从 H1,H1',H2,H2',H3,H3' 的不同深度(4,9,14 cm)共 18 个取样点吸取水样,用紫外分光光度计进行现场分析检测. 垂直放置方式下取样方式同上. H1 与 H1' 为距离复合型高锰酸钾缓释体投放带 6 cm 处的两个平行监测井;H2 与 H2',H3 与 H3' 分别为距离复合型高锰酸钾缓释体投放带 12,18 cm 处的两个平行监测井(V 系列同理). 监测缓释体不同放置方式对氧化剂扩散的影响,用于评价随着水平流动,在相同水平距离和不同深度下氧化剂的扩散行为. 横向放置和垂直放置对 MnO_4^- 传质的影响结果,如图 4 所示. 图 4 中: $\rho(\text{MnO}_4^-)$ 为高锰酸钾质量浓度; h 为监测井深度; s 为与缓释体投放带的距离.

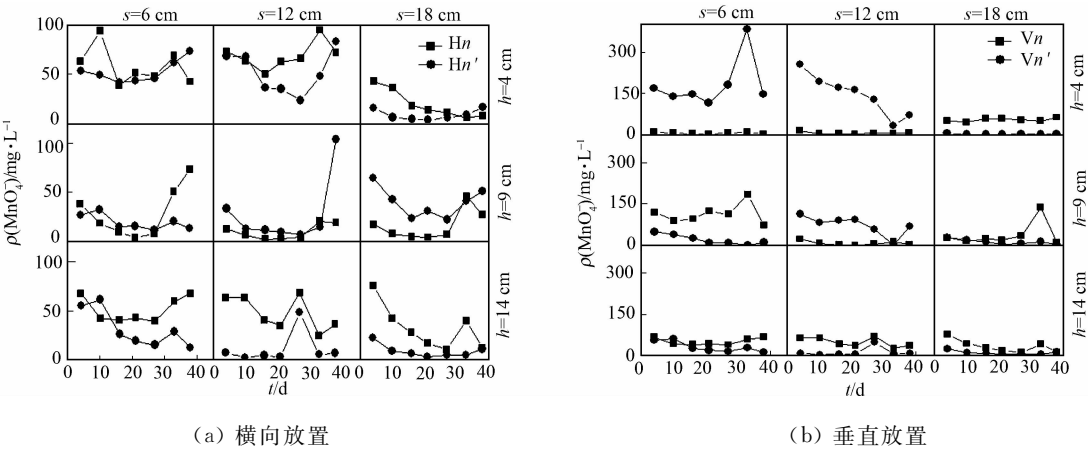


图 4 不同放置条件对 MnO_4^- 传质的影响

Fig. 4 Effect of different set-up on mass transfer of MnO_4^-

由图 4(a)可知:距离缓释体投放带 6 cm 的两个平行监测井 H1,H1',在同一深度的高锰酸钾质量浓度随着时间的释放与传质规律相似,在不同深度上的质量浓度变化规律也相似,且释放出的活性组

分——高锰酸钾质量浓度值也相近. 这说明横向放置缓释体, 可以保证 KMnO_4 的均匀扩散. 在距离缓释体投放带 12, 18 cm 的两组平行监测井中, 高锰酸钾的质量浓度在同一深度上随着时间变化的规律和不同深度上缓释体释放的质量浓度变化规律也都相近; 随着距离缓释体投放带距离的增加, 当距离缓释体投放带 18 cm 的两组平行监测井中, 高锰酸钾在同一深度两个平行监测井的质量浓度, 以及同一监测井中不同监测深度, 所监测到高锰酸钾质量浓度都基本维持在 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 这说明随着水流方向, 横向放置缓释体更有利于缓释体的均匀传质.

由图 4(b) 可知: 距离缓释体投放带相同距离的两个平行监测井 ($V1$ 和 $V1'$, $V2$ 和 $V2'$, $V3$ 和 $V3'$), 在同一深度上 (4, 9, 14 cm) 时, 高锰酸钾质量浓度差别很大. 特别是在 $V1$ 和 $V1'$ 监测井群, 在 $V1'$ 监测井 4 cm 深度上高锰酸钾质量浓度可达 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且在 $V1$ 监测井同一深度, 高锰酸钾质量浓度为 $17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 在同一监测井 ($V1$)、不同深度 (4, 9, 14 cm) 的高锰酸钾质量浓度从每升几毫克变化到 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 差别也很明显. 这说明垂直放置缓释体不利于释放后高锰酸钾的均匀传质.

综合横向放置和垂直放置的高锰酸钾释放质量浓度监测结果, 很好地证明了缓释体横向放置更能够使高锰酸钾在同一断面上均匀扩散, 有利于高锰酸钾溶液与污染物的接触, 可以解决由于垂直放置造成高锰酸钾缺乏横向扩散而引起的 TCE 去除效率低的难题. 因此, 后续 PRB 中复合型高锰酸钾缓释体对 TCE 的去除研究均采用横向放置方式.

2.3 PRB 中复合型高锰酸钾缓释体对 TCE 的去除

不同水流方向上, 不同取样点和取样深度的 TCE 质量浓度变化历时曲线, 如图 5 所示. 不同水流方向上, 每个取样点不同深度上缓释体释放 KMnO_4 质量浓度变化, 如图 6 所示.

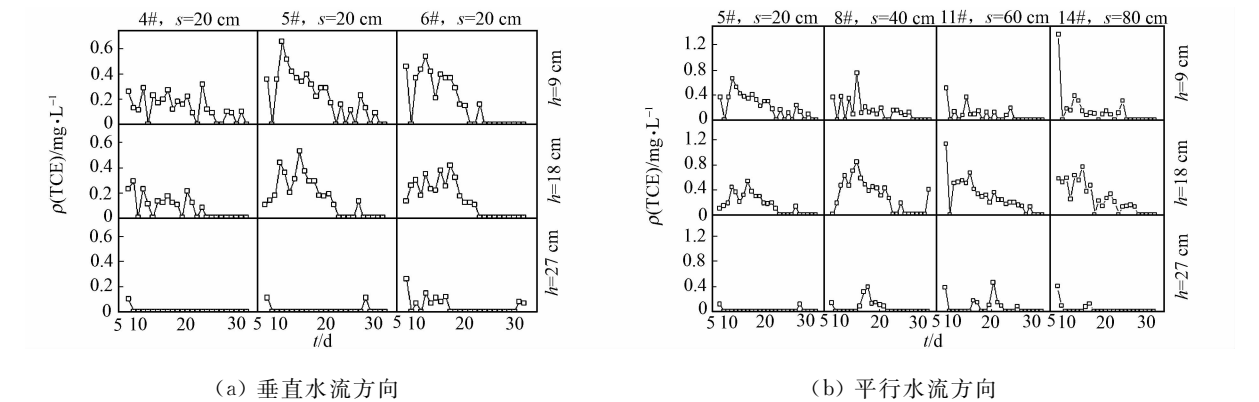


图 5 不同取样点和取样深度的 TCE 质量浓度变化曲线

Fig. 5 TCE concentration curves for different sampling points and sampling depths

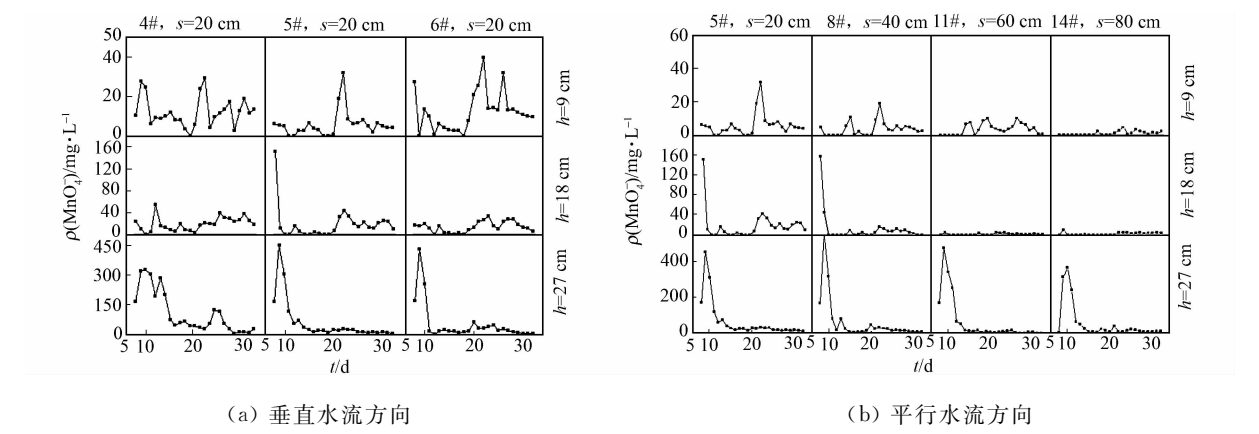


图 6 不同取样点和取样深度上缓释体释放 KMnO_4 的质量浓度变化

Fig. 6 Concentration of KMnO_4 released from slow release body at different sampling points and sampling depth

由图 5(a) 可知: 距离缓释体投放带 20 cm 的 3 个平行井 4#, 5#, 6#, 其 TCE 的去除效果整体趋势是随时间的延长, 逐渐增加; 在不同深度上, 每个监测井中 TCE 质量浓度随深度增加而降低, 在 27 cm 的埋深处 TCE 基本被完全去除.

由图 5(b)可知:平行于水流方向上的各取样点的 TCE 的去除,在同一深度上,TCE 的去除与距离 PRB 的远近没有关系,而是都表现出近乎相同的去除率.但是,TCE 的去除率随深度增加而增加,尤其是在 27 cm 深度能达到完全去除 TCE 效果.经过 25 d 的连续去除实验发现,各取样点的 TCE 均达到完全去除效果.由此可见,复合型高锰酸钾缓释体可用于土壤中 TCE 的去除.

由图 6(a)可知:高锰酸钾质量浓度随时间的变化规律一致,质量浓度值也相近.由于高锰酸钾溶液是重水相液体,每个监测井的高锰酸钾质量浓度随着深度的增加而增加.在 27 cm 深度上,高锰酸钾质量浓度随时间的变化规律是先增大后减少,最后稳定在一个质量浓度.结合 TCE 的去除和高锰酸钾的释放可知,当高锰酸钾质量浓度越大,TCE 的去除效果越好,27 cm 深度上 KMnO_4 的质量浓度最大,所对应的 TCE 的去除效果也最好.同一深度平行监测井和不同深度的高锰酸钾质量浓度的变化规律一致的结果,也证明了横向放置缓释体可形成高锰酸钾的均匀传质,从而实现对 TCE 的高效去除.

由图 6(b)可知:在平行水流方向上,4 个取样井同一深度的高锰酸钾质量浓度变化规律相似.这说明横向放置缓释体有利于高锰酸钾活性组分的均质扩散.同一深度上,随着离 PRB 反应墙距离的增大,高锰酸钾的质量浓度逐渐减少,这可能是因为 KMnO_4 沿水流方向迁移过程中逐渐被反应砂槽中的还原性物质消耗;但在不同深度上,高锰酸钾的质量浓度随着深度的增加而增加,这是由于高锰酸钾作为重水相液体,有向下聚集和迁移的趋势.在 27 cm 深度,高锰酸钾质量浓度经历了先增大后减小,最后保持在一个质量浓度的变化规律,说明了高锰酸钾向下迁移的特性.由于高锰酸钾在纵向深度上的聚集,使得在纵向深度上 TCE 的去除效果好,与上述 TCE 在纵向方向上去除效果佳的原因相吻合.

2.4 出水 TCE 的质量浓度和 pH 值的变化

从反应砂槽开始运行,连续监测反应槽中出水的 TCE 质量浓度和进出水的 pH 值变化,结果如图 7,8 所示.由图 7 可知:出水 TCE 质量浓度从第 1 天到第 7 天逐渐增加,然后下降;当第 8 天投放复合型高锰酸钾缓释体后,TCE 质量浓度显著降低,到第 10 天达到完全去除;之后,连续运行 35 d,均未检出 TCE.说明复合型高锰酸钾缓释体可以持续有效地修复土壤中 TCE 污染.

由图 8 可知:经过 PRB 复合高锰酸钾缓释体原位修复土壤中 TCE 反应前后的水溶液 pH 值并没有发生很大的变化,稳定在 7.5~8.5 之间,这说明该修复技术对土壤的 pH 值不会产生影响.

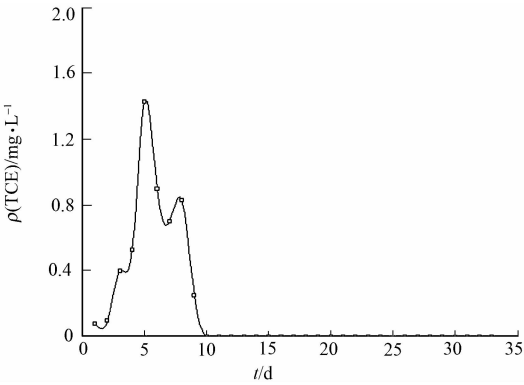


图 7 反应槽出水的 TCE 质量浓度变化曲线

Fig. 7 TCE concentration curve of reaction tank effluent

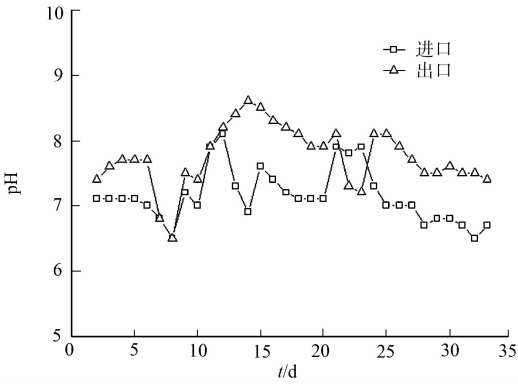


图 8 反应槽进出水的 pH 值变化曲线

Fig. 8 pH value curve of influent tank

3 结论

设计矩形反应槽模拟多维地下水流,将控制释放高锰酸钾技术与渗透反应墙技术相结合,应用于原位土壤和地下水的模拟修复,得到以下 3 点结论.

1) 通过考察渗透反应墙中缓释体的放置方式发现,缓释体横向放置更有利于高锰酸钾的均匀扩散,增加高锰酸钾溶液与污染物的接触,可以解决由于高锰酸钾缺乏横向扩散引起的 TCE 去除效率低的问题.

2) 通过横向放置复合型高锰酸钾缓释体原位去除 TCE 的效果发现,不论是在与水流平行的方向上还是在与水流垂直的方向上,均能实现对 TCE 完全去除.这也证明了横向放置缓释体可实现高锰酸

钾活性组分的均质分布,有利于全方位去除 TCE.

3) 通过 25 d 的连续进水实验发现,各取样点均未检出 TCE. 由此可见复合型高锰酸钾缓释体用于 PRB 技术,可实现缓释剂的持续释放和释放后缓释剂的持久去除 TCE 的效果.

参考文献:

- [1] HRAPOVIC L, SLEEP B E, MAJOR D J. Laboratory study of treatment of trichloroethene by chemical oxidation followed by bioremediation[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(8): 2888-2897.
- [2] TSAI T T, KAO C M, YE H T Y, *et al.* Application of surfactant enhanced permanganate oxidation and biodegradation of trichloroethylene in groundwater[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 161(1): 111-119.
- [3] GATES D D, SIEGRIST R L. In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide[J]. *J Environ Eng*, 1995, 121(9): 639-644.
- [4] DAVIE M G, CHENG H F, HOPKINS G D, *et al.* Implementing heterogeneous catalytic dechlorination technology for remediating TCE contaminated groundwater[J]. *Environ Sci Tech*, 2008, 42(23): 8908-8915.
- [5] NELSON C H, BROWN R A. Adapting ozonation for soil and groundwater cleanup[J]. *Chem Eng*, 1994(S1): EE18-EE24.
- [6] 吴嘉怡, 蔡信德, 靖元孝, 等. 高锰酸钾氧化去除砂壤土中三氯乙烯的试验研究[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(5): 810-814.
- [7] GATES D D, SIEGRIST R L, CLINE S R. Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils[J]. *J Environ Eng*, 2001, 127(4): 337-347.
- [8] LEE E S, WOOL N C, SCHWARTZ F W, *et al.* Characterization of controlled-release KMnO_4 (CRP) barrier system for groundwater remediation: A pilot-scale flow-tank study[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(5): 902-910.
- [9] MICHAEL A U, ROBERT L S. Interphase mass transfer during chemical oxidation of TCE DNAPL in an aqueous system[J]. *J Contam Hydrol*, 2005, 80(3/4): 93-106.
- [10] KYEHEE K, MIRAT D G. Reaction of nonaqueous phase TCE with permanganate[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(23): 9303-9308.
- [11] KAO C M, HUANG K D, WANG J Y, *et al.* Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene contaminated groundwater: A laboratory and kinetics study[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 153(3): 919-927.
- [12] 苑宝玲, 施肖亮, 汤新, 等. 负载型高铁酸盐缓释剂的制备研究[J]. *高技术通讯*, 2005, 15(12): 79-83.
- [13] YUAN B L, CHEN Y M, FU M L. Degradation efficiencies and mechanisms of trichloroethylene (TCE) by controlled-release permanganate (CRP) oxidation[J]. *Chem Eng J*, 2012, 192(2): 276-283.
- [14] KANG N, HUA I, RAO P S C. Production and characterization of encapsulated potassium permanganate for sustained release as an in situ oxidant[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(17): 5187-519.
- [15] 曾秋生, 苑宝玲, 李飞, 等. 复合型高锰酸钾缓释体的制备及其缓释性能研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(5): 1249-1255.

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 方德平)