

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地桤木类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小任, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑峰, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚

刘杰^{1,2}, 于超英¹, 赵培庆^{1*}, 陈革新¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用催化湿式氧化法降解 β -萘酚, 制备了一系列 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂, 对其制备条件、反应条件及催化剂的稳定性进行了研究, 同时对催化剂进行了 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 及程序升温还原 (TPR) 等表征. 结果表明, Mn 负载量过高时, 高分散的 MnO_2 和 Mn_2O_3 聚集形成相应的晶相, 导致了 β -萘酚 COD 去除率的降低; 焙烧温度过高时, 可能是因为形成较多活性较差的 Mn_2O_3 , MnO_2 和 Mn_2O_3 之间的电子传递作用被削弱, 造成 COD 去除率的降低; 催化剂使用 6 次后 COD 去除率略微降低可能是和对应的衍射峰峰强度下降有关. 当 Mn 负载量 (质量分数) 为 4%、焙烧温度为 450℃ 时所制备的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂活性较好, 其在反应温度为 110℃、反应总压力为 0.5 MPa 的条件下催化 β -萘酚降解时 COD 去除率可达 96.4%. 该催化剂重复使用 6 次后 β -萘酚 COD 去除率仍可达 92.4%. 采用原子吸收光谱 (AAS) 分别测定 50、80、110 及 150℃ 时反应后溶液中 Mn 的溶出量, 均低于 $9.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂稳定性较好. 根据文献对 β -萘酚的降解路径进行了推测.

关键词: MnO_2 ; Mn_2O_3 ; 纳米 TiO_2 ; β -萘酚; 催化湿式氧化

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3826-07

Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation

LIU Jie^{1,2}, YU Chao-ying¹, ZHAO Pei-qing¹, CHEN Ge-xin¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ catalysts were prepared and their application in degradation of β -naphthol by catalytic wet air oxidation (CWAO) was investigated. The catalysts preparation conditions, reaction conditions and its stability were tested. The catalysts had been characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed reduction (TPR) measurements. The results showed that the decrease of the COD removal for the degradation of β -naphthol at high Mn loading was due to the aggregation of the highly dispersed Mn species and the formation of the correlated crystals. The decline of the COD removal at high calcination temperature was probably attributed to the weak electron transfer between Mn_2O_3 and MnO_2 and the formation of the inactive Mn_2O_3 . The COD removal had been falling slightly when the catalyst was used 6 times, and this was likely related to the decrease of the diffraction peaks. The catalyst had a high activity when the Mn loading (mass fraction) was 4% and the calcination temperature was 450℃. The COD removal was up to 96.4% at 110℃ and 0.5 MPa with this catalyst. The COD removal of 92.4% could be obtained with the $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ catalyst was recycled 6 times. The Mn leaching at 50, 80, 110 and 150℃ were all less than $9.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ by means of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The probable degradation pathway was proposed according to some publications.

Key words: MnO_2 ; Mn_2O_3 ; nano- TiO_2 ; β -naphthol; catalytic wet air oxidation

β -萘酚是一种重要的有机化工原料和染料中间体, 它在染料^[1]、医药、农药^[2]及高分子^[3]等行业中有着广泛的应用, 可用于制备 2,3 酸、吐氏酸, 也可用于制备萘普生、萘丙胺及橡胶防老剂等物质. β -萘酚在生产环境中主要以粉尘、气溶胶形式存在, 可引起接触性皮炎, 并可经皮肤、呼吸道及消化道吸收等引起全身中毒, 可导致肾损伤、腹痛及循环系统病变^[4]. β -萘酚常规的处理方法有物理法^[5]、生物法^[6,7]、光催化法^[8,9]、超临界氧化法^[10]及过氧化氢氧化法^[11]等. 物理法不宜处理成分复杂的废水, 而生物法需要较长的停留时间且不适于处理毒性较大的废水^[12]. 后 3 种方法相对来说运

行成本较大^[13].

催化湿式氧化法 (catalytic wet air oxidation, CWAO) 以空气或氧气作为氧化剂, 在催化剂的作用下将大分子的有机污染物降解为 CO_2 、 H_2O 或者可生物降解的小分子化合物. 它是一种物理-化学过程, 容易控制. 可以无选择地与废水中的任何污染物反应, 不会产生二次污染. 使用合适的催化剂可使其操作压力 $< 3 \text{ MPa}$, 操作温度 $< 200^\circ\text{C}$ ^[14], 且能提高目标物降解效率、缩短反应时间^[15].

收稿日期: 2012-01-07; 修订日期: 2012-03-16

作者简介: 刘杰 (1987 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向催化湿式氧化技术及应用, E-mail: liujie19870410@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaopq@licp.cas.cn

经过文献调研,发现采用 CWAO 降解 β -萘酚的研究报道较少. 本研究制备了系列 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂,并对其进行 XRD、XPS 及 TPR 等表征. 温和条件下,该催化剂在催化氧化降解 β -萘酚水溶液时体现了优异的催化活性,并对其稳定性进行了研究.

1 材料与方法

1.1 试剂及催化剂制备

β -萘酚[分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司]、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司), nano-TiO_2 (纯度 99%,河海纳米科技股份有限公司).

所用催化剂均采用浸渍法制备. 将纳米 TiO_2 ($270.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)浸渍于适量活性组分的硝酸盐溶液中,在室温超声处理 3 h 再浸渍 3 h 后,经过旋转蒸发脱水,放置烘箱中干燥(1 h 内升温至 110°C 并保持 5 h),最后在马弗炉中焙烧活化(1 h 内从 25°C 升温至 350°C 并保持 2 h).

1.2 实验方法

称取一定量的催化剂加入到 50 mL 的高压密闭不锈钢反应釜中,加入 20 mL 初始 COD 浓度为 $1400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 β -萘酚. 将反应釜置于油浴锅中,待釜内温度升至设定温度后,充入一定量 O_2 ,反应一定时间后,将反应釜迅速冷却至室温,放出反应液,离心分离催化剂. 采用 5B-3B 型 COD 速测仪测试反应液的 COD 值.

1.3 分析方法和催化剂表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂的晶体结构,测试条件:管电压 50 kV,管电流 60 mA, 2θ 角范围为 $15^\circ \sim 85^\circ$.

采用英国 ThermoFisher Scientific 公司的 ESCALAB 210 型光电子能谱仪(XPS)测定催化剂表面元素组成及价态,X 射线源为 Mg 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$),真空室基础真空为 $4.5 \times 10^{-15} \text{ MPa}$,以 $\text{Cl s} = 285.0 \text{ eV}$ 峰位进行峰位校正;谱图解析采用 Gaussian-Lorentzian 拟合.

利用 AMI-100 进行催化剂样品程序升温还原(TPR)测试. 将 250 mg 催化剂装入 U 形石英管中,在氦气($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)中从室温升至 200°C ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),保持 25 min,脱除杂质,后降至室温. 在 $5\% \text{ H}_2/95\% \text{ He}$ ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)中程序从室温升温至 800°C ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)进行 TPR,信号由 TCD 采集.

采用日本日立公司的 180-80 型原子吸收光谱仪(AAS)测定反应后溶液中 Mn 的溶出量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 XRD 分析

图 1 是一系列 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图. 图 1(a)是负载不同质量分数 Mn 的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂的 XRD 图谱. 可以看出,对于质量分数为 2%~4% 的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂,其载体包含锐钛矿(JCPDS 89-4931)及金红石(JCPDS 87-0710)2 种物相,均未出现 Mn 物种的衍射峰,说明此时 Mn 呈高度分散状态. 在质量分数为 15% 的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 中,较强的 MnO_2 (JCPDS 24-0735)的衍射峰及一个 Mn_2O_3 (JCPDS 76-0150)的峰也在

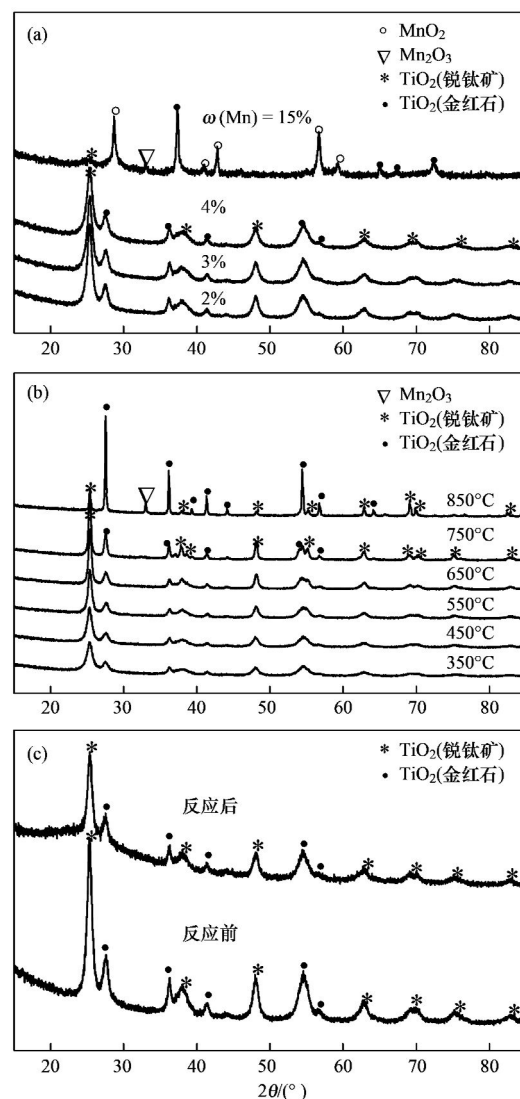


图 1 不同 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of different $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ catalysts

其表面出现. 这也间接说明了 2% ~ 4% $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂中可能含有 +3 及 +4 价的 Mn, 且它们呈均匀分布的状态. 图 1(b) 是 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂在不同焙烧温度下的 XRD 图. 从中可知, 在 350 ~ 750℃ 的焙烧条件下, 催化剂上只出现载体的锐钛矿及金红石物相, 而当焙烧温度达到 850℃ 时, 催化剂中出现了 Mn_2O_3 的一个弱峰. 从 650 ~ 850℃ 的焙烧过程中, 金红石相的衍射峰强度有明显增加, 而锐钛矿的峰有所减弱, 说明在较高温度下载体的锐钛矿逐渐转变为金红石相, 这与文献 [16] 报道也是一致的. 图 1(c) 是使用前及使用 6 次后的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂的 XRD 图. 可知反应后载体的锐钛矿及金红石相对应的衍射峰强度有所降低, 催化剂反应前后变化不明显.

2.1.2 催化剂的 XPS 分析

图 2 是一系列 Mn 质量分数为 4% [图 2(a)] 和 15% [图 2(b)] 的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂中 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的 XPS 图. 图中 2 种不同 Mn 质量分数催化剂的焙烧温度均为 350℃. 经过谱图解析, 可以看出在载体表面 Mn 有 2 种价态, 641.4 eV 左右的峰对应的是 Mn_2O_3 [17], 642.9 eV 左右的峰对应的是 MnO_2 [18].

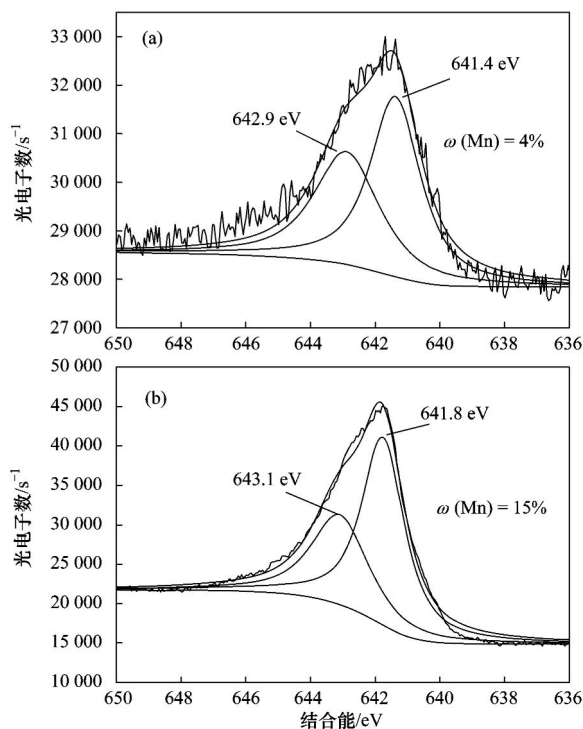


图 2 不同负载量的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂的 XPS 图

Fig. 2 XPS spectra of $\text{Mn}2p_{3/2}$ in $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ catalysts with different Mn loadings

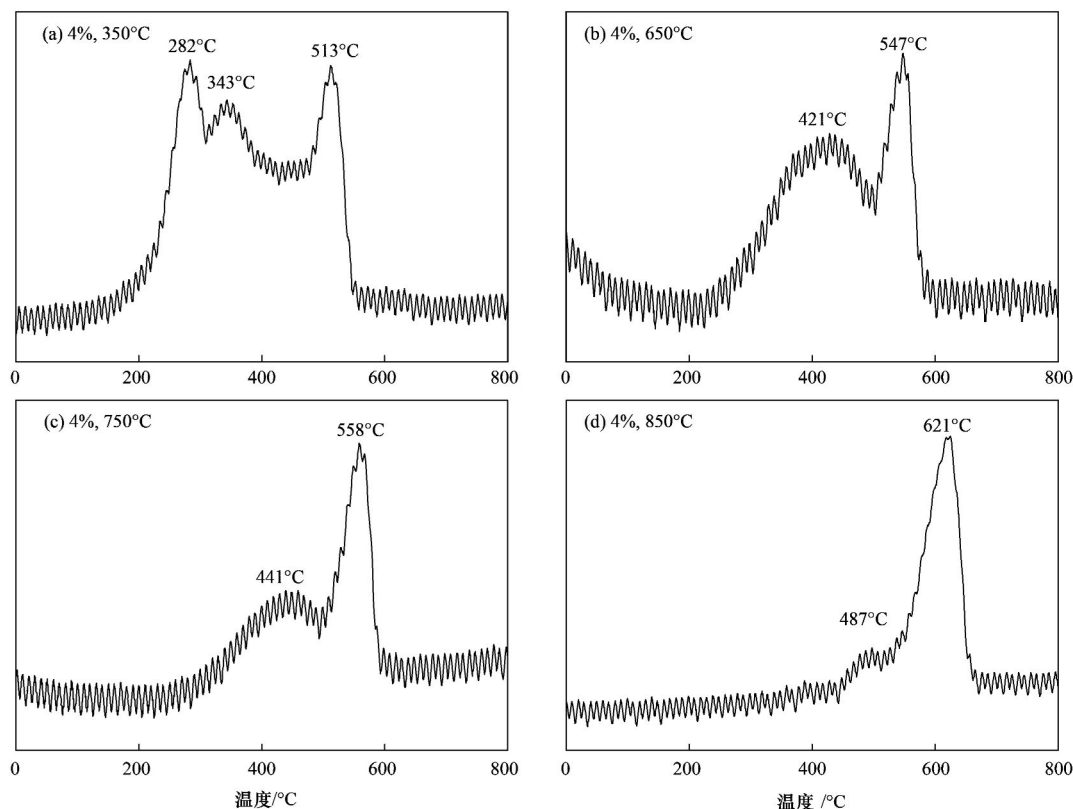
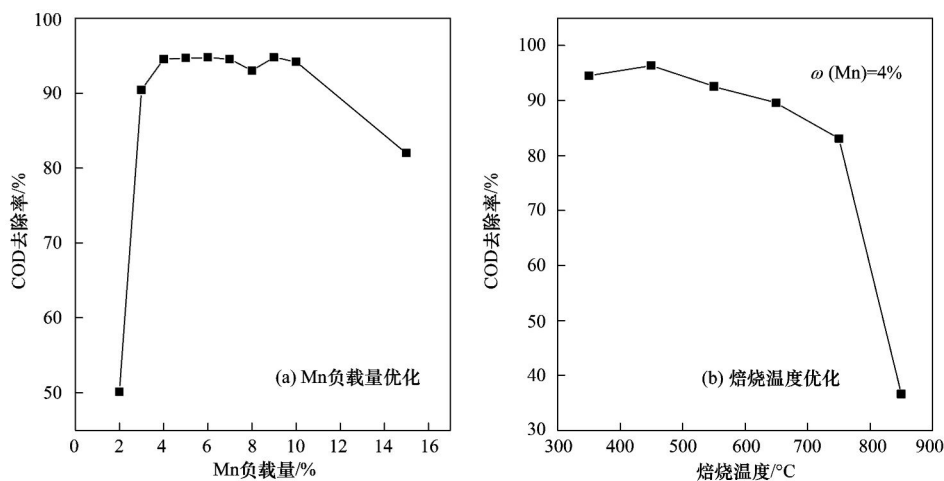
2.1.3 催化剂的 TPR 分析

图 3 展示的是质量分数为 4% 的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂在不同焙烧温度下的 TPR 谱图. 图 3(a) (催化剂焙烧温度为 350℃) 中位于约 282℃ 及 343℃ 的峰归属于高分散 MnO_2 的还原 [19], 约 513℃ 的峰归属于 Mn_2O_3 的还原 [20,21]. 从图 3(b) ~ 3(d) (催化剂焙烧温度分别为 650、750 及 850℃) 可以看到催化剂均在约 450℃ 及约 550℃ 出现 2 个还原峰. 前一个峰归属于晶相 MnO_2 的还原, 后一个归属于 Mn_2O_3 的还原. 从图 3(a) ~ 3(b) 可以看出, 高分散的 MnO_2 消失, 出现了晶相 MnO_2 的峰, 且其峰强度较强. 另外, 图 3(b) ~ 3(d) 中低温峰的峰强度逐渐降低, 其高温峰强度逐渐升高, 并且两者均逐渐向高温方向移动, 说明催化剂中晶相 MnO_2 的含量逐渐减少且 Mn_2O_3 的含量逐渐增加. 另外, 随着焙烧温度升高到 850℃, 载体纳米 TiO_2 中的锐钛矿物相逐渐转化为热力学稳定的金红石物相 [20,22], 可能影响了 MnO_x 和载体间的相互作用, 从而导致高温峰的温度逐渐升高. 这与 XRD 的结果是一致的.

2.2 催化剂制备条件对反应的影响

对不同 Mn 负载量做了对比 [图 4(a)], 从中可以看出当 Mn 的负载量 (质量分数) 为 2% ~ 4% 时, 催化剂降解目标物 β -萘酚的活性逐渐升高. 高分散状态的 Mn 物种一般有利于反应的进行 [23]. 从图 1(a) 中可知, 此时 Mn 物种在催化剂表面呈高度分散的状态. 所以其活性较高. 当负载量为 4% ~ 10% 时, COD 去除率为 95.0% 附近出现一个平台, 当负载量由 10% 增加到 15% 时, 催化剂活性下降较明显. 这是因为催化剂表面高分散的 MnO_2 及 Mn_2O_3 在载体表面聚集形成了较大颗粒, 导致其催化活性下降 [图 1(a) 和图 2(b)]. 因此选择 Mn 的负载量为 4%.

此外, 对不同焙烧温度的 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂的活性做了考察. 从图 4(b) 中可以看出, 随着焙烧温度的升高, 其催化 β -萘酚降解的 COD 去除率由较高值 (约 96.0%) 逐渐降低. 由图 1(b) 及图 3(a) 可知, 在温度较低 (< 450℃) 时, 催化剂表面存在高分散的 Mn 物种. 由图 2(a) 可知催化剂表面存在 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} . 因为高分散的 Mn 物种是反应的活性相 [23], MnO_2 及 Mn_2O_3 间的电子传递作用 [20] 可以促进反应. 因此其活性在低温焙烧时活性较高. 当焙烧温度为 550 ~ 750℃ 时, 其 COD 去除率逐渐降低, 但维持在 80.0% ~ 90.0% 之间. 在 850℃ 焙烧时活性最低, 约为 35.0%. 从图 3(b) ~ 3(c) 中可以

图3 不同焙烧温度下 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂的 TPR 分析Fig. 3 TPR profiles of $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ catalysts with different roasting temperatures

反应条件: 总压力 2.0 MPa, 温度 100°C, 反应时间 30 min, 催化剂的量 0.2 g ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), β -萘酚的 COD 初始浓度为 $1400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图4 催化剂制备条件优化

Fig. 4 Catalytic activities of $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ catalysts with different catalysts preparation conditions

看出, 晶相 MnO_2 的含量逐渐减少且 Mn_2O_3 的含量逐渐增加, 两者比例发生变化可能造成 MnO_2 和 Mn_2O_3 之间电子传递减少^[20], 不利于氧化还原反应的进行. Mn_2O_3 的反应活性较差^[24], 较多 Mn_2O_3 的存在 [图 3(d)] 也不利于反应的进行. 因此 β -萘酚降解的 COD 去除率会逐渐降低.

2.3 反应条件的优化

采用上述催化剂催化降解 β -萘酚. 从图 5(a) 中可以看出, 当反应温度为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 时, 催化剂降解目标物的活性先增高后降低. 在 110°C 时达到最高, 对应 COD 去除率约为 97.0%. 所以选择 110°C 作为合适的反应温度.

从图 5(b)中可以看出,当反应釜的总压力在 0.5 ~ 2.5 MPa 之间变化时,对应的 β -萘酚 COD 去除率约在 95.0% ~ 97.0% 之间,变化幅度较小. 当总压力为 3.0 MPa 时,对应 COD 去除率约为 95.0%,有所下降. 这可能缘于 β -萘酚降解过程是分步进行的^[25],压力过大不利于中间物的向外传递,进而影响反应过程. 基于成本、COD 去除率以及反应进行的难易程度,选择 0.5 MPa 为反应压力.

从图 5(c)中可以看出,当催化剂用量为 0.05 ~ 0.15 g 时,对应 β -萘酚的 COD 去除率从约 70.0% 迅速提高到约 95.0%. 当其为 0.15 ~ 0.30 g 时, COD 去除率变化较小,在约 95.0% ~ 98.0% 之间变化. 所以实验选择 0.15 g 作为合适的催化剂用量.

从图 5(d)中可以看出,当反应时间在 10 ~ 50 min 之间变化时,对应 β -萘酚的 COD 去除率先迅速增大(约 87.0% ~ 97.0%)后减小,在反应时间为 40 min 时, COD 去除率达到最高值 96.4%. 所以实验选择 40 min 作为合适的反应时间.

由上述结果可知, $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂在温和条件下具有较高催化活性. 这可能是因为采用具有较大比表面积的 nano-TiO_2 作为载体,提高了 Mn 活性物种的分散性,催化剂表面含有较多能促进反应高分散的 MnO_2 及较少的不利于反应进行的晶相 MnO_2 . 另外,根据文献[20], Mn 元素不同价态间(上文中提到的 MnO_2 及 Mn_2O_3)存在电子传递作用能促进催化反应的进行.

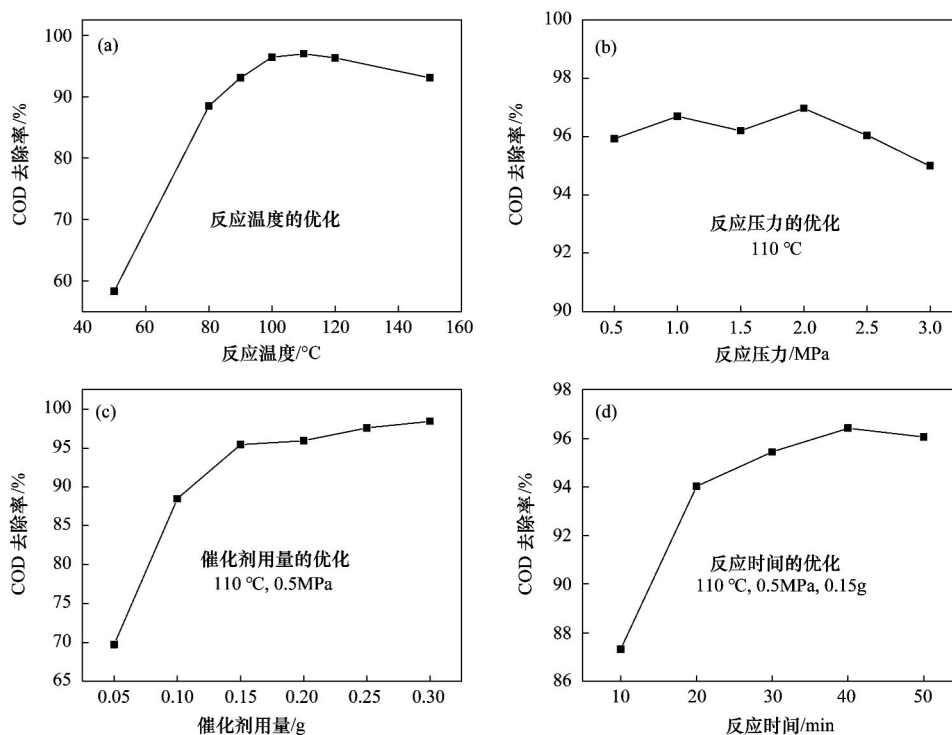


图 5 反应条件的优化

Fig. 5 Optimization of the reaction conditions

2.4 催化剂稳定性研究

2.4.1 催化剂的循环使用实验

从图 6 中可以看出 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂在前 3 次循环使用时,其对 β -萘酚的 COD 去除率有所下降,从约 97.0% 下降至约 91.5%. 第 4 ~ 6 次循环使用时, COD 去除率先稍微上升后又趋于平稳,此时 COD 去除率为 92.4%,由此可知催化剂活性较好. 催化剂活性略微下降可能和反应后催化剂的衍射峰强度有所降低[图 1(c)]有关.

2.4.2 Mn 的溶出量测试

表 1 显示,当反应温度在 50 ~ 150°C 之间时, Mn 溶出量均小于 $9.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (此值与文献中金属溶出值相当^[26,27]),其溶出率均低于 0.12%. 此结果和催化剂重复使用的实验结果共同证明了催化剂稳定性较好.

3 β -萘酚降解机制推测

Qourzal 等^[25]采用光催化的方法降解 β -萘酚时发现其首先降解为 1,2-萘二酚及 1,2-萘醌,随之又形成开环产物(己二烯酸和 2-羟基-1-苯丙酸等),经

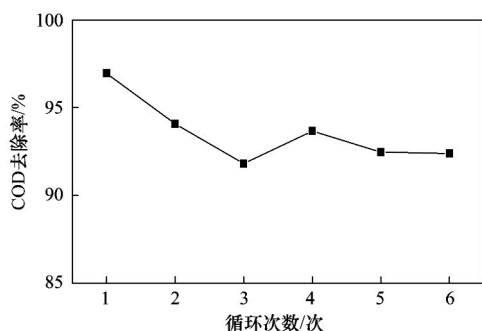


图6 催化剂稳定性研究

Fig. 6 Catalyst stability of the $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ catalyst in the CWAO of β -naphthol

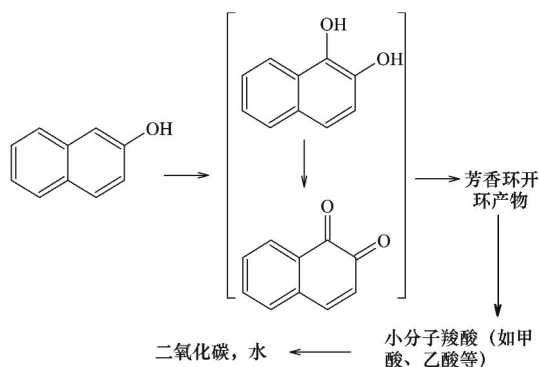
过转化为小分子羧酸后最终降解生成 CO_2 和 H_2O 。袁细宁^[28]指出采用超临界氧化法降解 β -萘酚时,也是首先生成1,2-萘二酚及1,2-萘醌,随后经过生成邻苯二甲酸(酐)、苯甲酸、苯酚及短链羧酸等物质后最终降解成为 CO_2 和 H_2O 。据此推测在催化湿式氧化反应过程中, β -萘酚可能首先降解为1,2-萘二酚及1,2-萘醌,生成相应的开环产物后降解为小分子的羧酸,最后降解生成 CO_2 和 H_2O (图7)。

表1 Mn在不同温度下的溶出实验

Table 1 Tests of the solubilization of Mn at different temperatures

温度/ $^{\circ}\text{C}$	溶出量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	溶出率 ¹⁾ /%
50	8.8	0.108 4
80	9.3	0.114 6
110	7.5	0.092 42
150	7.2	0.088 72

1) 溶出率 = (Mn 的溶出量/Mn 的初始量) $\times 100\%$

图7 β -萘酚降解路径推测Fig. 7 Proposed degradation pathway of β -naphthol

4 结论

(1) 本研究制备了一系列 $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂,并对 Mn 的负载量及焙烧温度进行了优化,发现当 Mn 负载量(质量分数)为 4%、焙烧温度为 450°C 时催化剂的活性较好, β -萘酚的 COD 去除率

可达 96.4%。经过 XRD、XPS 及 TPR 等催化剂表征,发现 Mn 负载量较高时 COD 去除率反而降低,可能是催化剂表面的 Mn 物种由最初的高分散的 MnO_2 和 Mn_2O_3 聚集形成对应的晶相,造成催化剂活性下降。焙烧温度过高时,催化剂中高分散的 Mn 物种含量逐渐转化为晶相 MnO_2 ,同时晶相 MnO_2 不断地转化为 Mn_2O_3 , MnO_2 和 Mn_2O_3 之间的电子传递作用被削弱,且活性较差的 Mn_2O_3 大量生成,所以其 COD 去除率会逐渐降低。

(2) 对 β -萘酚降解的反应条件进行优化,发现在反应温度为 110°C 、反应总压力为 0.5 MPa、催化剂用量为 0.15 g ($7.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、反应时间为 40 min、初始 COD 浓度为 $1400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, β -萘酚的 COD 去除率可达 96.4%。

(3) 催化剂重复使用 6 次后 β -萘酚的 COD 去除率仍可达 92.4%。催化剂活性略微下降可能和对应衍射峰峰强度降低有关。在不同反应温度下反应后溶液中 Mn 的溶出量均低于 $9.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MnO}_x/\text{nano-TiO}_2$ 催化剂稳定性较好。

参考文献:

- [1] Fu C. Developments of treatment technology of naphthalene dye intermediate wastewater in China[J]. Dyestuff Industry, 2002, **39**(4): 35-38.
- [2] Yi D L, Guan Z W, Zhou J F, et al. Research progress on treatment technologies of wastewater from 2-naphthol production[J]. Industrial Water and Wastewater, 2009, **40**(4): 9-12.
- [3] 严兵,何珉,章亚峰. 2-萘酚的应用和 market 分析[J]. 江苏化工, 2008, **36**(2): 49-51.
- [4] 高珊珊. 水环境中 α -萘酚和 β -萘酚的免疫检测方法的研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [5] Li S J. Adsorption and desorption of pvc-pyridine resin containing nitrogen for β -naphthol and organic acid substances[J]. Guangxi Sciences, 2009, **16**(1): 70-72.
- [6] Zang S Y, Lian B. Synergistic degradation of 2-naphthol by *Fusarium proliferatum* and *Bacillus subtilis* in wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(1): 33-38.
- [7] Zang S, Lian B, Wang J, et al. Biodegradation of 2-naphthol and its metabolites by coupling *Aspergillus niger* with *Bacillus subtilis*[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2010, **22**(5): 669-674.
- [8] Qourzal S, Assabbane A, Ait-Ichou Y. Synthesis of TiO_2 via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, **163**(3): 317-321.
- [9] Qourzal S, Tamimi M, Assabbane A, et al. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO_2 surface in a dynamic reactor[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **286**(2): 621-626.

- [10] 林春绵, 章渊昶, 周红艺, 等. 超临界水中苯酚氧化分解的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, **16**(1): 77-81.
- [11] Xiao F S, Sun J, Meng X, *et al.* A novel catalyst of copper hydroxyphosphate with high activity in wet oxidation of aromatics [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, **207**(1-2): 267-271.
- [12] Kim K H, Ihm S K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters; a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 16-34.
- [13] Ding H Y, Wang Y P, Sun C X, *et al.* Advanced oxidation methods for naphthalene compounds [J]. Industrial Water and Wastewater, 2004, **35**(4): 5-8.
- [14] Cybulski A. Catalytic wet air oxidation: are monolithic catalysts and reactors feasible? [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, **46**(12): 4007-4033.
- [15] 李祥, 杨少霞, 祝万鹏, 等. 碳纳米管催化湿式氧化苯酚和苯胺的研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(9): 2522-2528.
- [16] Iida Y, Ozaki S. Grain growth and phase transformation of titanium oxide during calcination [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1961, **44**(3): 120-127.
- [17] Álvarez-Galván M C, Pawelec B, De la Peña O'Shea V A, *et al.* Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **51**(2): 83-91.
- [18] Ferrandon M, Carnö J, Järä S, *et al.* Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, **180**(1-2): 141-151.
- [19] Smirniotis P G, Sreekanth P M, Pena D A, *et al.* Manganese oxide catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A comparison for low-temperature SCR of NO with NH₃ [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, **45**(19): 6436-6443.
- [20] Sorge A R, Turco M, Pilone G, *et al.* Decomposition of hydrogen peroxide on MnO₂/TiO₂ catalysts [J]. Journal of Propulsion and Power, 2004, **20**(6): 1069-1075.
- [21] Liu Y, Luo M F, Wei Z B, *et al.* Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2001, **29**(1): 61-67.
- [22] Gallardo-Amores J M, Armaroli T, Ramis G, *et al.* A study of anatase-supported Mn oxide as catalysts for 2-propanol oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, **22**(4): 249-259.
- [23] Liu Y, Wei Z, Feng Z, *et al.* Oxidative destruction of chlorobenzene and *o*-dichlorobenzene on a highly active catalyst: MnO_x/TiO₂-Al₂O₃ [J]. Journal of Catalysis, 2001, **202**(1): 200-204.
- [24] Hasan M A, Zaki M I, Pasupulety L, *et al.* Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, **181**(1): 171-179.
- [25] Qourzal S, Barka N, Tamimi M, *et al.* Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway [J]. Applied Catalysis A-General, 2008, **334**(1-2): 386-393.
- [26] 窦和瑞, 朱静东, 陈拥军, 等. 催化湿式氧化中铜基催化剂的流失与控制 [J]. 催化学报, 2003, **24**(5): 328-332.
- [27] 韩玉英, 赵彬侠, 张小里, 等. 催化湿式氧化吡虫啉农药废水的研究 [J]. 工业催化, 2005, **13**(2): 43-46.
- [28] 袁细宁. 超临界水氧化法处理高浓度萘系有机物的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2001.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphor in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbenazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Unert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU-Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujiang Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《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)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 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 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行