

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

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

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O₃ 生成潜势 曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)

利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态 牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)

沈阳市降水化学成分及来源分析 张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)

秦皇岛大气污染物浓度变化特征 刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)

禽类肉鸡生长过程 NH₃、N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的排放 周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)

碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能 王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)

生物滴滤塔净化多组分废气的研究 张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)

在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气 金圣, 黄立维, 李国平 (2121)

模拟大气 CO₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响 赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)

一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法 华祖林, 汪靛 (2134)

HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究 李燕, 李兆富, 席庆 (2139)

基于非点源污染的水质监测方案研究 吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)

不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究 陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)

春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征 李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)

三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布 张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)

湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性 冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)

刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响 侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)

反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换 李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)

三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征 李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)

UV 和 H₂O₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究 张一清, 周玲玲, 张吉 (2205)

臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素 于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)

硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响 毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)

炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究 王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆隽鹤 (2225)

金属离子对 δ-MnO₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究 李非里, 牟华倩 (2232)

核壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除 刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)

有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究 闫梦玥, 庞志华, 李小明, 张建宇, 罗隽 (2249)

纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征 于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)

改性水凝胶的制备及其对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附性能研究 吴宁梅, 李正魁 (2263)

直接大红 4BE 的磷钨酸均相催化还原脱色 魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)

基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究 张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)

Fenton 法处理竹制品废水生化出水的研究 郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)

二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响 李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)

进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究 陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)

接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究 刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)

聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究 杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)

体积分数传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析 李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)

我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价 汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)

麦穗鱼物种敏感性评价 王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)

不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究 雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)

桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究 钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)

直流电场处理后降线藻趋光性对 Cl⁻ 和 Hg²⁺ 的响应 王飞翔, 袁玲, 黄建国 (2350)

UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响 宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)

7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征 刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聃聃 (2361)

溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析 于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)

不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroRespTM 方法 陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)

典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究 陈建刚, 曹雪 (2383)

三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究 刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)

北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征 陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永锋, 田青 (2399)

季节变化对贵阳市不同功能区地表灰尘重金属的影响 李晓燕 (2407)

东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征 王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)

模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响 段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)

甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究 孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)

胶质芽胞杆菌对印度芥菜根际土壤铜含量及土壤酶活性影响 杨榕, 李博文, 刘微 (2436)

长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征 吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)

有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究 张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)

北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析 王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)

氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟 官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)

焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究 朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛义典 (2473)

富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能 李坤权, 李焯, 郑正, 张雨轩 (2479)

生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估 姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)

基于物质流分析的钾素流动与循环研究 白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)

《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)

碳化硅协同分子筛负载型催化剂微波辅助催化氧化甲苯性能

王晓晖, 卜龙利*, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 实验采用浸渍法制备分子筛负载型催化剂, 微波场中利用吸波材料碳化硅和催化剂催化氧化甲苯废气. 考察了碳化硅与分子筛负载铜-钒催化剂混合比及混合方式等条件变化对甲苯降解的影响, 并通过电镜扫描、比表面积测试和 X 射线衍射分析等手段对催化剂进行了表征. 研究表明, 在固定床反应器底部装填质量比 20% 的碳化硅时, 反应器兼有蓄热性能和低温催化氧化的优点, 可有效提高微波能的利用和甲苯的催化氧化效率; 微波功率 75 W 和 47 W 作用下, 分子筛负载铜-钒催化剂和负载铜-钒-铈催化剂对甲苯的完全燃烧温度分别为 325℃ 和 160℃. 表征发现, 稀土元素铈的掺杂提高了活性组分在催化剂表面的分散度, 催化剂的微孔结构保证了其对甲苯的高吸附性能, 而非晶相型铜、钒氧化物的存在则提高了催化剂的催化活性.

关键词: 微波; 碳化硅; 分子筛负载型催化剂; 催化氧化; 甲苯

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2107-09

Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene

WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, ZHANG Hao, SUN Jian-yu, YANG Li, CAI Li-dong

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Molecular sieve loaded catalyst was prepared by impregnation method, microwave-absorbing material silicon carbide and the catalyst were investigated for catalytic oxidation of toluene by microwave irradiation. Research work examined effects of silicon carbide and molecular sieve loading Cu-V catalyst's mixture ratio as well as mixed approach changes on degradation of toluene, and characteristics of catalyst were measured through scanning electron microscope, specific surface area test and X-ray diffraction analysis. The result showed that the fixed bed reactor had advantages of both thermal storage property and low-temperature catalytic oxidation when 20% silicon carbide was filled at the bottom of the reactor, and this could effectively improve the utilization of microwave energy as well as catalytic oxidation efficiency of toluene. Under microwave power of 75 W and 47 W, complete-combustion temperatures of molecular sieve loaded Cu-V catalyst and Cu-V-Ce catalyst to toluene were 325℃ and 160℃, respectively. Characteristics of the catalysts showed that mixture of rare-earth element Ce increased the dispersion of active components in the surface of catalyst, micropore structure of catalyst effectively guaranteed high adsorption capacity for toluene, while amorphous phase of Cu and V oxides increased the activity of catalyst greatly.

Key words: microwave; silicon carbide; molecular sieve loaded catalyst; catalytic oxidation; toluene

随着我国现代工业的迅速发展,在石油化工、印刷、油漆与涂料等^[1]生产与使用过程中不可避免地会产生挥发性有机物(VOCs)并逸入大气,空气中的VOCs会破坏臭氧层、引发酸雨和产生光化学烟雾^[2]. VOCs在对大气环境造成污染的同时,还会对人体健康造成直接危害;其毒性、刺激性可使人出现头痛、恶心中毒症状并引发癌症^[3]. 因此,近年来VOCs已成为我国主要的大气污染物之一. 常用的处理技术一般有生物法^[4]、吸附法^[5]、冷凝法^[6]和燃烧法^[7]等,对于低浓度和没有回收利用价值的VOCs废气而言,催化氧化技术^[8]具有起燃温度低、处理效率高和二次污染小等优点而受到关注.

与传统电加热不同,微波加热是通过电磁能在物料内部的耗散来直接加热物料,这种特殊的加热方式有着传统加热无法比拟的优点,如选择性、快速和无滞后性等. 台湾的Tai等^[9]将微波与活性炭结合高效降解了苯、甲苯和二甲苯,徐云鹏等^[10]在微波辐照下甲烷部分氧化制合成气的实验中发现碳化硅的添加改善了催化剂的吸波性能并提高了反应

收稿日期: 2012-09-08; 修订日期: 2012-11-05

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2009JM7004); 陕西省教育厅省级重点实验室重点科研项目(2010JS027); 西安市产业技术创新计划-技术转移促进工程项目(CX12176-4)

作者简介: 王晓晖(1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制化学,E-mail:wxhwq526088@163.com

* 通讯联系人,E-mail:bolongli@xauat.edu.cn

催化活性. 分析发现,若要在微波场中使催化剂更有效地利用微波能来提高催化氧化的效率,需要借助非反应活性相的吸波物质,故选取具有抗氧化和耐高温特性的碳化硅. 受目前世界上先进的蓄热式催化氧化法(RCO)技术原理^[11]启发,若要降低能耗并提高催化氧化效率,吸波材料与催化剂以何种方式配合尤为重要. 因此,研究在微波辐照下反应器中吸波材料与催化剂如何结合用于 VOCs 废气催化氧化有着重要的意义.

5A 分子筛因其发达的孔隙结构常被用于吸附和催化氧化有机物方面^[12,13],而过渡金属铜、钒对芳烃类和卤代类难降解 VOCs 具有良好的催化效果^[14-17],另外稀土元素铈的添加可以显著提高催化剂活性^[18-20]. 因此,本研究选取 5A 分子筛为催化剂载体,铜、钒和稀土元素铈为活性组分来制备分子筛负载型催化剂,以大气中分布较广的典型芳香类 VOCs 甲苯为目标污染物开展微波辅助催化氧化实验,重点考察将吸波材料碳化硅与催化剂相结合在微波场中去除甲苯的效果,并通过表征分析催化剂的结构与活性变化.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

碳化硅,青海省海北州永强碳化硅有限公司(青海永强); 5A 分子筛, ϕ 3 ~ 5 mm 球形颗粒,天津科密欧化学试剂开发中心(天津科密欧); 甲苯、硝酸铜、偏钒酸铵,分析纯,天津市福晨化学试剂厂; 硝酸铈,分析纯,上海山浦化工有限公司; 草酸,分析纯,天津市耀华化学试剂有限责任公司.

500 μ L 微量进样器,上海高鸽工贸有限公司; LSP01-2B 型注射泵,保定兰格恒流泵有限公司; FA/JA 型电子天平,上海民桥精密科学仪器有限公司; HY-5 型回旋振荡器,国华电器有限公司; 101-3AB 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司; SX-4-10 型马弗炉,北京科伟永兴仪器有限公司; v-sorb 2800P 型比表面积及孔径分析仪(BET),北京金埃谱科技有限公司; JSM-5800 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子; PHI-5400 型 X 射线衍射仪(XRD),美国 PE 公司; MCL-2 型微波炉,四川大学无线电系; 6890N 型气相色谱仪,美国安捷伦科技公司.

1.2 催化剂的制备与表征

催化剂的制备采用传统浸渍法:先配制偏钒酸铵溶液(用适量草酸溶液溶解),再与硝酸铜溶液混

合配制成浸渍液;将 110 g 5A 分子筛浸渍在 200 mL 浸渍液中(理论负载质量分数为 2.5% ~ 2.5%),室温下 150 $r \cdot \min^{-1}$ 振荡 6 h,加热蒸干浸渍液;将浸渍分子筛 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥箱内干燥 12 h,500 $^{\circ}\text{C}$ 下马弗炉中焙烧 4 h,冷却后即可制得 2.5% Cu-2.5% V/分子筛催化剂. 按照同样的方法可分别制取负载量 2.5% V/分子筛、1.5% Cu-2.5% V/分子筛、3.5% Cu-2.5% V/分子筛及 2.5% Cu-2.5% V-1.7% Ce/分子筛催化剂.

催化剂表面颗粒大小及形状通过 SEM 进行观察,并通过 X 射线能谱(EDS)检测催化剂表面的元素成分;催化剂的比表面积及孔径采用 BET 测定仪测定;催化剂的物相组成和晶粒大小采用 X 射线衍射仪(XRD)进行测试分析,所用射线为铜 $K\alpha$ 射线,加速电压和应用电流分别为 40 kV 和 40 mA.

1.3 催化剂活性评价

1.3.1 实验装置与方法

实验装置由微波加热装置、固定床反应器、进出气系统和测温装置等组成. 其中固定床反应器为反应主体装置,其示意如图 1 所示. 反应器主体为长 320 mm、内径 14 mm、壁厚 2 mm 和底部装有多孔筛板的石英管,将碳化硅与催化剂依次装填进石英管中而组成固定床反应器.

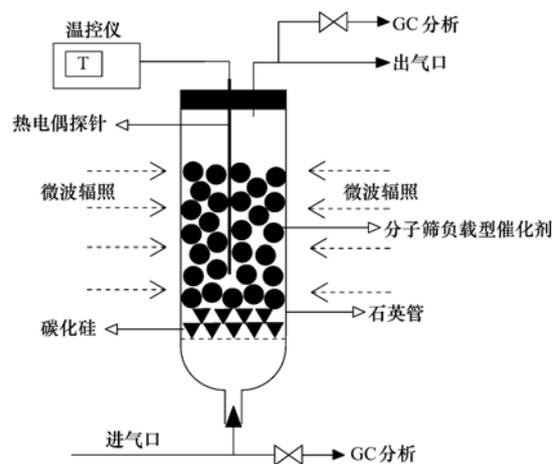


图 1 固定床反应器示意

Fig. 1 Schematic of the fixed bed reactor

实验时反应器垂直放入微波加热装置中,铠装 K-型热电偶探针由顶部插入床层并与温控仪相连接;空气经干燥剂干燥和活性炭吸附净化后以恒定流量与注射泵注入的甲苯溶液在气体蒸发器中混合而形成模拟的甲苯废气;废气经缓冲瓶混匀后由下而上进入固定床反应器,在微波照射下甲苯在催化剂表面被催化氧化;反应后尾气经有机溶液和碱液

吸收净化后排空。

实验过程中床层反应温度通过温控仪显示,微波功率通过外接变压器连续可调并通过电流表指示值间接给出,实验在空气流速 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、甲苯进样浓度 $2000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、床层高度 19 cm 的条件下进行,在由低到高调节微波功率的过程中,以每 20 min 的频度记录稳定的温度值和电流值并在相应时间点采集反应器进、出口气体,通过微量进样器手动进样于气相色谱(FID 检测器)中进行定量分析。

1.3.2 分析方法

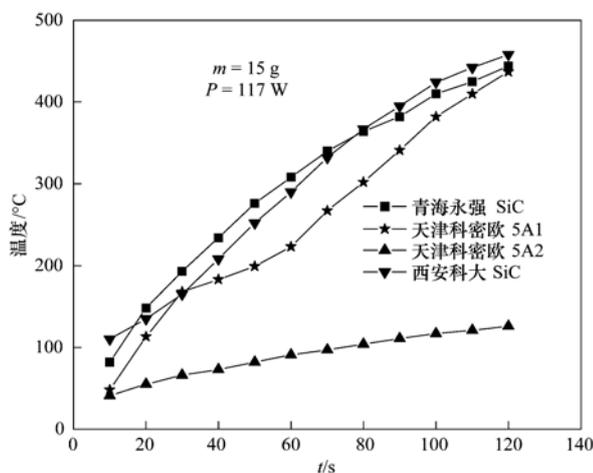
气相色谱定量分析甲苯的色谱条件为:柱箱温度以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度由 100°C 升至 180°C 并保留 3 min ,汽化室温度为 190°C ,检测室温度为 300°C 。载气为氮气,进样量为 $300 \mu\text{L}$,分流模式进样,分流比为 $50:1$ 。

催化剂的活性由甲苯完全转化时催化剂床层温度的高低予以表示。

2 结果与讨论

2.1 分子筛与碳化硅的吸波性能分析

由于微波加热具有选择性,只有引起微波电损耗或磁损耗的材料才会被加热^[21],因此有必要考察催化剂载体与吸波材料的吸波性能,进而选择合适的载体与吸波材料来制备高活性的催化剂。实验分别考察了天津科密欧的两种 5A 分子筛(编号 1、2)、青海永强碳化硅和西安科技大学(西安科大)碳化硅的吸波性能,它们在微波辐照下的升温曲线如图 2 所示。



m 为样品质量, P 为微波功率

图 2 微波辐照下不同 5A 分子筛和碳化硅的升温曲线

Fig. 2 Temperature-rising curves of different 5A molecular sieves and silicon carbides by microwave irradiation

从图 2 可见,青海永强(绿色晶体状)和西安科大(黑色粉末状)的碳化硅都能迅速将微波能转化为热能,70 s 时均达到 350°C ,但低温段青海永强碳化硅的吸波升温能力稍好。由于 VOCs 的催化氧化属于低温氧化,通常在 350°C 以下^[22],因此青海永强碳化硅能更迅速地吸波升温并及时将热量传递给 VOCs 气体,同时晶体状的碳化硅也有利于气体组分在固定床反应器中的传播,因此实验选择青海永强碳化硅作为吸波材料。天津科密欧的两种 5A 分子筛具有不同的吸波能力,1 号分子筛表现出良好的吸波性能,从而可有效保证催化氧化温度;另外,分子筛良好的吸波性能还可提高微波能的利用效率而降低反应能耗。因此,后续催化剂的制备均以天津科密欧的 1 号 5A 分子筛作为载体。

2.2 催化剂性能分析

在微波功率 58-94 W 条件下,考察了 V/分子筛催化剂、Cu-V/分子筛催化剂以及碳化硅与 Cu-V/分子筛催化剂 3 个完全混合比(1:3、1:5、1:7)下微波辅助催化氧化甲苯的降解效果,其中活性组分 Cu、V 理论负载量均为 2.5%,实验结果如图 3 所示。

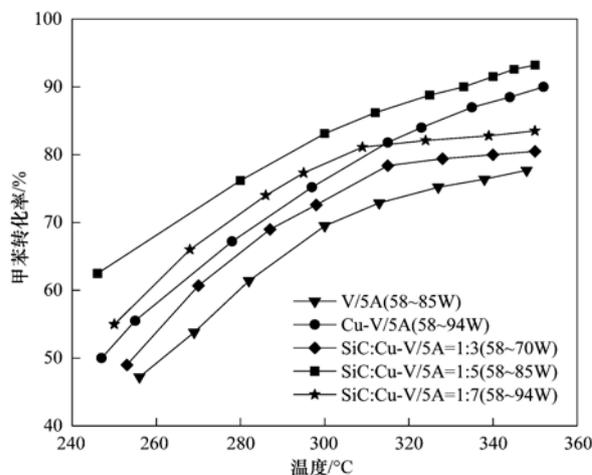


图 3 催化剂及碳化硅催化氧化甲苯性能

Fig. 3 Catalytic oxidation of toluene by silicon carbide and catalysts

由图 3 可知,V/分子筛催化剂 350°C 和微波功率 85 W 下对甲苯的转化率为 78%,Cu-V/分子筛催化剂 350°C 和微波功率 94 W 下为 90%;碳化硅与 Cu-V/分子筛催化剂质量比 1:5 和 350°C 下为 93%,但微波功率降至 85 W;质量比 1:3、 350°C 和微波功率 70 W 下为 80%;质量比 1:7、 350°C 和微波功率 94 W 下为 83%。研究表明,Cu-V/分子筛双金属催化剂活性明显优于 V/分子筛单金属催化剂,铜、

钒活性组分之间可能存在协同作用或生成了新的活性物质,从而提高了催化剂的活性.随着碳化硅与催化剂质量比增大,碳化硅用量增加,床层温度越高,越有利于甲苯的降解,同时微波功率降低而能耗减少;但相应的催化剂用量减少,甲苯与催化剂充分接触的时间减少,从而不利于甲苯的催化氧化.当碳化硅与催化剂混合比减小为 1:7 时,甲苯的降解效率反而低于纯的 Cu-V/分子筛催化剂,碳化硅对床层温度的升高和能耗的降低也几乎不起作用.研究发现,当碳化硅与催化剂混合比为 1:5 时,反应温度和催化效果达到最佳平衡,甲苯去除率最高,同时微波功率也有所降低.因此,碳化硅与催化剂混合比 1:5 为佳.

2.3 碳化硅床层分布方式

在碳化硅与 Cu-V/分子筛催化剂最佳混合比条件下,实验考察了碳化硅在反应床层中 4 种不同分布方式下甲苯的降解效果,结果如图 4 所示.

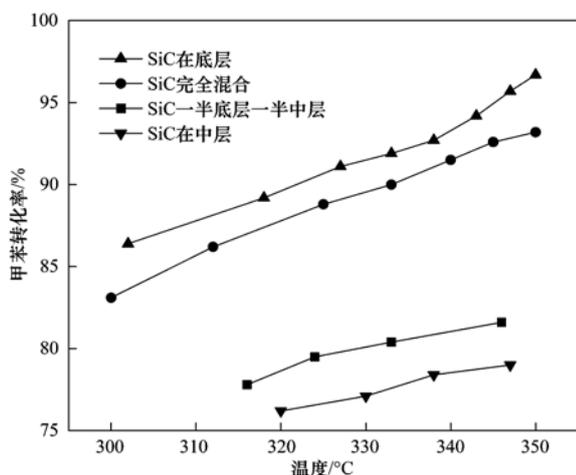


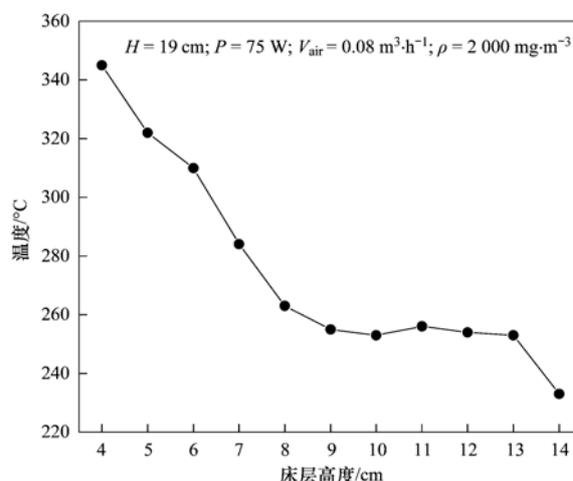
图 4 碳化硅床层分布方式对甲苯催化效果的影响

Fig. 4 Influence of different SiC distributions in catalytic oxidation of toluene

由图 4 可知,分别以底层、完全混合、一半底层一半中层和完全中层这 4 种方式将碳化硅置于反应器中时甲苯的转化率是依次下降的.当碳化硅全部均匀装填在反应器底部时,Cu-V/分子筛催化剂对甲苯的降解效率最高,325°C 达到 90% 以上,同时微波功率降至 75 W;这是因为进口气体在充分吸收了碳化硅传递的热量之后迅速达到反应温度并与催化剂接触反应,底层的碳化硅起到了蓄热传热的作用,这比完全混合方式下气体组分一边被加热一边被降解的效率高而且降低了反应能耗.当碳化硅分布在床层中间时,甲苯废气先与一半催化剂接触,气体组分在催化剂表面的停留时间减少,且催化剂吸

波升温较慢,未能达到反应所需温度,气体组分得不到完全降解就经过中层碳化硅被加热升温,接着与上层催化剂接触反应,虽然温度有所升高,但停留时间仍然较短,反应不充分且不连贯,从而导致甲苯的降解效率低.碳化硅一半底层一半中层时的反应原理与之相似,底层的一半碳化硅能起到一定的促进作用,但甲苯的降解效率仍较低.综上,碳化硅最佳的床层分布方式为置于反应器底层.

在微波装置中,电磁波辐射的范围为整个腔体,但微波加热却集中于固定床反应器.为了说明在最佳混合比和分布方式下甲苯的降解过程,实验分别对反应器床层的不同高度进行了温度测定,高度从反应器底部计量,由下至上增大,其测温结果如图 5 所示.



H 为床层高度,P 为微波功率, V_{air} 为空气流量, ρ 为甲苯进料浓度

图 5 床层温度分布曲线

Fig. 5 Distribution curve of bed temperature

由图 5 可以看出,微波辐照催化剂床层时,底部温度高而顶部低,床层中间部分温度基本保持在 250°C 左右.床层底部 2 cm 厚的碳化硅在微波辐照下升温迅速,进口气体被快速加热升温并在上层催化剂中发生氧化反应;随着床层高度的增加,温度逐渐降低,证明催化剂的吸波性差于碳化硅;中间床层温度的稳定表明甲苯氧化时的放热与反应器散热损失量相当,而床层顶部温度的下降则与接近出口有关.图 1 所示的碳化硅分布方式与蓄热式催化氧化器 (RCO) 原理^[11]相似,甲苯废气从底部进入反应器,底层的碳化硅将蓄积的热量传递给进入的甲苯废气,使其温度提高到催化剂床层所需的反应温度,因此反应器兼有蓄热性能和催化系统低温氧化的优点,故而甲苯的催化氧化效率更高,同时又降低了微波功率.

2.4 催化剂优化

在碳化硅与催化剂以最佳混合比和分布方式条件下,对 1.5% Cu-2.5% V/分子筛、3.5% Cu-2.5% V/分子筛及 2.5% Cu-2.5% V-1.7% Ce/分子筛催化剂的催化氧化甲苯性能进行考察,并与 2.5% Cu-2.5% V/分子筛催化剂进行比较,结果如图 6 所示。

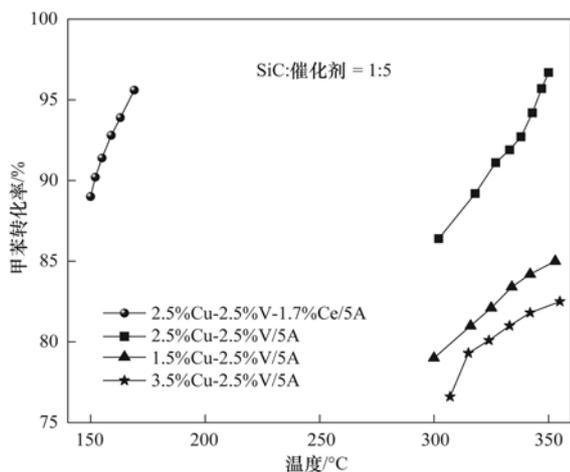


图 6 不同催化剂催化氧化甲苯性能

Fig. 6 Catalytic oxidation of toluene by different catalysts

由图 6 可知,当铜含量由 1.5% 增加到 2.5% 时,催化剂的活性随之增强;但当铜的含量继续增加(即铜负载量为 3.5%)时,催化剂活性降低. 分析认为,催化剂的活性与表面活性点位的多少有关,铜的适量加入可增加催化剂表面的活性点位,但负载量过大会导致活性组分分散得不均匀,过多的活性组分堵塞分子筛孔道,导致比表面积减少,催化活性降低. 铜钒质量比为 1:1(即铜钒负载量均为 2.5%)时催化剂活性最高,表现出双金属催化效果. Cu-V-Ce/分子筛催化剂的活性明显高于 Cu-V/分子筛催化剂,160°C 和微波功率 47 W 下对甲苯的转化率达 95%,稀土元素铈的助催化作用显著. 据研究报道^[20],催化剂中 CeO₂ 具有极好的储存和释放氧的能力,在氧化还原反应中表现出 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的相互转化,可向活性相提供氧并改善活性位间的电子传递,从而大大提高了催化剂的活性.

针对 Cu-V-Ce/分子筛催化剂,在微波功率为零,其它实验条件不变的条件下对其吸附穿透曲线进行考察,结果如图 7 所示. 从中可以看出,催化剂对甲苯有较好的吸附能力,可长时间吸附甲苯而保持低的出气浓度,150 min 左右才出现拐点而被穿透,随后快速达到吸附饱和. 催化剂良好的吸附性

能与其丰富的微孔结构有关,能够有效延长甲苯在催化剂上的停留时间,从而增加甲苯与活性组分的接触机会,促进甲苯的催化氧化反应.

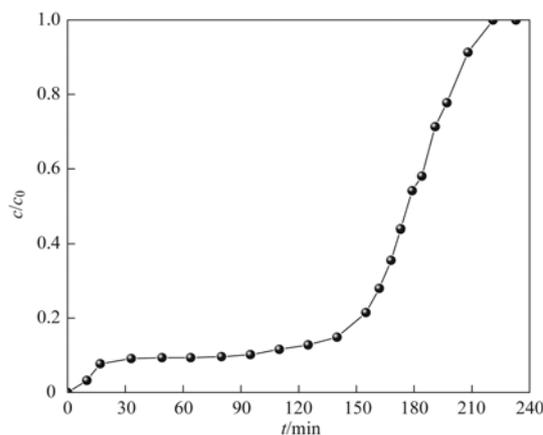


图 7 甲苯吸附穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough curve of toluene by Cu-V-Ce/5A catalyst

2.5 催化剂表征

2.5.1 表面形貌与元素分析

实验对 1.5% Cu-2.5% V/5A、2.5% Cu-2.5% V/5A、3.5% Cu-2.5% V/5A、2.5% Cu-2.5% V-1.7% Ce/5A 和 2.5% V/5A 催化剂的表面形貌进行了测试,结果如图 8 所示.

3 种不同铜钒负载量催化剂的表面形貌如图 8(a)~8(c) 所示,过渡金属铜和钒以非规则的颗粒态不均匀地分散于分子筛表面,图 8(a) 中活性组分少且分散不均,图 8(b) 活性组分分散相对均匀且孔结构完好,图 8(c) 铜负载量过大而导致分子筛孔道被堵并出现团聚烧结现象. 图 8(d) 中铈的加入明显促进了铜、钒活性组分颗粒在催化剂表面的分散,同时颗粒尺寸变小且较为规则,从而有利于甲苯的催化氧化. 由此可见,图 8 的催化剂表面形貌观察验证了图 6 中催化剂催化氧化甲苯性能的实验结果. 图 8(e) 为负载单金属钒催化剂的表面形貌,少量的钒活性组分负载在分子筛表面;由图 3 可知,单金属钒催化剂对甲苯的氧化具有一定的催化活性.

实验通过 X 射线能谱(EDS)对 2.5% Cu-2.5% V/5A 和 2.5% Cu-2.5% V-1.7% Ce/5A 催化剂的表面元素组成进行了测定,结果如图 9 和表 1 所示.

由图 9 和表 1 可以看出,C、O、Na、Al、Si 和 Ca 为 5A 分子筛载体的元素组成,活性组分 V、Cu 和 Ce 成功负载至 5A 分子筛表面. 图 9(b) 中 V 和 Cu 的特征峰没有图 9(a) 的显著,说明稀土元素 Ce 的添加提高了活性组分 Cu、V 的分散度,而催化剂

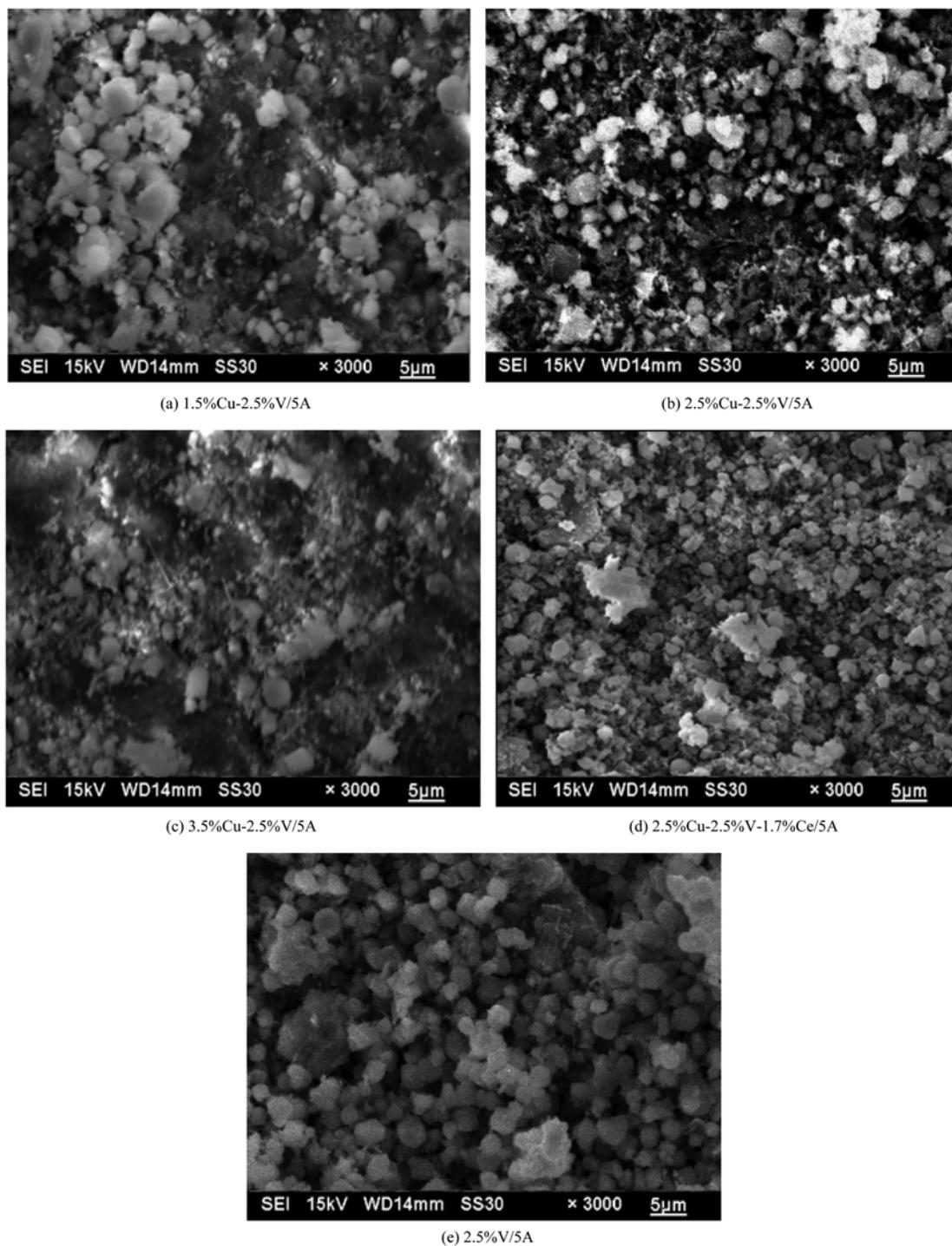


图 8 催化剂 SEM 图

Fig. 8 SEM images of different catalysts

表面活性组分的高度分散可提高催化剂的催化活性^[23],因此 2.5% Cu-2.5% V-1.7% Ce/5A 催化剂的活性明显优于 2.5% Cu-2.5% V/5A 催化剂. 由表 1 可知,活性组分 V、Cu 和 Ce 的质量分数大于理论计算的负载量,说明活性组分分布在催化剂外表面的量多些,内部空隙的量偏少;另外,EDS 谱图仅是对催化剂的局部表面进行元素分析,为半定量分

析,不能准确定量出整个催化剂表面的元素组成,因而具有一定的局限性.

2.5.2 BET 分析

为了解催化剂的比表面积及孔径分布,实验对催化剂进行了 BET 表征,结果如图 10 和表 2 所示. 图 10 的两种吸附-脱附等温线基本属于第 III 类型反 Langmuir 型曲线,具有多分子层吸附现象^[24],由

此表明实验中甲苯分子以多分子层状态吸附在催化剂表面,证实了催化剂的吸附性能;图 10(b) 所示吸附-脱附等温线没有滞留回环现象^[24],吸附和脱附等温线相互重合,说明 Cu-V-Ce/5A 催化剂没有典型的中孔现象. 由表 2 可知,2.5% Cu-2.5% V/5A 催化剂的比表面积、微孔体积和微孔面积都较大,表明其丰富的孔结构主要以微孔为主,可使分子直径 0.60 nm 的甲苯分子直接进入空隙与活性组分接触,从而提高甲苯的氧化效率;Cu-V-Ce/5A 催化剂也以微孔为主,且具有更大的比表面积、微孔体积和微孔面积,从而显著提高了催化剂的催化活性.

2.5.3 XRD 分析

催化剂活性组分的晶相与价态对其催化活性有重大影响,实验对 Cu-V/5A 和 Cu-V-Ce/5A 催化剂进行了 XRD 表征,结果如图 11 所示.

由图 11 可知,Cu-V/5A 催化剂和 Cu-V-Ce/5A 催化剂均在 2θ 为 6.2° 、 23.5° 、 26.8° 和 31.1° 处

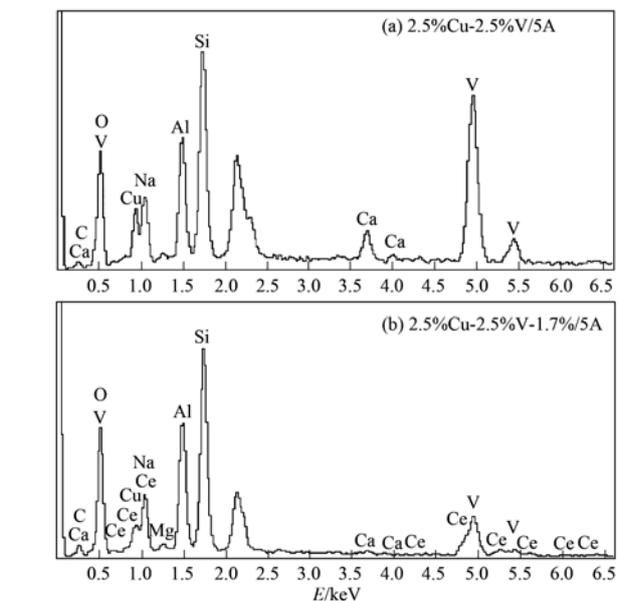
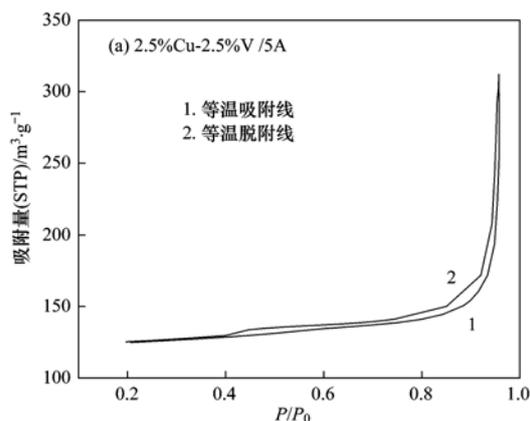


图 9 催化剂 EDS 谱图

Fig. 9 EDS spectrums of two catalysts

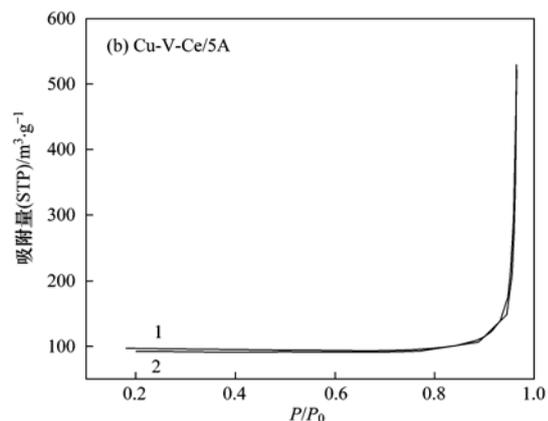


图 10 催化剂吸附-脱附等温线

Fig. 10 Adsorption-desorption isotherms of two catalysts

表 1 催化剂表面元素分析

Table 1 Surface elemental analysis of two catalysts

催化剂	元素	质量分数/%	原子百分比/%	催化剂	元素	质量分数/%	原子百分比/%
Cu-V/5A	C	3.00	6.49	Cu-V-Ce/5A	C	8.87	15.84
	O	30.08	48.84		O	37.64	50.48
	Na	7.01	7.92		Na	6.74	6.29
	Al	7.02	6.76		Mg	0.61	0.54
	Si	11.53	10.66		Al	10.15	8.07
	Ca	1.90	1.23		Si	16.77	12.81
	V	19.52	9.95		Ca	0.31	0.17
	Cu	19.94	8.15		V	6.70	2.82
			Cu	5.98	2.02		
			Ce	6.22	0.95		

出现了分子筛的主要晶形峰,说明分子筛负载活性组分后其主体晶形没有发生改变. Cu-V/5A 和 Cu-V-Ce/5A 催化剂中存在 CuO 和 V_2O_5 物相的衍射

峰,但峰形较小,说明金属氧化物多以高分散的非晶相型存在,其微晶很小,非晶相活性组分具有高的催化活性,而 V 的存在又可使载体产生杂质缺陷,从

表 2 催化剂比表面积与微孔结构

催化剂	多点 BET 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	平均孔直径 /nm	微孔体积 /mL·g ⁻¹	微孔面积 /m ² ·g ⁻¹
2.5% Cu-2.5% V/5A	418.66	4.61	0.17	360.19
Cu-V-Ce/5A	433.67	4.97	0.18	387.79

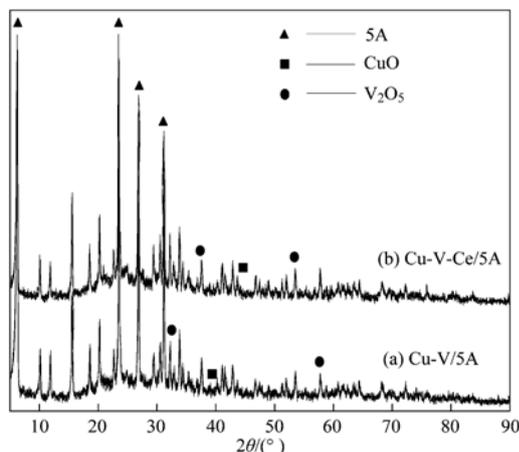


图 11 催化剂 XRD 谱图

Fig. 11 XRD spectrums of catalysts

而进一步提高催化剂的活性^[25]。图 11 中没有观察到 CeO₂ 的特征峰,说明 CeO₂ 在载体表面高度分散且多为非晶相型。

3 结论

(1) 分子筛负载型催化剂及吸波材料碳化硅在微波辅助下催化氧化甲苯废气具有显著的效果,碳化硅的吸波特性和分子筛负载型催化剂的吸附与催化能力保证了低微波功率下甲苯废气的高效降解。固定床分布以碳化硅底层催化剂上层的方式为佳,此时反应器兼有蓄热传热性能和催化系统低温氧化的优点。

(2) 分子筛负载铜-钒催化剂和负载铜-钒-铈催化剂表现出良好的低温活性和催化性能,低微波功率下甲苯降解效率高。负载活性组分钒的催化剂对典型芳香类 VOCs-甲苯有着良好的去除效率。

(3) 催化剂表征表明,催化剂表面活性组分的高度分散以及较大的比表面积和众多的微孔,均有利于甲苯的吸附与催化氧化;催化剂中非晶相金属氧化物的存在保证了甲苯的催化氧化。

参考文献:

[1] 陈颖,叶代启,刘秀珍,等. 我国工业源 VOCs 排放的源头追踪和行业特征研究[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(1): 48-55.

[2] Lu C Y, Wey M Y. Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas[J]. Fuel Processing Technology, 2007, **88**(6): 557-567.

[3] Hirota K, Sakai H, Washio M, et al. Application of electron beams for the treatment of VOC streams [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, **43**(5): 1185-1191.

[4] 叶杞宏,魏在山,肖盼,等. 膜生物反应器处理甲苯性能及机制[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2558-2562.

[5] 李立清,顾庆伟,石瑞,等. 热改性活性炭吸附有机气体的性能[J]. 化工学报, 2012, **63**(6): 1749-1756.

[6] 黄维秋,石莉,胡志伦,等. 冷凝和吸附集成技术回收有机废气[J]. 化学工程, 2012, **40**(6): 13-18.

[7] 郝吉明,马广大. 大气污染控制工程[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2002. 389-416.

[8] Kim S C, Shim W G. Recycling the copper based spent catalyst for catalytic combustion of VOCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **79**(2): 149-156.

[9] Tai H S, Jou C H. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat BT[J]. Chemosphere, 1998, **37**(11): 2685-2698.

[10] 徐云鹏,田志坚,徐竹生,等. 吸波材料 SiC 对微波辐射下甲烷部分氧化制合成气的影响[J]. 天然气化工, 2001, **26**(4): 1-4.

[11] 高莲,谢永恒. 控制挥发性有机化合物污染的技术[J]. 化工环保, 1998, **18**(6): 343-346.

[12] 廖永志,杨坤国. 5A 分子筛负载 CoCl₂ 催化对二甲苯的分子氧氧化[J]. 工业催化, 2008, **16**(1): 58-61.

[13] 姚小利,杜旭东,刘宗健,等. 5A 分子筛吸附正己烷的性能及其表征[J]. 石油化工, 2010, **39**(7): 757-761.

[14] 宋磊,陈天虎,李云霞,等. 凹凸棒石负载的 Cu-Mn-Ce 催化剂上甲苯氧化反应性能[J]. 催化学报, 2011, **32**(4): 652-656.

[15] 张钰彩,卜龙利,王晓晖,等. 微波加热下苯的催化氧化性能研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2759-2765.

[16] 万总,蒋金芝,唐爱东. 不同方法负载钨钒钽催化剂对催化氧化邻二氯苯的影响[J]. 工业催化, 2011, **19**(3): 21-24.

[17] 张文睿,唐爱东,向辉,等. 新型 V₂O₅/VOSO₄ 催化剂催化降解气相二噁英[J]. 工业催化, 2011, **19**(5): 59-63.

[18] 关业军,李灿. 氧化铈的氧化还原性能对 VO_x/CeO₂ 催化剂催化氯苯氧化性能的影响[J]. 催化学报, 2007, **28**(5): 392-394.

[19] 曹利,黄学敏,冯燕. 掺杂 CeO₂ 的 CuMnO_x 复合氧化物催化剂的制备及对甲苯催化燃烧性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2010, **42**(5): 729-733.

- [20] 郭建光, 李忠, 奚红霞, 等. CeO₂ 掺杂对 CuO/沸石催化剂催化氧化 VOCs 活性的影响[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(6): 776-780.
- [21] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 146-147.
- [22] 李振峰. 挥发性有机物催化燃烧消除的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009. 2-4.
- [23] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展[J]. 物理化学学报, 2010, 26(4): 885-894.
- [24] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(4): 376-384.
- [25] 王宇红, 王越懋, 李俊. 钒改性对 SO₂²⁺/ZrO₂-Al₂O₃ 固体酸催化剂结构与催化性能的影响[J]. 催化学报, 2008, 29(8): 758-764.

欢迎订阅 2013 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2013 年为 16 开本,90 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, CAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrain the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Posphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototaxial Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHANG Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 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