

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫酸脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

CuO(-CeO₂)/Al₂O₃ 催化剂对萘催化氧化性能研究

查键,周宏仓*,何都良,单龙,张露,谢婕

(南京信息工程大学环境科学与工程学院,江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室,南京 210044)

摘要: 采用浸渍法制备了 CuO/Al₂O₃、CeO₂/Al₂O₃ 和 CuO-CeO₂/Al₂O₃ 这 3 种催化剂,通过氮吸附、SEM、XRD 等手段对催化剂的结构及组成进行了表征,利用固定床反应装置考察了活性组分、气体流量、催化反应温度对萘催化氧化性能的影响. 结果表明,18% CeO₂/Al₂O₃ 的萘催化活性较低,18% CuO/Al₂O₃ 和 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 的活性较高,两者在 300℃ 时对萘的去除率分别达到 91% 和 89%; CuO-CeO₂/Al₂O₃ 催化剂具有比 CuO/Al₂O₃ 更好的低温活性;气流量的变化对两种催化剂性能的影响不大.

关键词: 萘; 催化氧化; CuO/Al₂O₃; CeO₂; 低温活性

中图分类号: X511; X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2014)10-3984-07 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.2014.10.048

Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO₂)/Al₂O₃

ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, SHAN Long, ZHANG Lu, XIE Jie

(Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Three catalysts CuO/Al₂O₃, CeO₂/Al₂O₃ and CuO-CeO₂/Al₂O₃ were prepared by the impregnation method. The textural and structural properties of the synthesized catalysts were characterized by N₂ adsorption/desorption, SEM and XRD, and the effect of active ingredients, flow rate and reaction temperature on catalytic degradation of naphthalene (NaP) were investigated in fixed-bed reactor. The experimental results show that the prepared 18% CeO₂/Al₂O₃ has a low catalytic activity of NaP. Nevertheless, both 18% CuO/Al₂O₃ and 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ exhibit high catalytic activity whose removal efficiencies at 300℃ can reach 91% and 89%, respectively. Besides, compared with CuO/Al₂O₃, CuO-CeO₂/Al₂O₃ possesses a higher low-temperature activity. Furthermore, the variation of flow rates has little effect on the performance of two catalysts.

Key words: naphthalene; catalytic degradation; CuO/Al₂O₃; CeO₂; low-temperature activity

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于大气环境中分子结构含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物,具有较强的“三致”效应和生物累积效应^[1-3]. 垃圾焚烧是 PAHs 的一个主要排放源,因此如何控制和减少垃圾焚烧排放的 PAHs 显得尤为迫切^[4]. 催化氧化法是去除 PAHs 的有效方法之一,与传统的吸附法相比,催化氧化法能将有害气体最终转变成无害的 CO₂ 和 H₂O,且设备投资低,拥有更好的发展前景^[5, 6].

目前,催化氧化的催化剂以贵金属和非贵金属两类的应用最为广泛,贵金属催化剂虽然具有较高的催化活性,但是由于其高昂的价格,越来越多的学者开始积极探索具有较高催化活性的非贵金属催化剂^[7-9]. Kim^[10]将 Cu、Mn、Fe、V、Mo、Co、Ni 和 Zn 负载于 γ -Al₂O₃ 上,考察其对苯、甲苯和二甲苯的催化分解能力,结果发现 Cu/ γ -Al₂O₃ 的性能最好. Tseng 等^[11]将 Fe、Co、Ni、Cu 等催化剂负载于活性炭上,考察其对焚烧烟气中 PAHs 的降解性能,

降解效率分别为 62%、94%、23% 和 55%. 相比于单一组分催化剂,复合型催化剂可使催化剂活性组分有更高的分散度和更合适的粒径,进而表现出更高的催化剂活性和更好的稳定性,其中 CeO₂ 与过渡元素形成的复合催化剂有助于提高催化剂的储氧性能,改善催化剂的催化效率,目前备受关注^[12, 13]. 冯长根等^[14]通过在催化剂中添加 CeO₂ 发现, Ce 作为助催化剂可以增强催化剂的储氧能力,促进贵金属的分散和增加载体的稳定性,进一步提高催化剂的催化氧化性能. Águila 等^[15]通过催化剂载体对 CuO-CeO₂ 催化氧化 CO 的影响实验发现,载体对催化剂的活性影响很大, CuO-CeO₂ 催化剂的反应活性顺序依次为 CuO-CeO₂/SiO₂ > CuO-CeO₂/ZrO₂ >

收稿日期: 2014-03-06; 修订日期: 2014-04-29

基金项目: 江苏省高校科研成果产业化推进项目 (JHB2011-14); 江苏省“六大人才高峰”资助项目 (2013-JNHB-021); 国家自然科学基金项目 (51076068); 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 南京信息工程大学科研预研基金项目 (2010376)

作者简介: 查键 (1989 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制技术, E-mail: 894235702@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouhongcang@163.com

$\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 当不添加 CeO_2 时, CuO/ZrO_2 的活性最高. 另外, 当前多数用于催化氧化 PAHs 的催化剂只有在 300°C 以上才具有较高的催化活性, 故很有必要制备出在更低温度也具有很好催化效果的催化剂^[16].

本研究选取 PAHs 中挥发性最强、大气中含量最高的萘为对象, 通过浸渍法制备一系列不同负载率的 $\text{CuO}(-\text{CeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在固定床反应装置上进行萘催化氧化实验, 在以萘的去除率和 CO_2 产率为评价指标的基础上, 结合各种表征手段, 考察各催化剂的性能, 探索经济的催化剂的制备方法, 分析各反应条件下催化剂性能的变化, 以期对 PAHs 催化剂的研究及工业化应用提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: Al_2O_3 为国药集团化学试剂有限公司生产, 磨碎筛至 20 ~ 50 目; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别为国药集团化学试剂有限公司和上海新宝精细化工厂生产, 均为分析纯; 萘为上海凌峰化学试剂有限公司生产, 化学纯; CH_2Cl_2 和 CH_3OH 分别为 CALEDON LABORATORIES LTD 和 TEDIA 生产, 均为色谱纯.

仪器: 美国 Agilent 1100 型高效液相色谱; 美国康塔 Autosorb-iQ-AG-MP 型全自动气体吸附分析仪; 日本日立 SU1510 型扫描电子显微镜; 日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪; 上海上平 FA2004 电子天平; 上海苏星 101-2A 型电热恒温鼓风干燥箱; 英国 BACHARACH CO_2 Analyzer 2820 分析仪.

1.2 催化剂制备

采用浸渍法制备催化剂. 将一定量的 Al_2O_3 载体 (20 ~ 50 目) 加入到一定浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 [或 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 溶液] 中, 室温下浸渍 2 h 后在 110°C 条件下干燥 12 h, 然后于空气气氛、 500°C 煅烧 3 h 后即得 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (或 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 催化剂. $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备采用分步浸渍法, 首先将一定量的 Al_2O_3 载体 (20 ~ 50 目) 加入到一定浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 溶液中, 室温下浸渍 2 h 后在 110°C 条件下干燥 12 h, 然后于空气气氛、 500°C 煅烧 3 h, 得到 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体; 再将 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体于一定浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中室温下浸渍 2 h, 再于 110°C 条件下干燥 12 h, 最后于空气气氛、 500°C 煅烧 3 h, 制得 $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 为方便起见, 将样品以 $a\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $b\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和

$a\text{CuO}-b\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示, a 、 b 分别代表 CuO 和 CeO_2 的负载率 (质量分数).

1.3 实验装置

催化反应实验装置如图 1 所示, 主要由配气系统、萘蒸气发生系统、固定床反应系统、控温系统和采样系统组成. 配气系统由空气泵鼓入空气, 通过流量计控制流量; 萘蒸气发生系统由石英管、加料斗、电加热带及配件组成; 固定床反应系统由内径 6 mm 的不锈钢管、电加热带及配件组成; 控温系统由调压器、热电偶及数显温度计组成; 采样系统由装有二氯甲烷吸收液的 U 型多孔玻板吸收管、干燥管、过滤器及 CO_2 分析仪组成.

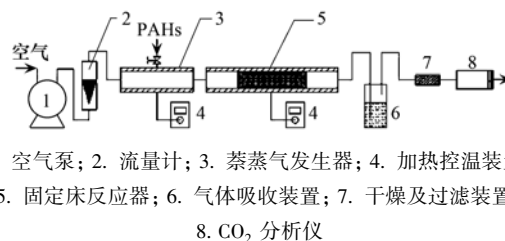


图1 固定床催化反应实验装置示意

Fig. 1 Fixed bed catalytic oxidation reactor device

1.4 实验方法

实验时, 将 1.5 g 制备好的催化剂装入反应器, 两端用石英棉固定, 开启加热控温装置使萘蒸气发生器和固定床反应器达到各工况所要求的温度, 然后打开空气泵通入空气, 调节至所需流量, 空烧反应器 15 min 使催化剂处于活化状态, 接着关闭空气泵, 将 0.1 g 萘加入到萘蒸气发生器内, 使其逐渐挥发 (约 25 min), 然后再次通气, 同时打开 CO_2 分析仪, 实验开始. 待分析仪读数为零时, 实验结束.

吸收液中采集到的萘含量通过 Agilent-1100 型高效液相色谱仪的紫外检测器进行测定, 色谱柱为 C_{18} 柱, $4.60 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, 填料粒径为 $5.0 \mu\text{m}$ 的反相色谱柱, 其色谱条件为: 流动相 80% CH_3OH 、20% H_2O , 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 紫外检测器波长 254 nm, 柱温 27°C .

文中主要采用去除率和 CO_2 产率两个指标对催化剂的性能进行评价, 其中去除率是指萘蒸气经过催化反应实验装置后的净化效率, CO_2 产率则是指萘蒸气经过催化反应实验装置后转化成 CO_2 的百分率, 对应的计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\%$$

$$y = \frac{M \times n_c}{10 \times m_0} \times 100\%$$

式中, η 为萘去除率, %; m_0 、 m 分别为进口及出口萘质量, g; γ 为 CO_2 产率, %; M 为萘的摩尔质量, $128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; n_c 为 CO_2 的实际生成量, mol.

为了减少实验误差, 确保数据的准确性, 各实验均进行了平行实验, 取平均值; 在固定床催化氧化实验进行前, 均进行了空白实验, 文中所列值均已经过空白修正.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 催化剂的 N_2 吸附/脱附分析

图2为3种不同催化剂和空白 Al_2O_3 的 N_2 吸附/脱附等温线. 从等温线形状来看, 基本上都属于 BDDT^[17] 分类中的第 II 类和第 IV 类混合型等温线. 在低分压区, 吸附曲线迅速上升, 发生微孔填充, 不过这一段分压极低, 说明催化剂含微孔较少; 在中高分压区, 曲线缓慢上升, 发生毛细凝聚, 且各曲线均出现滞后环, 说明这 4 种材料均有较宽的孔隙分布; 在高分压区, 吸附质在催化剂的中大孔中继续进行吸附, 且吸附质分子之间也相互作用, 形成多分子层吸附, 吸附曲线进一步上升. 对比催化剂与空白 Al_2O_3 的滞后环可以发现, 在 P/P_0 为 0.5 ~ 0.7 左右, 催化剂的滞后环明显要窄, 滞后环越窄, 意味着与此对应的孔含量越少^[18], 说明负载 CuO、 CeO_2 后对 Al_2O_3 表面的孔隙结构产生了一定影响, 部分孔隙被封闭.

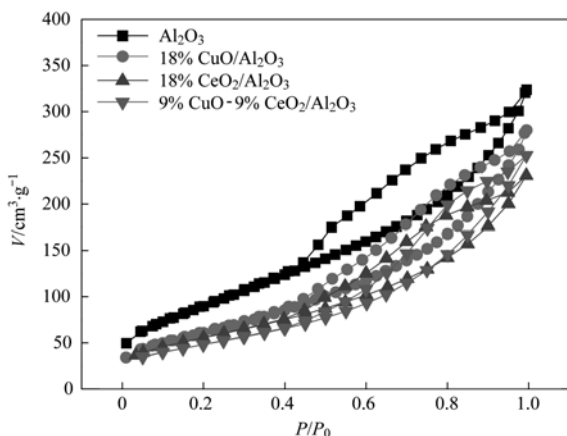


图2 催化剂的吸附/脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherms of catalysts

对比 3 种不同催化剂和空白 Al_2O_3 的孔径分布图(见图3)可以看出, 各催化剂的孔径主要以 3 ~ 30 nm 的中孔为主, 其所占比例均达到 90% 以上; 在孔径 4 nm 左右, 均出现一高峰, 当负载活性组分后, 峰高逐渐降低, 说明 CuO、 CeO_2 的引入堵塞了

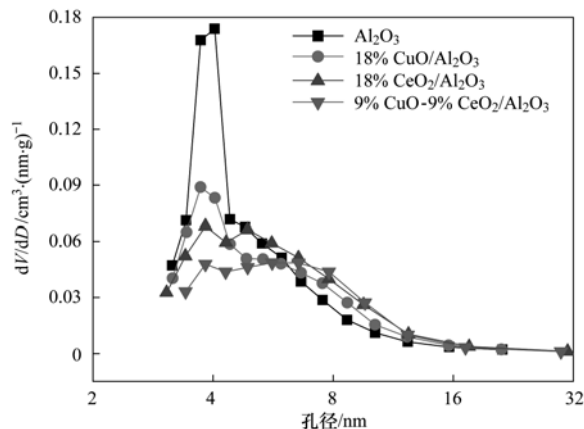


图3 催化剂的孔径分布示意

Fig. 3 Pore size distribution of catalysts

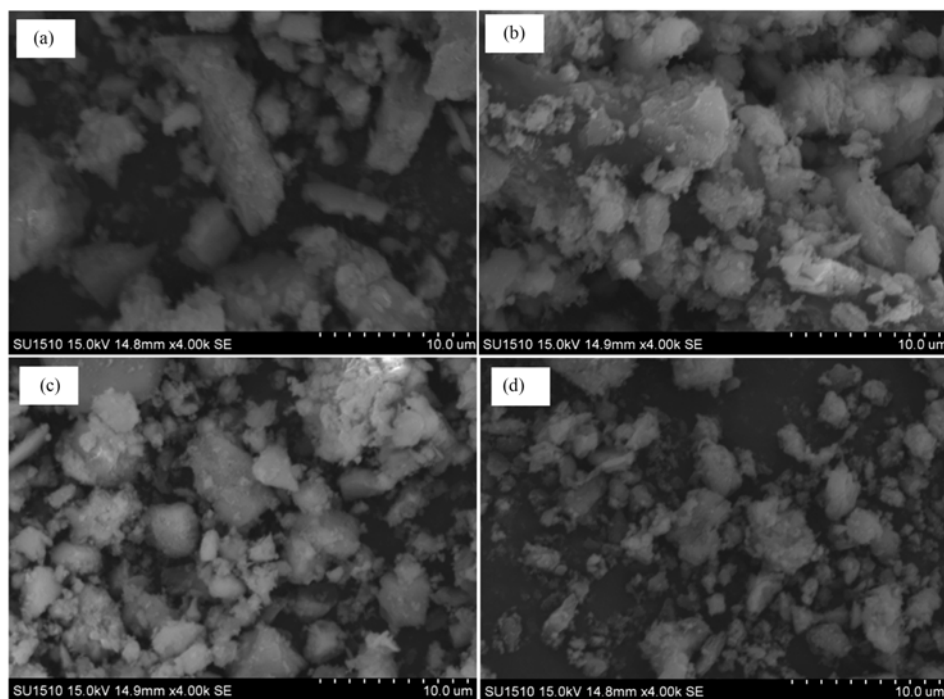
Al_2O_3 中的部分孔洞, 导致 4 nm 左右的孔减少; 当在 Al_2O_3 上负载 CeO_2 时, 在孔径 4 ~ 8 nm 间出现了另一小峰, 而当只负载 CuO 时, 并未出现这一峰, 这可能是负载的 CeO_2 与 CuO 或是 Al_2O_3 载体相互作用, 形成新的孔隙结构. 各催化剂和空白 Al_2O_3 的结构表征参数如表 1 所示. 从中可以看出, 空白 Al_2O_3 的比表面积最大, 为 $314.292 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 负载有活性组分后, 催化剂的比表面积有所下降. 其原因可能是因为活性组分会进入 Al_2O_3 载体的表面或孔道内, 致使部分孔道堵塞, 造成比表面积下降^[19].

表1 催化剂的结构表征参数

催化剂	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容积 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
空白 Al_2O_3	314.292	0.501	4.040
18% CuO/ Al_2O_3	257.071	0.433	3.724
18% CeO_2 / Al_2O_3	258.464	0.358	3.815
9% CuO-9% CeO_2 / Al_2O_3	217.551	0.391	5.625

2.1.2 催化剂的 SEM 分析

3 种催化剂和空白 Al_2O_3 的扫描电镜分析如图 4 所示, 从中可见, 空白 Al_2O_3 载体表面较为细致光滑, 当只负载有 CuO 或 CeO_2 活性组分后, 催化剂表面变得粗糙不平, 存在大量的晶粒, 而同时负载两种组分后, 这种现象大大减弱, 催化剂表面又变得比较光滑. 催化剂表面活性组分的晶粒大小与活性组分的分散度密切相关, 晶粒越大, 分散度越小, 晶粒越小, 则分散度越大^[20]. 可见, Al_2O_3 载体表面负载 CuO 或 CeO_2 时, 较易发生团聚现象, 形成较大晶粒, 而两种组分混合后可以极大地减缓这种作用, 促进其在载体表面的分散, 而各组分的混合与分布, 对催化剂的活性影响很大^[21, 22].



(a) 空白 Al_2O_3 载体; (b) 18% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) 18% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (d) 9% CuO -9% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

图4 催化剂的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of catalysts

2.1.3 催化剂的 XRD 分析

为了进一步观察 CuO 、 CeO_2 的负载对催化剂表面结构的影响以及活性组分在载体表面的分布情况,对样品进行了 XRD 分析,结果如图 5 所示. 从中可以看出,各催化剂样品都有 2θ 在 67° 附近的 Al_2O_3 特征衍射峰,这表明各催化剂均较好地保持了 Al_2O_3 原有的骨架结构, CuO 和 CeO_2 这两种组分改性并未明显改变载体的晶体结构特征;当负载有 CeO_2 时, Al_2O_3 的特征峰强度稍有减弱,这是因为 Al_2O_3 负载 CeO_2 后减弱了 Al_2O_3 衍射峰的相对强度,这与崔星等的实验结果相一致^[23];对比 18%

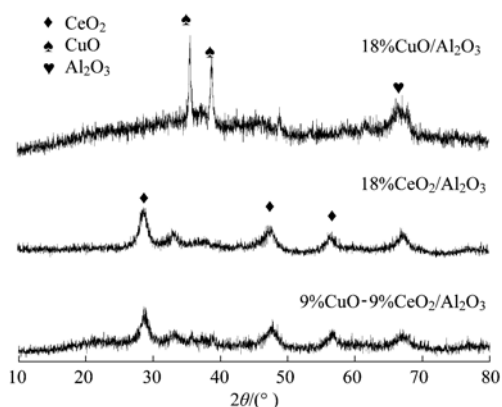


图5 催化剂的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of catalysts

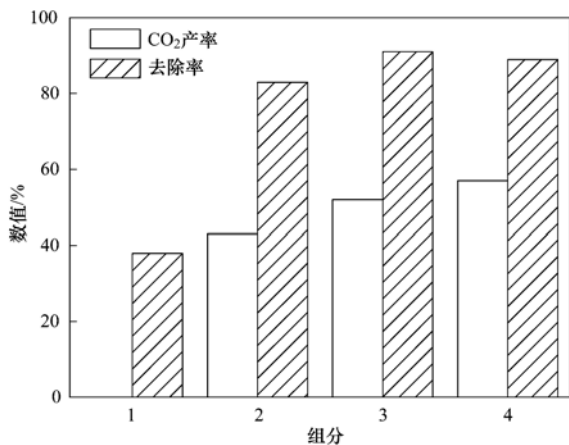
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 9% CuO -9% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的谱图可以发现,后者几乎检测不到 2θ 在 36° 左右的 CuO 晶相峰, CuO 活性组分高度分散在载体表面,这说明 CeO_2 的添加可以促进 CuO 的分散. 而较高的 CuO 分散度可以增加催化剂活性位点的数目,有利于提高催化剂活性^[24, 25].

2.2 萘催化氧化实验

2.2.1 活性组分对催化剂性能的影响

当气体流量为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应温度为 300°C 时,考察活性组分对催化剂性能的影响,对应的 CO_2 产率及去除率见图 6. 从中可见, Al_2O_3 依靠单纯的物理吸附作用只表现出了很低去除效率 (38%); 而负载活性组分后,其催化活性大大提高,18% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、18% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 9% CuO -9% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 CO_2 产率分别达到了 43%、52% 和 57%,从而带动了去除率也获得了较大的提升. 气固相催化反应的起始步骤也是关键步骤即反应组分在催化剂表面及孔道内的吸附,催化剂优良的孔隙结构可以提高对反应组分的吸附能力,从而带动催化性能的提升^[26]. 研究表明,催化剂孔径大小必须是反应物分子动力学直径的 2~3 倍才能保证其顺利进入催化剂的孔道内并通过扩散作用进入活性位点,进而被催化,由表 1 可见,3 种催化剂的平均孔

径均在 3.7 ~ 5.7 nm 之间,远大于萘分子的 0.7 nm 左右的直径,这保证了其对萘分子的吸附以及催化反应的进行^[27, 28]. 对比三者的 CO₂ 产率,虽然 3 种催化剂的活性组分负载量相同,但 18% CeO₂/Al₂O₃ 的催化活性最低,这可能是因为 CeO₂ 本身的催化能力较弱所致; 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 具有比单组分催化剂更高的活性,这主要是由于该催化剂具有更高的活性组分分散度,相应地活性位点数量就更多,反应组分进入活性位点的可能性就越高,催化能力就越强. 然而,9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 虽然 CO₂ 产率较 18% CuO/Al₂O₃ 更优,但是去除率却略有下降,因为金属氧化物催化剂的比表面积也是决定其催化活性的一个非常重要的因素^[29],9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 较 18% CuO/Al₂O₃ 小,所以导致其去除率也稍有下降.



1. Al₂O₃; 2. 18% CeO₂/Al₂O₃;

3. 18% CuO/Al₂O₃; 4. 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃

图 6 不同活性组分催化剂对萘的 CO₂ 产率及去除率

Fig. 6 CO₂ yield and removal efficiency of NaP by various active ingredients catalysts

2.2.2 催化反应温度对 18% CuO/Al₂O₃ 和 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 性能的影响

为了进一步考察催化反应温度对 18% CuO/Al₂O₃ 和 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 催化性能的影响,在气体流量为 200 mL·min⁻¹,催化反应温度为 250 ~ 350℃ 范围内进行萘的催化氧化实验,对应的 CO₂ 产率及去除率分别见图 7、图 8. 从中可见,催化反应温度对催化剂的性能影响很大,它主要从物理吸附以及催化剂的活性两个方面影响整个反应过程^[30]. 温度较低时,萘主要通过吸附作用停留在催化剂的表面及孔道中,当温度达到 300℃ 时 18% CuO/Al₂O₃ 开始表现出了较高的萘催化活性,而

9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 在 275℃ 即具有良好的催化活性;同时,反应温度超过 300℃ 后,18% CuO/Al₂O₃ 的催化活性提升不大,而 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 仍拥有较大的提升幅度. 因为活性组分的分散度越高,活性组分的颗粒越小,有利于提高反应热传递和内扩散的效果,降低催化反应的温度,提高催化剂的性能^[31, 32],所以 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 具有更好的低温催化活性以及更宽的反应温度区间.

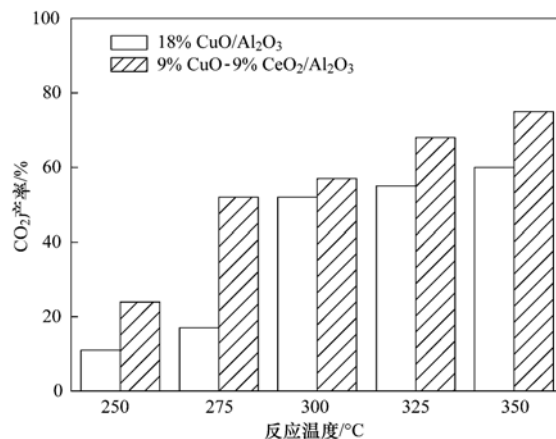


图 7 不同催化反应温度下萘的 CO₂ 产率

Fig. 7 CO₂ yield of NaP under various reaction temperatures

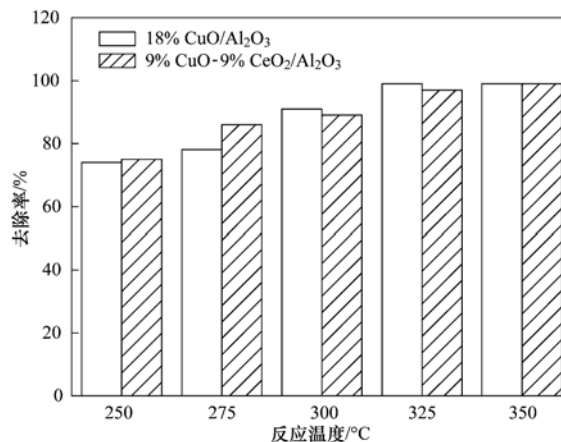


图 8 不同催化反应温度下萘的去除率

Fig. 8 Removal efficiency of NaP under various reaction temperatures

2.2.3 气体流量对 CuO/Al₂O₃ 和 CuO-CeO₂/Al₂O₃ 性能的影响

当反应温度为 300℃,催化剂为 18% CuO/Al₂O₃ 和 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 时,考察气体流量对两类催化剂萘催化性能的影响,对应的 CO₂ 产率及去除率分别见图 9、图 10. 从中可以看出,萘在两种催化剂上的 CO₂ 产率随着气体流量的增加整体呈现递增的趋势,当流量增加到 400 mL·min⁻¹ 时两种催化剂对萘的 CO₂ 产率均达到 60% 以上;与之相反,

去除率则均随着气体流量的增加逐渐降低,气体流量由 150 mL·min⁻¹增至 400 mL·min⁻¹,两者的去除率分别由 95%、96% 降至 90%、86%。其原因是:一方面,气流量的增大会带来更多的 O₂ 量,促进催化反应的进行,加快反应速率,还有利于反应气体在催化剂表面的传质以及反应产物的脱附,使 CO₂ 产率得到一定的提升;另一方面,随着气流量的增大,气体在固定床内的停留时间缩短,导致反应物与催化剂的接触时间相对减少,一部分反应物尚未来得及吸附在催化剂上进行反应即被气流带走,使得去除率降低^[33, 34]。对比两种催化剂在相同气体流量下的 CO₂ 产率及去除率可以发现,9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 不仅在各流量下的 CO₂ 产率都高于 18% CuO/Al₂O₃,虽然去除率略低,但是也都保持在 85% 以上的较高水平,可见,9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 在不同气流量下的总体催化性能要强于 18% CuO/Al₂O₃。

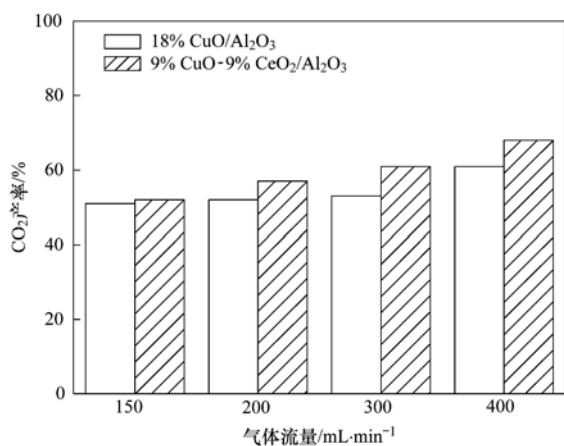


图9 不同气体流量下萘的 CO₂ 产率

Fig. 9 CO₂ yield of NaP under various flow rates

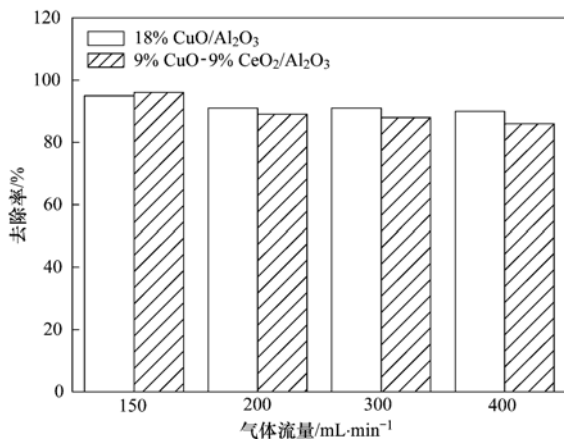


图10 不同气体流量下萘的去除率

Fig. 10 Removal efficiency of NaP under various flow rates

3 结论

(1) 负载 CuO、CeO₂ 活性组分会堵塞 Al₂O₃ 中 4 nm 左右孔径的部分孔洞,对 Al₂O₃ 的孔隙结构产生一定影响,CeO₂ 的加入能促进 CuO 在载体表面的分散。

(2) 18% CeO₂/Al₂O₃ 对萘的催化活性较低,而 18% CuO/Al₂O₃ 和 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 则具有较高的性能,两者在 300℃ 时萘的去除率分别可达 91% 和 89%。

(3) 9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 具有比 18% CuO/Al₂O₃ 更优的低温活性,而且随着反应温度的升高前者的催化活性提升更为明显,较后者具有更优的催化活性。

(4) 在低气量和高气量下两种催化剂均具有较高的萘催化能力,萘的 CO₂ 产率及去除率并没有随着流量的变化产生较大波动,9% CuO-9% CeO₂/Al₂O₃ 在不同气流量下的催化性能要略强于 18% CuO/Al₂O₃。

参考文献:

- [1] 周宏仓,蔡华侠,薛鸿斌,等. 萘在炭质吸附剂上的静态吸附机理[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(5): 658-662.
- [2] 周宏仓,薛鸿斌,张翠翠,等. 低环多环芳烃(萘、蒽)在活性炭上的热脱附行为[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(9): 1497-1502.
- [3] Lin C L, Cheng Y H, Liu Z S, *et al.* Metal catalysts supported on activated carbon fibers for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from incineration flue gas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **197**: 254-263.
- [4] 孙少艾,李洋,周轶,等. 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[J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 4018-4024.
- [5] 徐丽,王静,吴军良,等. CuO(-CeO₂)/SBA-15 对萘氧化的催化活性及 CO₂ 选择性研究[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(2): 387-392.
- [6] Lu H F, Zhou Y, Huang H F, *et al.* In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion[J]. Journal of Rare Earths, 2011, **29**(9): 855-860.
- [7] Gélín P, Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, **39**(1): 1-37.
- [8] Morales M R, Barbero B P, Cadús L E. Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **74**(1-2): 1-10.
- [9] Wang C H, Lin S S, Chen C L, *et al.* Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of

- aromatic hydrocarbons[J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(3): 503-509.
- [10] Kim S C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **91**(1-3): 285-299.
- [11] Tseng H H, Lu C Y, Chang F Y, *et al.* Catalytic removal of NO and PAHs over AC-supported catalysts from incineration flue gas: Bench-scale and pilot-plant tests [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **169**(1-3): 135-143.
- [12] 张广宏, 赵福真, 季生福, 等. 挥发性有机物催化燃烧消除的研究进展[J]. *化工进展*, 2007, **26**(5): 624-631.
- [13] Alexopoulos K, Anilkumar M, Reyniers M F. Time-resolved operando X-ray absorption study of CuO-CeO₂/Al₂O₃ catalyst during total oxidation of propane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **97**(3-4): 381-388.
- [14] 冯长根, 樊国栋, 刘霞, 等. 三效催化剂中促进剂氧化铈的作用研究进展研究[J]. *化工进展*, 2005, **24**(3): 227-230.
- [15] Águila G, Gracia F, Araya P. CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **343**(1-2): 16-24.
- [16] Park J I, Lee J K, Miyawaki J, *et al.* Catalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over SBA-15 supported metal catalysts [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, **17**(2): 271-276.
- [17] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, **62**(7): 1723-1732.
- [18] Gray M L, Champagne K J, Fauth D J, *et al.* Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**(2): 3-8.
- [19] 郭静, 李彩亭, 路培, 等. CeO₂ 改性 MnO_x/Al₂O₃ 的低温 SCR 法脱硝性能及机制研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2240-2246.
- [20] 杨春雁, 杨卫亚, 凌凤香, 等. 负载型金属催化剂表面金属分散度的测定[J]. *化工进展*, 2010, **29**(8): 1468-1473, 1501.
- [21] Kim H S, Kim T W, Koh H, *et al.* Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ -alumina: Influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **280**(2): 125-131.
- [22] 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.
- [23] 崔星, 石建稳, 何焱, 等. Pd/CeO₂-Al₂O₃ 对烟气中多环芳烃的催化氧化性能研究[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(11): 2712-2717.
- [24] Delimaris D, Ioannides T. VOC oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89**(1-2): 295-302.
- [25] 左宜赞, 张强, 安欣, 等. 浆态床中 Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ + γ -Al₂O₃ 双功能催化剂一步法合成二甲醚[J]. *燃料化学学报*, 2010, **38**(1): 102-107.
- [26] Varela-Gandía F J, Berenguer-Murcia Á, Lozano-Castelló D, *et al.* Total oxidation of naphthalene using palladium nanoparticles supported on BETA, ZSM-5, SAPO-5 and alumina powders[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 98-105.
- [27] Araújo R S, Azevedo D C S, Cavalcante Jr C L, *et al.* Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **108**(1-3): 213-222.
- [28] Liu Z S, Wey M Y, Lin C L. Simultaneous control of acid gases and PAHs using a spray dryer combined with a fabric filter using different additives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **91**(1-3): 129-141.
- [29] Hironobu S, Hajime K, Hisahiro E, *et al.* Effect of surface area of La-K-Mn-O perovskite catalysts on diesel particulate oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2008, **139**(1-2): 8-14.
- [30] 杨超, 张俊丰, 童志权, 等. 活性炭低温催化还原 NO_x 影响因素及反应机理分析[J]. *环境科学研究*, 2006, **19**(4): 86-90.
- [31] 梁顺琴, 龚光碧, 吴杰, 等. 高分散 Ni/Al₂O₃ 催化剂的制备及其裂解汽油一段加氢性能[J]. *化工进展*, 2010, **29**(9): 1649-1653.
- [32] 常剑, 高金森, 徐春明. 大颗粒 FCC 汽油芳构化催化剂烧碳再生动力学研究 [J]. *燃料化学学报*, 2007, **35**(6): 673-677.
- [33] Horie T, Aida T. Effect of flow rate on temperature in a Bi-P-O catalyst bed: Global enhancement by forced flow rate cycling [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, **63**(20): 4981-4990.
- [34] 赵春禄, 吕承凯, 楚晓俊, 等. 负载化纳米 TiO₂ 光催化降解气相甲苯[J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(3): 42-45.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

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