

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山铈矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)
臭气污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铈在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 冀广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

微波加热下苯的催化氧化性能研究

张钰彩, 卜龙利*, 王晓晖, 刘海楠, 张浩

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 研究考察了微波加热与传统电炉加热两种不同加热方式下苯的催化氧化性能, 同时考察了微波加热下铜锰质量比, 铈掺杂量及焙烧温度变化对铜-锰-铈/分子筛催化剂催化氧化苯性能的影响, 并对催化剂进行了 SEM 和 XRD 表征. 结果表明, 微波加热下苯的催化氧化性能优于电炉加热, 微波的“局部热点”效应、偶极极化作用与稳定的床层反应温度保证了苯的高效催化氧化; 铜: 锰: 铈质量比 1: 1: 0.33 和焙烧温度 500℃ 下催化剂的活性最高, 苯的起燃温度与完全燃烧温度分别为 165℃ 和 230℃. 催化剂表征分析可知, 铜、锰氧化物及铜锰尖晶石固溶物等活性相的存在保证了催化剂的高活性; 稀土元素铈的掺杂促进了活性组分在催化剂表面的分散与规整化; 高温焙烧可导致催化剂表面的烧结与活性组分的团聚, 从而降低其催化氧化苯的活性.

关键词: 微波加热; 分子筛; 铜锰铈负载型催化剂; 催化氧化; 苯

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)08-2759-07

Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating

ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, LIU Hai-nan, ZHANG Hao

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

Abstract: The performance in catalytic oxidation of benzene was investigated in two different heating modes, microwave heating and conventional electric furnace heating. The effects of copper (Cu)-manganese (Mn) mass ratio, doping dose of cerium (Ce) and calcination temperature on the catalytic activity of Cu-Mn-Ce/molecular sieve catalyst were also checked in catalytic oxidation of benzene with microwave heating, and the catalysts were subsequently characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the catalyst had better catalytic activity for the oxidation of benzene under microwave heating than electric furnace heating, and high oxidation efficiency for benzene was reached due to the “local hot spots” and dipole polarization effect of microwave and stable bed reaction temperature. Under the conditions of Cu, Mn and Ce mass ratio 1: 1: 0.33 and calcination temperature 500℃, the catalyst had the optimal catalytic activity for benzene oxidation, and its light-off temperature and complete combustion temperature were 165℃ and 230℃, respectively. It was indicated by characteristics of XRD and SEM that the presence of copper and manganese oxides and $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with spinel crystal improved the catalytic activity of the catalyst, and the doping of Ce promoted the dispersion and regularization of active components. High calcination temperature led to the sintering of the catalyst surface and agglomeration of active components, which decreased the catalytic activity of the catalyst in the catalytic oxidation of benzene.

Key words: microwave heating; molecular sieve; Cu-Mn-Ce loaded catalyst; catalytic oxidation; benzene

有机化合物苯具有挥发性、毒性和致癌性, 对人体健康有严重的危害^[1]; 但是苯被广泛应用于油漆、胶黏剂、涂料、印刷油墨和橡胶制品等行业^[2], 因此生产车间及家庭装修等场所存在的含苯废气对操作工人和住户的身体健康将带来直接的毒害作用, 这也是新装修房屋需要通风散味一段时间后才能居住的最主要原因. 对于有组织、固定污染源排放的含苯废气, 常用的处理方法有燃烧法^[3]、吸附法^[4]、生物法^[5]、脉冲放电法^[6]和膜分离法^[7]等. 催化氧化法^[8~11]因节能、高效、无选择性和氧化彻底等优点而受到研究者的青睐, Becker 等^[12]应用沸石负载铜、钨催化氧化苯, 发现苯完全被氧化, 不存在一氧化碳或有机副产物; Zuo 等^[13]考察了黏土负载过渡金属铜、锰、钴等及稀土元素铈对低浓度苯

的催化氧化, 发现锰铈比为 18: 1 时 310℃ 下苯完全被转化.

催化氧化法显著的优点是能够在很低的浓度 (<1%) 下进行操作, 以及相对于燃烧法而言具有更低的操作温度 (350℃ 以下). 但采用电加热来提供氧化高温条件的催化氧化法的弊端是: 炉腔温度与反应床层温度接近, 污染物氧化过程中放出的热量散发不出去, 从而导致床层升温而引起催化剂表面烧结和比表面积下降, 进而降低催化剂活性; 另

收稿日期: 2011-10-09; 修订日期: 2011-12-27

基金项目: 陕西省自然科学基金项目 (2009JM7001); 陕西省教育厅省级重点实验室重点科研计划项目 (2010JS027); 西安建筑科技大学基础研究基金项目 (JC0809)

作者简介: 张钰彩 (1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制化学, E-mail: zhangyucan2000@126.com

* 通讯联系人, E-mail: bolongli@xauat.edu.cn

外电加热升温 and 降温过程缓慢,严重影响工作效率.微波加热具有快速升温 and 迅速降温的特点,而且微波腔体温度远低于床层温度,从而有利于反应热的散发.因此,用微波加热替代传统电加热,将有助于提高催化氧化法的降解效率^[14].目前,将微波加热与催化氧化相结合应用于苯类挥发性有机废气治理还鲜有报道.

为了揭示微波加热与传统电加热催化氧化效果的不同,本研究以分子筛为载体,以对挥发性有机化合物具有良好催化活性和低廉价格的过渡金属铜、锰和稀土元素铈^[15~18]为活性组分进行了催化剂的制备,考察并分析 2 种加热模式下苯的催化氧化降解效果;同时对铜锰质量比、铈掺杂量和焙烧温度等催化活性影响因素进行了考察,并对催化剂进行了相关的表征测试.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

钙型 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;苯、硝酸铜、硝酸锰,分析纯,天津福晨化学试剂厂;硝酸铈,分析纯,上海山浦化工有限公司.

电子天平,FA/JA 型,上海民桥精密科学仪器有限公司;水浴恒温振荡器,THZ-82 型,金坛市丹阳门石英玻璃厂;电热鼓风干燥箱,101-3AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司;马弗炉,SX-4-10 型,北京科伟永兴仪器有限公司;微波炉,MCL-2 型,四川大学无线电系;管式电阻炉,SK2-1-10H 型,沈阳市工业电炉厂;气相色谱仪,6890N 型,美国安捷伦科技公司;扫描电子显微镜(SEM),JSM-6510LV 型,日本电子;X 射线衍射(XRD)仪,D8 advance 型,德国

bruker 公司;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪,ELAN DRC-e 型,美国 PerkinElmer 公司.

1.2 催化剂的制备与表征

负载型催化剂的制备采用传统的浸渍法:即将 5A 分子筛 110 g 浸入 200 mL 的硝酸铜、硝酸锰及硝酸铈混合溶液中(铜的理论负载质量为 5%,铜锰铈总负载量为 10% ~ 15%),混合液室温下 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 6 h,电炉加热蒸干浸渍液,烘箱内 106℃ 下干燥 12 h,马弗炉中高温焙烧 4 h,冷却后即可制得所需催化剂.

催化剂的表面形貌、金属颗粒的大小与形状通过 SEM 进行观察;催化剂的物相组成、晶粒大小和分散度采用 XRD 分析仪予以测试,所用射线为铜 $\text{K}\alpha$ 射线,加速电压和应用电流分别为 40 kV 和 40 mA;催化剂活性组分含量采用 ICP-MS 进行测定.

1.3 苯催化氧化实验方案

实验研究以空气为氧源,空气经干燥剂干燥和活性炭柱吸附净化后进入挥发装置,微量进样器注入的液体苯加热挥发后与空气混合,经缓冲瓶充分混合后的含苯气体分别进入微波反应装置或电阻炉反应装置进行催化氧化反应,反应后的尾气经有机溶剂吸收与碱液净化后排空.实验工艺流程如图 1 所示.

实验中含苯废气的初始浓度为 1 500 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$,其理论需氧量为 0.076 mol,实际供氧量为 0.68 mol,可满足苯催化氧化所需氧量.带筛板的石英管($D \times L = 28 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$)内装填催化剂组成固定床反应器垂直插入微波腔或电阻炉内,催化剂床层高度为 190 mm,热电偶探针插入床层测试其温度变化.实验过程中微波功率通过外接变压器连续可调,管式电阻炉功率通过控制器连续可调且炉腔温度通过插入热电偶测量.

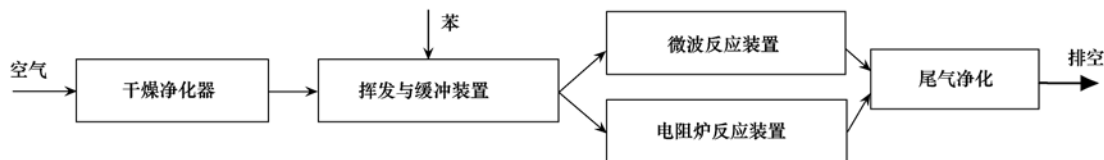


图 1 苯催化氧化工艺流程

Fig. 1 Catalytic oxidation process of benzene

1.4 分析方法

反应器进、出口气体中苯浓度采用气相色谱(FID 检测器)进行定量分析,并由此计算苯的转化率.催化剂的活性通过测试其对苯的起燃温度(T_{50})与完全燃烧温度(T_{95})来评价,其中 T_{50} 指苯转化率为 50% 时的反应温度, T_{95} 为苯转化率 95% 时的反

应温度.

2 结果及讨论

2.1 不同加热方式下苯的催化氧化

实验考察了微波与传统电阻炉 2 种不同加热模式下苯的转化率与反应温度之间的关系,结果如图

2 所示.可以看出,对于铜-锰-铈/分子筛催化剂而言(5% ~ 5% ~ 1.67%, 质量分数),在空气流量为 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、苯浓度为 $1500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和床层高度为 190 mm 的反应条件下,微波加热对苯的催化氧化效果明显好于传统加热:微波加热下苯的 T_{50} 和 T_{95} 分别为 165°C 和 230°C ;而电阻炉加热的 T_{50} 和 T_{95} 为 185°C 和 260°C ,比微波加热分别高出 20°C 和 30°C .一方面表明微波加热提高了催化剂的活性,降低了苯的氧化温度;另一方面表明在相同的反应温度下,与传统加热相比,微波加热明显将苯的去除率提高了 10% ~ 30%.分析认为,微波加热为选择性加热,活性组分铜、锰颗粒因微波穿透损失可形成“局部热点”^[19],从而在床层温度整体不高的情况下提高苯的降解率;另外微波作为一种电磁波,具有偶极极化作用^[20],可加速苯分子键的振动,从而促进苯的催化氧化.

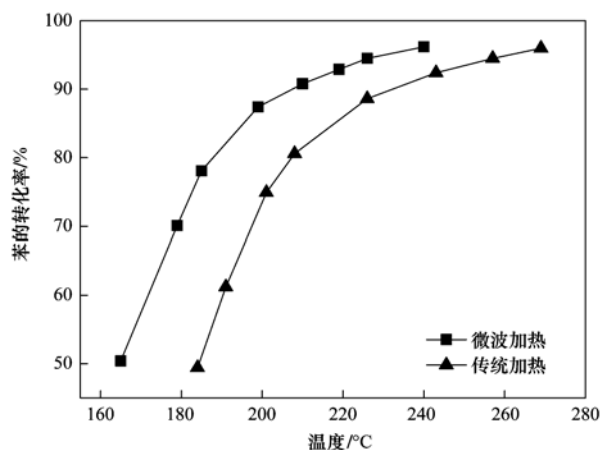


图 2 2 种加热方式下反应温度对苯降解率的影响

Fig. 2 Influence of reaction temperature on the degradation rate of benzene in two different heating modes

催化剂的吸波性可有效降低微波功率,实验过程中微波功率为 58 ~ 85 W,而电阻炉功率为 216 W,微波加热显著降低了苯催化氧化的经济成本.微波的选择性加热使得微波腔体温度为室温,从而有

利于反应热的散发而保持床层温度的稳定;电阻炉加热时反应热不易散发,可引起床层温度的升高,炉膛温度(炉膛中间处)与床层温度(床层中间处,与微波加热测温处相同)的测试结果如图 3 所示.从中可见,苯 T_{50} 时的炉膛与床层温度分别为 120°C 和 180°C 左右,反应热使床层温度升高 60°C ; T_{95} 时的炉膛与床层温度差为 90°C 左右,苯的转化率越高,反应放热越多,从而导致温差越大.

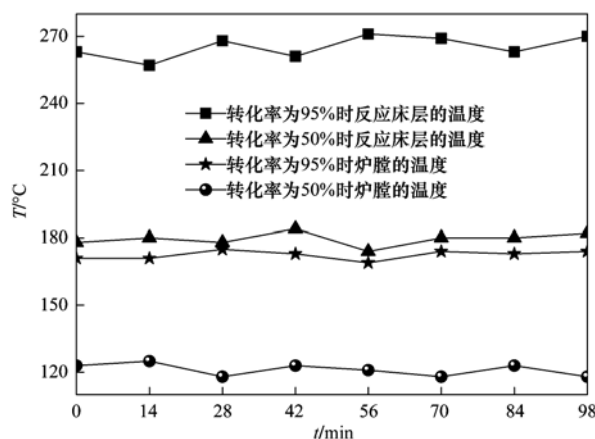


图 3 电炉加热下炉膛温度与反应床温度对照

Fig. 3 Temperature contrast between furnace and reaction bed under electric furnace heating

反应温度的变化必将对催化剂的结构与活性组分的分布产生影响,实验表征了微波加热与电阻炉加热反应前后催化剂的表面形貌,结果如图 4 所示.可见微波加热对催化剂结构和活性组分的分布影响不大,实验前后催化剂的表面形貌几乎相同,没有明显的变化;电阻炉加热实验后少量催化剂表面出现了烧结与团聚现象,活性组分分布不均匀,推测是反应过程中床层高温引起活性组分移动所致,这与电阻炉加热模式下氧化反应热不能及时散发而导致床层升温有关.表面形貌的观察是对图 3 温度测试结果可能会对催化剂结构产生影响的一种验证,结果表明了微波加热比传统电阻炉加热更有利于保持催

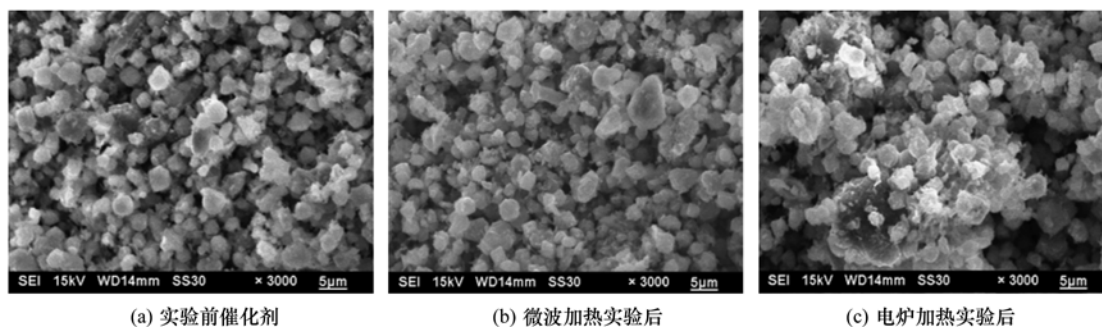


图 4 2 种加热方式下催化剂反应前后 SEM 图

Fig. 4 SEM images of catalysts before and after reaction in the two different heating modes

化剂活性组分的均匀分布与催化剂结构的稳定性。

2.2 催化剂活性影响因素分析

微波加热方式和空气流量 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、苯浓度 $1500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、微波功率 $58 \sim 85 \text{ W}$ 和床层高度 190 mm 的反应条件下,实验对催化剂铜锰质量比、铈掺杂量和焙烧温度这 3 个活性影响因素变化对苯去除率的影响进行了考察,结果如图 5 所示。

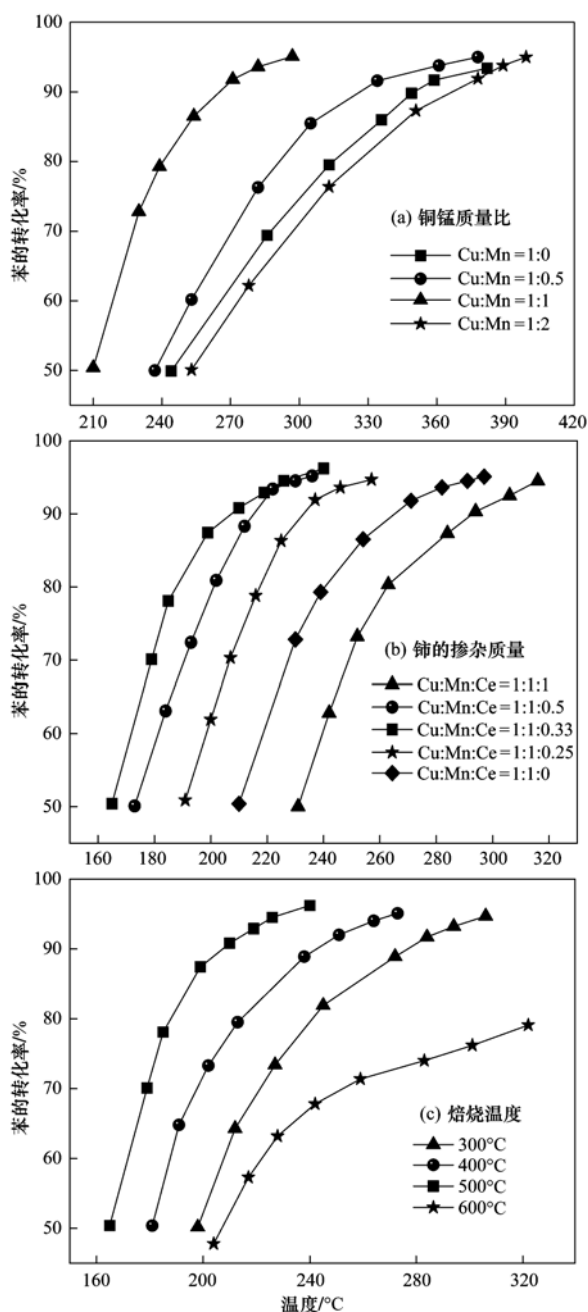


图 5 不同参数变化对催化剂转化苯效率的影响

Fig. 5 Influence of different parameter change on the conversion of benzene

图 5(a) 中给出 4 种铜锰质量比下催化剂对苯的催化氧化效果,可以看出,随着锰相对含量的增

加,催化剂的活性随之增强,苯的 T_{50} 和 T_{95} 也随之降低,铜锰质量比 1:1 (即铜锰总负载量为 10%) 时催化剂活性最高,表现出双金属协同催化效果;但当锰的含量继续增加至铜锰质量比 1:2 (即铜锰总负载量为 15%) 时,苯的 T_{50} 和 T_{95} 反而高于单金属铜催化剂的,催化剂活性降低,说明铜锰质量比存在最佳值. 分析认为,催化剂的活性与表面活性点位的多少有关,锰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的不均匀^[21],过多的活性组分堵塞分子筛的内部孔道,导致比表面减少,从而降低催化剂活性. 因此本实验研究中,铜锰最佳质量比为 1:1.

稀土元素铈具有储氧-释氧功能,同时在氧化还原反应中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 可以相互转化,从而降低催化剂活性中心离子的价态^[22,23];另外铈与过渡金属之间的协同作用可提高催化剂的活性、改善其选择性和增加其稳定性^[24]. 图 5(b) 显示铜锰与铈掺杂的最佳比为 1:1:0.33,在该质量比下苯的 T_{50} 和 T_{95} 分别为 165°C 和 230°C ,比不加铈的铜锰催化剂分别降低了 45°C 和 40°C ,铈的加入显著提高了催化剂的活性;但宋磊等^[25]认为,过量的铈在催化剂表面易发生堆积,从而降低催化剂的活性,适宜的铜铈比应为 1:0.3,这与本实验的研究结果是一致的。

图 5(c) 考察了不同焙烧温度下铜-锰-铈/分子筛催化剂对苯的降解效果,表明过高或过低的焙烧温度都会使催化剂的催化活性降低,实验中催化剂的最佳焙烧温度为 500°C . 焙烧温度对催化剂结构、物相组成、晶粒大小与表面分布等有直接影响. 较低的焙烧温度下,催化活性相尚未完全形成,活性组分含量较少,催化剂活性低;焙烧温度过高,催化剂结构发生改变,活性组分容易烧结团聚,从而降低催化活性. 因此,催化剂制备过程中有必要对焙烧温度予以考察。

2.3 催化剂 XRD 表征

为了进一步分析催化剂的活性,实验对不同铜锰质量比和不同焙烧温度下的催化剂进行了 XRD 表征,结果如图 6 所示。

由图 6(a) 的衍射峰可知,对于单独的 Cu/分子筛催化剂 ($\text{Cu}:\text{Mn} = 1:0$),其催化活性组分主要为 CuO. 随着锰的加入,铜锰尖晶石固溶物 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的衍射峰 (2θ 为 36.1° 、 43.8° 、 57.76° 、 63.4°) 出现,由于 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 固溶物具有良好的催化氧化活性,所以催化剂的活性得到提高;而 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 氧化物中铜锰质量比 64:56 接近于

1:1, 因此 Cu:Mn = 1:1 时其衍射峰最为明显, 催化剂的活性也最高. 当锰质量大于铜时, $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 衍射峰减小, MnO_2 衍射峰出现, 铜锰双金属协同催化效果减弱, 催化剂活性降低. 可见, 图 6(a) 的 XRD 表征很好地解释了图 5(a) 的实验结果.

图 6(b) 的 XRD 结果表明, 在较低的温度 300℃ 下, 铜、锰氧化物的衍射峰不明显, 所负载的铜、锰以无定型结构存在, 催化剂的衍射峰主要为分子筛载体; 随着焙烧温度的升高

(400℃), CuO 晶相的衍射峰逐渐增强; 当焙烧温度升高到 500℃ 时, CuO 、 Cu_2O 、 MnO_2 和 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的特征衍射峰显著增强, 这些活性组分的存在提高了催化剂的活性; 当焙烧温度升高到 600℃ 时, 活性组分晶形的半峰宽逐渐变宽, 强度减小, 说明其高温下转向无定型结构, 从而导致催化剂活性的降低. 图 6(b) 中未发现 Ce 的特征衍射峰, 可能与 Ce 的负载量少及其在载体表面的高度分散有关.

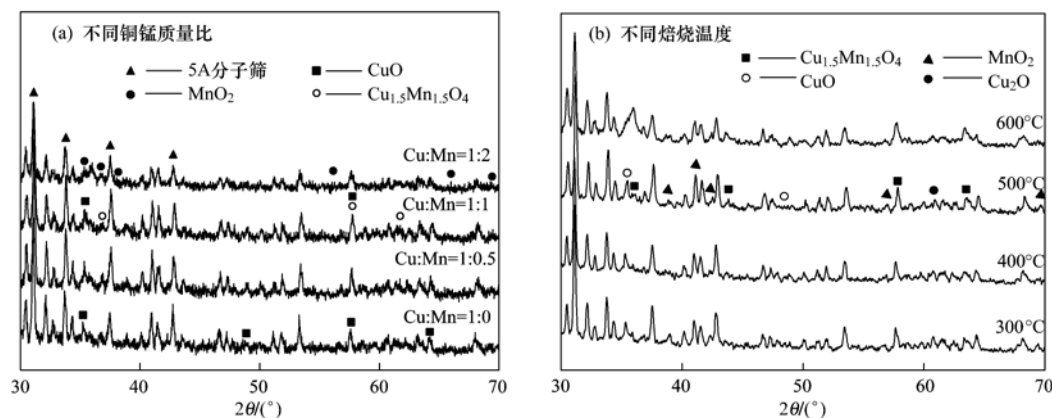


图 6 催化剂的 XRD 表征

Fig. 6 XRD patterns of the catalysts

2.4 催化剂 SEM 表征与组成分析

实验对不同铈掺杂量和不同焙烧温度下催化剂

的表面形貌进行了观察, 以求进一步解释催化剂的活性变化, 结果如图 7 和图 8 所示.

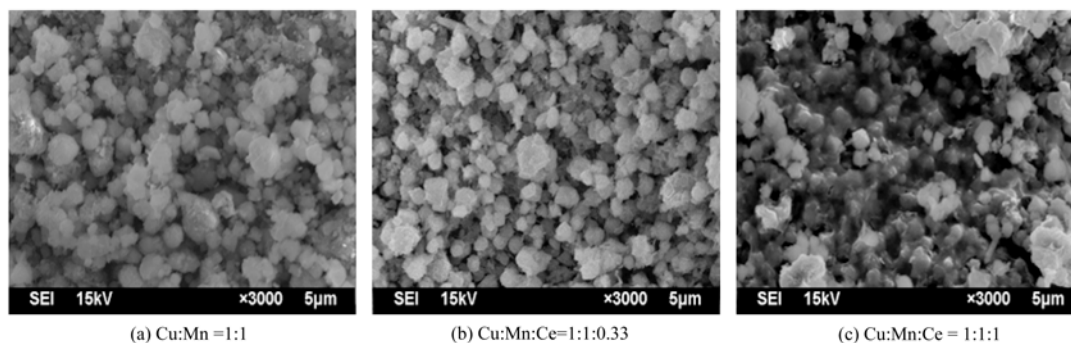


图 7 不同铈掺杂量催化剂的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of catalysts loaded with varying amounts of Ce

由图 7(a) 可以看出, 过渡金属铜锰以不规则的颗粒态不均匀的分散于分子筛表面; 铈的加入 [图 7(b)] 促进了铜锰及其氧化物颗粒在催化剂表面的分散, 同时使得活性组分颗粒尺寸变小且较为规则, 从而有利于苯的催化氧化; 但铈的掺杂量过大时 [图 7(c)], 可以看出催化剂的内部孔道被堵塞、催化剂表面的活性组分有被覆盖的现象, 这将减少催化活性点位而降低催化剂的活性. 图 7 的 SEM 表征有力地支持了图 5(b) 的研究结果.

图 8 给出了不同焙烧温度下催化剂的表面形貌, 300℃ 焙烧温度下, 由于焙烧温度较低, 催化活性相尚未完全形成, 所以活性组分含量较少 [图 8(a)]. 随着焙烧温度的升高 [图 8(b) 和图 8(c)], 活性相完全形成, 活性组分均匀的分散在催化剂表面, 同时催化剂的孔道结构得到疏通, 催化剂活性增加. 焙烧温度 600℃ 时, 由图 8(d) 可以看出, 催化剂结构受到破坏而出现裂纹, 催化剂表面出现严重的烧结与团聚现象. 因此, 500℃ 被认为是适宜的催化

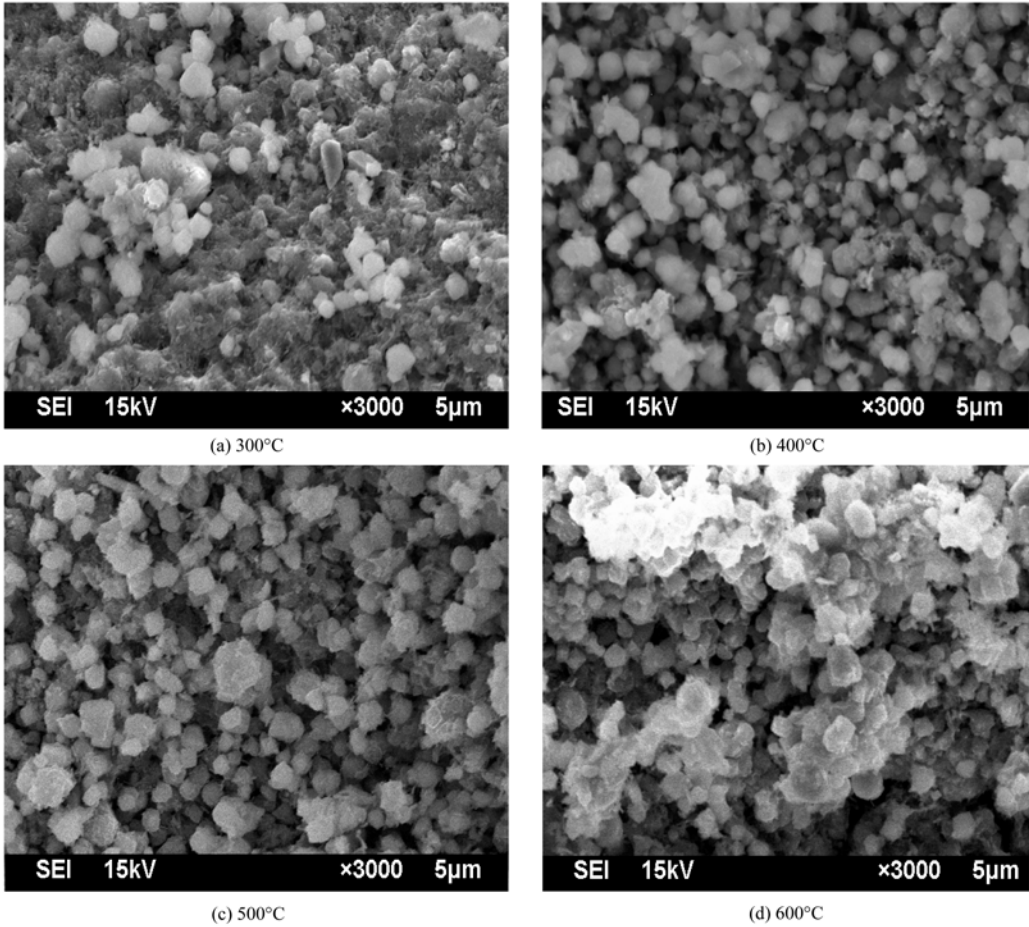


图 8 不同焙烧温度下催化剂的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of catalysts with different calcination temperatures

剂焙烧温度,这与图 5 (c) 和图 6 (b) 的结论是一致的.

实验采用 ICP-MS 对 Cu: Mn: Ce = 1: 1: 0. 33 催化剂的活性组分含量进行了测定,结果如表 1 所示. 可以看出,采用传统浸渍法制备的分子筛负载铜锰铈催化剂的活性组分实际含量均低于理论含量,其铜、锰、铈损失率分别为 19. 4%、15. 2% 和 2. 4%. 分析认为这与制备工艺有关,活性组分的损失主要在催化剂的干燥与焙烧过程中,活性组分因附着于器皿表面而造成负载损失.

表 1 催化剂活性组分含量测定

Table 1 Determination of active component amounts of different catalysts

项目	Cu	Mn	Ce
理论含量(质量分数)/%	5	5	1. 67
实际含量(质量分数)/%	4. 03	4. 24	1. 63

3 结论

(1)微波与催化氧化法相结合可高效去除挥发性有机化合物苯,与传统的电阻炉加热相比,微波加

热下铜-锰-铈/分子筛催化剂可在更低的反应温度下完全催化氧化苯,表现出更高的催化活性;电炉加热反应过程中反应热的不易散发使得床层温度明显高于炉膛温度,导致少量催化剂表面烧结与活性组分的团聚,从而降低了催化剂的活性.

(2)对于制备微波加热下高效的铜-锰-铈/分子筛催化剂而言,铜锰质量比、铈掺杂量和焙烧温度均存在最佳值;在铜锰质量比 1: 1、铈的理论掺杂量 1. 67% 和焙烧温度 500℃ 时,催化剂表现出很好的低温活性和催化性能.

(3)催化剂表征发现,活性相铜锰尖晶石固溶物 $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 的存在提高了催化剂性能,过量的锰或过高的焙烧温度都会使其消失,从而降低催化剂活性;稀土元素铈促进了活性相在催化剂表面的均匀分布,但过量的铈会覆盖活性组分而减少催化活性点位;适宜的焙烧温度可完全分解活性组分的前驱体、改善催化剂孔道结构和形成高效的催化活性相,而过高或过低的焙烧温度则可显著影响催化剂的结构、活性组成与分布,从而影响催化性能.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(5): 757-763.
- [3] 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.
- [4] 金一中, 徐灏, 谢裕坛. 活性炭吸附苯、甲苯废气的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2004, **18**(2): 258-263.
- [5] 孙珮石, 黄兵, 黄若华, 等. 生物法废气净化专用微生物菌种及其作用[J]. *中国环境科学*, 2002, **22**(1): 28-31.
- [6] 李锻, 李忠明, 吴彦, 等. 双极性脉冲高压无声放电法降解间二甲苯/苯[J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(11): 1047-1051.
- [7] Majumdar S, Bhanmik D, Sirkar K K, *et al.* A pilot-scale demonstration of a membrane-based absorption-stripping process for removal and recovery of volatile organic compounds [J]. *Environmental Progress*, 2001, **20**(1): 27-35.
- [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] 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.
- [10] 闫清云, 李新勇, 肇启东, 等. Co_3O_4 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3689-3693.
- [11] Nedyalkova R, Ilieva L, Bernard M C, *et al.* Gold supported catalysts on titania and ceria, promoted by vanadia or molybdena for complete benzene oxidation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **116**(1): 214-218.
- [12] Becker L, Förster H. Oxidative decomposition of benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **17**(1-2): 43-49.
- [13] Zuo S F, Huang Q Q, Li J, *et al.* Promoting effect of Ce added to metal oxide supported on Al pillared clays for deep benzene oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **91**(1-2): 204-209.
- [14] 廖建波, 卜龙利, 张钰彩, 等. 微波辐照下碳化硅与沸石负载氧化铜催化剂协同去除甲苯的实验研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(11): 2416-2422.
- [15] Tang X F, Xu Y D, Shen W J. Promoting effect of copper on the catalytic activity of MnOx-CeO_2 mixed oxide for complete oxidation of benzene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **144**(2): 175-180.
- [16] 张广宏, 季生福, 万会军, 等. 铜锰基 SBA-15 催化剂的制备及其甲苯燃烧消除的催化性能[J]. *北京化工大学学报 (自然科学版)*, 2008, **35**(1): 5-10.
- [17] Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, *et al.* Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides [J]. *Catalysis Today*, 2007, **119**(1-4): 321-326.
- [18] Hu C Q, Zhu Q S, Chen L, *et al.* CuO-CeO_2 binary oxide nanoplates: synthesis, characterization, and catalytic performance for benzene oxidation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(12): 2174-2180.
- [19] Bo L L, Zhang Y B, X Quan, *et al.* Microwave assisted catalytic oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(3): 1201-1206.
- [20] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [21] Saleh F S, Rahman M M. Oxidative destruction of o-DCB on supported manganese oxide catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 1574-1577.
- [22] 郭建光, 李忠, 奚红霞, 等. CeO_2 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.
- [23] 陈敏, 马莹, 宋萃, 等. Ce-Pt-Pd /不锈钢丝网催化剂的制备与催化性能[J]. *催化学报*, 2009, **30**(7): 649-653.
- [24] 冯长根, 樊国栋, 刘霞. 三效催化剂中促进剂氧化铈的作用研究进展[J]. *化工进展*, 2005, **24**(3): 227-230.
- [25] 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.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行