

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, 刘巍巍, 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)
广西茶山梯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)
铀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)	

H₂S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状

郝郑平¹, 窦广玉¹, 张鑫¹, 曲思秋²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 山东三维石化工程股份有限公司, 淄博 255434)

摘要: 论述了石油流化催化裂化烟气中 H₂S 气体的选择性催化氧化处理工艺和工艺中所使用的各种类型选择性氧化催化剂。目前已发展并投入使用的选择性氧化工艺主要有: Superclaus 工艺、Euroclaus 工艺、Clinsulf-Do 工艺、BSR/Hi-Activity 工艺、Selectox 工艺和 Modop 工艺等, 各工艺具有不同的特点和应用范围。H₂S 选择氧化催化剂主要包括以下几种体系: 碳体系、SiC 载体体系、分子筛体系、氧化物体系和柱撑黏土体系等。其中碳体系和氧化物体系的研究开展的较早较多, 关于分子筛体系的研究近期有所减少, SiC 是研究人员认为非常有潜力的一个载体体系, 其相关体系研究也一直在进行之中, 柱撑黏土体系还处于初步研究阶段, 离实际应用尚有距离。

关键词: H₂S; 选择性催化氧化; 工艺; 催化剂; 研究现状

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)08-2909-08

Current Research Situation of H₂S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts

HAO Zheng-ping¹, DOU Guang-yu¹, ZHANG Xin¹, QU Si-qiu²

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Shandong Sunway Petrochemical Engineering Co. Ltd., Zibo 255434, China)

Abstract: This review summarizes and discusses different selective catalytic oxidation technologies and various catalysts for removing H₂S, the undesirable byproduct of the fluid catalytic cracking (FCC) processing. Currently the selective oxidation technologies used include Superclaus, Euroclaus, Clinsulf-Do, BSR/Hi-Activity, Selectox and Modop techniques, which have various characteristics and application areas. Catalysts for H₂S selective oxidation mainly contain the following systems: carbon, supported SiC, zeolite, oxide, and pillared clay. Former studies focused on carbon and oxide systems. The research interest on zeolite system decreased in recent years, while SiC is regarded as a typical support with great potential for this reaction and continues to be attractive. Pillared clay system is at the preliminary research stage, and is still far from practical application.

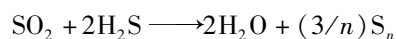
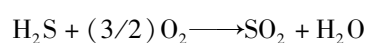
Key words: H₂S; selective catalytic oxidation; technology; catalyst; current research situation

随着经济的高速发展,我国对能源的需求越来越大,但能源供应却变得日益紧张,尤其是在能源结构中占举足轻重地位的石油处于高度短缺的状态。为加强对石油资源的利用效率,即使是品质较差的高硫重油,也可进行深度加工。要进行深度加工,流化催化裂化(FCC)工艺是必不可少的工序。因而原料油中的硫有相当一部分随 FCC 的再生烟气一起排入大气,造成了对环境的污染。FCC 反应段及汽提段后,重油中的硫大多以 H₂S 的形式存在,对于该类酸性气中 H₂S 进行催化处理制取单质硫,既可以降低尾气中的硫含量,又可以实现其中硫元素的回收利用。因此,针对酸性气中 H₂S 制硫的催化剂及技术的发展成为石油炼制行业可持续发展的关键。

H₂S 催化回收硫磺有较多的工艺方法,其中生物脱硫法和克劳斯(Claus)法最为典型。帕克公司的 THIOPAQ 生物脱硫技术^[1]采用微生物,严格控制条件进行脱硫,具有体积小、操作稳定、经济成本低等

优点,但采用该法 H₂S 转化为单质硫的选择性只有 90%~95%,且所生成硫磺纯度为 98%,硫泥需经进一步处理后才能达到 99.8% 的出售标准要求。目前国内外 H₂S 制硫基本采用 Claus 法。Claus 法于 1883 年问世,至今已有 100 多年历史,1938 年由德国法本公司(I. G. Farbenindustrie)对其进行技术改革形成改良克劳斯(I. G. Claus)硫磺回收工艺并实现工业化应用。Claus 法的基本工艺流程如图 1 所示^[2]。该工艺流程中主要由以下单元构成:燃烧炉、冷凝器、再热器、催化转化器以及硫收集器等,其中冷凝器、再热器和催化转化器可以设计成多级形式,以得到更高的硫收率。

Claus 法的原理如下^[3]:



收稿日期: 2011-10-13; 修订日期: 2012-02-13

作者简介: 郝郑平(1966~),男,博士,研究员,主要研究方向为污染控制与减排技术, E-mail: zpinghao@rcees.ac.cn

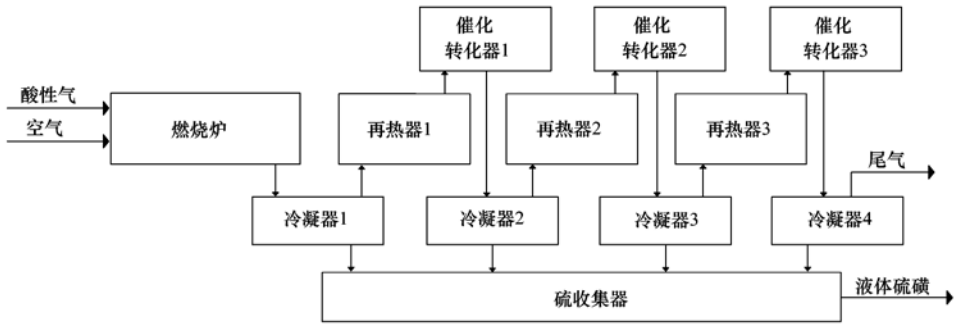
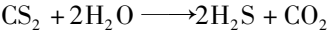
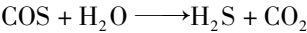
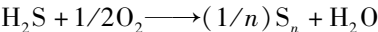


图1 Claus 法的基本工艺流程示意
Fig. 1 Schematic diagram of a typical Claus plant

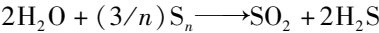
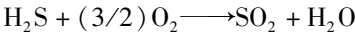
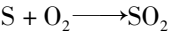
Claus 过程中同时会发生某些副反应:



鉴于 Claus 反应的热力学平衡限制,在含有 3 个 Claus 催化转化器的情况下, H_2S 转化率仅能达到 97% 左右,仍有较多的 H_2S 气体剩余,为得到更高的 H_2S 转化率和硫收率,研究人员对传统 Claus 工艺进行了改进,其中 SCOT 尾气处理工艺能获得较高的硫磺收率,应用范围较广. SCOT 工艺的基本原理为:通过加氢反应将尾气中的 SO_2 、 COS 等硫物种还原为 H_2S ,然后采用胺法选择吸收尾气中的 H_2S ,富液经再生释放出酸性气,酸性气则返回制硫部分循环处理^[4]. 该工艺可以使尾气中硫化物的体积分数达到排放标准,但存在投资费用及操作费用均过高的缺点,因此,研究人员开始致力于不受热力学平衡限制,且理论转化率可以达到 100% 的 H_2S 选择性催化氧化制硫工艺及催化剂的探索. 该过程发生的反应主要为^[3]:



同时发生的可能引起活性和选择性降低的反应有^[3]:



该选择性催化氧化工艺常与前段 Claus 工艺连接,用于除去前段剩余的浓度约在 5% 以下的 H_2S 气体,从而得到更高的硫回收率,也可用于贫酸气的去除. 硫化氢与氧气(或空气)在选择性氧化催化剂上反应形成单质硫,是一个强放热反应,在绝热反应器内,每反应 1% 的 H_2S ,就会造成 60℃ 的温升,而且研究表明,当催化剂床层温度超过 280℃ 后,就会有大量的 SO_2 生成. 因此,选择性催化氧化工艺及催化剂的研究主要集中于选择更加合理的氧化工艺和具有稳定、高效的催化活性及选择性的催化剂.

1 工艺研究现状

目前 H_2S 选择性氧化制硫工艺主要有以下 4 种(表 1),在当今含 H_2S 的工业尾气制硫中占据着重要的位置.

1.1 Superclaus 工艺

该工艺是 20 世纪 50 年代,荷兰 Comprimo 公司和 VEG 气体研究院与 Utrecht 大学合作开发的 Claus 硫磺回收尾气处理技术^[5]. 1988 年开始推广,

表 1 常用选择性氧化处理 H_2S 工艺比较

Table 1 Comparison of conventional treatment processes for H_2S selective oxidation			
工艺名称	硫磺总收率/%	工艺特点	实际应用
Superclaus 工艺	99	三床常规 Claus 反应段和后续一个 Superclaus 反应段,省去一步冷凝脱水,尾气可直接排放,适用于 H_2S 浓度 23% ~ 93%	中国石化集团安庆炼油厂 四川忠县天然气净化厂 贵州开阳化工有限公司等
Euroclaus 工艺	99.4	Superclaus 工艺的衍生工艺,最后一段 Claus 反应器中装填了一层加氢还原催化剂	内蒙古蒙大新能源化工基地开发有限公司 陕西延长石油(集团)有限责任公司等
Clinsulf-Do 工艺	90 ~ 95	直接氧化工艺,流程简单,采用内冷式反应器,造价高,适用于 H_2S 浓度 1% ~ 20%	安徽淮南化工总厂 长庆气田第一净化厂
Selectox 工艺	97	用 Selectox 催化剂床层取代了 Claus 燃料炉,发生 Claus 反应和选择性氧化过程,需控制水含量,适用于 H_2S 浓度 < 5%. 发展有 BSR-Selectox 工艺和循环 Selectox 工艺	在我国停运(我国大量加工含硫原油)

大约已建成 115 套装置,我国也引进了多套 Superclaus 装置,如中国石化集团安庆炼油厂^[6],另外四川忠县天然气净化厂使用的四级转化 Superclaus 工艺^[7].其主要流程为:Claus 反应器出口尾气中存在的 S_n 、 SO_2 、 COS 和 CS_2 等组分经加氢/水解为 H_2S ,再在 Superclaus 反应段被选择性氧化为元素硫,采用绝热式反应器,再热源来自在线燃烧炉.使用该工艺,硫磺总收率可以达到 99% 以上.

1.2 Euroclaus 工艺

该工艺是荷兰 Jacobs 公司的专利技术,在 Superclaus 工艺基础上开发而来,与 Superclaus 工艺的区别在于,在最后一级 Claus 催化反应器床层中的 Claus 催化剂下面装填了一层加氢还原催化剂,将 SO_2 还原成 S 和 H_2S ,从而在不增加额外投资的基础上,可以有效提高总硫回收率,达到 99.4%^[8].

1.3 Clinsulf-Do 工艺

Superclaus 与 Euroclaus 工艺其要求 H_2S 浓度在 23% ~ 93% 之间,因此,针对低浓度酸气的处理,德国 LINDE 公司开发了 Clinsulf-Do 工艺^[9],该技术核心在于采用了 LINDE 公司自己设计的内冷式反应器(见图 2),反应器分为上下两段,上段为绝热反应器,允许反应温度迅速上升以提高反应速度;下段催化剂床层内装有冷却盘管,冷却介质吸收反应热可使反应器出口温度接近于硫的露点温度,有利于反应向生成元素硫的方向进行,因此在一个反应器内达到了两个目的.但存在经济成本过高的缺点,因而不利于工业化推广.长庆第一天然气净化厂硫磺回收装置^[10,11]与安徽淮南综合化工厂^[8]采用了该工艺,硫磺收率可达到 90% ~ 95%.

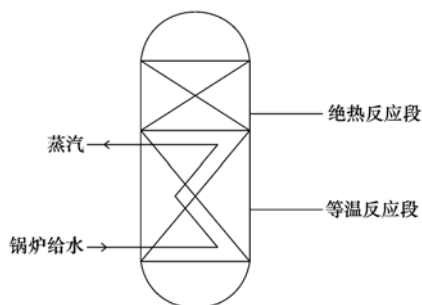


图 2 Clinsulf-Do 工艺中的内冷式反应器

Fig. 2 Inner-condensing reactor of Clinsulf-Do technique

1.4 其它选择性氧化工艺

另外还有多种 H_2S 选择性氧化工艺,各工艺的基本原理是一致的,在酸气浓度较高时,前段设置 Claus 催化装置,最后一段或两段使用选择性催化氧化装置进一步提高 H_2S 转化率,从而达到较高的总

硫收率,在酸气浓度很低时,则可以直接采用选择性氧化装置,对其进行处理.各工艺的流程、催化剂、反应气组成、反应器类型及反应温度等各有不同.如 BSR/Hi-Activity 工艺,由 PARSONS 与 VUOCAL 公司共同开发,由于其所使用的 Hi-Activity 催化剂对水不敏感,因而不需要对进料气中的水进行分离,从而简化了流程.科诺科飞利浦公司则开发了分段进氧法催化部分氧化 H_2S 的方法,在催化剂床层顶部并沿着催化剂床层各点的分段加入的氧气或空气要保持氧气限制的 H_2S 催化部分氧化条件,因而副产的 SO_2 最少^[12].其它工艺包括 Selectox 工艺(以 UOP 公司开发的 Selectox 催化剂为基础,与 PARSONS 公司共同开发),Modop 工艺(德国 Mobil-AG 公司设计)等,不同之处在于工艺流程上某些装置设置的不同,如增加了多级分离器和吸附塔,增设脱水段等,且 Selectox 工艺可同时发生 Claus 反应和选择性氧化过程.

此外,国内关于该工艺的发展也总是与催化剂的开发紧密结合,同时向多种工艺相结合的方向研究.例如,北京至清时光环保工程技术有限公司开发了一种针对 H_2S 浓度在 1% ~ 15% 间的选择氧化工艺,采用一种钛基催化剂,可以达到 99% 的硫磺收率^[13].山东迅达化工集团有限公司开发了一种在 Claus 段后串接了选择性加氢还原反应器和选择性氧化反应器,在对 H_2S 选择性氧化的同时,对 SO_2 进行选择性还原,从而获得较高的硫磺收率^[14].另一方面,研究人员使用活性半焦作为催化剂,开发了一种移动床催化工艺,实现较低成本的选择氧化 H_2S 制硫磺,在 100 ~ 130℃ 反应温度下 H_2S 转化率可达 99.8%^[15].山东齐鲁石化工程有限公司发明了一种双选择性高效硫磺回收装置,在第二级 Claus 反应器下层装高选择性直接还原加氢催化剂,三级 Claus 反应器装入低温选择性直接氧化催化剂,在实现 H_2S 较高转化率的同时有效的降低了经济成本^[16].

2 催化剂研究

研究人员一直在进行 H_2S 选择性氧化催化剂方面的研究工作.一部分催化剂已经获得较好的工业应用,如法国 PROCALYSE 公司开发的 CRS-31 催化剂,以 TiO_2 为主要组分,在 Clinsulf-DO(长庆气田^[17])与 MODOP 工艺中都可作为制硫催化剂使用,同时 CRS-31 也可作为 Claus 催化剂,从而提高

硫收率,但其缺点在于对水较敏感,要求原料气中含水率低于 5%. BSR/Hi-Activity 工艺采用由 KS-1 到 KS-5 系列组成的催化剂,该催化剂系列主要由铁基金属氧化物及其不同的混合物制备而成,对水不敏感, H_2S 转化率在 90% 以上^[11]. Superclaus 工艺可使用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 为活性组分的催化剂体系,不受工艺过程中高浓度水含量影响,但在工业应用中,其选择性只有 80% ~ 82%. 此外该工艺还可使用大比表面的 SiO_2 做载体,相比于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

基催化剂,具有更好的低温催化活性,从而可以放宽对进料气 H_2S 浓度的限制^[18]. 针对各种选择性氧化工艺,国内也对该类催化剂进行了研制开发,如中国石化股份有限公司齐鲁分公司研究院开发了用于 Superclaus 工艺的 LS-941 选择性氧化催化剂,试验条件下, H_2S 转化率达到 99.1%^[6],具有较好的工业应用前景.

目前科研人员所研究的 H_2S 选择性氧化制硫的催化体系主要有以下 5 种(表 2).

表 2 不同 H_2S 选择性催化氧化体系的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different catalyst systems for H_2S selective oxidation

催化体系	优点	缺点
碳体系	材料形态结构多样,如碳管、碳气凝胶等,负载活性组分或进行改性后具有较好催化性能	会导致某些含碳物种的产生,如 COS、 CS_2 等,降低催化反应的选择性,且热稳定性不高
SiC 载体体系	具有很高的热稳定性和化学稳定性,传热快,可制备多种形态,如 SiC 纳米管,负载活性组分后具有很好的催化活性和选择性	SiC 载体制备复杂,成本较高,大规模化生产难度高,工业应用可能性低
分子筛体系	材料价廉易得,种类多样,易进行改性,孔结构可选易控制	非负载或负载型分子筛体系,其活性,选择性和稳定性都较差,易失活,不利于工业应用
氧化物体系	制备简单,可调变性强,种类多样,特定几种氧化物体系具有较高的催化活性和选择性,稳定性较好,可进行工业应用	各类氧化物体系在活性和选择性上具有不同的优势,能同时具有较高的催化活性和选择性的氧化物种类很少
柱撑黏土体系	材料价廉易得,柱撑后负载活性组分可得到很高的催化活性和选择性,可调变性强	新近开始研究,其稳定性仍待考查

2.1 碳体系

20 世纪 70 年代起,活性炭作为选择性氧化脱硫催化剂开始被广泛研究^[19~21]. 但以碳体系作为催化剂的缺点是,该体系会同时促进 CS_2 和 COS 的形成,对装置和环境等产生不利影响^[22]. 继单纯活性炭之后,活性炭负载型催化剂和改性活性炭催化剂等也被深入研究,Bashkova 等^[23] 研究了浸渍 NaOH 后活性炭的选择性氧化催化能力,发现 NaOH 的加入使活性炭表面羟基基团增多,从而提高了活性炭的表面活性及其与含硫化合物的相互作用,使浸渍后活性炭的催化性能有所提高,NaOH 质量分数升高 5% 时, H_2S 转化率可增加 10% 左右,同时也减少了 COS 和 CS_2 的生成. 此外,对于不同碳材料的催化性能也有较多研究.Nhut 等^[24,25] 研究了负载 NiS_2 后的碳纳米管作为 H_2S 选择氧化微型反应器的可能性,碳纳米管具有的化学惰性使其不易硫酸盐化,而且其具有特殊的管状形貌和长径比,具有限域效应,60℃ 的反应条件下,该选择氧化反应可以达到接近 100% 的转化率和选择性,可与负载 NiS_2 后的 SiC 纳米管催化性能相媲美.Ledoux 等^[26] 研究了 NiS_2/CNFs 的催化性能,发现使用较为新颖且无瓶状孔的 CNFs 作为催化剂载体,除了具有较好的低温活性,150% 的高硫容外,也具有一定的稳定性,在

80 h 反应后仍可保留 50% 的转化率. 另外,华东理工大学的研究小组^[27] 也对浸渍 Na_2CO_3 后碳纤维的催化性能进行了研究,发现孔径 $>0.7\text{ nm}$ 的孔中主要沉积的是产物单质硫,而孔径 $<0.7\text{ nm}$ 的微孔中硫酸更易形成,进而提出碳纤维中不同的孔结构分别具有不同的作用机制. 该小组还开发了三维碳气凝胶催化体系,其特殊的孔结构减小了扩散的限制,浸渍一定量的 Na_2CO_3 后,在 10 h^{-1} 的相对高空速下,具有较高的催化活性和选择性^[28]. Shinkarev 等^[29] 制备出一种具有箭尾型结构的纳米碳纤维,经过酸处理或不同氛围的退火处理后对 H_2S 选择氧化反应具有不同的选择性.

2.2 SiC 载体体系

与碳体系不同,SiC 载体体系的优势在不久之前才被研究人员所发现^[30]. 该体系可以在常温和中高温区域使用,传热快,热稳定性好,在间断模式和连续模式的选择性催化氧化工艺中都具有潜在的应用价值. 此后,研究人员成功合成了 SiC 纳米管,并用该材料负载活性组分 NiS_2 进行 H_2S 选择性氧化反应,认为其特殊的孔结构和载体性质为该反应提供了更好的催化作用效果. 并且该体系克服了颗粒 SiC 载体易失活的缺点,在连续使用 100 h 后,活性和选择性仍旧保持在较高的水平(60℃ 下 H_2S 全部

转化为单质硫)^[31,32]。

2.3 分子筛体系

分子筛体系的选择性催化氧化性能也在较早的时候就被科研工作者研究探讨。1977 年 Kaliva 等^[21]研究比较了 NaX、NaA、CaA 分子筛对 H_2S 的选择性氧化能力,发现其催化性能与其孔结构有很强的关联性,其中,NaX 型分子筛表现出最好的催化活性和选择性。Lee 等^[33]研究了 NaX 和 KX 型分子筛的催化性能和稳定性,发现 KX 型分子筛具有更好的选择性和稳定性,在 250°C 下使用 40 h 后仍可达到 86% 的硫收率。单纯的分子筛体系作为该过程催化剂的缺点是比较容易失活,失活机制跟水的吸附有关,也与产物硫在其上的聚集有关。于是,也有研究人员将分子筛体系作为载体,将某些氧化物载入其中,进而研究其催化性能的不同。如 V_2O_5 负载于 NaX 和 KX 型分子筛的体系,发现在有 H_2O 存在的条件下,其转化率增加了 10% 左右,可以达到约 85% (200°C 反应温度下)^[34]。此外,NaX- WO_3 也作为该反应催化剂进行研究,认为 WO_3 的加入减少了水的较强吸附作用,且其与 NaX 型分子筛的相互作用使 WO_3 的还原性得到提高。虽然该体系对 H_2S 的选择性有很大提高,但转化率随着反应时间降低较快(200°C 反应温度, $20\,000\text{ h}^{-1}$ 空速,反应 50min 后降低至 40% 左右)^[35]。近年来使用分子筛体系作为 H_2S 选择性氧化过程催化剂的研究已越来越少。

2.4 氧化物体系

某些氧化物体系作为 H_2S 选择性催化氧化工艺的工业应用催化剂,也一直受到科研工作者的关注。除常用作催化剂的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等氧化物^[36],负载过渡金属氧化物的氧化物和某些无机盐催化剂也被广泛研究,如 Fe、Mn、Co、Cr、V 的氧化物负载于不同形态的 Al_2O_3 ^[37,38]; $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的催化性能及影响因素^[39~44];溶胶凝胶法制备的 V_2O_5 - TiO_2 干凝胶的催化性能^[45,46]; V_2O_5 和 Bi_2O_3 的协同作用^[47]; SiO_2 -NiO 气凝胶的结构和催化性能^[48];介孔 Nb/Fe 氧化物的催化能力^[49]; Ce/Fe 和 Ce/V 氧化物的催化性能^[50,51]; Fe-Mn-Zn-Ti-O 混合物的选择催化能力^[52];鉴于 Al_2O_3 易失活, TiO_2 对水的存在较敏感, Fe_2O_3 需要大量过量氧存在, Cr_2O_3 具有较大毒性等原因,研究表明在各类氧化物中钒氧化物对该过程具有较高的活性和较好选择性^[53,54],且研究者提出了其反应机制和失活机制^[55]。氧化物催化剂体系的催化机制主要与表面酸碱性位,以及表

面氧物种有关,但对于不同体系还存在不同的影响因素。

2.5 柱撑黏土体系

较为新近的一个选择性氧化催化体系,该体系的优点在于黏土价廉易得,是一种环境友好型载体材料,柱撑过程后具有丰富的孔结构,可作为催化剂载体。自 2008 年起, Bineesh 等^[56,57]开始研究此类材料在 H_2S 选择性氧化反应上的催化性能。如掺杂钒后的钛柱撑蒙脱土材料,其在 $220 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内 $3\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下 H_2S 转化率最高可达 95%,且没有检测到 SO_2 产生;还有类似的钒负载锆柱撑黏土体系^[58,59],6% 的负载量下 H_2S 转化率最高可达 97%,相应总硫收率为 95.4%,在 5 次连续的硫化-再生过程后,不生活性和选择性的明显降低,具有一定的使用稳定性。

3 结论和展望

(1)近年来 H_2S 选择性催化氧化工艺一直在不断发展进步,除了不断的提高该过程的硫磺收率,也在尽力减少工艺经济成本,将新工艺与已有工艺体系结合起来,减少了旧工艺的淘汰率,同时达到更高的硫磺回收目标。总结对比现阶段所使用各工艺,发现 Superclaus 工艺具有适用范围广、易于在原有工艺上改进、处理率高等优点,成为如今应用最为广泛的选择氧化工艺。其发展潜力在于再热方式的改进,现有工艺再热热源来自在线燃烧炉,采用更加节能环保的方式对其进行改良,将使之具有更广阔的应用前景。

(2)大部分 H_2S 选择性催化氧化工艺均为国外引进,鲜有我国自主发明的工艺,这也直接导致了工艺的造价较高,若我国的科研人员能够对选择性氧化工艺进行创新,形成具有自己技术产权的新工艺,能够更加具有针对性的处理不同行业尾气中的 H_2S ,会进一步加快 H_2S 选择性催化氧化工艺在硫磺回收领域的占有率。

(3) H_2S 选择性催化氧化催化剂的开发与工艺的开发是同步进行的,对于催化剂而言,碳体系和氧化物体系的研究已较为系统的开展,至今仍在不断发展创新,分子筛体系在早期具有一定的相关研究,但合适的分子筛体系较少,之后处于停滞不前的状态, SiC 是近期研究人员认为非常有潜力的一个载体体系,其相关研究也在有序的进行,另外柱撑黏土体系,鉴于其在某些选择性催化过程表现出较好的催化活性,对这一体系仍需要进

行深入的研究. 综合对比各种催化剂体系, 鉴于氧化物体系的长期使用稳定性, 在工业应用中最为广泛, 对其进一步研究改性, 提高抗中毒性能, 降低生产成本, 能够帮助 H_2S 选择性催化氧化工艺的长足发展. 此外, 对于各体系催化机制和失活机制的研究还并不完善, 利用理论计算等手段开展相关方面的研究也才刚刚开始, 深入的进行机制研究, 进而指导催化剂的改性, 也是 H_2S 选择性氧化催化剂研究的一个重要发展方向.

参考文献:

- [1] 刘鸿元. THIOPAQ 生物脱硫技术[J]. 中氮肥, 2002, (5): 53-57.
- [2] ZareNezhad B. An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for Claus SRU converters [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, **15**(2): 143-147.
- [3] Piéplu A, Saur O, Lavalley J C, *et al.* Claus catalysis and H_2S selective oxidation [J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1998, **40**(4): 409-450.
- [4] 汪家铭. SCOT 硫回收尾气处理技术进展及应用[J]. 氮肥技术, 2011, **32**(3): 7-13.
- [5] Lagas J A, Borsboom J, Berben P H. Selective-oxidation catalyst improves claus process [J]. Oil and Gas Journal, 1988, **86**(41): 66-71.
- [6] 殷树青, 唐昭峰, 张义玲. LS-941 硫化氢选择性氧化超级克劳斯催化剂的研究[J]. 石油炼制与化工, 2004, **35**(7): 6-9.
- [7] 肖秋涛, 陈明, 刘家洪. 超级克劳斯 (Super Claus) 工艺的工程实践及初步剖析[J]. 天然气与石油, 2005, **23**(3): 55-58.
- [8] 郑彦彬, 谢莹, 王威. SUPERCLAUS® 和 EUROCLAUS® 硫磺回收工艺在煤气化制甲醇和合成氨厂的应用[J]. 甲醇与甲醛, 2006, (1): 8-12.
- [9] Von Gemmingen U, Lahne U. The Linde Clinsulf® process for sulfur recovery: modelling and simulation [J]. Gas Separation and Purification, 1994, **8**(4): 241-246.
- [10] 淄博海川精细化工有限公司. 选择性氧化硫化氢成为元素硫的催化剂及反应工艺[P]. 中国专利: CN 200810157750.4, 2008-10-14.
- [11] 王荫丹. 硫化氢选择性氧化制硫工艺技术探讨[J]. 石油与天然气化工, 2008, **37**(1): 31-37.
- [12] 科诺科飞利浦公司. 分段进氧法催化部分氧化 H_2S 的方法[P]. 中国专利: CN 200580002504.6, 2005-01-12.
- [13] 北京至清时光环保工程技术有限公司. 一种从含有硫化氢的酸性气体中回收硫的方法[P]. 中国专利: CN 201010141678.3, 2010-04-08.
- [14] 山东迅达化工集团有限公司. 一种硫磺回收装置的催化剂组合工艺[P]. 中国专利: CN 200910018803.9, 2009-09-11.
- [15] 周琪. 活性半焦法处理含 H_2S 酸气的应用工艺[P]. 中国专利: CN 201010141688.7, 2010-04-08.
- [16] 山东齐鲁石化工程有限公司. 双选择性高效硫磺回收装置[P]. 中国专利: CN 200910017706.8, 2009-08-07.
- [17] 蔡之兴, 韩军平, 蒋海涛, 等. Clinsulf-Do 硫磺回收催化剂活性减弱的预防措施[J]. 石油化工应用, 2009, **28**(6): 73-74, 103.
- [18] 中国石化齐鲁石油化工公司. 选择性氧化硫化氢回收元素硫的催化剂及制备方法[P]. 中国专利: CN 97105940.3, 1997-06-27.
- [19] Cariaso O C, Walker P L Jr. Oxidation of hydrogen sulfide over microporous carbons[J]. Carbon, 1975, **13**(3): 233-239.
- [20] Steijns M, Mars P. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide-influence of pore structure and chemical composition of various porous substances [J]. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1977, **16**(1): 35-41.
- [21] Kaliva A N, Smith J W. Oxidation of low concentrations of hydrogen sulfide by air on a fixed activated carbon bed [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1983, **61**(2): 208-212.
- [22] Bashkova S, Baker F S, Wu X X, *et al.* Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen[J]. Carbon, 2007, **45**(6): 1354-1363.
- [23] Bashkova S, Armstrong T R, Schwartz V, *et al.* Selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons impregnated with sodium hydroxide [J]. Energy and Fuels, 2009, **23**(3): 1674-1682.
- [24] Nhut J M, Nguyen P, Pham-Huu C, *et al.* Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H_2S into elemental sulfur[J]. Catalysis Today, 2004, **91-92**: 91-97.
- [25] Nhut J M, Vieira R, Pesant L, *et al.* Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures[J]. Catalysis Today, 2002, **76**(1): 11-32.
- [26] Ledoux M J, Pham-Huu C. Carbon nanostructures with macroscopic shaping for catalytic applications [J]. Catalysis Today, 2005, **102-103**: 2-14.
- [27] Chen Q J, Wang Z, Long D H, *et al.* Role of pore structure of activated carbon fibers in the catalytic oxidation of H_2S [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, **49**(7): 3152-3159.
- [28] Long D H, Chen Q J, Qiao W M, *et al.* Three-dimensional mesoporous carbon aerogels; ideal catalyst supports for enhanced H_2S oxidation [J]. Chemical Communications, 2009, (26): 3898-3900.
- [29] Shinkarev V V, Glushenkov A M, Kuvshinov D G, *et al.* Nanofibrous carbon with herringbone structure as an effective catalyst of the H_2S selective oxidation [J]. Carbon, 2010, **48**(7): 2004-2012.
- [30] Keller N, Pham-Huu C, Crouzet C, *et al.* Direct oxidation of H_2S into S. New catalysts and processes based on SiC support [J]. Catalysis Today, 1999, **53**(4): 535-542.
- [31] Pham-Huu C, Keller N, Ehret G, *et al.* The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their

- catalytic potential [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, **200**(2): 400-410.
- [32] Keller N, Vieira R, Nhut J M, *et al.* New catalysts based on silicon carbide support for improvements in the sulfur recovery. New silicon carbide nanotubes as catalyst support for the trickle-bed H_2S oxidation [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2005, **16**(3B): 514-519.
- [33] Lee J D, Jun J H, Park N K, *et al.* A study on selective oxidation of hydrogen sulfide over zeolite-NaX and-KX catalysts [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005, **22**(1): 36-41.
- [34] Lee J D, Han G B, Park N K, *et al.* The selective oxidation of H_2S on V_2O_5 /zeolite-X catalysts in an IGCC system [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2006, **12**(1): 80-85.
- [35] Pi J H, Lee D H, Lee J D, *et al.* The study on the selective oxidation of H_2S over the mixture zeolite NaX- WO_3 catalysts [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2004, **21**(1): 126-131.
- [36] Chun S W, Jang J Y, Park D W, *et al.* Selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1998, **16**(3): 235-243.
- [37] Batygina M V, Dobrynkin N M, Kirichenko O A, *et al.* Studies of supported oxide catalysts in the direct selective oxidation of hydrogen sulfide [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1992, **48**(1): 55-63.
- [38] Song M W, Kang M, Kim K L. Selective oxidation of hydrogen sulfide over potassium promoted vanadium oxide on a alumina catalysts [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2003, **78**(2): 365-371.
- [39] Bukhtiyarova G A, Delii I V, Sakaeva N S, *et al.* Effect of the calcination temperature on the properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts for oxidation of hydrogen sulfide [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2007, **92**(1): 89-97.
- [40] Park D W, Chun S W, Jang J Y, *et al.* Selective removal of H_2S from coke oven gas [J]. *Catalysis Today*, 1998, **44**(1-4): 73-79.
- [41] Chun S W, Jang J Y, Park D W, *et al.* Selective oxidation of H_2S in the presence of ammonia and water using $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ catalyst [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1997, **14**(3): 216-218.
- [42] Park D W, Chun S W, Park B K. Removal of hydrogen sulfide contained in smelt-off-gas by selective oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ catalyst [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001, **34**(2): 274-278.
- [43] Terorde R, Dejong, M, Crombag, M, *et al.* Selective oxidation of hydrogen-sulfide on a sodium promoted iron-oxide on silica catalyst [A]. In: 2nd World Congress/4th European Workshop Meeting on New Developments in Selective Oxidation II. Studies in surface science and catalysis [C]. Netherlands: New Developments in Selective Oxidation II, 1994. 861-868.
- [44] Uhm J H, Shin M Y, Jiang Z D, *et al.* Selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 1999, **22**(4): 293-303.
- [45] Cho D R, Kim S Y, Park D W, *et al.* Selective catalytic oxidation of H_2S using nonhydrolytic vanadia-titania xerogels [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, **26**(2): 377-381.
- [46] Kim M I, Park D W, Park S W, *et al.* Selective oxidation of hydrogen sulfide containing excess water and ammonia over vanadia-titania aerogel catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2006, **111**(3-4): 212-216.
- [47] Cho Y G, Hwang B H, Park D W, *et al.* Phase cooperation of V_2O_5 and Bi_2O_3 in the selective oxidation of H_2S containing ammonia and water [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, **19**(4): 611-616.
- [48] Ermakova M A, Ermakov D Y, Lebedev M Y, *et al.* Filamentous carbon templated SiO_2 -NiO aerogel: structure and catalytic properties for direct oxidation of hydrogen sulfide into sulfur [J]. *Catalysis Letters*, 2000, **70**(1-2): 83-91.
- [49] Jung S J, Kim M H, Chung J K, *et al.* Catalytic oxidation of H_2S to elemental sulfur over mesoporous Nb/Fe mixed oxides [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2003, **146**: 621-624.
- [50] Koyuncu D D E, Yasyerli S. Selectivity and stability enhancement of iron oxide catalyst by ceria incorporation for selective oxidation of H_2S to sulfur [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(11): 5223-5229.
- [51] Yasyerli S, Dogu G, Dogu T. Selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over Ce-V mixed oxide and CeO_2 catalysts prepared by the complexation technique [J]. *Catalysis Today*, 2006, **117**(1-3): 271-278.
- [52] Polychronopoulou K, Galisteo F C, Granados M L, *et al.* Novel Fe-Mn-Zn-Ti-O mixed-metal oxides for the low-temperature removal of H_2S from gas streams in the presence of H_2 , CO_2 , and H_2O [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, **236**(2): 205-220.
- [53] Kalinkin P, Kovalenko O, Lapina O, *et al.* Kinetic peculiarities in the low-temperature oxidation of H_2S over vanadium catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2002, **178**(1-2): 173-180.
- [54] Shin M Y, Park D W, Chung J S. Development of vanadium-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of H_2S to sulfur [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2001, **30**(3-4): 409-419.
- [55] Shin M Y, Park D W, Chung J S. Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H_2S to elemental sulfur in the presence of excess water [J]. *Catalysis Today*, 2000, **63**(2-4): 405-411.
- [56] Bineesh K V, Cho D R, Kim S Y, *et al.* Vanadia-doped titania-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H_2S [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(10): 2040-2043.
- [57] Bineesh K V, Kim S Y, Jermy B R, *et al.* Catalytic performance of vanadia-doped titania-pillared clay for the selective catalytic oxidation of H_2S [J]. *Journal of Industrial and Engineering*

Chemistry, 2009, **15**(2): 207-211.

- [58] Bineesh K V, Kim S Y, Jermy B R, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic performance of vanadia-doped delaminated zirconia-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide[J]. Journal of Molecular

Catalysis A-Chemical, 2009, **308**(1-2): 150-158.

- [59] Bineesh K V, Kim D K, Kim D W, *et al.* Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over V₂O₅/Zr-pillared montmorillonite clay [J]. Energy and Environmental Science, 2010, **3**(3): 302-310.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2011年12月2日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2010年度中国科技论文统计结果.统计结果显示2010年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术、安全科学技术类科技期刊前列.

综合评价总分86.5,排名第一(排名前三名的期刊分别是《环境科学》86.5,《中国环境科学》77.9,《环境科学学报》77.3).

总被引频次5197,排名第一(排名前三名的期刊分别是《环境科学》5197,《环境科学学报》3914,《农业环境科学学报》3700).

影响因子1.125,排名第三(排名前三名的期刊分别是《环境科学研究》1.531,《中国环境科学》1.457,《环境科学》1.125).

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分.这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较.根据发布的统计结果,2010年度《环境科学》综合评价总分86.5,在被统计的1998种核心期刊中名列第27位,在被统计的36种环境科学技术、安全科学技术类期刊中名列第一.

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-qiang, 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