

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

序	郝郑平 (4503)
南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征	安俊琳, 朱彬, 李用宇 (4504)
天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析	翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 王亘, 翟友存 (4513)
南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析	杨辉, 朱彬, 高晋徽, 李用宇, 夏丽 (4519)
上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算	崔虎雄 (4529)
四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响	韩丽, 王幸锐, 何敏, 郭卫广 (4535)
武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策	黄碧捷 (4543)
北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究	段菁春, 彭艳春, 谭吉华, 郝吉明, 柴发合 (4552)
广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价	李雷, 李红, 王学中, 张新民, 温冲 (4558)
天津某家具城挥发性有机物健康风险评估	张银, 王秀艳, 高爽 (4565)
废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征研究	王浙明, 徐志荣, 叶红玉, 许明珠, 王晓星 (4571)
农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险	谭冰, 王铁宇, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (4577)
电子产品加工制造企业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征	崔如, 马永亮 (4585)
汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价	曾培源, 李建军, 廖东奇, 涂翔, 许玫英, 孙国萍 (4592)
载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价	陈小开, 程赫明, 罗会龙 (4599)
基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究	何万清, 聂磊, 田刚, 李靖, 邵霞, 王敏燕 (4605)
VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价	房增强, 甘平, 杨乐, 戴子瑜, 祁世鸿, 贾建丽, 何绪文 (4612)
挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征	甘平, 杨乐巍, 房增强, 郭淑倩, 于妍, 贾建丽 (4619)
土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究	杜平, 王世杰, 赵欢欢, 伍斌, 韩春媚, 房吉敦, 李慧颖, 细见正明, 李发生 (4627)
土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响	胡林, 邱兆富, 何龙, 宴颖, 吕树光, 隋倩, 林匡飞 (4635)
自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律	陈锡超, 罗茜, 陈虎, 魏孜, 王子健, 许科文 (4642)
杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价	陈峰, 徐建芬, 唐访良, 张明, 阮东德 (4649)
维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性	郭斌, 律国黎, 任爱玲, 杜昭, 邢志贤, 韩鹏, 高博, 刘淑娅 (4654)
新型生物滴滤填料性能评价	梅瑜, 成卓韦, 王家德, 活泼 (4661)
微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究	张超, 赵梦升, 张丽丽, 陈建孟 (4669)
BF 和 BTf 工艺去除 DCM 性能比较	潘维龙, 於建明, 成卓韦, 蔡文吉 (4675)
改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究	王家德, 郑亮巍, 朱润晔, 俞云锋 (4684)
转轮吸附法处理有机废气的研究	朱润晔, 郑亮巍, 毛玉波, 王家德 (4689)
活性炭吸附有机蒸气性能的研究	蔡道飞, 黄维秋, 王丹莉, 张琳, 杨光 (4694)
UV-生物过滤联合降解苯乙炔废气的研究	沙昊雷, 杨国靖, 夏静芬 (4701)
蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究	杜娟, 栾志强, 解强, 叶平伟, 李凯, 王喜芹 (4706)
内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析	吴宏章, 黄维秋, 杨光, 赵晨露, 王英霞, 蔡道飞 (4712)
基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究	李靖, 王敏燕, 张健, 何万清, 聂磊, 邵霞 (4718)
铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学	陈长伟, 于艳科, 陈进生, 何焜 (4724)
KrBr ⁺ 准分子灯直接光解一甲胺气体	赵洁, 刘玉海, 韦连梅, 叶招莲, 张善端 (4734)
异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究	颜鲁春, 刘杰民, 付慧婷, 孙媛, 林文辉 (4743)
挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究	江梅, 张国宁, 任春, 邹兰, 魏玉霞 (4747)
挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善	江梅, 张国宁, 邹兰, 魏玉霞, 张明慧 (4751)
我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究	王铁宇, 李奇峰, 吕永龙 (4756)
固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究	王强, 周刚, 钟琪, 赵金宝, 杨凯 (4764)
石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估	牟桂芹, 隋立华, 郭亚逢, 马传军, 杨文玉, 高阳 (4771)
植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展	谢军飞, 李延明 (4779)
基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究	刘昌新, 王宇飞, 郝郑平, 王铮 (4787)
《环境科学》第34卷(2013年)总目录	(4792)
《环境科学》征订启事 (4717) 《环境科学》征稿简则 (4742) 信息 (4528, 4626, 4693, 4700)	

铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学

陈长伟^{1,2}, 于艳科¹, 陈进生¹, 何焜^{1*}

(1. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021; 2. 武夷学院生态与资源工程学院, 武夷山 354300)

摘要: 采用共沉淀法和等体积浸渍法制备了 CuCeO_x 复合催化剂, 对材料的物化性质进行了 XRD、低温 N_2 吸脱附、 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 表征。以石化行业典型 VOCs(苯、甲苯和正己烷)为探针污染物, 研究了污染物组成与浓度、反应空速、 O_2 浓度、 H_2O 浓度和催化剂种类对其氧化行为的影响, 并对反应动力学参数进行了模型拟合。共沉淀得到的催化剂具有均匀的活性相、好的低温可还原性能和较多的活性表面氧物种。甲苯氧化率随着污染物浓度升高而降低, 高转化率下苯浓度与其氧化率无相关性, 正己烷的氧化率与入口浓度呈正比。苯能够显著抑制甲苯的氧化, 而甲苯加入有利于苯的氧化。正己烷对苯氧化的影响较小, 但能够促进甲苯的转化, 苯系物对正己烷氧化有明显的抑制作用。低空速和高氧浓度都有利于污染物的氧化, 氧浓度的变化对正己烷和苯的氧化影响较小。水汽对甲苯的氧化有明显的抑制作用, 而对苯和正己烷氧化有明显的促进作用。共沉淀催化剂具有更好的甲苯和苯氧化性能, 而无水条件下浸渍催化剂具有更好的正己烷氧化性能。拟一级动力学模型能够很好地模拟不同条件下污染物的氧化行为。

关键词: 挥发性有机化合物; 苯; 甲苯; 正己烷; 氧化行为; 反应条件; 动力学

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4724-10

Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO_x Composite Oxides

CHEN Chang-wei^{1,2}, YU Yan-ke¹, CHEN Jin-sheng¹, HE Chi¹

(1. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. School of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

Abstract: CuCeO_x composite catalysts were synthesized *via* coprecipitation (COP- CuCeO_x) and incipient impregnation (IMP- CuCeO_x) methods, respectively. The physicochemical properties of the samples were characterized by XRD, low-temperature N_2 sorption, H_2 -TPR and O_2 -TPD. The influences of reactant composition and concentration, reaction space velocity, O_2 content, H_2O concentration, and catalyst type on the oxidation behaviors of benzene, toluene, and *n*-hexane emitted from petrochemical industry were systematically investigated. In addition, the related kinetic parameters were model fitted. Compared with IMP- CuCeO_x , COP- CuCeO_x had well-dispersed active phase, better low-temperature reducibility, and more active surface oxygen species. The increase of reactant concentration was unfavorable for toluene oxidation, while the opposite phenomenon could be observed in *n*-hexane oxidation. The inlet concentration of benzene was irrelevant to its conversion under high oxidation rate. The introduction of benzene obviously inhibited the oxidation of toluene and *n*-hexane, while the presence of toluene had a positive effect on benzene conversion. The presence of *n*-hexane could promote the oxidation of toluene, while toluene had a negative influence on *n*-hexane oxidation. Both low space velocity and high oxygen concentration were beneficial for the oxidation process, and the variation of oxygen content had negligible effect on *n*-hexane and benzene oxidation. The presence of H_2O noticeably inhibited the oxidation of toluene, while significantly accelerated the oxidation procedure of benzene and *n*-hexane. COP- CuCeO_x had superior catalytic performance for toluene and benzene oxidation, while IMP- CuCeO_x showed higher *n*-hexane oxidation activity under dry condition. The oxidation behaviors under different conditions could be well fitted and predicted by the pseudo first-order kinetic model.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); benzene; toluene; *n*-hexane; oxidation behavior; reaction conditions; kinetics

诸多工业过程会向大气中排放挥发性有机化合物 (VOCs), 对环境和人体健康造成了严重危害。苯 (benzene)、甲苯 (toluene) 和正己烷 (*n*-hexane) 是石化行业排放的典型有机污染物^[1]。催化燃烧法作为一种安全、节能、高活性和高选择性的环境友好技术, 在 VOCs 排放控制中受到了广泛关注^[2,3]。催化剂是该技术的核心, 目前主要的催化剂类型包括过

渡金属氧化物催化剂、贵金属催化剂和过渡金属-贵金属复合催化剂^[4,5]。贵金属催化剂在 VOCs 氧化中往往表现出较高的活性, 但高昂的价格以及较

收稿日期: 2013-05-15; 修订日期: 2013-07-23

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (21107106); 中国科学院战略性先导科技专项 B(XDB05050500)

作者简介: 陈长伟 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制技术, E-mail: wyucwc@163.com

* 通讯联系人, E-mail: che@iue.ac.cn

差的抗 Cl/S 中毒能力,限制了其广泛应用^[6]. 在过渡金属氧化物中,CuO 是非常高效的 VOCs 燃烧催化剂,Heyes 等^[7]发现 CuO 和 Pt 基催化剂在正丁醇和甲硫醇氧化中表现出几乎相同的活性. 然而,纯铜基催化剂在 H₂O 或 CO₂ 存在下是不活跃和不稳定的^[8].

CeO₂ 具有稳定分散活性相的能力和好的储放氧性能^[9,10]. Wang^[11]证明 CeO₂ 的加入不仅能提高 CuO 的氧化性能,同时增强了催化剂的抗 H₂O 和 CO₂ 能力. 宋宇鹏等^[12]发现 Ce_{0.8}Cu_{0.2}O_{2-δ} 整体式催化剂具有良好的乙酸乙酯氧化性能. 黄学敏等^[13]发现当 Cu/Ce 摩尔比为 1/4 时材料具有最佳的甲苯氧化性能. 实际工业有机废气成分复杂,排放条件多变,研究特定条件下单组分污染物氧化很难真实预测实际有机废气的氧化效率和燃烧行为. He 等^[14]探讨了 Pd/ZSM-5 上苯、甲苯和乙酸乙酯的氧化,发现芳烃间存在相互抑制效应,而乙酸乙酯对甲苯氧化有一定的促进作用. Barresi 等^[15]研究了苯和苯乙烯在 Pt 基催化剂上的氧化机制,发现苯对苯乙烯的氧化影响很小,而苯乙烯强的吸附效应对苯有强的抑制作用. Barresi 等^[16]探究了乙醇和芳香烃的相互作用,发现芳烃强烈抑制乙醇的氧化,而乙醇对芳烃的影响很弱. Abdullah 等^[17]研究了乙酸乙酯和苯的催化氧化,发现在乙酸乙酯与苯组成的二元混合物中,乙酸乙酯的吸附性能强于苯,其对苯的氧化起到了抑制作用,且水汽对乙酸乙酯及苯都有抑制行为. 采用合适的动力学模型对 VOCs 催化燃烧结果进行预测是极具挑战性的^[18],Mars 等^[19]和 He 等^[20]的氧化还原机制和 Downie 等^[21]的稳态吸附模型在研究中得到了一定的运用.

本文以石化行业典型 VOCs 为研究对象,通过调变污染物种类和浓度、反应空速(SV)、氧气浓度(*c*_{O₂})、催化剂种类(*C*_i)和水汽浓度(*c*_{H₂O})模拟废气的排放工况,探究 CuCeO_x 催化剂的氧化性能和污染物相互作用机制及动力学过程,通过动力学模型和参数计算,预测污染物的氧化反应速率,以期为实际工业 VOCs 减排提供实验和理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

实验采用试剂苯、甲苯和正己烷均为分析纯. 硝酸铈、硝酸铜、γ-Al₂O₃ 和氢氧化钠均为化学纯. 实验用水为超纯水.

1.2 催化剂制备

共沉淀法:称取 Cu(NO₃)₂·3H₂O 4.73 g, Ce(NO₃)₃·6H₂O 33.9 g 溶于超纯水中,将 NaOH 溶液(2 mol·L⁻¹)于搅拌下缓缓滴入上述溶液中,至 pH = 11.0. 混合液室温搅拌 2 h,抽滤,洗涤,于箱中 50℃ 烘干. 将干燥样品于 500℃ 焙烧 4 h,得到 COP-CuCeO_x 催化剂.

等体积浸渍法:称取 Cu(NO₃)₂·3H₂O 5.92 g, Ce(NO₃)₃·6H₂O 10.52 g 溶于超纯水中. 称取 γ-Al₂O₃ 15.0 g,将金属溶液加入 γ-Al₂O₃ 中至均匀糊状. 样品于烘箱中 50℃ 烘干后,置于马弗炉中 500℃ 焙烧 4 h,得到 IMP-CuCeO_x 催化剂.

纯 CeO₂ 和 CuO 样品制备方法见文献[22].

1.3 材料表征与活性测试

采用 X 射线衍射(XRD, X'Pert Pro, PANalytical B. V., Holland)对样品物相进行分析,扫描范围为 10° ~ 80°. 采用低温 N₂ 吸脱附(NOVA1200e, Quantachrome, USA)对催化剂的比表面积、孔径及孔容进行测量. 催化剂的程序升温还原(H₂-TPR)在 Quantachrome ChemBET 3000 TPR-TPD 上进行,催化剂量为 30 mg,催化剂首先于氮氧混合气中(79% N₂-21% O₂, 110 mL·min⁻¹) 500℃ 预处理 30 min,降至室温后稳定 30 min,通入 5% H₂-95% N₂(110 mL·min⁻¹),升至 600℃(10 °C·min⁻¹),TCD 检测器记录信号. 催化剂的程序升温氧脱附(O₂-TPD)在相同仪器上进行,催化剂量为 30 mg,材料于 5% O₂-95% He(110 mL·min⁻¹)中 500℃ 预处理 30 min,降至室温后稳定 30 min,在 He 气氛下升温至 700℃(10 °C·min⁻¹),TCD 检测器记录信号.

VOCs 氧化实验在固定床微分反应器上进行,不同浓度污染物(500 ~ 8 000 mg·m⁻³)于鼓泡器内由对应流速的空气带入反应器,气体流量由质量流量计控制. 样品压片,过筛(20 ~ 40 目),将 300 mg 催化剂样品置于不锈钢反应管(内径为 6 mm)内,反应前后有机物浓度由气相色谱(GC9890A)进行在线分析. 每个温度点在气流稳定 30 min 后取样.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构与物化性质

催化剂的 XRD 结果(图 1)显示 IMP-CuCeO_x 上出现两个微弱的 CuO 衍射峰(JCPDS No. 80-1268),说明其表面出现少量 CuO 相团聚,而 COP-CuCeO_x 样品仅呈现 CeO₂ 的特征衍射峰,表明 Cu 活性相均匀分布于载体表面或者进入到 CeO₂ 晶格内部^[23]. 如表 1 所示,IMP-CuCeO_x 的比表面积和孔

径低于纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,表明 CuO/CeO_2 堵塞了部分孔道或者形成表面堆积. COP-CuCeO_x 内为介孔结构,且其比表面积 ($83.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 高于纯 CeO_2 ($60.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和 CuO ($0.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

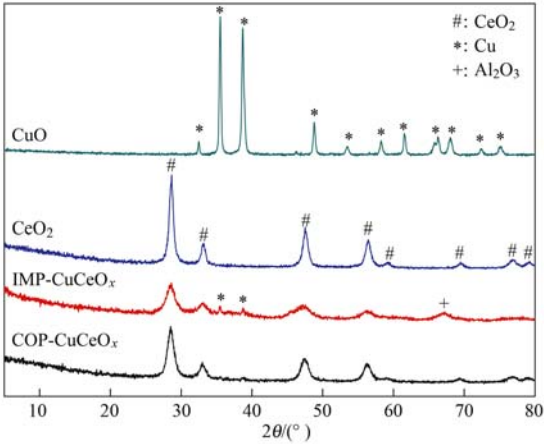


图 1 催化剂的 XRD 表征结果
Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

表 1 催化剂的比表面积、孔径及孔容
Table 1 Specific surface area, pore diameter and total pore volume of the catalysts prepared

样品	比表面积 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔径 /nm	孔容 / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
IMP-CuCeO _x	79.6	9.3	0.37
COP-CuCeO _x	83.1	3.9	0.16
CuO	0.1	5.4	/
CeO ₂	60.8	6.1	0.18
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	187.3	6.7	0.44

样品的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果如图 2 所示. 一般而言, CuO 的还原峰大约在 370°C 左右, CeO_2 的还原峰大约在 414°C 和 513°C [24]. COP-CuCeO_x 上 212°C 和 229°C (Cu 、 Ce 之间的相互作用使还原温度远低于

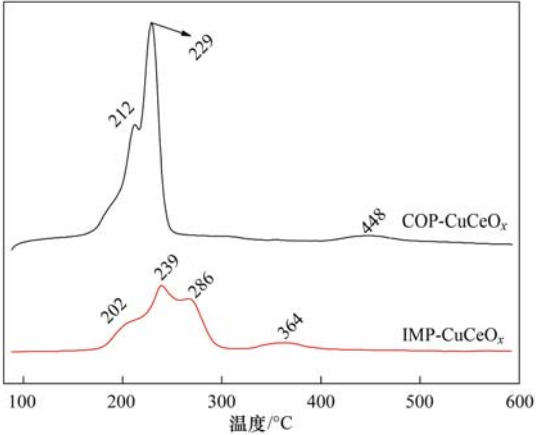


图 2 催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果
Fig. 2 $\text{H}_2\text{-TPR}$ result of various catalysts

纯 CuO [22]) 处为 CuO 的还原峰, 448°C 为 CeO_2 的还原峰. IMP-CuCeO_x 上 CuO 的还原峰位置和低温耗氢量低于 COP-CuCeO_x 样品,表明共沉淀法得到的催化剂具有更好的低温可还原性能.

催化剂的氧脱附包括物理吸附氧、化学吸附氧和晶格氧. 催化剂脱附温度 $< 160^\circ\text{C}$ 时可归属为物理吸附氧,脱附温度低于 450°C 为化学吸附氧,更高温度为晶格氧脱附. 由图 3 可知, COP-CuCeO_x 材料上存在较多的表面氧吸附位,更有利于氧化反应的进行.

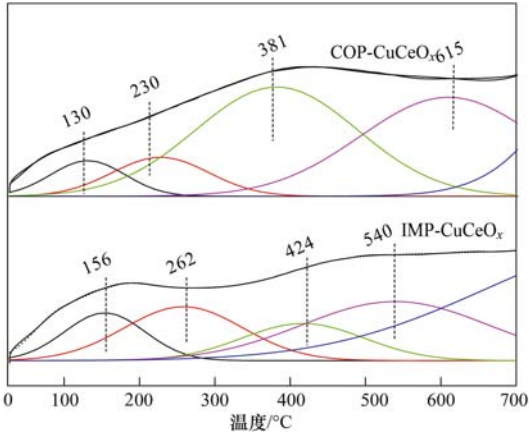


图 3 催化剂的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ 曲线
Fig. 3 $\text{O}_2\text{-TPD}$ curve of different catalysts

2.2 污染物氧化行为与影响因素

2.2.1 污染物种类及入口浓度的影响

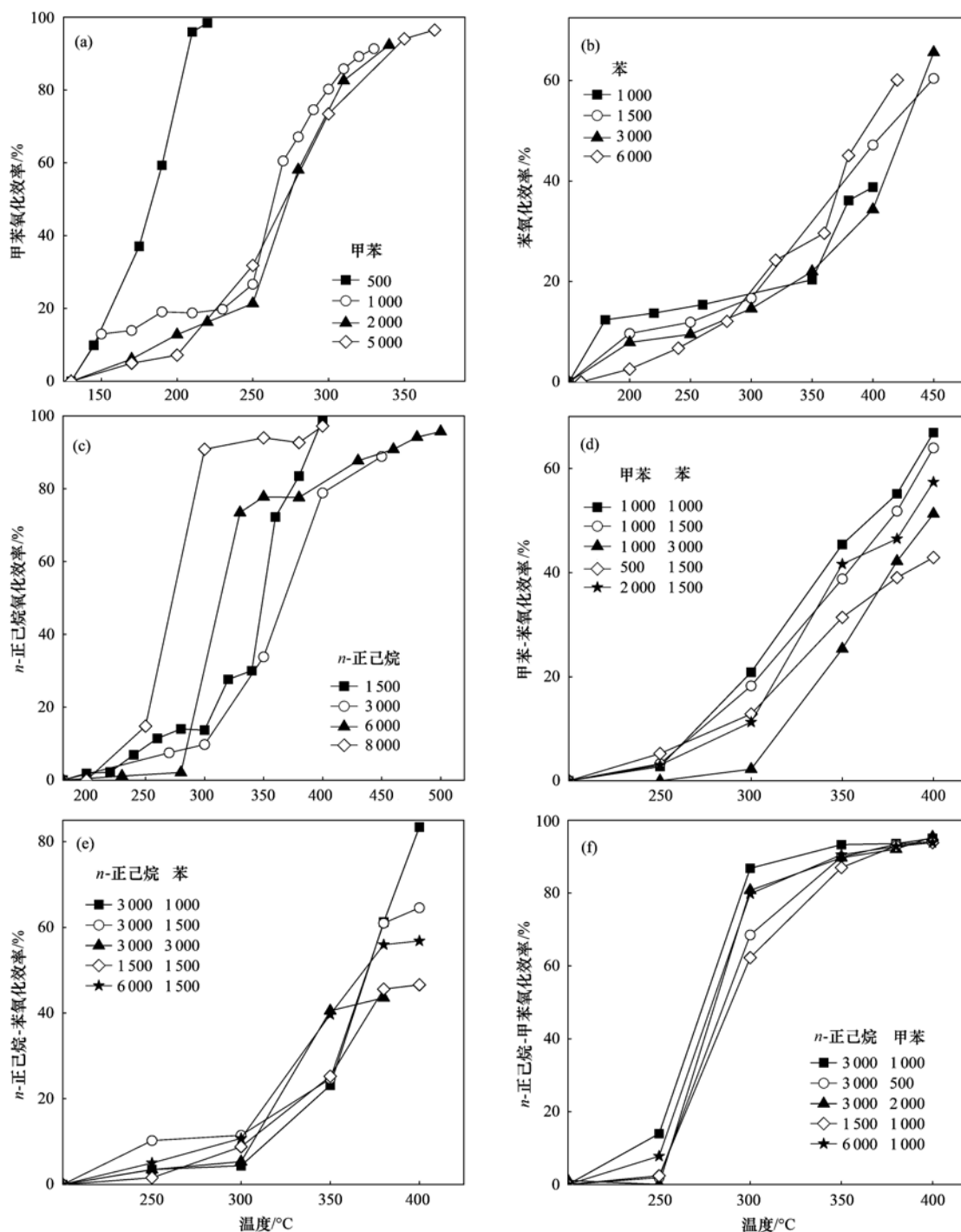
VOCs 的氧化效率与反应污染物种类和浓度密切相关. 刘必武等 [25] 的研究结果表明苯系污染物氧化效率随其进口浓度升高而降低,而戴闽光等 [26] 发现甲苯浓度对其氧化的影响很小. 图 4(a) ~ 4(c) 为单组分甲苯、苯和正己烷的氧化曲线. 催化剂上污染物的氧化难易程度为甲苯 ($T_{50} = 180 \sim 265^\circ\text{C}$) $<$ 正己烷 ($T_{50} = 260 \sim 370^\circ\text{C}$) $<$ 苯 ($T_{50} = 375 \sim 420^\circ\text{C}$). 由于甲苯的强吸附性能,低浓度下甲苯的氧化速率随入口浓度的升高而降低,但当污染物浓度 $> 1\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时浓度的影响不大 [图 4(a)]. 在低转化率下 ($< 20\%$) 苯的转化率与其浓度呈反比,在高转化率下浓度对其氧化率无显著相关性 [图 4(b)]. 正己烷的氧化与苯系物不同,其氧化效率在低入口浓度 ($< 3\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 时与其浓度呈反比,继续增加正己烷的浓度则有利于其氧化. 由于甲基的电荷诱导效应增加了苯环的电子密度 [27], 致使甲苯在催化剂表面的吸附性能高于苯和正己烷,当甲苯浓度升高时,催化剂表面氧浓度成为反应

决速步. 正己烷的表面吸附能力远低于苯系物, 反应中催化剂表面吸附污染物数量可能成为反应决速步, 增加污染物浓度有利于反应的进行[图 4(c)]. 双组分污染物氧化的相互影响如图 4(d)~4(f) 所示. 研究表明, 随着苯浓度的升高, 甲苯的氧化率受到显著的抑制, 而甲苯的加入一定程度上有利于苯

的氧化[图 4(d)]. 正己烷的引入对苯氧化的影响较小, 但能够促进甲苯的转化, 而苯系物对正己烷氧化有明显的抑制效应[图 4(e) 和 4(f)].

2.2.2 反应空速的影响

反应空速对污染物氧化的影响如图 5 所示. 整体上讲, 低空速有利于污染物的氧化, 然而不同污染

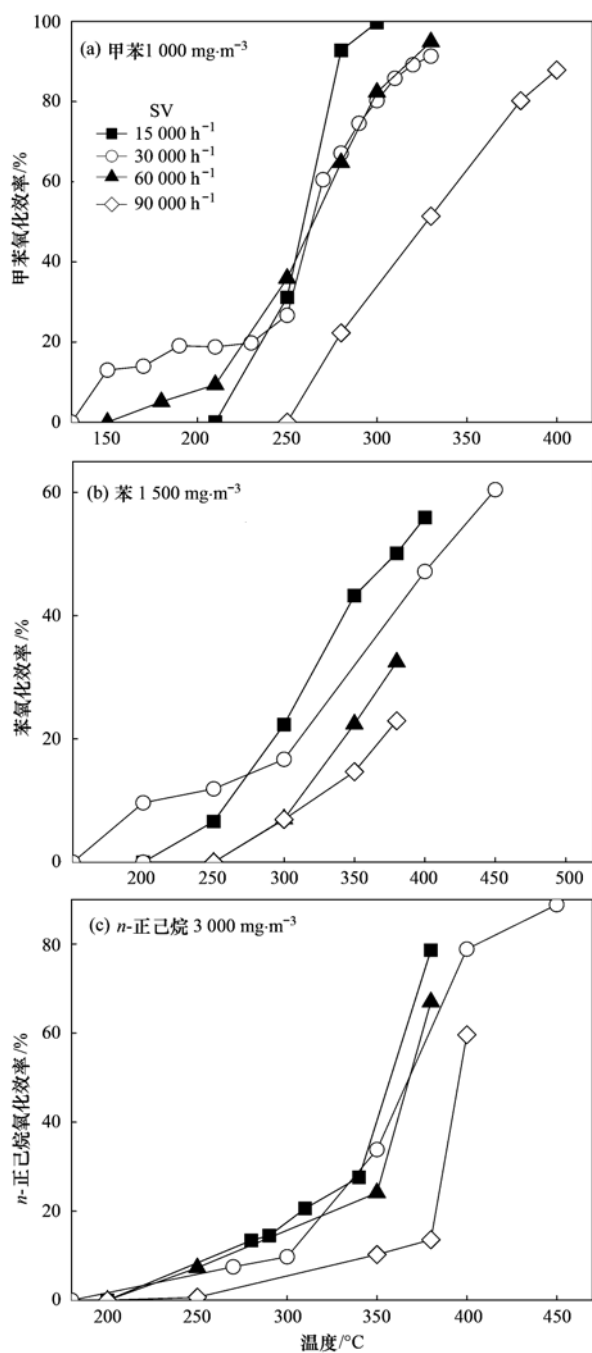


反应空速 $SV = 30\,000\ h^{-1}$, 氧气浓度 $c_{O_2} = 21\%$, 入口水汽含量 $c_{H_2O} = 0$, 图中数值单位 $mg \cdot m^{-3}$

图 4 COP-CuCeO_x 上单组分/多组分污染物的催化氧化

Fig. 4 Catalytic oxidation of single/multiple pollutants over COP-CuCeO_x

物的氧化速率对空速的敏感程度不一样. 当 $SV < 60\,000\text{ h}^{-1}$ 时, 反应空速对甲苯的氧化影响不大, 继续增大空速甲苯的氧化受到明显的抑制[图 5(a)]. 与甲苯不同, 反应空速增大对苯氧化有较明显的抑制作用[图 5(b)]. 空速对正己烷氧化的影响与其对甲苯氧化的影响类似, 当 $SV > 60\,000\text{ h}^{-1}$ 空速对正己烷氧化有显著的抑制[图 5(c)].



催化剂为 COP-CuCeO_x, 氧气浓度 $c_{O_2} = 21\%$,

入口水汽含量 $c_{H_2O} = 0$

图 5 空速对污染物氧化的影响

Fig. 5 Influence of SV on the oxidation of pollutants

2.2.3 水汽浓度的影响

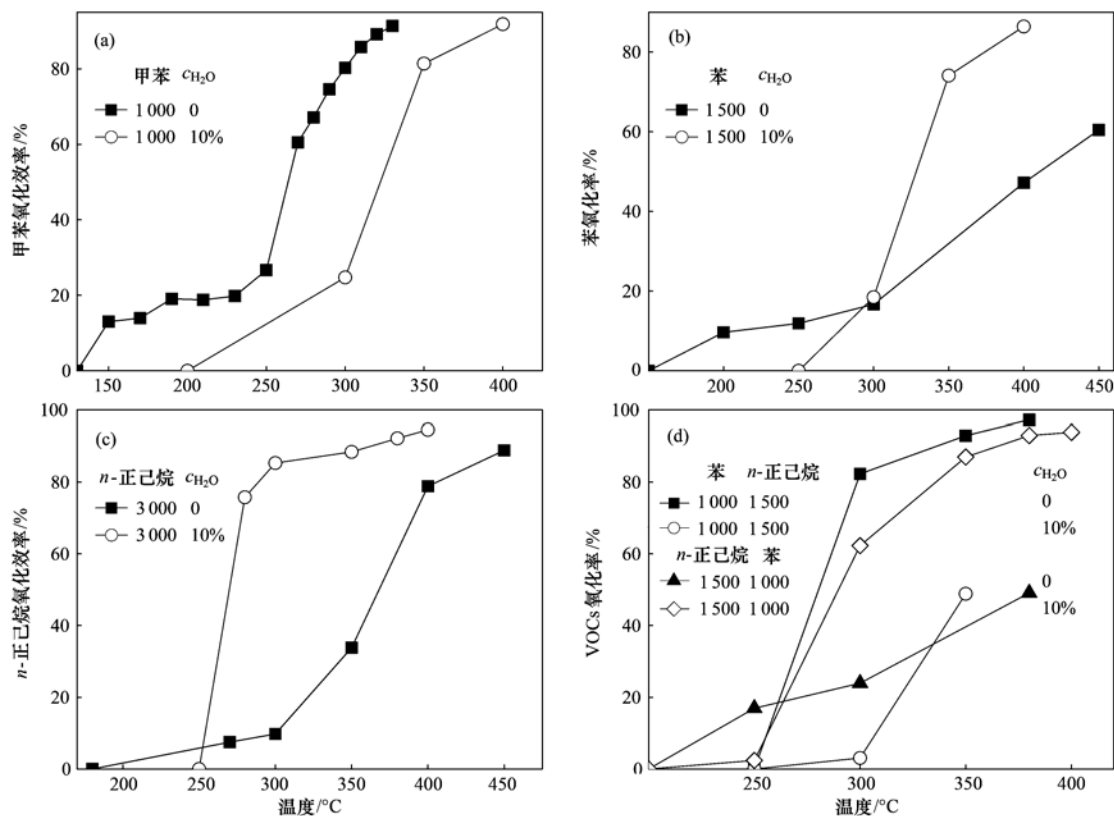
进口水汽含量对污染物氧化反应的影响如图 6 所示. 水汽对甲苯的氧化反应有明显的抑制作用, 水汽含量为 10% 时, 甲苯的 T_{50} 下降了约 60°C [图 6(a)]. 水汽对苯与正己烷的氧化反应呈现出类似的作用机制, 低转化率下 ($< 20\%$) 水汽不利于苯和正己烷的氧化, 而在高转化率下水分对苯和正己烷氧化有明显的促进作用 [图 6(b) 和 6(c)]. H₂O 的存在能够促进苯与正己烷混合污染物的氧化, 但正己烷与甲苯双组分氧化在一定程度上受到 H₂O 的抑制. 通常认为, H₂O 分子会占据催化剂表面活性位与反应物形成竞争吸附, 不利于催化氧化反应的进行. 然而催化剂与水接触会形成表面—OH, 当反应温度升高时会发生脱羟基作用, 致使两个临近的羟基通过形成水分子而脱去, 形成一个 Lewis 碱性位参与污染物的氧化反应. 水汽在高温段对苯和正己烷有促进作用可能与该过程有关. 由于甲苯分子在催化剂表面具有较强的吸附, 致使催化剂活性位上吸附的 H₂O 分子量非常有限.

2.2.4 氧气浓度的影响

图 7 为不同氧气浓度对污染物氧化的影响. 对单一组分而言, 氧气浓度 (体积分数) 为 21% 时最有利于甲苯 ($T_{50} = 260^\circ\text{C}$)、苯 ($T_{50} = 405^\circ\text{C}$) 和正己烷 ($T_{50} = 360^\circ\text{C}$) 的氧化. 总体而言, 污染物氧化率随氧气浓度的降低而下降. 当 $c_{O_2} < 8\%$ 时, 继续降低氧气浓度反而对污染物的氧化有一定的促进效应 [图 7(a) ~ 7(c)]. 由图 7(e) 和 7(f) 可知, 氧气浓度对双组分 VOCs 氧化的影响与其对单组分 VOCs 氧化的影响不同. 低氧气浓度 ($c_{O_2} = 3\%$) 有利于甲苯-苯和正己烷-苯双组分污染物的氧化, 增加氧气浓度不利于氧化反应的进行. 而高氧气浓度有利于正己烷-甲苯混合污染物的氧化.

2.2.5 催化剂种类的影响

图 8 为两种不同催化剂在不同条件下对污染物氧化的影响. 相比 IMP-CuCeO_x 而言, COP-CuCeO_x 催化剂在不同水汽含量下都具有更好的甲苯和苯氧化性能, 而无水条件下 IMP-CuCeO_x 具有更好的正己烷氧化性能 [图 8(a) ~ 8(c)]. 水汽的加入对甲苯氧化效率有显著的抑制, 而反应中水汽对苯的氧化有促进作用. 在干燥条件下 IMP-CuCeO_x 对正己烷的氧化活性好于 COP-CuCeO_x, 水的引入极大地提高了 COP-CuCeO_x 上正己烷的氧化效率 (COP-CuCeO_x > IMP-CuCeO_x). 不同氧气浓度对 IMP-CuCeO_x 上苯、甲苯和正己烷的氧化影响如图 7(d)



反应空速 $SV = 30\,000\text{ h}^{-1}$, 催化剂为 COP-CuCeO_x , 氧气浓度 $c_{\text{O}_2} = 21\%$, 图中数值单位 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

图 6 进口水汽对污染物氧化的影响

Fig. 6 Influence of vapor concentration on the oxidation of pollutants

~7(f). 氧浓度的影响与 COP-CuCeO_x 上的结论基本上一致[图 7(a) ~7(c)]. 总体来讲, 高的氧浓度有利于甲苯和正己烷氧化反应的进行, 而低浓度的氧反而有利于苯的氧化[图 8(e) 和 8(f)]. 可能是由于氧的吸附性能强于苯, 虽然苯分子量大于氧, 但苯分子中 $\text{C}-\text{C}$ π 键形成的共轭效应大大降低了其电子云密度, 致使 O^{2-} 等表面活性物种更加容易与催化剂表面亲电性金属活性位接触. 在高浓度氧环境中催化剂表面活性位大多被气相氧占据, 不利于苯分子在催化剂表面的吸附.

2.3 反应动力学拟合与计算

VOCs 催化氧化反应属于不可逆过程且氧气浓度远远过量, 其动力学过程可用拟一级反应动力学模型表示. Abdullah 等^[17]用 Power-law 模型对苯催化氧化动力学进行了拟合, 得到 $r = k_s p_v^n p_o^m$ ($m + n = 1$), 属一级氧化反应过程.

一级反应动力学方程可表示为:

$$-r_A = kc_A \quad (1)$$

式中, r_A 为污染物 A 在反应器内的反应速率 [$\text{mol} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$]; k 为反应速率常数 (s^{-1}); c_A 为

污染物 A 的进口浓度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

根据反应器物料平衡:

$$F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A)dV_R = 0 \quad (2)$$

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (3)$$

$$dF_A = -F_{A0}dX_A \quad (4)$$

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dV_R \quad (5)$$

式中, F_A 为污染物 A 的摩尔流率 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$); F_{A0} 为反应器进口污染物 A 的摩尔流率 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$); V_R 为催化剂床层体积 (cm^3); X_A 为污染物 A 的转化率.

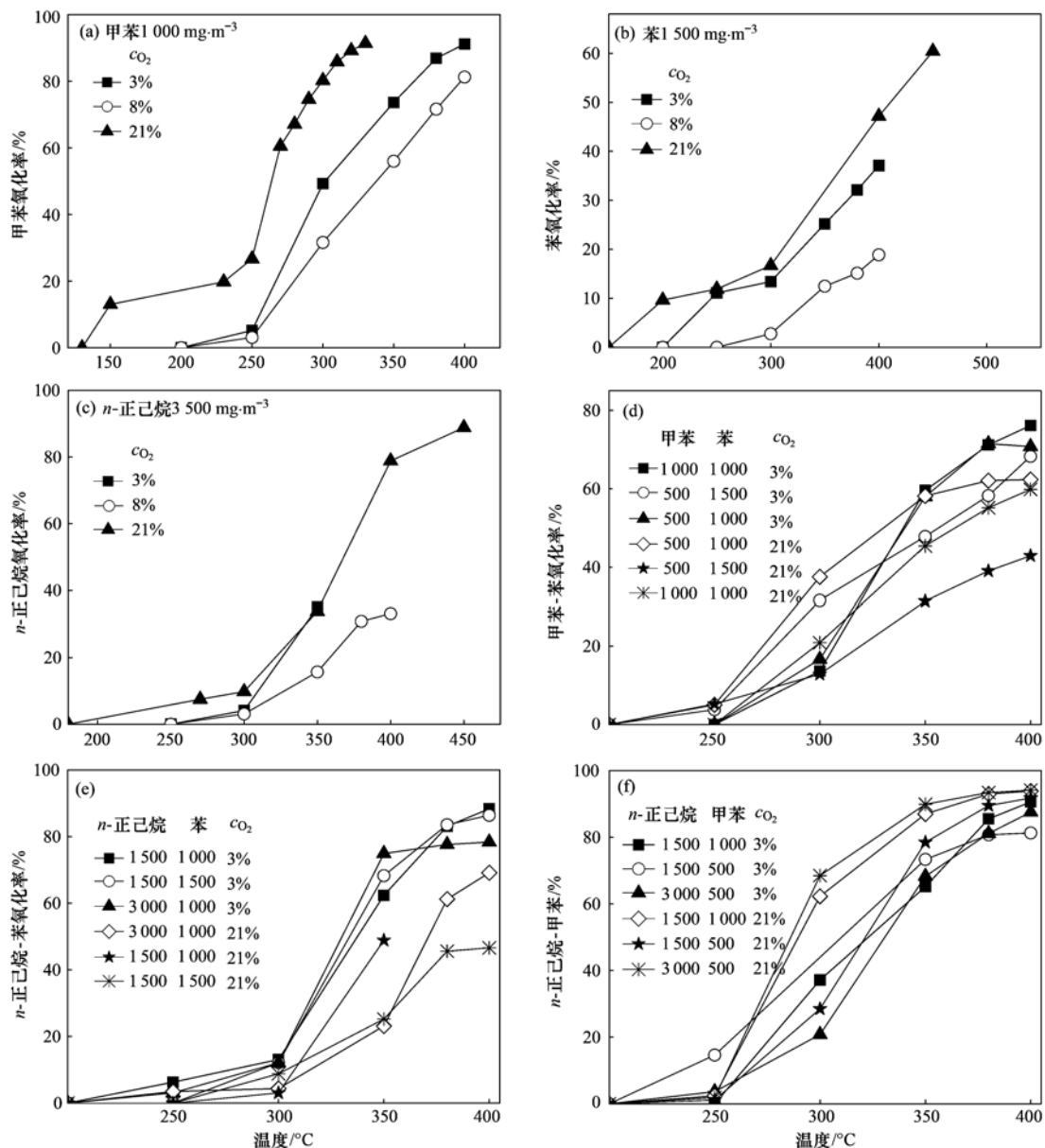
将式(5)积分可得:

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (6)$$

由于微分反应器中反应物进口浓度 (c_i) 和出口浓度 (c_f) 几乎相等, 反应器中浓度可近似为 $\frac{1}{2}(c_i + c_f)$, 在等温系统中反应速率几乎为定值:

$$\frac{V_R}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{-r_A} \int_0^{X_A} dX_A = \frac{X_A}{-r_A} \quad (7)$$

$$-r_A = \frac{F_{A0}X_A}{V_R} \quad (8)$$



催化剂为 COP-CuCeO_x, 反应空速 SV = 30 000 h⁻¹, 入口水汽含量 c_{H₂O} = 0, 图中数值单位 mg·m⁻³

图 7 氧气浓度对污染物氧化的影响

Fig. 7 Influence of oxygen concentration on the oxidation of pollutants

对于大部分反应动力学计算,若转化率小于 25%,则利用微分反应器所计算出来的误差在 5% 以内^[28,29].

化学反应速率常常随温度变化而改变. 利用阿累尼乌斯方程式可得到化学反应速率与温度的关系:

$$k = A \times e^{-E_A/RT} \quad (9)$$

即:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad (10)$$

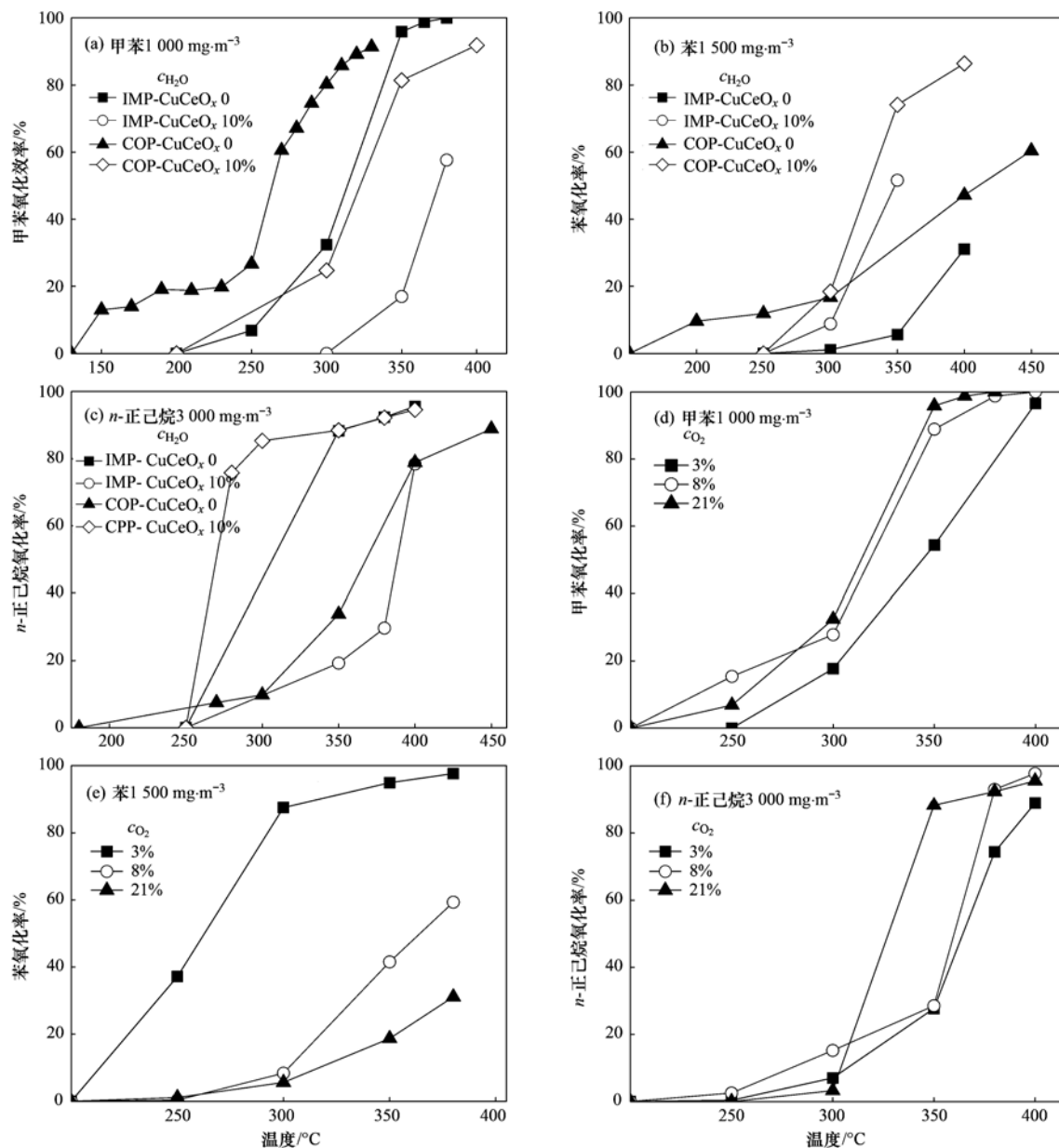
式中, k 为总反应速率常数 (s⁻¹); A 为碰撞因子

(s⁻¹); E_a 为活化能 (kJ·mol⁻¹); R 为气体常数 [J·(mol⁻¹·K)⁻¹].

由式(1)和式(8)可得:

$$k = \frac{F_{A0}}{V_R c_A} X_A \quad (11)$$

实验采用拟一级反应动力学模型对不同反应条件下苯、甲苯和正己烷的氧化速率进行了拟合和预测,结果如图 9 所示. 由图 9(a)~9(c)可知,该模型可以很好地模拟不同污染物浓度,不同氧浓度,不同催化剂和水汽含量条件下单组分或多组分污染物的氧化行为,氧化速率偏差基本上都在 ±15% 范围



反应空速 $SV = 30\ 000\ h^{-1}$, 图 8(d) 和 8(f) 中催化剂为 $IMP-CuCeO_x$

图 8 催化剂种类对污染物氧化的影响

Fig. 8 Effect of catalyst type on the oxidation of pollutants

内. 该模型对反应空速对污染物氧化速率影响的拟合结果与实际测量值偏差较大. 研究同时对 $COP-CuCeO_x$ 上单组分苯 ($35.8\ kJ\cdot mol^{-1}$)、甲苯 ($73.9\ kJ\cdot mol^{-1}$) 和正己烷 ($124.6\ kJ\cdot mol^{-1}$) 的活化能及苯-甲苯 ($69.5\ kJ\cdot mol^{-1}$)、苯-正己烷 ($176\ kJ\cdot mol^{-1}$) 和甲苯-正己烷 ($160.5\ kJ\cdot mol^{-1}$) 的反应活化能进行了计算.

3 结论

(1) 相比浸渍法而言, 共沉淀法更容易得到活性相均匀分布、低温可还原性能更好和较多活性表

面物种的催化剂.

(2) 甲苯氧化率随着污染物浓度升高而降低. 低转化率下苯的转化率与其浓度呈反比, 而在高转化率下浓度对其氧化率无显著相关性. 高转化率下正己烷的氧化率与入口浓度呈正比. 苯能够显著抑制甲苯的氧化, 而甲苯的加入一定程度上有利于苯的氧化. 正己烷的引入对苯氧化的影响较小, 但能够促进甲苯的转化, 而苯系物对正己烷氧化有明显的抑制效应.

(3) 低空速有利于污染物的氧化, 增加反应空速对甲苯的氧化抑制最为显著. 高的氧浓度有利于

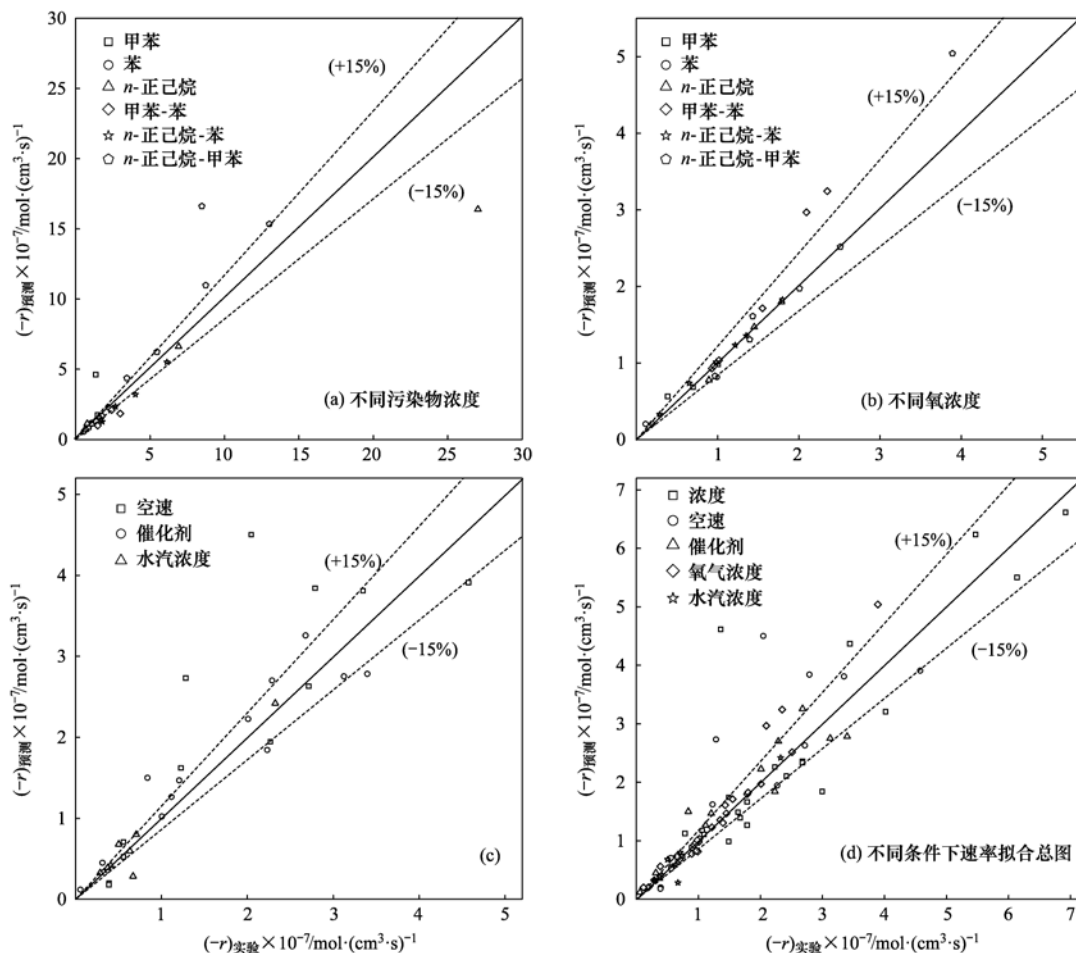


图9 不同条件下VOCs反应速率预测值与实验值的相关性

Fig. 9 Predicted versus experimental conversion for the VOCs oxidation under different reaction conditions

氧化反应的进行,氧浓度变化对正己烷和苯的氧化影响较小.水汽对甲苯的氧化有明显抑制.在高转化率下水分对苯和正己烷氧化有明显促进作用.共沉淀催化剂在不同水汽含量下都具有更好的甲苯和苯氧化性能,无水条件下浸渍催化剂具有更好的正己烷氧化性能.拟一级动力学模型能够较好地模拟和预测不同条件下单组分或多组分污染物的氧化行为.

参考文献:

- [1] 叶建平, 赵建国, 杨丽娟, 等. 石化行业发展现状及VOCs控制技术[J]. 广州化工, 2011, **39**(24): 11-13.
- [2] 陈颖, 李丽娜, 杨常青, 等. 我国VOC类有毒空气污染物优先控制对策探讨[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3469-3475.
- [3] Li J J, Xu X Y, Jiang Z, *et al.* Nanoporous silica-supported nanometric palladium: synthesis, characterization, and catalytic deep oxidation of benzene [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(5): 1319-1323.
- [4] 栾志强, 郝郑平, 王喜芹. 工业固定源VOCs治理技术分析评估[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3476-3486.
- [5] 李东艳, 刘海弟, 陈运法. 氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3657-3661.
- [6] Li H F, Lu G Z, Dai Q G, *et al.* Efficient low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over flower-like mesoporous Mn-doped CeO₂ microspheres[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **102**(3-4): 475-483.
- [7] Heyes C J, Irwin J G, Johnson H A, *et al.* The catalytic oxidation of organic air pollutants part 1. Single metal oxide catalysts [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1982, **32**(7-12): 1025-1033.
- [8] Sager S M, Kondarides D I, Verykios X E. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **103**(3-4): 275-286.
- [9] Dong L, Hu Y, Shen M, *et al.* Dispersion behaviors of copper oxide on the mixed "CeO₂ + γ -Al₂O₃" support[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(11): 4227-4232.
- [10] Wang X, Rodriguez J A, Hanson J C, *et al.* Unusual physical and chemical properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_xO₂ oxides [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(42): 19595-19603.

- [11] Wang C H. Al_2O_3 -supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene [J]. *Chemosphere*, 2004, **55** (1): 11-17.
- [12] 宋宇鹏, 金祝年. $\text{Ce}_{0.8}\text{CuO}_2\text{O}_{2.8}$ 氧化物直接涂载的整体式催化剂的催化性能研究[J]. *化工技术与开发*, 2008, **37**(10): 13-16.
- [13] 黄学敏, 乔南利, 曹利, 等. $\text{Cu}_x\text{Ce}_{(1-x)}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化燃烧甲苯性能的研究[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(5): 1177-1182.
- [14] He C, Li P, Cheng J, *et al.* A comprehensive study of deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate, and their mixtures over Pd/ZSM-5 catalyst: mutual effects and kinetics [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, **209**(1-4): 365-376.
- [15] Barresi A A, Baldi G. Deep catalytic oxidation kinetics of benzene-ethenylbenzene mixtures [J]. *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**(8): 1943-1953.
- [16] Barresi A A, Mazzarino I, Baldi G. Gas phase complete catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1992, **70**(2): 286-293.
- [17] Abdullah A Z, Abu Bakar M Z, Bhatia S. A kinetic study of catalytic combustion of ethyl acetate and benzene in air stream over Cr-ZSM-5 catalyst[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**(24): 6059-6067.
- [18] Sup S K, Klvana D, Kirchnerova J. Kinetics of propane combustion over $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ perovskite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **213**(1): 113-121.
- [19] Mars P, Van Krevelen D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts [J]. *Chemical Engineering Science*, 1954, **3**(1): 41-59.
- [20] He C, Li P, Cheng J, *et al.* Preparation and investigation of Pd/Ti-SBA-15 catalysts for catalytic oxidation of benzene [J]. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2010, **29**(4): 435-442.
- [21] Downie J, Shelstad K A, Graydon W F. Kinetics of the vapor-phase oxidation of toluene over a vanadium catalyst [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1961, **39**(5): 201-204.
- [22] Luo M F, Ma J M, Lu J Q, *et al.* High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, **246** (1): 52-59.
- [23] Bera P, Priolkar K R, Sarode P R, *et al.* Structural investigation of combustion synthesized Cu/CeO₂ catalysts by EXAFS and other physical techniques: formation of a $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2.8}$ solid solution [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(8): 3591-3601.
- [24] Liu Z G, Zhou R X, Zheng X M. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **267**(1-2): 137-142.
- [25] 刘必武, 潘章文. Q101 型苯系有机废气净化催化剂的开发 [J]. *工业催化*, 1993, **1**(4): 11-16.
- [26] 戴闽光, 缪蕊平, 杨甦. 二组分气体在固体上吸附的研究 (II)——丙酮-正己烷、甲苯-正己烷、苯-正己烷、正戊烷-正己烷分别在硅胶上的吸附 [J]. *高等学校化学学报*, 1995, **16**(2): 197-200.
- [27] Ordóñez S, Bello L, Sastre H, *et al.* Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, *n*-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **38**(2): 139-149.
- [28] Hill C G Jr. An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design [M]. New York: Wiley, 1977.
- [29] 郭锴, 唐小恒, 周绪美, 等. 化学反应工程 [M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2008.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (4503)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu (4504)
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, <i>et al.</i> (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	CUI Hu-xiong (4529)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, <i>et al.</i> (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	HUANG Bi-jie (4543)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, <i>et al.</i> (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, <i>et al.</i> (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, <i>et al.</i> (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang (4585)
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, <i>et al.</i> (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, <i>et al.</i> (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site	GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, <i>et al.</i> (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, <i>et al.</i> (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, <i>et al.</i> (4635)
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, <i>et al.</i> (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, <i>et al.</i> (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, <i>et al.</i> (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, <i>et al.</i> (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, <i>et al.</i> (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, <i>et al.</i> (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen (4701)
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, <i>et al.</i> (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, <i>et al.</i> (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4.0.9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO _x Composite Oxides	CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr * Excilamp	ZHAO Jie, LIU Yu-hai, WEI Lian-mei, <i>et al.</i> (4734)
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	YAN Lu-chun, LIU Jie-min, FU Hui-ting, <i>et al.</i> (4743)
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, REN Chun, <i>et al.</i> (4747)
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZOU Lan, <i>et al.</i> (4751)
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	WANG Tie-yu, LI Qi-feng, LÜ Yong-long (4756)
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, <i>et al.</i> (4764)
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	MU Gui-qin, SUI Li-hua, GUO Ya-feng, <i>et al.</i> (4771)
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	XIE Jun-fei, LI Yan-ming (4779)
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (4787)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年12月15日 34卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 12 Dec. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行