

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,窦颖,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)

KrBr^{*}准分子灯直接光解一甲胺气体

赵洁¹, 刘玉海¹, 韦连梅¹, 叶招莲^{1*}, 张善端²

(1. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001; 2. 复旦大学电光源系, 上海 200433)

摘要: 研究了正弦电源驱动的 207 nm KrBr^{*} 准分子灯光解气相中的一甲胺(MA)。考察了降解的影响因素(气体流速、初始浓度、输入功率), 测定了灯的输入功率和辐射光谱。为了评价光解过程, 对去除效率、能率、碳平衡和 CO₂ 的选择性这 4 个参数进行了研究。结果表明, 去除率随着灯的输入功率升高、气体流速的降低以及气体初始浓度的升高而升高。能率与一甲胺初始浓度呈正相关性, 输入功率为 65.1 W 时能率最高。输入功率升高, 气体流速下降, 碳平衡和 CO₂ 选择性都略有升高。当灯的输入功率为 79.8 W, 气体流速 9.0 m³·h⁻¹, 初始浓度为 2 897 mg·m⁻³, 一甲胺去除率为 56.8%, 能率为 185.6 g·(kW·h)⁻¹, 相应的碳平衡和 CO₂ 选择性为 16.8% 和 10.3%。最后, 利用气质联用仪测定了一甲胺降解的产物, 结合一甲胺的吸收光谱, 推测了一甲胺的光解机制。

关键词: 一甲胺; KrBr^{*} 准分子灯; 辐射光谱; 能率; 碳平衡

中图分类号: X51; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4734-09

Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr^{*} Excilamp

ZHAO Jie¹, LIU Yu-hai¹, WEI Lian-mei¹, YE Zhao-lian¹, ZHANG Shan-duan²

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Department of Electric Light Sources, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: A study on methylamine (MA) photo-dissociation in gas phase has been carried out using UV radiation from a 207 nm KrBr^{*} excilamp driven by a sinusoidal electronic control gear. The influence factors including gas flow rate, initial concentration and input power of removal efficiency were investigated. The radiant power and spectrum of the lamp were measured. Several parameters were investigated including removal efficiency, energy yield, carbon balance and CO₂ selectivity in order to comprehensively evaluate the photo-dissociation process. It was shown that the removal efficiency increased with enhanced input power, decreased gas flow rate and increased MA initial concentration. Energy yield had positive pertinence with MA initial concentration, and it would obtain optimal value at 65.1 W. Carbon balance and CO₂ selectivity showed slighter enhancement when lamp power increased and gas flow rate declined. The removal efficiency of 56.8% was achieved at a lamp power of 79.8 W, a gas flow rate of 9.0 m³·h⁻¹ and an MA initial concentration of 2 897 mg·m⁻³. Under the above mentioned experimental conditions, energy yield reached 185.6 g·(kW·h)⁻¹, and carbon balance and CO₂ selectivity were 16.8% and 10.3%, respectively. At last, secondary products formed were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry and the photo-degradation mechanism of MA was suggested on the basis of UV-vis absorption spectrum.

Key words: methylamine; KrBr^{*} excilamp; radiant spectrum; energy efficiency; carbon balance

传统的中、高压汞灯辐射光谱波长范围宽(从紫外区到可见区), 所需波长的紫外光光效低且辐射波长单一(185 nm/254 nm/365 nm), 应用范围受到一定的限制^[1]。准分子紫外光源由于具有强辐射、窄辐射光谱、可塑性强、价格相对低廉等优点而成为一种新颖的高效非相干性光源。与传统的光源相比, 准分子紫外灯由于灯管内没有电极, 发光物质选择范围大大拓宽, 可得到传统紫外灯无法得到的紫外光波长, 具有广阔的发展前景^[2]。

目前, 已有的研究报道大部分集中在准分子灯的发光特性以及光的效率方面^[3~6], 而对于污染控制研究相对较少。另外, 准分子灯应用于污染物的降解大部分还停留在水相。Jakob 等^[7]用 172 nm-Xe 准分子灯在无外加氧化剂的情况下对 4-氯酚进

行直接光解; Matafonova 等^[8]调查了 XeBr 准分子灯对水溶液中氯酚的降解效果; Gomez 等^[9]对比了 XeBr、KrCl 和 Cl₂ 这 3 种准分子光源对 4-氯酚光解的效果, 在文献[10, 11]中还报道了 DBD 激发 KrCl 辐射的 222 nm 紫外光对 4-氯酚的降解动力学; Feng 等^[12]采用 207 nm KrBr^{*} 准分子紫外光降解酸性染料废水(AR-213)取得了很好的效果; 本课题组采用微波激发 Kr/I₂ 混合气体产生的 206 nm 准分子紫外光降解水相含 N-杂环化合物^[13]。与废水

收稿日期: 2013-07-01; 修订日期: 2013-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108211); 江苏省高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养对象项目; 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201311463017Z)

作者简介: 赵洁(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学与污染控制, E-mail: bess_ye@jsut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: 061047005@fudan.edu.cn

处理相比,废气具有流动性强、体积大等特点,因此废气的处理难度更大. 至今,用准分子灯降解气体污染物的报道还很少. 查阅到有研究组用 Xe₂ 准分子灯(172 nm)或 ArF 激光器(193 nm)在常压下去除 NO_x^[14,15]; 冯祥芬等^[16]利用 172 nm 的氙准分子灯降解 CS₂ 气态污染物; 马兴冠等^[17]采用微波无极紫外碘灯降解低浓度丁酸乙酯. 至今,采用 KrBr^{*} 准分子灯处理气相污染物的研究鲜见报道.

有机胺类物质是一种发生源众多、污染面积广的挥发性有机化合物(VOCs),对环境造成很大污染. 其中,一甲胺(methylamine, MA)是一种中等毒性有机物,对眼和呼吸道有强烈的刺激作用. 我国规定空气中一甲胺的允许浓度为 5 mg·m⁻³,二甲胺为 10 mg·m⁻³. 目前关于一甲胺废气处理的文章罕见. 查阅到 Waschewsky 等^[18]用 222 nm 紫外光降解一甲胺并分析了其降解途径; Kachina 等^[19]研究了一甲胺光催化氧化的反应路径.

本研究采用正弦电源驱动的 KrBr^{*} 准分子灯光解气相中的一甲胺,考察了灯功率、一甲胺初始浓度、气体流速等对一甲胺去除率的影响. 同时,探讨了不同实验条件下的能率,碳平衡和 CO₂ 选择性. 采用气质联用仪(GC-MS)分析了降解产物,推测了反应机制.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

仪器: Agilent 7820A 气相色谱仪,配 HP-5ms 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)和氮磷检测器(NPD); SP-6890 型气相色谱仪,带 Ni 转化炉和 FID 检测器; Agilent 7890B+5975C 气相色谱/质谱联用仪(GC/MS); Specord-210 紫外分光光度仪(耶拿公司); DF-3 型多翼式离心引风机(上海人民企业有限公司); ZRQF-D30J 型智能风速仪(北京检测仪器有限公司); AP-01P 型真空泵(Auto Science 公司); HD-TR03 型电子温度计(华达仪表有限公司); 高压电源(复旦大学). Avantes 八通道光谱仪(Avantes AvaSpec-2048FT-8-RM,分辨率 0.05 nm),高压探头(Tektronix P6015A),电流探头(Pearson P4100),数字存储示波器(Nicolet Sigma 60).

试剂:压缩空气、高纯氮和普氮均购于常州东南气体有限公司,一甲胺水溶液(33%,质量分数)和无水硫酸钠为分析纯,购于常州润有化学用品有限公司.

1.2 实验步骤

1.2.1 准分子灯的结构

一个几何同轴的 KrBr^{*} 准分子灯用来作为发出紫外辐射,灯内充一定压力的 Kr/Br₂ 混合气体,由两个管壁厚度为 1.5 mm,外径分别为 40 mm 和 25 mm 的石英管制成. 整个放电室长 100 mm,放电间隙为 6 mm. 石英套管内部用卷起的不锈钢片紧贴管内壁作为灯管的内电极,外部用不锈钢网包裹作为外电极. 灯的电源为正弦电源,功率在 16.4 ~ 101.6 W 可调,灯的详细结构见文献[4].

1.2.2 一甲胺气体的制备

取一定体积的 33% 的一甲胺水溶液加入到 1 000 mL 的白口瓶中,再加入一定质量的无水硫酸钠粉末,吸收其中的大部分水份. 氮气钢瓶中的氮气通过转子流量计调节流量,并通过白口瓶中的一甲胺溶液上部,稳定载带出一甲胺气体依次进入 3 个密闭的缓冲瓶中混合,制备出一定浓度的稳定的—甲胺气体.

1.2.3 工艺流程

图 1 是一甲胺气体光解的实验流程图,由气体产生系统、光解反应器和气体分析系统 3 部分组成. 光解反应器是由准分子灯、内外管径分别为 66 mm/70 mm 的玻璃管,以及用来稳定玻璃管和准分子灯的法兰组成,废气流过玻璃管和准分子灯之间的间隙而被去除. 1.2.2 节中产生的一甲胺气体经旋风分离器与周围空气混合稀释成一定浓度,在引风机的作用下进入准分子灯光解反应器反应. 在反应器出口处设置采样口,采集的气体先进入干燥器将气体中的少量水分吸干后,通过六通阀进入气相色谱在线分析. 进气浓度通过与载气相连的流量计调节并控制在 0 ~ 3 000 mg·m⁻³,气体流速通过引风机调节在 0 ~ 45 m³·h⁻¹之间波动. 需要说明的是,本实验是个开放体系,管道温度(*T*)和湿度(*Rh*)随周围环境会有所变化,但对照实验都是在相

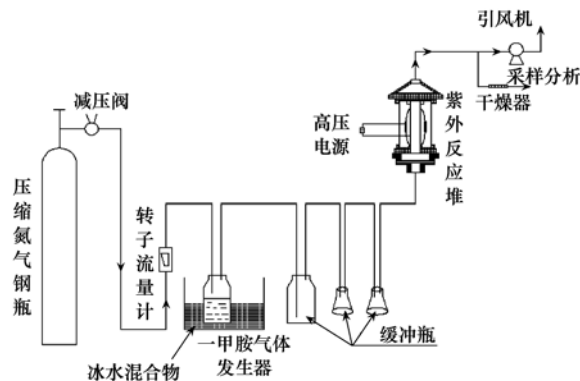


图1 KrBr^{*} 准分子灯光解一甲胺气体工艺流程

Fig. 1 Process of photo-dissociation of MA gas by KrBr^{*} excilamp

同温度和湿度下进行的,故不影响实验结果的准确性. 管道中的温度和相对湿度用电子温湿度计测定.

1.3 分析方法

MA 浓度采用带 NPD 检测器的气相色谱仪在线分析,CO₂ 和 CO 体积分数采用带 Ni 转化炉的气相色谱仪在线分析,降解产物采用 GC/MS 分析,紫外分光光度仪记录一甲胺的吸收光谱. 一甲胺去除率(η_{MA})、能率(E_y)、碳平衡(Cb)和 CO₂ 选择性(S_{CO_2})可分别由下式计算:

$$\eta_{MA}(\%) = \frac{[c_{MA}]_{in} - [c_{MA}]_{out}}{[C_{MA}]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$E_y[g \cdot (kW \cdot h)^{-1}] = \frac{Q[c_{MA}]_{in} \eta_{MA}}{P} \quad (2)$$

$$Cb(\%) = \frac{M([CO_2] + [CO])}{22.4[c_{MA}]_{in} \cdot \eta_{MA}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{M[CO_2]}{22.4[c_{MA}]_{in} \cdot \eta_{MA}} \times 100 \quad (4)$$

式中, $[c_{MA}]_{in}$ 和 $[c_{MA}]_{out}$ 分别为一甲胺气体处理前后的浓度($mg \cdot m^{-3}$); Q 为气体流速($m^3 \cdot h^{-1}$); P 为灯功率(W); $[CO_2]$ 和 $[CO]$ 分别为 CO₂ 和 CO 的体积分数($\times 10^{-6}$); M 为一甲胺的摩尔质量, $g \cdot mol^{-1}$.

KrBr* 准分子灯在 200 ~ 320 nm 处的光谱由 Avantes 八通道光谱仪测得,由标准辐照度氙钨灯(Mikropack DH2000-CAL)对 220 ~ 320 nm 辐射强度进行定标,PTB 可追溯的标准氙灯对 200 ~ 220 nm 辐射强度定标. KrBr* 准分子灯瞬时电压和电流分别用高压探头和电流探头测量,由数字存储示波器存储.

2 结果与分析

2.1 KrBr* 灯的功率和辐射光谱

2.1.1 准分子灯的电源参数

图 2 所示是 KrBr* 准分子灯的电压、电流和功率的波形. 从中可知,电源频率约为 95 kHz 时,灯的电压和电流显示出相近的正弦波形,相应的电参数见表 1. 电压峰-峰值在 14 ~ 34 kV 之间波动,灯功率为 16.4 ~ 101.6 W.

2.1.2 辐射光谱

图 3 所示是 KrBr* 准分子灯在 3 种灯功率下的辐射光谱图. 从中可知,KrBr* 准分子灯在 200 ~ 320 nm 范围内显示了 3 条谱带,峰值波长在 207 nm 处,由 $B_{1/2} \rightarrow X_{1/2}$ 跃迁产生,其半值全宽度为 2 nm.

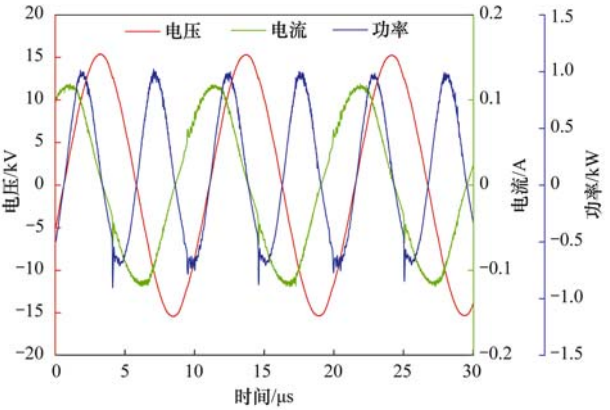


图 2 KrBr* 准分子灯电源参数

Fig. 2 Transient electric parameters of the KrBr* excilamp

另外,在 228 nm 处也有较弱的辐射,由 $B_{1/2} \rightarrow A_{1/2}$ 跃迁产生; 291 nm 处的辐射对应 Br₂* 的准分子辐射. 谱带的半值全宽度与灯的功率无关,但 228 nm 与 291 nm 处的辐射强度随着灯功率的增加而减小. 由于 207 nm 波长的光子能量(~ 6.0 eV)较高,且辐射强度最强,因此本研究中 KrBr* 准分子灯降解污染物中起主要作用的是 207 nm 紫外光.

表 1 KrBr* 准分子灯的电源参数

Table 1 Transient electric parameters of the KrBr* excilamp

峰-峰电压 /kV	平均电压 /kV	峰-峰电流 /A	平均电流 /A	灯功率 /W
14.23	4.01	0.079	0.021	16.4
18.25	5.15	0.113	0.030	28.7
20.54	6.09	0.137	0.040	42.7
25.74	7.84	0.180	0.053	65.1
28.44	8.71	0.214	0.064	79.8
33.48	10.39	0.260	0.077	101.6

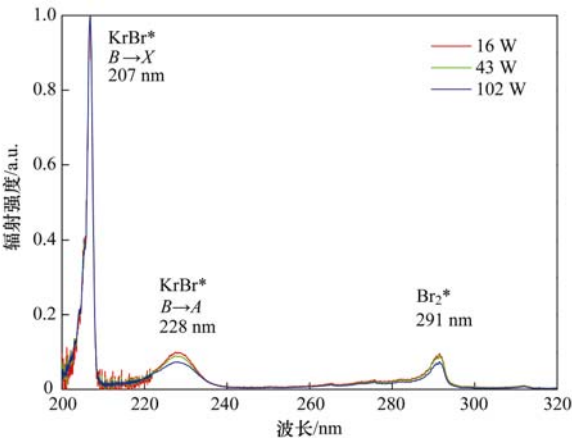


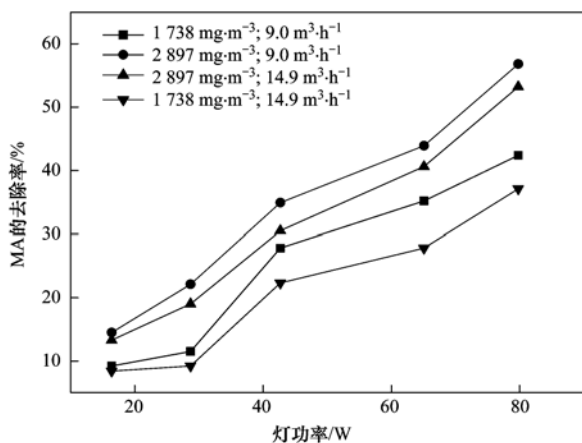
图 3 KrBr* 准分子灯在不同灯功率下的辐射光谱图

Fig. 3 Radiant spectrum of KrBr* excilamp driven at different lamp power

2.2 一甲胺气体光解的去除率分析

图 4 是准分子灯的输入功率对一甲胺去除率的

影响, T 为 33°C , R_h 为 69% . 调节灯的输入功率分别为: 16.4 、 28.7 、 42.7 、 65.1 和 79.8 W, 考察了气体流速为 $9.0\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $14.9\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 初始浓度为 $1\,738\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2\,897\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的一甲胺的去除率与输入功率的关系. 从中可知, 一甲胺的去除率随灯功率的增加单调递增, 初始浓度为 $2\,897\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的一甲胺, 灯功率为 79.8 W 时去除率达 56.8% . 灯的输入功率增加, 体系中的光子数量增加, 相同浓度下单个一甲胺分子吸收光子的几率和数量增加, 导致更高的解离率.



$T: 33^{\circ}\text{C}$, $R_h: 69\%$

图4 一甲胺去除率与灯的输入功率的关系

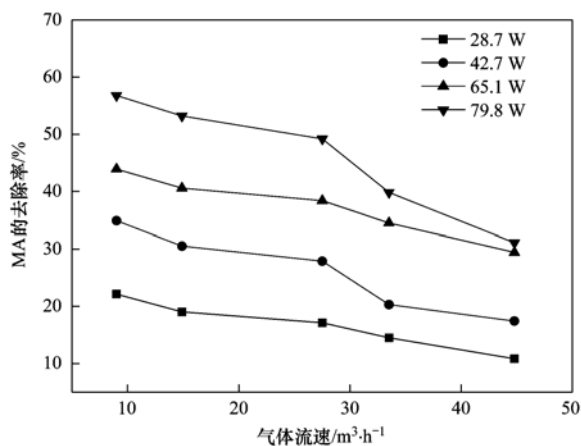
Fig. 4 Dependence of MA removal efficiency on input lamp power

图5 为不同气体流速下浓度为 $2\,897\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的一甲胺的去除率. T 为 25°C , R_h 为 60% . 从中可知, 4 种灯功率下, 流速升高, 一甲胺去除率下降. 当灯功率为 79.8 W, 流速 $44.8\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 一甲胺去除率仅 31.1% , 流速为 $9.0\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 去除率达 56.8% . 流速升高, 一甲胺分子在准分子紫外光照区域内的停留时间缩短, 因此在相同灯功率下一甲胺的去除率下降.

工业排放废气的初始浓度随时间会有所波动, 因此研究初始浓度对气体去除率的影响是很有必要的. 调节一甲胺初始浓度分别为 $1\,352$ 、 $1\,738$ 、 $2\,124$ 、 $2\,510$ 和 $2\,897\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 研究不同功率下一甲胺的去除率, 结果见图6. T 为 14°C , R_h 为 58% , Q 为 $9\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. 图6 表明, 一甲胺的去除率随着初始浓度的增加而增加, 初始浓度为 $2\,897\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 79.8 W 时一甲胺的去除率达 56.8% . 可能的原因是一甲胺分子比较容易解离, 高的初始浓度导致一甲胺分子与活性粒子碰撞几率升高, 解离率升高.

2.3 能耗分析

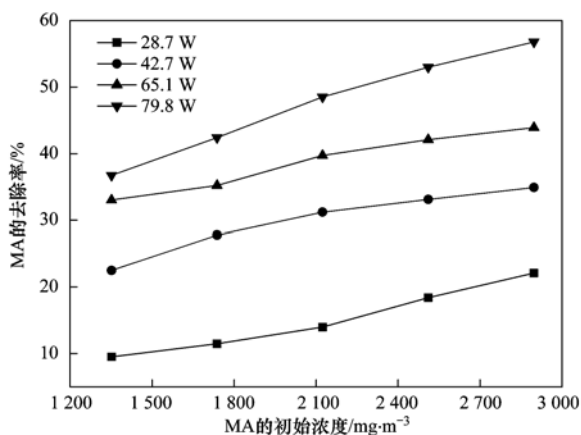
2.3.1 输入功率与能率的关系



$T: 25^{\circ}\text{C}$, $R_h: 60\%$

图5 一甲胺去除率与气体流速的关系

Fig. 5 Dependence of MA removal efficiency on gas flow rate



$T: 14^{\circ}\text{C}$, $R_h: 58\%$

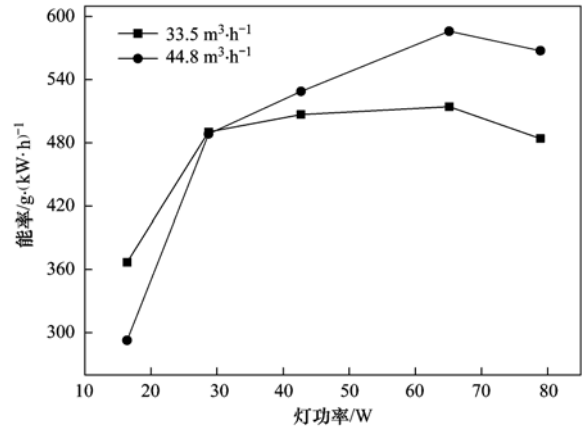
图6 一甲胺去除率与初始浓度的关系

Fig. 6 Dependence of MA removal efficiency on initial concentration

图7 表示气体流速为 $33.5\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $44.8\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 输入功率对 KrBr* 准分子灯降解一甲胺能率的影响. T 为 31°C , R_h 为 65% . 灯功率升高时, 一甲胺去除率升高, 能率表现出先升高后降低的趋势, 65.1 W 时能率最好, 说明在这个功率下能量利用率最高. 初始浓度为 $2\,897\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的一甲胺气体, 气体流速为 $44.8\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 输入功率为 65.1 W 时, 能率为 $586.1\text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$.

2.3.2 初始浓度与能率的关系

图8 是流速为 $33.5\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 灯的输入功率不同的条件下, 一甲胺初始浓度与能率的关系. T 为 16°C , R_h 为 57% . 3 个灯功率下, 能率与一甲胺初始浓度都呈正相关性, 即初始浓度越高, 能率越高. 初始浓度为 $2\,897\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 灯功率为 16.4 和 28.7 W 时, 能率分别达到 $366.8\text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $490.3\text{ g}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$. 相同的初始浓度下, 输入功



T:31℃, Rh: 65%

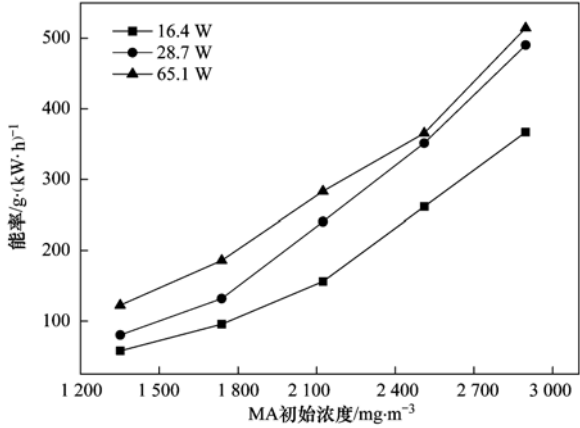
图 7 灯功率对能率的影响

Fig. 7 Dependence of energy yield on lamp power

率为 65.1 W 时,能率最高,即准分子光降解一甲胺的能耗最低.

2.4 碳平衡和 CO₂ 选择性

2.2 节和 2.3 节考察了 KrBr* 准分子灯光解一甲胺气体时的去除率和能率. 然而,衡量一种技术降解废气的可行性,除了考察该废气的去除率,还需考虑完全降解及无害化的程度. 本实验采用气相色谱仪在线测定了一甲胺废气降解后出流气体中的 CO₂ 和 CO 的体积分数,根据公式(3)和(4)计算出碳平衡和 CO₂ 选择性,结果见表 2. 由于反应前背景气体中含有 CO₂,因此计算 CO₂ 体积分数时扣除了背景中的 CO₂ 体积分数.



T:16℃, Rh:57%

图 8 一甲胺初始浓度对能率的影响

Fig. 8 Dependence of energy yield on MA initial concentration

表 2 是初始浓度约为 2 800 mg·m⁻³ 的一甲胺在不同灯功率和气体流速条件下的碳平衡和 CO₂ 选择性. 可以看出,一甲胺在 KrBr* 准分子灯光照下,碳平衡和 CO₂ 选择性都在 20% 以下,说明一甲胺分子发生氧化、解离时,解离的一甲胺只有小部分转化为 CO 和 CO₂. 输入功率升高,一甲胺去除率升高,碳平衡升高;气体流速下降,反应区中的停留时间延长,碳平衡和 CO₂ 选择性升高. 高的气体流速和低的输入功率下,基本没有 CO 和 CO₂ 气体生成. 当灯功率为 79.8 W,气体流速 9.0 m³·h⁻¹,初始浓度为 2 806 mg·m⁻³ 的一甲胺气体,碳平衡和 CO₂ 选择性分别为 16.2% 和 10.5%.

表 2 KrBr* 准分子灯降解一甲胺气体的碳平衡和 CO₂ 选择性

Table 2 Carbon balance and CO₂ selectivity for photolysis of MA gas by KrBr* excilamp

气体流速 /m³·h ⁻¹	初始浓度 /mg·m ⁻³	灯功率 /W	去除率 /%	CO 体积分数 × 10 ⁻⁶	CO ₂ 体积分数 × 10 ⁻⁶	碳平衡 /%	CO ₂ 选择性 /%
9.0	2 806	16.4	15.6	0	18	5.7	5.7
		28.7	22.5	18	23	9.0	5.0
		42.7	34.3	35	46	11.6	6.6
		65.1	43.5	51	80	14.9	9.1
		79.8	57.9	67	123	16.2	10.5
14.9	2 877	16.4	11.2	0	0	0	0
		28.7	18.0	0	15	6.4	6.4
		42.7	30.2	20	38	9.2	6.0
		65.1	40.4	35	61	11.4	7.2
		79.8	54.3	48	98	12.9	8.7
33.5	2 897	16.4	6.2	0	0	0	0
		28.7	14.5	0	0	0	0
		42.7	22.3	0	0	0	0
		65.1	34.5	20	25	6.2	3.4
		79.8	39.8	26	50	9.1	6.0

2.5 产物分析

2.4 节中考察了 KrBr* 准分子灯光解一甲胺气体时 CO 和 CO₂ 的生成量,发现只有部分被降解的一甲胺转化为 CO 和 CO₂,推测有中间产物生成. 为此,采用 1 mL 的气密针采集降解后的出流气体,用 GC/MS 分析测定,结果见图 9,相应的产物分子式和结构见表 3. 由图 9 可以看出,一甲胺气体降解后的出流气体中含 2,3-丁二醇、1-胺基-*N*-硝基-2-丙烯、1*H*-咪唑、*N,N*-二甲基甲酰胺、11-羟基-16 烷基酸甲酯、壬醛和癸醛等. 从产物分子式可以看出降解后的气体中的次级产物主要是醇类、醛类、酯类、酰胺和硝基化合物,产物中包括 NO₂、C—O、C=O、OH 等官能团.

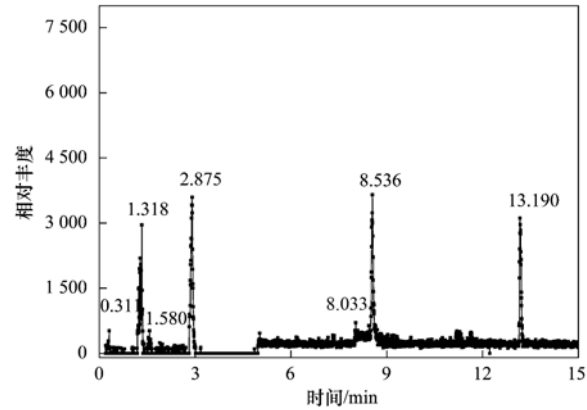


图 9 KrBr* 准分子灯降解一甲胺的产物 GC/MS 图
Fig. 9 GC/MS spectrum of secondary products of MA
destruction by KrBr* excilamp

表 3 GC/MS 检测的降解产物名称及化学结构

Table 3 Degradation products identified by GC/MS and their chemical structures				
产品序号	保留时间/min	产品名称	分子式	化学结构
1	0.311	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	
2	1.318	1-胺基- <i>N</i> -硝基-2-丙烯	C ₃ H ₆ N ₂ O ₂	
3	1.580	1 <i>H</i> -咪唑	C ₃ H ₄ N ₂	
4	2.875	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	C ₃ H ₇ NO	
5	8.033	11-羟基-16 烷基酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	
6	8.536	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	
7	13.190	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	

3 讨论

3.1 降解效果分析

第二部分的研究结果表明,无需外加任何氧化剂或催化剂,KrBr* 准分子灯可以直接光解一甲胺

气体. 当灯的输入功率为 78.9 W,气体流速为 9.0 m³·h⁻¹,初始浓度2 897 mg·m⁻³的一甲胺的去除率为 56.8%,能率为 185.6 g·(kW·h)⁻¹,相应的碳平衡和 CO₂ 选择性为 16.8% 和 10.3%. 随着灯的输入功率的升高,能率先升高后下降,65.1 W 时能获

得较高的能量利用率. 初始浓度升高, 一甲胺的去除率和能率都呈现升高的趋势. 研究表明, 水相中污染物浓度越低, 光解效果越好, 而气相中污染物浓度降低, 去除率反而会降低^[20,21], 这也就是工业上废气光解处理时经常在反应区先经过吸附浓集然后进行光解的原因. 然而, 采用等离子体、生物等技术处理气相中的 VOC 时, 稀浓度的 VOCs 处理效果更好^[21]. 气体流速升高, 一甲胺的去除率下降, 而碳平衡和 CO₂ 选择性有轻微的增加. 本实验条件下, 由于一甲胺气体流速较高 (在光解反应区中流速为 2.5 ~ 15.0 m·s⁻¹), 停留时间太短 (<0.1 s), 导致一甲胺的解离率不高, 被降解的一甲胺来不及完全氧化降解为 CO 和 CO₂, 碳平衡和 CO₂ 选择性都很低 (<20%). 因此, 推测可以通过外加催化剂或降低气体流速来提高一甲胺光解的去除率、碳平衡和 CO₂ 选择性. 有报道表明在 365 nm 紫外光/TiO₂ 体系中^[22], 水相中一甲胺的去除率远远高于直接光解时的去除率. 由此推测, KrBr* 准分子灯辅以相应的催化剂降解实际一甲胺废气理论上可行.

3.2 降解机制分析

从 3.1 节中降解产物分析结果可以看出, 一甲胺光解后出流气体中既有 CO 和 CO₂, 还有脂肪链状的醇类、醛类、酯类、酰胺和硝基化合物等中间产物生成, 降解过程是相当复杂的. 为了有一个清晰的光化学反应画面, 首先应该知道一甲胺是否可以吸收 KrBr* 准分子光源产生的光子发生直接解离. 为此, 首先测定了一甲胺的紫外可见吸收光谱, 见图 10. 从中可知, 一甲胺溶液的吸光度随波长的增加而降低, 但在 207 nm 处具有较强的吸收, 由此可见, 207 nm KrBr* 准分子光可以直接光解一甲胺气体. 在关于一甲胺光解离的振动结构的研究中也

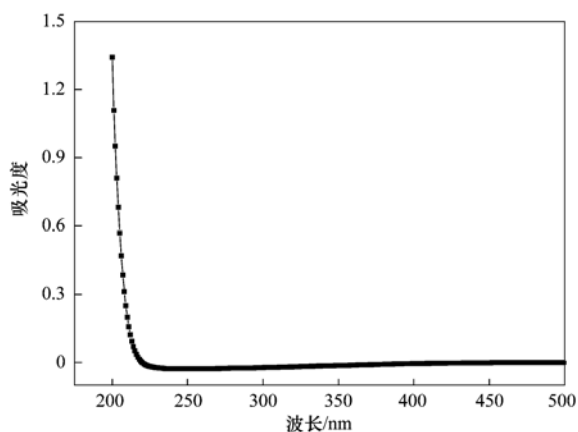


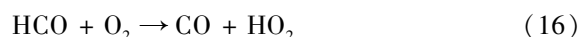
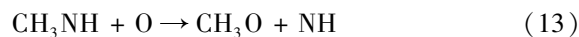
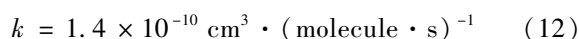
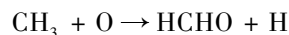
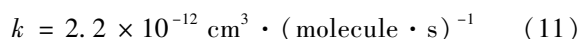
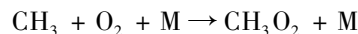
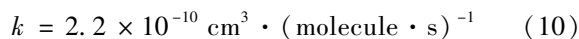
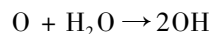
图 10 一甲胺的紫外吸收谱图

Fig. 10 UV-vis spectrum of MA

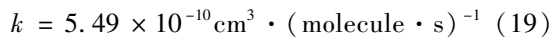
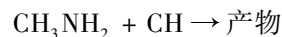
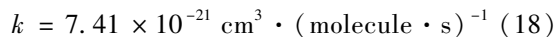
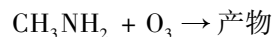
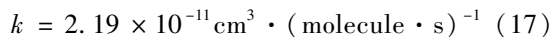
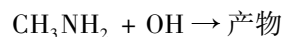
提到^[23], 一甲胺可以吸收 190 ~ 240 nm 的紫外光, 分子中的 C—N、C—H、N—H 键发生断裂而解离, 解离通道为: CH₃NH + H、CH₂NH₂ + H、CH₃ + NH₂ 和 CH₂NH + H₂.

一般来说, 气相中的光解反应过程通过两条途径: 紫外辐射直接光解和背景气体光解产生的丰富的活性基团间接解离. 根据表 3 中 GC/MS 的分析结果, 结合化学反应动力学参数及一甲胺的性质推测 KrBr* 准分子灯光降解一甲胺的机制.

首先, 在 207 nm 紫外辐射的作用下, 一甲胺被激发到激发状态, 使得 C—N (355 J·mole⁻¹)、C—H (392 J·mole⁻¹)、N—H (365 J·mole⁻¹) 断裂生成 CH₃·、CH₃NH·、CH₂NH₂·、NH₂·、H 等自由基, 在紫外光照射下, 这些自由基继续和气体中的 O₂、H₂O 反应生成 O·、OH·、CH₃O₂·、CH₃O·、NH·、HO₂·、O₃ 等活性粒子和自由基, 反应方程式如下^[24]:



显然, 体系中存在大量的活性粒子和自由基, 在紫外光辐射下继续反应使一甲胺完全氧化降解为 CO 和 CO₂, 或活性粒子和自由基之间反应形成醇、醛等次级产物.



方程(17)、(19)的反应速率常数比方程(18)

的反应速率高 10 ~ 11 个数量级,暗示当体系中 CH₃、O₃ 和 OH 自由基浓度相当时,一甲胺与 OH、CH 自由基的反应是导致一甲胺完全解离的主要反应。

产物中含有硝基化合物,说明一甲胺被氧化为 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 了。文献[25]关于水相中一甲胺光解的研究报道也提到一甲胺与 OH 自由反应可以生成 NO₂⁻ 和 NO₃⁻。

总之,KrBr* 准分子灯降解一甲胺经历了断键、短链碳自由基形成、脱氢以及自由基重组等过程,导致一甲胺被去除。

4 结论

(1)采用 207 nm KrBr* 准分子灯降解流动态一甲胺气体,测定了灯的功率和辐射光谱,分析了灯的输入功率、气体流速和初始浓度等参数对一甲胺气体的去除率的影响,考察了该技术降解一甲胺气体的能量利用率、碳平衡和 CO₂ 的选择性,测定了一甲胺气体降解后的产物,通过降解产物推测了降解机制。

(2)研究表明,较高的灯功率、初始浓度和较低的气体流速下,一甲胺可以获得较好的降解效果。初始浓度为 2 897 mg·m⁻³ 的一甲胺气体,气体流速为 44.8 m³·h⁻¹,输入功率为 65.1 W 时,能率达 586.1 g·(kW·h)⁻¹。

(3)在本实验条件下,由于气体流速较高,一甲胺来不及完全降解,碳平衡和 CO₂ 选择性偏低。一甲胺可以直接吸收 207 nm 紫外光发生解离,也可以与体系中形成的活性粒子和自由基反应而生成 CO、CO₂ 或醛、醇、硝基化合物等中间产物。

参考文献:

- [1] 张轶,黄若男,王晓敏,等. TiO₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 596-603.
- [2] 马莹,孙晓,何炼,等. 微波紫外无极碘灯降解硫化氢气体[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(5): 663-665.
- [3] Zhang J Y, Boyd I W. Efficient excimer ultraviolet sources from a dielectric barrier discharge in rare-gas/halogen mixtures[J]. Journal of Applied Physics, 1996, **80**(2): 633-638.
- [4] Avdeev S M, Emfeev M V, Skakun V S, et al. Spectral and energy parameters of multiband barrier-discharge KrBr excilamps[J]. Quantum Electronics, 2008, **38**(7): 702-706.
- [5] Zhang J Y, Boyd L W. Efficient XeI excimer ultraviolet sources from a dielectric barrier discharge[J]. Journal of Applied Physics, 1998, **84**(3): 1174-1177.
- [6] 庄晓波. 氦-卤素准分子紫外光源的特性研究[D]. 上海: 复旦大学, 2010. 12-34.
- [7] Jakob L, Hashem T M, Bürki S, et al. Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993, **75**(2): 97-103.
- [8] Matafonova G, Christofi N, Batoev V, et al. Degradation of chlorophenols in aqueous media using UV XeBr excilamp in a flow-through reactor[J]. Chemosphere, 2008, **70**(6): 1124-1127.
- [9] Gomez M, Murcia M D, Christofi N, et al. Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **158**(2): 120-128.
- [10] Gomez M, Murcia M D, Gomez J L, et al. A KrCl exciplex flow-through photoreactor for degrading 4-chlorophenol: experimental and modelling[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, **117-118**: 194-203.
- [11] Gomez M, Murcia M D, Gomez J L, et al. Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: experimental results and kinetic model[J]. Chemical Engineering and Processing, 2010, **49**(1): 113-119.
- [12] Feng X F, Zhu S L, Hou H Q. Investigation of 207 nm UV radiation for degradation of organic dye in water[J]. Water SA, 2006, **32**(1): 43-48.
- [13] 叶招莲,汪斌,路娟娟,等. 新型无极准分子光源深度处理水相中含 N-杂环化合物[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 849-856.
- [14] Tsuji M, Kawahara M, Noda K, et al. Photochemical removal of NO₂ by using 172-nm Xe₂ excimer lamp in N₂ or air at atmospheric pressure[J]. Journal of Hazardous and Materials, 2009, **162**(2-3): 1025-1033.
- [15] Tsuji M, Kumagai J, Tsuji T, et al. N₂O removal in N₂ or air by ArF excimer laser photolysis at atmospheric pressure[J]. Journal Hazardous and Materials, 2004, **108**(3): 189-197.
- [16] 冯祥芬,侯惠奇,朱绍龙. 172 nm 辐射降解恶臭气体二硫化碳的研究[J]. 化学世界, 2006, **47**(5): 257-259.
- [17] 马兴冠,马莹,陈琦,等. 微波无极紫外碘灯净化低浓度挥发性有机物的研究[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(7): 54-57.
- [18] Waschewsky G C G, Kitchen D C, Browning P W, et al. Competing bond fission and molecular elimination channels in the photodissociation of CH₃NH₂ at 222 nm[J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, **99**(9): 2635-2645.
- [19] Kachina A, Preis S, Lluellas G C, et al. Gas-phase and aqueous photocatalytic oxidation of methylamine: The reaction pathways[J]. International Journal of Photoenergy, 2007, ID 32524.
- [20] 徐冰冰,陈忠林,齐飞,等. 紫外光降解水中痕量 NDMA 的效能研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1908-1913.
- [21] 邵春雷,夏兰艳,顾丁红,等. 微波无极灯光解模拟 CS₂ 废气[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1627-1631.
- [22] Helali S, Puzenat E, Perol N, et al. Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation-Adsorption isotherms and kinetics[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, **402**(1-2): 201-207.

- [23] Baek S J, Choi K W, Choi Y S, *et al.* Vibrational structures of predissociating methylamines (CH_3NH_2 and CH_3ND_2) in $\bar{\text{A}}$ -states: Free internal rotation of CH_3 with respect to NH_2 [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**(22): 10057-10060.
- [24] Kantak M V, De Manrique K S, Aglaver R H, *et al.* Methylamine oxidation in a flow reactor: mechanism and modeling[J]. *Combustion and Flame*, 1997, **108**(3): 235-265.
- [25] Kim S, Choi W. Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4^{+}_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 suspension: The role of OH radicals [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(9): 2019-2025.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjks.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过20字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于300字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用1,1.1,1.1.1的形式,左起顶格书写,3级以下标题可用(1),(2)……表示,后缩2格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在3个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市2871信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjks@rcees.ac.cn;网址:www.hjks.ac.cn

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