

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析	刘晓慧, 朱彬, 高晋徽, 张恩红, 王红磊, 陈焯鑫, 王姝 (3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析	刘端阳, 魏建苏, 严文莲, 吕军, 孙燕 (3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征	刘鹏, 张国庆, 王剑琼, 吴昊, 李宝鑫, 王宁章 (3256)
上海城区PM _{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析	张懿华, 王东方, 赵倩彪, 崔虎雄, 李娟, 段玉森, 伏晴艳 (3263)
亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布	王红磊, 朱彬, 安俊琳, 段卿, 邹嘉南, 沈利娟 (3271)
无锡市冬季典型天气PM _{2.5} 中碳组分的污染特征	云龙龙, 陆钊, 张天舒, 伍德侠, 盛世杰, 陆亦怀, 刘建国 (3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物PM _{2.5} 排放特性分析	范真真, 赵亚丽, 赵浩宁, 梁兴印, 孙静雯, 王保贵, 王亚军 (3287)
重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究	祁心, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜 (3293)
双组分VOCs的催化氧化及动力学分析	卜龙利, 杨力, 孙剑宇, 梁欣欣, 虎雪姣, 孟海龙 (3302)
汽车排放超细微粒子浓度及粒径谱特征的实验研究	陆叶强, 陈秋方, 孙在, 蔡志良, 杨文俊 (3309)
疏勒河上游地表水化学离子特征及其控制因素	周嘉欣, 丁永建, 曾国雄, 吴锦奎, 秦甲 (3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量	陈朱虹, 陈能汪, 吴殷琪, 莫琼利, 周兴鹏, 鲁婷, 田蕴 (3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价	张雷, 秦延文, 马迎群, 赵艳民, 时瑶 (3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价	柏建坤, 李潮流, 康世昌, 陈鹏飞, 王建力 (3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析	李海燕, 石安邦, 瞿杨晨, 岳靖冰 (3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布	李光耀, 金军, 何畅, 王英, 马召辉, 李明园 (3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征	李如忠, 杨继伟, 钱靖, 董玉红, 唐文坤 (3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究	刘波, 盛明, 朱强, 杨霜, 檀炳超, 范冉, 南旭军, 何茂阳, 王国祥 (3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态	邵学新, 梁新强, 吴明, 叶小齐, 蒋科毅 (3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演	李渊, 李云梅, 吕恒, 朱利, 吴传庆, 杜成功, 王帅 (3389)
天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例	高洁, 江韬, 闫金龙, 魏世强, 王定勇, 卢松, 李璐璐 (3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度	李璐璐, 江韬, 卢松, 闫金龙, 高洁, 魏世强, 王定勇, 郭念, 赵铮 (3408)
Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究	王冉, 周雪峰, 胡学香, 胡春 (3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究	李欢旋, 万金泉, 马邕文, 黄明智, 王艳, 陈杨梅 (3422)
还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸	周红艺, 曾思思, 梁思, 韩鉴 (3430)
多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较	宋颖, 黄玉婷, 葛川, 张浩, 陈昕, 张志剑, 罗安程 (3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究	金鹏康, 常晋, 王先宝, 刘柯君, 王晓昌 (3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响	李祥, 张大林, 黄勇, 陈宗烜, 袁怡 (3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究	刘吉宝, 倪晓棠, 魏源送, 佟娟, 王亚伟 (3455)
“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究	吴静, 王广启, 曹知平, 李中华, 胡玉瑛, 王凯军, 左剑恶 (3461)
温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 刘捷, 沈耀良 (3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析	徐爱玲, 任杰, 宋志文, 吴等等, 夏岩 (3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究	国青青, 刘锐, 罗金飞, 王根荣, 陈吕军, 刘笑 (3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析	李志华, 张芹, 白旭丽, 刘毅 (3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析	李志华, 白旭丽, 张芹, 刘毅, 贺春博 (3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响	陈彩东, 胡晓娜, 章小强, 刘惠君 (3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学 (3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系	马文华, 张玮, 顾琬雯, 张瑞雷, 王丽卿 (3513)
Fontibacter sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(III)还原特性及电子传递机制研究	马晨, 杨贵芹, 陆琴, 周顺桂 (3522)
基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析	艾建超, 王宁, 杨净 (3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究	杨涵, 熊黑钢, 陈学刚 (3537)
不同施磷量(KH ₂ PO ₄)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化	郭亮, 李忠武, 黄斌, 王艳, 张艳 (3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响	杨世杰, 唐冰培, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响	刘新伟, 段碧辉, 夏全杰, 矫威, 郭再华, 胡承孝, 赵竹青 (3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响	龚雪, 王继华, 关键飞, 杨雪辰, 陈黛慈 (3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征	秦华军, 何丙辉, 赵旋池, 李源, 毛文韬, 曾清平 (3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片δ ¹³ C值的影响	杜雪莲, 王世杰, 罗绪强 (3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和CH ₄ 排放的影响	陈诺, 廖婷婷, 王睿, 郑循华, 胡荣桂, Klaus Butterbach-Bahl (3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附PM _{2.5} 能力研究	梁丹, 王彬, 王云琦, 张会兰, 杨松楠, 李昂 (3605)
污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响	刘敬勇, 卓钟旭, 孙水裕, 罗光前, 李晓明, 谢武明, 王玉洁, 杨佐毅, 赵素莹 (3612)
京津冀区域生产和消费CO ₂ 排放的时空特点分析	汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究	任春, 江梅, 邹兰, 李晓倩, 魏玉霞, 赵国华, 张国宁 (3632)
《环境科学》征稿简则(3279) 《环境科学》征订启事(3545) 信息(3364,3486,3552,3563)	

双组分 VOCs 的催化氧化及动力学分析

卜龙利, 杨力, 孙剑宇, 梁欣欣, 虎雪姣, 孟海龙

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 考察了微波加热与管式炉加热下挥发性有机化合物(VOCs)甲苯与氯苯的催化氧化性能, 并对双组分 VOCs 的反应动力学进行了分析. 结果表明, VOCs 的竞争吸附使得双组分中甲苯和氯苯的转化率比单组分降低 3% ~ 12%; 微波的“热点效应”与“非热效应”使得 VOCs 转化效率明显优于管式炉加热, 尤其是氯苯的转化率提高了 31% ~ 38%; 微波加热降低了氧化反应温度和处理能耗. 动力学分析表明, 微波加热下甲苯和氯苯的反应活化能比管式炉加热下减少了 2 146 J·mol⁻¹ 和 1 450 J·mol⁻¹, 微波加热下氯苯的化学反应速率常数是管式炉加热的 35 倍, 甲苯的反应速率常数提高了 6 倍.

关键词: 甲苯; 氯苯; 微波; 管式炉; 催化氧化; 反应动力学

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3302-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.09.009

Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis

BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, LIANG Xin-xin, HU Xue-jiao, MENG Hai-long

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

Abstract: Catalytic oxidations of two-component volatile organic compounds (VOCs) toluene and chlorobenzene were investigated under microwave heating and tube furnace heating, respectively, and reaction kinetics were analyzed in this paper. The research indicated that competitive adsorption between toluene and chlorobenzene reduced their removal efficiencies by 3% -12% as compared to single component. 'Hot spot effect' and 'non-thermal effect' under microwave irradiation obviously enhanced conversion efficiencies of VOCs, especially, the chlorobenzene removal was increased by 31% -38%. Moreover, reaction temperature and energy consumption were both reduced under microwave heating. The dynamic calculations showed that microwave heating decreased the activation energies by 2 146 J·mol⁻¹ and 1 450 J·mol⁻¹ for toluene and chlorobenzene, respectively, as compared with tube furnace heating. Meanwhile, microwave heating enhanced the reaction rate constants of chlorobenzene and toluene to about 35 times and 6 times of that of tube furnace heating.

Key words: toluene; chlorobenzene; microwave; tube furnace; catalytic oxidation; reaction kinetics

大多数的挥发性有机化合物(VOCs)有毒、有气味、有致癌性, 作为主要的大气污染物之一, VOCs 与氮氧化物在紫外线的照射下可发生光化学反应, 形成二次有机气溶胶, 影响大气能见度, 产生光化学烟雾^[1], 对人体健康产生极大的危害; VOCs 作为 PM_{2.5} 的前驱物, 是造成雾霾的元凶之一, 今年多次严重影响我国中东部地区的雾霾天气, 正越来越多地威胁到公众健康和生存环境. 因此, 开展 VOCs 废气治理技术研究有助于减缓雾霾和大气污染, 有助于保护人类健康, 目前相关的技术研究已成为环境保护领域的一个热点^[2].

催化氧化是一种终端处置技术并且高效、节能, 因此被认为是最具前景的一项污染治理技术^[3,4]. 当前的催化氧化处理技术主要以蓄热式催化氧化器为主, 同时采用传统的电加热, 这种加热方式无针对性、升降温缓慢、热量不易散发而易导致催化剂表面烧结与活性组分团聚. 微波加热具有选择性、速度快、无滞后性、操作方便且设备简单等优势, 同时微波还能够改变分子间的相互作用力, 使

化学反应速率更快、产率更高甚至可以改变产物的性能^[5,6]. 因此, 以微波加热替换传统电加热, 将微波与催化氧化技术相结合应用于污染物治理, 将是一种行之有效和具有应用前景的污染治理新技术.

目前, 针对单一组分 VOCs 催化氧化的研究比较多, 并取得了良好的效果^[7~11], 课题组前期也对此进行了探索研究工作^[12~15], 然而实际排放的 VOCs 废气成分较多, 单一组分的研究不能满足实际应用, 所以很有必要探讨双组分以及多组分 VOCs 的微波辅助催化氧化降解. 因此, 本研究以 TiO₂-5A 分子筛复合载体负载 Cu-Mn-Ce 活性组分为催化剂, 考察微波和管式炉两种不同加热方式下甲苯、氯苯混合气体的催化氧化效果, 分析催化剂结构变化, 探究双组分 VOCs 相互竞争对降解效率的影响, 并从动力学角度分析不同加热方式对降解反应速率

收稿日期: 2014-01-24; 修订日期: 2014-03-27

基金项目: 西安市产业技术创新计划-技术转移促进工程项目 (CX12176-④)

作者简介: 卜龙利(1973~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为污染物控制化学与技术, E-mail: bolongli@xauat.edu.cn

的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

5A 分子筛、钛酸丁酯 $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Ti}]$, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, 天津市天力化学试剂有限公司; 硝酸 (HNO_3) , 四川西陇化工有限公司; 硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、50% 硝酸锰 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 、甲苯 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ 、氯苯 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$, 天津市福晨化学试剂厂; 硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 上海山浦。

FA/JA 型电子天平, 上海民桥精密科学仪器有限公司; 101-3AB 型电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; SX-4-10 型马弗炉, 北京科伟永兴仪器有限公司; MCL-2 型微波炉, 四川大学无线电系; 管式电阻炉, SK2-1-10H 型, 沈阳市工业电炉厂; 6890N 型气相色谱仪, 美国安捷伦科技公司; V-Sorb 2800P 型比表面积(BET)测定仪, 北京金埃谱公司; JSM-6510LV 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子。

1.2 催化剂的制备与表征

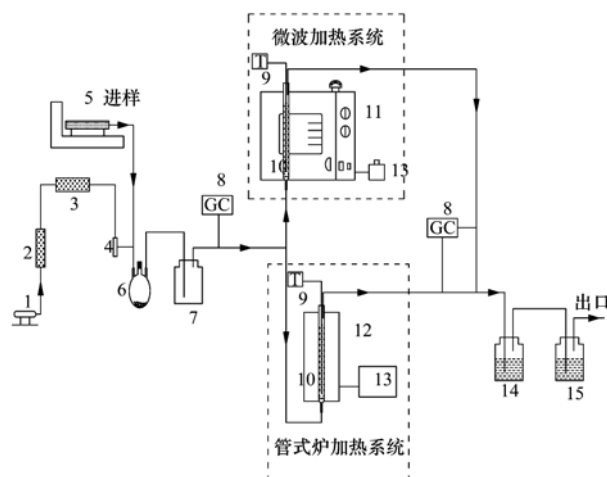
TiO_2 采用溶胶法制备, 然后将 120 g 5A 分子筛颗粒浸渍于 TiO_2 溶胶中凝胶 12 h, 其中 TiO_2 与 5A 分子筛质量比为 1:12^[15], 烘箱烘干后马弗炉内 773 K 下焙烧 3 h 即可得到纳米 TiO_2 -5A 分子筛复合载体。按 5A 分子筛: Cu: Mn: Ce = 20: 1: 1: 0.33^[12] (质量比), 采用传统浸渍法将 TiO_2 -5A 分子筛复合载体浸入硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、50% 硝酸锰 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 及硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 100 mL 混合溶液中 12 h, 373 K 下干燥 12 h, 马弗炉中 773 K 高温焙烧 4 h 制得所需 Cu-Mn-Ce/ TiO_2 -5A 分子筛催化剂。

催化剂比表面积(BET)采用北京金埃谱公司 V-Sorb 2800P 型物理吸附仪测定, 根据 BJH 法计算其孔容和孔径分布; 催化剂表面形貌(SEM)采用日本电子株式会社 JSM-6510LV 型扫描电镜予以观察, 在此基础上分析催化剂结构的变化。

1.3 催化氧化性能评价

反应装置主要由石英反应器 ($\Phi 28 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$) 和上下开孔、功率连续可调的 MCL-2 型微波炉(2 450 MHz)以及 SK2-1-10H 型管式电加热炉等组成, 吸波材料碳化硅颗粒填装在反应器底部而催化剂置于其上, 碳化硅与催化剂质量比为 1:5^[13], 具体的实验装置流程如图 1 所示。VOCs 催化氧化

时, 空气经过干燥、吸附过滤后进入蒸发器, 同时微量进样器注入甲苯与氯苯的混合液体, VOCs 气体在缓冲瓶中充分混合后分别进入微波多模腔和管式炉中进行催化氧化反应, 尾气经有机溶剂与碱液吸收净化后排空。反应器进出口气体中甲苯与氯苯的浓度通过 Agilent 6890N 型气相色谱仪(配置 FID 检测器)定量分析, 文中 T_{50} 、 T_{90} 和 T_{95} 分别指目标物转化率达到 50%、90% 以及 95% 时的催化剂床层温度。



1. 空气泵; 2. 干燥管; 3. 活性炭吸附管; 4. 转子流量计;
5. 微量进样器; 6. 气体蒸发器; 7. 缓冲瓶; 8. 气相色谱仪; 9.
- 热电偶温控仪; 10. 石英反应器; 11. 微波装置; 12. 管式炉;
13. 变压器; 14. 有机溶剂吸收液; 15. 碱吸收液

图 1 实验装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus

2 结果与讨论

2.1 不同加热方式下 VOCs 的催化氧化

实验在常压、甲苯与氯苯各自初始浓度 $2\,000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、空气流量 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下考察了微波和管式炉加热方式下单组分甲苯、氯苯和双组分混合时的催化氧化效果。

由图 2(a) 可见, 对于单组分 VOCs, 微波加热下甲苯 T_{95} 为 513 K, 氯苯 T_{95} 为 547 K, 其完全氧化温度比甲苯高出 34 K, 说明氯苯比甲苯更难氧化, 这与氯与苯环的结合键能大于甲基与苯环的结合键能有关; 管式炉加热下甲苯 T_{95} 为 546 K, 比微波加热高出 33 K, 而氯苯的转化率则明显降低, 573 K 下也只有 80% 的转化率, 低于微波的 95%, 对比发现, 微波加热明显提高了 VOCs 的氧化效率。

从图 2(b) 可以看出, 对于双组分 VOCs, 微波加热下双组分甲苯和氯苯的转化率在 513 K 下分别为 90% 和 80%, 而管式炉加热下甲苯和氯苯的转化率

为 85% 和 51%, 微波加热效果好于管式炉加热, 尤其是显著提高了氯苯的转化率近 30%。相关研究表明, 微波可以加速许多化学反应, 可以使某些在传统加热条件下不发生的反应得以实现^[16], 或使一些通常条件下不易发生的反应迅速发生^[17], 还可以提高有机、无机化学反应速率^[18]。催化活性组分铜、锰颗粒因微波穿透损失可形成“局部热点”^[19], 从而在床层温度整体不高的情况下提高了甲苯、氯苯的转化率。此外, 微波对化学反应的作用机制是非常复杂, 除微波的“热效应”^[20]以外, 微波的“偶极极化效应”可使极性化合物分子高速振动, 从而降低反

应活化能而促进氧化反应; 氯苯的极性较强, 所以受微波“非热效应”^[21]影响大, 甲苯极性较小而转化率提高幅度较小。

图 2(c)、2(d) 对比了微波辅助和管式炉加热方式下单、双组分 VOCs 的催化氧化转化率, 可见无论何种加热方式, 相比于单组分 VOC, 双组分中甲苯和氯苯的转化率均有 3% ~ 12% 的下降, 而甲苯的转化率始终高于氯苯。分析认为, 目标物首先要吸附于催化剂上才能被反应, 由于二者在催化剂上发生竞争吸附, 使得各自的吸附效果都下降, 从而使得氧化效果减弱。

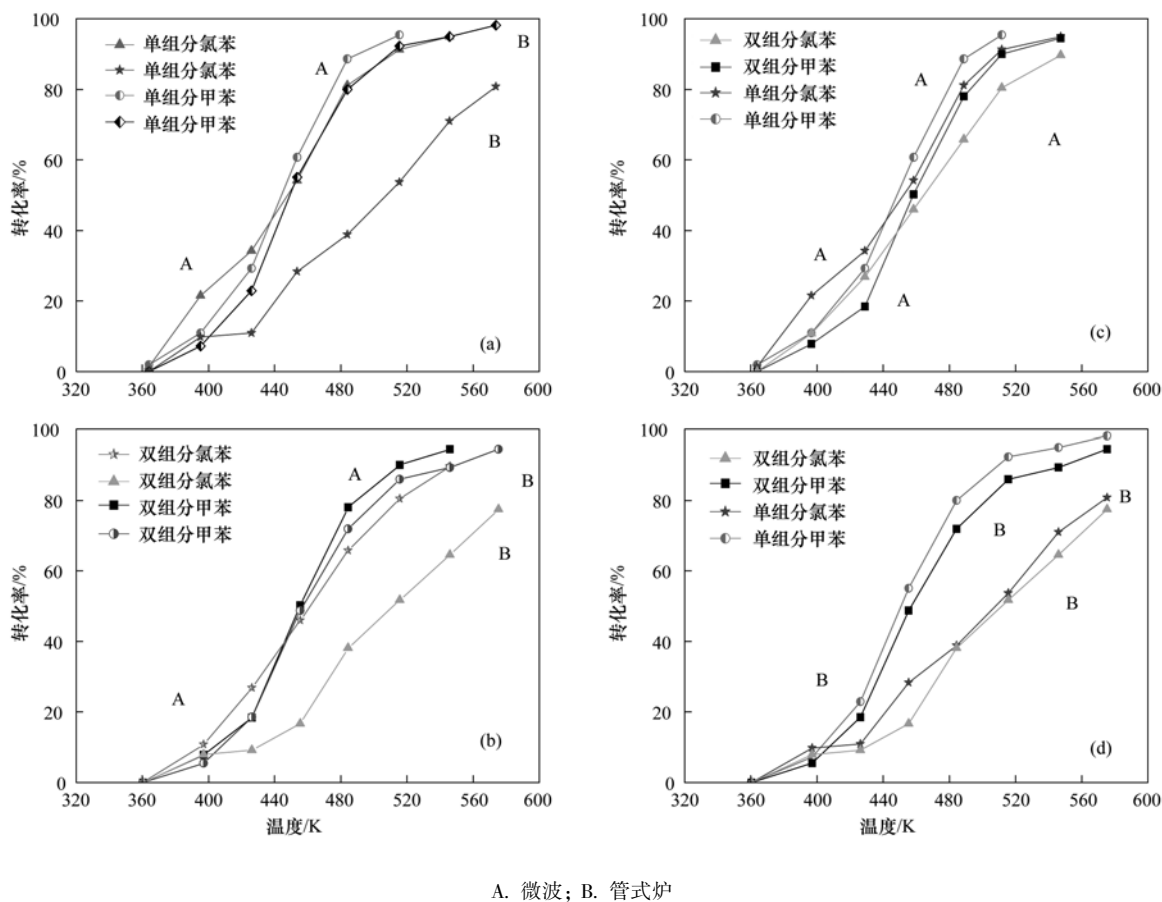


图 2 不同加热方式对 VOCs 去除率的影响

Fig. 2 Influence of different heating modes on VOCs removal efficiencies

表 1 给出了微波和管式炉加热下单、双组分 VOCs 的起始转化温度 (T_{50}) 和完全转化温度 (T_{95})。可以看出, 微波加热下, 双组分中甲苯 T_{95} 为 546 K, 此时氯苯的转化率为 90%; 管式炉加热下, 双组分中甲苯 T_{95} 为 578 K, 此时氯苯只有 76% 的转化率。可见相同转化率下, 微波加热明显降低了氧化反应温度; 相同的反应温度下, 相比于管式炉加热, 微波加热提高了甲苯的转化率 5% 左右, 提高了氯苯的转化率 29% ~ 38%。实

验过程中, 电炉功率为 44 ~ 128 W, 而微波功率为 18 ~ 58 W, 微波加热在提高 VOCs 转化率和降低氧化反应温度的同时也明显减少了反应能耗。与常规电加热方式相比, 微波加热一般可以节电 30% ~ 50%^[22]。分析认为, 微波以光速渗入物体内部, 由电子、离子的移动或缺陷偶极子的极化而被吸收转变成热量, 形成物料内外部整体加热的效果, 大大降低了热损失, 可达到快速加热与节能的作用。

表 1 不同加热方式下甲苯、氯苯转化效率对比/K

Table 1 Conversion rates of toluene and chlorobenzene under different heating modes/K					
加热模式	温度/K	单组分		双组分	
		甲苯	氯苯	甲苯	氯苯
微波加热	T_{50}	445	449	458	465
	T_{95}	513	547	546	—
管式炉加热	T_{50}	449	506	458	512
	T_{95}	550	—	578	—

2.2 催化剂表征

实验测定了催化剂的比表面积 (BET) 及孔径分布 (图 3), 以此分析催化剂结构的变化. 由图 3 可知, 微波加热反应前后 Cu-Mn-Ce/TiO₂-5A 催化剂的氮气吸附-脱附等温线属于 Gibbs 吸附等温线 IV 型曲线, 具有多分子层吸附现象^[23], 表明催化剂中孔吸附剂上吸附质与吸附剂间存在较强的亲和力. 在 P/P_0 为 0.2 ~ 1.0 的范围内有一个典型的 H4 型滞留回环, 说明催化剂具有介孔孔道^[24]. 管式炉加热反应后催化剂的氮气吸附-脱附等温线属于 Gibbs 吸附等温线 II 型曲线, 没有出现滞留回环现象, 说明催化剂经管式炉加热后结构明显改变.

图 4 表明, 微波和管式炉加热反应前后的催化剂孔径都比较窄, 介于 1 ~ 10 nm, 但管式炉加热反应后催化剂孔径整体上升, 平均孔径 4.83 nm, 相比微波加热和反应前催化剂都有明显增大. 从表 2 可以看出, 管式炉加热反应后的催化剂比表面积明显

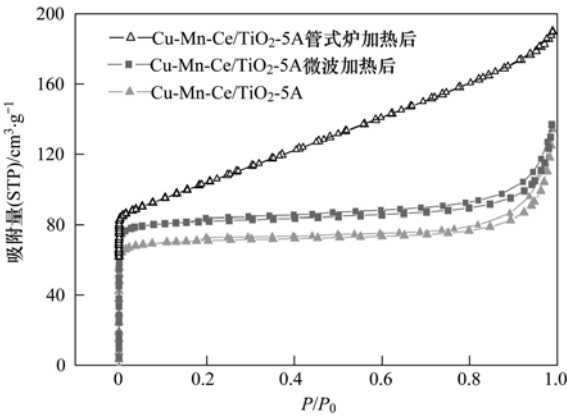


图 3 催化剂吸附-脱附等温线

Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms of the catalysts

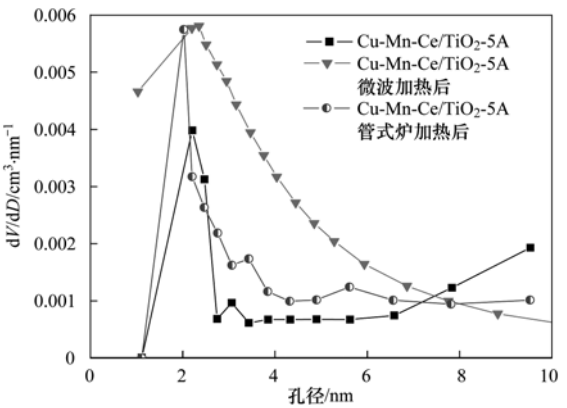


图 4 催化剂孔径分布

Fig. 4 Pore size distributions of the catalysts

表 2 不同催化剂的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface areas and porosity parameters of different catalysts						
催化剂	$A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{mic}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	mic/%	D/nm
Cu-Mn-Ce/TiO ₂ -5A	236.38	215.44	0.19	0.1	37	3.25
Cu-Mn-Ce/TiO ₂ -5A 微波加热后	275.02	242.32	0.21	0.11	45	3.07
Cu-Mn-Ce/TiO ₂ -5A 管式炉加热后	712.78	0	0.86	0	—	4.83

增大, 孔径增大, 微孔几近消失, 推测在管式炉加热反应时放出的热量来不及散失, 使得催化剂组成发生烧结和团聚现象, 改变了催化剂孔道结构, 从而影响催化剂活性而降低了 VOCs 的转化率.

通过对催化剂进行 SEM 表征, 由图 5(a) 可知新制备的 Cu-Mn-Ce/TiO₂-5A 催化剂表面活性组分颗粒尺寸集中在 3.7 ~ 4.6 μm 之间, 微波加热反应后活性组分颗粒尺寸集中在 3.3 ~ 6.6 μm 之间[图 5(b)], 管式炉加热后催化剂颗粒增大到 9.8 ~ 15 μm[图 5(c)], 表明微波加热对催化剂结构影响甚小, 活性组分颗粒在微波辐照下未发生移动与团聚. 微波的体加热比管式炉加热更有利于保持催化剂活

性组分的均匀分布与结构的稳定性, 从而保持良好的催化氧化效果, 图 2 的实验结果有力地支持了这一结论.

2.3 反应动力学

为了进一步研究两种加热方式对 VOCs 催化氧化反应速率、反应活化能以及化学反应速率常数的影响, 实验进行了双组分 VOCs 反应动力学分析, 详细计算方法参见文献[25].

2.3.1 反应级数计算

甲苯催化氧化反应速率方程可表示为:

$$r_{\text{C}_7\text{H}_8} = -\frac{1}{W} \frac{dc_{\text{C}_7\text{H}_8}}{dt} = k_{\text{C}_7\text{H}_8} c_{\text{C}_7\text{H}_8}^a \quad (1)$$

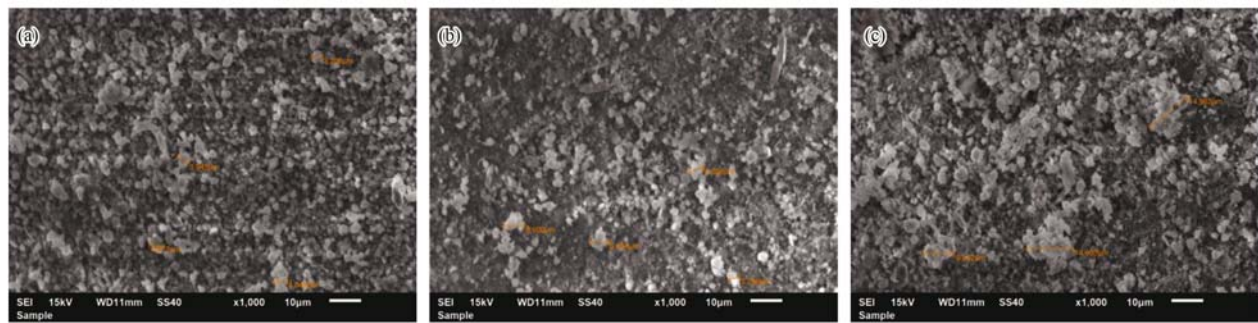


图5 催化剂 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of the catalysts

反应速率的计算式为:

$$r_{C_7H_8} = \frac{x \cdot c_{C_7H_8} \cdot SV/3600}{22.4 \cdot Q} \tag{2}$$

式中, $k_{C_7H_8}$ 为表观速率常数, s^{-1} (包括作为常数的氧的贡献); $r_{C_7H_8}$ 为反应速率, $mol \cdot (mL \cdot s)^{-1}$; x 为 C_7H_8 的转化率, %; $c_{C_7H_8}$ 为 C_7H_8 的进口浓度, 体积分数 (10^{-6}); a 为反应级数; SV 为空速, h^{-1} (本实验为 $900 h^{-1}$); W 为催化剂体积, mL (本实验为 $92 mL$); Q 为反应总气量 (本实验为 $80 L \cdot h^{-1}$).

微波加热和实验反应温度 $453 K$ 下, 根据不同甲苯进口浓度下的反应转化率, 依据上述公式可求出对应的反应速率, 计算结果如表 3 所示.

表 3 反应速率随甲苯进口浓度的变化

Table 3 Change of reaction rate versus C_7H_8 concentration				
$c_{C_7H_8} \times 10^{-6}$	$\ln c_{C_7H_8}$	$x/\%$	$r_{C_7H_8} \times 10^{-8}$ / $mol \cdot (mL \cdot s)^{-1}$	$\ln r_{C_7H_8}$
210	-8.47	76.7	2.25	-17.61
260	-8.25	74.4	2.70	-17.43
340	-7.99	72.1	3.42	-17.19
420	-7.78	64.2	3.76	-17.10
500	-7.60	59.0	4.12	-17.00
570	-7.47	57.3	4.56	-16.90
630	-7.37	54.1	4.75	-16.86

以甲苯进口浓度的自然对数 $\ln c_{C_7H_8}$ 为横坐标, 反应速率的自然对数 $\ln r_{C_7H_8}$ 为纵坐标作图, 可计算分析甲苯氧化反应的级数. 采用同样的方法对微波加热下氯苯, 管式炉加热下甲苯和氯苯进行反应级数计算, 相关结果一并如图 6 所示.

由图 6 的线性回归处理可知, 微波加热下甲苯、氯苯的数学模型为:

$$y = 0.674 0x - 11.867 0 \quad (R^2 = 0.988)$$

$$y = 0.624 9x - 12.165 0 \quad (R^2 = 0.982)$$

由模型公式可知, 甲苯与氯苯的反应级数分别

为 0.674 和 0.624 9.

管式炉加热下甲苯、氯苯的数学模型为:

$$y = 0.696 3x - 11.909 1 \quad (R^2 = 0.990)$$

$$y = 0.550 0x - 13.695 5 \quad (R^2 = 0.995)$$

可知, 甲苯与氯苯的反应级数分别为 0.696 3 和 0.550 0.

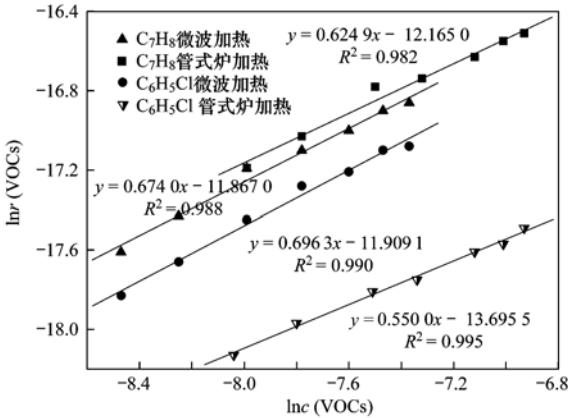


图 6 VOCs 进口浓度对反应速率的影响

Fig. 6 Effects of VOCs concentration on reaction rate

2.3.2 反应活化能及反应数率常数计算

由 Arrhenius 方程:

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3}$$

式中, r 为反应速率, $mol \cdot (mL \cdot s)^{-1}$; E_a 为反应活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R 为 $8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$; T 为反应温度, K .

可得: $\ln r = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$

设反应速率方程为:

$$r_{C_7H_8} = k_{C_7H_8} f(c) = k_0 f(c) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{4}$$

两边取对数, 有:

$$\ln r_{C_7H_8} = \ln k_0 + \ln f(c) - \left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{5}$$

式中, $f(c)$ 为进口体积分数的函数, 当 c 固定时, $f(c)$ 为定值. 以 $1/RT$ 为横坐标, 反应速率的自然对数 $\ln r_{C_7H_8}$ 为纵坐标, 得到图 7, 回归曲线的斜率即为活化能 E_a .

微波加热下, 对 $\ln r$ 和 $1/RT$ 进行线性回归, 根据甲苯进口体积分数为 550×10^{-6} , 空速为 900 h^{-1} 时测得的反应温度对甲苯去除效率的影响, 计算求得反应速率如表 4 所示.

表 4 不同反应温度下甲苯反应速率的变化
Table 4 Reaction rate changes of C_7H_8 at different reaction temperatures

温度 /K	$(1/RT) \times 10^{-4}$ /mol·J ⁻¹	$x/\%$	$r_{C_7H_8} \times 10^{-8}$ /mol·(mL·s) ⁻¹	$\ln r_{C_7H_8}$
364	3.30	0	0	—
397	3.03	7.9	0.61	-18.91
429	2.80	18.4	1.41	-18.08
459	2.62	50.3	3.86	-17.07
489	2.46	78.0	5.98	-16.63
512	2.35	90.0	6.91	-16.49
547	2.20	94.5	7.25	-16.44

由此得到数学模型:

$$y = -31\,883x - 9.054\,8 \quad (R^2 = 0.962\,5)$$

因此, 甲苯氧化反应的活化能 $E_a = 31\,883 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln k_0 + \ln f(c) = -9.054\,8$, 得 $k_0 = 0.017 \text{ mol} \cdot (\text{mL} \cdot \text{s})^{-1}$, 故反应速率 $r_{C_7H_8} = 0.017 \exp(-31\,883/RT)$.

综上, 微波加热下 Cu-Mn-Ce/TiO₂-5A 催化剂催化氧化甲苯的反应动力学方程为:

$$r_{C_7H_8} = -\frac{dc_{C_7H_8}}{dt} = 0.017 \exp\left(-\frac{31\,883}{RT}\right) [C_7H_8]^{0.67}$$

采用同样的方法对微波加热下氯苯催化氧化, 管式炉加热下甲苯、氯苯的催化氧化进行阿仑尼乌斯方程计算和曲线回归, 所得结果如图 7 所示, 相应的阿仑尼乌斯参数归纳总结于表 5.

计算可知, 微波加热下 Cu-Mn-Ce/TiO₂-5A 催化剂催化氧化氯苯反应动力学方程的最终形式为:

$$\begin{aligned} r_{C_6H_5Cl} &= -\frac{dc_{C_6H_5Cl}}{dt} \\ &= 0.003 \exp\left(-\frac{25\,740}{RT}\right) [C_6H_5Cl]^{0.62} \end{aligned}$$

同样, 管式炉加热下 Cu-Mn-Ce/TiO₂-5A 催化剂催化氧化甲苯和氯苯反应动力学方程的最终形式为:

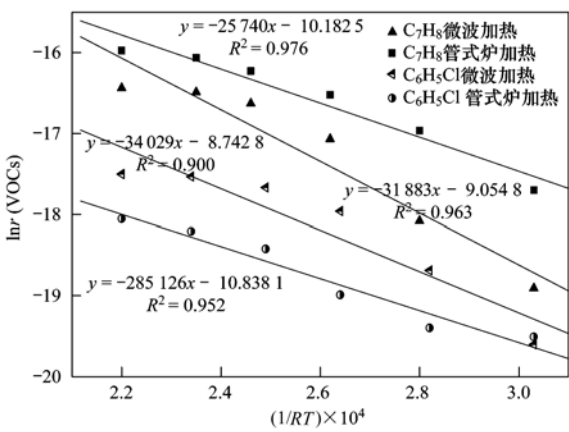


图 7 不同加热方式下 VOCs 阿仑尼乌斯曲线
Fig. 7 Arrhenius plots for VOCs oxidation under different heating modes

$$\begin{aligned} r_{C_7H_8} &= -\frac{dc_{C_7H_8}}{dt} \\ &= 0.035 \exp\left(-\frac{340\,293}{RT}\right) [C_7H_8]^{0.70} \\ r_{C_6H_5Cl} &= -\frac{dc_{C_6H_5Cl}}{dt} \\ &= 0.001 \exp\left(-\frac{27\,190}{RT}\right) [C_6H_5Cl]^{0.55} \end{aligned}$$

由表 5 可知, 微波加热和管式炉加热下, 双组分甲苯的催化氧化反应活化能分别为 $31\,883 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $34\,029 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 前指因子 k_0 分别为 $0.017 \text{ mol} \cdot (\text{mL} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $0.003 \text{ mol} \cdot (\text{mL} \cdot \text{s})^{-1}$; 双组分氯苯的催化氧化反应活化能分别为 $25\,740 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $27\,190 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 前指因子 k_0 分别为 $0.035 \text{ mol} \cdot (\text{mL} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $0.001 \text{ mol} \cdot (\text{mL} \cdot \text{s})^{-1}$. 分析可知, 相对于管式炉加热, 微波加热明显提高了双组分 VOCs 甲苯和氯苯的反应速率常数, 加快了氧化反应的进行, 同时降低了氧化反应所需的活化能, 使得反应可在更低的温度下得以进行. 郑诗礼等^[26]的研究表明, 常规 SO₂ 的碳热还原反应在 800℃ 以上反应才比较明显, 需要很高的活化能, Cooney 等^[27]计算的高温下碳还原一氧化氮的活化能为 64

表 5 不同加热方式下双组分 VOCs 催化氧化
反应动力学参数

Table 5 Kinetic characteristics for catalytic oxidation of two-component VOCs by different heating modes

VOCs	加热模式	E_a /J·mol ⁻¹	k_0 /mol·(mL·s) ⁻¹
甲苯	微波加热	31 883	0.017
	管式炉加热	34 029	0.003
氯苯	微波加热	25 740	0.035
	管式炉加热	27 190	0.001

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而马双忱等^[28]利用微波辐照活性炭床进行脱硫脱硝动力学研究,发现高温反应区 SO_2 的反应表观活化能为 $30.69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, NO 的反应表观活化能为 $24.06\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,微波热效应降低了反应活化能,促进了脱除反应的进行。

3 结论

(1)微波加热下甲苯、氯苯的氧化去除效果好于管式炉加热,同时明显降低了工艺处理的能耗。

(2)双组分甲苯和氯苯在 $\text{Cu-Mn-Ce/TiO}_2-5\text{A}$ 催化剂活性点位上的吸附竞争使得各自转化效率低于单组分;氯基和苯环结合键能大于甲基与苯环结合键能,使得氯苯的转化率低于甲苯。

(3)微波加热下催化剂孔结构和活性组分颗粒的分布保持稳定,从而保证了催化剂的催化氧化性能。

(4)动力学分析表明,微波与管式炉加热催化氧化甲苯和氯苯的反应均属于准一级反应。与管式炉加热相比,微波加热降低了甲苯和氯苯的反应活化能,同时提高了甲苯和氯苯的反应速率常数。微波辅助催化氧化 VOCs 高效而节能,具有一定的开发应用前景。

参考文献:

- [1] Li W B, Wang J X, Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, **148**(1-2): 81-87.
- [2] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展[J]. *物理化学学报*, 2010, **26**(4): 885-894.
- [3] Li X, Wang L J, Xia Q B, *et al.* Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor[J]. *Catalysis Communications*, 2011, **14**(1): 15-19.
- [4] Zimowska M, Michalik-Zym A, Janik R, *et al.* Catalytic combustion of toluene over mixed Cu-Mn oxides[J]. *Catalysis Today*, 2007, **119**(1-4): 321-326.
- [5] 金钦汉, 戴树栅, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 1-5.
- [6] Roussy G, Thiebaut J M, Souiri M, *et al.* Controlled oxidation of methane doped catalysts irradiated by microwaves[J]. *Catalysis Today*, 1994, **21**(2): 349-355.
- [7] 邹学军, 李新勇, 曲振平, 等. Si 掺杂 TiO_2 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3694-3698.
- [8] Wang X Y, Kang Q, Li D. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnOx-CeO_2 mixed oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **86**(3-4): 166-175.
- [9] 李吉花, 蒋毅, 王娟芸, 等. 用于苯催化燃烧的 $\text{Cu-Mn-O/Ce-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂[J]. *应用化学*, 2010, **27**(2): 137-141.
- [10] Finocchio E, Ramis, G, Busca, G. A study on catalytic combustion of chlorobenzenes[J]. *Catalysis Today*, 2011, **169**(1): 3-9.
- [11] Ma W J, Huang Q, Xu Y, *et al.* Catalytic combustion of toluene over Fe-Mn mixed oxides supported on cordierite[J]. *Ceramics International*, 2013, **39**(1): 277-281.
- [12] 张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 等. 微波加热下苯的催化氧化性能研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2759-2765.
- [13] 王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 等. 碳化硅协同分子筛负载型催化剂微波辅助催化氧化甲苯性能[J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2107-2115.
- [14] Bo L L, Liao J B, Zhang Y C, *et al.* CuO/zeolite catalyzed oxidation of gaseous toluene under microwave heating[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2013, **7**(3): 395-402.
- [15] 刘海楠, 卜龙利, 王晓晖, 等. 二氧化钛复合型催化剂制备及其微波辅助催化氧化甲苯性能[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(6): 1720-1727.
- [16] 许家喜. 微波与有机化学反应的选择性[J]. *化学进展*, 2007, **19**(5): 700-712.
- [17] Senise J T, Jermolovicius L A. Microwave chemistry-A fertile field for scientific research and industrial applications[A]. In: *Proceedings of Microwave and Optoelectronics Conference*, 2003. IMOC 2003. *Proceedings of the 2003 SBMO/IEEE MTT-S International*. Vol. 3[C]. Foz do Iguaçu, Brazil: IEEE, 2003.
- [18] Whittaker A G, Mingos D M P. The application of microwave heating to chemical syntheses[J]. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1994, **29**(4): 195-220.
- [19] Bo L L, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Microwave assisted catalytic oxidation of *p*-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(3): 1201-1206.
- [20] 黄卡玛, 刘永清, 唐敬贤, 等. 电磁波对化学反应的非热作用及其在电磁生物非热效应机理研究中的意义[J]. *微波学报*, 1996, **12**(2): 126-132, 146.
- [21] Banik S, Bandyopadhyay S, Ganguly S. Bioeffects of microwave-a brief review[J]. *Bioresource Technology*, 2003, **87**(2): 155-159.
- [22] 杨洲, 段洁利. 微波干燥及其发展[J]. *粮油加工与食品机械*, 2000, (3): 5-8.
- [23] Centeno M A, Paulis M, Montes M, *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds on $\text{Au/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **234**(1-2): 65-78.
- [24] 李翠平, 赵瑞红, 郭奋, 等. 负载 Ni 金属有序介孔氧化铝催化剂的制备及表征[J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(2): 157-161.
- [25] 李鹏. 新型 Cu-Mn/TiO₂ 苯类催化燃烧催化剂的研制及活性研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2007. 33-37.
- [26] 郑诗礼, 杨松青, 等. 碳热还原二氧化硫的热力学平衡验证[J]. *环境化学*, 1997, **16**(4): 300-305.
- [27] Cooney D O. Modeling the microwave catalyzed char reactor[J]. *Carbon*, 1991, **29**: 185.
- [28] 马双忱, 姚娟娟, 金鑫, 等. 微波辐照活性炭床脱硫脱硝动力学研究[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2011, **41**(9): 1234-1239.

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i> (3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO ₂ and CH ₄ at Mount Waliguan, China	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i> (3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shanghai Urban Area	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i> (3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During Typical Winter Days in Wuxi City	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i> (3280)
Emission Characteristics of PM _{2.5} from Blast Furnace Iron Making	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i> (3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i> (3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i> (3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i> (3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i> (3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i> (3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i> (3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i> (3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i> (3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i> (3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i> (3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (3408)
Synthesis of Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i> (3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i> (3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i> (3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i> (3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i> (3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i> (3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i> (3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i> (3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd ²⁺ on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i>	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i> (3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i> (3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(III) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i> (3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing (3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang (3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH ₂ PO ₄	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i> (3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i> (3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i> (3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ ¹³ C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang (3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i> (3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM _{2.5}	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i> (3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i> (3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO ₂ Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i> (3632)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 15, 2014

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人