

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究

孙衍卿, 孙震, 张景来*

(中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: 亚临界水直接液化是实现污泥资源化的一种潜在手段. 针对污泥亚临界水热液化水相产物中氮元素的变化规律进行了系统地研究. 结果表明, 在研究的反应温度和反应时间范围内, 水相产物中总氮的质量浓度 $\rho(\text{TN})$ 在 $2\,867.62 \sim 4\,171.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化, 氮的主要存在形态为氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)和有机氮(Org-N), 其中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 占 $54.6\% \sim 90.7\%$, Org-N占 $7.4\% \sim 44.5\%$, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 远远低于 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 及 $\rho(\text{Org-N})$. 反应温度是影响氮元素含量的重要因素, 相同反应时间下 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{Org-N})$ 随反应温度的升高而降低. 随反应时间的延长, $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{Org-N})$ 逐渐增加, 而 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 则呈现出先增加, 后平稳, 再些许减少的趋势.

关键词: 污泥; 直接液化; 亚临界; 水相产物; 氮

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2210-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.039

Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water

SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai*

(School of Environmental and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Hydrothermal liquefaction in subcritical water is a potential way to treat sewage sludge as a resource rather than a waste. This study focused on the transformation regularity of nitrogen in aqueous product which was derived from hydrothermal liquefaction of sewage sludge under different operating conditions. Results showed, within the studied temperature scope and time span, the concentration of total nitrogen (TN) fluctuated in the range of $2\,867.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $4\,171.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The two major exiting formation of nitrogen in aqueous product was ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) and organic nitrogen (Org-N). $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ possessed $54.6\% \sim 90.7\%$ of TN, while Org-N possessed $7.4\% \sim 44.5\%$. The concentration of nitrate nitrogen ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) was far more less than $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and Org-N. Temperature had a great influence on the transformation regularity of nitrogen. Both the concentration of TN and Org-N increased accordingly to the increase of reaction temperature. With the reaction time prolonging, the concentration of TN and Org-N increased, while the concentration of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ increased first, then became stationary, and then decreased slightly.

Key words: sewage sludge; direct liquefaction; subcritical water; aqueous product; nitrogen

城镇污水处理厂污泥是有机废水在生化处理过程中产生的二次污染物,其成分复杂污染物种类繁多;而又因其有机物含量较高,且含有较多的氮磷等营养元素,也被认为是一种不可多得资源^[1]. 污泥的资源化一直以来都是国内外学者研究的焦点. 污泥资源化的技术手段主要有厌氧消化、生物燃料电池、焚烧、热解、超临界水氧化和湿式氧化等^[2]. 水热液化技术本质上属于热解的一种,指在高温高压溶剂水存在的惰性气氛下将有机物质转变为液体燃料的过程. 该技术不受污泥高含水率的影响,液化所得的生物油热值高,且可从中提取苯、甲苯和二甲苯等高附加值的化学品^[3].

Lee等^[4]在20世纪80年代率先将该技术应用于污泥的资源化研究. 目前为止,各国学者已对污泥液化操作条件进行了全面系统的研究^[5~10],并探索了不同溶剂,不同催化剂以及不同生物质共液化对生物油产量的影响^[11~15]. 也有学者研究了磷及

重金属在液化过程中的迁移转化规律^[16,17]. 但是鲜见针对氮元素研究的报道. 污泥水热液化生物油中氮元素含量通常在 $3\% \sim 6\%$ 之间^[7,10,12],而原油的含氮量仅为 $0.05\% \sim 0.5\%$ ^[18]. 高含氮量不仅降低了生物油的热值,而且在生物油燃烧过程中产生较多的氮氧化物,造成二次污染. 除此之外,高含氮量也限制了生物油的加工改质,易造成改质催化剂的中毒^[19]. 因此,如何降低生物油中氮元素的含量是污泥水热液化技术发展过程中必须解决的问题.

高温高压水热液化过程中,水不仅是一种有效的溶剂,而且对有机物的液化反应具有一定的催化作用^[20]. 本研究主要探讨了不同操作条件下,污泥

收稿日期: 2014-11-02; 修订日期: 2015-01-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(SS2012AA023107)

作者简介: 孙衍卿(1988~)男,硕士研究生,主要研究方向为生物质替代能源, E-mail: sunnyanqing@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangjl@ruc.edu.cn

亚临界水热液化水相产物中氮元素的主要存在形态和变化规律,以期为明确氮元素在液化过程中的迁移转化规律以及后续降低生物质油中氮元素含量的研究提供数据与理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究所用原始污泥取自北京市某污水处理厂,为二沉池脱水污泥,污泥含水率约为 81.5%,总有机质含量为 60.5%,元素分析结果见表 1。该污泥经 105℃ 烘干 24 h 后,破碎,过 100 目筛,并于 4℃ 条件下密封储藏,备用。

表 1 污泥样品的性质¹⁾

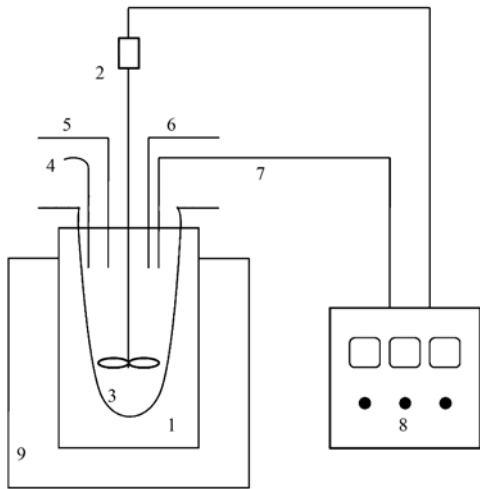
Table 1 Properties of sewage sludge

元素	C	H	O	N	S
含量(质量分数)/%	32.13	4.81	16.31	6.62	0.63

1) 原料为不含水的干污泥粉; O 元素含量用差量法计算

1.2 装置

高温高压反应釜,有效容积 1.8 L,最高操作温度 450℃,最高操作压力为 35 MPa,磁力搅拌桨转速为 0~1 000 r·min⁻¹,其示意图见图 1。



1. 反应釜体; 2. 磁力搅拌装置; 3. 冷却水管; 4. 取样口;
5. 排气口; 6. 进气口; 7. 电热偶; 8. 显示器及控制装置; 9. 电炉

图 1 水热液化试验所用装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of hydrothermal liquefaction reactor

1.3 操作流程

为模拟原始污泥含水率,试验每次取 120 g 污泥粉,加 480 mL 去离子水,事先搅拌混匀后加入反应釜内。向反应釜内通入 N₂ 气检验装置气密性并排除釜内空气,但并不向反应系统提供初始压力。设置反应温度,加热,并开启磁力搅拌装置。待温度

到达设定温度后开始计时,保持一定的停留时间,该时间即是污泥液化的反应时间。反应结束待釜温降到室温后分别用 400 mL 清水及 500 mL CH₂Cl₂ 对反应釜内壁、冷却水管及磁力搅拌桨进行清洗,最后进行产物的萃取及分离。具体操作流程见图 2。本试验共设置了 5 个反应温度,即 240、260、280、300、320℃,每个温度点下的反应停留时间分别为: 0、20、40、60、80 min。

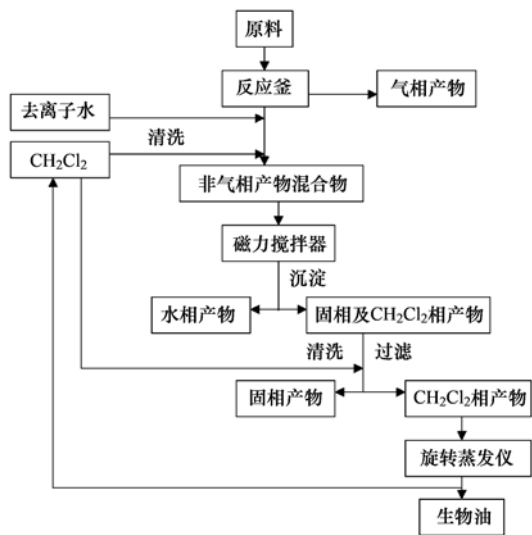


图 2 污泥水热液化操作流程

Fig. 2 Steps of hydrothermal liquefaction of sewage sludge

1.4 分析方法

污泥含水率及有机质含量采用标准 CJ/T 221-2005 中规定的方法测定,污泥元素含量采用元素分析仪测定。液化所得水相产物中 $\rho(\text{TN})$ 用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定; $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法测定; $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 用水杨酸-次氯酸盐光度法测定。 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 用离子选择性电极法进行测定^[21]。水相产物中的 $\rho(\text{Org-N})$ 采用差量法计算,等于总氮浓度减去无机氮浓度。

2 结果与讨论

2.1 水相产物总量的变化情况

按图 2 所示流程,在不同操作条件下得到的水相产物总量见表 2。由于所有试验初始用水量均为 480 mL,清洗用水量为 400 mL,因此导致水相产物总质量变化的原因主要有化学反应和相关误差等。其中,液化反应包括一系列的复杂反应,如水解反应,裂解反应,聚合反应以及异构化反应等^[22]。不同反应条件下,反应产生的水量(或消耗的水量)以及产生的水溶性物质的种类与质量都会有所不同。

然而,从表 3 可知,相同温度不同反应时间以及相同时间不同反应温度的水相产物产量的标准偏差(σ)并不大. 因此,在下文的讨论中以水相产物中各类含氮物质的质量浓度为标准,讨论氮元素在液化过程中的变化规律.

表 2 不同操作条件下所得水相产物的总量/g
Table 2 Total mass of aqueous product in different operating conditions/g

$T/^{\circ}\text{C}$	t/min				
	0	20	40	60	80
240	859.51	839.87	849.26	856.88	835.97
260	856.47	858.45	835.2	842.35	828.46
280	845.76	848.20	857.31	824.26	825.5
300	850.12	823.53	824.74	839.25	857.42
320	847.22	838.17	852.49	841.92	831.68

表 3 不同操作条件下水相产物总产量变化的标准偏差
Table 3 Standard deviation of total mass of aqueous product derived from different liquefaction

$T/^{\circ}\text{C}$	240	260	280	300	320
不同时间的 σ	10.29	13.09	14.64	15.05	8.03
t/min	0	20	40	60	80
不同温度的 σ	5.95	12.935	13.465	11.60	12.69

2.2 水相产物中总氮的变化情况

水中总氮(TN)通常包括有机氮(Org-N)及无机氮,无机氮又包括氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)和亚硝态氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$). 试验测得了不同液化操作条件下,水相产物中总氮的变化情况,如图 3 所示. 相同反应时间下,随着反应温度的升高,水相产物中 $\rho(\text{TN})$ 不断降低. 当反应停留时间为 60 min 时,240 $^{\circ}\text{C}$ 液化所得水相产物中 $\rho(\text{TN})$ 从 3 806.12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,降到了 320 $^{\circ}\text{C}$ 时的 3 417.59 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

污泥中的有机物质主要是微生物的残体,污泥中氮的存在形态主要是蛋白质氮,其次是吡啶氮^[23]. 蛋白质在高温高压水中首先水解为氨基酸,随后氨基酸进一步分解为乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸以及氨基乙醇和氨等含氮类物质^[24]. 另外,蛋白质和氨基酸的水解反应是一个吸热过程,随着反应温度的升高,水解程度及水解速率不断加强. 因此,水相产物中 $\rho(\text{TN})$ 随温度升高而降低可能是因为随着反应温度的升高,蛋白质和氨基酸分解程度较强,蛋白质中的氮主要以氨气(NH_3)的形式从水中逸出.

从图 3 中也不难看出,相同反应温度下,随着反映停留时间的延长,水相产物中 $\rho(\text{TN})$ 不断增加. 以反应温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 为例,当反应时间由 0 min 延长

至 80 min 时,水相产物中 $\rho(\text{TN})$ 由 3 126.85 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到了 3 662.04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 除了蛋白质水解为氨基酸外,这也可能是因为吡啶衍生物随着反应时间的延长不断水解生成吡啶及易溶于水的小分子吡啶衍生物. 另外,污泥中的糖类等物质也发生水解反应,随着反应时间的延长,糖类水解以及氨基酸水解的产物会发生 Maillard 反应,生成可能溶于水的含氮杂环化合物^[25]. 需要明确的是,由于蛋白质氮是污泥中氮元素的主要存在形态,因此蛋白质的水解及氨基酸的进一步转化是水相产物中总氮随时间延长而增加的主要原因.

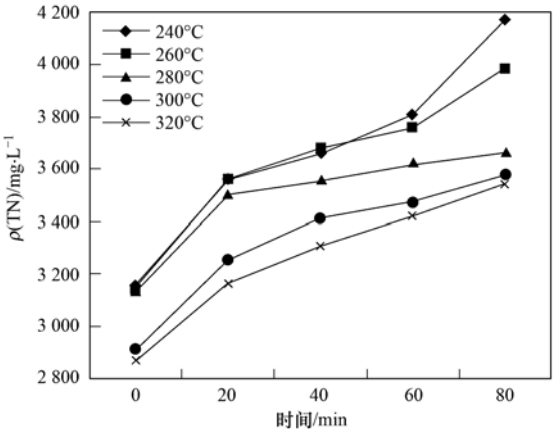


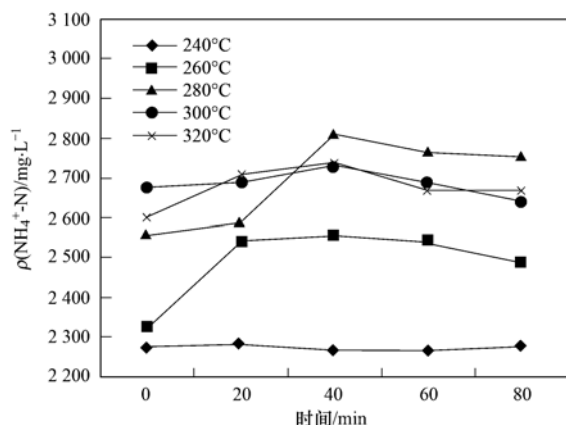
图 3 水相产物中 $\rho(\text{TN})$ 的变化情况

Fig. 3 Concentration changes of TN in aqueous product

2.3 水相产物中氨氮的变化情况

考虑到吡啶氧化开环的稳定性较强^[26],认为污泥水热液化水相产物中氨氮主要是通过氨基酸的脱氨基作用产生,而氨基酸则来自于蛋白质的水解. 相关研究表明,由于蛋白质中的肽键比较稳定,其在温度低于 230 $^{\circ}\text{C}$ 的水中水解缓慢^[27,28]. 这也就说明了当反应时间小于 20 min 时,为什么图 4 中会出现水相产物中 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 随反应温度的升高而增加的现象. 不过当温度 $\geq 280^{\circ}\text{C}$, 反应时间 ≥ 40 min 时, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 并没有随温度的变化而呈现出明显的规律. 随着反应时间的延长, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 没有显著的变化,这说明相关反应近似达到了平衡.

值得注意的是,当反应温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 并没有发生明显变化. 在 0 ~ 80 min 的反应时间内, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 仅在 2 266.45 ~ 2 285.36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间波动. 结合图 3 中反应温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\rho(\text{TN})$ 随反应时间延长而不断增大的现象可知,该温度下氨基酸的脱氨基反应速率小于蛋白质的水解速率. 这也验证了 Rogalinski 等^[24] 的相关研

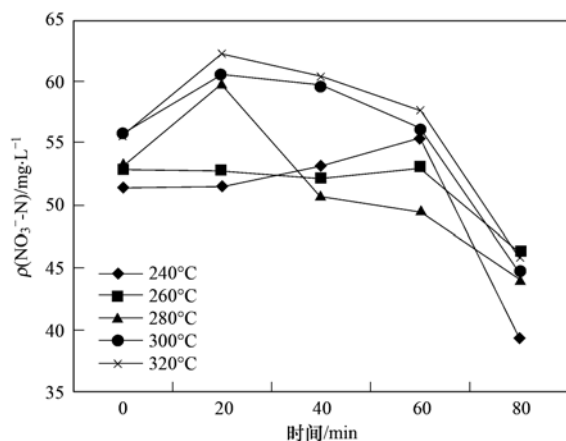
图4 水相产物中 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的变化情况Fig. 4 Concentration changes of NH_4^+-N in aqueous product

究,即当温度小于 250°C 时,氨基酸的分解速率小于蛋白质的水解速率。

2.4 水相产物中亚硝态氮及硝态氮的变化情况

N -(1-萘基)-乙二胺光度法是实验室中常用的测定水中亚硝态氮的方法,其检测下限为 $0.003 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然而,本试验水相产物中的亚硝态氮的浓度低于检出限。相同的现象也见于微藻的水热液化研究中,Alba 等^[29]发现链带藻(*Desmodesmus*)在 300°C 的水中反应5 min后,水相中亚硝态氮的浓度低于检出限。考虑到 NO_2^- 不稳定,具有一定的还原性,本试验中 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 低于检出限的原因可能是在污泥烘干预处理过程中将其中可能存在的少量 NO_2^--N 氧化为了 NO_3^--N 。

水相产物中 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 随液化条件变化而变化的情况如图5所示。 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 在 $35 \sim 65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化,远远小于 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$,说明硝态氮对污泥液化过程中氮元素的迁移转化规律影响不

图5 水相产物中 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的变化情况Fig. 5 Concentration changes of NO_3^--N in aqueous product

大。然而,从图5中可以看到,所有反应温度下, $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 在反应时间从60 min延长到80 min时都有一个明显减小的过程。反应温度为 240°C 时, $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 从60 min的 $55.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到了80 min的 $39.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。除此之外,温度 $\geq 280^\circ\text{C}$ 的情况下, $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 降低的拐点发生在20 min,早于 240°C 及 260°C 的60 min。这可能是由于在这段反应时间内,硝酸盐类物质从水中析出并吸附到固相产物中的原因,并且温度越高这种现象发生的越早。因为当水接近临界状态或处在超临界状态时,水的介电常数不断减小,盐类物质的溶解度降低,并有可能从水中析出并吸附于其他载体上^[30]。

2.5 水相产物中有机氮的变化情况

水相产物中有机氮(Org-N)的浓度是由总氮浓度减去无机氮浓度计算所得。由于 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 低于检出限,并且 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 较小,因此计算所得的 $\rho(\text{Org-N})$ 主要由 $\rho(\text{TN})$ 及 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 决定。

从图6可以看出,在相同反应时间下,水相产物中 $\rho(\text{Org-N})$ 随温度升高而降低;在相同反应温度下, $\rho(\text{Org-N})$ 随反应时间延长而增加。与2.2与2.3节中的相关解释类似,随着反应温度的升高,水中氨基酸的分解速率高于蛋白质的水解速率,氮以 NH_4^+-N 的形式逐渐增加,因此随温度升高, $\rho(\text{Org-N})$ 不断减少。另外,随着反应时间的延长,吡啉衍生物逐渐水解生成吡啉及溶于水的吡啉衍生物,从而使 $\rho(\text{Org-N})$ 不断增加。此外,2.2节中提到的Maillard反应^[25]也可使液相产物中 $\rho(\text{Org-N})$ 增加。

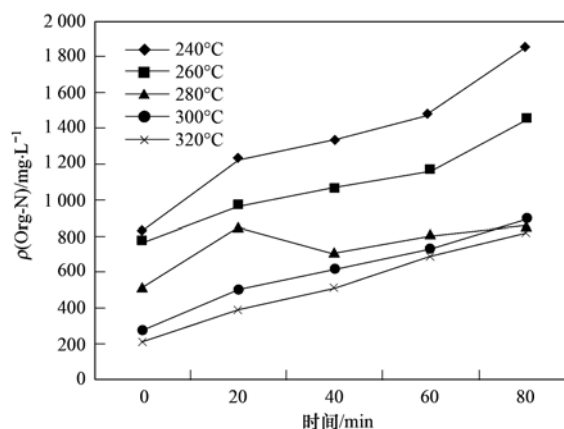
图6 水相产物中 $\rho(\text{Org-N})$ 的变化情况

Fig. 6 Concentration changes of Org-N in aqueous product

2.6 各类含氮物质所占百分比的变化情况

不同液化条件下各类含氮物质浓度占 $\rho(\text{TN})$ 的百分比(质量分数)变化情况可由图7反映。尽管

$\rho(\text{TN})$ 以及各种形态的氮浓度随反应温度及反应时间的变化而变化,但从图 7 可以看出, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在各种操作条件下都是水相产物中氮的主要存在形态,其浓度占 $\rho(\text{TN})$ 的 54.6% ~ 90.7%. 其次是 Org-N,其浓度占 $\rho(\text{TN})$ 的 7.4% ~ 44.5%. 因此,在后续降低

生物油中氮元素含量的研究中应着重研究水相产物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 Org-N 的作用.

相同反应时间下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 所占百分比均随反应温度升高而增加,Org-N 所占百分比则随温度升高而减小. 这是因为随着温度的升高 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 增加而 $\rho(\text{Org-N})$ 减小. 结合图 4 及图 6 可知,随反应时间的延长, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 和 $\rho(\text{Org-N})$ 整体都呈增加的趋势,其中 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 的增加主要发生在前 40 min. 但从图 7 中还可以看出,相同反应温度下,随着反应时间的延长, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 所占百分比减少,而 Org-N 所占百分比增加. 这说明相同反应温度下,在研究的时间范围内, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 生成的平均反应速率小于 Org-N 的平均生成速率.

3 结论

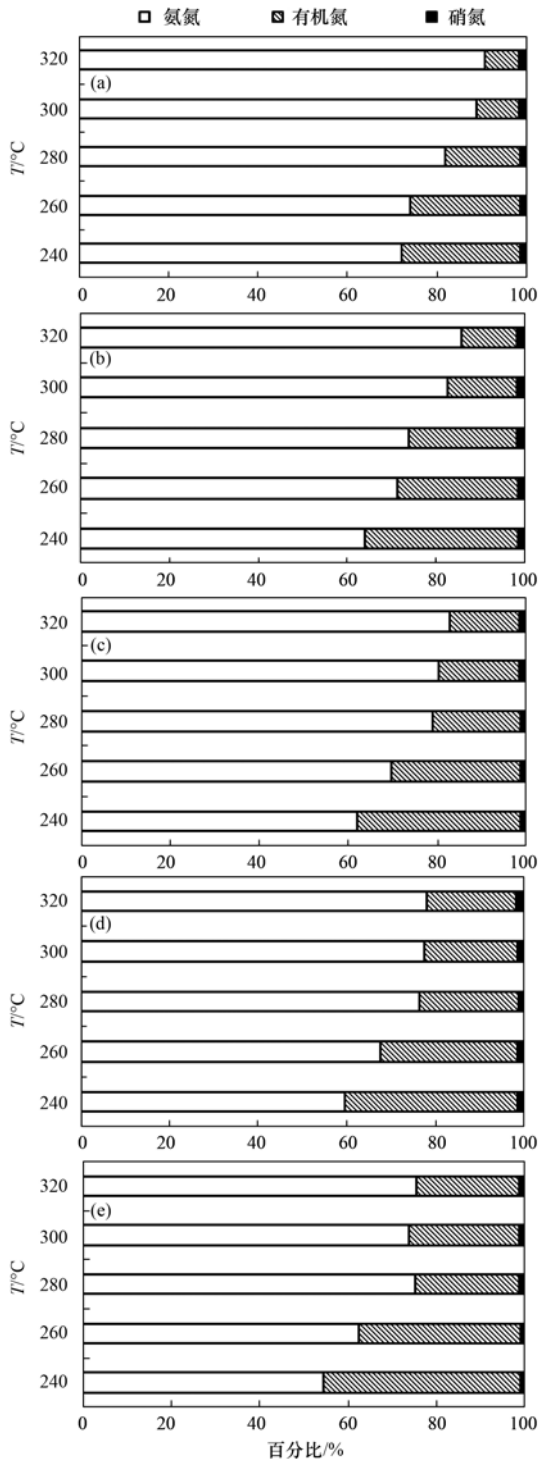
(1) 污泥亚临界水热液化水相产物中的氮元素主要以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Org-N 的形式存在.

(2) 反应温度及反应时间都对水相产物中氮元素的变化规律具有影响. 反应温度对氮元素的变化影响程度更大. 随着液化反应温度的升高, $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{Org-N})$ 不断降低,在前 20 min, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 随温度升高而升高,随后则没有明显规律. 相同反应温度下,随着反应时间的延长, $\rho(\text{TN})$ 及 $\rho(\text{Org-N})$ 不断增加; $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 则呈现出先增加后平稳,再些许降低的趋势. 在反应温度为 240℃ 时, $\rho(\text{TN})$ 随反应时间延长而不断增加并不是因为 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 的变化,而主要是因为 $\rho(\text{Org-N})$ 的增加.

(3) 在研究的反应时间范围内, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均生成速率小于 Org-N 的平均生成速率.

参考文献:

- [1] Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, *et al.* Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery [J]. *Water Research*, 2005, **39**(5): 902-910.
- [2] Tyagi V K, Lo S L. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **25**: 708-728.
- [3] Tian Y, Zuo W, Ren Z Y, *et al.* Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(2): 2053-2061.
- [4] Lee K M, Griffith P, Farrell J B, *et al.* Conversion of municipal sludge to oil [J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1987, **59**(10): 884-889.
- [5] Dote Y, Yokoyama S Y, Minowa T, *et al.* Thermochemical liquidization of dewatered sewage sludge [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1993, **4**(4): 243-248.



图中(a)~(e)分别指反应时间为0、20、40、60、80 min的情况

图7 不同形态的氮所占总氮的百分比情况

Fig. 7 Percentages of TN possessed by different formations of nitrogen

- [6] 何品晶, 邵立明, 李国建, 等. 城市污水厂污泥直接热化学液化制油过程研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 1995, **23**(3): 382-386.
- [7] Xu C B, Lancaster J. Conversion of secondary pulp/paper sludge powder to liquid oil products for energy recovery by direct liquefaction in hot-compressed water [J]. Water Research, 2008, **42**(6-7): 1571-1582.
- [8] Zhang L, Xu C C, Champagne P. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(8): 2713-2721.
- [9] 贺利民. 炼油厂废水处理污泥热解制油技术研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2011, **23**(2): 74-76.
- [10] 周磊, 韩佳慧, 张景来, 等. 污泥直接液化制取生物质油试验研究[J]. 可再生能源, 2012, **30**(3): 69-72.
- [11] 何品晶, 邵立明, 李国建, 等. 城市污水处理厂污泥直接热化学液化处理技术[J]. 环境科学, 1995, **16**(3): 75-78.
- [12] 欧国荣, 陈奇洲. 生活污水污泥油化试验研究[J]. 环境污染与防治, 1996, **18**(4): 20-21.
- [13] 黄华军, 袁兴中, 曾光明, 等. 污水厂污泥在亚/超临界丙酮中的液化行为[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(2): 197-203.
- [14] Rushdi A, Al-Mutlaq K F, Sasmal S K, *et al.* Alteration of sewage sludge biomass into oil-like products by hydrous pyrolysis methods [J]. Fuel, 2013, **103**: 970-979.
- [15] Shi W S, Liu C G, Shu Y J, *et al.* Synergistic effect of rice husk addition on hydrothermal treatment of sewage sludge: Fate and environmental risk of heavy metals [J]. Bioresource Technology, 2013, **149**: 496-502.
- [16] Zhai Y B, Chen H M, Xu B B, *et al.* Influence of sewage sludge-based activated carbon and temperature on the liquefaction of sewage sludge: Yield and composition of bio-oil, immobilization and risk assessment of heavy metals [J]. Bioresource Technology, 2014, **159**: 72-79.
- [17] Stark K, Plaza E, Hultman B. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base [J]. Chemosphere, 2006, **62**(5): 827-832.
- [18] 侯婷, 刘东, 邓文安, 等. 石油中含氮化合物的分离与分析方法[J]. 石油学报(石油加工), 2010, (增刊): 198-202.
- [19] 任飞. 石油中的氮化合物[J]. 广东化工, 2006, **33**(8): 38-40.
- [20] Akiya N, Savage P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water [J]. Chemical Reviews, 2002, **102**(8): 2725-2750.
- [21] 刘桂枝, 刘清华, 陈德英, 等. 离子选择性电极法测定水中硝酸盐氮[J]. 河南卫生防疫, 1988, (2): 79-80.
- [22] Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants [J]. Progress in Polymer Science, 1994, **19**(5): 797-841.
- [23] 张娜. 污泥热解过程中氮的迁移特性研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2013. 23-36.
- [24] Rogalinski T, Herrmann S, Brunner G. Production of amino acids from bovine serum albumin by continuous sub-critical water hydrolysis [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2005, **36**(1): 49-58.
- [25] Rizzi G P. Free radicals in the maillard reaction [J]. Food Reviews International, 2003, **19**(4): 375-395.
- [26] 蔡智鸣, 姚子鹏. 如何比较吡啶和苯的稳定性与反应活性[J]. 上海铁道医学院学报(医科版), 1995, **9**(1): 46-48.
- [27] Rogalinski T, Liu K, Albrecht T, *et al.* Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, **46**(3): 335-341.
- [28] Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, **47**(3): 373-381.
- [29] Alba L G, Torri C, Fabbri D, *et al.* Microalgae growth on the aqueous phase from hydrothermal liquefaction of the same microalgae [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **228**: 214-223.
- [30] Hodes M, Marrone P A, Hong G T, *et al.* Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation- Part A: fundamental and research [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2004, **29**(3): 265-288.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行