

电化学工艺处理有机废水的研究进展

聂春红^{1,2}, 王宝辉¹

(1. 东北石油大学 化学化工学院 黑龙江 大庆 163318; 2. 绥化学院 制药与化学工程系 黑龙江 绥化 152061)

[摘要] 综述了目前国内外学者在二维电极和三维电极的开发和改进方面的研究成果,指出了电化学氧化技术和电极材料的主要研究方向和发展趋势。提出为解决电化学水处理技术中提高电催化效率和延长电极寿命的问题,当前研究的主要方向应集中在阳极材料、反应器结构和处理工艺方面。

[关键词] 电化学氧化; 废水处理; 二维电极; 三维电极

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2011)04-0327-05

Research Progresses in Treatment of Organic Wastewater by Electrochemical Process

Nie Chunhong^{1,2}, Wang Baohui¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing Heilongjiang 163318, China;

2. Department of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Suihua College, Suihua Heilongjiang 152061, China)

Abstract: The recent research achievements in the development and improvement of two-dimensional and three-dimensional electrodes at home and abroad are summarized. The research and development directions for electrochemical oxidation technology and electrode materials are discussed. It is pointed out that the recent research directions should be focused on anode materials, reactor structure and treatment process to increase electro-catalytic efficiency and extend electrode life.

Key words: electrochemical oxidation; wastewater treatment; two-dimensional electrode; three-dimensional electrode

随着现代工业的高速发展,废水排放量越来越大,对环境的污染日益严重,水体污染已成为威胁人类生存的重大问题。造成水体严重污染的主要污染物是有机物^[1],传统的废水处理方法如物理法、化学法及生化法等对普通有机废水有效,但制药、农药、印染及某些化工废水中往往含有分子结构稳定的物质或抗生物物质,采用传统方法难以降解,致使对难降解有机废水的处理成为当前废水处理的难点和前沿课题。电化学氧化技术是使污染物在电极上发生直接电化学反应或利用电极表面产生的强氧化性活性物质使污染物发生氧化还原转变,后者被称为间接电化学转化。直接电化学转化通过阳极氧化可使有机污染物转化为无害物,这个过程伴生放出 O₂ 的副反应,使电流效率降低,但通过电极材料的选择和电位控制可加以防止。间接电化学转化可利用电化学反应产生的氧化还原剂 M 使污染物转化为无害物质,这时 M 是污染物

与电极交换电子的中介体。已有报道的这类中介体包括溶剂化电子、HO·、O₂·和 HO₂·等自由基^[2-4],它们可以分解污染物^[5]。

电化学氧化技术具有操作简单、便于自动化控制、反应条件温和、无二次污染、后处理简单又可与其他处理方法相结合构成复合工艺等优点,在难生物降解废水的处理方面表现出了高效的降解能力,日渐成为水污染控制领域中的一个研究热点^[6-7]。迄今为止,电化学工艺未能广泛应用的主要原因在于两个“时间”问题:一是废水处理时间的问题,即电催化的效率如何提高;另一个是电极寿命问题,即电极的稳定性如何提高。对于前者,要从研制高

[收稿日期] 2010-12-17; [修订日期] 2011-04-03。

[作者简介] 聂春红(1979—),女,黑龙江省大庆市人,硕士,讲师,从事有机废水处理方面的研究。电话 0455-8301261,电邮 chunhongnie@126.com。

电催化活性的电极材料和有效的反应器设计入手来解决;对于后者,则要从电极材料、结构和制备方法入手去研究。电化学技术发展至今,对于各种电化学反应器的理论及制造技术已臻成熟,反应器设计问题实际上已基本解决。当前的热点问题就是电极材料、结构与制备方法,这三者又密切相关^[8-9]。

本文综述了目前国内外学者在二维电极和三维电极的开发和改进方面的研究成果,指出了电化学氧化技术和电极材料的主要研究方向和发展趋势。

1 电极材料的设计开发

最早作为阳极的是金属电极,它是表面不存在氧化物膜的光裸电极。这类阳极导电性好,但在电解过程中易发生溶出现象,导致阳极损耗且向溶液引入新的杂质。即使是不溶解的惰性电极,其电催化活性也不是很高,废水处理时间过长,处理效率低,且电极易污染而失活^[8]。近年来研究的阳极材料主要有活性炭-不锈钢^[10]、 β - PbO_2 ^[11-12]、 IrO_2/Ti ^[13-14]、 $\text{TiO}_2-\text{RuO}_2-\text{IrO}_2/\text{Ti}$ ^[15]、 Pt/Ti ^[16]、石墨^[17]、玻碳^[18]、纳米结构 TiO_2 ^[19]、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ 双功能电极^[20]; Sb 沉积的 SnO_2 ^[21]、 $\text{BiO}_x-\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ^[22]。电极的组成比例、颗粒尺寸、表面结构、比表面积、结合力等因素对阳极的性能影响很大。

2 二维电极及二维反应器的设计与应用

目前在二维电催化电极中应用最广泛的是形稳阳极(DSA)。DSA 电极是以特殊工艺在金属基体(如 Ti, Ni, Ta, Nb 等)上沉积一层微米或亚微米级的金属氧化物(如 SnO_2 , IrO_2 , RuO_2 , PbO_2 等)薄膜而制备的稳定电极^[23]。1968 年,钛基涂层电极研制成功。目前,钛基涂层电极已发展成金属氧化物电极的主要形式。DSA 电极的出现克服了传统的石墨电极、铂电极、铅基合金电极、 PbO_2 电极等存在的不足。因为该类电极可根据电极反应的要求,设计电极材料的结构、组成,通过材料加工、涂覆工艺,可以使本身不具备结构支撑功能的材料(尤其是大量的具有电催化功能的金属氧化物)在电极反应中获得应用^[8]。由于 DSA 电极的化学和电化学性质能够随着氧化物膜的材料组成和制备方法而改变,使其在许多领域中得到了应用。

2.1 DSA 电极降解酚类有机物

我国对酚类物质降解的研究始于 20 世纪 70 年代,其中对苯酚电化学氧化降解机理研究已较为深入,最经典的金属氧化物阳极催化氧化机理是羟基自由基反应机理。目前,关于电流密度、电解时间、电极间距、废水 pH、电导率等因素对苯酚电化学氧化降解效果的影响的研究较多^[24]。

Rajkumar 等^[15]以 $\text{TiO}_2-\text{RuO}_2-\text{IrO}_2/\text{Ti}$ 为阳极,研究了废水中甲酚类的电化学氧化。实验在无隔膜电解槽中进行,分别以 NaCl 和 Na_2SO_4 为电解质溶液,研究了废水 pH、氯化物浓度、酚类浓度、电压和电流密度等因素对 COD 去除率的影响。实验结果表明:以 NaCl 为电解质溶液时降解效果更好;实验初始阶段体系中产生了高浓度的可吸附有机卤化物;TOC 去除率为 50%~60%。Wu 等^[11]利用化学沉积法制备了 F 掺杂的改性 $\beta-\text{PbO}_2$ 二维阳极,将其应用到苯酚的降解过程。实验提出了苯酚降解的可能途径,并构建了由苯酚降解为苯醌的数学模型,运行参数包括废水初始 pH、电流密度和反应温度。当废水初始 pH 为 4 时,在适当的温度和高电流密度条件下苯酚可降解为苯醌;当 pH 小于 4 时苯酚直接被降解为有机酸,此时苯酚被完全去除,再通过生物降解可大幅减少废水中的有毒物质。F 掺杂的改性 $\beta-\text{PbO}_2$ 电极因其持久的电极寿命显示了较好的应用潜力。Park 等^[22]以 $\text{BiO}_x-\text{TiO}_2/\text{Ti}$ 为阳极降解苯酚类有机物,考察了电解质对降解速率的影响。以 NaCl 为电解质溶液时,有机物降解的动力学方程与电流和生成 H_2 的能量效率密切相关;而以 Na_2SO_4 为电解质时则难以获取三者联系,并且有机物的降解速率急剧下降。由此表明有机物的电化学氧化与电解质的种类密切相关。

2.2 DSA 降解农药类物质

农药污染面广,持续时间长,残留农药对人体健康影响大。残留在蔬菜、水果等食品上的低剂量农药对人可产生慢性毒性,并诱导多种神经性疾病。农药污染水的排放已严重破坏了生态环境,农药的残留毒性问题越来越受到人们的关注^[25]。

Vlyssides 等^[16]以长 14 cm、直径 1.5 cm 的圆柱形 Ti 基体表面镀一层 0.22 mm 的铂合金作为阳极,将阳极放入长 14 cm、直径 8 cm 的不锈钢圆筒中,电极间充入 NaCl 电解质溶液,构成电解槽。将此装置用于废水中杀虫剂甲基对硫磷的降解。实验以浓度为 0.152 mol/L 的甲基对硫磷水溶液为研究对象,在电解槽容积 6 L、电解时间 120 min、电流

密度 0.56 A/cm^2 、电解温度 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 甲基对硫磷的降解率为 82% 、TOC 去除率为 66% 。实验还确定了最终降解产物为蚁酸、乙酸和三硫化四磷并提出了可能的反应机理。Brimecombe 等^[18] 利用玻碳电极处理废水中的阿米曲拉杀虫剂(2,4-二甲基苯基甲酰胺类), 实验考察了废水 pH 和溶剂种类对电化学过程的影响并检测出主要的降解中间体。实验结果表明, 当废水 $\text{pH} > 3$ 时, 阿米曲拉降解为 2,4-二甲基苯基甲酰胺和 2,4-二甲基苯胺的速率较快; 阿米曲拉能够在乙醇、甲醇、乙腈和二甲基亚砷等溶剂中被稳定降解为 2,4-二甲基苯基甲酰胺。

2.3 DSA 降解硝基苯类有机物

硝基苯类有机物易对环境造成永久的污染, 随着现代工业的发展, 硝基苯类有机物的排放量与日俱增。James 等^[13] 以 IrO_2/Ti 为阳极进行二次氧化来降解硝基苯类有机物, 获得良好的降解效果。Pascale 等^[14] 以 IrO_2/Ti 为阳极降解废水中三嗪类物质, 第一步将三嗪类物质降解为单亚硝基化合物, 第二步三嗪环断裂为甲醛和亚甲基敌乐胺除草剂, 最后中间体继续被还原或水解成为小分子。此项技术已成功应用到六氢化-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪水溶液在无隔膜电解槽中的降解。

2.4 DSA 降解其他有机物的研究现状

Vaghela 等^[26] 在处理废水中的偶氮染料时设计了一种 DSA 电极(有效面积 50.16 cm^2), 在质量分数为 50% 的稀溶液流动体系中, 电流密度 $10 \sim 40 \text{ mA/cm}^2$ 、流速 5 mL/min 时, 脱色率达 $85\% \sim 99\%$; 电流密度 $30 \sim 40 \text{ mA/cm}^2$ 、流速 $10 \sim 15 \text{ mL/min}$ 时, 脱色率为 $50\% \sim 88\%$ 。电流密度为 40 mA/cm^2 时 COD 去除率达到 81% , 随着溶液与电极接触时间的延长, COD 去除率逐渐增加。循环伏安曲线表明染料分子间进行的反应为间接氧化反应, 染料溶液的脱色和 COD 的去除与反应活性离子 OCl^- 密切相关。Zhao 等^[21] 研究了利用 Sb 掺杂 SnO_2 电极降解苯甲酸, 与传统的 SnO_2 电极相比, Sb 掺杂 SnO_2 电极中 Sb 含量和电极寿命分别是传统电极的 2.4 倍和 12 倍。除此之外, Sb 掺杂 SnO_2 电极降解有机污染物的能力较强, 能够完全降解苯甲酸。Sb 掺杂 SnO_2 电极降解苯甲酸的电流效率和一级动力学常数分别是传统 SnO_2 电极的 1 倍和 3.5 倍。

应用 DSA 电极处理有机废水可通过调整涂层表面结构, 达到使有机物彻底氧化或作为生物处理的预处理而使有机物部分降解、降低毒性的

目的^[8]。

3 三维电极及三维反应器的设计与应用

20 世纪 60 年代末期, Backhurst 等提出三维电极的概念^[27]。三维电极反应器是一种新型的电化学反应器。它是在传统的二维电解槽电极间装填粒状或其他碎屑状的工作电极材料并使装填的工作电极材料表面带电, 成为新的一极(工作电极), 在工作电极表面发生电化学反应。与二维电极相比, 三维电极的面积比及体积比大大增加, 且因粒子的间距小, 物质传递的效果极大改善, 因而它能够以较低的电流密度提供较大的电流强度, 体系反应速率高, 具有较高的电流效率和时空产率。此类反应器更适用于废水处理。

Canizares 等^[10] 将圆筒式二维不锈钢电极进行改进, 在内部圆柱体附近填充了聚亚胺脂, 体积为 155 cm^3 。外部圆筒和聚亚胺脂层之间填充活性炭, 聚亚胺脂层不允许活性炭与内部电极的直接接触, 但允许废水的通过。外部圆筒(内表面积 288 cm^2) 和活性炭(床层体积 160 cm^3) 构成阳极系统, 内部圆柱体为阴极(表面积 73.5 cm^2)。在这个三维电极反应器中, 电流的流动方向与废水的流动方向垂直。将此反应器用于废水中苯酚的电化学氧化过程, 实验结果表明: 在考虑了阳极的活性位置和吸收部位后构建的数学模型能够有效判别系统的降解过程; 苯酚的降解反应满足一级动力学方程, 动力学常数随电流密度的增加而增大。

Xiong 等^[28] 对填充床三维电极进行了改性, 将填充床与气体扩散电极相结合开发了一种新的电化学反应器, 即三相三维电极。杨昌柱等^[29] 使用自制三维电极反应器对模拟含酚废水进行了连续动态实验研究, 通过改变主电极隔膜板、施加电压、增设曝气等措施改进反应器。实验结果表明, 三维电极反应器在连续运行过程中, 出水水质稳定, 苯酚和 COD 去除率均保持在 80% 以上。Albert 等^[30] 研究了利用网状玻碳阴极催化产生过氧化氢降解低浓度有机污染物。实验结果表明: 电解 2 h 后, 苯酚质量浓度从 100 mg/L 迅速降至 10 mg/L , 约 20% 左右的 TOC 转化为 CO_2 从而被彻底矿化, 大部分苯酚被转化为小分子的酸类物质。

黄宇等^[31] 测定了在动态条件下三维电极处理染料废水时反应器内不同取样点的处理效果, 通过对其降解效率、可生化性以及不同位置的降解产物

进行分析,表明反应器的最佳长宽比为 15 : 4。赵建伟等^[32]以高含盐高 COD 染色废水为处理对象,研究了新型的炭膜与三维电极耦合技术对其的降解过程。通过对比三维电极工艺,考察了炭膜与三维电极耦合技术降解高含盐高 COD 染色废水的优越性,并研究了反应器参数对耦合技术处理效果的影响。实验结果表明,电极间距为 1.0 cm、电流密度为 30 mA/cm²、反应时间为 4 h、以石墨玻璃珠混合物为粒子电极的条件下,炭膜与三维电极耦合技术可将废水 COD 从 4 514 mg/L 降至 1 050 mg/L, COD 去除率达到 77%,对比三维电极电解过程, COD 去除率提高 34.2%。肖凯军等^[33]采用三维电极-电 Fenton 氧化耦合技术处理硝基苯废水, COD 及硝基苯的去除率分别为 93.1% 和 96.5%。

Paidar 等^[34]将平板电极、流化床电极、阴极扩展填充床电极和垂直移动粒子床电极用于硝酸盐的去除。采用铜作为阴极材料,考察了反应器构造、阴极形式和操作参数对电流效率的影响。实验结果表明,以硝酸盐去除率作为评判标准,具有最高电流效率的电化学反应器为垂直移动粒子床反应器,同时平板电极反应器也获得了较高的电流效率,而其缺点是电流密度较低。综合电流效率、装置的简单性和操作的简便性而言,流化床电极反应器是最佳的选择。

对于三维电催化反应器的研究虽然已经开展了 30 多年,但在电极表面实际反应历程、反应动力学、热力学等方面均缺乏深入研究。在实际应用方面,应主要深入研究探索提高电流效率的有效途径。三维电极与传统的二维电极相比,优越性在于电流效率高、时空产率大。但要将其应用于实际废水的处理,还应从设计科学紧凑的床体结构、优化各项操作参数、改进填料及电源方式等方面入手,以期达到提高电流效率、降低处理费用的目的。目前,应用三维电极处理重金属离子废水已经是一项较为成熟的技术,但其在有机废水领域的应用并不多,可以预见三维电极在有机废水处理领域必将有着广泛的应前景。

4 结论与展望

电化学工艺处理有机废水的工业化过程是通过“基础研究”向“应用研究”的转化来实现的。从解决实际问题出发开展电化学氧化法的基础理论研究、电极材料研制、电解反应器的开发以及电催化氧化工艺研究是目前的发展趋势。在电催化氧

化废水处理系统中,电极是电化学反应器的核心部分,探索综合性能良好的阳极材料更应作为电化学生工艺处理有机废水的研究重点。

参 考 文 献

- [1] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater [J]. Hazard Mater, 2004, B113: 123 - 129.
- [2] Ekaterina V R, Katerina M, Elena A G, et al. Free radical reaction pathway, thermochemistry of peracetic acid homolysis, and its application for phenol degradation: spectroscopic study and quantum chemistry calculations [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(17): 6815 - 6821.
- [3] 李曙红, 魏佳, 吕树祥 等. 非均相催化氧化降解苯酚中间产物分析及机理的初步研究 [J]. 天津科技大学学报, 2009, 24(6): 35 - 38.
- [4] 孙华峰. 羟基自由基活性氧处理有机废水的研究 [D]. 北京: 北京化工大学化学工程学院, 2010.
- [5] Cominellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(11 - 12): 1857 - 1862.
- [6] 魏静, 杨骥. 吸附-电催化氧化降解气态氯苯 [J]. 环境工程学报, 2009, 3(8): 1465 - 1468.
- [7] 温青, 张宝宏, 李旭辉. 铁掺杂 PbO₂/Ti 阳极电催化氧化对硝基苯酚研究 [J]. 中国给排水, 2006, 22(13): 85 - 89.
- [8] 冯玉杰, 崔玉虹, 孙丽欣, 等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(4): 450 - 455.
- [9] Feng C P, Sugiur N, Shimdaa S, et al. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system [J]. Hazard Mater, 2003, B103: 65 - 78.
- [10] Canizares P, Dominguez J A, Rodrigo M A. Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 3779 - 3785.
- [11] Wu Zucheng, Zhou Minghua. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2698 - 2703.
- [12] Zhou Minghua, Dai Qizhou, Lei Lecheng, et al. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: Electrochemical characteristics and degradation mechanism [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 363 - 370.
- [13] James D, Nigel J. Electrochemical treatment of 2, 4,

- 6-trinitrotoluene and related compounds [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 406 - 410.
- [14] Pascale M L, Bejan D, Schutt L, et al. Electrochemical reduction of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine in aqueous solutions [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1595 - 1599.
- [15] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical degradation of cresols for wastewater treatment [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 1833 - 1839.
- [16] Vlyssides A, Barampout E M, Mai S. Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 6125 - 6131.
- [17] Liu Y J, Jiang X Z. Phenol Degradation by a Non-pulsed Diaphragm Glow Discharge in an Aqueous Solution [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 8512 - 8517.
- [18] Brimecombe R D, Limson J L. Electrochemical investigation of the effect of pH and solvent on amitraz stability [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54: 8139 - 8143.
- [19] Tian Min, Wu Guosheng, Brian A, et al. Kinetics of photoelectrocatalytic degradation of nitrophenols on nanostructured TiO₂ electrodes [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 825 - 831.
- [20] Asmussen R M, Tian Min, Chen Aicheng. A New approach to wastewater remediation based on bifunctional electrodes [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 5100 - 5105.
- [21] Zhao Guohua, Cui Xiao, Liu Meichuan. Electrochemical degradation of refractory pollutant using a novel microstructured TiO₂ nanotubes/Sb-doped SnO₂ electrode [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 1480 - 1486.
- [22] Park H, Vecitis C D, Hoffmann M R. Electrochemical water splitting coupled with organic compound oxidation: The role of active chlorine species [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 7935 - 7945.
- [23] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 169 - 198.
- [24] Chu R H, Yan F C, Yan J C, et al. Chinese Universities [J]. Chem J, 2005, 26(9): 1699 - 1703.
- [25] 肖维林, 董瑞斌. 农药废水处理方法研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊): 256 - 260.
- [26] Vaghela S S, Jethva A D, Mehta B B, et al. Laboratory studies of electrochemical treatment of industrial azo dye effluent [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 2848 - 2855.
- [27] Do J S. Oxidation degradation of formaldehyde with electro-generated hydrogen peroxide [J]. Ins Electrochem Soc, 1993, 140(6): 1632 - 1637.
- [28] Xiong Y, He C, Hans T K, et al. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol [J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 131 - 136.
- [29] 杨昌柱, 崔艳萍, 黄健, 等. 三维电极反应器氧化降解苯酚 [J]. 化工进展, 2006, 25(5): 551 - 556.
- [30] Albert A G, Derek P. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated form aqueous effluents [J]. Electrochim Acta, 1999, 44: 2483 - 2492.
- [31] 黄宇, 孙宝盛, 石玲, 等. 三维电极反应器处理染料废水效果分析 [J]. 工业用水与废水, 2007, 38(2): 27 - 29.
- [32] 赵建伟, 张永刚, 李洪英. 炭膜与三维电极耦合处理高含盐染色废水的研究 [J]. 水处理技术, 2010, 36(7): 104 - 107.
- [33] 肖凯军, 王新, 银玉容. 三维电极 - 电 Fenton 耦合法降解硝基苯废水 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38(8): 131 - 135.
- [34] Paidar M, Bouzek K, Berglamb H. Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate [J]. Chem Eng, 2002, 85: 99 - 109.

(编辑 王馨)

• 重 要 启 事 •

为提高《化工环保》期刊稿件送审的准确性,保证本刊发表高质量的论文,本编辑部拟补充扩建审稿人(专家)数据库,有为本刊审稿的具有高级及高级以上技术职称的专家请与编辑部联系(电话 010-64201560, 电邮 yejj.bjhy@sinopec.com)。我们将给您发送电子版审稿人登记表,请填写后电邮回编辑部。为缩短稿件的发表周期,本编辑部将通过网络传送稿件。

本编辑部将向审稿人支付审稿费并赠阅《化工环保》期刊。

电话: 010-64201560 59202401 传真: 010-64295032

《化工环保》编辑部