

竹炭-ZnO 复合材料的制备及对苯酚的光催化降解作用



ZHANG Li-min

张丽敏, 陈清松*, 李晓燕, 丁富传

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘 要: 以硅酸钠为粘结剂用浸涂法制备了竹炭-ZnO 复合材料,用 FT-IR、电镜扫描(SEM)对其进行结构表征和形貌观察,研究了该复合材料对溶液中苯酚光催化降解去除效果。结果表明:制备竹炭-ZnO 复合材料的最佳配比为 $m(\text{竹炭}):m(\text{ZnO}):m(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 为 5:2:1;酸性条件下,竹炭-ZnO 复合材料对苯酚的去除效果更好, H_2O_2 对苯酚溶液光催化降解有促进作用。当苯酚溶液的质量浓度为 50 mg/L 时,复合材料最佳用量为 2 g/L,溶液中 H_2O_2 最佳的添加量为 1.95 mmol/L,在紫外灯和太阳光下催化降解 4 h,苯酚去除率分别达到 92.3% 和 76.4%。复合材料重复使用 3 次,对苯酚的去除率仍可以达到 80% 以上。

关键词: 竹炭-ZnO 复合材料;光催化降解;苯酚

中图分类号:TQ424.19;TQ621.3

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2009)01-0033-06

Preparation of Bamboo Charcoal-ZnO Composite and Its Effect on Photocatalytic Degradation of Phenol

ZHANG Li-min, CHEN Qing-song, LI Xiao-yan, DING Fu-chuan

(College of Chemistry & Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Bamboo charcoal-ZnO composite was prepared via dipping method by using sodium silicate as binder. The bamboo charcoal-ZnO composite was characterized by FT-IR and scanning electron microscopy (SEM), and the removal effects of the composite for photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution were investigated. The experimental results showed that in the preparing process of composite the optimum mass ratio of bamboo charcoal-ZnO- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was 5:2:1. It was favorable to the removal of phenol in acidic aqueous solution and when H_2O_2 was added. Under optimum condition of phenol concentration 50 mg/L, composite mass concentration 2 g/L and H_2O_2 concentration 1.95 mmol/L, reaction time 4 h under UV and sunlight irradiations respectively, the phenol removal rates were 92.3% and 76.4%, respectively. The phenol removal rate of the composite after reused for three times could still reach more than 80%.

Key words: bamboo charcoal-ZnO composite; photocatalytic degradation; phenol

含酚废水是一种常见的工业污水,对人及其它生物具有巨大的危害^[1-2]。目前,处理工业废水中苯酚的方法包括微生物降解法、萃取法、吸附法等,其中最常用的是吸附法^[3]。竹炭就是一种较好的吸附材料,它是竹材热解得到的主要产物,具有特殊的微孔结构,其比表面积的范围在 80~360 m^2/g 之间,相当于优质木炭^[4]。但单一使用竹炭作为吸附剂,其吸附性能和效果具有一定的局限性,而且竹炭吸附污染物并没有将污染物破坏以解除毒素,这使得竹炭的吸附能力随着使用时间的延长而逐渐降低,并不可避免的产生了二次污染。因此,开发多功能型竹炭复合材料具有重要意义。近年来,在废水处理过程中,光催化技术已倍受关注,因其具有常规方法无法比拟的优势,如氧化能力强、反应无选择性、反应速

收稿日期:2008-04-30

基金项目:福建省科技计划重点项目(2006N0037);福建省发展和改革委员会项目(闽发改投资[2005]847号)

作者简介:张丽敏(1979-),女,河北涿鹿人,硕士生,主要从事天然高分子材料的研究工作

* 通讯作者:陈清松,硕士生导师,主要从事植物材料化学及利用的研究;E-mail:chenqsong@tom.com。

度快、氧化彻底、不产生二次污染等,成为一种具有广阔发展前景的废水处理技术^[5-6]。氧化锌作为重要的半导体光催化剂具有较高的催化活性,其应用研究正在引起人们的重视^[7-9],由于氧化锌和二氧化钛具有相似的光催化降解机理,很可能成为二氧化钛的替代物。据文献报道,对于某些污染物而言,氧化锌比二氧化钛光催化降解效率更高^[10],如光催化降解纸浆漂白废水、2-苯基苯酚^[11]及苯酚^[12]等。然而,对于悬浮于反应体系中的粉末状的氧化锌催化剂,分离和回收十分困难。利用一定的固体物做载体,将催化剂固定化,并提高其催化效果是氧化锌利用亟待解决的问题之一。迄今为止,已经有人尝试了用沸石^[13]、石英玻璃基底^[14]、铝片^[15]、砂子^[16]等作为载体,采用溶胶-凝胶法或共沉淀法使氧化锌负载其上,制备复合光催化剂,但尚未见到用竹炭作氧化锌的载体的报道。本研究以颗粒状的竹炭为载体,以硅酸钠为粘结剂将氧化锌负载于竹炭上,制备了竹炭-ZnO 复合材料,负载于竹炭上的 ZnO 粉末,既保留了光催化性能,又能够克服粉末状态易流失和难回收的弊端。利用自制的光催化反应器,考察了复合材料对溶液中苯酚的总去除效果,为竹炭用于含酚废水的处理提供一条新的途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

竹炭,福州黑金刚炭业有限公司;ZnO、Na₂SiO₃·9H₂O、苯酚、无水乙醇、氯化铵、4-氨基安替比林、铁氰化钾、质量分数30%的H₂O₂等均为AR级。8W紫外杀菌灯(波长254nm);自制的光催化反应器(29cm×26cm×24cm,内壁包有一层铝箔,顶部放置8W紫外杀菌灯,距液面的高度为7cm);PHS-3C精密仪器;SX2-5-12箱式电阻炉;TU-1800PC紫外-可见分光光度计,普析通用仪器有限责任公司;HDI-3恒温磁力搅拌器;PHILIPS XL30ESEM环境扫描电镜,荷兰PHILIPS公司;Nicolet 380 FI-IR傅立叶红外光谱仪,美国Nicolet。

1.2 实验方法

1.2.1 竹炭-ZnO复合材料的制备

1.2.1.1 竹炭的预处理 将粒度为0.520~0.246mm的竹炭用沸水煮沸5min,用盐酸溶液浸泡竹炭,磁力搅拌12h,再用蒸馏水冲洗,直至中性,于110℃烘干后备用。

1.2.1.2 ZnO悬浊液的配制 将Na₂SiO₃·9H₂O加入一定体积的水中,磁力搅拌30min,使其在水中充分溶解,再缓慢加入ZnO粉末,继续磁力搅拌30min,配成一定比例的均匀悬浊液。

1.2.1.3 竹炭负载ZnO 将处理过的竹炭加入到ZnO悬浊液中,搅拌混合均匀后在70℃以下烘干。然后在马福炉中300℃下煅烧1h后,冷却。先后用蒸馏水、无水乙醇进行清洗,最后用蒸馏水冲洗,烘干后备用。

1.2.2 竹炭-ZnO复合材料对苯酚的去除实验 室温下(平均15℃)移取100mL一定浓度的苯酚溶液于培养皿中,加入一定量的竹炭-ZnO复合材料,在磁力搅拌下暗吸附30min,然后开始光照,每隔一定时间取样离心分离,取上层清液,用4-氨基安替比林直接光度法进行分析,以确定苯酚在水溶液中的含量。

1.2.3 苯酚去除率的测定 苯酚质量浓度的测定采用4-氨基安替比林直接光度法^[17],将吸光度(y)代入苯酚工作曲线的回归方程: $y = 0.0052x + 0.0137$ (其相关系数为 $R^2 = 0.9994$),求出相应的苯酚质量分数(x),进而转化为质量浓度(c);去除率 $= (c_0 - c) / c_0 \times 100\%$;式中, c_0 为苯酚初始质量浓度,mg/L; c 为光照一定时间后苯酚质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 图谱分析

图1是竹炭-ZnO复合材料,竹炭以及ZnO的FT-IR谱图。由图可见,三者均在3431cm⁻¹附近均有一明显的吸收峰,这是—OH的伸缩振动吸收峰;竹炭-ZnO复合材料在1039cm⁻¹附近处出现了较强的新吸收峰,这是Si—O—Si的伸缩振动吸收峰,此峰稍微宽化,但强度变大,说明Na₂SiO₃已经与空气中

的 CO_2 和 H_2O 反应,且在加热的条件下,生成了 SiO_2 。462 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}$ 的摇摆振动峰,ZnO 的伸缩振动峰应该在 435 cm^{-1} 处,但负载后 $\text{Si}-\text{O}$ 在 462 cm^{-1} 的吸收峰已经将 ZnO 的这一特征吸收峰掩盖,同时由于这两个峰吸收段的不完全一致使此峰出现了稍微宽化的现象。此外,图中 1628 和 1383 cm^{-1} 附近的吸收峰可确定为水的弯曲振动吸收峰,说明负载前后的样品中均存在结构水。

2.2 竹炭-ZnO 复合材料的外观形貌

图 2 为竹炭-ZnO 复合材料在光催化去除苯酚前后的 SEM 图,从图 2(a)可见,ZnO 较均匀地负载于竹炭上,从图 2(b)可以看出竹炭的大部分孔没有被堵塞,图 2(c)表明 ZnO 多为片状不规则的晶体,颗粒状的晶粒应为硅酸钠煅烧后的产物 SiO_2 。从图 2(d),即反应后的复合材料,可以看出在磁力搅拌后 ZnO 几乎没有脱落,晶体形状也没有发生变化,因此可证明竹炭与 ZnO 结合比较牢固。

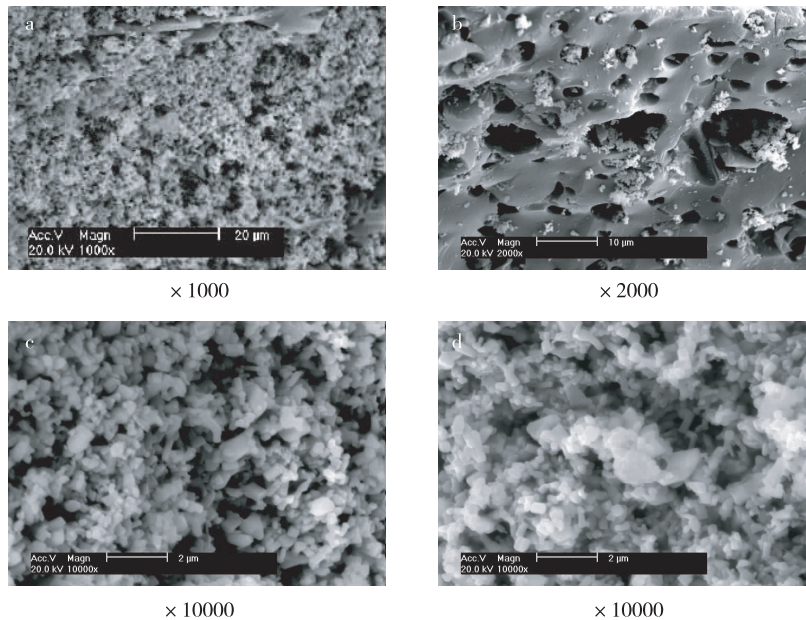
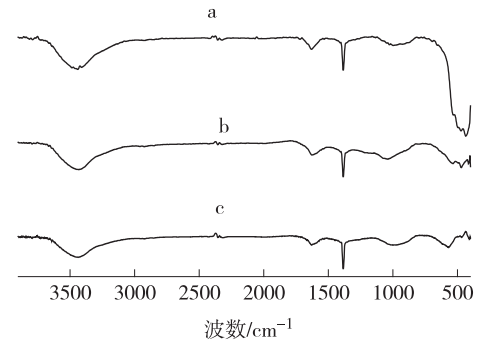


图 2 光催化反应前(a、b、c)后(d)竹炭-ZnO 复合材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of bamboo charcoal-ZnO composite before (a,b,c) and after (d) photocatalytic reaction

2.3 苯酚去除率的影响因素

2.3.1 竹炭-ZnO 复合材料制备时原料配比 移取 100 mL 50 mg/L 的苯酚溶液于培养皿中加入 0.2 g 的复合材料,在磁力搅拌下暗吸附 30 min,再光照 180 min,结果如表 1 所示。从表中可以看出,随着 ZnO 比例的增多,苯酚去除率提高,主要是由于单位质量的载体附着



a. ZnO; b. 竹炭-ZnO 复合材料 bamboo charcoal-ZnO composite; c. 竹炭 bamboo charcoal

图 1 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra

的 ZnO 的量增多,从而提高了光催化氧化的活性。但随着粘结剂 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 比例的提高,催化降解性能减弱,主要是因为负载过程中,ZnO 和 SiO_2 颗粒间相互粘结严重,使 ZnO 的催化活性中心减少,同时竹炭的一部分孔被堵塞,使得竹炭的吸附性能降低。因此,以下实验均选择表 1 中最佳的配比即

表 1 不同对比对苯酚去除率的影响

Table 1 The influence of different dosage on phenol-removal rate

编号 No.	$m(\text{竹炭}) : m(\text{ZnO}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ $m(\text{bamboo charcoal}) : m(\text{ZnO}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$	苯酚去除率/% phenol-removal rate
1	5 : 1 : 1	66.5
2	5 : 1.5 : 1	70.3
3	5 : 2 : 1	76.8
4	5 : 2 : 1.5	68.4
5	5 : 2 : 2	63.3

$m(\text{竹炭}) : m(\text{ZnO}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 为 5 : 2 : 1 来制备竹炭-ZnO 复合材料,考察其对溶液中苯酚的去除效果。

2.3.2 苯酚溶液的 pH 值 50 mg/L 苯酚溶液的 pH 值为 5.7,用质量分数分别为 20% 的 H_2SO_4 溶液和 30% 的 NaOH 溶液调节苯酚溶液至不同 pH 值,考察 pH 值对竹炭-ZnO 复合材料去除苯酚的影响。本实验由于所加 H_2SO_4 、NaOH 溶液体积很小,因此认为苯酚初始质量浓度不变,均为 50 mg/L,实验条件与 2.3.1 节相同,结果如图 3(a) 所示。

从图中可以看出,苯酚溶液的 pH 值直接影响了复合材料对苯酚的去除效果。随着苯酚溶液 pH 值的增大,去除率减小,当 pH 值 > 7 时苯酚去除率下降得更明显,说明了在酸性条件下有利于其对苯酚的去除。由于 pH 值起着调节苯酚离子化程度的作用,在 pH 值 < 7 时苯酚离解得少,有利于竹炭的吸附,同时加强了吸附-光催化的协同作用,因此在酸性条件时,苯酚去除率较高。由于苯酚原溶液的 pH 值在酸性范围内,所以下实验均用原溶液,不再调节 pH 值。

2.3.3 竹炭-ZnO 复合材料用量 取 100 mL 50 mg/L 的苯酚溶液于培养皿中,加入一定量的竹炭-ZnO 复合材料,在磁力搅拌下暗吸附 30 min,光照 180 min,结果如图 3(b) 所示。

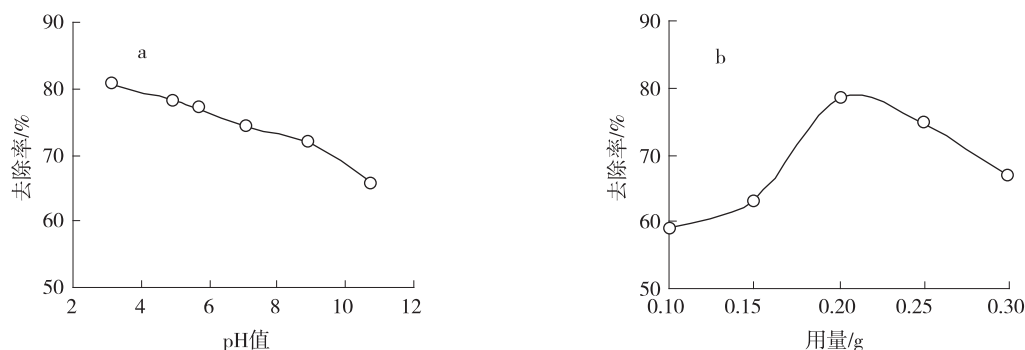


图 3 pH 值 (a) 和复合材料用量 (b) 对苯酚去除率的影响

Fig. 3 Influences of pH value (a) and composite dosage (b) on phenol-removal rate

由图可见,在复合材料用量为 0.1 g (即 1 g/L) 以下时苯酚的去除率较低,当高于 0.1 g 时,苯酚的去除率明显增加,当用量为 0.2 g 时,去除率可达 78.5%,但在 0.3 g 时,去除率有较大的下降。这是因为对于一定质量浓度的苯酚溶液,其光催化降解所需的活性中心数量是一定的。当用量少时,竹炭对苯酚的吸附量少,但透光性相对较好。由于固相的复合材料对紫外光不仅具有吸收作用,也有反射和散射作用,当用量增多时,悬浮体系的透光性变差,影响紫外光的充分利用,导致去除率下降。在本实验反应体系中,苯酚质量浓度为 50 mg/L 时,复合材料用量选择 0.2 g (即 2 g/L) 比较适宜。

2.3.4 H_2O_2 用量 H_2O_2 是一种常用的氧化剂和催化剂,对于光催化降解有一定的作用。在 100 mL 50 mg/L 的苯酚溶液中加入 0.2 g 竹炭-ZnO 复合材料,同时分别注入 0、1、2、4、6、8 μL 的质量分数为 30% 的 H_2O_2 进行光催化降解,在磁力搅拌下暗吸附 30 min,光照 120 min,结果如表 2 所示。

表 2 H_2O_2 用量对苯酚去除率的影响

Table 2 Influence of H_2O_2 dose on phenol-removal rate

H_2O_2 的体积/ μL H_2O_2 volume	不同光照时间的苯酚去除率/% phenol-removal rate by different light irradiation time			
	30 min	60 min	90 min	120 min
0	30.7	45.6	52.9	63.4
1	36.2	49.2	57.2	66.2
2	38.2	55.9	59.0	68.3
4	40.1	56.6	63.7	72.3
6	45.8	61.1	69.9	78.1
8	39.4	53.7	65.1	71.2

由表 2 可见, H_2O_2 对苯酚光催化降解有一定的促进作用,但随着 H_2O_2 的用量增加,苯酚去除率先

上升,到最大值后又呈现下降的趋势。这是因为 H_2O_2 是强氧化剂,又是电子的接受体,能有效的抑制半导体催化剂电子与空穴的重新复合,同时产生强氧化性的羟基自由基和过氧根离子,从而提高光催化去除率。但当 H_2O_2 浓度过高时,半导体表面产生的羟基自由基数急剧增加,它没有与苯酚反应前就相互碰撞而自行毁灭,成为羟基的清除剂^[16],所以 H_2O_2 的用量不是越多越好。由此看出 H_2O_2 的最佳用量是 $6 \mu L$,即 H_2O_2 的浓度为 1.95 mmol/L 。

2.3.5 光源 取 $100 \text{ mL } 50 \text{ mg/L}$ 的苯酚溶液于培养皿中,加入 $6 \mu L$ 的 H_2O_2 ,竹炭-ZnO 复合材料用量为 0.2 g ,分别放在 8 W 紫外杀菌灯和太阳光(2008年3月12日11:00~15:00,用透明的塑料薄膜覆盖培养皿以防止水分蒸发)下照射,研究苯酚去除率随时间的变化,结果见图4。从图中可以看出,在紫外光照射下苯酚去除率较高,在反应开始后的 100 min 内,去除率增加较快,而后随着光照时间的延长,去除率增加比较缓慢,当光照时间达到 4 h ,去除率可达 92.3% 。同时可以看出苯酚在太阳光的照射下也可以得到去除,反应 4 h 时,去除率可达 76.4% 。

2.4 竹炭-ZnO复合材料的重复利用

把 2.3.5 节中在紫外光下反应完毕的混合物抽滤除去滤液,将滤渣(竹炭-ZnO 复合材料)干燥后再进行催化降解实验,光催化反应的时间每次均为 4 h ,重复使用 3 次,对苯酚的去除率依次为 92.3% 、 87.5% 、 83.1% 。从以上数据可以看出复合材料在重复使用 3 次后,苯酚的去除率仍可以达到 80% 以上,这说明复合材料在重复使用 3 次后,去除效果下降不大,可以重复使用。

3 结论

3.1 用颗粒状竹炭、ZnO 和 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 以质量比为 $5:2:1$ 制得了竹炭-ZnO 复合材料,ZnO 能均匀地负载于竹炭上,其对溶液中的苯酚具有较好的去除效果。

3.2 本实验条件下,pH 值、复合材料用量、 H_2O_2 用量都对苯酚光催化降解作用有一定的影响。酸性条件下,复合材料对苯酚的去除效果更好。复合材料用量为 2 g/L , H_2O_2 加入量为 1.95 mmol/L 时,苯酚的去除效果最好。

3.3 比较了紫外光和太阳光对苯酚的去除效果,发现紫外光催化对苯酚溶液的去除效果最好,太阳光对苯酚的去除也有较好的效果,光照 4 h ,对苯酚的去除率分别达到 92.3% 和 76.4% 。

3.4 复合材料重复使用 3 次,对苯酚的去除率仍可以达到 80% 以上。

参考文献:

- [1] 吕玉光,石春卉,董亚辉,等.工业含酚废水的水质分析[J].黑龙江医药科学,2001,24(2):104-106.
- [2] 江月玲.水体酚类化合物污染对水稻幼苗生长的影响[J].植物学通报,1997,14(20):41-44.
- [3] 武志云,万由令,姜宁,等.酸性矿井废水中硫酸根离子矿物吸附特性研究[J].江苏大学学报:自然科学版,2003,24(2):50-53.
- [4] 张齐生.重视竹材化学利用、开发竹炭应用技术[J].竹子研究汇刊,2001,20(3):34-35.
- [5] 汤红妍.水中酚类污染物的多能场协同降解研究[D].武汉:武汉理工大学,2005:2-15.
- [6] KIDAK R,INCE N H. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols:A review of current research[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006,13(3):195-199.
- [7] CHAKRABARTI S,DUTRA B K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst[J]. J Hazardous Matter B,2004,112(3):269-278.
- [8] KYOL A,BAYRAMOGLU M. Photocatalytic degradation of remazol red F3B using ZnO catalyst[J]. J Hazardous Matter B,2005,114(1/2/3):241-246.
- [9] COMPARELLI R,FANIZZA E,CURRI M L, et al. UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates[J]. Appl Cataly B: Environ,2005,60(1/2):1-11.

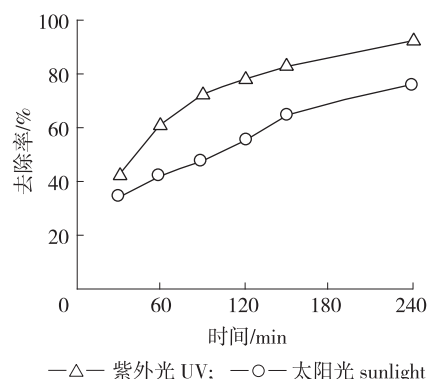


图4 光源对苯酚去除率的影响
Fig.4 Influence of light sources on phenol-removal rate

- [10] DANESHVAR N, SAIJARI D, KHATAEE A R. Photocatalytic degradation of aze dye acid red 14 in water on ZnO as an anahemative catalyst to TiO₂ [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 162(2/3): 317-322.
- [11] KHODJA A A, SEHILI T, PILICHOWSKI J F, et al. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in a queous suspensions [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2001, 141(2/3): 231-239.
- [12] SERPONE N, MARUTHAMUTHU P, PICAT P, et al. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1995, 85(3): 247-255.
- [13] 牟柏林, 侯天意, 霍丽娟, 等. 天然沸石负载 ZnO/SnO₂ 复合半导体的光催化活性 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(11): 1366-1370.
- [14] 李莹, 王英连. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌薄膜及其光催化性能 [J]. 人工晶体学报, 2005, 34(4): 760-763.
- [15] PENG Feng, CHEN Shui-hui, ZHANG Lei, et al. Preparation of visible-light response nano-sized ZnO film and its photocatalytic degradation to methyl orange [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2005, 21(9): 944-948.
- [16] 董维芳, 姜庆利, 谭砂砾. 苯酚在负载型 ZnO/TiO₂ 催化剂上光致降解的研究 [J]. 山东轻工业学院学报, 2004, 18(3): 63-68.
- [17] 张俊秀, 张青, 龚盛昭. 环境监测 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 144-146.

大型精密仪器

准确分析结果

中国林业科学研究院林产化学工业研究所仪器分析中心

中国林业科学研究院林产化学工业研究所仪器分析中心是大型分析仪器科学研究的平台, 江苏省大型仪器协作共用及维修网成员单位。以开展分析测试服务、分析测试技术与方法研究为主要任务。提供无机化合物分析、有机化合物的定性和结构分析、有机化合物组成定量分析、固体粉末或乳液中颗粒的粒度分布测定、微孔物质的比表面积和孔隙度测定等分析测试服务, 承接所内外的样品测试任务。中心现有仪器均为世界著名品牌, 性能可靠, 技术先进。

- 美国 Nicolet 公司 MAGNA-IR550 气相色谱-傅立叶红外联用仪
- 美国 Agilent 公司 6890N/5973N 气相色谱-质谱联用仪
- 美国 PE 公司 PE-AA 300 原子吸收光谱仪
- 英国 Malvern 公司 Mastersizer 2000 激光粒度仪
- 日本 Shimadzu 公司 LC-20A 液相色谱仪
- 日本 Shimadzu 公司 LC-8A 制备液相色谱仪
- 美国 Waters 公司 1515 凝胶色谱仪
- 美国麦克仪器公司 ASAP 2020M 全自动比表面积及物理吸附分析仪
- 美国 Agilent 公司 LC/MSD Trap SL 液相色谱离子阱质谱联用仪
- 美国 PE 公司 Diamond DSC 差示扫描量热仪
- 德国耐驰公司 STA 409 综合热分析仪
- 日本日立公司 S3400N-I 型扫描电子显微镜

法定检验机构 第三方公正评价

国家林业局林化产品质量监督检验站

该检验站是国家林业局授权的法定检测机构, 具有第三方公正地位, 挂靠在中国林业科学研究院林产化学工业研究所。可对下列产品进行质量监督和产品质量检验:

- 脂松香及再加工产品
- 松节油及再加工产品
- 栲胶原料、栲胶产品
- 单宁酸原料、工业单宁酸、工业没食酸、络合剂等
- 活性炭产品
- 其他归口的林化产品

欢迎来人来函联系产品分析和产品质量检验

联系电话: 025-85482448 85482449
传 真: 025-85413445

联系地址: 210042 南京市锁金五村 16 号 林化所内
联系人: 谭卫红