

以催化裂化废催化剂粉合成超细 Y 型分子筛

刘欣梅, 梁海宁, 李 亮, 杨婷婷, 阎子峰

中国石油大学重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 山东青岛 266555

摘要: 针对催化裂化(FCC)废催化剂细粉带来的环境污染和未开发利用的现状, 以此为原料合成了小晶粒 Y 型分子筛, 并采用 X 射线衍射、扫描电镜、 ^{29}Si 和 ^{27}Al 固体核磁共振和激光粒度分析等技术对样品进行了表征. 结果表明, 以 FCC 废催化剂细粉为原料可以合成粒径为 200 nm 左右的 Y 型分子筛, 且制备过程中原料的活化方法和导向剂对所得样品结构影响很大. 对原料采用碱熔活化, 并在合成体系中加入导向剂, 所得 Y 型分子筛的相对结晶度提高, 比表面积增大, 粒度减小.

关键词: 催化裂化废催化剂; Y 型分子筛; 粒度; 活化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Ultrafine Y Zeolite from Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst Powders

LIU Xinmei*, LIANG Haining, LI Liang, YANG Tingting, YAN Zifeng

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Qingdao 266555, Shandong, China

Abstract: Ultrafine Y zeolite was successfully prepared by a hydrothermal crystallization method using spent fluid catalytic cracking catalyst powders as the raw material. The sample was characterized by X-ray diffraction, electron microscopy, ^{29}Si and ^{27}Al solid state nuclear magnetic resonance, and particle size analysis. The results showed that the Y zeolite with particle size of 200 nm can be synthesized. The structure of the Y zeolite is strongly influenced by the activation method and the amount of structure directing agent. In the presence of the structure directing agent, the relative crystallinity and the surface area of the Y zeolite increased and the particle size decreased when the spent catalyst is activated by alkali.

Key words: fluid catalytic cracking; spent catalyst; Y zeolite; particle size; activation

催化裂化(FCC)是炼油工业中催化剂用量最大的二次加工工艺^[1]; 在催化剂使用过程中, 因重金属沉积, 高温下大量雾化蒸气的存在以及原料喷嘴线速或预提升管底部蒸气线速过高, 导致催化剂磨损程度显著增加, 因而产生大量催化剂细粉^[2]. 细粉不仅增加催化剂单耗, 而且污染大气. 据统计, 一个 300 万吨的炼油厂, 每年向周围大气中排放的裂化催化剂微粒近 1 000 吨. 随着原油的日益重质化、劣质化以及高质量轻质油品需求量的不断增加, 催化剂细粉的量必将逐年增加^[3].

分析发现, 这些催化剂细粉约含 85% Al_2O_3 和少量分子筛, 其化学组成主要是 Si, Al 以及少量 Ni, V

和 Fe 等重金属. 单独细粉的活性和粒度均不能满足反应需要, 但适宜用作合成高附加值硅铝材料的原料. 遗憾的是, 目前工业上对这些催化剂细粉基本上采用地下掩埋的方式废弃^[4].

目前, 对 FCC 废催化剂的研究较多, 但是针对细粉的研究较少, 特别是用其来合成小晶粒 Y 型分子筛的研究尚未见报道. 基于废弃催化剂细粉的利用现状及其适宜的物相和元素组成, 将细粉活化使其中的硅铝物种转化成合成分子筛的活性物种, 不仅利用了废弃细粉中的硅铝资源, 而且保护了环境^[5]. 因此, 本文以 FCC 废催化剂细粉为原料, 合成超细 Y 型分子筛.

收稿日期: 2010-01-14.

联系人: 刘欣梅. Tel: (0532)86983056; Fax: (0532)86981787; E-mail: lxmei@upc.edu.cn

1 实验部分

1.1 Y型分子筛的制备

1.1.1 FCC 废催化剂细粉的活化

FCC废催化剂细粉来自青岛大炼油厂(Al_2O_3 含量为85%,表面含少量积炭).分别采用高温焙烧法和碱熔活化法对废弃催化剂细粉进行活化,其中高温焙烧法是将细粉在900℃焙烧3h,而碱熔活化法是将细粉与NaOH混合均匀后在900℃焙烧3h.

1.1.2 导向剂的合成

将氢氧化钠、偏铝酸钠、硅溶胶(含25% SiO_2)和蒸馏水按照 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=16:1:16:280$ (摩尔比)的比例混合,强力搅拌1h,室温下静置陈化12h后备用.

1.1.3 原位合成Y型分子筛

将活化后的细粉、氢氧化钠、导向剂、硅溶胶和蒸馏水按 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=4.8:1:8:120$ (摩尔比)的比例混合,其中导向剂的加入量为以 Al_2O_3 计占投料量中 Al_2O_3 的摩尔数.强力搅拌1h后将混合物转入带有聚四氟乙烯衬里的高压釜内于85℃晶化16h,抽滤,洗涤,干燥,得到晶化Y型分子筛产物.样品的合成条件如表1所列.

表1 Y型分子筛样品的合成条件

Table 1 Preparation conditions of Y zeolite samples from spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst powders

Sample	Activation method	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}$ (mass ratio)	Amount of directing agent (%)
SA-0	NaOH, 900 °C, 3 h	1:1.2	0
SA-1	calcination, 900 °C, 3 h	—	15
SA-2	NaOH, 900 °C, 3 h	1:1.0	15
SA-3	NaOH, 900 °C, 3 h	1:1.2	15

1.2 Y型分子筛的表征

样品的晶体结构在荷兰帕纳科公司的X'Pert PRO MPD型X射线衍射(XRD)仪上测定. Cu靶, K_α 射线, 管电压45 kV, 管电流40 mA, 扫描速率5°/min. 以北京石油化工科学研究院的Y型分子筛为标准样品测定合成样品的相对结晶度. 选取样品中 $2\theta=15.64^\circ, 18.66^\circ, 20.36^\circ, 23.63^\circ, 27.04^\circ, 30.73^\circ, 31.79^\circ$ 和 34.05° 的衍射峰(对应于样品的(331), (333), (440), (533), (642), (660), (555)和(750)晶面), 分别测出合成样品和标准样品中这些峰的强度和, 则可计算出合成样品的相对结晶度(本文中标准样品的结晶度

为87%). 采用低温(-196°C) N_2 静态吸附法测定样品的比表面积和孔结构, 在Micromeritics公司ASAP-2010型吸附仪上进行. 样品预先在100℃脱气1h, 100℃脱气3h. 采用日本日立公司S-4800型冷场扫描电镜(SEM)观测分子筛样品的形貌和晶粒大小. 样品的粒径分布在英国马尔文公司Zetasizer Nano S型激光粒度仪上测定, 激光波长532 nm, 测量范围0.6~6 000 nm. 在德国Bruker公司DSX-300型核磁共振仪上测量样品的固体核磁共振谱(^{27}Al MAS NMR和 ^{29}Si MAS NMR). 在日本日立公司Z-8000型偏振塞曼原子吸收分光光度计上测定样品中重金属的含量. 采用北京分析仪器厂的WCT-2型微分差热仪进行样品的热重-差热分析(TG-DTA), 样品用量0.02 g, 升温速率10℃/min.

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构

图1为原料与合成样品的XRD谱. 可以看出, FCC废催化剂细粉主要含有 Al_2O_3 及少量的Y型和ZSM-5型分子筛; 而以这些细粉为原料, 利用高温焙烧法和碱熔活化法活化后, 均能合成出Y型分子筛. 其中前者合成的样品(SA-1)中含有微量的P型分子筛, 且相对结晶度较低(21.8%). 结果发现, 原料活化方式对分子筛晶体结构的影响规律与高岭土经活化后原位合成Y型分子筛的结果一致^[6]. 高温焙烧法

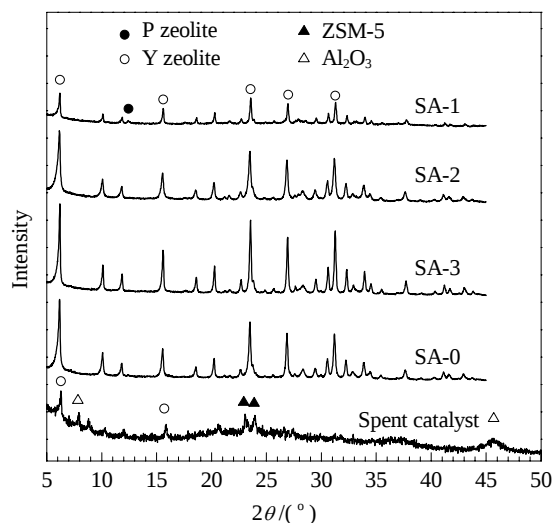


图1 FCC废催化剂细粉与合成Y型分子筛样品的XRD谱

Fig. 1. XRD patterns of spent FCC catalyst powders and crystallized Y zeolite samples.

只是将部分惰性 SiO_2 和 Al_2O_3 物种活化^[7], 而采用碱熔活化时, 碱与原料中的硅铝氧化物反应生成可熔性的硅铝酸盐, 使其中的惰性 Al 由原来的六配位变成四、五配位; 同时对其中的惰性相进行消熔, 消除它们对合成的 Y 型分子筛结构的影响以及在晶化过程中的副作用^[8]. 可以看出, 当 NaOH 用量增加后, 所得样品 SA-3 的衍射峰明显增强, 相对结晶度从 38.6% 增加到 56.2%. 这是因为在较高碱度下活化可以产生更多的活性 Al 物种, 使分子筛合成体系中 Al 浓度增加, 而分子筛的晶化速率常数与液相中 Al 浓度呈正比, 因此晶化速率加快, 样品相对结晶度升高^[9]. 可见, 采用碱熔活化法时适度提高加碱量有利于 Y 型分子筛的生长.

比较 SA-0 和 SA-3 样品的晶体结构可以看出, 尽管导向剂加入与否都能得到 Y 型分子筛, 但导向剂的存在促进了晶体的生长, 使样品相对结晶度由 41.9% 增加到 56.2%. 这是因为导向剂中不仅包含大量比晶核更小且具有晶胞锥形的胶粒, 还能够产生供分子筛晶体生长的硅铝碎片, 因此可以缩短诱导期, 加速晶体生长, 使样品相对结晶度提高^[10].

2.2 样品的比表面积和孔结构

表 2 为原料与合成样品的比表面积和孔结构数据. 可以看出, 原料的比表面积和孔体积都很小, 而合成样品的都显著增大, 其中碱熔活化法合成样品的比表面积和孔体积明显高于高温焙烧法合成样品的, 其中 SA-3 的比表面积达到 $605.3\text{ cm}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.339\text{ cm}^3/\text{g}$. 这主要是由于碱熔活化促进了晶体的生长, 使得样品中 Y 型分子筛相对结晶度升高和纯度增加^[11]. 此外, 原料高温活化时碱量的提高使抽提出的活性硅铝物种增加, 相应 Y 型分子筛的纯度增加, 晶体结构也更完善. 因此, SA-3 的比表面积和孔体积都大于 SA-2. 另外, 未加结构导向剂时合成

表 2 FCC 废催化剂细粉与合成的 Y 型分子筛样品的比表面积和孔结构

Table 2 Surface area and pore structure parameters of spent FCC catalyst powders and crystallized Y zeolite samples

Sample	Surface area (cm^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
Spent catalyst	31.8	0.021	0.66
SA-0	332.9	0.213	0.54
SA-1	109.6	0.071	0.55
SA-2	263.8	0.127	0.54
SA-3	605.3	0.339	0.54

SA-0 样品的比表面积和孔体积远小于 SA-3. 这是由于导向剂中的晶核提供了更多的外表面积, 能够快速地吸附和转化溶质, 加快分子筛的生长, 使样品的比表面积和孔体积增大.

原料和合成样品的孔径分布如图 2 所示. 结合表 2 可知, 原料几乎无孔, 而不同条件下合成的分子筛样品的比表面和孔体积都明显增大; 尽管相差较大, 但其孔分布规律基本相同, 最可几孔径都主要分布在 0.55 nm 左右, 孔径分布较集中, 与典型的 Y 型分子筛的微孔分布一致.

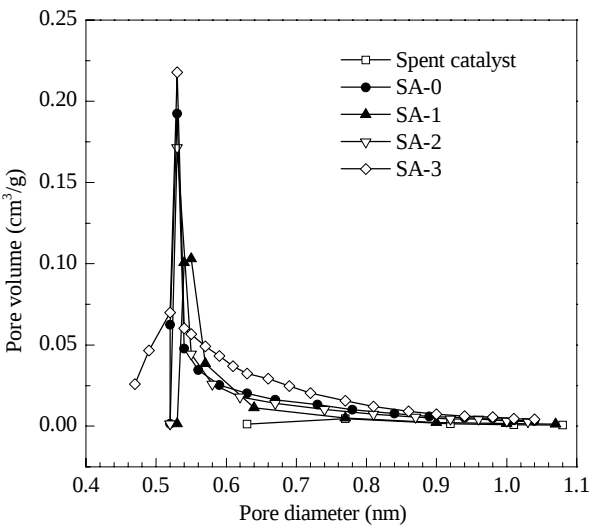


图 2 FCC 废催化剂细粉与合成的 Y 型分子筛样品的孔径分布

Fig. 2. Pore size distribution of spent FCC catalyst powders and crystallized Y zeolite samples.

2.3 样品的形貌和粒度分布

图 3 为原料与合成样品的 SEM 照片. 可以看出, 原料呈片层结构, 形状不规则且表面粗糙, 粒度较大 ($> 3\text{ }\mu\text{m}$); 而合成的样品尽管也有片层结构, 但表面光滑, 粒度明显较小 ($< 1\text{ }\mu\text{m}$). 采用高温焙烧法制得的 SA-1 的晶粒尺寸分布不均匀, 粒度为 $200\sim 800\text{ nm}$, 而采用碱熔活化法所得产物的晶体结构规整, 粒度均匀 (集中在 300 nm 左右). 这表明分子筛晶粒大小和粒度分布受原料活化方法的影响. 采用碱熔活化时, 能将细粉中包括杂质在内的各种成分破坏, 转化为更多的活性 Al_2O_3 , 抽提液过饱和度增大, 而表面张力减小, 形成晶核的临界半径减小, 产生更多的晶核, 使得样品的粒度减小且分布集中^[8]. 由于合成 SA-3 时的加碱量较高, 在焙烧过程中, 可以充分地

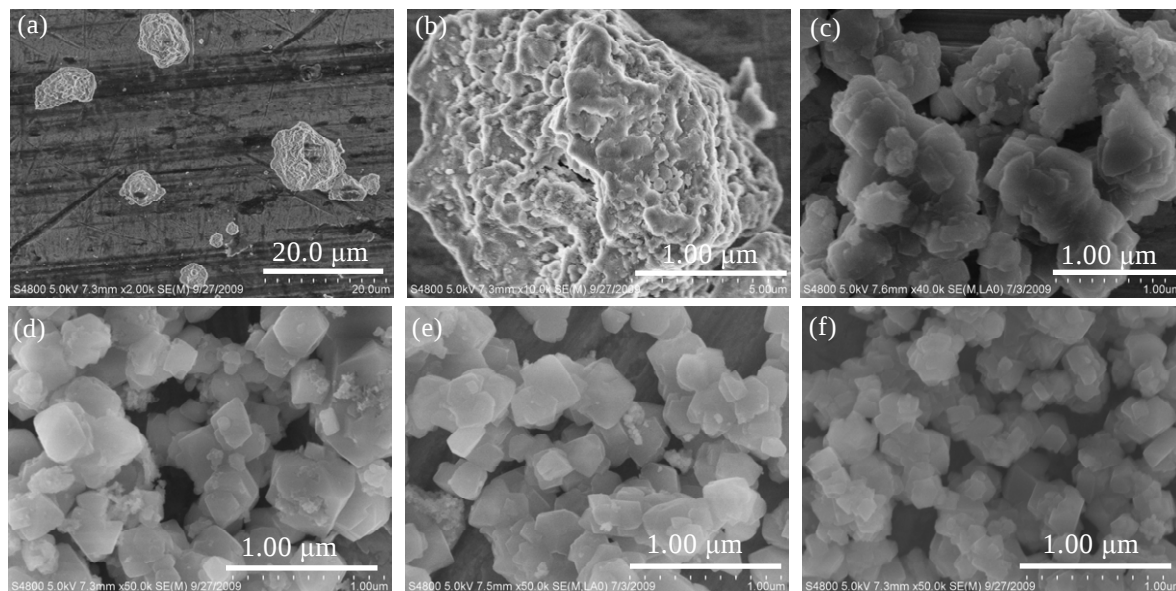


图3 FCC 废催化剂细粉与合成的 Y 型分子筛样品的 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of spent FCC catalyst powders and crystallized Y zeolite samples. (a), (b) Spent catalyst; (c) SA-0; (d) SA-1; (e) SA-2; (f) SA-3.

细粉反应,在细粉表面熔融,扩散进入到细粉颗粒表层的孔道内,形成更多的活性 Al_2O_3 ,有利于分子筛的成核,因此样品粒度比 SA-2 的小^[12].

还可以看出,未加结构导向剂所得样品 SA-0 与加入导向剂的显著不同,其晶粒形状不规则,且粒度分布较宽.这是由于导向剂中存在大量的六元环等低分子量硅酸根和硅铝酸根前驱体,有利于分子筛的成核,成核数目增加,晶体粒度减小^[13].同时,导向剂的加入缩短了诱导期,抑制了不同大小的晶核生成,晶体在相同的初始基础上长大,使样品的粒度具有较好的均匀性.

图4为不同 Y 型分子筛样品的粒径分布.可以看出,SA-1 的粒度分布在 200~1 000 nm,而 SA-2 和

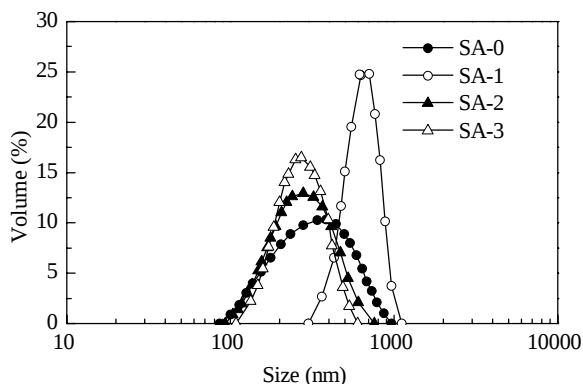


图4 不同 Y 型分子筛样品的粒径分布

Fig. 4. Particle Size distribution of different Y zeolite samples.

SA-3 的粒度明显减小,主要集中在 200~300 nm. 这进一步表明活化方法对样品粒度的影响很大,其中碱熔活化法可以减小晶化产物的粒度.

另外,未加导向剂合成的样品 SA-0 的粒度集中在 400 nm 左右,且分布较宽.这主要是由于导向剂为结晶尚未完成的晶核雏形,在合成过程中充当了成核中心,使反应体系中晶核的数量随之增加,因此不加导向剂合成的样品 SA-0 的粒度较大,且分布相对不集中.这与 SEM 结果一致.

2.4 样品中的金属含量

催化剂在反应过程中,原料中的金属(如 Ni, V, Fe 和 Na 等)吸附在催化剂的活性位上,形成特别强的化学吸附键,导致催化剂活性降低甚至失活^[14]. 实验测得细粉中 Ni, V, Fe 和 Na 含量分别为 5 965, 1 106, 4 907 和 2 953 $\mu\text{g/g}$,而合成的样品中 Ni, V 和 Fe 的含量分别降至 2 279 和 1 298 $\mu\text{g/g}$,且已检测不到 V. 这是由于在碱熔活化过程中,碱与金属反应形成可溶性的金属盐,残留在溶液中,未参与分子筛的合成.可见,采用该法合成样品可以有效地降低金属杂志的含量.

2.5 样品中 Al 和 Si 的配位方式

Al 在分子筛样品中的存在状态是分子筛性能的一个重要参数.图5为原料和 SA-3 的 ^{27}Al 和 ^{29}Si MAS NMR 谱.由图5(a)可以看出,原料中的 Al 在 $\delta =$

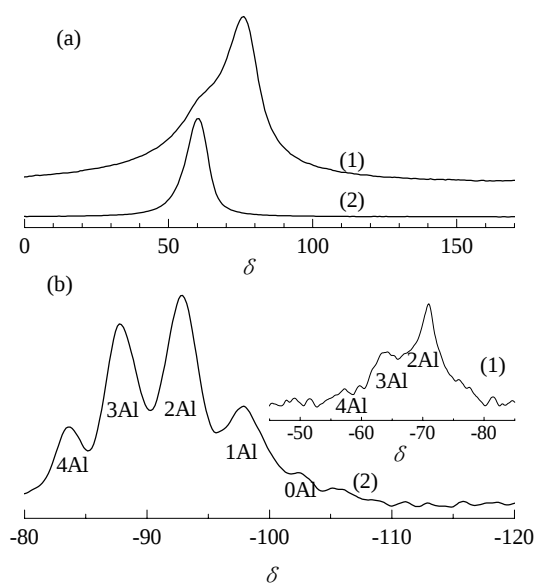


图 5 FCC 废催化剂细粉和 SA-3 的 ^{27}Al 和 ^{29}Si MAS NMR 谱

Fig. 5. ^{27}Al (a) and ^{29}Si (b) MAS NMR spectra of spent FCC catalyst powders activated with NaOH ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:NaOH} = 1\text{:}1.2$) (1) and SA-3 (2)

60 和 75 处各有一个共振峰, 分别归属于五配位和四配位的骨架 Al^[15], 说明碱熔活化后的细粉中存在大量的活性铝物种^[16]; 而在合成产物中仅出现四配位 Al 的特征峰, 这说明五配位 Al 不稳定, 在晶化过程中变为四配位 Al。

由图 5(b) 可以看出, 由于碱熔焙烧生成盐的干扰作用, 使得原料信噪比较低, 且信号峰向高场偏移, 较宽的信号峰是由于原料中大部分是 Al_2O_3 , 使得 Si-Al 偶极作用比较强所致。此外, 从各个谱峰的相对强度可以看出, Si (2Al) 的比例最大, 其次是 Si (3Al), 只有少量的 Si (4Al) 存在。而在 SA-3 样品上出现了 5 条可分辨的谱峰, 自高场到低场依次分别为 Si (0Al), Si (1Al), Si (2Al), Si (3Al) 和 Si (4Al) 共振峰^[17,18]。从谱峰的相对强度可知, SiO_4 四面体结构含量的大小顺序为: Si (2Al) > Si (3Al) > Si (1Al) > Si (4Al) > Si (0Al)。

2.6 样品的热稳定性

图 6 为 SA-3 样品的 TG-DTA 曲线。可以看出, 在 200 °C 以前有一个失重峰, 对应一个吸热峰, 这是由于样品脱除物理吸附水所致。当温度升至 800 °C 时, 未出现分子筛的骨架崩塌峰。由此可见, 该法所合成分子筛的热稳定性较高。

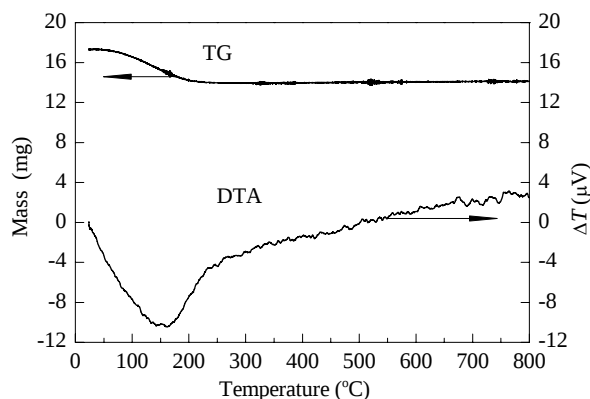


图 6 SA-3 样品的 TG-DTA 曲线

Fig. 6. TG-DTA curves of SA-3 sample.

3 结论

以活化处理的 FCC 废催化剂细粉为原料, 通过结构导向原位晶化技术合成出超细 Y 型分子筛。采用碱熔活化法合成的样品具有较大的比表面积和较高的相对结晶度; 在合成体系中加入结构导向剂时, 可以加速晶核的形成, 缩短诱导期, 减小合成样品的粒度。该路线不仅改善了 FCC 的绿色生产工艺, 而且利用了细粉中的硅铝源, 实现了废弃资源的回收利用。

参 考 文 献

- 1 Cerqueira H S, Caeirob G, Costac L, Ribeiro F R. *J Mol Catal A*, 2008, **292**: 1
- 2 杨勇刚, 罗勇. 炼油设计 (Yang Y G, Luo Y. *Petrol Refin Eng*), 2001, **31**(9): 15
- 3 刘海燕, 于建宁, 鲍晓军. 过程工程学报 (Liu H Y, Yu J N, Bao X J. *Chin J Proc Eng*), 2007, **7**(1): 176
- 4 Basaldella E I, Paladino J C, Solari M, Valle GM. *Appl Catal B*, 2006, **66**: 186
- 5 Dufresne P. *Appl Catal A*, 2007, **322**: 67
- 6 刘欣梅, 阎子峰, 王槐平. 石油大学学报 (自然科学版) (Liu X M, Yan Z F, Wang H P. *J Univ Petrol (China)*), 2002, **26**(5): 94
- 7 刘欣梅, 潘正鸿, 李国, 阎子峰. 石油大学学报 (自然科学版) (Liu X M, Pan Zh H, Li G, Yan Z F. *J Univ Petrol (China)*), 2005, **29**(2): 121
- 8 刘新锦, 徐木生, 黄铁钢. 硅酸盐通报 (Liu X J, Xu M Sh, Huang T G. *Bull Chin Ceram Soc*), 1998, **17**(1): 37
- 9 Lindner T, Lechert H. *Zeolites*, 1996, **16**: 196
- 10 田震, 解丽丽, 陈彪, 袁昊, 李庆华. 非金属矿 (Tian Zh, Xie L L, Chen B, Yuan H, Li Q H. *Non-Met Min*), 2008, **31**(1): 1
- 11 于菲菲, 柳云骐, 刘春英, 尹海亮, 李琴, 刘晨光. 分子

- 催化 (Yu F F, Liu Y Q, Liu Ch Y, Yin H L, Li Q, Liu Ch G. *J Mol Catal (China)*), 2009, **23**: 195
- 12 秦素亚, 高伟, 张瑛, 曾鹏辉, 崔立山. 石油化工 (Qin S Y, Gao W, Zhang Y, Zeng P H, Cui L Sh. *Petrochem Technol*), 2008, **37**: 17
- 13 熊晓云, 范峰滔, 马军, 李彩今, 刘淑真, 冯兆池, 梁德声, 李守贵, 肖丰收. 高等学校化学学报 (Xiong X Y, Fan F T, Ma J, Li C J, Liu Sh Zh, Feng Zh Ch, Liang D Sh, Li Sh G, Xiao F Sh. *Chem J Chin Univ*), 2007, **29**: 21
- 14 赵海军, 王凌梅, 韩长红, 张爱红, 巩祥峰. 石油与天然气化工 (Zhao H J, Wang L M, Han Ch H, Zhang A H, Gong X F. *Chem Eng Oil Gas*), 2006, **35**: 455
- 15 Zainuddin N, Karpukhina N, Hilla R G, Lawb R V. *Dent Mater*, 2009, **25**: 290
- 16 李爱英, 马智, 张修景, 齐小周. 石油化工 (Li A Y, Ma Zh, Zhang X J, Qi X Zh. *Petrochem Technol*), 2006, **35**: 579
- 17 Behara B, Ray S S. *Catal Today*, 2009, **141**: 195
- 18 Sasaki H, Oumi Y, Sadakane M, Sano T. *J Euro Cera Soc*, 2010, **30**: 1537

关于召开现代催化研究方法讲习班的通知

随着催化科学的快速发展, 催化剂材料表征的研究也越来越重要, 甚至已成为催化科学和技术发展的一个瓶颈. 近年来我国各催化研究单位的催化表征条件得到了很大改善, 不少单位的实验装备达到了发达国家的水平, 但是大家也认识到, 我国的表征研究水平与发达国家仍存在一定差距, 亟需进一步提高.

自从 2007 年在大连召开了催化剂表征技术高级研讨班后, 大家希望能够择机举办一个更为普及、参加人数更多的催化和材料研究方法学习班. 学习班着重当前主要的现代物理方法基本原理、应用实例和存在的问题等, 对象主要是高等院校青年教师、研究生和企业相关技术人员. 以辛勤、罗孟飞主编 2009 年由科学出版社出版的《现代催化研究方法》为背景教材. 计划于今年九月中旬在浙江师范大学举办为期 4 天的“现代催化研究方法讲习班”. 主讲教师是分别来自中国科学院大连化学物理研究所(简称中科院大化所)、德国 Friz-Haber 研究所、北京大学、清华大学、复旦大学等单位的催化界精英. 相信参加者能从中获得收益. 欢迎广大科研工作者报名参加.

一、讲授内容

1. 催化剂宏观测试方法 田志坚研究员 中科院大化所
2. 高分辨分析电镜显微方法 苏党生教授 德国 Friz-Haber 研究所
3. 热分析方法 孙立贤研究员 中科院大化所
4. 射线衍射分析 王映霞教授 北京大学化学系
5. 核磁共振方法 贺鹤勇教授 复旦大学化学系
6. 红外光谱方法 辛勤研究员 中科院大化所
7. 拉曼光谱方法 李灿研究员(院士) 中科院大化所

(待定)

8. 光电子能谱方法 盛世善高级工程师 中科院大化所

9. 催化反应动力学方法 徐柏庆教授 清华大学化学系

每个单元授课时间 3.5 小时. 教材:《现代催化研究方法》, 辛勤、罗孟飞主编, 科学出版社出版, 2009

二、讲习班规模、费用和学员待遇

讲习班预计招收学员 100 名.

讲习班费用: 在职教师/研究人员 (含在职博士研究生) 1100 元; 研究生 900 元.

培训期间, 所有学员的食宿、交通及其它相关费用自理. 组织者可帮助预定浙江师范大学附近的宾馆 (60~70 元/床/天).

学员待遇: 培训期间, 组织者将免费提供《现代催化研究方法》教材一本及半天的旅游活动.

报名方式: 请有意参加讲习班的人员填写报名表, 于 2010 年 8 月 31 日前发送至 mengfeiluo@zjnu.cn (罗孟飞).

讲习班时间: 2010 年 9 月中旬, 为期 4 天.

联系人: 金凌云; 电话: 0579-82291486, 13867975929; E-mail: 2005210267@zjnu.net

现代催化研究方法讲习班学员报名表

姓名	性别	单位	职别	电话	E-mail	住宿要求 (单间或合住)

(浙江师范大学)