

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源	张利飞, 杨文龙, 董亮, 史双昕, 周丽, 张秀蓝, 李玲玲, 钮珊, 黄业茹 (3339)
FTIR对大气颗粒物PM _{2.5} 中硝酸盐的定量分析	刘娜, 魏秀丽, 高闯光, 徐亮, 焦洋, 李胜, 童晶晶, 程已阳 (3347)
福建茫荡山地区春季大气O ₃ 、HONO、HCHO、H ₂ O ₂ 对·OH的贡献率研究	刘昊, 王会祥 (3352)
水体类固醇雌激素污染现状研究进展	都韶婷, 金崇伟, 刘越 (3358)
嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查	闫幸, 余卫娟, 兰亚琼, 李立, 吕升, 叶朝霞, 张永明, 刘锐, 陈吕军 (3368)
上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征	姜国, 陈来国, 何秋生, 孟祥周, 封永斌, 黄玉妹, 唐才明 (3374)
水体环境内毒素活性的鲎法定量检测及影响因素研究	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 孙雯, 钱令嘉, 战锐 (3381)
四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用	徐冬梅, 王艳花, 饶桂维 (3386)
光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响	李鸿妹, 石晓勇, 丁雁雁, 唐洪杰 (3391)
围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较	庞秋婷, 李凤, 刘湘庆, 王江涛 (3398)
长江口及邻近海域浮游植物色素分布与群落结构特征	赖俊翔, 俞志明, 宋秀贤, 韩笑天, 曹西华, 袁涌铨 (3405)
长江中下游湖泊超微型真核藻类遗传多样性研究	李胜男, 史小丽, 谢微微, 龚伊, 孔繁翔 (3416)
峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析	黄廷林, 秦昌海, 李璇 (3423)
九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义	鲁婷, 陈能汪, 陈朱虹, 王龙剑, 吴杰忠 (3430)
氮在高含沙水向人工浅水湖泊补水期间的变化规律	陈友媛, 申宇, 杨世迎 (3437)
石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究	张菁, 李睿华, 李杰, 胡俊松, 孙茜茜 (3445)
杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究	邵学新, 李文华, 吴明, 杨文英, 蒋科毅, 叶小齐 (3451)
滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中DOM释放特征研究	谢理, 杨浩, 渠晓霞, 朱元荣, 鄢元波, 张明礼, 吴丰昌 (3458)
自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响	张鸿, 陈清武, 王鑫璇, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 刘国卿 (3467)
J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价	李晓玲, 刘锐, 兰亚琼, 余素林, 文晓刚, 陈吕军, 张永明 (3474)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响	吴永丽, 石宝友, 孙慧芳, 张枝焕, 顾军农, 王东升 (3480)
重金属捕集剂对水中微量Hg(II)的处理研究	胡运俊, 盛田田, 薛晓芹, 谭丽莎, 徐新华 (3486)
聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究	刘新新, 杨忠莲, 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 李倩 (3493)
镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制	桑义敏, 常雪红, 车越, 谷庆宝 (3502)
钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究	欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星 (3507)
以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征	宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 王恺尧, 王勇 (3513)
氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究	赵丽君, 马志远, 郭延凯, 席振华, 杜海峰, 刘晓宇, 郭建博 (3520)
缓释碳源滤池用于二级出水的深度脱氮	唐蕾, 李彭, 左剑恶, 袁琳, 李再兴 (3526)
微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中N ₂ O产生量的研究	陈丽丽, 高大文 (3532)
Fenton试剂与CPAM联合调理对污泥脱水效果的影响研究	马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛 (3538)
高效厌氧氨氧化颗粒污泥的动力学特性	唐崇俭, 熊蕾, 王云燕, 郑平 (3544)
内蒙古温带草原氮沉降的观测研究	张菊, 康荣华, 赵斌, 黄永梅, 叶芝祥, 段雷 (3552)
湘中矿区不同用地类型面源Cd输出负荷的原位实验研究	刘孝利, 曾昭霞, 陈喆, 铁柏清, 陈求稳, 叶长城 (3557)
蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究	王书航, 王雯雯, 姜霞, 宋倩文 (3562)
密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价	于洋, 高宏超, 马俊花, 李迎霞, 莫雁, 孔彦鸿 (3572)
西北干旱区黄河沿岸典型工业带表土磁性特征及其环境意义	许淑婧, 张英, 余晔, 王博, 夏敦胜 (3578)
复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究	王浩, 潘利祥, 张翔宇, 李萌, 宋宝华 (3587)
湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征	何东, 邱波, 彭尽晖, 彭亮, 胡凌雪, 胡瑶 (3595)
安太堡露天矿复垦地不同人工植被恢复下的土壤酶活性和肥力比较	王翔, 李晋川, 岳建英, 周小梅, 郭春燕, 卢宁, 王宇宏, 杨生权 (3601)
三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响	叶锦韶, 田云, 尹华, 彭辉, 黄捷, 麻榆佳 (3607)
二氯甲烷降解菌Methylobacterium rhodesianum H13的分离鉴定及降解特性研究	刘洪霞, 朱润晔, 欧阳杜娟, 庄庆丰, 陈东之, 陈建孟 (3613)
引物选择对污泥微生物多样性分析的影响	徐爱玲, 吴等等, 宋志文, 任杰, 夏岩, 董珊珊, 刘梦 (3620)
钙铝类水滑石衍生复合氧化物的SO ₂ 储存性能研究	曹琳, 王海林, 解强 (3627)
基于转运站满负荷的北京市新东西城区生活垃圾物流优化方案研究	袁京, 李国学, 张红玉, 罗一鸣 (3633)
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文	
多证据分析技术在地表重金属污染评价中的应用研究	姜林, 钟茂生, 朱笑盈, 姚珏君, 夏天翔, 刘辉 (3641)
我国城市不同功能区地表灰尘重金属分布及来源	李晓燕, 刘艳青 (3648)
黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价	张鹏岩, 秦明周, 闫江虹, 胡长慧, 赵亚平 (3654)
青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究	朱磊, 贾永刚, 潘玉英 (3663)
某铅蓄电池厂土壤中铅的含量分布特征及生态风险	郑立保, 陈卫平, 焦文涛, 黄锦楼, 魏福祥 (3669)
某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响	周小勇, 雷梅, 杨军, 周广东, 郭广慧, 陈同斌, 万小铭, 梁琪, 乔鹏伟 (3675)
某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究	岳希, 孙体昌, 黄锦楼 (3679)
原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究	张建荣, 李娟, 许伟 (3684)
淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究	朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 张晗芝, 魏荣菲, 王春雨, Marc Peters (3690)
铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析	任贝, 黄锦楼, 苗明升 (3697)
超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究	王鑫杰, 黄锦楼, 刘志强, 岳希 (3704)
摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价	杨雯, 黄锦楼, 彭会清, 李思拓 (3709)
土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究	郭文娟, 梁学峰, 林大松, 徐应明, 王林, 孙约兵, 秦旭 (3716)
无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究	曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 王琳玲, 陈静 (3722)
《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)	

钙铝类水滑石衍生复合氧化物的 SO_2 储存性能研究

曹琳¹, 王海林^{2*}, 解强¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 采用共沉淀法制备系列钙铝类水滑石材料 $[\text{Ca}_x\text{Al-LDH}(x=1, 2, 3)]$, 经高温焙烧获得其衍生复合金属氧化物。采用 X 射线衍射仪(XRD)、气体吸附仪(BET)、热重分析仪(DTG)、程序升温脱附(TPD)等对复合氧化物的晶体结构、比表面积和孔结构、碱性位分布等进行表征, 并测定了复合金属氧化物在 700°C 时储存 SO_2 的性能。结果表明, 制备的 $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$ 前驱物结构均一、结晶度良好, 前驱物经 800°C 焙烧后, 层间氢氧根、水和阴离子脱去形成 CaO 及 $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ 的混合氧化物, 随着 Ca 含量的增加, 样品完全失重温度增高, $\text{Ca}_3\text{Al-LDO}$ 具有最高的比表面积 ($30.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、孔容 ($21.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 和最多的碱性位中心, 在 700°C 下 SO_2 吸附量达 $0.29 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 钙铝; 类水滑石; 氧化物; SO_2

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3627-06

Reaction of SO_2 over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples

CAO Lin¹, WANG Hai-lin², XIE Qiang¹

(1. School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, Beijing 100083, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Series of CaAl hydrotalcite-like compounds were synthesized by co-precipitation, and the oxides were obtained after being calcined at 800°C . XRD, BET, DTG and TPD were taken to characterize the physicochemical properties of samples, and reactions of SO_2 over samples were studied. Results show that precursors were homogeneous and well crystallographic, and after being calcined with taking off the interlayer hydroxyls, water and anion, forming CaO and $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$, and the Ca element enhances the thermal stability, $\text{Ca}_3\text{Al-LDO}$ has the largest surface area, the highest pore volume and the most basic center, the saturation capacity was $0.29 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ at 700°C .

Key words: CaAl; hydrotalcite-like compounds; mixed oxides; SO_2

类水滑石(hydrotalcite-like compounds)或层状复合金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs),是由 OH^- 八面体配位的二价和三价金属离子(M^{II} 、 M^{III})阵列构成的,其分子通式可表示为 $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n}$,通常简称为 $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{-A-LDHs}$ ^[1-4]。常见的 M^{II} 金属离子包括 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等,常见的 M^{III} 金属离子为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等,层间阴离子为 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 OH^- 等^[5],Ca 和 Mg 同属碱土金属,虽然离子半径相差较大,但 Ca^{2+} 能与 Al^{3+} 等形成稳定的类水滑石结构^[1]。类水滑石经过高温焙烧可获得一系列金属氧化物混合物,这类氧化物具有较强的碱性^[6],可应用于 NO_x 、 SO_x 等酸性气体的污染控制^[7-12]。

SO_2 是重要的大气污染物^[13],其主要来源于化石燃料的燃烧和化工过程^[14],其中一些过程排放的 SO_2 温度较高(大于 650°C),如 FCC(流化催化裂化)装置^[15]、流化床燃烧脱硫^[16]等。近年来,类水滑石衍生复合氧化物被用于 FCC 过程脱除 SO_2 研究^[17,18],如程文萍^[19]、赵月昌^[20]分别研究了

CuMgAlFe 和 MgAlZnFeCe 类水滑石复合氧化物的高温催化吸附 SO_2 性能;而钙基化合物 CaO 、石灰石等^[16,21,22]作为脱硫剂应用于高温下煤燃烧脱硫,如程世庆^[16]系统地研究了钙基脱硫剂的特性。

目前关于钙铝类水滑石的研究主要集中于其结构、特性和应用^[21-25],对其焙烧后的复合氧化物的研究却鲜有报道。因此,以 Ca 作为二价阳离子,Al 作为三价阳离子来制备钙铝类水滑石,将其高温焙烧后的氧化物应用于酸性气体的去除。本实验主要研究了钙铝类水滑石氧化物在高温(700°C)条件下脱除 SO_2 性能。

本研究采用共沉淀法合成不同比例的钙铝类水滑石 $[\text{Ca}_x\text{Al-LDH}(x=1, 2, 3)]$,在 800°C 条件焙烧获得复合氧化物材料 $[\text{Ca}_x\text{Al-LDO}(x=1, 2, 3)]$,采用 X 射线衍射(XRD)、热分析(DTG)、氮气吸脱附

收稿日期: 2012-12-12; 修订日期: 2013-03-17

作者简介: 曹琳(1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境催化与环境材料,E-mail:1988clhth@163.com

* 通讯联系人,E-mail: wanghailin@rcees.ac.cn

(BET)、程序升温脱附(TPD)等进行物理化学性能表征,并测定3种金属氧化物在700℃条件下的SO₂吸附性能,根据穿透曲线积分计算吸附量。

1 材料与方法

1.1 样品制备

钙铝类水滑石前驱物在室温下采用共沉淀法进行制备。分别称取一定量的Ca(NO₃)₂·6H₂O和Al(NO₃)₃·9H₂O,按化学计量比溶于一定量的去离子水中,制得混合盐溶液A,另称取一定量的NaOH和NaNO₃制备溶液B。在室温条件下,将溶液A逐滴滴加到溶液B中,过程通入N₂以排除CO₂的影响,滴定完成后,将沉淀物在80℃下搅拌24 h,去离子水洗涤,抽滤,滤饼于100℃干燥制得前驱物,以Ca_xAl-LDH表示,经800℃焙烧4 h获得相应的金属复合氧化物,以Ca_xAl-LDO表示。

1.2 性质表征

XRD测试采用日本理学D/MAX-RB型X射线粉末衍射仪,Cu靶,Kα射线,管电压40 kV,管电流120 mA,光源波长λ=0.154 18 nm,扫描速率为4°·min⁻¹,扫描范围5°~60°。DTG分析在法国SETRAM公司的LabsysTM上进行测定,空气载气(30 mL·min⁻¹),升温速率为10℃·min⁻¹,测试的温度范围为室温至800℃。在美国Quantachrome公司的NOVA-1200上进行样品的吸脱附等温线测定,样品于300℃真空脱气,液氮温度(-196℃)下进行测量,样品的比表面积(SSA)根据BET方法计算得到(相对压力范围0.05~0.25),孔径分布根据BJH方法计算,样品的孔体积根据最大相对压力处的氮气吸附量计算,样品的平均孔径根据公式 $D_p = 4V_t / SBET$ 计算得到。CO₂-TPD测试在Micromeritics Auto Chem 2720型程序升温仪上进行,采用U型石英管,样品用量约100 mg,在He气流中以10℃·min⁻¹的速率升温至300℃并保持0.5 h,对催化剂表面进行吹扫处理,然后在He气流吹扫下降温至室温,切换至20% CO₂/He混合气(体积分数),混合气流量为50 mL·min⁻¹,对催化剂进行气体吸附直至饱和。切换至He气,在流速为50 mL·min⁻¹的He气流下,以10℃·min⁻¹的速率升温至800℃,CO₂脱附量采用TCD进行检测,计算机在线记录CO₂-TPD谱图。

1.3 SO₂ 存储性能评价

称取0.7 g左右的样品放入内径Φ=6 mm石英管中,通入氮气40 mL·min⁻¹,以5℃·min⁻¹的速率升温至700℃,稳定5 min,在700℃恒温条件下,通

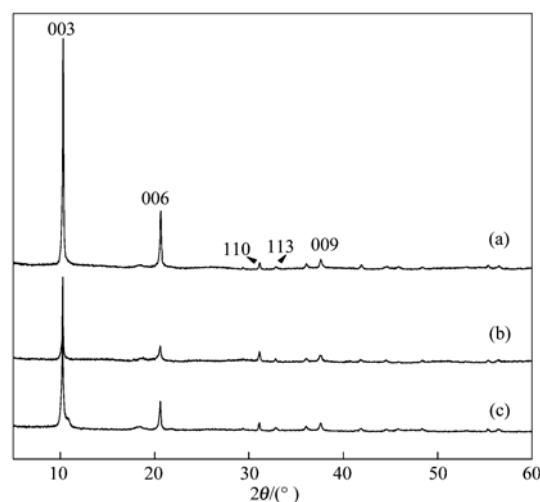
入SO₂/Air混合气(SO₂浓度为1%),气体总流量为50 mL·min⁻¹,由配备FPD检测器的气相色谱测定反应器出口的SO₂浓度。

2 结果与分析

2.1 类水滑石前驱体和衍生复合氧化物的晶体结构

类水滑石前驱物样品的XRD谱图为图1,从中发现,3个样品的特征衍射峰峰形尖锐、基线平稳、对称型良好,并未明显观测到杂峰,在2θ约为10°、21°、31°、32°出现对应于003、006、110、113晶面的结构特征衍射峰,说明3个前驱物均已形成结构均一、结晶度较好的水滑石结构^[2,27]。

可以通过水滑石相的晶胞参数a和c的变化确定Ca含量变化对水滑石层板的影响。水滑石晶体属于六方晶系,a为相邻两个六方晶胞中金属离子间的距离,它代表层板上相邻晶胞中两金属阳离子之间的平均距离,a的大小与层板阳离子的组成和性质有关,晶胞参数c为晶胞的厚度,即3倍的层间距,c的大小与层间阴离子的尺寸和电荷有关^[28]。通过分析发现:Ca₃Al-LDH的层间结构参数a为0.574 719 nm,c为2.586 399 nm;Ca₂Al-LDH的a为0.574 574 nm,c为2.585 95 nm;Ca₁Al-LDH的a为0.574 32 nm,c为2.583 476 nm,发现随着Ca含量的增加,层板参数发生微小的变化,分析原因是由于水滑石层板的Ca含量不同造成的。



(a) Ca₁Al-LDH; (b) Ca₂Al-LDH; (c) Ca₃Al-LDH

图1 Ca_xAl-LDH的XRD谱图

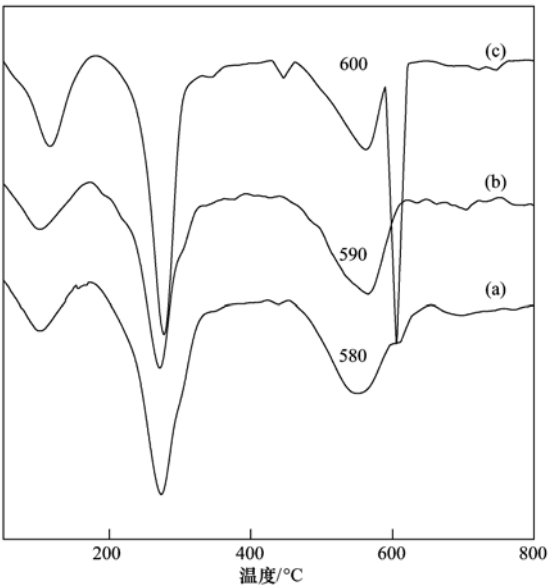
Fig. 1 XRD patterns of LDH with different Ca/Al composition

2.2 热重分析

图2为前驱物样品的热重分析曲线,揭示了类水滑石前驱物样品在空气中受热后向转变复合氧化

物的过程. 从中看出,所有前驱物样品的 DTG(失重速率)均呈现三阶段失重特征.

第一阶段失重发生在 50 ~ 200℃ 间,是由于样品层间水及表面物理吸附水的失去造成的;第二阶段失重主要发生在 200 ~ 400℃ 之间,这部分失重对应于样品中分解温度较低的物质失去羟基水及层间硝酸根的分解,但样品仍能保持部分层状结构,形成部分复合氧化物^[29,30];第三阶段发生在 500 ~ 700℃ 之间,持续的失重对应于分解温度较高的物质转化为复合氧化物. 对 Ca₁Al-LDH 样品,向复合氧化物完全转变的温度为 580℃,而随着 Ca 含量的增加,样品 Ca₂Al-LDH 和 Ca₃Al-LDH 的完全失重发生温度逐渐向更高的温度移动(分别是 590℃ 和 600℃),这是由于前驱物中钙含量的增加,使得类水滑石结构热稳定性增加. 由此也可以看出,类水滑石前驱物采用 800℃ 焙烧能够得到相应的层状衍生复合氧化物.



(a) Ca₁Al-LDH; (b) Ca₂Al-LDH; (c) Ca₃Al-LDH

图 2 Ca_xAl-LDH 的 DTG 谱图

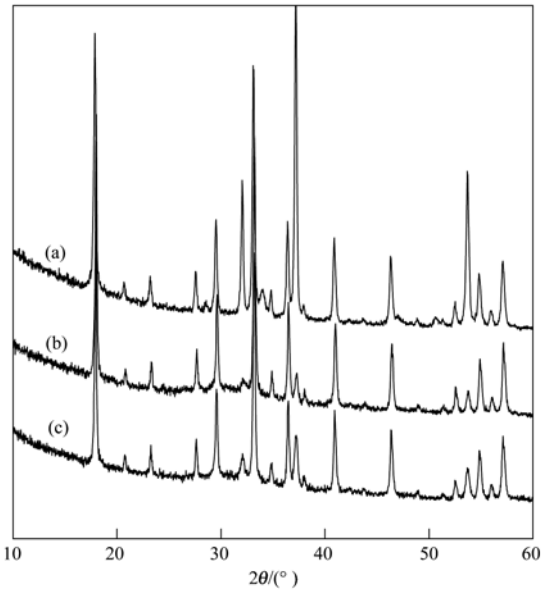
Fig. 2 DTG diagrams of LDH with different Ca/Al composition

2.3 类水滑石复合氧化物的晶体结构

样品经过 800℃ 焙烧后所得复合金属氧化物的 XRD 图谱如图 3,从中发现,类水滑石的特征衍射峰完全消失,样品的层状结构被破坏,形成复合金属氧化物. 分析复合氧化物发现,焙烧过后 3 个样品的产物组成相同,为 CaO 及 (CaO)_x(Al₂O₃)_y 的复合氧化物.

2.4 水滑石衍生复合氧化物的化学组成及结构特性

通过图 4 分析 3 种复合氧化物样品的氮气吸



(a) Ca₁Al-LDH; (b) Ca₂Al-LDH; (c) Ca₃Al-LDH

图 3 不同组成 Ca_xAl-LDO 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of LDO with different Ca/Al composition

附脱附等温线发现:3 个等温线的形状基本相同,根据 IUPAC^[31] 的分类,其吸附-脱附等温线为典型的 IV 类曲线形状,表明催化剂的孔结构相似且主要为中孔材料,可能含有少量的微孔,滞后环是由于毛细凝聚现象导致吸脱附曲线不重合而产生的;滞后环的类型属于 deBoer 五类滞后环^[32] 中 TypeA 和 TypeC 的叠加,可以判断所得 CaAl 复合氧化物包含圆柱形孔和低端张开的 V 形孔. 水滑石衍生复合金属氧化物孔的来源可能是水滑石在高温焙烧过程中层板羟基脱水和层间 NO₃ 以 NO_x 气体形式逸出,气体气化速度大于扩散速度,内压增加,导致层板崩塌,粒子堆积形成粒间孔.

表 1 列出根据吸附等温线得到的比表面积、孔容和平均孔径数据,可以看出不同组成的金属复合氧化物比表面积有差异,其中 Ca₃Al-LDO 最高,比表面积为 30.8 m²·g⁻¹,Ca₂Al-LDO 比表面积最小为 13.8 m²·g⁻¹. 孔容先减小后增加,分别为 21.3、10.2 和 20.2 cm³·g⁻¹; 平均孔径样品 Ca₁Al-LDO 和 Ca₃Al-LDO 基本相近,为 20 nm 左右,Ca₂Al-LDO 为 10 nm.

表 1 不同组成的样品的结构参数和吸附量

Table 1 Textural properties and adsorption capacity

吸附剂	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	平均孔径 /nm	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	单位吸附量 /g·g ⁻¹
Ca ₁ Al-LDO	20.5	21.3	0.10	0.21
Ca ₂ Al-LDO	13.7	10.2	0.04	0.18
Ca ₃ Al-LDO	30.8	20.2	0.16	0.29

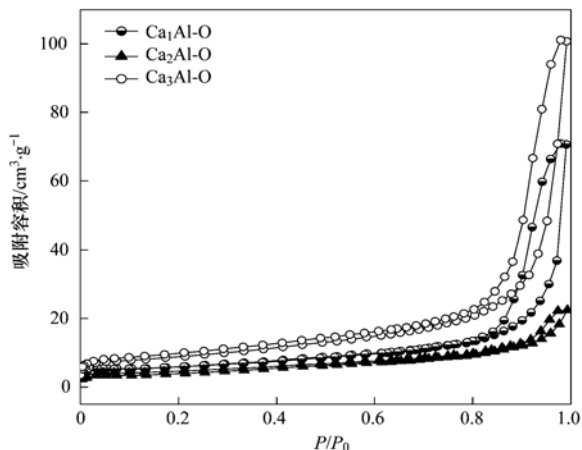
图4 不同组成 $\text{Ca}_x\text{Al-LDO}$ 的 N_2 吸附脱附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms of LDO with different Ca/Al composition

2.5 CO_2 -TPD 分析

CO_2 常被用作固体碱性位的指示^[33],其吸附在金属复合氧化物上主要是依靠其表面的碱性位,可通过其吸附面积表征其碱性位的含量.图5为样品的 CO_2 脱附曲线.从中发现,3个复合氧化物样品具有相似的碱性位分布,在温度为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 和 $550 \sim 700^\circ\text{C}$ 这3个区间分别对应着弱中强3种碱性位的分布.其中 $\text{Ca}_3\text{Al-LDO}$ 的强碱位对应的峰面积最大,表明其强碱性位含量最高,碱性最强,分析原因是由于钙类氧化物为强碱类物质,随着钙含量的增加,相应的钙类氧化物含量增加,样品的碱性增强,预示着更好的吸附性能.

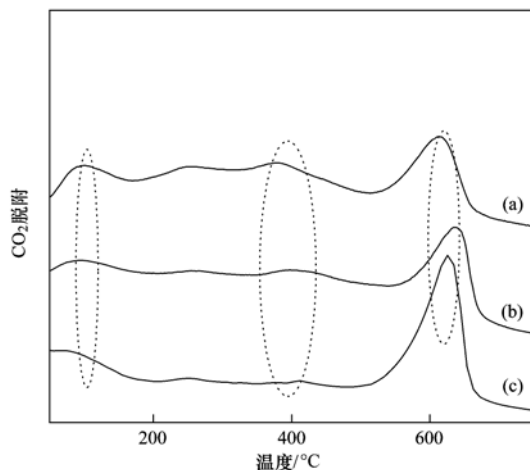
(a) $\text{Ca}_1\text{Al-LDH}$; (b) $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$; (c) $\text{Ca}_3\text{Al-LDH}$ 图5 不同组成的 LDO 的 CO_2 -TPD 图

Fig. 5 CO_2 -TPD profile of LDO with different Ca/Al composition

2.6 水滑石衍生复合氧化物材料的活性评价

从图6样品的 SO_2 穿透曲线发现,曲线形状呈

S形,与通常非催化吸附过程穿透曲线相似,说明样品对 SO_2 的吸附过程可以通过穿透曲线进行描述.开始的时间内,3个样品的穿透曲线的斜率为零,吸附速率最高, SO_2 被完全吸附.随着时间延长,曲线的穿透斜率增大,吸附速率减小,出口处 SO_2 的浓度逐渐增大.其中,样品 $\text{Ca}_1\text{Al-LDO}$ 吸附达到突破点时间最短,说明此样品的吸附硫容较小,样品 $\text{Ca}_2\text{Al-LDO}$ 和 $\text{Ca}_3\text{Al-LDO}$ 吸附达到突破点出现延迟,表明样品的硫容增加.

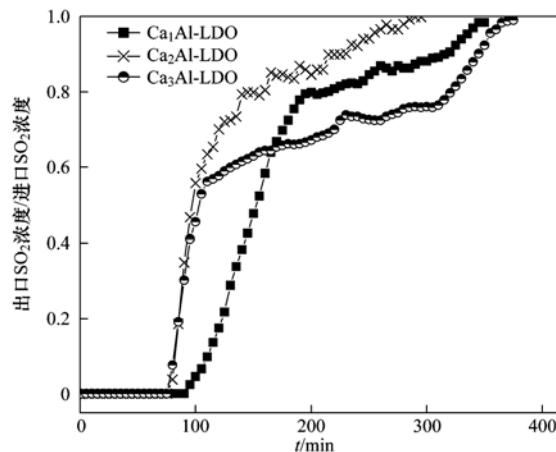
图6 不同组成的 LDO 的 SO_2 穿透曲线

Fig. 6 SO_2 breakthrough curves of LDO with different Ca/Al composition

样品的 SO_2 饱和和吸附量列于表1,结果表明,对3个样品进行分析,样品 $\text{Ca}_3\text{Al-LDO}$ 的 SO_2 吸附性能优于其他两个样品.分析原因,样品 $\text{Ca}_3\text{Al-LDO}$ 具有最大的比表面积,平均粒径为 20 nm ,因而其孔隙率和孔的连通性较好,有利于其获得最好的硫化效果.另一方面,对 SO_2 的吸附去除能力与样品自身的碱性强度关系密切,对比分析图4,发现碱性越强者,样品的 SO_2 的吸附能力越强.笔者推测在反应的过程中,这些碱性位参与了反应,是反应位.他人的研究也有类似相关报道,赵玲^[11]研究发现,制备的 Ni/Al 水滑石基复合氧化物中参与 SO_2 反应的吸附位包括 OH^- 、 Ni-O 、 Al-O 和 O^{2-} ,本实验中钙铝水滑石基复合氧化物中参与 SO_2 反应的吸附位包括 OH^- 、 Ca-O 、 Al-O .

与文献报道比较发现,样品在高温条件下的 SO_2 吸附性能优于钙基化合物的吸附性能^[16,22],劣于其他类水滑石氧化物的 SO_2 的吸附性能.主要是由于,吸附剂的 SO_2 吸附更接近于一种化学吸附过程,包含一系列的步骤, SO_2 的表面扩散和孔扩散,接触活性位发生化学反应,形成以硫酸盐形式存在

的产物等^[34]. 因此, 吸附性能的差异主要是孔结构和活性位分布差异造成的^[35~38].

3 结论

(1) 通过共沉淀法合成 Ca_xAl-LDH, 经焙烧脱去层间水和阴离子等形成 Ca_xAl-LDO 其组成为 CaO 及 (CaO)_x(Al₂O₃)_y.

(2) 高温条件下, Ca_xAl-LDO 的吸附为化学吸附, 与钙基吸附剂相比, 吸附效果良好. Ca₃Al-LDO 具有最大的比表面积、孔容和最多的强碱性位中心, 呈现出最高吸附量 0.29 g·g⁻¹.

参考文献:

- [1] 吕志, 段雪. 阴离子层状材料的可控制备[J]. 催化学报, 2008, **29**(9): 839-856.
- [2] Woo M A, Kim T W, Peak M J, *et al.* Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, **184**(1): 171-176.
- [3] Zhao L, Li X Y, Quan X, *et al.* Effects of surface features on sulfur dioxide adsorption on calcined NiAl hydrotalcite-like compounds[J]. Environmental Science and Technology, 2011, **45**(12): 5373-5379.
- [4] Chang Z, Zhao N, Liu J F, *et al.* Cu-Ce-O mixed oxides from Ce-containing layered double hydroxide precursors: controllable preparation and catalytic performance[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, **184**(12): 3232-3239.
- [5] Xu Z P, Zhang J, Adebajo M O, *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives [J]. Applied Clay Science, 2011, **53**(2): 139-150.
- [6] 杨锡尧, 伍韶玲, 何辉, 等. 新型催化剂载体材料——镁铝复合氧化物的制备及其物理化学性质[J]. 分子催化, 1996, **10**(2): 88-94.
- [7] Li P, He C, Cheng J, *et al.* Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: effects of preparation methods [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **101**(3-4): 570-579.
- [8] 温斌, 何鸣远, 宋家庆, 等. 铈镁铝混合氧化物催化剂的脱 NO_x 性能[J]. 催化学报, 2000, **21**(1): 31-34.
- [9] 陶炎鑫, 於俊杰, 刘长春, 等. Co-Mg/Al 类水滑石衍生复合氧化物上 N₂O 催化分解[J]. 物理化学学报, 2007, **23**(2): 162-168.
- [10] 王永新, 陈大茜. 类水滑石衍生的铁镁铝复合氧化物的制备及与 SO₂ 的反应性[J]. 硅酸盐学报, 2005, **33**(2): 191-196.
- [11] 赵玲. NiAl 类水滑石衍生复合氧化物的制备及催化氧化 SO₂ 的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011. 15-18.
- [12] 陈银飞, 葛忠华, 吕德伟. MgAlFe 复合氧化物吸收 SO₂ 后的再生[J]. 燃料化学学报, 2000, **28**(6): 560-563.
- [13] Stern D I. Global sulfur emissions from 1850 to 2000 [J]. Chemosphere, 2005, **58**(2): 163-175.
- [14] 汪涛, 梁斌. 新型 CaO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 脱硫剂实验研究[J]. 天然气化工(CI 化学与化工), 2002, **37**(2): 4-7.
- [15] 陈银飞, 卓广澜, 葛忠华, 等. MgAlFe 复合氧化物高温下脱除低浓度 SO₂ 的性能[J]. 高校化学工程学报, 2000, **14**(4): 347-350.
- [16] 程世庆. 钙基脱硫剂微观结构特性与流化床燃烧脱硫试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003. 15-18.
- [17] Cheng W P, Yang J G, He M Y. Evaluation of crystalline structure and SO₂ removal capacity of a series of MgAlFeCu mixed oxides as sulfur transfer catalysts[J]. Catalysis Communications, 2009, **10**(6): 784-787.
- [18] 陈银飞, 葛忠华, 吕德伟. MgAlFe 复合氧化物氧化吸附 SO₂ 的性质[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(3): 307-311.
- [19] 程文萍. FCC 再生烟气硫转移剂 CuMgAlFe 的制备、表征及其性能的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2008.
- [20] 赵月昌. MgAlZnFeCe 类水滑石材料的制备、表征及其在 FCC 再生烟气硫转移中的应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2008.
- [21] 俞树荣, 张婷, 戴虎虎, 等. 凹凸棒石复合氧化钙脱硫剂脱除 SO₂ 的试验研究[J]. 非金属矿, 2009, **32**(6): 1-2, 19.
- [22] 王小峰. 不同气氛下钙基固硫及固硫产物分解的机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [23] 罗芳苜, 刘庆艳. 钙铝类水滑石的合成及其在 PVC 中的应用[J]. 塑料, 2008, **38**(3): 52-53, 97.
- [24] Zhang P, Qian G R, Shi H S, *et al.* Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **365**(1): 110-116.
- [25] Plank J, Dai Z, Andres P R. Preparation and characterization of new Ca-Al-Poly carboxylate layered double hydroxides [J]. Materials Letters, 2006, **60**(29-30): 3614-3617.
- [26] 陈江超, 韩宁, 张冬海, 等. Ca-Fe-Ce 基硝酸盐阻燃抑烟型阻燃剂的制备与性能表征[J]. 过程工程学报, 2009, **9**(5): 999-1004.
- [27] Millange F, Walton R I, Lei L X, *et al.* Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide Ca₂Al(OH)₆·NO₃·2H₂O[J]. Chemistry of Materials, 2000, **12**(7): 1990-1994.
- [28] Sanchez-Cantu M, Perez-Diaz L M, Maubert A M, *et al.* Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for Sox reduction[J]. Catalysis Today, 2010, **150**(3-4): 332-338.
- [29] Vanlents J S, Cantu M S, Cortez J G H, *et al.* Preparation and characterization of sol-gel MgAl hydrotalcites with nanocapsular morphology[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**(42): 642-651.
- [30] Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Łasocha A, *et al.* Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems[J]. Thermochimica Acta, 2002,

- 395**(1-2): 225-236.
- [31] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603-619.
- [32] De Boer J H. The Structure and properties of porous materials [M]. London: Butterworth, 1958.
- [33] 王小平. 类水滑石衍生复合氧化物上 CO₂ 和 NO_x 储存性能的研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2008.
- [34] Wang X P, Yu J J, Hao Z P, *et al.* High-temperature adsorption of carbon dioxide on mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(2): 614-618.
- [35] 陈传敏. O₂/CO₂ 气氛下钙基脱硫剂脱硫机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2005.
- [36] 石从云, 何正泉, 刘兴重. 干法脱硫过程中 CaO 与 SO₂ 反应机理研究[J]. *武汉科技大学学报 (自然科学版)*, 2010, **33**(4): 445-448.
- [37] 郑瑛, 周英彪, 陈小华, 等. 多孔 CaO 与 SO₂ 的反应及其孔隙结构变化[J]. *华中科技大学学报 (自然科学版)*, 2002, **30**(10): 14-16.
- [38] 杨立寨, 祁海鹰, 由长福, 等. 中温条件下氧化铁对氧化钙脱硫的活化作用[J]. *化工学报*, 2003, **54**(1): 86-90.

CONTENTS

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China: Spatio-Temporal Distribution and Potential Sources	ZHANG Li-fei, YANG Wen-long, DONG Liang, <i>et al.</i> (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM _{2.5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	LIU Na, WEI Xiu-li, GAO Min-guang, <i>et al.</i> (3347)
Study on Contribution Factor to Atmospheric ·OH by O ₃ , HONO, HCHO and H ₂ O ₂ in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	LIU Hao, WANG Hui-xiang (3352)
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	DU Shao-ting, JIN Chong-wei, LIU Yue (3358)
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaxing	LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3368)
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	JIANG Guo, CHEN Lai-guo, HE Qiu-sheng, <i>et al.</i> (3374)
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, <i>et al.</i> (3391)
Compare the Growth of <i>Enteromorpha prolifera</i> Under Different Nutrient Conditions	PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, <i>et al.</i> (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	LAI Jun-xiang, YU Zhi-ming, SONG Xiu-xian, <i>et al.</i> (3405)
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	LI Sheng-nan, SHI Xiao-li, XIE Wei-wei, <i>et al.</i> (3416)
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	HUANG Ting-lin, QIN Chang-hai, LI Xuan (3423)
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	LU Ting, CHEN Neng-wang, CHEN Zhu-hong, <i>et al.</i> (3430)
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	CHEN You-yuan, SHEN Yu, YANG Shi-ying (3437)
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	ZHANG Jing, LI Rui-hua, LI Jie, <i>et al.</i> (3445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LI Wen-hua, WU Ming, <i>et al.</i> (3451)
Dissolved Organic Matter Release of <i>Zizania caduciflora</i> and <i>Phragmites australis</i> from Lake Dianchi	XIE Li, YANG Hao, QU Xiao-xia, <i>et al.</i> (3458)
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase	ZHANG Hong, CHEN Qing-wu, WANG Xin-xuan, <i>et al.</i> (3467)
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	LI Xiao-ling, LIU Rui, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3474)
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	WU Yong-li, SHI Bao-you, SUN Hui-fang, <i>et al.</i> (3480)
Research on Low-level Hg(II) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent	HU Yun-jun, SHENG Tian-tian, XUE Xiao-qin, <i>et al.</i> (3486)
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epichlorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Treatment	LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, <i>et al.</i> (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum(III)-magnesium(II)-sulfate	SANG Yi-min, CHANG Xue-hong, CHE Yue, <i>et al.</i> (3502)
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO ₃	OUYANG Lei, DING Yao-bin, ZHU Li-hua, <i>et al.</i> (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	SU Cheng-yuan, LI Wei-guang, LIU Xing-zhe, <i>et al.</i> (3513)
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	ZHAO Li-jun, MA Zhi-yuan, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (3520)
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	TANG Lei, LI Peng, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (3526)
N ₂ O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	CHEN Li-li, GAO Da-wen (3532)
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	MA Jun-wei, LIU Jie-wei, CAO Rui, <i>et al.</i> (3538)
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	TANG Chong-jian, XIONG Lei, WANG Yun-yan, <i>et al.</i> (3544)
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	ZHANG Ju, KANG Rong-hua, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3552)
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by <i>in situ</i> Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (3557)
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	WANG Shu-hang, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3562)
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	YU Yang, GAO Hong-chao, MA Jun-hua, <i>et al.</i> (3572)
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Significance	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, <i>et al.</i> (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, <i>et al.</i> (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Xiang-yi, <i>et al.</i> (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on <i>Klebsiella pneumoniae</i>	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, <i>et al.</i> (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by <i>Methylobacterium rhodesianum</i> H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	XU Ai-ling, WU Deng-deng, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3620)
Reaction of SO ₂ over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	CAO Lin, WANG Hai-lin, XIE Qiang (3627)
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer Stations	YUAN Jing, Li Guo-xue, ZHANG Hong-yu, LUO Yi-ming, <i>et al.</i> (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, ZHU Xiao-ying, <i>et al.</i> (3641)
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	LI Xiao-yan, LIU Yan-qing (3648)
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng City	ZHANG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, <i>et al.</i> (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	ZHU Lei, JIA Yong-gang, PAN Yu-ying (3663)
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant	ZHENG Li-bao, CHEN Wei-ping, JIAO Wei-tao, <i>et al.</i> (3669)
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	ZHOU Xiao-yong, LEI Mei, YANG Jun, <i>et al.</i> (3675)
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou (3679)
Research on the Application of <i>In-situ</i> Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei (3684)
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (3690)
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	REN Bei, HUANG Jin-lou, MIAO Ming-sheng (3697)
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	WANG Xin-jie, HUANG Jin-lou, LIU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3704)
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	YANG Wen, HUANG Jin-lou, PENG Hui-qing, <i>et al.</i> (3709)
Adsorption of Cd ²⁺ on Biochar from Aqueous Solution	GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, <i>et al.</i> (3716)
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	CAO Meng-hua, ZHU Xi, LIU Huang-cheng, <i>et al.</i> (3722)

《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)

2013年9月15日 34卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 15, 2013

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