

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)

南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)

2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征 李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)

结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟 郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)

2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析 沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翥 (1662)

移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO₂ 的时空分布 李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)

秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)

连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制 窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)

我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平 于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)

巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响 马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)

京杭大运河(杭州段)典型断面水生生物多样性调查及其与水环境相关性研究 陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)

合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)

重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算 潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)

千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价 唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)

九龙江流域潜在病原菌污染分析 侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)

江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响 刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)

鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征 简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)

典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)

基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析 席庆, 李兆富, 罗川 (1773)

混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究 孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)

不同波长和强度光照对水体汞还原的影响 李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)

地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的研究 杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)

溴化铍可见光催化降解高效氯氟菊酯的研究 彭一莱, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)

石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究 常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)

电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究 卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)

典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋 甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)

颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制 何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)

石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究 周贵忠, 王兆丰, 王绚, 李文倩, 李少香 (1832)

靛基氯甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用 张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)

FePMo₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究 王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)

实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究 杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)

SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究 龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)

不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响 尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)

黄原酸化废弃污泥吸附 Cu²⁺ 研究 岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)

轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究 薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)

不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能 黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)

北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究 李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)

泰州市区重金属污染的藜袋法与路尘法评价研究 陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)

放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响 王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)

苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响 王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)

重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究 王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)

上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征 奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)

不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³C 连续标记法 谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)

污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究 郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)

石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究 李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)

大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究 虞俊超, 王宝盛, 王亚韡, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)

应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性 周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)

氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究 王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)

吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制 黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立涛, 王惜若 (1974)

牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究 焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)

针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响 杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)

城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究 王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)

铈插层黏土负载铁催化剂在 H₂S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究 孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)

脱硫类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征 祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)

固定污染源排气中 PM_{2.5} 采样方法综述 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)

产甲烷微生物研究概况 李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)

《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)

脱硫类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征

祝春蕾¹, 王海林², 孙春宝^{1*}

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 采用尿素水解法和共沉淀法制备了 MgAl 类水滑石, 高温焙烧获得衍生复合氧化物. 采用 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG-DTG)、扫描电镜(SEM)、N₂-吸附/脱附和 CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)等手段对所制备的复合氧化物结构特征进行表征, 并研究其对 SO₂ 脱除性能的差异. 结果表明, 共沉淀法制备的 MgAlO 复合氧化物比尿素法具有更大的比表面积(148.1 m²·g⁻¹)和更多碱性位, 这些特点可能促使该方法制备的复合氧化物具有更高的 SO₂ 储存容量和反应速率. 采用尿素法和共沉淀法制备的 MgAl 水滑石复合氧化物在 700℃ 温度下 SO₂ 吸附容量分别可达 0.55 g·g⁻¹ 和 0.79 g·g⁻¹.

关键词: 尿素水解法; 水滑石; 复合氧化物; 二氧化硫; 吸附

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-2010-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.05.054

Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites

ZHU Chun-lei¹, WANG Hai-lin², SUN Chun-bao¹

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

Abstract: Hydrotalcite-based MgAl mixed oxides were synthesized by urea hydrolysis and constant-pH coprecipitation methods, and characterized by means of X-ray diffraction (XRD), thermal gravity analysis-differential thermal gravity (TG-DTG), scanning electron microscope (SEM), N₂-adsorption/desorption and CO₂ temperature programmed desorption (CO₂-TPD), and their adsorption performances for SO₂ were also tested. It was found that MgAl mixed oxides prepared by coprecipitation method would facilitate the catalyst to maintain a high specific area (148.1 m²·g⁻¹) and more basic sites, which resulted in higher SO₂ adsorption capacity and velocity. The SO₂ adsorption capacity of the mixed oxides prepared by urea hydrolysis and constant-pH coprecipitation methods were 0.55 g·g⁻¹ and 0.79 g·g⁻¹ respectively at 700°C.

Key words: urea hydrolysis; hydrotalcite; mixed oxides; sulfur dioxide; adsorption

类水滑石 (hydrotalcite-like compounds, HTLc) 或层状复合金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 是具有离子交换性能和碱性的层状结构材料^[1], 经过高温焙烧可获得一系列衍生复合金属氧化物^[2], 这些衍生复合氧化物可应用于 SO₂、NO_x 等污染物的控制^[3-6].

常见的 HTLc 合成方法有离子交换法、焙烧复原法和滴定共沉淀法^[7-9]. 前两种方法是在已有 HTLc 的基础上, 通过层间离子的可交换性以及 HTLc 材料具备的记忆效应, 通过离子交换或 HTLc 层柱结构重建, 使新的阴离子进入层间, 从而形成不同阴离子柱撑水滑石. 滴定共沉淀法是在一定的 pH 环境下将金属盐混合液和碱液通过控制相对滴加速度同时加入到另一容器中, 溶液的 pH 值由相对滴加速度控制; 这种方法的缺点是无论怎样控制滴加和搅拌速度, 溶液内局部的瞬间 pH 均存在差异, 因而难以获得高产量、高结晶度的水滑石样品.

尿素水解法^[8, 10-12] (尿素法) 与传统共沉淀法的区别在于其是以尿素作为沉淀剂, 在一定温度下利用尿素缓慢分解释放出氨, 从而达到所需的碱量, 使类水滑石缓慢成核并生长. 该方法反应过程速率适中, 无需控制 pH 值, 只需将混合液加热到一定温度, 更适宜大规模生产. 产物转化彻底, 较易获得结晶度高、晶相单一的材料.

近年来, 有关类水滑石及其衍生复合氧化物的结构、特性和应用的研究逐渐增多, 国外 Sanchez-cantu 研究小组^[13] 制备了一系列由不同元素组成的二元和三元类水滑石衍生复合氧化物 (包括 Cu、Ni、Zn、Fe、Mg、Al 等), 确定元素组成对其消除 SO₂ 的能力影响较大, 在 650℃ 温度下反应 100 min, MgFeO 水滑石复合氧化物硫容为 1.0 g·g⁻¹, NiAlO

收稿日期: 2013-09-23; 修订日期: 2013-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21007082)

作者简介: 祝春蕾(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染控制技术, E-mail: zhuchunlei0539@163.com

* 通讯联系人, E-mail: suncb@ustb.edu.cn

只有 $0.2 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Centi 等^[14, 15]对 CuAl 类水滑石及其衍生复合氧化物进行了详细的研究, 阐明了 CuAl 类水滑石衍生复合氧化物具有良好的存储吸附 SO_2 的性能, Cu: Al 为 2: 1 的材料在 500°C 下吸附 SO_2 后的质量可达到原材料质量的 140% 以上. Dathe 等^[16, 17]也对水滑石衍生复合氧化物去除 SO_2 的反应研究作了相关报道. 国内也有一些相关报道^[18, 19], 于心玉^[18]制备了含 Fe、Ce、Zn 等元素的 MgAl 体系水滑石复合氧化物, MgAl、MgAlZn 复合氧化物的硫容在 $0.70 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, MgAlFeCe 复合氧化物的硫容在 $1.10 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右. 陈银飞等^[20]将 MgAlFe 类水滑石复合氧化物用于催化吸附 SO_2 , 同时讨论了温度对 SO_2 吸附的影响, 其合成的 MgAlO 复合氧化物在 700°C 下的 SO_2 吸附量为 $0.65 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, Fe 元素的掺入可明显提高材料的硫容. Kang 等^[21]设计了一种新型的 MnMgAlFe 复合氧化物 SO_x 转移剂, 主要采用共沉淀法合成了包含 4 种金属的类水滑石前驱体, 并通过热处理得到了 SO_x 转移剂, 选取 30 g MgAlO 复合氧化物在 730°C 下反应 45 min 对 SO_2 的吸附量为 $6128 \mu\text{g}$, 同样条件下 MnMgAlFeO 复合氧化物吸附量为 $6763 \mu\text{g}$. 温斌等^[22]研究了一系列多元水滑石复合氧化物(如 MgAlCu、MgAlCe 等)对 NO_x 等污染物的脱除性能. 赵玲^[3]研究了

NiAl 类水滑石复合氧化物的 SO_2 催化氧化性能, NiAlO 材料在 298 K 条件下对 SO_2 的最大吸附量为 $0.65 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. 以上均采用传统共沉淀法制备了相应的水滑石复合氧化物并研究了其脱除 SO_2 的性能, 表明 MgAl 体系为良好的脱硫材料的载体, 水滑石衍生复合氧化物对 SO_2 的吸附作用适宜在高温环境下进行^[21].

然而, 更适宜工业生产的尿素法制备水滑石衍生复合氧化物对 SO_2 去除性能的研究鲜有报道^[3]. 本研究采用尿素法和共沉淀法合成 MgAl 类水滑石, 在 800°C 条件下焙烧获得 MgAlO 复合氧化物材料, 采用 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG-DTG)、扫描电镜(SEM)、 N_2 -吸附/脱附、程序升温脱附(CO_2 -TPD)等手段对两种方法合成材料的物理化学性能进行表征和对比. 通过热分析法(TG)测定两种方法合成的 MgAl 复合氧化物脱除 SO_2 的性能, 通过了解尿素法与传统共沉淀法制备水滑石复合氧化物的结构、物化性质、脱除 SO_2 性能等方面的差异, 以期为发展工业脱硫技术提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品制备

实验中所用药品如表 1 所示.

表 1 水滑石材料制备所用的化学原料和试剂

Table 1 Chemical raw materials and agents for HTLCs preparation

化学试剂	分子式	来源	纯度
硝酸镁	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
尿素	H_2NCONH_2	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
碳酸钠	Na_2CO_3	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
氢氧化钠	NaOH	北京化学试剂公司	分析纯

采用尿素法^[3, 8, 10, 12], 在 500 mL 锥形瓶内加入一定量的去离子水, 按 $c(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3$ 的化学计量比分别称取一定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入去离子水中, 制得混合盐溶液 A; 按照 $n(\text{尿素})/n(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 10$ 的化学计量比另称取一定量的尿素溶于溶液 A 中制得溶液 B. 将该锥形瓶置于 105°C 油浴中, 打开冷凝水. 当溶液温度超过 90°C 后, 尿素开始分解, 并有气体从溶液中逸出, 在液面有泡沫出现, 溶液的 pH 值则不断上升, 溶液由澄清开始变为混浊, 最终彻底变成浆液. 保持溶液温度为 95°C , 以保证尿素分解完全, 动态晶

化 20 h . 冷却以后抽滤, 将所得样品于 100°C 干燥 12 h , 800°C 焙烧 4 h 后用于其性质的表征及 SO_2 吸附性能测试.

按文献^[23]描述的方法, 通过共沉淀法合成出相应的类水滑石衍生复合氧化物样品用做对比分析.

1.2 性质表征

1.2.1 物相分析

X 射线衍射技术(XRD)所用仪器为 D5005D 型粉末衍射仪, 采用铜靶作为光源, 光源波长 $\lambda = 0.1540560 \text{ nm}$, 管压 40 kV , 管流 40 mA , 扫描角度为 $5^\circ \sim 80^\circ$.

1.2.2 热重分析

样品的热重分析(TG-DTG)在法国 SETRAM 公司的 Labsys-16 型热分析仪上进行,将 20 mg 左右样品置于 Al_2O_3 坩埚中,以空气作为载气($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),测试温度范围为室温至 900°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.2.3 形貌表征

扫描电镜(SEM)表征在日本 SU-8020 扫描电子显微镜上进行.将少量粉末状样品粘在双面胶带上,然后固定于样品台上,对样品的形貌和尺寸进行观察.

1.2.4 比表面积和孔结构分析

样品的比表面积和孔结构信息通过分析其在液氮温度(-196°C)条件下 N_2 -吸附/脱附等温线得到,等温线在 NOVA-1200 高速气体吸附仪上测试获得.称取 150 mg 左右样品置于样品管中,在 300°C 下真空脱气 3 h 后进行分析.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 $D_p = 4V_t/S_{\text{BET}}$ 计算得到.

1.2.5 程序升温脱附(CO_2 -TPD)

样品的程序升温脱附(CO_2 -TPD)在 Micromeritics Auto Chem 2720 型程序升温仪上进行,采用 U 型石英管,样品装量为 45~50 mg,在 He 气流($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)中以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 300°C 并保持 1 h,对样品表面进行吹扫处理,然后在 He 吹扫下冷却至室温.切换至体积分数 20% CO_2/He 混合气,混合气流量为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,对材料进行气体吸附直至饱和.切换至 He 气,在流速为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气气流下,以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 900°C .

1.3 SO_2 吸附性能评价

样品的氧化吸硫活性评价在经过气路改装的热重天平上进行^[18, 20, 24, 25].在石英坩埚内装入 25 mg 左右样品,从天平室进气口 I 充入流量为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 保护,进气口 II 通入空气,流量 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.程序升温至 700°C (起始温度 25°C ,升温速率 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),待恒温后,通入(体积分数) 5.0% $\text{SO}_2 + 95.0\%$ 空气的气体,调节空气流量,使 SO_2 浓度(体积分数)保持 1.0%,吸附饱和后,停止充入混合气.本研究所用的仪器为北京博渊公司生产的 TGS-2B 型热重分析仪.

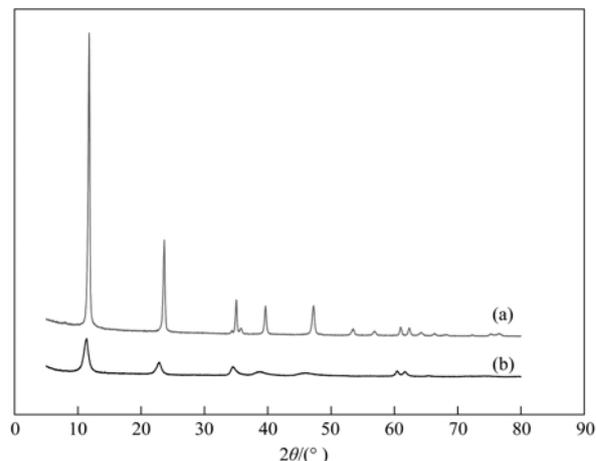
活性评价参数按下式计算:

$$\text{SO}_2 \text{ 吸附容量 (Adsorption)} (\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{\text{样品的吸附增加质量}}{\text{样品的干基氧化物质量}}$$

2 结果与讨论

2.1 不同方法制备材料的结构比较与分析

图 1 为两种方法所制备的 MgAl-HT 类水滑石前驱体的 XRD 图谱,从中可知,两种方法制备的化合物前驱体在 2θ 为 11.2° 、 22.6° 、 34.7° 处都呈现水滑石的衍射峰,分别对应于六面体对称(3R)的层状结构的(003)、(006)、(009)晶面^[26],说明两种方法均成功制备出了水滑石.并且尿素法制备的水滑石(110)、(113)两个衍射峰在 2θ 为 $58^\circ \sim 61^\circ$ 之间清晰可辨,表明所合成的水滑石结晶度良好、有序性高.除了 MgAl 水滑石的衍射峰,并未发现含有 Mg、Al 的氧化物或氢氧化物的特征峰,说明所形成的物质为单一的 MgAl 水滑石晶相.对比这两个样品的前驱体谱图,发现尿素法制备的水滑石特征衍射峰峰形更加完整,对称性更好,表明尿素法制备的水滑石结晶度更高.



(a) MgAl 类水滑石前驱体(尿素法);

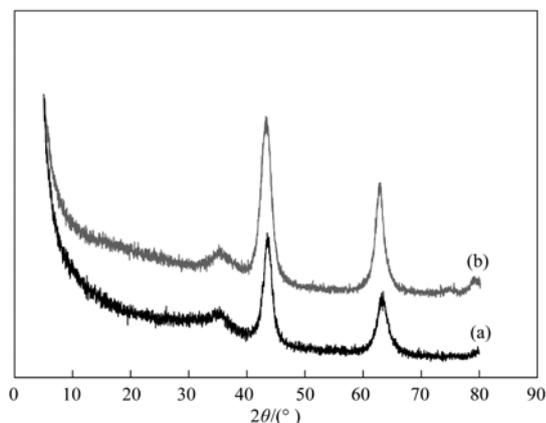
(b) MgAl 类水滑石前驱体(共沉淀法)

图 1 不同方法制备 MgAl 类水滑石前驱体 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MgAl-HTLCs synthesized with different methods

图 2 为两种方法制备 MgAl 类水滑石焙烧后复合物 XRD 图谱,焙烧后水滑石衍射峰逐渐消失,出现氧化物衍射峰,这是由于在经 800°C 焙烧后,层间吸附水及部分结构羟基失去,层状结构开始有所破坏.样品在 43.3° 、 62.9° 出现了衍射强度较大的 MgO 相的特征峰,表明水滑石结构完全转变成 MgO 的晶形^[26].焙烧产物没有检测到 Al_2O_3 和其他物相的衍射峰,表明 Al 不是以分离的 Al_2O_3 物相

存在,而是嵌入到 MgO 晶格中,即 Al(III) 部分占据了 Mg 晶格中 Mg(II) 的位置,又没有破坏 MgO 原有晶体结构.



(a) MgAlO 复合氧化物 (尿素法);
(b) MgAlO 复合氧化物 (共沉淀法)

图 2 不同方法制备 MgAl 类水滑石 800℃ 焙烧后复合氧化物 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the MgAlO calcined at 800℃ synthesized with different methods

图 3 为前驱体样品的热重分析曲线,揭示了类水滑石前驱体样品在空气中受热后向复合氧化物转变的过程. 从中能看出较为明显的两个失重阶段: 在 230℃ 附近的失重过程,主要是层间水,物理结晶水及吸附水的蒸发过程,对水滑石的层状结构没有明显影响; 当加热到 250~450℃,开始发生脱水和脱羟基过程,层板上的 OH⁻ 和层间的 CO₃²⁻ 转变成 H₂O 和 CO₂,层状结构被破坏,高于 550℃ 可以看到失重曲线趋于平稳,热分解完全,层状结构完全被破坏^[3,18]. 从图 3 中还能发现,不同方法制备的样品的热稳定性不同,尿素法制备的样品总失重在 40% 左右,小于共沉淀法(45%).

图 4 是两种方法制备的 MgAl 复合氧化物的 N₂-吸附/脱附等温线和孔径分布图,两个样品的等温线形都属于典型的 IV 类曲线,在 p/p_0 0.7~1.0 范围有明显的突跃,这是存在介孔结构的有力证据. 根据 IUPAC 推荐的分类,对于两种方法制备的水滑石复合氧化物,迟滞环的类型可归属为 H3 型,其特点是高压端吸附量大,形成片状粒子堆积成的狭缝孔. 这与前人报道的关于水滑石衍生复合氧化物所得到的结果相一致^[27-30]. 表 2 列出了两个样品的比表面积、孔容和平均孔径. 经过对比可知,尿素法制备的 MgAl 复合氧化物的比表面积和孔容分别为 134.7 m²·g⁻¹ 和 0.27 cm³·g⁻¹,小于传统共沉淀

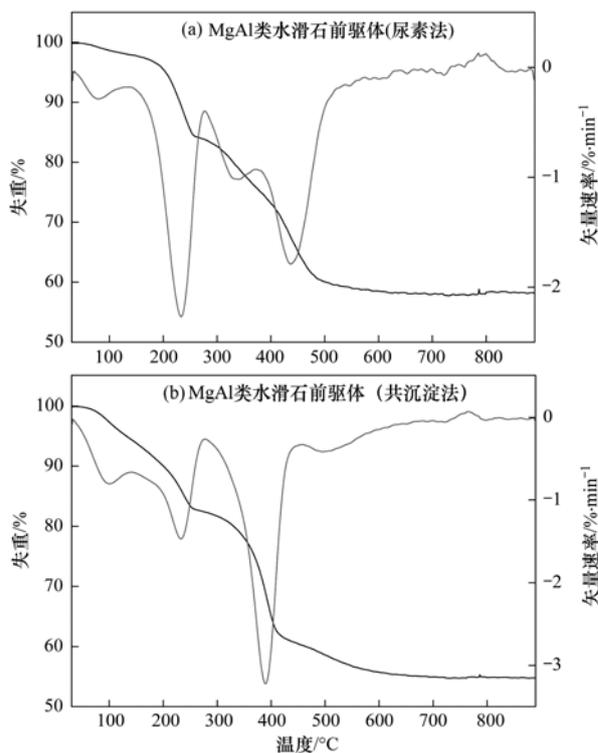


图 3 不同方法制备 MgAl 水滑石前驱体的 TG-DTG 谱图

Fig. 3 TG-DTG profile for the precursor of MgAl-HTLCs synthesized with different methods

法制备的 MgAl 复合氧化物 (比表面积 148.1 m²·g⁻¹、孔体积 0.89 cm³·g⁻¹),另外,尿素法制备材料的平均孔径为 7.9 nm,并且存在接近微孔的孔结构(4.0 nm),共沉淀法合成的材料孔径较大,平均为 24.1 nm.

表 2 不同方法制备 MgAl 类水滑石复合氧化物的结构特性

Table 2 Crystalline size and structural parameters of calcined MgAlO samples with different methods

样品名称	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
MgAlO (尿素法)	134.7	0.27	7.9
MgAlO (共沉淀法)	148.1	0.89	24.1

为了考察所制备材料的表面形貌及结构特点,测试了在 800℃ 焙烧后样品的扫描电镜 SEM 图片如图 5 所示,制备方法对复合氧化物的表面形貌有很大的影响,尿素法制备的 MgAlO 复合金属氧化物呈现不规则块状颗粒结构,并且大小不一,尺寸较大(微米级),这使得该材料比表面积和孔隙率较小,不利于吸附和催化氧化过程的进行;相反,共沉淀法制备的 MgAl 复合金属氧化物,具有明显完整的花状结构,从图 5 中可看出该花状结构是由大量不规则的片层结构组合而成,片层厚度约为 10~30 nm 这种特殊的结构具有很大的比表面积及孔隙

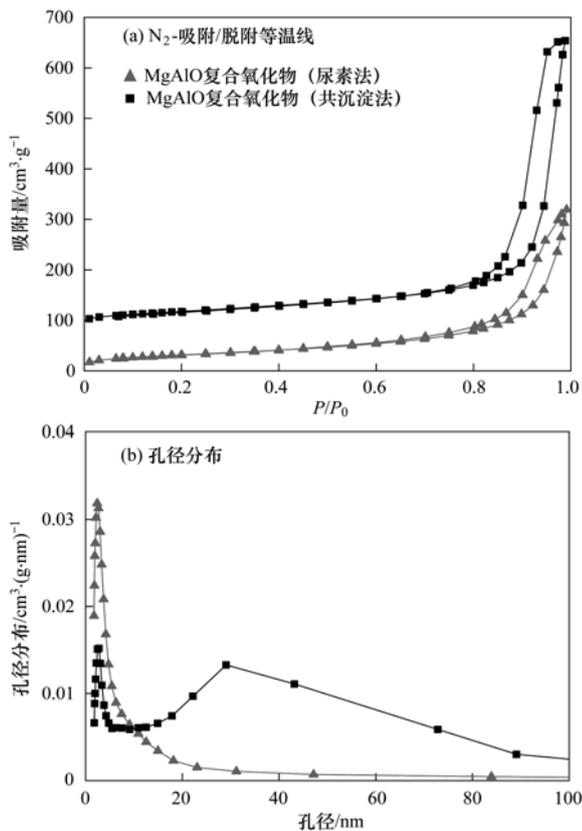


图4 800℃焙烧后 MgAlO 复合氧化物的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布

Fig. 4 N_2 -adsorption/desorption isotherms and corresponding pore size distributions of MgAlO calcined at 800°C

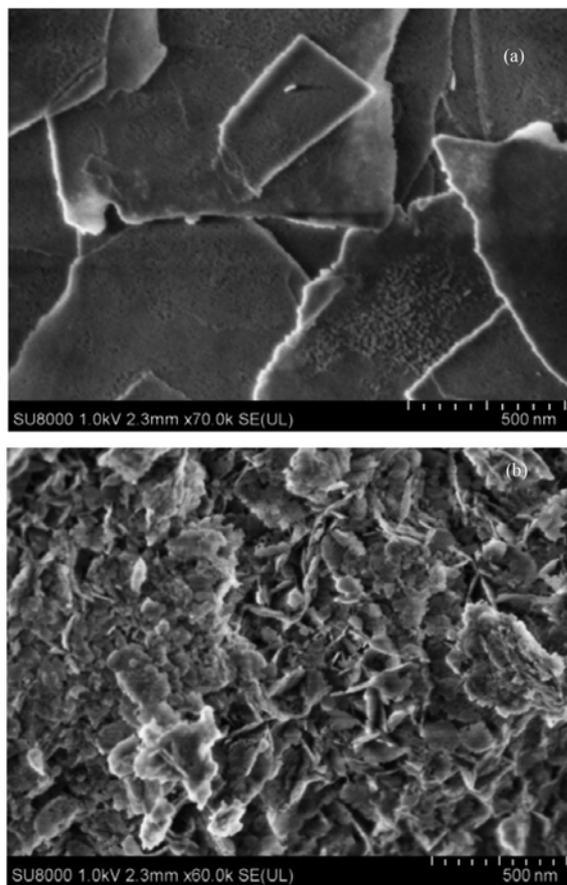
率^[3],有利于吸附过程和氧化过程的进行^[31].

2.2 CO_2 -TPD 结果比较与分析

CO_2 -TPD 方法可有效地测定样品的碱性位分布,同时通过 CO_2 脱附量还可得出碱位数目^[32]. 从图6可以看出,两种方法所制备 MgAl 复合氧化物的 CO_2 -TPD 脱附曲线都呈现低温、中温和高温这3个脱附峰,说明该材料有3种活性中心,分别对应于弱碱性位、中强碱性位和强碱性位. 对于金属氧化物,弱碱性位由复合氧化物上的羟基基团提供,中强碱性位和强碱性位分别对应于材料上的 M-O 和晶格氧^[33]. 对比曲线(a)和(b),确定共沉淀法制备的复合氧化物所具有的各种碱性位密度都高于尿素法制备的材料,在脱除 SO_2 过程中 SO_2 与这些碱性位发生反应^[3],较高的碱性有利于提高材料吸附 SO_2 的性能.

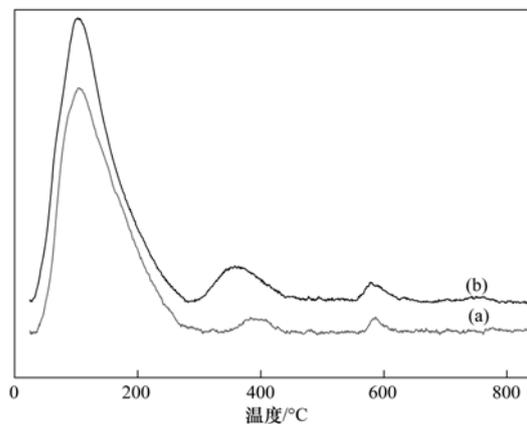
2.3 SO_2 吸附性能评价

图7为两种方法制备的 MgAl 复合氧化物在不同温度下的 SO_2 饱和和吸附量,从中可见,吸附温度强烈影响该类材料吸附 SO_2 的性能,在 600 ~ 750℃ 时



(a) MgAlO 复合氧化物 (尿素法);
(b) MgAlO 复合氧化物 (共沉淀法)

图5 800℃焙烧后 MgAlO 复合氧化物的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of MgAlO samples calcined at 800°C



(a) MgAlO 复合氧化物 (尿素法);
(b) MgAlO 复合氧化物 (共沉淀法)

图6 800℃焙烧后 MgAlO 复合氧化物的 CO_2 -TPD 程序升温曲线
Fig. 6 CO_2 -TPD profiles of the MgAlO samples calcined at 800°C

吸附容量明显增大,700℃时吸附容量达到最大,共沉淀法和尿素法所制备的 MgAlO 复合氧化物的硫容分别可达到 $0.79 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.55 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.

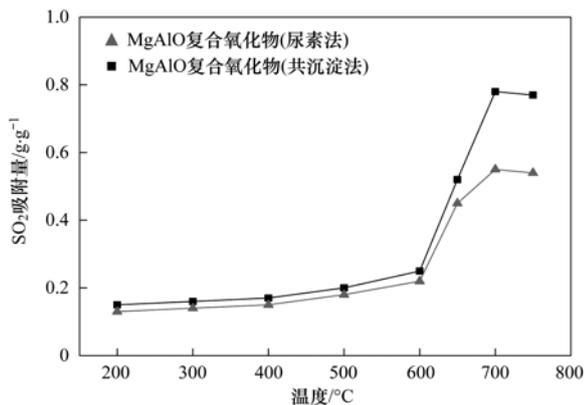
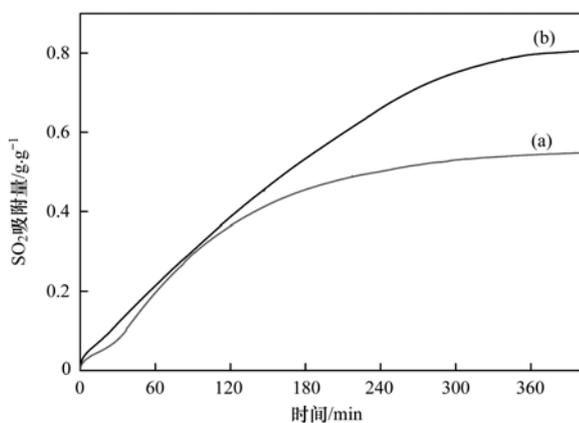
图7 不同温度下两种 MgAl 复合氧化物 SO₂ 饱和吸附量

Fig. 7 SO₂ adsorption of MgAlO mixed oxides synthesized with different methods at different temperatures



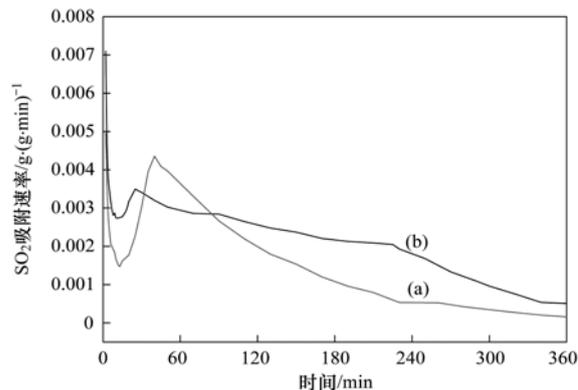
(a) MgAlO 复合氧化物(尿素法);
(b) MgAlO 复合氧化物(共沉淀法)

图8 两种方法制备的 MgAl 复合氧化物 700°C 温度下的 SO₂ 吸附增重曲线

Fig. 8 Adsorption weight curve of the MgAl mixed oxides synthesized with different methods at 700°C

图8为两种方法制备的材料在700°C 温度下吸附增重量随时间的变化曲线,吸附量随着反应时间的增加显著增大,尿素法制备的复合氧化物在前30 min 的反应速率和吸附量明显低于共沉淀法所制备的材料(图9和表3),产生这种现象的原因是因为共沉淀法制备的材料具有较大的比表面积和孔径,可以保证较高的反应速率.尿素法制备的材料在反应时间30~120 min 反应速率增加,最高可达4.5

$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$,两者的吸附量也极为接近(约为 $0.30\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$),120 min 以后尿素法制备的材料吸附速率减缓,出现吸附平台,而共沉淀法制备的材料继续保持较高的反应速率[$2.5\sim 3.0\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$]和反应容量,240 min 以后吸附速率减缓,出现吸附平台.结合之前有关共沉淀法制备水滑石复合氧化物脱硫研究^[18, 20, 25]对比也可以看出共沉淀法制备的 MgAlO 水滑石复合氧化物对 SO₂ 的吸附速率和吸附量均要优于尿素法所制备的复合氧化物.



(a) MgAlO 复合氧化物(尿素法);
(b) MgAlO 复合氧化物(共沉淀法)

图9 不同方法制备 MgAlO 复合氧化物吸附 SO₂ 速率

Fig. 9 SO₂ adsorption rate of MgAl mixed oxides synthesized with different methods

根据文献[3]的报道,脱硫反应完成后材料对应的3种碱性位强度均有一定程度的减少,笔者推测3种碱性位均参与到储存 SO₂ 的反应过程中,材料对 SO₂ 的化学吸附能力与其表面的碱性位活性有关.另一方面,SO₂ 与材料反应后产物为表面亚硫酸盐或者亚硫酸氢盐,以及双齿双核硫酸盐.早期的文献报道 SO₂ 分子与材料表面的碱性位作用后生成弱的吸附态的 SO₂,即 SO₂ 的物理吸附.亚硫酸盐进一步通过 S 原子与金属原子的相互作用,气相中的 O₂ 容易吸附在复合氧化物表面形成表面活性氧,表面活性氧的作用在于及时补充表面上的氧缺位,并能产生更多的弱碱部位.同时,表面活性氧还可以进一步将亚硫酸氢盐或者亚硫酸盐氧化为硫酸盐.

表3 SO₂ 吸附量随时间的变化Table 3 Changes of SO₂ adsorption with time

样品名称	SO ₂ 吸附量/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					SO ₂ 硫容/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	达到饱和的时间/min
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min		
MgAlO (尿素法)	0.07	0.19	0.29	0.36	0.41	0.55	240
MgAlO (共沉淀法)	0.12	0.21	0.30	0.39	0.46	0.79	360

3 结论

(1)通过尿素水解法可以简单快捷地合成晶相单一、结晶度高的 MgAl-HT 水滑石前驱体,其焙烧氧化物具有较小的孔径,平均 7.9 nm 左右. 共沉淀法制备的 MgAl 复合氧化物具有更高的 SO₂ 吸附容量和反应速率,这可能与共沉淀法制备的 MgAl 复合氧化物比尿素法具有更大的比表面积 (148 m²·g⁻¹)和更多碱性位有关. 共沉淀法和尿素法所制备的复合氧化物在 700℃ 温度下的硫容分别可达 0.79 g·g⁻¹和 0.55 g·g⁻¹.

(2)虽然尿素水解法制备的 MgAl 水滑石衍生复合氧化物对 SO₂ 吸附性能并未优于共沉淀法制备的材料,但由于其合成方法的优越性,对于该方法制备掺杂 Fe、Cu、Ce 等活性组分的复合氧化物的 SO₂ 吸附性能值得进一步研究.

参考文献:

- [1] Constantino V R, Pinnavaia T J. Basic properties of Mg_{1-x}Al_x²⁺ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions[J]. *Inorganic Chemistry*, 1995, **34** (4): 883-892.
- [2] 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.
- [3] 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. 12-46.
- [4] Buchanan J, Stern D, Nariman K, *et al.* Regenerable solid sorbents for claus tailgas cleanup: A treatment process for the catalytic removal of SO₂ and H₂S[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**(8): 2495-2499.
- [5] Yu J J, Jiang Z, Zhu L, *et al.* Adsorption/desorption studies of NO_x on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(9): 4291-4300.
- [6] 康守方, 蒋政, 郝郑平. Cu 对 Pt/Cu-Mg-Al-O 催化剂上 NO_x 储存性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2005, **21**(3): 278-282.
- [7] Cavani F, Trifir F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Catalysis Today*, 1991, **11**(2): 173-301.
- [8] 杨飘萍, 宿美平, 杨霄微, 等. 尿素法合成高结晶度类水滑石[J]. *无机化学学报*, 2003, **19**(5): 485-490.
- [9] Bai Y Q, Xue H D, Liu P, *et al.* Synthesis method and its influence factors of hydrotalcite-like compounds[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **690-693**: 351-354.
- [10] 黄炎, 曾虹燕, 王亚举, 等. 尿素法合成镁铁水滑石的制备机理[J]. *硅酸盐学报*, 2011, **39**(2): 365-370.
- [11] Zhao L, Li X, Hao C, *et al.* SO₂ adsorption and transformation on calcined NiAl hydrotalcite-like compounds surfaces; An in situ FTIR and DFT study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **117-118**: 339-345.
- [12] Zeng H Y, Deng X, Wang Y J, *et al.* Preparation of Mg - Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 2009, **55**(5): 1229-1235.
- [13] Sanchez-Cantu M, Perez-Diaz L M, Maubert A M, *et al.* Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO_x reduction [J]. *Catalysis Today*, 2010, **150** (3-4): 332-339.
- [14] Centi G, Perathoner S. Performances of SO_x traps derived from Cu/Al hydrotalcite for the protection of NO_x traps from the deactivation by sulphur [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **70**(1-4): 172-178.
- [15] Centi G, Perathoner S. Behaviour of SO_x-traps derived from ternary Cu/Mg/Al hydrotalcite materials [J]. *Catalysis Today*, 2007, **127**(1-4): 219-229.
- [16] Dathe H, Haider P, Jentys A, *et al.* SO_x Storage materials under lean-rich cycling conditions. Part I : Identification of transient species [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110** (22): 10729-10737.
- [17] Dathe H, Jentys A, Lercher J A. Sulfate formation on SO_x trapping materials studied by Cu and S K-edge XAFS [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7** (6): 1283-1292.
- [18] 于心玉. 新型 FCC 再生烟气硫转移剂的制备, 表征及其性能的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2007. 20-59.
- [19] 程文萍, 王雯娟, 刘玲, 等. FCC 硫转移剂 MgAlCuFe 复合氧化物的结构与性能: 金属盐前体的影响 [J]. *催化学报*, 2007, **28**(12): 1112-1116.
- [20] 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.
- [21] Kang H T, Lv K, Yuan S L. Synthesis, characterization, and SO₂ removal capacity of MnMgAlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds [J]. *Applied Clay Science*, 2013, **72**: 184-190.
- [22] 温斌, 何鸣元, 宋家庆, 等. 铜钴协同作用对 CuCeMgAl (O) 催化活性的影响 [J]. *物理化学学报*, 2000, **16**(5): 402-404.
- [23] Chibwe K, Jones W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1989, (14): 926-927.
- [24] 陈银飞, 葛忠华, 吕德伟. 不同制备方法对 MgFe 氧化物催化吸附 SO₂ 性能的影响 [J]. *化工学报*, 2001, **52**(5): 429-433.
- [25] 陈银飞, 黄海凤, 吕德伟. 一种可循环吸附 SO₂ 的复合氧化物 [J]. *煤矿环境保护*, 2000, **14**(5): 33-35.
- [26] Pollack S S, Chisholm W P, Obermyer R T, *et al.* Properties of copper/alumina sorbents used for the removal of sulfur dioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, **27** (12): 2276-2282.
- [27] Tantirungrotechai J, Chotmongkolsap P, Pohmakotr M.

- Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg-Al mixed-metal oxides [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **128**(1-3): 41-47.
- [28] Velu S, Suzuki K, Okazaki M, *et al.* Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, **11**(8): 2163-2172.
- [29] Zhao L, Li X, Quan X, *et al.* Effects of surface features on sulfur dioxide adsorption on calcined NiAl hydrotalcite-like compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(12): 5373-5379.
- [30] Pérez C N, Monteiro J L F, Nieto J M L, *et al.* Influence of basic properties of Mg, Al-mixed oxides on their catalytic activity in knoevenagel condensation between benzaldehyde and phenylsulfonylacetonitrile[J]. *Química Nova*, 2009, **32**(9): 2341-2346.
- [31] Borgwardt R H, Bruce K R. Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO₂ [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1986, **32**(2): 239-246.
- [32] Hattori H. Heterogeneous basic catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(3): 537-558.
- [33] Di Cosimo J, Diez V, Xu M, *et al.* Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **178**(2): 499-510.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjinghu Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, Ma Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-fu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FePMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LI Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seafood from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《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)

2014年5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 15, 2014

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