

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

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

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锐, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能

牟真¹, 麻春艳¹, 程杰¹, 李进军²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要: 以多核羟基阳离子或简单金属阳离子为前驱体, 合成了 Al、Ce 和 Zr 等金属氧化物-Laponite 黏土复合材料, 以之为载体负载制备 Co₃O₄ 催化剂. 结果表明, 与原黏土 Laponite 相比, 复合处理后材料的孔隙变得发达, 孔体积增加, Al 和 Ce 的氧化物复合的 Laponite 黏土材料的孔体积超过 0.75 cm³·g⁻¹; 负载 Co₃O₄ 催化剂后没有改变等温线的类型, 但随着负载量的增加, 材料对氮气的吸附量逐渐减少, 表明 Co₃O₄ 填充了部分孔道, 导致孔体积的减小. 复合的金属元素类型对负载型的 Co 催化剂的分散度和催化活性都有影响. 结果表明, 根据(311)衍射的半峰宽, 使用 Scherrer 方程计算得到 Co 负载量为 21.3% 的 Fe、Zr、Ce、Al 氧化物复合 Laponite 黏土材料催化剂上, Co₃O₄ 颗粒的平均粒径分别为 17.2、16.0、16.5 和 18.0 nm; 对于氧化铝复合的 Laponite 黏土材料而言, 21.3% 的 Co 负载量比较合适, 苯的完全转化温度约为 350℃; 不同金属氧化物与 Laponite 黏土复合的载体催化剂中, 氧化锆的活性最好, 能在 310℃ 实现苯的完全转化.

关键词: 金属氧化物-Laponite 黏土复合材料; 硅酸镁锂; 苯; 氧化钴; 催化氧化

中图分类号: X511; X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3977-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.10.047

Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene

MU Zhen¹, MA Chun-yan¹, CHENG Jie¹, LI Jin-jun²

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Laponite clays composited with alumina, ceria and zirconia etc. were prepared using polyoxocations or simple metal ions as precursors, and then cobalt oxide was loaded onto them to obtain the catalysts. The results showed that compared with laponite clays, the as-prepared laponite had wide range of pore size distribution and increased pore volume. The pore volumes of laponite clays composited with alumina and ceria were more than 0.75 cm³·g⁻¹. N₂ isotherm type was maintained after Co₃O₄ loading, however, the N₂ adsorption decreased with the increase of Co₃O₄ loading, indicating the decrease of pore volume, which was caused by the blockage of metallic oxide/clay composites support. Furthermore, dispersion and catalytic performance of the catalysts were significantly influenced by the composited metallic elements. It was shown that according to the diffraction peak half-width of 311 crystal facet and scherrer equation, when the Co loading was 21.3% at laponite clays composited with Fe, Zr, Ce, Al, the average sizes of Co₃O₄ were 17.2, 16.0, 16.5 and 18.0 nm, respectively. Alumina composited clay with 21.3% Co loading showed high catalytic activity, the complete conversion temperature of benzene was 350℃. Among metallic oxide/laponite composites, the ZrO composited laponite with 21.3% Co loading exhibited the best catalytic performance, which could completely convert benzene at 310℃.

Key words: metallic oxide-clay composites; laponite; benzene; Co₃O₄; catalytic oxidation

随着我国石油化工、化学工业和制造业的规模不断壮大,我国局部区域挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)污染问题日趋严峻. 由于 VOCs 的污染与光化学烟雾、臭氧、二次气溶胶密切相关,而且,很多 VOCs 直接危害人体健康,如“三致”效应(致癌、致畸、致突变)等^[1-3]. 因此,如何有效地消除 VOCs 已经成为环境保护的重点,开发新型、高效、经济、环境友好的 VOCs 消除方法显得尤为重要. 近年来,科研工作者发展了多种 VOCs 控制技术,其中催化燃烧法由于具有操作温度低、反应气氛温和、能量利用率高、产物选择性易控制

和对环境污染小等优点而被广泛采用,材料的催化性能是决定技术有效性的关键因素^[4-6].

纳米金属氧化物在多相催化中表现出良好的催化活性,但是它们不稳定,容易形成团聚的大颗粒,需要载体将其分散成各种活性相的纳米粒子^[7,8]. 黏土是层状的水合硅铝(镁)酸盐矿物,其具有独特的由硅酸盐层堆叠形成的孔结构,可作为催化剂或

收稿日期: 2014-02-25; 修订日期: 2014-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(20807050)

作者简介: 牟真(1980~),女,博士,工程师,主要研究方向为环境影响评价, E-mail: zhenmu@rcees.ac.cn

载体使用,但是天然黏土存在层间空间小、孔径分布不均、热稳定性差等缺陷.将金属氧化物复合到黏土材料中,能制备出比表面积大和热稳定性好的金属氧化物-黏土复合材料,不仅能降低纳米金属氧化物的烧结团聚,而且能防止其阻塞黏土夹层^[9-11].通常来讲,这类材料的合成机制是用一些金属的阳离子来交换某些黏土层间所存在的阳离子,从而在其原位形成外源性阳离子的支撑柱,通过干燥、焙烧等过程,外源性阳离子转化刚性的纳米尺度的金属氧化物,并与黏土的硅酸盐层发生不可逆的化学键联,形成永久的二维多孔网络结构^[12,13].这种复合过程将一些金属元素引入了黏土层中,而且可产生一定数量的酸性位,因而在催化上具有一定积极意义.

Laponite 是一种人工合成的锂蒙脱石结构的黏土材料,其化学式为 $[\text{Si}_8(\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$,即八面体中心离子为 Mg^{2+} 和 Li^+ .文献报道表明对 Laponite 进行改性可以得到高比表面积的复合介孔材料,特别是用非离子表面活性剂辅助合成可以极大地提高材料的孔体积^[14,15].本研究中借鉴了文献^[14,15]的合成方法,将不同的金属氧化物复合到 Laponite 黏土层中,并以之为载体,负载不同浓度的氧化钴,考察了金属氧化物-黏土复合材料的物理性能,同时将制备的催化剂材料用于控制消除苯,探讨了其对气态苯的催化燃烧性能.

1 材料与方法

1.1 实验材料

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 等均为国产分析纯试剂.

黏土 Laponite 来自 Fernz Specialty Chemicals, Australia.

非离子表面活性剂 Tergitol type 15-S-9 来自 Sigma-Aldrich 公司.

1.2 材料合成

1.2.1 金属水合物前驱体溶液的制备

含 Al 前驱体溶液的制备:265 mL 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液缓慢地滴加到 415 mL 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中(持续搅拌),搅拌 2 h 后,室温静置陈化 24 h,即得含多羟基 Al 的前驱体溶液.

含 Zr 前驱体溶液的制备:19.34 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 120 mL 水,加热回流 1 h,冷却后即得含 Zr

的前驱体溶液.

含 Fe 前驱体溶液的制备:24.24 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 120 mL 水,加入 6.36 g NaCO_3 ,搅拌 1 h,即得含 Fe 的前驱体溶液.

含 Ce 前驱体溶液的制备:26.05 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 120 mL 水中,即得含 Ce 前驱体溶液.

1.2.2 复合黏土材料的制备

将 5 g Laponite 黏土分散在 240 mL 水中,搅拌至澄清后,加入 10 mL 非离子表面活性剂 Tergitol type 15-S-9,搅拌至混合均匀,然后加入金属前驱体溶液,将混合体系于 90°C 陈化 48 h,然后离心并洗涤,干燥后 500°C 焙烧 20 h,即得含不同金属氧化物的复合黏土材料,标记为 M-Lap,其中 M 为相应的金属元素.

1.2.3 负载型氧化钴催化剂的制备

在金属氧化物-黏土复合材料上用等量浸渍的方法负载一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,干燥后于 500°C 焙烧后得到负载型氧化钴催化剂,标记为 $\text{Co}(w)/\text{M-lap}$,其中, w 为负载量(质量分数).

1.3 催化剂的表征

孔结构分析是通过分析样品在液氮温度下氮气的吸附-脱附等温线得到的,等温线在 NOVA-1200 高速气体吸附仪上取得.热重和差示扫描量热(TG-DSC)分析在法国 SETRAM 公司的 Labsys-16 热分析仪上进行.程序升温还原(TPR)实验在自建的装置上进行.称取固定量的催化剂样品(预先在一定温度下焙烧氧化),将其放入石英管反应器中,然后将反应器置于连接有智能温度控制装置的管式炉中,通入 5% H_2/He 混合气,进行程序升温还原,流出反应器的气体用热导检测器检测(美国 Varian 公司的 Model 3700 色谱配置),记录数据采用 N2000 色谱工作站.温度范围为 $\text{RT}-900^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,气体流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.X 射线衍射(XRD)在 Siemens D5005 粉末衍射仪等仪器上进行,采用铜靶作为光源,光源波长 $\lambda = 0.1540560 \text{ nm}$.组分的晶粒大小由 Scherrer 方程计算得到:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta}$$

式中, D 为晶粒大小, λ 为所用光的波长, B 为衍射线的本征加宽度,通常用衍射峰极大值一半处的宽度表示, θ 为布拉格角.

1.4 催化剂的活性评价

活性评价中催化剂的使用量为 400 mg(预先粉

碎并筛选至 40 ~ 60 目), 含苯废气的体积分数约为 $1\ 050 \times 10^{-6}$, 总流量为 $320\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 气体体积空速约为 $20\ 000\ \text{h}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 给出了代表性金属氧化物-黏土复合材料在焙烧前的 TG/DSC 曲线. 焙烧前的复合黏土材料在

150 ~ 550℃ 间有约 45% 的失重, 主要归因于嵌入的表面活性剂分子的氧化, 差热分析(DSC)曲线上对应的显著的放热效应也证实了这一点. 在 700 ~ 850℃ 有一个较小的失重, 根据样品的不同, 失重量为 0.4% ~ 1.3%, 此失重由样品的结构羟基缩合失水引起^[16,17], 在 DSC 曲线上对应吸热效应, 但紧接着出现放热效应, 这是因为随着结构羟基缩合失水, 黏土材料发生相变, 形成简单的硅酸盐产物^[16,17].

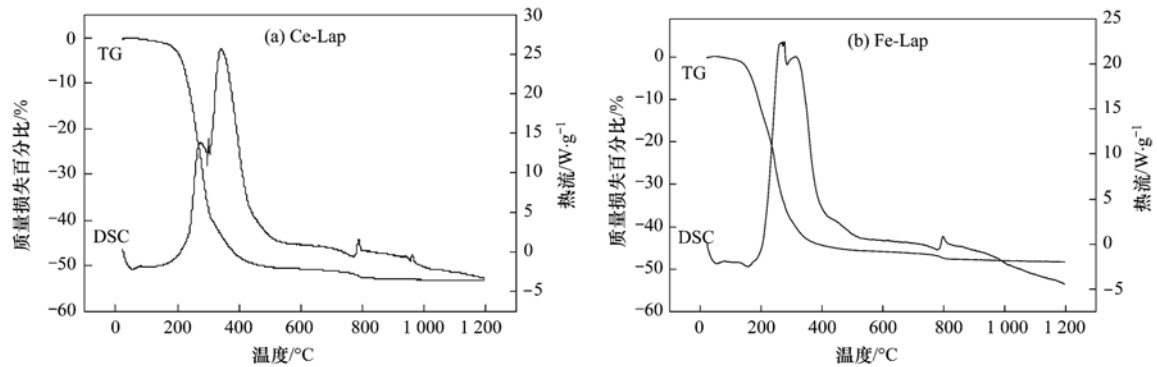


图 1 金属氧化物-黏土复合材料在焙烧前的 TG/DSC 曲线
Fig. 1 TG/DSC profiles of metallic oxide-clay composites before calcinations

2.2 孔结构表征

2.2.1 复合材料的孔结构表征

图 2、图 3 分别给出了复合材料的氮气吸附/脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线. 金属氧化物-黏土复合材料的氮气吸附-脱附等温线均属于 IV 类^[18], 表明材料具有介孔结构. 迟滞环均为 H2 型^[18], 这是金属氧化物-黏土复合材料的普遍特征之一. 与原黏土 Laponite 相比, 复合处理后得到的材料对氮气的吸附量显著增加, 表明材料的孔隙变得发达, 孔体积增加, Al-Lap 和 Ce-Lap 的孔体积超过 $0.75\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (表 1).

复合材料在相对压力 0.4 ~ 0.9 范围内对氮气的吸附量大量增加, 表明大量介孔的产生, 这一点从材料的孔径分布曲线上也能反映出来. 复合材料的比表面积相对原材料有了很大的增加(表 1), 复合改性可以促进 Laponite 材料的进一步剥层化^[6], 从而露出更多的黏土板层, 比表面积增大.

2.2.2 金属氧化物/黏土复合材料负载型的氧化钴催化剂的孔结构表征

图 4、图 5 给出了负载 Co_3O_4 后的复合材料的氮气吸附/脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线. 复合

表 1 材料的有关属性数据
Table 1 Properties of the materials

材料	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$
Laponite	315	0.23	2.9		
Al-Lap	549	0.76	5.6		
Co(7.2%)/Al-Lap	393	0.63	6.4	389	429
Co(15.7%)/Al-Lap	366	0.51	5.6	340	382
Co(21.3%)/Al-Lap	299	0.44	5.9	312	338
Co(25.9%)/Al-Lap	280	0.4	5.7	316	345
Ce-Lap	435	0.8	7.4		
Co(21.3%)/Ce-Lap	308	0.46	5.9	295	335
Zr-Lap	561	0.57	4.1		
Co(21.3%)/Zr-Lap	308	0.31	4.1	260	290
Fe-lap	444	0.57	5.2		
Co(21.3%)/Fe-Lap	285	0.34	4.8	320	355

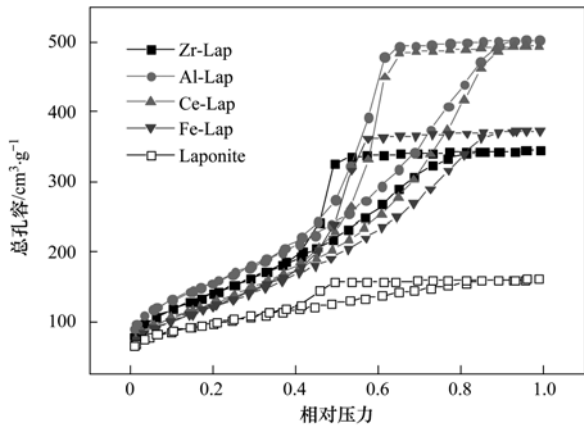


图2 金属氧化物-黏土复合材料的氮气吸附/脱附等温线
Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of metallic oxide-clay composites

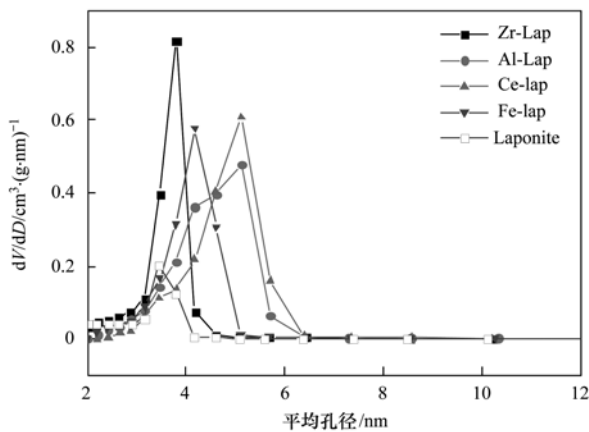


图3 金属氧化物-黏土复合材料的 BJH 孔径分布曲线
Fig. 3 Pore size distributions of metallic oxide-clay composites

材料负载 Co_3O_4 催化剂后没有改变等温线的类型,但随着负载量的增加,材料对氮气的吸附量逐渐减少,表明 Co_3O_4 填充了部分孔道,导致孔体积的减小. 负载 Co_3O_4 催化剂后复合材料的孔径分布范围基本没有变化,但是分布密度下降.

2.3 复合材料负载型的氧化钴催化剂的 XRD 表征

图6给出了负载型的氧化钴催化剂的 XRD 谱图. 在不同的载体上负载的氧化钴物相均主要为 Co_3O_4 尖晶石相,作为对比的 $\text{Co}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的特征衍射强度最大,说明 Co_3O_4 在 Al_2O_3 载体上的分散度不好,这是由于其相对低的比表面积和孔体积造成的. 根据 (311) 衍射的半峰宽,使用 Scherrer 方程计算得到的 $\text{Co}(21.3\%)/\text{Fe-Lap}$ 、 $\text{Co}(21.3\%)/\text{Zr-Lap}$ 、 $\text{Co}(21.3\%)/\text{Ce-Lap}$ 、 $\text{Co}(21.3\%)/\text{Al-Lap}$ 和 $\text{Co}(21.3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 Co_3O_4 颗粒的平均粒径分别为 17.2、16.0、

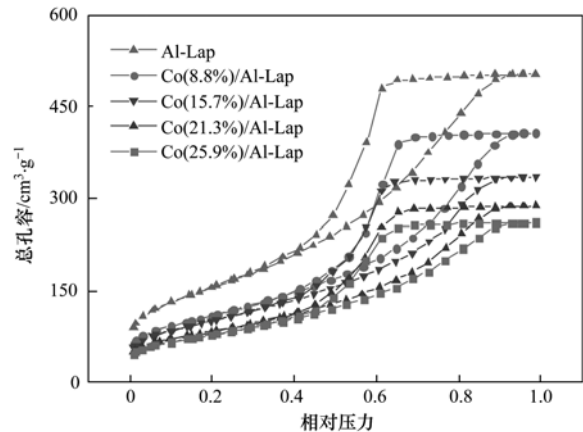


图4 金属氧化物/黏土复合材料负载的不同含量的氧化钴催化剂的氮气吸附/脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of metallic oxide/clay composites supported cobalt oxide catalysts with various loading

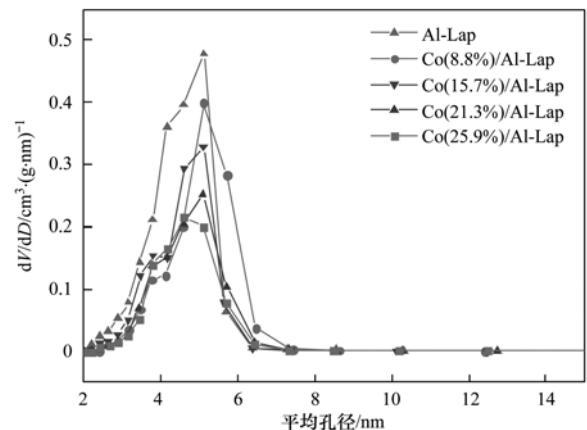


图5 金属氧化物/黏土复合材料负载的不同含量的氧化钴催化剂的 BJH 孔径分布曲线

Fig. 5 Pore size distributions of metallic oxide/clay composites supported cobalt oxide catalysts with various loading

16.5、18.0 和 26.0 nm. 比较几种不同的复合材料,可以看出在 Al-Lap 上 Co_3O_4 的分散度相对差一些,尽管其比表面积和孔体积都相对比较大. 同时,尽管 Zr-Lap 的孔体积和平均孔径相对小, Co_3O_4 的分散却相对好,这说明掺杂的金属氧化物对活性相的分散起到一定的作用:一方面,金属氧化物与黏土的硅酸盐骨架化学键联过程中,会引起黏土表面属性的改变;另一方面,金属氧化物也可以作为活性相的附着位,因而其对活性相的亲合性会影响活性相的分散.

2.4 复合材料负载型的氧化钴催化剂的程序升温还原 (TPR) 表征

图7给出了负载型的氧化钴催化剂的程序升温还原谱图. 在 250℃ 以下出现的小峰通常被归属于

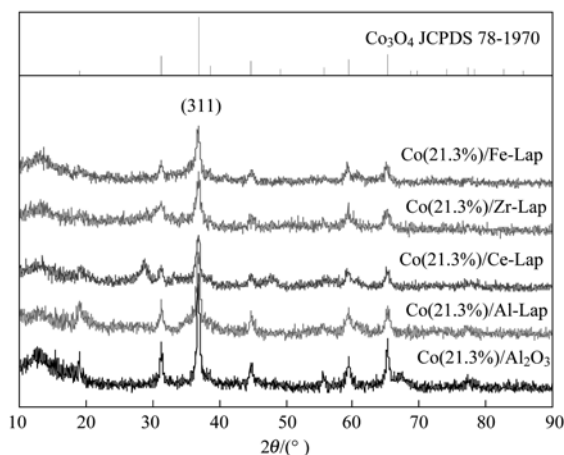


图6 负载型的氧化钴催化剂的XRD谱图

Fig. 6 XRD profiles of the supported cobalt oxide catalysts

焙烧后残余的硝酸钴的还原性分解^[19]。在400℃左右的还原峰归属于晶态的 Co_3O_4 颗粒的还原^[19~22],还原峰的位置因载体而异,可以看出,在Zr-Lap和Ce-Lap载体上 Co_3O_4 颗粒容易被还原,还原峰在395℃左右,而在Al-Lap和Fe-Lap载体上,还原峰的位置在427℃左右。500℃以上的还原归属于表面氧化钴物种^[19~23],即与载体产生强相互作用无定形态氧化钴物种。由于氧化铈和氧化铁在高温下也能还原,所以Co/Fe-Lap和Co/Ce-Lap的还原曲线比较复杂,为几种氧化物还原峰的叠加。Co/ Al_2O_3 催化

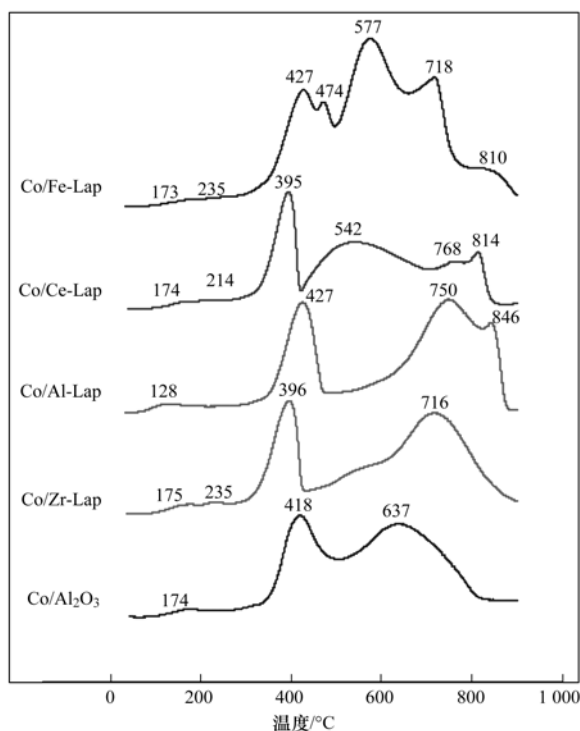


图7 负载型的氧化钴催化剂的程序升温还原谱图

Fig. 7 H_2 -TPR profiles of the supported cobalt oxide catalysts

剂能够在相对低的温度完成还原,这是因为氧化钴的晶粒较大,与载体的接触面小,因而相互作用比较小。其他催化剂的情况则相反,特别是Co/Al-Lap,大量的氧化钴是在650℃以后还原的,表明存在较强的金属-载体相互作用。

2.5 催化材料的活性评价

2.5.1 负载量对Al-Lap负载型Co催化剂活性的影响

图8给出了Al-Lap材料负载的不同含量的氧化钴催化剂对苯催化氧化转化率曲线。可以看出,Co的负载量超过7.2%的催化剂均能在500℃以下实现苯的完全转化。在Co的负载量低于21.3%的情况下,随着Co的负载量逐步增加,催化剂的活性也逐步增强,当Co的含量为21.3%时,苯的完全转化温度约为350℃。在Co的负载量超过21.3%的情况下,活性随着Co的负载量增加不再显著,因为活性相负载量增加会导致分散度的下降, Co_3O_4 在外表面团聚,从而实际的活性相表面积可能没有明显地增加。对于Al-Lap材料而言,21.3%是比较合适的Co负载量。

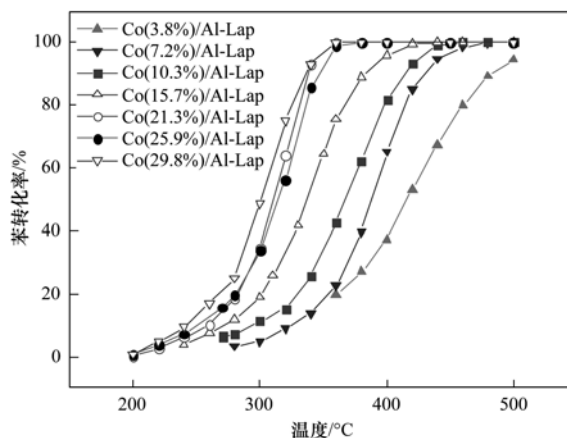


图8 Al-Lap材料负载的不同含量的氧化钴催化剂对苯催化氧化的转化率曲线

Fig. 8 Conversion curves of benzene over alumina pillared clays supported cobalt oxide catalysts

2.5.2 不同金属氧化物-黏土复合材料负载型Co催化剂的活性比较

图9给出了不同复合材料负载的氧化钴催化剂对苯催化氧化的转化率曲线。金属氧化物的种类对负载的Co催化剂的活性有很显著的影响,Co(21.3%)/Zr-Lap催化剂的活性最好,能在310℃实现苯的完全转化,而Co(21.3%)/Fe-Lap活性比较差,苯的完全转化温度在380℃以上,和Co(21.3%)/ Al_2O_3 相当。前面的XRD分析表明,

Co_3O_4 在 Al_2O_3 载体上分散度比较低,这是导致活性不理想的原因. 对于复合材料负载型的催化剂, Co_3O_4 的分散度比较接近,但催化剂的活性差别显著,这说明载体的性质对催化剂的活性存在显著的影响. 对于氧化物催化剂,活性相的可还原性对催化剂的氧化活性往往有很大的影响,前面的 TPR 结果分析表明, Co_3O_4 在 Al-Lap 和 Fe-Lap 载体上的还原温度相对高,表明存在较强的金属-载体相互作用,这可能是其活性比较低的原因. 晶态相的 Co_3O_4 在 Zr-Lap 和 Ce-Lap 上的还原状况比较接近,二者的活性差别说明复合元素的种类对催化剂的活性也会产生很大影响, ZrO_2 的酸性位对催化剂的活性可能产生了很积极的促进作用^[24,25].

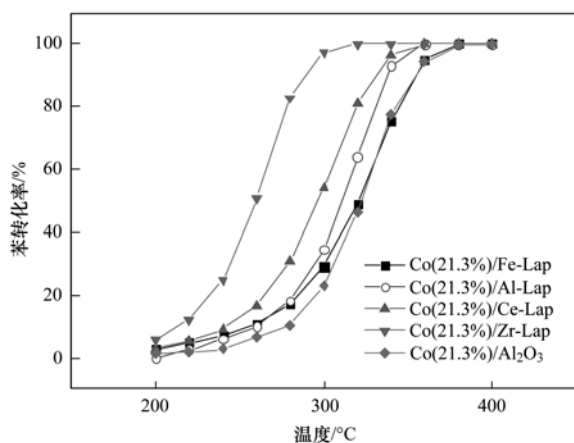


图9 不同复合材料负载的氧化钴催化剂对苯催化氧化的转化率曲线

Fig. 9 Conversion curves of benzene over various types of composites supported cobalt oxide catalysts

3 结论

用不同的金属离子水合物作为前驱体,通过表面活性剂辅助合成,可以得到高比表面积、大孔容和孔径的金属氧化物-黏土复合材料. 在复合黏土材料上负载一定量的 Co 氧化物,可以得到分散度较高的催化剂. 复合金属元素的类型对负载型的 Co 催化剂的分散度和催化活性都有影响,其中,在含 Zr 的复合黏土材料上活性组分的分散度相对高,而且催化性能也较好,能在 310℃ 实现苯的完全转化. 氧化锆对氧化钴催化剂的活性有促进作用.

参考文献:

- [1] Boeglin M L, Wessels D, Henshel D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties [J]. *Environmental Research*, 2006, **100**(2): 242-254.
- [2] 王海林,张国宁,聂磊,等. 我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3462-3468.
- [3] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. *Environmental Science & Policy*, 2014, **38**: 181-191.
- [4] 周琰,卢晗锋,张宏华,等. LaBO_3 钙钛矿催化剂的 VOCs 催化燃烧特性[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(10): 1772-1777.
- [5] 曹利,曹爽,黄学敏,等. 钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 催化燃烧 VOCs 的活性与抗硫性研究[J]. *环境化学*, 2011, **30**(9): 1539-1545.
- [6] Li J J, Jiang Z, Hao Z P, *et al.* Pillared laponite clays-supported palladium catalysts for the complete oxidation of benzene [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **225**(2): 173-179.
- [7] Zeng Y, Wang Y H, Jiang J Y, *et al.* Rh nanoparticle catalyzed hydrogenation of olefins in thermoregulated ionic liquid and organic biphasic system [J]. *Catalysis Communications*, 2012, **19**: 70-73.
- [8] Li J J, Mu Z, Xu X Y, *et al.* A new and generic preparation method of mesoporous clay composites containing dispersed metal oxide nanoparticles [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **114**(1-3): 214-221.
- [9] Zhang X, Dou G Y, Wang Z, *et al.* Selective catalytic oxidation of H_2S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 104-111.
- [10] Kim Y J, Liu Y D, Choi H J, *et al.* Facile fabrication of Pickering emulsion polymerized polystyrene/laponite composite nanoparticles and their electrorheology [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **394**: 108-114.
- [11] Samantaray S, Sahoo S K, Mishra B G. Phosphomolybdic acid dispersed in the micropores of sulfate treated Zr-pillared clay as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of β -aminocarbonyl compounds in aqueous media [J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, **18**(5): 573-580.
- [12] Ding Z, Klopogge J T, Frost R L, *et al.* Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications [J]. *Journal of Porous Materials*, 2001, **8**(4): 273-293.
- [13] Phouc T X, Chen R H. Synthesis of cation-exchanged laponite suspensions by laser ablation of micro-sized-metal particles in liquid [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011, **49**(3): 396-402.
- [14] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* Organization of organic with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays [J]. *Chemistry of Materials*, 1994, **6**(8): 1176-1191.
- [15] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, *et al.* Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials [J]. *Nature*, 1994, **368**(6469): 317-321.
- [16] Vicente M A, Bañares-Muñoz M A, Gandía L M, *et al.* On the structural changes of a saponite intercalated with various polycations upon thermal treatments [J]. *Applied Catalysis A*:

- General, 2001, **217**(1-2): 191-204.
- [17] Bineesh K V, Kim D K, Kim D W, *et al.* Selective catalytic oxidation of H_2S to elemental sulfur over V_2O_5/Zr -pillared montmorillonite clay [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**(3): 302-310
- [18] 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 [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603-619.
- [19] Zhang J L, Chen J G, Ren J, *et al.* Chemical treatment of $\gamma-Al_2O_3$ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **243**(1): 121-133.
- [20] Tang Q H, Zhang Q H, Wang P, *et al.* Characterizations of cobalt oxide nanoparticles within faujasite zeolites and the formation of metallic cobalt [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(10): 1967-1976.
- [21] Concepción P, López C, Martínez A, *et al.* Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, **228**(2): 321-332.
- [22] Schanke D, Hilmen A M, Bergene E, *et al.* Reoxidation and deactivation of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts [J]. *Energy & Fuels*, 1996, **10**(4): 867-872.
- [23] Ji L, Lin J, Zeng H C. Metal-support interactions in Co/ Al_2O_3 catalysts; A comparative study on reactivity of support [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(8): 1783-1790.
- [24] Gandía L M, Vicente M A, Gil A. Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina-and zirconia-pillared clays [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **38**(4): 295-307.
- [25] Gil A, Vicente M A, Gandía L M. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **34**(1): 115-125.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 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