

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

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

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM _{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估	谢元博, 陈娟, 李巍 (1)
长白山 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究	赵亚南, 王跃思, 温天雪, 戴冠华 (9)
青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响	柯馨姝, 盛立芳, 孔君, 郝泽彤, 屈文军 (15)
重庆市大气二噁英污染水平及季节变化	张晓岭, 卢益, 朱明吉, 蹇川, 郭志顺, 邓力, 孙静, 张芹, 罗财红 (22)
西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放	卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (30)
西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放	张晓岭, 卢益, 蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (35)
杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征	蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强, 金漫彤, 李云龙, 沈学优 (41)
模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究	符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平 (46)
川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化	童晓宁, 周厚云, 游镇烽, 汤静, 刘厚均, 黄颖, 贺海波 (53)
重庆市铁山坪 2001 ~ 2010 年酸沉降变化	余德祥, 马萧萧, 谭炳全, 赵大为, 张冬保, 段雷 (60)
汉江上游金水河流域氮湿沉降	王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发 (66)
麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成	刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (73)
兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究	吴铎, 魏海涛, 赵瑞瑞, 张蕊, 刘建宝 (79)
中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究	马明, 王定勇, 申源源, 孙荣国, 黄礼昕 (85)
水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO ₂ 释放的影响	柯跃进, 胡学玉, 易卿, 余忠 (93)
黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征	吴晓丹, 宋金明, 吴斌, 李学刚 (100)
浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价	马迎群, 时瑶, 秦延文, 郑丙辉, 赵艳民, 张雷 (108)
POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测	张利鹏, 王新红, 李永玉, 吴玉玲, 张祖麟 (117)
降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义	陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 莫雪, 师麟 (123)
锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素	唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)
子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征	赵钰, 单保庆, 张文强, 王超 (143)
水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响	宋立芳, 王毅, 吴金水, 李勇, 李裕元, 孟岑, 李航, 张满意 (150)
黄东海表层沉积物中磷的分布特征	宋国栋, 刘素美, 张国玲 (157)
河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究	张文强, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (163)
沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制	武晓飞, 李大鹏, 汪明 (171)
三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析	敖亮, 雷波, 王业春, 周谐, 张晟 (179)
太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价	毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 曾庆飞, 谷先坤, 李旭光 (186)
滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究	王心宇, 周丰, 伊旋, 郭怀成 (194)
浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术	王春艳, 史晓凤, 李文东, 张金亮 (202)
光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究	王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 濮文虹, 杨昌柱, 张敬东, 杨家宽 (208)
同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究	刘小英, 林慧, 马兆瑞, 王磊, 刘静伟, 郭超, 姜应和 (214)
垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究	孙洪伟, 郭英, 彭永臻 (221)
油田区土壤石油烃组分残留特性研究	胡迪, 李川, 董倩倩, 李立明, 李广贺 (227)
水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态	谭立敏, 彭佩钦, 李科林, 李宝珍, 聂三安, 葛体达, 童成立, 吴金水 (233)
土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响	廖洪凯, 李娟, 龙健, 张文娟, 刘云飞 (240)
水稻土团聚体 Cu ²⁺ 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化	许海波, 赵道远, 秦超, 李玉姣, 董长勋 (248)
Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响	刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 屈广周, 钱勋 (254)
淹水时长对 3 种丛枝菌根 (AM) 真菌感染 2 种湿地植物的影响	马雷猛, 王鹏腾, 王曙光 (263)
太湖水质与水生生物健康的关联性初探	周笑白, 张宁红, 张咏, 牛志春, 刘雷, 于红霞 (271)
3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较	姜东生, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (279)
某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究	杜丽娜, 杨帆, 穆玉峰, 余若祯, 左剑恶, 高俊发, 余忻, 滕丽君, 汤薪瑶 (286)
异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响	胡晓娜, 张淑娟, 陈彩东, 刘惠君 (292)
Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价	王万宾, 陈莎, 吴敏, 苏德丽, 赵婧 (299)
基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究	郝天, 杜鹏飞, 杜斌, 曾思育 (304)
微囊藻毒素降解菌 <i>Paucibacter</i> sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性	游狄杰, 陈晓国, 向荟圯, 欧阳溱, 杨冰 (313)
硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究	杨德玉, 张颖, 史荣久, 韩斯琴, 李光哲, 李国桥, 赵劲毅 (319)
降解纤维素产甲烷的四菌复合系	吴俊妹, 马安周, 崔萌萌, 于清, 齐鸿雁, 庄绪亮, 庄国强 (327)
中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素	谢薇, 陈书涛, 胡正华 (334)
内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究	史晶晶, 耿元波 (341)
南京河流夏季水-气界面 N ₂ O 排放通量	韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞 (348)
杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响	肖启涛, 胡正华, James Deng, 肖薇, 刘寿东, 李旭辉 (356)
生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究	彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣 (365)
不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究	卢仁杰, 张新艳, 郝郑平 (371)
硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用	严密, 祁志福, 李晓东, 胡艳军, 陈彤 (380)
县域尺度的京津冀都市圈 CO ₂ 排放时空演变特征	汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (385)
保水剂性能及其农用安全性评价研究进展	李希, 刘玉荣, 郑袁明, 贺纪正 (394)

不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究

卢仁杰, 张新艳, 郝郑平*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 以不同硅铝比的 H-ZSM-5 分子筛为载体, 采用离子交换法和化学气相沉积法制备 Fe-ZSM-5 催化剂, 并用 XRD、BET、TEM、UV-vis 和 NH_3 -TPD 等表征手段对催化剂进行分析, 研究催化剂中铁的存在状态. 结果表明, 分子筛的硅铝比影响铁在分子筛中的分布形态, 化学气相沉积法和热离子交换法制得硅铝比为 25 的 Fe-ZSM-5-25 分子筛催化剂上均匀地分布着粒径为 8 nm 左右的纳米氧化铁颗粒, 并且 Fe-ZSM-5-25 分子筛催化剂比 Fe-ZSM-5-300 更容易形成 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 团簇. 制得的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂催化分解氧化亚氮(N_2O), 结果表明, 相同的制备方法, 硅铝比小的 Fe-ZSM-5-25 催化剂对 N_2O 分解活性更好; 相同硅铝比的 Fe-ZSM-5 催化剂, 采用化学气相沉积法制得的对 N_2O 分解活性最好. 另外, O_2 的存在对 Fe-ZSM-5 上 N_2O 催化分解活性有抑制作用, 而 NO 对 N_2O 催化分解活性展示了一定的正效应. 最后, 经过 100 h 的连续反应, Fe-ZSM-5 催化剂依然能够保持催化活性.

关键词: ZSM-5; 铁修饰; 硅铝比; 氧化亚氮; 催化分解

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0371-09

Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N_2O Catalytic Decomposition

LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The Fe-ZSM-5 catalysts were prepared with H-ZSM-5 of different Si/Al ratios by wet ion exchange and chemical vapor deposition. Then the catalysts were investigated by XRD, BET, TEM, UV-vis and NH_3 -TPD technologies to analyze the iron states in Fe-ZSM-5 zeolites. The results showed that after H-ZSM-5 zeolites were prepared by chemical vapor deposition and heating wet ion exchange, the nano Fe_2O_3 particles were uniformly dispersed with the sizes of 8 nm in the Fe-ZSM-5-25 (Si/Al-25). Moreover, there were more oligonuclear $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ clusters in the Fe-ZSM-5-25 catalysts than in Fe-ZSM-5-300 (Si/Al-300). The results of catalytic performance on N_2O decomposition showed that Fe-ZSM-5-25 catalysts had higher catalytic activities than Fe-ZSM-5-300 catalysts. The Fe-ZSM-5 catalysts prepared by chemical vapor deposition achieved the best catalytic activity in N_2O decomposition among the catalysts prepared by the three methods. Moreover, the presence of O_2 only slightly reduced N_2O conversion, while NO promoted the N_2O decomposition. Finally, after reaction for more than 100 h, Fe-ZSM-5 catalyst showed no obvious deactivation under simulated emission conditions.

Key words: ZSM-5; iron-modified; Si/Al ratio; nitrous oxide; catalytic decomposition

氧化亚氮(N_2O)是一种带有微弱甜味的无色气体, 吸入微量能让人的神经兴奋, 引起发笑(俗称笑气), 可用作手术麻醉剂, 但吸入过量则会使人失去知觉. 近十年来的研究发现, N_2O 具有较强的温室效应, 其增温潜能(GWP)是 CO_2 的 310 倍, 甲烷的 21 倍^[1,2]. 在对流层中, N_2O 的停留时间能够长达 150 a; 当传输到平流层时, 在紫外线的作用下, 可转化为 NO, 进而引起臭氧层破坏和酸雨等问题^[3]. 作为非对称分子结构的 N—N—O、N—N 和 N—O 的键级分别约为 2.7 和 1.6, N—O 键更加容易打开; 研究者通过计算发现打开 N—O 键大约需要 250 ~ 270 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能, 只有在 900℃ 以上才能把

N_2O 分子完全分解成 N_2 和 O_2 , 消耗大量的热能^[4~7]. 因此, 需要借助催化剂的作用来削弱 N—O 键能, 降低反应活化能, 提高反应速率, 从而实现低温条件下 N_2O 的分解.

铁系分子筛催化剂在 N_2O 分解反应中具有很好的催化活性, 目前有大量的研究主要从反应的活性提高和反应机制的探讨两方面展开. Pieterse 等^[8] 采用不同制备方法(化学气相沉积法、液相离子交换法、水热一步合成法和固相离子交换法)、

收稿日期: 2013-04-22; 修订日期: 2013-06-21

作者简介: 卢仁杰(1988 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境纳米材料, E-mail: lurenjie990@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zpinghao@cees.ac.cn

不同分子筛载体(ZSM-5、Beta 和 MOR)和不同的铁源化合物[FeCl_3 、 FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$]制备了一系列 Fe-zeolites 催化剂,考察了催化分解 N_2O 活性的影响因素,研究结果发现,液相离子交换法制出的 Fe-zeolites 催化剂具有最高的催化活性. Jiřa 等^[9]考察了分子筛结构和分子筛中铁物种对 N_2O 分解的影响,当催化剂中 Fe/Al 的值为 0.15 时,在 FER 分子筛骨架单元上,含有两个配位的铁物种活性位,能够促进 N_2O 在相邻两个铁活性位上进行断裂分解,Fe-FER 比 Fe-Beta 和 Fe-MFI 具有更好的催化活性. 因此,分子筛中铁物种的存在形式对 N_2O 催化分解影响很大.

本研究以不同硅铝比的 H-ZSM-5 分子筛为载体,采用室温下液相离子交换法、热离子交换法和化学气相沉积法制备 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂,并用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见漫反射(UV-vis)和氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)等表征手段对催化剂进行分析,研究不同硅铝比 H-ZSM-5 分子筛和不同制备方法对所制备的催化剂中铁的存在形式的影响,及其对 N_2O 的催化分解反应性能的影响. 硅铝比小的 ZSM-5 分子筛骨架中含有较多配对的 Al 原子(Al pairs),即含有更多的离子交换位,采用离子交换法制备硅铝比小的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂, Fe^{3+} 通过离子交换进入 ZSM-5 孔道中,容易形成 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 团簇,对氧化亚氮表现较高的催化分解活性. 化学气相沉积法制备 Fe-ZSM-5 催化剂时, Fe^{3+} 离子以蒸气的形式容易进入 ZSM-5 孔道,不受孔道和交换位的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 (分析纯,北京化学试剂厂), H-ZSM-5 (Si/Al = 25 和 300, 工业品,南开大学催化剂厂), 氧化亚氮(N_2O , 1.99%, He 为平衡气,北京氮普北分气体工业有限公司), 一氧化氮(NO, 1.99%, He 为平衡气,北京氮普北分气体工业有限公司), 氧气(O_2 , 99.99%, 北京氮普北分气体工业有限公司), 氮气(H_2 , 99.99%, 北京氮普北分气体工业有限公司).

1.2 催化剂的制备

室温离子交换法(RWIE):一定质量两种硅铝比的 H-ZSM-5 加入到 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或者 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,在室温下搅拌交换 24 h 后,用去离子水洗涤、离心,在 105°C 下干燥

12 h,将前驱体材料于空气中 550°C 焙烧 4 h,制成催化剂标记分别为 Fe-ZSM-5-25-RWIE、Fe-ZSM-5-300-RWIE 和 Co-ZSM-5-25、Co-ZSM-5-300.

热离子交换法(HWIE):在离子交换法的基础上,采用水浴 80°C 条件,离子交换 24 h,其他步骤同上,制得的催化剂标记为 Fe-ZSM-5-25-HWIE 和 Fe-ZSM-5-300-HWIE.

化学气相沉积法^[10](CVD):在石英管反应器中放置一定质量的 H-ZSM-5 分子筛和 FeCl_3 中间用石英棉隔开,加热 320°C ,在 FeCl_3 的一端通入高纯氮,气相沉积 2 h 后,用去离子水洗涤、离心,在 105°C 下干燥 12 h,将前驱体材料于空气中 550°C 焙烧 4 h,制成催化剂标记为 Fe-ZSM-5-25-CVD 和 Fe-ZSM-5-300-CVD.

1.3 催化剂的表征

催化剂的元素分析在日本岛津 X 射线荧光光谱(XRF)上测定.

比表面积测定,样品比表面积通过液氮温度下氮气吸附法测定,仪器为 Quantachrome NOVA-1200 型比表面测试仪. 测定前将样品在 300°C 下真空脱气 3 h,然后以溶剂法获得 N_2 的低温(77 K)吸附等温线. 样品的比表面积(S_{BET})根据 BET 方法计算得到(计算时取点的相对压力范围 0.05 ~ 0.25). 总孔容是在相对压力为 0.99 时获得的.

粉末 X 射线衍射(XRD),催化剂样品的物相结构通过 X 射线衍射来测定. 粉末衍射仪型号为 Rigaku TTR2,采用铜靶作为 X 射线源,光源波长 $\lambda = 0.154\,056\,0 \text{ nm}$,在 $5^\circ \sim 80^\circ$ 范围内进行扫描,扫描速度为 $4(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$,扫描步长为 0.02° .

透射电镜(TEM)观察在 JEOL 200CX 透射电子显微镜上进行,加速电压为 300 kV. 实验前,将样品研磨成较细的粉末,取少量粉末在水中超声 30 min. 吸取分散好的悬浮液,滴在铜网上,空气中自然干燥.

紫外-可见漫反射(UV-vis),样品的紫外-可见漫反射光谱分析是在日本 Hitachi UV3000 紫外光谱仪上进行的,采用漫反射技术,扫描范围为 190 ~ 800 nm.

程序升温脱附(NH_3 -TPD、 O_2 -TPD),催化剂的程序升温脱附在 Micromeritics Auto Chem 2720 型程序升温仪上进行,采用 U 型石英反应管,装载一定量的催化剂,在 He 气流中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 300°C 并保持 1 h,然后在 He 吹扫下冷却至室温,切换 2% NH_3/He 混合气(或者是 5% O_2/He 混

合气)处理 0.5 h, 切换成 He 气吹扫 0.5 h, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 混合气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. NH_3 的脱附量采用 TCD 检测, 在线计算机纪录 TPD 谱图.

1.4 催化剂的活性评价

N_2O 分解在固定床微型反应装置上进行, 反应管为内径 8 mm 的石英管, 催化剂用量 0.12 g (20 ~ 40 目). 催化剂在反应前于 He 中 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 1 h. 反应气体成分为 $5\,000 \times 10^{-6}\text{ } \text{N}_2\text{O}$ 、 NO 、 O_2 、 H_2O 、He 平衡. 反应气的总流量控制位 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空速 $5\,000\text{ h}^{-1}$, 原料气及反应尾气的组成通过气相色谱 (Agilent 6820, TCD 检测器) 进行在线分析. NO 和 NO_2 采用在线质谱分析仪进行测定 (EC 9841).

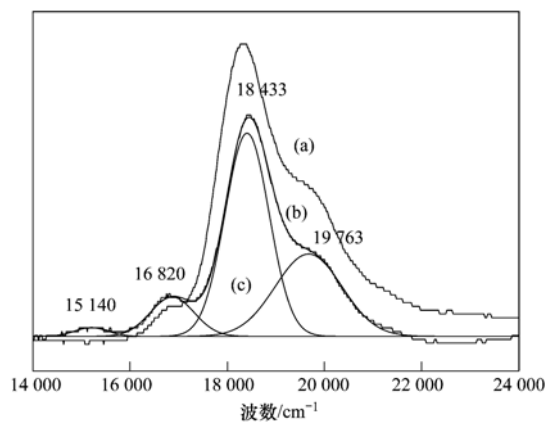
2 结果与讨论

2.1 Al 原子在 ZSM-5 分子筛中的分布

根据 Lowenstein 规则, 分子筛骨架结构中的四面体位置上的两个铝原子不能相邻, 也就是说, $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 连接是禁止的, 一个 Al 原子只能与 4 个 Si 原子相邻, 即 $\text{Al}(\text{OAl}_4\text{Si})$; Si 原子可以与 Al 原子或 Si 原子相邻, Si 的配位状态可以是 $\text{Si}(\text{OAl}_4\text{Si})$ 、 $\text{Si}(\text{1Al}_3\text{Si})$ 、 $\text{Si}(\text{2Al}_2\text{Si})$ 、 $\text{Si}(\text{3Al}_1\text{Si})$ 和 $\text{Si}(\text{4Al}_0\text{Si})$ ^[11]. 因此, Al 和 Si 在分子筛中的存在形式可以表示为 $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_n-\text{Al}(n \geq 1)$. 分子筛骨架中的铝含量会影响 $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_n-\text{Al}$ 的存在形式: 当分子筛中的 $\text{Si}/\text{Al} \sim 5$ 时, 骨架中存在 $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})-\text{Al}$ 结构; 当 $\text{Si}/\text{Al} > 8$ 时, 基本不出现 $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})-\text{Al}$ 形式的 Al 和 Si 配体, 但会存在 $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_2-\text{Al}$ 形式的, 同时, 会存在大量的单原子 Al (分布在不同 $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_{n>2}-\text{Al}$ 环上的 Al 原子)^[12]. 当 $n=1$ 和 2 时, 硅铝形成的骨架圆环中会有两个铝, 称之为配对的铝原子 (Al pairs); 当 $n \geq 3$ 时, 硅铝形成的圆环中只有一个铝原子, 称之为单个铝原子 (Al single); 相邻的骨架圆环中的 Al single 也可能产生配对, 形成 Al pairs^[12, 13]. 以目前的技术, 还不能直接测出 Al pairs 和 Al single 的含量. Co^{2+} 离子必须由骨架中两个四面体 Al 原子 (Al pairs) 来平衡, 因此, 可以通过分子筛上交换的 Co^{2+} 离子的分布情况, 间接地反应分子筛中的 Al pairs 和 Al single.

Co-ZSM-5 材料的紫外-可见漫反射吸收光谱如图 1 所示. 从中可见, 在 $14\,000 \sim 24\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, Co-ZSM-5 表现了很强的吸收, 表明分子筛中存在孤立的 Co^{2+} 离子, 即分子筛骨架中存在 Al pairs.

对 Co-ZSM-5-300 的吸收峰进行分峰: $15\,140\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于 α 位的 Co^{2+} 离子, α 位的 Co^{2+} 离子连接 ZSM-5 分子筛主孔道上的氧原子; $16\,820$ 、 $18\,433$ 和 $19\,763\text{ cm}^{-1}$ 处 3 个峰为 β 位的 Co^{2+} 离子, 连接 ZSM-5 分子筛中扭曲的八元环上的氧原子^[14]. 由于 ZSM-5-25 与 ZSM-5-300 材料具有相同的孔道环境, 交换上 Co^{2+} 离子之后, 紫外吸收峰的位置相同. 由于硅铝比小的 ZSM-5 分子筛上分布更多的 Al pairs, 即含有较多的交换位, 在相同的离子交换条件下, 可以交换上更多的 Co^{2+} 离子, 因此, Co-ZSM-5-25 的紫外吸收峰强度明显比 Co-ZSM-5-300 的高.



a. Co-ZSM-5-25, b. Co-ZSM-5-300, c. Co-ZSM-5-300 的高斯分峰

图 1 Co-ZSM-5 材料的 UV-Vis 光谱图

Fig. 1 UV-vis spectra of Co-ZSM-5

2.2 催化材料的成分

表 1 给出了 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂的成分和比表面积情况. 室温离子交换法制备的 Fe-ZSM-5-RWIE 催化剂, 铁的负载量很小, 两种硅铝比的 ZSM-5 分子筛上分别负载了 0.3% 和 0.28%. 笔者前面的研究表明, 铁盐在水溶液中主要是以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 的形式存在, 它们的尺寸大约为 0.68 nm , 而对于 ZSM-5 ($[100] 0.51 \times 0.55\text{ nm} \rightleftharpoons [010] 0.53 \times 0.56\text{ nm}$) 的孔道结构, 由于相对较窄的孔道, 导致只有少量的铁前驱物可以进入孔道进行离子交换^[15]. 采用水浴加热离子交换法和化学气相沉积法, 可以制得高负载量的 Fe-ZSM-5 催化剂. 但是, 从表 1 中可以看出, 采用相同的制备方法, Fe-ZSM-5-25 分子筛催化剂上铁的负载量均高于 Fe-ZSM-5-300 的. 另外, 大量的铁存在于 ZSM-5 分子筛中, 需要进一步研究铁在分子筛中的存在形式, 即其对 N_2O 的催化反应活性效果.

比表面积和孔结构数据表明, 负载了铁之后,

ZSM-5 分子筛载体的比表面积和总孔容受到一定的影响. 其中, 处理前后, ZSM-5-25 分子筛的比表面积和总孔容下降幅度比 ZSM-5-300 的大. 以 Fe-ZSM-5-25-HWIE 和 Fe-ZSM-5-300-HWIE 为例, 处理前后, 分子筛载体的比表面积分别下降了 12.4% 和 3.2%, 总孔容分别下降了 12.8% 和 2.8%. 结果表明, Fe-ZSM-5-25-HWIE 和 Fe-ZSM-5-300-HWIE 相比, 更多的铁交换到 ZSM-5-25 分子筛孔道内. ZSM-5-25 分子筛孔道存在大量的 Al pairs, 为铁离子提供交换位, 铁容易交换到分子筛孔道内. 而对于 Al

pairs 含量较少的 ZSM-5-300 分子筛, 经过离子交换处理后, 铁氧化物几乎都分布在分子筛载体的表面. 但是, 对于化学气相沉积法处理的 Fe-ZSM-5 催化材料, 比表面积和总孔容下降幅度均较大, Fe-ZSM-5-25-CVD 和 Fe-ZSM-5-300-CVD 的比表面积分别下降了 45.9% 和 30.3%, 总孔容分别下降了 42.9% 和 19.0%. 这是因为, 与离子交换法不同, 采用化学气相沉积法, 铁以 Fe^{3+} 离子蒸气的形式进入并沉积在 ZSM-5 分子筛的孔道内, 与 Al pairs 的含量关系不大.

表 1 Fe-ZSM-5 催化材料的组成、比表面积和孔容

Table 1 Composition, specific surface area and pore volume of the Fe-ZSM-5 catalysts

催化剂	Fe/wt%	Si/Al	Fe/Al	比表面积 ⁵⁾ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容 ⁶⁾ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
H-ZSM-5-25 ¹⁾	—	25	—	358.4	0.196
Fe-ZSM-5-25-RWIE ²⁾	0.3	25	0.052	319.1	0.180
Fe-ZSM-5-25-HWIE ³⁾	6.66	25	1.14	313.9	0.171
Fe-ZSM-5-25-CVD ⁴⁾	8.41	25	1.45	194.9	0.112
H-ZSM-5-300 ¹⁾	—	300	—	330.3	0.179
Fe-ZSM-5-300-RWIE ²⁾	0.28	300	0.54	343.2	0.177
Fe-ZSM-5-300-HWIE ³⁾	4.41	300	8.86	319.7	0.174
Fe-ZSM-5-300-CVD ⁴⁾	6.73	300	12.98	230.3	0.145

1) 硅铝比分别为 25 和 300 的 ZSM-5 分子筛原粉; 2) 室温离子交换法制备的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂; 3) 热离子交换法制备的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂; 4) 化学气相沉积法制备的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂; 5) 样品的比表面积 (SBET) 根据 BET 方法计算得到 (计算时取点的相对压力范围 0.05 ~ 0.25); 6) 总孔容是在相对压力为 0.99 时获得的

2.3 X 射线衍射表征结果

采用 X 射线衍射的方法 (XRD) 考察了铁负载量较高的 Fe-ZSM-5 催化材料的物相结构 (图 2). 由图 2 可见, 所有的催化剂表现出了较强的 ZSM-5 分子筛特征衍射峰, 表明分子筛负载了大量的铁氧化物后, 晶体结构没有被破坏. 文献报道铁氧化物一般会在 2θ 约为 33.8° 、 35.7° 、 41.2° 、 49.8° 和 54° 处出现特征衍射峰^[16]. 在此 XRD 谱图中, 未能

找到铁氧化物的特征衍射峰, 这可能是铁氧化物物种高度分散及含量低导致的.

2.4 TEM 表征结果

图 3 给出了 Fe-ZSM-5-25-CVD、Fe-ZSM-5-300-CVD、Fe-ZSM-5-25-HWIE 和 Fe-ZSM-5-300-HWIE 催化材料的透射电镜图片 (TEM). 由图 3(a) 和 3(c) 可见, Fe-ZSM-5-25-CVD 和 Fe-ZSM-5-25-HWIE 催化剂上均匀的分散着形状和粒径均一的 Fe_2O_3 纳米粒子, 其粒径约为 8 nm. 而 Fe-ZSM-5-300 催化剂上的 Fe_2O_3 纳米粒子形状和粒径不均一, 粒径从几个纳米到几十个纳米不等 [图 3(b) 和 3(d)]. 分子筛 ZSM-5 的孔径只有 0.5 nm, 而且通过 XRD 和比表面积表征结果表明, 分子筛的晶型和孔道结构并没有被破坏, 那么这些 Fe_2O_3 纳米粒子存在于分子筛的表面. 因此, 分子筛载体的硅铝比会影响分子筛孔道外铁的存在形态.

2.5 UV-vis 结果

采用 UV-vis 手段对 Fe-ZSM-5 催化材料上的 Fe 物种进行了考察, 结果见图 4. 从中可见 Fe-ZSM-5 催化材料在 200 ~ 800 nm 内都出现了吸收峰. 通常情况下, 215 nm 和 285 nm 处的吸收峰为四配位或

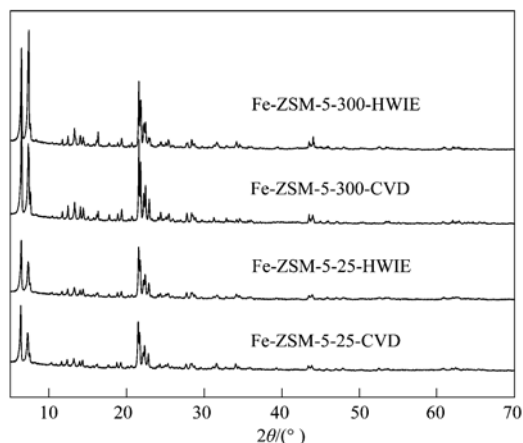
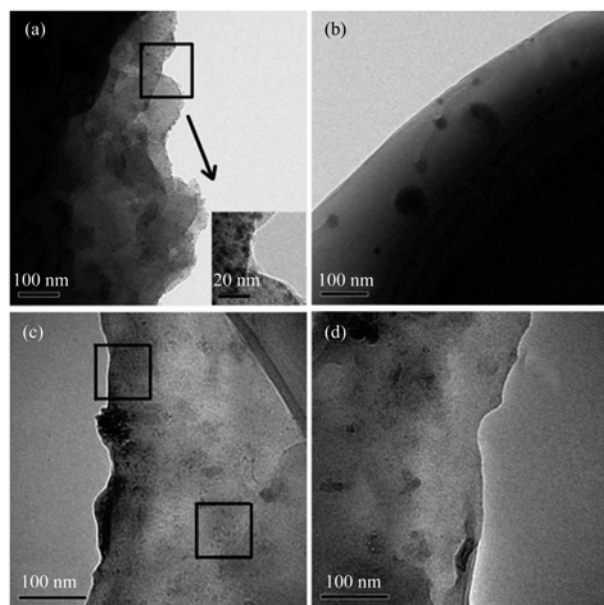


图 2 Fe-ZSM-5 催化剂的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns of Fe-ZSM-5 catalysts

八配位的单体 Fe^{3+} 离子特征峰; 300 ~ 400 nm 处的吸收峰为孔道和载体表面的聚合 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 团簇的特征峰; 而 400 nm 以上的吸收是粒径大于 1 nm 的铁氧化物吸收峰^[17,18]. 分别比较 Fe-ZSM-5-25 和 Fe-ZSM-5-300 催化材料的紫外吸收光谱, 采用热离子交换法制备的 Fe-ZSM-5 催化材料中, Fe-ZSM-5-300-HWIE 在 200 ~ 300 nm 处出现较强的吸收峰, 即其骨架中四配位或八配位的单体铁离子比 Fe-ZSM-5-25-HWIE 的多; 在 300 nm 处吸收峰显著下降, Fe-ZSM-5-300-HWIE 材料孔道和载体表面的聚合 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 团簇所占比例较小. 由此推断, 骨架中铝含量的增加, 可以为铁离子提供多的交换位, 在孔道内容易形成聚合 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 团簇, 这个结果与比表面积结



(a) Fe-ZSM-5-25-CVD、(b) Fe-ZSM-5-300-CVD、
(c) Fe-ZSM-5-25-HWIE 和 (d) Fe-ZSM-5-300-HWIE

图 3 Fe-ZSM-5 催化材料的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of Fe-ZSM-5 catalysts

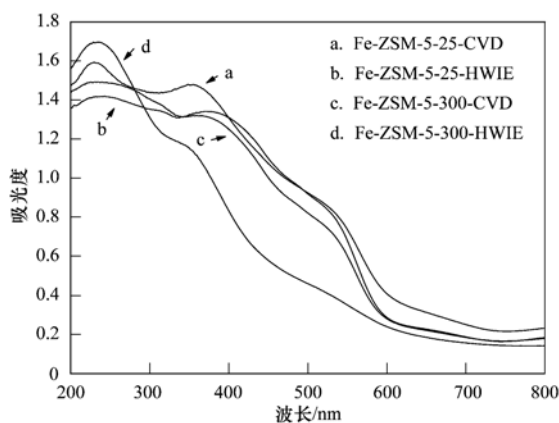


图 4 Fe-ZSM-5 催化材料的 UV-vis 漫反射光谱图

Fig. 4 UV-vis/DRS spectra of Fe-ZSM-5 catalysts

果相吻合. 采用化学气相沉积法制得的催化材料的紫外吸收峰具有相似的强度和形状, 即 Fe-ZSM-5-25-CVD 和 Fe-ZSM-5-300-CVD 上铁物种的存在情况相似. 因此, 分子筛的硅铝比会影响离子交换时, 孔道内铁物种的存在形式.

2.6 NH_3 -TPD 表征结果

图 5 给出了 ZSM-5 分子筛原粉和分子筛交换了铁后的氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 曲线, 用以说明样品的酸性位与铁存在状态的关系. 由图 5 (a) 可见, 分子筛材料分别在低温段 (小于 250℃) 和高温段 (400℃左右) 有 NH_3 脱附峰, 并且, 相同质量的 ZSM-5-25 和 ZSM-5-300 分子筛原粉上吸附的氨比 ZSM-5-300 上的多. 根据文献^[8,19,20], 低温段脱附的氨主要是吸附在硅烷基上的, 表现为分子筛上的弱酸性; 高温段脱附的 NH_3 是通过与分子筛中

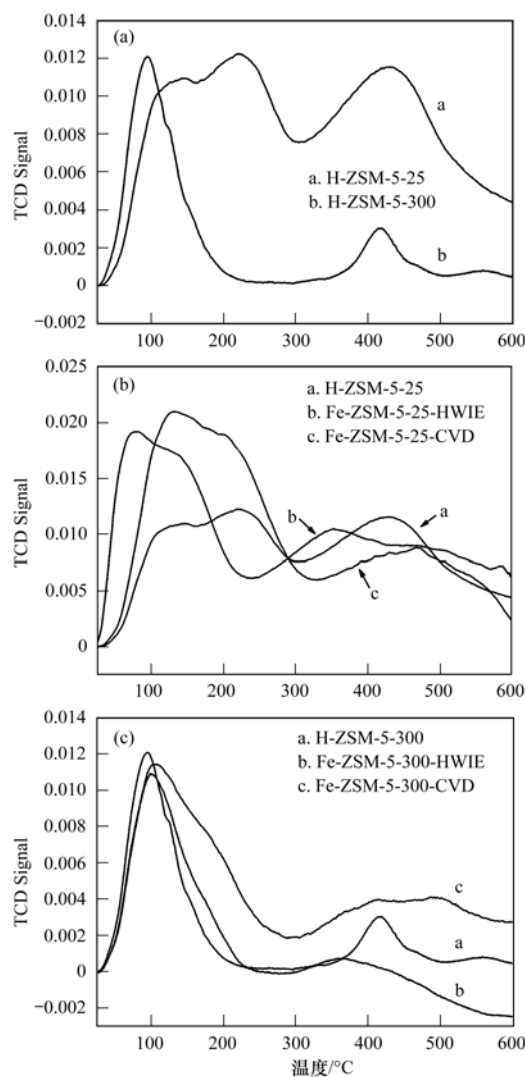


图 5 ZSM-5 分子筛原粉和 Fe-ZSM-5 催化材料的 NH_3 -TPD 图谱

Fig. 5 NH_3 -TPD profiles of ZSM-5 and Fe-ZSM-5 catalysts

的 $\text{SiOH}(\text{Al})$ 或者双核 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 反应形成的, 表现为强酸性. 经过负载铁处理后, Fe-ZSM-5-25-HWIE 和 Fe-ZSM-5-25-CVD 强酸位上吸附 NH_3 的量与 ZSM-5-25 原粉上的相比, 变化不大[图 5(b)]. ZSM-5-300 分子筛经不同的方法负载铁之后, 强酸位上 NH_3 吸附量截然不同, Fe-ZSM-5-300-CVD 催化材料的强酸性增加了, 而 Fe-ZSM-5-300-HWIE 几乎失去了强酸性[图 5(c)]. 前面的表征得知, Fe-ZSM-5-25-HWIE 和 Fe-ZSM-5-300-HWIE 上负载了大量的铁, 一部分交换到分子筛孔道内, 以四配位或者八面体配位的单体铁形式存在, 一部分以纳米 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 分散在分子筛的孔道和外表面. 因此, 在铝含量低的 Fe-ZSM-5-300-HWIE 的孔道内, 铁取代 $\text{SiOH}(\text{Al})$ 上的 H , 主要以四面体或者八面体配位的单体铁的形式形成 Al-O-Fe ; 铝含量高的 Fe-ZSM-5-25-HWIE 孔道内的铁主要以聚合 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 团簇存在. 分子筛中的硅铝比影响孔道内铁的状态, 与紫外的结果保持一致.

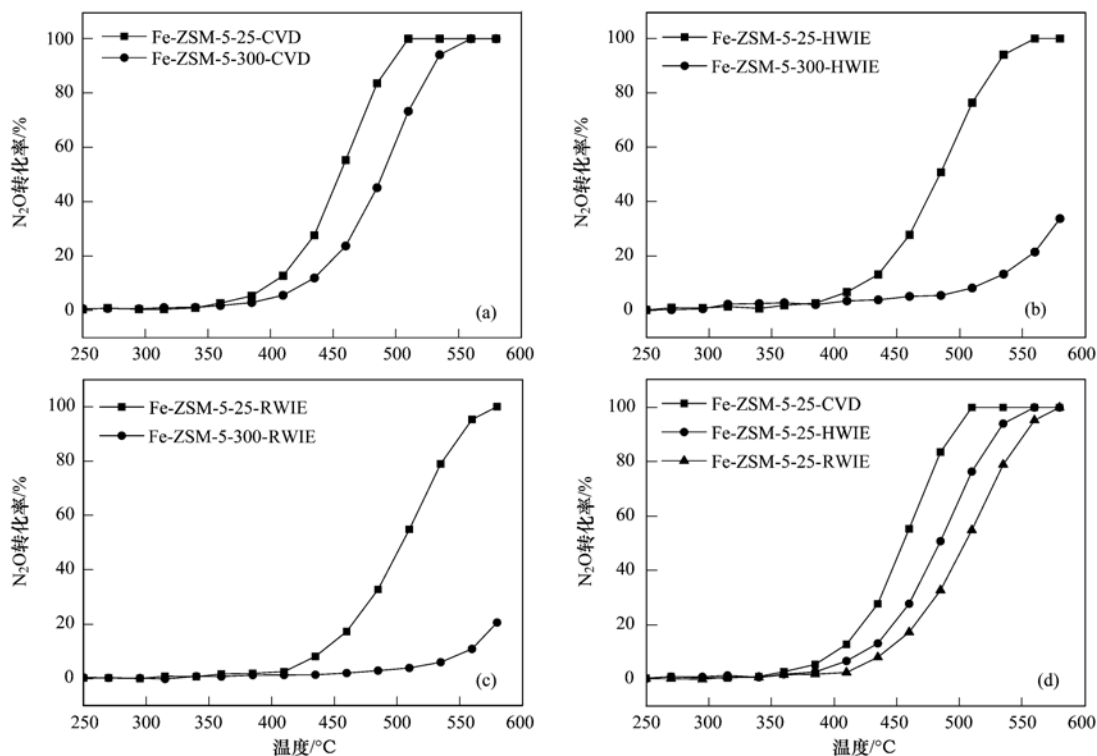
2.7 N_2O 催化分解活性

2.7.1 Fe-ZSM-5 催化剂对 N_2O 催化分解活性结果

图 6 给出了 Fe-ZSM-5 催化材料上 N_2O 催化分解活性. 从中可见, Fe-ZSM-5-25 催化剂的催化活性

明显优于 Fe-ZSM-5-300 的. Fe-ZSM-5-25-CVD 催化剂能够使得 N_2O 在 520°C 左右完全分解, 然而 Fe-ZSM-5-300-CVD 催化剂却要在 560°C 的条件下才能够完全催化分解 N_2O , 相差 40°C , 见图 6(a). 在 560°C 的条件下, Fe-ZSM-5-25-HWIE 催化剂能够使得 N_2O 完全分解, 而 Fe-ZSM-5-300-HWIE 催化剂只能催化分解 20% 左右的 N_2O , 如图 6(b); Fe-ZSM-5-300-RWIE 催化剂也具有非常低的 N_2O 分解催化活性, 见图 6(c). 虽然目前的研究对铁系分子筛催化材料上 N_2O 催化分解的活性位还没有统一的定论, 但是研究者普遍认为聚合的 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 是该体系催化剂在 N_2O 催化分解反应过程中的活性位^[15,20]. 由前面的表征结果已经证明, 铁主要以 $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 形态存在于 Fe-ZSM-5-25-CVD 、 Fe-ZSM-5-300-CVD 和 Fe-ZSM-5-25-HWIE 分子筛催化剂孔道中, 而在 Fe-ZSM-5-300-HWIE 中, $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ 形态的铁含量很少. 因此, Fe-ZSM-5-300-RWIE 和 Fe-ZSM-5-300-HWIE 表现了极低的 N_2O 催化分解活性.

另外, 对于相同的 ZSM-5 分子筛, 用不同的制备方法得到的 Fe-ZSM-5 催化剂表现出来的活性也不相同, 见图 6(d). 化学气相沉积法制备的 Fe-ZSM-5 催化剂具有最高的催化活性, 热离子交换法



反应条件: 0.12 g 催化剂, 5.000×10^{-6} N_2O , He 作平衡气, $\text{GHSV} = 30\,000 \text{ h}^{-1}$

图 6 Fe-ZSM-5 催化材料对 N_2O 催化分解活性

Fig. 6 Conversion of N_2O over Fe-ZSM-5 catalysts

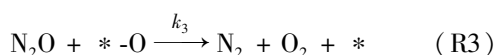
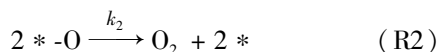
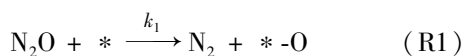
的其次,室温离子交换法的活性最低. 制备方法可以影响金属在分子筛上的负载量和分散度,从而出现了这样的结果. 采用化学气相沉积法制备 Fe-ZSM-5 催化剂时,虽然大量的 Fe^{3+} 以蒸气的形式进入到分子筛的孔道,使得分子筛的比表面积和总孔容大大降低,催化剂依然表现了较高的对 N_2O 催化分解活性.

2.7.2 不同气氛下催化分解活性

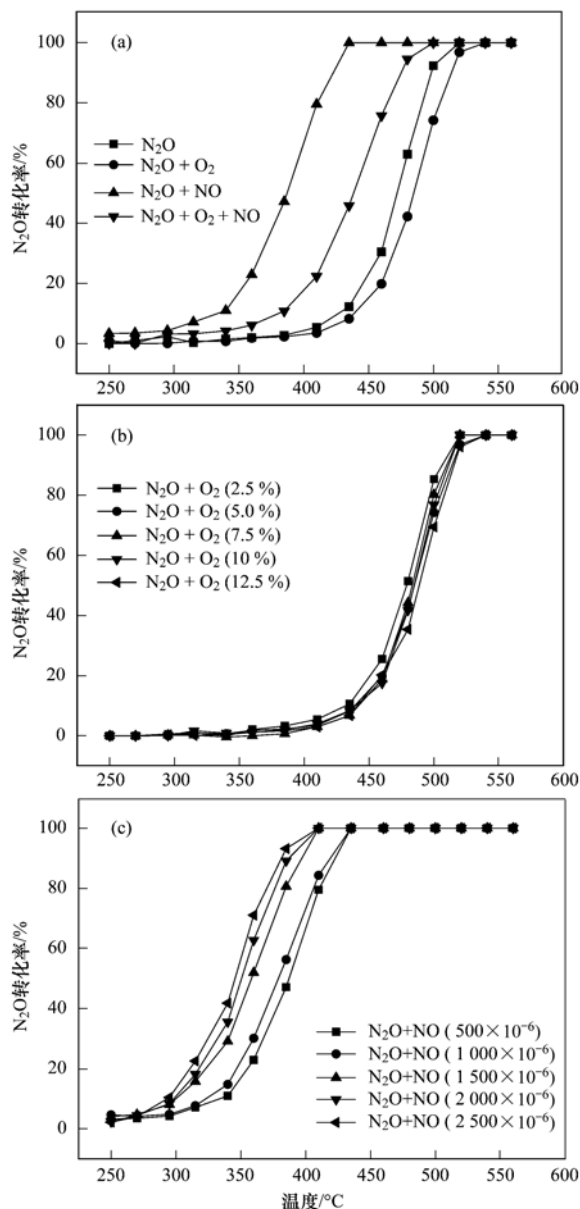
在实际工厂尾气中,不可避免有其他气体成分存在,因此笔者考察了 NO 和 O_2 的存在对 Fe-ZSM-5-25-CVD 催化材料的活性影响(图 7). 由图 7(a) 可以看出, O_2 的存在对 N_2O 的催化分解反应有抑制作用,但是 NO 可以极大地促进 N_2O 的催化分解. 当 NO 和 O_2 同时存在时, NO 的正效应在一定程度上被 O_2 的负面效应抵消. 与 N_2O 的催化直接分解相比, N_2O 的完全转化温度降低了. 进一步考察不同 O_2 和 NO 浓度下催化剂对 N_2O 催化分解活性,如图 7(b) 和 7(c) 所示. 随着反应气氛中 O_2 浓度的增加,催化活性有所降低,下降幅度不大;当反应气氛中 NO 浓度逐渐升高时,催化剂对 N_2O 催化分解活性明显得到提高.

2.7.3 活性促进机制

如图 8 所示,Fe-ZSM-5-25-CVD、Fe-ZSM-5-300-CVD 和 Fe-ZSM-5-25-HWIE 催化材料能够吸附更多的 O_2 . 目前,对于 N_2O 的催化分解机制主要有如下解释. N_2O 气体分子首先化学吸附在活性位上,裂解成一个 N_2 分子和在活性位上留下一个吸附态的活性 O 原子(R1),而活性位上吸附的 O 原子通过两种途径结合成 O_2 被脱附. 对于 O_2 原子的脱附,研究者产生了两种不同的意见:两个相邻的吸附态的活性 O 原子可以结合生成 O_2 分子脱附下来,即 L-H 机制(R2);或者是气相中的 N_2O 分子和一个吸附态的活性 O 原子反应,以 O_2 分子脱附下来,即 E-R 机制(R3)^[21,22]. 因此, O_2 的脱附过程是催化剂催化分解 N_2O 的控制步骤. 这也解释了 Fe-ZSM-5-25-CVD、Fe-ZSM-5-300-CVD 和 Fe-ZSM-5-25-HWIE 催化材料的催化活性比较好;而且在氧气氛围下,催化活性有所降低.



其中 * 代表反应活性位,下同.

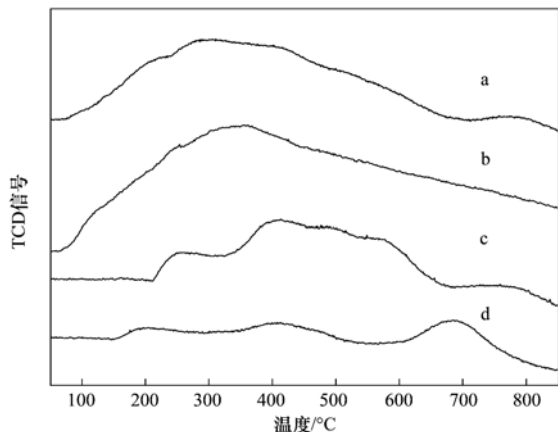


(a) 反应条件: 0.12 g 催化剂, 5000×10^{-6} N_2O , 2.5% O_2 , 500×10^{-6} NO , He 作平衡气, GHSV = 30 000 h^{-1} ; (b) 反应条件: 0.12 g 催化剂, 5000×10^{-6} N_2O , O_2 , He 作平衡气, GHSV = 30 000 h^{-1} ; (c) 反应条件: 0.12 g 催化剂, 5000×10^{-6} N_2O , NO , He 作平衡气, GHSV = 30 000 h^{-1}

图 7 Fe-ZSM-5-25-CVD 催化剂在不同气氛条件下 N_2O 催化分解活性

Fig. 7 N_2O conversion profiles over Fe-ZSM-5-25-CVD catalyst in different gas mixtures

目前,研究人员认为 Fe 系催化剂上 NO 促进 N_2O 催化分解的机制为:气相中 NO 分子首先吸附活性 O 原子反应生成 NO_2 依然吸附在活性位上,在低温下,吸附态的 NO_2 可以脱附生成 NO_2 气体(R4)^[22,23]. 随着温度的升高,吸附态的 NO_2 和气相

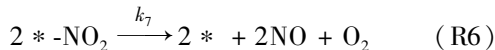
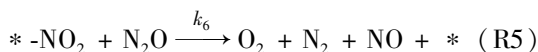
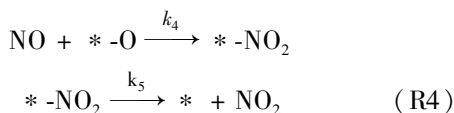


a. Fe-ZSM-5-25-CVD, b. Fe-ZSM-5-300-CVD,
c. Fe-ZSM-5-25-HWIE, d. Fe-ZSM-5-300-HWIE

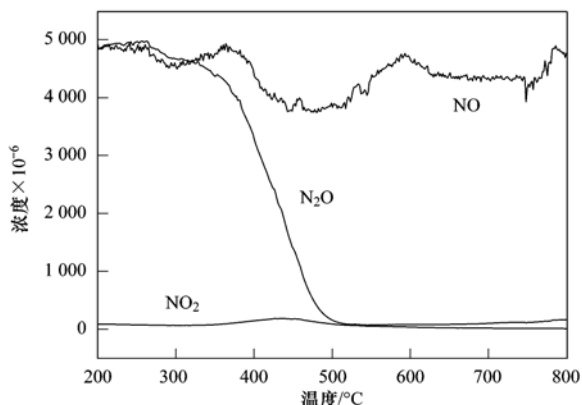
图8 Fe-ZSM-5 催化材料的 O₂-TPD 图谱

Fig. 8 O₂-TPD profiles of Fe-ZSM-5

中的 N₂O 反应生成 O₂ 和 NO(R5),或者是邻近的吸附态的 NO₂ 可以分解重新得到 NO 和 O₂(R6).



如图9所示,Fe-ZSM-5-25-CVD 催化剂上进行了 NO 促进的 N₂O 瞬态程序升温催化分解反应,用质谱在线监测尾气中的 NO、N₂O 和 NO₂ 变化行为.在 360~500°C, N₂O 开始分解,气流中 NO 逐渐减少,同时 NO₂ 逐渐增加.之后 N₂O 完全分解,NO 的



反应条件:0.12 g 催化剂, $5\,000 \times 10^{-6}$ N₂O,
 $5\,000 \times 10^{-6}$ NO, He 作平衡气, GHSV = $30\,000\text{ h}^{-1}$

图9 Fe-ZSM-5-25-CVD 催化剂上 NO 促进的 N₂O

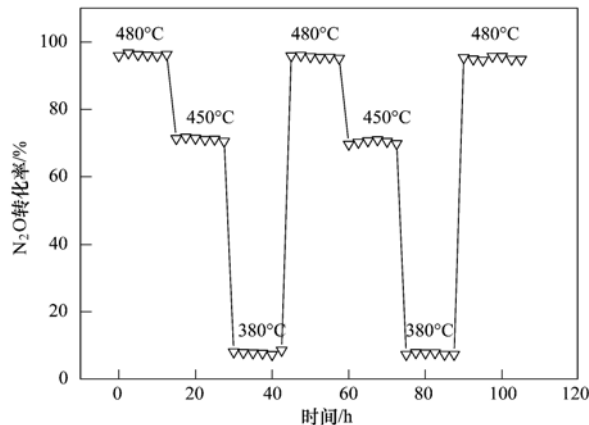
瞬态程序升温催化分解中 NO、N₂O 和 NO₂ 的变化曲线

Fig. 9 Variation curves of NO, N₂O and NO₂ in temperature-programmed reaction of NO-assisted N₂O decomposition

浓度逐渐增加,直到恢复进气浓度,而此时 NO₂ 则逐渐消失.因此,可以推断在低温段 NO 通过与活性 O 原子生成 NO₂(R4),而在高温段,NO 充当了一个“O 原子传递者”的角色,提高了反应催化活性(R5 或 R6).

2.7.4 催化剂分解稳定性

考虑实际应用,不仅要求催化剂在工业尾气条件下具有高活性和抗中毒能力,还需要其具有足够的稳定性.笔者对 Fe-ZSM-5-25-CVD 催化剂在模拟硝酸厂尾气排放的反应气氛下,进行了 100 h 的稳定性测试,结果见图 10. 结果发现,Fe-ZSM-5-25-CVD 催化剂在 480°C 能达到 98% 的 N₂O 转化.而且稳定性实验运行了 100 h,并且过程中切换了 3 个温度, N₂O 的催化转化率没有明显下降,由此证明了 Fe-ZSM-5-25-CVD 催化剂具有较好的水热稳定性.



反应条件:0.12 g 催化剂, $5\,000 \times 10^{-6}$ N₂O, 5% O₂,

H₂O、He 作平衡气, GHSV = $30\,000\text{ h}^{-1}$

图10 催化剂 Fe-ZSM-5-25-CVD 催化活性稳定性

Fig. 10 Stability of Fe-ZSM-5-25-CVD for
N₂O catalytic decomposition

3 结论

(1) 分子筛中硅铝比不同,影响到分子筛中铁的存在形态.在 Fe-ZSM-5-25 催化剂上,表面均匀分散着形状和尺寸约为 8 nm 的 Fe₂O₃ 纳米粒子,孔道内存在较多的 Fe_x³⁺O_y 团簇.而 Fe-ZSM-5-300 催化剂上的 Fe₂O₃ 纳米粒子形状和粒径却不整齐,粒径从几个纳米到几十个纳米不等,孔道的铁主要以单体铁的形式存在.

(2) 孔道内存在较多的 Fe_x³⁺O_y 团簇的催化材料表现较高的 N₂O 催化分解活性.相同的制备方法,硅铝比不同的分子筛得到的催化剂对氧化亚氮催化分解活性比较为 Fe-ZSM-5-25 > Fe-ZSM-5-300. 相同的分子筛,不同制备方法制得的分子筛催

化剂对氧化亚氮催化分解活性比较为 Fe-ZSM-5-25-CVD > Fe-ZSM-5-25-HWIE > Fe-ZSM-5-25-RWIE 和 Fe-ZSM-5-300-CVD > Fe-ZSM-5-300-HWIE > Fe-ZSM-5-300-RWIE.

(3) O₂ 和 H₂O 的存在对 Fe-zeolites 催化材料的活性具有负面影响, NO 的存在可以提高催化剂催化分解 N₂O 的活性. Fe-ZSM-5 催化剂具有较好的水热稳定性.

参考文献:

- [1] Bartley G J, Sharp C A. Brief investigation of SCR high temperature N₂O production [J]. SAE International Journal of Engines, 2012, **5**(2): 683-687.
- [2] Tanaka K, O'Neill B C, Rokityanskiy D, *et al.* Evaluating Global Warming Potentials with historical temperature [J]. Climatic Change, 2009, **96**(4): 443-466.
- [3] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st Century [J]. Science, 2009, **326**(5949): 123-125.
- [4] Shustorovich E, Zeigarnik A V. The UBI-QEP treatment of polyatomic molecules without bond-energy partitioning [J]. Surface Science, 2003, **527**(1-3): 137-148.
- [5] Lin Y T, Chung P H, Lai H W, *et al.* Self-limiting growth of ZnO films on (0001) sapphire substrates by atomic layer deposition at low temperatures using diethyl-zinc and nitrous oxide [J]. Applied Surface Science, 2009, **256**(3): 819-822.
- [6] Ertem M Z, Cramer C J, Himo F, *et al.* N-O bond cleavage mechanism (s) in nitrous oxide reductase [J]. Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2012, **17**(5): 687-698.
- [7] Andino J G, Caulton K G. Mechanism of N/O bond scission of N₂O by an unsaturated rhodium transient [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, **133**(32): 12576-12583.
- [8] Pieterse J A Z, Booneveld S, Van den Brink R W. Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N₂O [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **51**(4): 215-228.
- [9] Jiřa K, Nováková J, Schwarze M, *et al.* Role of the Fe-zeolite structure and iron state in the N₂O decomposition: Comparison of Fe-FER, Fe-BEA, and Fe-MFI catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2009, **262**(1): 27-34.
- [10] Chen H Y, Sachtler W M H. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor [J]. Catalysis Today, 1998, **42**(1-2): 73-83.
- [11] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 53.
- [12] Sobalik Z, Novakova J, Dedecek J, *et al.* Tailoring of Fe-ferrierite for N₂O decomposition: On the decisive role of framework Al distribution for catalytic activity of Fe species in Fe-Ferrierite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, **146**(1-3): 172-183.
- [13] Dědeček J, Capek L, Sazama P, *et al.* Control of metal ion species in zeolites by distribution of aluminium in the framework: From structural analysis to performance under real conditions of SCR-NO_x and NO, N₂O decomposition [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, **391**(1-2): 244-253.
- [14] Kaucky D, Dědeček J, Wichterlova B. Co²⁺ ion siting in pentasil-containing zeolites-II. Co²⁺ ion sites and their occupation in ferrierite. A VIS diffuse reflectance spectroscopy study [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, **31**(1-2): 75-87.
- [15] Li L D, Shen Q, Yu J J, *et al.* Fe-USY zeolite catalyst for effective decomposition of nitrous oxide [J]. Environmental Science and Technology, 2007, **41**(22): 7901-7906.
- [16] Sakurai S, Namai A, Hashimoto K, *et al.* First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, **131**(51): 18299-18303.
- [17] Sun K Q, Xia H A, Hensen E, *et al.* Chemistry of N₂O decomposition on active sites with different nature: Effect of high-temperature treatment of Fe/ZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 2006, **238**(1): 186-195.
- [18] Pérez-Ramírez J. Active iron sites associated with the reaction mechanism of N₂O conversions over steam-activated FeMFI zeolites [J]. Journal of Catalysis, 2004, **227**(2): 512-522.
- [19] Pérez-Ramírez J, Groen J C, Brückner A, *et al.* Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 2005, **232**(2): 318-334.
- [20] Zhang X Y, Shen Q, He C, *et al.* N₂O catalytic reduction by NH₃ over Fe-zeolites: Effective removal and active site [J]. Catalysis Communications, 2012, **18**(10): 151-155.
- [21] Kondratenko E V, Kondratenko V A, Santiago M, *et al.* Mechanistic origin of the different activity of Rh-ZSM-5 and Fe-ZSM-5 in N₂O decomposition [J]. Journal of Catalysis, 2008, **256**(2): 248-258.
- [22] Shen Q, Li L D, Hao Z P, *et al.* Highly active and stable bimetallic Ir/Fe-USY catalysts for direct and NO-assisted N₂O decomposition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **84**(3-4): 734-741.
- [23] Pirngruber G D, Frunz L, Pieterse J A Z. The synergy between Fe and Ru in N₂O decomposition over FeRu-FER catalysts: A mechanistic explanation [J]. Journal of Catalysis, 2006, **243**(2): 340-349.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days	XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1)
Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} at Changbai Mountain	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (9)
Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility	KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, <i>et al.</i> (15)
Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, <i>et al.</i> (22)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China	LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, <i>et al.</i> (30)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, <i>et al.</i> (35)
Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou	JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, <i>et al.</i> (41)
Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources	FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, <i>et al.</i> (46)
Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China	TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, <i>et al.</i> (53)
Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010	YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, <i>et al.</i> (60)
Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River	WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, <i>et al.</i> (66)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (73)
Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou	WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, <i>et al.</i> (79)
Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone	MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (85)
Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil	KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, <i>et al.</i> (93)
Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea	WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, <i>et al.</i> (100)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China	MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (108)
Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler	ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (117)
Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater	CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (123)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls	TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, <i>et al.</i> (131)
Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin	ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (143)
Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics	SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jin-shui, <i>et al.</i> (150)
Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea	SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157)
Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹ P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments	ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (163)
Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171)
Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges	AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, <i>et al.</i> (179)
Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu	MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, <i>et al.</i> (186)
Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake	WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, <i>et al.</i> (194)
Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra	WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, <i>et al.</i> (202)
Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process	WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, <i>et al.</i> (208)
Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge	LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (214)
Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate	SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221)
Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields	HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, <i>et al.</i> (227)
Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment	TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, <i>et al.</i> (233)
Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China	LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, <i>et al.</i> (240)
Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil	XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, <i>et al.</i> (248)
Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution	LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, <i>et al.</i> (254)
Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants	MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263)
Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake	ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (271)
Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria	JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (279)
Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria	DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, <i>et al.</i> (286)
Influence of the Coexistence of Zn ²⁺ on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (292)
Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (299)
Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model	HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, <i>et al.</i> (304)
Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium <i>Paucibacter</i> sp. Strain CH	YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, <i>et al.</i> (313)
Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate	YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (319)
Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains	WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, <i>et al.</i> (327)
Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China	XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334)
Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a <i>Leymus chinensis</i> Steppe in Inner Mongolia, China	SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341)
Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer	HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, <i>et al.</i> (348)
Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water	XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, <i>et al.</i> (356)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant	PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (365)
Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N ₂ O Catalytic Decomposition	LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371)
Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea	YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, <i>et al.</i> (380)
County Scale Characteristics of CO ₂ Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (385)
Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application	LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (394)

《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1月15日 35卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 1 Jan. 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