

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

重庆市 PM_{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子 吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)

2012~2013 年间北京市 PM_{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)

南京地区大气 PM_{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)

太原市大气 PM_{2.5} 中碳质组成及变化特征 张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)

朔州市市区 PM_{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征 刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)

中国 2013 年 1 月 PM_{2.5} 重污染过程卫星反演研究 薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)

高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究 廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)

重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量 覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)

海南五指山大气气态总汞含量变化特征 雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)

树叶烟尘中的有机碳和元素碳 陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)

介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析 姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)

长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价 母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)

河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素 王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)

岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)

岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析 卢丽, 王喆, 裴建国 (862)

两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例 闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)

三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)

夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析 梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)

南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比 程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)

夏季大辽河口区水体反硝化及其影响因素 杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)

太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性 叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)

汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析 王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)

三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化 黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)

太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算 金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)

贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析 苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)

物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用 史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)

磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响 殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)

矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究 王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)

PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝 和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)

微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用 宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)

生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)

污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究 罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)

高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律 卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)

MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制 郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)

基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响 滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)

天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究 何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)

开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价 李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)

不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响 邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)

种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响 张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘云飞 (1053)

江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价 金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)

镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用 章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)

高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响 李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)

黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究 李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)

单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究 叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)

不同有机物料中的磷形态特征研究 邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)

北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究 施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)

燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述 段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)

菌根真菌金属耐性机制研究进展 陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)

亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展 沈李东 (1133)

《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)

单斜相纳米氧化锆基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究

叶飞, 刘荣*, 管昊, 贡湘君, 季凌晨

(南京师范大学地理科学学院, 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023)

摘要: 以纳米 $m\text{-ZrO}_2$ 为载体, 用浸渍法制备出 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂, 考察反应温度、活性组分负载量对催化剂 NH_3 -SCR 脱硝活性影响, 探讨催化剂表面织构特征, 分析催化剂脱硝活性机制. 结果表明, 在低温脱硝温度范围, 提高反应温度、增加活性组分负载量, 有利于催化剂脱硝效率的增加. 110°C 时, 2.5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 脱硝效率为 55.5% , 15% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 脱硝效率达 93.5% . XRD、BET、XPS、 H_2 -TPR 表征结果表明, 催化剂表面具有良好的氧化还原能力, 表面织构对脱硝反应有利. NH_3 -TPD 测试显示, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝反应机制为: NH_3 吸附在催化剂表面的 Lewis 酸性位和 Brönsted 酸性位上, 通过反应生成相应中间产物 NH_2NO 或 NH_4NO_2 , 中间产物进一步分解最终转变为 N_2 和 H_2O ; 催化剂总脱硝反应效率中, 在 Lewis 酸性位上的脱硝反应占比较大.

关键词: 单斜相; 纳米氧化锆; $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂; 低温 NH_3 -SCR; 脱硝机制

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-1092-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.03.044

Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts

YE Fei, LIU Rong*, GUAN Hao, GONG Xiang-jun, JI Ling-chen

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalyst was prepared by impregnation with nano monoclinic-phase zirconium ($m\text{-ZrO}_2$) as the supporter. The influence of active component and reaction temperature on the denitration performance of the catalyst was investigated, while the surface properties of the catalyst and the denitration mechanism were discussed. The denitration efficiency was improved as the active component increased and the reaction temperature rose. The denitration efficiency of 2.5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalyst at 110°C was 55.5% while that of 15% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalyst was 93.5% . The results of XRD, SEM, BET and H_2 -TPR showed that the surface structure of the loaded catalyst was beneficial for denitration and oxidation-reduction. NH_3 -TPD test demonstrated that NH_3 was adsorbed at the Lewis acid sites and Brönsted acid sites on the surface of catalysts. Intermediate products NH_2NO and NH_4NO were generated from a series of reactions between NO and NH_3 and finally transformed into N_2 and H_2O . Most of the denitration process happened at Lewis acid sites.

Key words: monoclinic phase; nanocrystalline zirconium; $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalysts; low-temperature NH_3 -SCR; denitration mechanism

氮氧化物(NO_x)是人类生产和生活排放的气体污染物, 损害人体和植物, 形成酸雨酸雾及光化学烟雾, 破坏臭氧层, 造成环境污染和生态破坏等一系列社会环境问题. 2012 年我国氮氧化物排放量为 2 337.8 万 t, 相比 2011 年下降 2.77%, 但总体环境形势依然严峻^[1]. 2012 年 1 月 1 日实施新的《火电厂大气污染物排放标准》^[2]要求 NO_x 排放浓度低于 $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 提出了我国燃煤电厂氮氧化物减排的新要求, 污染治理任务更加艰巨.

NO_x 的产生大部分来源于燃料的燃烧, 目前, 烟气脱硝技术可以分为两类: 燃烧控制技术和烟气脱硝技术. 而工业应用最广和最高效的是烟气脱硝技术中的选择性催化还原法 (SCR), 其中低温 SCR 是目前的研究热点. SCR 技术的关键所在是寻找具有

高活性的低温 SCR 催化剂. 负载型金属氧化物催化剂是国内外低温 SCR 催化剂的主要研发方向, 常见的活性氧化物载体有 TiO_2 ^[3]、 Al_2O_3 ^[4]、活性炭^[5,6]、分子筛^[7]等. 此外, 因为 ZrO_2 具有弱酸碱性和氧化还原性以及良好的耐腐蚀性、热稳定性等, 也被广泛用作各种催化剂的载体: 沈伯雄等^[8]对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-PILC}$ 进行了研究, 发现其表现出良好的低温 SCR 性能以及较好的低温下抗 H_2O 和 SO_2 中毒的能力; 李伟等^[9]考察了焙烧温度对 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂上 NH_3 低温选择性催

收稿日期: 2014-09-15; 修订日期: 2014-10-21

基金项目: 江苏省环境保护厅基金项目 (2013032); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2013AA065401)

作者简介: 叶飞 (1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染控制与治理, E-mail: 15651909701@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liurongle@163.com

化还原反应(NH_3 -SCR)的影响,发现催化剂的织构性能和储氧量对低温 NH_3 -SCR 反应有较大的影响,活性组分锰以 +3 价和 +4 价共存时具有最好的低温活性. 徐文青等^[10]研究了 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 这 3 种不同载体负载型锰氧化物催化剂的脱硝性能,发现载体性质明显影响了 Mn 氧化物催化剂的活性. 氧化锆在不同的温度下存在 3 种同质异形体^[11]: 室温至 1170°C 为单斜相($m\text{-ZrO}_2$), $1170 \sim 2370^\circ\text{C}$ 为四方相($t\text{-ZrO}_2$), 高于 2370°C 至熔点为立方相($c\text{-ZrO}_2$). 目前,以 ZrO_2 为载体的 SCR 催化剂的研究中,大部分是将 ZrO_2 作为载体或载体组成部分,鲜见有关以单一 $m\text{-ZrO}_2$ 为载体的 SCR 催化剂低温脱硝性能的研究报道.

在前期研究基础上,本文以单斜相纳米氧化锆($m\text{-ZrO}_2$)为催化剂载体,以 Mn、Ce 氧化物为活性组分,采用浸渍负载法,制备出不同负载量的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂,通过实验考察催化剂的脱硝活性,并借助相应的表征技术分析其脱硝活性机制.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

以共沉淀法制备的单斜相纳米 ZrO_2 ($m\text{-ZrO}_2$) 粉体为载体^[12],以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 作为活性组分前驱体,用等体积浸渍法制备负载型催化剂前驱物,经 120°C 干燥 12 h, 500°C 煅烧 4 h, 制得负载型 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂样品. 在前期研究基础上,选定催化剂活性组分配比为: MnO_x 质量分数分别为 2.5%、5%、10% 和 15%, Mn/Ce 摩尔比为 2^[13].

1.2 脱硝性能测试

低温 SCR 反应在催化剂评价实验装置中的常压连续流动固定床反应器中进行,实验装置如图 1 所示.

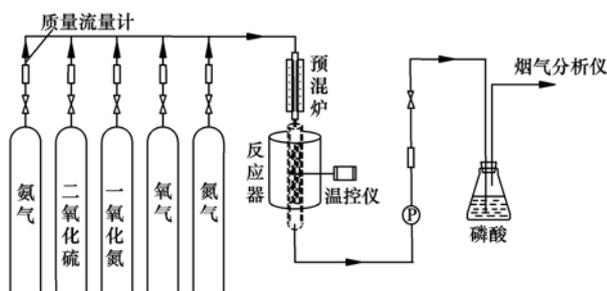


图 1 催化剂评价实验装置流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for catalysts evaluation

本实验主要反应条件为: 0.05% NO 、0.05% NH_3 、0.025% SO_2 、7% ~ 8% O_2 , N_2 为载气, 气体流速为 $1600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空速为 32000 h^{-1} , 各种气体在气体预热混合器中进行混合和预加热之后进入不锈钢反应器, 催化剂粒度为 40 ~ 60 目, 装入量为 3 mL, 反应温度为 $30 \sim 240^\circ\text{C}$, 由加热炉供热、控温仪进行温度控制. 在反应的初始阶段, 先进行吸附饱和实验, 当反应器入口和出口 NO_x 浓度达到平衡后再通入 NH_3 进行 SCR 反应. 反应产物浓度由烟气分析仪 (MGA5) 在线检测 (SO_2 气体只在抗硫化性能实验中使用).

根据反应前后 NO 的浓度值, 可计算出该反应温度下的脱硝效率 (NO 转化率), 以此作为衡量催化剂脱硝性能的指标.

$$[\text{Conv.}]_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中, $[\text{Conv.}]_{\text{NO}}$ 为 NO 转化率, $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 为 NO 气体的入口浓度, $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 为 NO 气体的出口浓度.

1.3 催化剂的表征

采用 DX2500 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 物相分析; 采用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析; BET 测试采用 NOVA1000e 型比表面积分析仪; 程序升温脱附 (TPD) 及程序升温还原 (TPR) 技术分析采用 TP-5000 III 型多用吸附仪.

2 结果与讨论

2.1 脱硝性能测试结果

2.1.1 反应温度对脱硝性能的影响

分别对负载量不同的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂, 在低温脱硝反应温度区进行 SCR 脱硝反应实验, 研究反应温度对其脱硝性能的影响, 升温范围为 $30 \sim 160^\circ\text{C}$. 脱硝性能测试结果如图 2 所示.

由图 2 看出, 在 $30 \sim 160^\circ\text{C}$ 温度范围内, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝效率总体趋势是随着反应温度的升高而提高. 反应温度为 100°C 时, 2.5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝效率为 42.2%, 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 、10% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 和 15% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝效率分别为 62.2%、74.2% 和 87.5%; 随着温度升高, 4 种催化剂样品的脱硝效率分别在 155、135、124 和 120°C 时达到 100%. 从反应动力学上看, 提高反应温度可以加快反应速率, 促进催化反应的进行, 使 NO 转化率提高, 催化剂的脱硝活性增大.

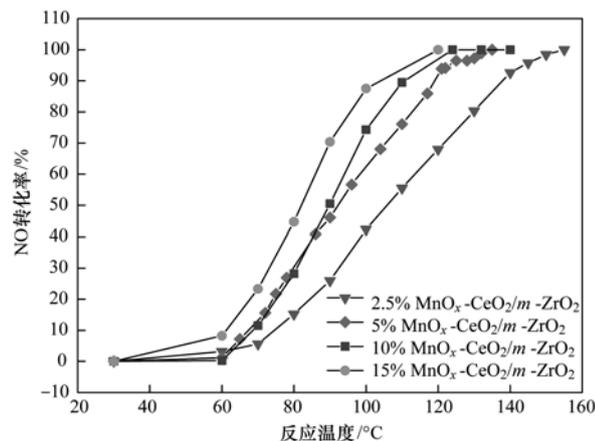


图2 反应温度对催化剂脱硝性能的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the denitration performance of the catalyst

2.1.2 活性组分负载量对脱硝性能的影响

以 $m\text{-ZrO}_2$ 纳米粉体为催化剂载体,负载不同含量的 Mn、Ce 氧化物活性组分,研究活性组分负载量的变化对催化剂脱硝性能的影响. 实验结果如图 3 所示.

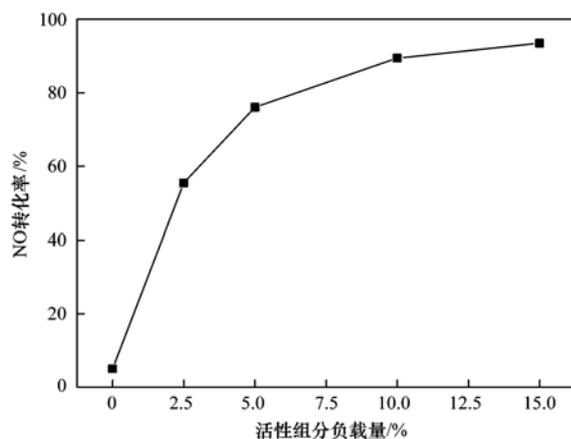


图3 活性组分负载量对催化剂脱硝性能的影响(110°C)

Fig. 3 Effect of active component ratios on the denitration performance of the catalyst (110°C)

从图 3 中可以看出,催化剂的脱硝效率随着活性组分负载量的增加不断提高. 在反应温度为 110°C 时,当 MnO_x 含量为 2.5% 时,催化剂的脱硝效率为 55.5%,随着 MnO_x 负载量增加至 15% 时,脱硝效率可达到 93.5%.

由上述实验分析得出,在本实验选定的活性组分负载量范围内, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 负载型催化剂具有良好的低温脱硝活性.

2.2 催化剂的表征结果

2.2.1 X-射线衍射分析

图 4 为负载量不同的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化

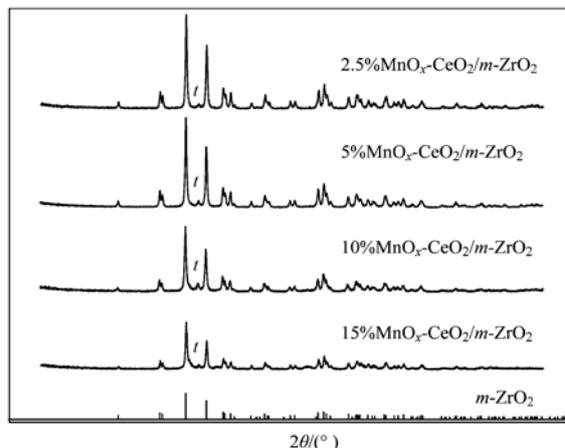


图4 不同活性组分负载量催化剂的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of catalysts at different active component ratios

剂的 XRD 图谱.

由图 4 可以看出,在以 $m\text{-ZrO}_2$ 纳米粉体为载体的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 负载型 SCR 催化剂 XRD 谱图中,出现了少量四方相氧化锆 ($t\text{-ZrO}_2$) 的衍射峰,晶型定量分析见表 1.

表1 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂载体晶型定量分析

| Table 1 Quantitative analysis of the catalyst carrier crystal form | | |
|--|------------------|-------------|
| 催化剂样品 | 新生成晶型 | 新生成晶型所占比例/% |
| 2.5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | $t\text{-ZrO}_2$ | 2.05 |
| 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | $t\text{-ZrO}_2$ | 5.14 |
| 10% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | $t\text{-ZrO}_2$ | 6.93 |
| 15% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | $t\text{-ZrO}_2$ | 7.74 |

结合图 4 和表 1 分析发现:随着 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物负载量的增加,新生成晶相 $t\text{-ZrO}_2$ 的含量不断增加,说明在催化剂负载煅烧过程中,有活性组分掺杂进入 $m\text{-ZrO}_2$ 的晶格,引起部分 $m\text{-ZrO}_2$ 的晶型结构向 $t\text{-ZrO}_2$ 转变^[14],但在本实验的负载范围内,载体晶型的转变量有限,主要还是以 $m\text{-ZrO}_2$ 为主. 同时发现,在本实验的负载量范围内,所有催化剂 XRD 图谱中没有出现任何 Mn、Ce 氧化物的衍射峰,说明 Mn、Ce 氧化物在 $m\text{-ZrO}_2$ 载体上均以无定形的非晶相存在,分散性好,结晶度低,这有利于催化剂具备高活性.

2.2.2 比表面积分析

各催化剂样品的比表面积测试结果如表 2 所示.

由表 2 看出,与载体 $m\text{-ZrO}_2$ 纳米粉体相比,负载活性组分后,催化剂比表面积有稍许增加,孔容均有所减小,除 10% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂外,其他 3 种催化剂的平均孔径均有增大,但总体来讲均

属于有利于气体吸附的中孔结构($d 2 \sim 50 \text{ nm}$). 已有研究发现^[15]比表面积增大,将有利于进一步增大反应气体与催化剂的接触面积,减小反应气内扩散的阻力,提高宏观反应速率,使催化剂的催化活性提高,有利于催化反应过程的进行.

表 2 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的比表面积和孔结构特征

Table 2 Specific surface area and surface properties

of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalysts

| 催化剂样品 | 比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | 平均孔径 $/\text{nm}$ |
|---|---|--|----------------------|
| 纳米 $m\text{-ZrO}_2$ | 35.17 | 0.184 2 | 10.50 |
| 2.5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | 35.85 | 0.094 | 18.52 |
| 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | 36.29 | 0.07 | 13.72 |
| 10% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | 36.91 | 0.049 2 | 9.84 |
| 15% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ | 37.38 | 0.076 5 | 12.02 |

为了更好地探析以 $m\text{-ZrO}_2$ 纳米粉体作为载体的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的低温脱硝机制,选取既具有良好低温脱硝活性,同时在催化剂制备过程中新生相 $t\text{-ZrO}_2$ 较少的 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂为分析样,对其进行进一步的表征分析.

2.3 催化剂的脱硝机制研究

2.3.1 XPS 电子能谱表征

为了确定 Mn、Ce 和 O 各元素在 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂表面的存在形态,对 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂进行 X 射线光电子能谱(XPS)扫描表征. 结果见图 5 所示.

图 5 为 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂对应的 Mn 2p、Ce 3d 和 O 1s 轨道的电子结合能谱图. 从中

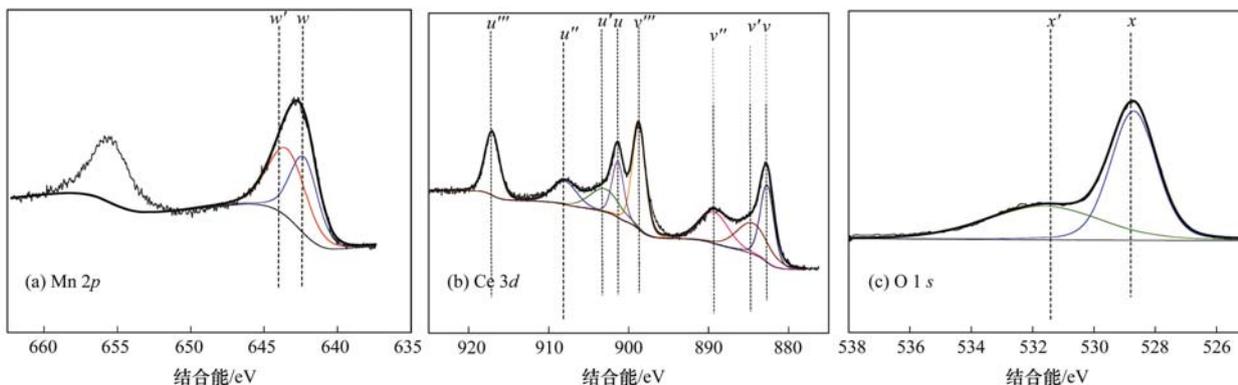


图 5 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂 XPS 能谱图

Fig. 5 XPS spectra of 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalysts

可见,催化剂的 Mn 2p 轨道呈现两个明显的 XPS 峰,分别对应 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2},其中 Mn 2p_{3/2} 的峰可拟合为两个峰 w 和 w' ,对应的是 Mn(3+) 和 Mn(4+) 价态,其中 Mn(4+) 占较大比例^[16]. Ce 3d 轨道的 XPS 谱图中, u''' 、 u'' 、 u 和 v''' 、 v'' 、 v 峰对应的是 Ce(4+),而 u' 和 v' 峰对应的是 Ce(3+),可以看出 Ce 主要以 +4 价的价态存在; O 1s 轨道的 XPS 谱图呈现两个 XPS 峰 x 和 x' ,分别对应于表面晶格氧和表面羟基氧,且表面晶格氧浓度较高^[17]. 据报道^[18],催化剂表面的羟基基团会在催化剂表面形成 Brönsted 酸性位,提高催化剂的催化氧化能力,对氧化反应极为有利,易于促进 NO 氧化成 NO_2 .

2.3.2 H_2 -TPR 表征

图 6 为 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图.

从图 6 中看出,在 200 ~ 400°C 的温度段出现两个连续的 TPR 还原峰,分别对应 MnO_2 和 Mn_2O_3 转变为 Mn_3O_4 以及 Mn_3O_4 最后转变为 MnO 的连续还

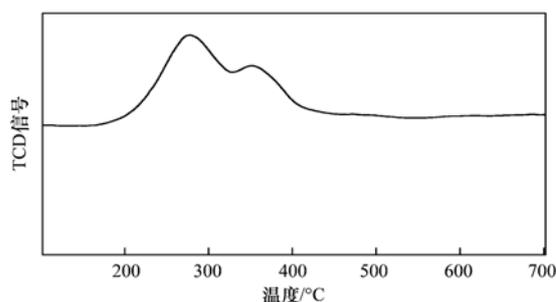


图 6 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

Fig. 6 H_2 -TPR pattern of 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalyst

原过程^[19]. 说明催化剂具有良好的氧化还原能力,有利于催化剂在 SCR 反应中 NO 转变为 NO_2 这一重要中间反应的进行,即催化剂具有高的 SCR 活性. 这与 2.1 节的脱硝效率测试结果相吻合.

2.3.3 NH_3 -TPD 表征

为了考察催化剂表面酸性位和 NH_3 的吸附特性,对 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂进行 NH_3 -TPD 表征分析,结果如图 7 所示.

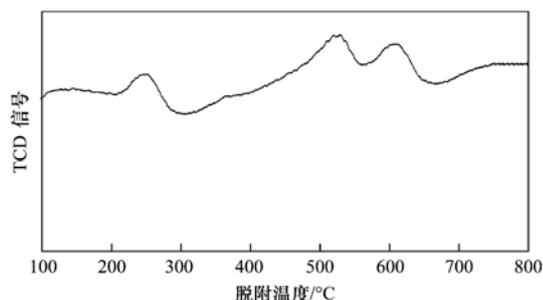


图7 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱

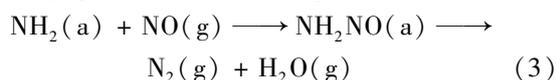
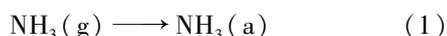
Fig. 7 NH_3 -TPD spectrum of 5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ catalyst

由图7看出,图谱中出现两个脱附峰区域,在150~250℃左右出现的脱附峰,是由弱酸位(150℃左右)和 Brönsted 酸性位(200~300℃)上吸附的 NH_3 脱附所形成^[20];在500~650℃出现连续的强峰,该峰归属于 Lewis 酸性位上吸附的 NH_3 脱附所形成.由此可以看出该催化剂表面同时存在 Lewis 酸性位和 Brönsted 酸性位(这与2.3.1节 XPS 表征中存在表面羟基氧的结果吻合),但是 Lewis 酸性位的峰强较高.

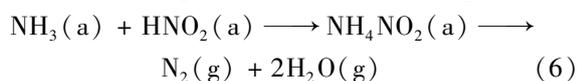
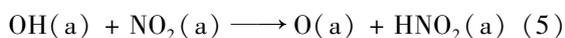
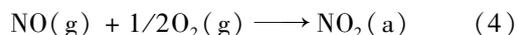
2.3.4 催化剂的脱硝反应机制

由 XPS、 H_2 -TPR 和 NH_3 -TPD 表征结果分析得出,以 $m\text{-ZrO}_2$ 纳米粉体为载体的 Mn-Ce 氧化物负载型催化剂表面同时存在 Lewis 酸性位和一定量的 Brönsted 酸性位,根据报道^[21-26],结合本实验表征结果分析认为,单斜相纳米氧化锆基低温 SCR 催化剂的脱硝反应有两种反应途径.

(1) 吸附在催化剂表面 Lewis 酸性位上的气态 NH_3 形成配位态的 NH_3 ,配位态 NH_3 在催化剂表面空穴氧的作用下形成 NH_2 基团,它和气态 NO 进一步反应生成关键中间产物 NH_2NO ,该中间产物最后分解为 N_2 和 H_2O ,这一反应是典型的 Eley-Rideal 反应类型.



(2) 气态 NO 在催化剂表面被氧化为 NO_2 ,与吸附在催化剂表面 Brönsted 酸性位上的 NH_3 反应生成 NH_4NO_2 ,由 NH_4NO_2 进一步分解最后转变为 N_2 和 H_2O .



但由于催化剂表面 Lewis 酸性位的峰强较高,因此在总的脱硝效率中,以第一种途径的脱硝反应占比较大.

3 结论

(1) 通过考察反应温度对脱硝性能的影响,在30~160℃温度范围内, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝效率总体趋势是随着反应温度的升高而提高.4种催化剂样品的脱硝效率分别在155、135、124和120℃时达到100%.

(2) 随着活性组分负载量的增加, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝效率不断增加.在110℃时,2.5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝效率为55.5%,15% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的脱硝效率可达到93.5%.

(3) XRD 表征显示,Mn、Ce 氧化物在催化剂载体上以无定形的非晶相存在,分散性好,结晶度低;BET 分析得出,负载活性组分使催化剂比表面积进一步增大,孔结构分布合理,为催化剂具有高的低温 SCR 催化活性提供了良好的表面织构保证.

(4) 对5% $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 XPS 测试结果表明,Mn、Ce 主要以+4价的价态存在,催化剂表面存在表面晶格氧和表面羟基氧,但表面晶格氧浓度较高.

(5) $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 负载型催化剂的脱硝反应机制为: NH_3 吸附在催化剂表面的 Lewis 酸性位和 Brönsted 酸性位上,通过反应生成相应中间产物 NH_2NO 或 NH_4NO_2 ,中间产物进一步分解最终转变为 N_2 和 H_2O ;催化剂总脱硝反应效率中,在 Lewis 酸性位上的脱硝反应占比较大.

参考文献:

- [1] 胡倩,张世秋,吴丹.美国和欧洲氮氧化物控制政策对中国的借鉴意义[J].环境保护,2007,(9):74-78.
- [2] GB 13223-2003,火电厂大气污染物排放标准[S].
- [3] Orsenigo C, Lietti L, Tronconi E, et al. Dynamic investigation of the role of the surface sulfates in NO_x reduction and SO_2 oxidation over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(6): 2350-2359.
- [4] Rao K N, Ha H P. SO_2 promoted alkali metal doped $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CH_4 -SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 433-434: 162-169.
- [5] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 173(2): 239-245.
- [6] Mochida I, Kawabuchi Y, Kawano S, et al. High catalytic

- activity of pitch-based activated carbon fibres of moderate surface area for oxidation of NO to NO₂ at room temperature [J]. *Fuel*, 1997, **76**(6): 543-548.
- [7] Delahay G, Valade D, Guzmán-Vargas A, *et al.* Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **55**(2): 149-155.
- [8] 沈伯雄, 陈建宏, 姚燕, 等. 碱土金属对 MnO_x-CeO₂/ZrO₂-PILC 催化剂 SCR 活性影响研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(12): 1487-1491.
- [9] 李伟, 林涛, 张秋林, 等. 整体式 MnO_x-CeO₂/ZrO₂-TiO₂ 催化剂用于 NH₃ 低温选择性催化还原 NO [J]. *催化学报*, 2009, **30**(2): 104-110.
- [10] 徐文青, 余运波, 贺泓. 负载型锰氧化物催化剂催化 NH₃ 选择性还原 NO_x [J]. *中国稀土学报*, 2006, **24**(专辑): 38-41.
- [11] 郑文裕, 陈潮钿, 陈仲丛. 二氧化锆的性质、用途及其发展方向 [J]. *无机盐工业*, 2000, **32**(1): 18-20.
- [12] 管昊, 贡湘君, 刘荣, 等. 不同晶型结构纳米 ZrO₂ 的稳定化制备 [J]. *材料研究学报*, **28**(2): 139-143.
- [13] 刘荣, 杨志琴. Fe-MnO_x-CeO₂/ZrO₂ 低温催化还原 NO 性能研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(6): 1964-1970.
- [14] Kang M, Park E D, Kim J M, *et al.* Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **327**(2): 261-269.
- [15] Liu X M, Lu G Q, Yan Z F, *et al.* Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**(25): 6518-6530.
- [16] Zhang X, Ji L Y, Zhang S C, *et al.* Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, **173**(2): 1017-1023.
- [17] Romeo M, Bak K, El Fallah J, *et al.* XPS study of the reduction of cerium dioxide [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1993, **20**(6): 508-512.
- [18] Duong L V, Wood B J, Klopogge J T. XPS study of basic aluminum sulphate and basic aluminium nitrate [J]. *Materials Letters*, 2005, **59**(14-15): 1932-1936.
- [19] Thompson W R, Pemberton J E. Characterization of octadecylsilane and stearic acid layers on Al₂O₃ surfaces by Raman spectroscopy [J]. *Langmuir*, 1995, **11**(5): 1720-1725.
- [20] Mhamdi M, Khaddar-Zine S, Ghorbel A. Influence of the cobalt salt precursors on the cobalt speciation and catalytic properties of H-ZSM-5 modified with cobalt by solid-state ion exchange reaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **357**(1): 42-50.
- [21] Seo J G, Youn M H, Song I K. Hydrogen production by steam reforming of LNG over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts: effect of Al₂O₃-ZrO₂ supports prepared by a grafting method [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **268**(1-2): 9-14.
- [22] Xiong J, Chen J X, Zhang J Y, *et al.* Liquid-phase hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene over supported nickel catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2007, **8**(3): 345-350.
- [23] Moreno-Tost R, Castellón E R, Jiménez-López A. Cobalt-iridium impregnated zirconium-doped mesoporous silica as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **248**(1-2): 126-134.
- [24] Yang M, Han D J, Li G F, *et al.* Characterization of nano Ni/MgO-ZrO₂ catalysts [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **629**: 396-400.
- [25] Muthuchudarkodi R R, Vedhi C. Synthesis and characterization of nano CuO-ZrO₂ mixed oxide [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **678**: 50-55.
- [26] Hartmann P, Brezesinski T, Sann J, *et al.* Defect Chemistry of oxide nanomaterials with high surface area: ordered mesoporous thin films of the oxygen storage catalyst CeO₂-ZrO₂ [J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(4): 2999-3013.

CONTENTS

| | | |
|---|---|----------|
| Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing | WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> | (759) |
| Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013 | YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> | (768) |
| Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing | JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> | (774) |
| Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China | ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> | (780) |
| Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City | LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> | (787) |
| Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China | XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> | (794) |
| Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels | LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> | (801) |
| Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing | QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> | (809) |
| Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan | LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> | (817) |
| Organic and Element Carbon in Foliar Smoke | CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> | (824) |
| Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge | JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> | (831) |
| Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas | MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> | (839) |
| Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors | WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> | (847) |
| Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River | LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> | (855) |
| Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedium in Karst Underground River | LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo, <i>et al.</i> | (862) |
| Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River | YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> | (869) |
| Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region | WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> | (879) |
| Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season | LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> | (888) |
| Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation | CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> | (898) |
| Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors | YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei, <i>et al.</i> | (905) |
| Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu | YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> | (914) |
| Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake | WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> | (922) |
| Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China | HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> | (928) |
| Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu | JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> | (936) |
| Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beijing River | GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> | (946) |
| Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus | SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> | (955) |
| Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation | YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> | (963) |
| Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material | WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> | (969) |
| Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles | HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> | (980) |
| Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst | SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> | (989) |
| Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange | WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> | (995) |
| Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System | LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> | (1000) |
| Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content | ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> | (1006) |
| Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR | GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> | (1013) |
| Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell | TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> | (1021) |
| Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite | HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> | (1027) |
| Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China | LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> | (1037) |
| Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions | QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> | (1045) |
| Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province | ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> | (1053) |
| Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk | JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> | (1060) |
| Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i> | ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> | (1069) |
| Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow | LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> | (1075) |
| Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China | LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> | (1084) |
| Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts | YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> | (1092) |
| Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials | DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> | (1098) |
| Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing | SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> | (1105) |
| Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants | DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> | (1117) |
| Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi | CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> | (1123) |
| Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria | SHEN Li-dong | (1133) |

《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)

2015年3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 15, 2015

| | | | | |
|---------|---|------------------|----|--|
| 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行