

环境科学

(HUANJING KEXUE)

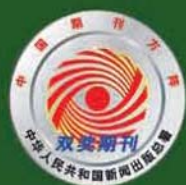
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015 年北京市两次红色预警期间 PM _{2.5} 浓度特征	
..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)	
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM _{2.5} 变化特征对气象因素的响应	张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析	李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)
南京北郊冬季 PM _{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析	张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响	孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价	杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)
重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系	温艳茹, 王建力 (2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析	
..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)	
河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍山为例	
..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)	
亚热带典型岩溶流水气界面 CO ₂ 交换通量变化过程及其环境影响	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)	
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)	
华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价	
..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)	
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平	张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险	昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征	何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)
岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性	孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)
降水对泃河水质和水体微生物的影响	卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应	王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究	景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邵义萍, 樊静静 (2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响	蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)
活性炭负载 Co ₃ O ₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G	王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学	张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素	邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究	
..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)	
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究	陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估	刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究	鲍林林, 陈婉秋 (2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究	李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析	
..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)	
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究	汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)
葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合	程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性	颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX ₂ 的筛选及脱氮特性	成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)
焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析	徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应	戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)
磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构	左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应	赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)
三峡库区消落带 N ₂ O 排放及其影响因素	李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N ₂ O 排放研究	高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征	易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)
藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析	罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析	宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响	丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)
减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律	
..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)	
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较	
..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)	
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制	商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe ₂ O ₃ 及其 NH ₃ -SCR 活性探究	徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)
《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)	

热处理天然褐铁矿制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及其 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 活性探究

徐彬¹, 陈天虎^{1*}, 刘海波¹, 朱承驻¹, 陈冬¹, 邹雪华¹, 蒋阳²

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 以天然褐铁矿为前驱体, 通过热处理制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂. 借助 XRD、XRF、XPS、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、FR-IR 等表征方法, 考察反应温度、褐铁矿中的锰氧化物以及 H_2O 和 SO_2 对催化剂选择催化还原 NO 活性的影响并与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作对比. 结果表明, 由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有更强的酸性, 使得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的脱硝温度窗口 (200 ~ 350℃) 宽于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200 ~ 300℃), 且在活性温度窗口下, 催化剂脱硝效率达到 99% 以上; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂中少量 MnO_2 的存在, 提高了催化剂低温段 (100 ~ 200℃) 脱硝活性, 降低了高温段 (400 ~ 450℃) 脱硝活性; SO_2 的存在会使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的脱硝温度窗口向高温区偏移 100℃, 体积分数为 5% 的 H_2O 对脱硝反应的抑制作用很小, 但当 SO_2 和 5% H_2O 同时存在, 尤其是 SO_2 的体积分数达到 0.12% 时, 硫酸铵盐类的迅速生成会大大降低 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的脱硝活性; 此外, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经过 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应后, 其磁化率略有降低, 催化剂仍然具有磁回收循环利用的潜力.

关键词: 褐铁矿; 热处理; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{NH}_3\text{-SCR}$; H_2O ; SO_2

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2807-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.07.050

Preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3

XU Bin¹, CHEN Tian-hu^{1*}, LIU Hai-bo¹, ZHU Cheng-zhu¹, CHEN Dong¹, ZOU Xue-hua¹, JIANG Yang²

(1. School of Natural Resources and Environment Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Natural limonite was used as a precursor to prepare $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via thermal treatment. The influences of reaction temperature, manganese oxides existing in limonite and coexisting SO_2 and H_2O on the catalytic reduction activity of the prepared $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were evaluated, and the activity of SCR was compared with that of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, by means of XRD, XRF, XPS, $\text{NH}_3\text{-TPD}$, FT-IR and so on. The results showed that because the surface acidity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is stronger, the SCR temperature window of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was 200-350℃ being broader than that of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200-300℃), and in the active temperature window, the NO removal reached over 99%. The existence of MnO_2 in the newly formed $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ slightly decreased the SCR reactivity at lower temperature (100-200℃), while it decreased the SCR reactivity at higher temperature (400-450℃). The existence of SO_2 led to the shifting of temperature window by 100℃ from 200-350℃ to 300-450℃, and the volume fraction of 5% H_2O only had a tiny negative effect on the SCR reactivity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. However, the coexisting SO_2 and H_2O , especially when the volume fraction of SO_2 reached 0.12%, significantly decreased the SCR reactivity due to the generation of ammonium sulfate. Besides, although the magnetic susceptibility of reacted $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ experienced a slight decrease compared with the newly prepared $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the catalysts could still be used repeatedly by magnetic recycling.

Key words: limonite; thermal treatment; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{NH}_3\text{-SCR}$; H_2O ; SO_2

选择性催化还原脱硝技术发源于 20 世纪 70 年代, 因其催化效率高、稳定成为了脱硝技术的主流. 随着传统的 V-W-Ti 催化剂成本高、操作温度高以及钒的本征毒性^[1]等缺点日益凸显, 新型稳定、经济高效、环境友好类催化剂的开发和应用研究引起广泛地兴趣.

目前, 非钒基催化剂研究热点主要集中在沸石分子筛以及金属氧化物^[2]. 分子筛催化剂主要有 Cu、Fe 等替代的沸石分子筛^[3~5]; 金属氧化物催化剂主要包括 FeO_x 、 CuO_x 、 MnO_x 、 CeO_x 等^[6~9]. 在众多非钒基催化剂中, 铁系催化剂因其活性组分

Fe_2O_3 高效、稳定、抗水抗硫性强而被研究较多. 但是, 大多数的铁系催化剂都是通过商用铁粉或者化学试剂制备而成, 其经济性还有待提高. 寻找一种经济、有效的前驱体和简单易行的 Fe_2O_3 制备方法成了铁系催化剂工业化应用的关键. 另一方面, 褐铁矿的主要矿物成分为针铁矿 (主要成分为

收稿日期: 2015-10-19; 修订日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41402030, 41372045); 中国博士后科学基金项目 (2014M551794); 中央高校专项科研基金项目 (2014HGCH0007)

作者简介: 徐彬 (1992 ~), 男, 硕士生研究生, 主要研究方向为环境控制工程, E-mail: xubin@mail.hfut.edu.cn

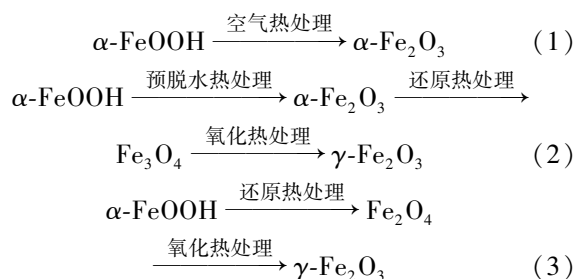
* 通讯联系人, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

α -FeOOH), 经过简单的加工就能转变为赤铁矿(α -Fe₂O₃)或者磁赤铁矿(γ -Fe₂O₃)。然而, 很多褐铁矿资源因其品位较低而未得到充分有效的应用, 在选择性催化还原脱硝方面的研究则也不多见。本课题组前期进行的探索性研究^[10]显示褐铁矿在 NH₃-SCR 脱硝方面具有很大的潜力。本文以天然褐铁矿为前驱体, 制备了一系列的 γ -Fe₂O₃, 考察其 NH₃-SCR 脱硝性能并与其热处理形成的 α -Fe₂O₃ 进行对比, 同时研究了共存组分 SO₂ 和 H₂O 对 γ -Fe₂O₃ 催化脱硝的影响。目的在于揭示以褐铁矿制备铁氧化物催化剂的脱硝性能及其影响因素, 以期开发一种经济、有效、能可磁回收循环利用的脱硝催化剂, 同时也为了推进褐铁矿矿产资源的综合利用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

从安徽省新桥硫铁矿采集褐铁矿石, 破碎、研磨、筛分获得 40~60 目颗粒作为催化剂制备的前驱体, 分别通过以下几个方法制备催化剂:



路径(1)的制备条件: 在空气气氛中 300℃ 热处理 1 h 得到 α -Fe₂O₃ (样品编号 1); 路径(2)的制备条件: 在氢气气氛中 450℃ 还原 1 h, 然后再置于空气中 300℃ 氧化 1 h 得到 γ -Fe₂O₃ 样品 (样品编号 2); 路径(3)的制备条件: 在空气中 300℃ 热处理脱水 1 h 后, 置于氢气气氛中 450℃ 还原 1 h, 然后分别在 200、250、300℃ 空气中再氧化 1 h 得到 γ -Fe₂O₃ (样品编号 3、4、5)。

以上所有热处理操作在管式炉内进行, 所用的氢气通过氢气发生器提供, 流量为 100 mL·min⁻¹, 矿物的用量为 2 g。

1.2 催化剂表征

采用 NOVA 3000e 分析仪 77K 氮气吸附法表征催化剂的比表面积、微孔体积和微孔尺寸; 采用英国 Bartington MSZ 型双频磁化率仪测量磁化率; 采用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析样品的物相; 采用日本岛津 XRF-1800 对催化剂主要化学组成进行分析; 使用 Hiden QIC-20 型质谱仪检测催化

剂程序升温 NH₃ 脱附 (NH₃-TPD), 表征催化剂表面酸度, 为了避免 H₂O 的影响, 以 $m/e = 15$ 作为 NH₃ 的信号; 采用美国 Thermo ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析催化剂表面铁锰价态; 采用德国 Bruker VERTEX-70 型傅立叶变换红外光谱仪进行样品红外光谱分析, 分辨率为 2 cm⁻¹, 扫描时扣除了 H₂O 和 CO₂ 的干扰。

1.3 催化剂脱硝活性评价

催化剂 NH₃-SCR 脱硝活性评价在常压连续流动固定床石英管式反应器中进行 (图 1), 实验装置由配气系统、催化反应系统、分析测试系统这 3 个部分组成。反应器采用电加热, 温度由插入催化剂床层的 K 型热电偶测量, 并由可编程温度控制仪程序控制; 烟气中的水蒸气通过微量注射泵加入去离子水到加热管路中汽化来实现; 模拟烟气由: 0.1% NH₃/Ar、0.1% NO/Ar、3% O₂/Ar, Ar 为平衡气体 (以上百分数均为气体的体积分数), 总流量为 300 mL·min⁻¹, 反应空速为 18 000 h⁻¹, 当考察 SO₂ 影响时, 通过体积分数为 0.5% SO₂/Ar 来配置, 并通过改变平衡气 Ar 的流量来保持总流量不变。

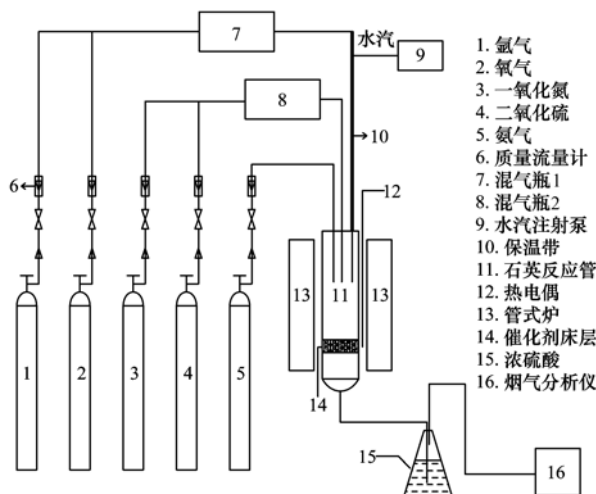


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic of experimental device

2 结果与讨论

2.1 前驱体的表征

图2是褐铁矿前驱体及5种催化剂的XRD图谱, 对比标准卡片可以看出褐铁矿前驱体的主要物相为针铁矿 (JCPDS81-464) 和石英 (JCPDS52-1425)。此外, XRF 结果表明前驱体矿物中主要化学成分的质量分数为: Fe₂O₃ (58.82%)、SiO₂ (16.87%)、Al₂O₃ (4.85%)、MnO (3.16%)、烧失量 (11.22%)。由此可知, 褐铁矿前驱体主要由针铁

矿组成,还含有石英等杂质矿物。

2.2 催化剂的表征

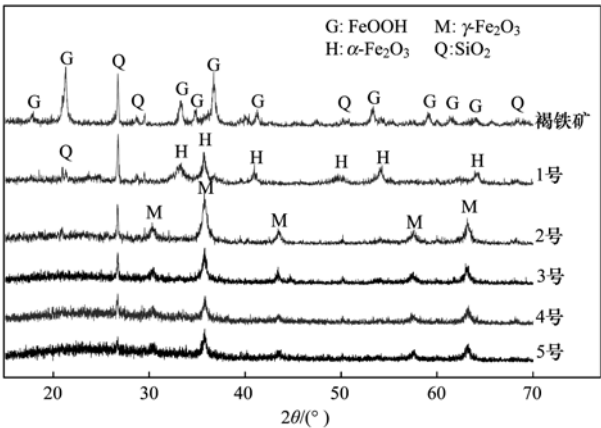
2.2.1 催化剂 XRD 分析

催化剂样品的 XRD 图谱见图 2,对照标准卡片 JCPDS72-2234 可知,1 号催化剂的主要物相为 α -Fe₂O₃;对照标准卡片 JCPDS25-1402 可知,2~5 号催化剂的主要物相为 γ -Fe₂O₃。

2.2.2 催化剂比表面积及磁化率

表 1 为 5 种催化剂的比表面积、孔体积、孔径以及磁化率数值。从中可知: α -Fe₂O₃ 的比表面积比 γ -Fe₂O₃ 大,无磁性。对于 γ -Fe₂O₃,经过预脱水过程制备的 3、4、5 号样品,其比表面积和磁化率都比未经预脱水过程制备的 2 号样品大。再对比 3、4、5 号样品,可以看出,随着氧化温度的提高(200、250、

300℃),催化剂的比表面积和磁化率也会随之提高。



1 号: α -Fe₂O₃, 2、3、4、5 号: γ -Fe₂O₃, 下同

图 2 前驱体及催化剂 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the precursor and catalysts

表 1 催化剂的比表面积、孔体积、孔尺寸和磁化率

Table 1 Specific surface area, pore volume, pore size and magnetic susceptibility of catalysts

编号	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	孔径 /nm	质量磁化率 × 10 ⁻⁸ /m ³ ·kg ⁻¹	NH ₃ -SCR 反应后的质量磁化率 × 10 ⁻⁸ /m ³ ·kg ⁻¹
1	81.06	0.077	3.79	0	0
2	23.43	0.063	10.73	29 370.63	27 605.29
3	25.44	0.075	10.47	24 661.99	21 263.54
4	26.29	0.08	9.87	28 625	26 422.16
5	27.21	0.086	8.8	30 157.8	28 903.41

2.2.3 催化剂 XPS 分析

催化剂表面 Fe 和 Mn 的 XPS 结果如图 3 所示。由于 XRF 结果表明,催化剂中掺杂量了少量的锰氧化物,而锰氧化物也是 SCR 的活性组分之一,所以,也有必要分析其价态情况。在 Fe2p 曲线中, α -Fe₂O₃(1 号)和 γ -Fe₂O₃(2、3、4、5 号)都有两个峰,其中结合能在 711 eV 左右的峰是由 2p_{3/2} 电子

产生,结合能在 725 eV 左右的峰则为 2p_{1/2} 电子,这说明表面的 Fe 均为 +3 价态^[11]。从图 3(b)来看,Mn2p 曲线也都有两个明显的峰,其中结合能较低的对应着催化剂表面 Mn2p_{3/2} 电子,较高的为 2p_{1/2} 电子,这说明催化剂中掺杂的锰氧化物中的 Mn 均为 +4 价^[12],这些锰氧化物很可能是以 MnO₂ 的形式存在。

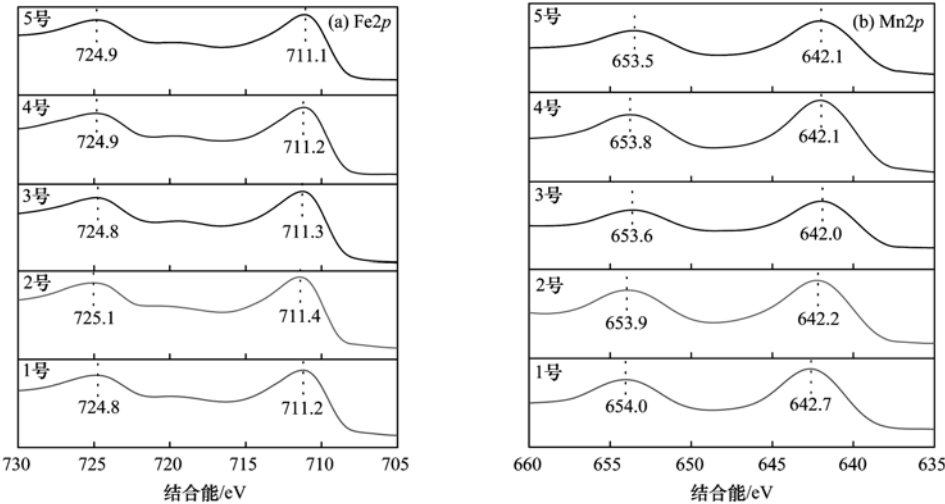


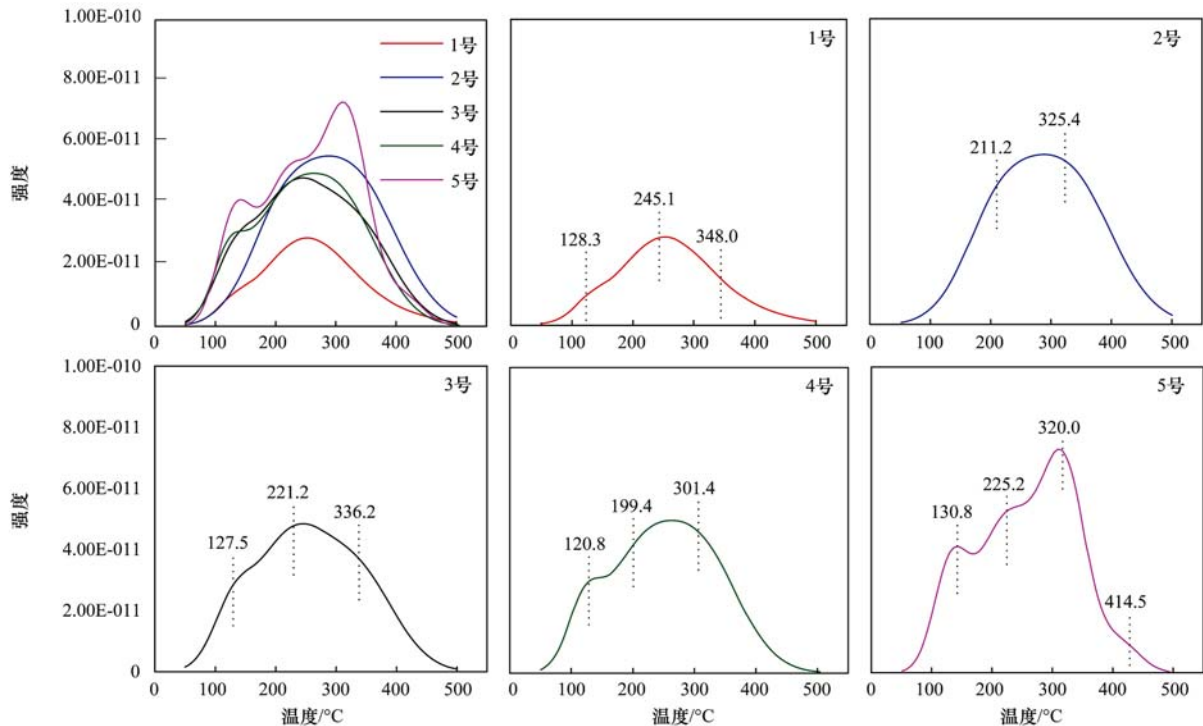
图 3 α -Fe₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃ 催化剂的 XPS 图

Fig. 3 XPS spectra of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ catalysts

2.2.4 催化剂 NH_3 -TPD 分析

催化剂的 NH_3 -TPD 曲线如图 4 所示. 从中可知, 1~5 号催化剂在 100°C 下均没有 NH_3 脱附峰, 说明 NH_3 在催化剂上并没有以物理吸附态的形式吸附^[13], 而 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的脱附峰则来源于催化

剂表面 B 酸和 L 酸位点对 NH_3 的脱附. NH_3 在 B 酸位点上以 NH_4^+ 形式吸附, 而在 L 酸位上则以配位态的形式吸附^[14]. 可以明显看出, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 NH_3 的吸附量要比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 大, 即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面酸性要明显强于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



测试条件: 0.1 g 催化剂, 气氛为体积分数 0.1% 的 NH_3/Ar 混合气, 纵坐标表示强度

图 4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 -TPD 图

Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (number 1) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (number 2, 3, 4 and 5) catalysts

2.3 催化剂活性评价

2.3.1 SCR 活性

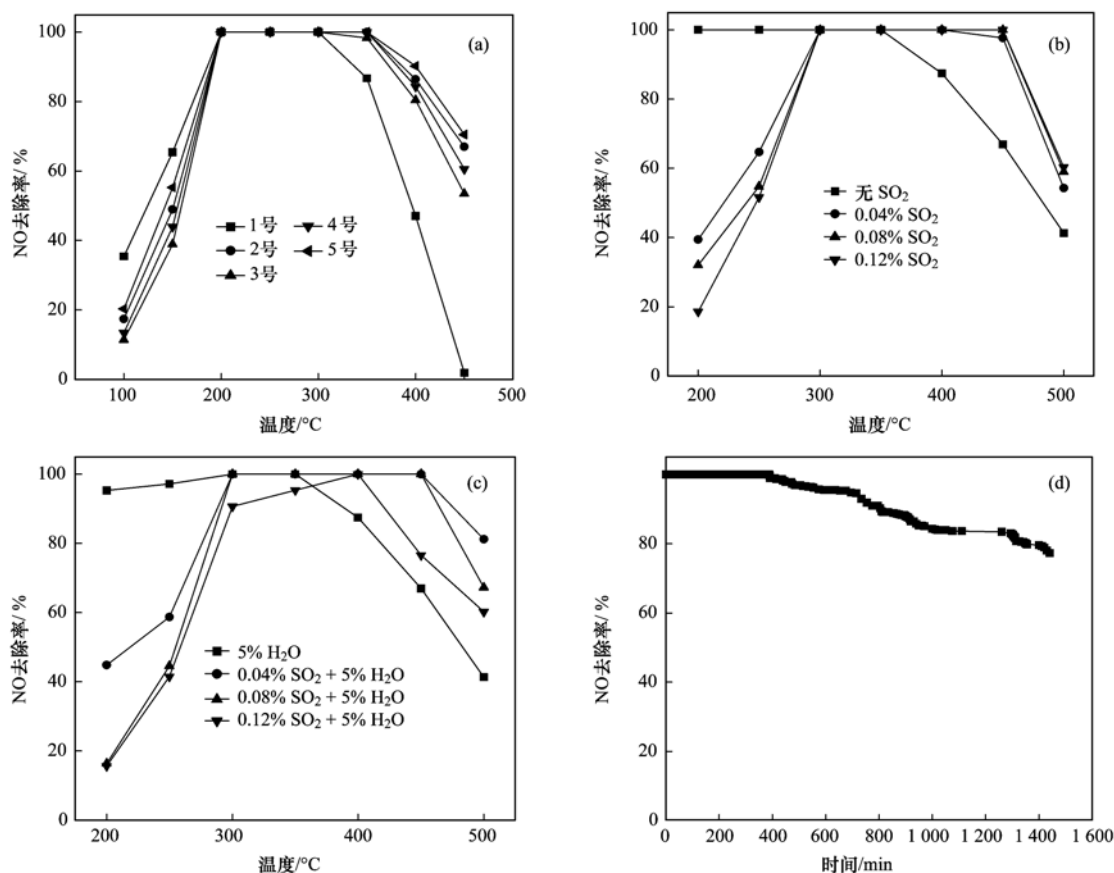
图 5(a) 展示了 5 种催化剂的脱硝活性. 从中可以看出, 两种铁氧化物的 NO 转化率随着温度的升高呈现先增大后减小的变化趋势. 对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 号) 催化剂, 在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度窗口中, 其 NO 转化率达到 100%, 随着烟气温度超过 300°C , 相应的 NO 转化率迅速下降, 直到 450°C 几乎降为 0; 而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2、3、4、5 号) 催化剂的活性温度窗口为 $200 \sim 350^\circ\text{C}$, 其 NO 转化率并没随烟气温度的升高发生骤降, 在 450°C 的烟气温度下, 仍然保持了 50% 以上的 NO 转化率. 从表 1 中的数据可知, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积为 $81.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂 ($20 \sim 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 也就是说, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有更高的比表面积, 但其活性温度窗口却比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 窄. 这种现象主要和两种铁氧化物的结构密切相关. Cornell 等^[15] 指出: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属于反尖

晶石结构, 所有的铁以三价形式存在, 分别以四面体配位的 Fe^{3+} 和以八面体的 Fe^{3+} 的结构存在, 并含有阳离子的空位, 使之具有从外界接受电子和吸附物种并与之成键的能力, 而 NH_3 本身具有孤对电子, 因而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有较强的 SCR 催化活性. 图 4 中 NH_3 -TPD 结果也表明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面酸性比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 活泼, 对 NH_3 吸附能力更强, 从而具有更高的脱硝效率.

再结合 1.1 和 2.2.2 节的内容可以看出, 虽然随着氧化热处理温度 (200 、 250 、 300°C) 升高, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积和磁化率均升高, 但在各温度段脱硝效率也只是略有升高; 而且通过方法 (3) 制备的 2 号催化剂与方法 (2) 制备的 3、4、5 号催化剂在各温度段的脱硝效率几乎没有差别, 对比两种催化剂的比表面积和磁化率发现也没有太大差别, 由此可见, 在通过 $\alpha\text{-FeOOH}$ 制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程中, 预脱水热处理和氧化热处理温度对催化剂的

NH_3 -SCR 脱硝效率没有明显影响. 而从表 1 和图 6 可看出, 5 种催化剂的物相在反应前后均没有发生明显变化, 反应后的主要物相都仍然是 γ - Fe_2O_3 其

磁化率略微下降. 由此可知, 经 450°C 氢气还原 1 h, 再 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 空气氧化 1 h, 可得到高活性、稳定、可磁回收的 γ - Fe_2O_3 脱硝催化剂.



(a) 1~5 号催化剂在无水、无硫状态下的脱硝效率; (b) 2 号催化剂在不同 SO_2 体积分数下的脱硝效率; (c) 2 号催化剂在不同 SO_2 体积分数下和 5% H_2O 共存条件下的脱硝效率; (d) 2 号催化剂在 0.12% SO_2 、5% H_2O 条件下 300 $^\circ\text{C}$ 脱硝寿命评价曲线

图 5 不同条件下的脱硝活性

Fig. 5 Catalytic performance for SCR of NO_x with ammonia under different conditions

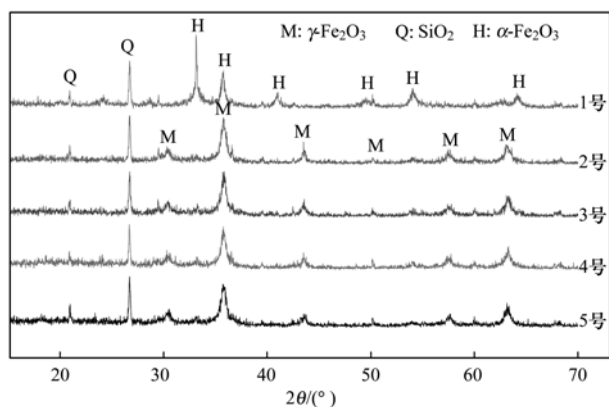


图 6 催化剂 NH_3 -SCR 反应后的 XRD

Fig. 6 XRD patterns of catalysts after reactions

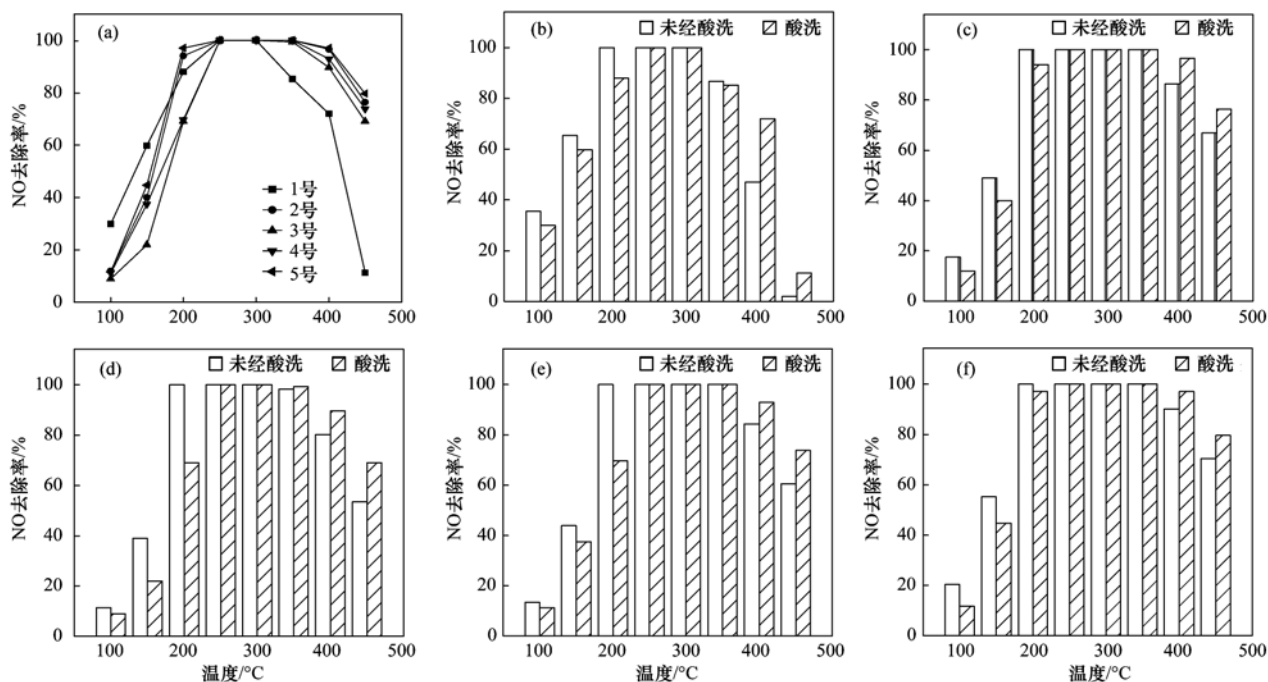
2.3.2 Mn 对催化剂活性的影响

为了探究催化剂中锰氧化物对催化活性的影响, 对前驱体进行酸洗处理, 具体处理过程为: 配制

体积分数为 5% 的稀盐酸, 在 50°C 下, 以 1:100 的固液比, 浸泡褐铁矿 12 h, 再用去离子水清洗, 直至洗出液不使酸性铈酸钠溶液变色为止. 酸洗后的前驱体按照 1.1 节中描述的热处理方法分别制备 α - Fe_2O_3 (1 号) 和 γ - Fe_2O_3 (2、3、4、5 号) 催化剂. 酸洗后制备的催化剂的脱硝效率如图 7(a) 所示, 图 7(b)~7(f) 为 1~5 号催化剂酸洗前后脱硝效率对比图. 可以明显的看出, 少量的锰氧化物对催化剂总体的脱硝效率的影响表现为: 提高了低温段的脱硝效率 ($100 \sim 200^\circ\text{C}$), 降低了高温段的脱硝效率 ($400 \sim 450^\circ\text{C}$), 这些锰氧化物的存在使催化剂的活性温度窗口向低温偏移了 50°C 左右.

2.3.3 SO_2 和 H_2O 对催化脱硝的影响

上述研究结果表明, γ - Fe_2O_3 比 α - Fe_2O_3 具有更宽的 SCR 脱硝温度窗口, 且反应后仍有磁性, 具有



(a) 酸处理后催化剂脱硝效率图; (b) ~ (f) 分别为 1 ~ 5 号催化剂酸处理前后脱硝效率对比

图 7 前驱体酸处理对 SCR 的影响

Fig. 7 Effect of acid treatment of precursor on the SCR

磁分离和循环利用的潜力. 为了探究实际工况中的脱硝活性, 以制备过程上比较简单的 2 号样品为例, 探究了 SO_2 和 H_2O 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 脱硝反应的影响, 其结果如图 5(b) ~ 5(d) 所示.

图 5(b) 反映了体积分数为 0.04%、0.08% 和 0.12% 的 SO_2 对脱硝效率的影响. 可以看出, 随着 SO_2 引入, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的脱硝温度窗口从 200 ~ 350°C 提高至 300 ~ 450°C. 当烟气温度在 300°C 以下时, SO_2 引入对脱硝过程起到抑制作用, 且 SO_2 体积分数越高抑制作用越明显; 当烟气温度在 300°C 以上时, SO_2 引入反而促进了 NO 转化. 大量研究表明, SO_2 对 SCR 的抑制作用主要原因是: 在低温段, 反应过程中生成的硫酸铵 (ABS) 和硫酸氢铵 (AS) 沉积在催化剂表面进而导致活性位点被覆盖而失活^[16~18]. 但是, 当烟气温度高于 300°C, ABS 和 AS 会转变为气相, 其钝化作用消失, 取而代之的是 SO_4^{2-} 对催化剂表面的修饰作用. 金属氧化物 (如 TiO_2 、 Fe_2O_3) 表面经过 SO_4^{2-} 修饰后, 其固体酸性质会大大增强, 进而提高对 NH_3 的吸附能力, 并降低在高温段对 NH_3 的氧化能力, 从而提高了反应速率^[19~22].

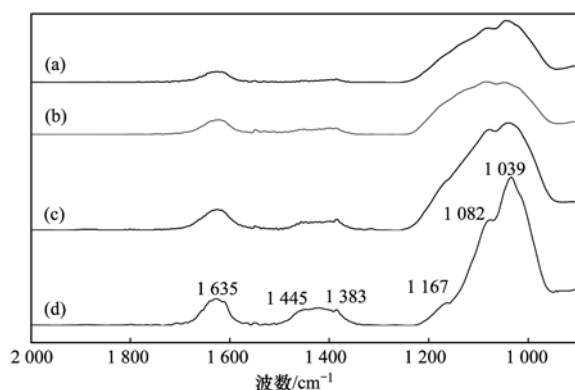
图 5(c) 为催化剂在体积分数为 5% H_2O 和不同体积分数 SO_2 体系下 NH_3 -SCR 脱硝结果. 从“5% H_2O ”曲线可以看出, 当烟气温度低于 300°C

时, 模拟烟气中引入体积分数为 5% 的 H_2O 对催化剂有微弱的抑制作用: 200°C、250°C 处的脱硝效率从 100% 分别降至 95.22%、97.12%, 而当烟气温度达到 300°C 后, H_2O 对催化剂的活性反应几乎没有影响. 这种微弱的抑制作用很可能是由于 H_2O 与 NH_3 在 L 酸位上微弱的竞争吸附造成的^[23,24]. 此外, 从脱硝数据可以看出, 随着 SO_2 体积分数的提高, 脱硝活性被抑制得越明显. 进一步对比“0.04% SO_2 + 5% H_2O 、0.08% SO_2 + 5% H_2O 和 0.12% SO_2 + 5% H_2O ”曲线和图 5(b) 中“0.04% SO_2 、0.08% SO_2 和 0.12% SO_2 ”的曲线可看出: 在 200 ~ 300°C 的烟气温度范围内, H_2O 会大大促进 SO_2 体系中硫酸铵盐的生成, 进而加速了催化活性的降低.

为了进一步证明 SO_2 和 H_2O 对催化效率的影响. 对 300°C 下, 抗水抗硫反应后的样品进行压片红外分析, 结果如图 8 所示. 其中 1635 cm^{-1} 和 1167 cm^{-1} 吸收峰对应着配位在 L 酸位上的 NH_3 ^[25,26]; 1445 cm^{-1} 、1383 cm^{-1} 吸收峰分别对应着 B 酸位上 NH_4^+ 的非对称振动^[27] 和 S=O 的拉伸频率^[27]; 而 1082、1039 cm^{-1} 则是 Si—O—Si 的吸收峰. 显然, 随着反应 SO_2 和 H_2O 的引入, SO_2 浓度的增加, 1445 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 处的吸收峰明显增加, 说明硫酸铵盐在催化剂表面的覆盖量在不断地增加. 此外, 硫化金属氧化物的红外光谱一般会在 1390 ~

1 375 cm⁻¹ 和 1 250 ~ 900 cm⁻¹, 所以, 图 8 中 1 039 cm⁻¹ 和 1 082 cm⁻¹ 的吸收峰随着 SO₂ 浓度增加而提高, 也和反应过程中 SO₄²⁻ 的形成有关^[27,28].

图 5 (d) 为催化剂在体积分数为 5% H₂O 和 0. 12% SO₂ 的共存于体系下 NH₃-SCR 脱硝结果, 反应温度为 300℃. 可以看出, 当反应时间持续到 1 400 min, 催化剂的脱硝效率还能保持 80% 左右, 可见其抗 H₂O 抗 SO₂ 性能比较强.



(a) 无水无硫; (b) 体积分数 0. 04% SO₂ + 5% H₂O; (c) 体积分数 0. 08% SO₂ + 5% H₂O; (d) 体积分数 0. 12% SO₂ + 5% H₂O

图 8 反应后 2 号催化剂的 FR-IR 图谱

Fig. 8 FR-IR spectra of number 2 catalyst after reactions

3 结论

(1) 以取自安徽省新桥的天然褐铁矿为前驱体, 经氢气还原空气氧化, 可得到高活性、可磁回收的 γ -Fe₂O₃ 脱硝催化剂, 其活性温度窗口为 200 ~ 350℃. γ -Fe₂O₃ 脱硝活性高于 α -Fe₂O₃, 其原因是前者的表面酸度高于后者.

(2) 天然褐铁矿中少量锰氧化物使得催化剂的活性温度窗口整体下降 50℃.

(3) 体积分数在 0. 04% ~ 0. 12% 范围内的 SO₂ 会使得 γ -Fe₂O₃ 的脱硝活性温度窗口从 200 ~ 350℃ 提高至 300 ~ 450℃; 而体积分数为 5% 的 H₂O 对 γ -Fe₂O₃ 的脱硝活性影响非常小; 烟气温度在 300℃ 以下时, 有轻微的抑制作用, 当烟气温度高于 300℃ 后没有影响; 但当体系中同时存在 SO₂ 和 H₂O 时, 催化剂脱硝活性被抑制得比较明显, 尤其是体积分数为 0. 12% SO₂ 和 5% H₂O 的共存时, γ -Fe₂O₃ 脱硝活性会明显降低.

参考文献:

- [1] Yang S J, Wang C Z, Chen J H, *et al.* A novel magnetic Fe-Ti-V spinel catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ in a broad temperature range [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**(5): 915-917.
- [2] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 NH₃ 选择性催化还原 NO 的非钒基催化剂研究进展[J]. *催化学报*, 2011, **32**(7): 1113-1128.
- [3] Andonova S, Vovk E, Sjöblom J, *et al.* Chemical deactivation by phosphorous under lean hydrothermal conditions over Cu/BEA NH₃-SCR catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**: 251-263.
- [4] Shi X Y, Liu F D, Xie L J, *et al.* NH₃-SCR performance of fresh and hydrothermally aged Fe-ZSM-5 in standard and fast selective catalytic reduction reactions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(7): 3293-3298.
- [5] Góra-Marek K, Brylewska K, Tarach K A, *et al.* IR studies of Fe modified ZSM-5 zeolites of diverse mesopore topologies in the terms of their catalytic performance in NH₃-SCR and NH₃-SCO processes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **179**: 589-598.
- [6] 姚桂焕, 张琦, 秦烨, 等. 低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝的实验研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(10): 2852-2857.
- [7] Yao X J, Zhang L, Li L L, *et al.* Investigation of the structure, acidity, and catalytic performance of CuO/Ti_{0.95}Ce_{0.05}O₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **150-151**: 315-329.
- [8] 周爱奕, 毛华峰, 盛重义, 等. 碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响[J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4745-4751.
- [9] Ma Z R, Wu X D, Si Z C, *et al.* Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in NbO_x/CeO₂-ZrO₂ NH₃-SCR catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **179**: 380-394.
- [10] 邹雪华, 陈天虎, 张萍, 等. 天然针铁矿热处理产物的结构特征[J]. *硅酸盐学报*, 2013, **41**(10): 1442-1446.
- [11] Liu C X, Yang S J, Ma L, *et al.* Comparison on the performance of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ for selective catalytic reduction of Nitrogen Oxides with ammonia [J]. *Catalysis Letters*, 2013, **143**(7): 697-704.
- [12] Li J H, Chen J J, Ke R, *et al.* Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over MnO_x/TiO₂ catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2007, **8**(12): 1896-1900.
- [13] Long R Q, Yang R T. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe³⁺-exchanged mordenite (Fe-MOR): catalytic performance, characterization, and mechanistic study [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **207**(2): 274-285.
- [14] Chmielarz L, Dziembaj R, Grzybek T, *et al.* Pillared smectite modified with carbon and manganese as catalyst for SCR of NO_x with NH₃. Part II. Temperature-programmed studies [J]. *Catalysis Letters*, 2000, **70**(1-2): 51-56.
- [15] Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses* (2nd ed.) [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 740-741.
- [16] Li P, Liu Z Y, Li Q C, *et al.* Multiple roles of SO₂ in selective

- catalytic reduction of NO by NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(19): 7910-7916.
- [17] Qi G, Yang R T, Chang R. MnO_x - CeO_2 mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **51**(2): 93-106.
- [18] Xie G Y, Liu Z Y, Zhu Z P, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x from flue gas using a $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst sorbent: II. Promotion of SCR activity by SO_2 at high temperatures [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, **224**(1): 42-49.
- [19] Si Z C, Weng D, Wu X D, et al. Modifications of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions by nickel and sulfate as catalysts for NO reduction with ammonia in excess O_2 [J]. *Catalysis Communications*, 2010, **11**(13): 1045-1048.
- [20] 赵宇峰, 赵博, 嵇玉群, 等. SO_2 对于铁基硫酸盐的 NH_3 选择性还原 NO 催化活性的影响 [J]. *中国电机工程学报*, 2011, **31**(23): 27-33.
- [21] Ma L, Li J H, Rui K, et al. Catalytic performance, characterization, and mechanism study of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(15): 7603-7612.
- [22] Huang H L, Lan Y, Shan W P, et al. Effect of sulfation on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 Over $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Catalysis Letters*, 2014, **144**(4): 578-584.
- [23] Liu F D, He H. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over manganese substituted iron titanate catalyst: reaction mechanism and $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ inhibition mechanism study [J]. *Catalysis Today*, 2010, **153**(3-4): 70-76.
- [24] Pan S W, Luo H C, Li L, et al. H_2O and SO_2 deactivation mechanism of $\text{MnO}_x/\text{MWCNTs}$ for low-temperature SCR of NO_x with NH_3 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, **377**: 154-161.
- [25] Lietti L, Forzatti P, Ramis G, et al. Potassium doping of vanadia/titania de- NO_x ing catalysts: surface characterisation and reactivity study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1993, **3**(1): 13-35.
- [26] Jin R B, Liu Y, Wu Z B, et al. Relationship between SO_2 poisoning effects and reaction temperature for selective catalytic reduction of NO over Mn-Ce/ TiO_2 catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2010, **153**(3-4): 84-89.
- [27] Chen J P, Yang R T. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ superacid catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1993, **139**(1): 277-288.
- [28] Shen B X, Liu T. Deactivation of MnO_x - CeO_x/ACF catalysts for low-temperature NH_3 -SCR in the presence of SO_2 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, **26**(11): 3009-3016.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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