

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

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(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征	高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)
杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征	徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)
太原市采暖季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)
成都市城区 PM _{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征	李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)
北京市臭氧的时空分布特征	王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)
南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析	安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)
祁连山中段降水化学的环境意义研究	李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)
中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化	孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)
本底大气 CO ₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估	刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)
轻型汽油车 CH ₄ 和 N ₂ O 排放因子研究	何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)
煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究	孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)
春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N ₂ O 的分布和海-气交换通量	王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)
珠江口水体组分的吸收特性分析	王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)
河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例	闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)
基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究	魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)
百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征	冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)
自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响	郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)
垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制	张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)
三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响	张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)
纳米 TiO ₂ 对底泥中汞释放及活化的影响	张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)
首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析	高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)
石化工业园区有毒废水来源识别研究	杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)
污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子	李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)
2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究	刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)
硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征	席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)
MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析	魏健,宋永会,赵乐(4610)
制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究	曾国驱,贾晓珊(4618)
生物滤池工艺的数值模拟与运行优化	邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)
气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响	李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)
给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究	王建军,李田,张颖(4642)
北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染	白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)
电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险	唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)
广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价	谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)
崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征	耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)
啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析	周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)
氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响	陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)
土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)
上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析	唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)
某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究	刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)
海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究	孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)
盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素	汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)
不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性	王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)
碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO ₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响	周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)
国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)
我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)
《环境科学》第35卷(2014年)总目录	(4767)
《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)	

碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响

周爱奕^{1,3}, 毛华峰², 盛重义^{1,3*}, 谭月^{1,3}, 杨柳^{1,3}

(1. 南京师范大学环境科学与工程系, 南京 210023; 2. 江山市环境监测站, 江山 324100; 3. 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023)

摘要: 本研究采用浸渍法分别制备 CaCl₂、CaCO₃ 和 CaSO₄ 这 3 种钙盐前驱体沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂, 通过分析催化剂活性与催化剂理化特性之间的关系, 考察碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响。结果表明, 钙的加入会导致催化剂中毒, 且不同钙前驱体掺杂对催化剂中毒效应不同。CaCO₃ 的沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂脱硝效率的影响最小, 而 CaCl₂ 沉积对催化剂活性抑制作用最为强烈。通过比表面积测试 (BET)、X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线晶体衍射 (XRD)、程序升温脱附 (TPD) 等方法对不同催化剂进行表征发现, 催化剂的晶型变化、孔道结构破坏、表面活性元素及酸性位点的减少是催化剂中毒的主要原因。

关键词: 低温选择性催化还原; 锰铈钛复合氧化物; 碱土金属; 钙盐沉积; 催化剂中毒

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4745-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.12.043

Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃

ZHOU Ai-yi^{1,3}, MAO Hua-feng², SHENG Zhong-yi^{1,3}, TAN Yue^{1,3}, YANG Liu^{1,3}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangshan Environmental Monitoring Station, Jiangshan 324100, China; 3. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing 210023, China)

Abstract: Calcium carbonate (CaCO₃), calcium sulfate (CaSO₄), and calcium chloride (CaCl₂) were chosen as the precursors to prepare the Ca salts deposited Mn-Ce/TiO₂ catalysts through an impregnation method. The influence of Ca on the performance of the Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃ was investigated. Experimental results showed that Ca salts had negative effects on the activity of Mn-Ce/TiO₂ and the precursors of Ca salts also affected the catalytic activity. The precursor CaCl₂ had a greater impact on the catalytic activity, while CaCO₃ had minimal effect. The samples were characterized by Brunner-Emmet-Teller measurements (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), and NH₃ temperature programmed desorption (NH₃-TPD). The characterization results indicated that the significant changes in physical and chemical properties of Mn-Ce/TiO₂ were observed after Ca was deposited on the catalysts. The significant decreases in surface areas and NH₃ adsorption amounts were observed after Ca was deposited on the catalysts, which could be considered as the main reasons for the deactivation of Ca deposited Mn-Ce/TiO₂.

Key words: low-temperature SCR; Mn-Ce/TiO₂ catalyst; alkali earth metal; Ca deposition; catalyst poisoning

低温选择性催化还原 (SCR) 脱硝技术是近年来新兴的一项烟气脱硝技术, 也是我国烟气脱硝领域研究的一大热点。作为应用最广泛的高温 SCR 烟气脱硝技术的补充, 低温 SCR 技术将催化反应器布置于除尘或者脱硫系统之后, 避免高温 SCR 工艺中出现的飞灰和碱金属对催化剂造成的堵塞和中毒^[1, 2], 同时无需对原有烟气系统进行大规模改造, 能降低投资和运行费用。

低温 SCR 催化剂主要有金属氧化物以及金属置换的沸石两大类^[3]。而锰的氧化物 (MnO_x) 系列催化剂因其优异的活性成为本领域研究的热点^[4-7], 这是由于锰的氧化物表面含有大量的游离

氧, 而这些游离氧的存在是 SCR 反应进行的关键因素^[3]。为了增加低温催化剂的抗硫和抗水性能, 研究者们将 CeO₂^[5]、V₂O₅^[3]、Fe₂O₃^[8] 等氧化物与 MnO_x 结合起来, 并采用抗性较好的 TiO₂、堇青石、活性炭等作为载体。将 Mn、Ce 复合氧化物负载于 TiO₂ 之上得到的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂具有良好的催化剂活性、N₂ 的选择性和 SO₂ 抗性^[9], 已经成为低

收稿日期: 2014-05-12; 修订日期: 2014-06-27

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20130907); 江苏省高校自然科学基金项目 (13KJB610012); 南京师范大学高级人才科研启动项目 (2013105XGQ0056); 浙江省工业锅炉炉窑烟气污染控制工程技术研究中心开放基金项目

作者简介: 周爱奕 (1991 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为低温 SCR 烟气脱硝技术, E-mail: zay595361203@163.com

* 通讯联系人, E-mail: 09377@njnu.edu.cn

温 SCR 催化剂研究的焦点。

虽然低温 SCR 脱硝反应器大多布置于除尘系统之后,但烟气中仍有少量残留的粉尘,催化剂长时间暴露在组分复杂的烟气中,易在 K、Na、Ca、Si 和 As 等物质的作用下失活^[10]。尤其当低温 SCR 脱硝技术用于某些工业炉窑的烟气脱硝时,如玻璃炉窑、水泥炉窑等,烟气中大量的碱土金属 Ca 会对催化剂的活性造成很大的影响^[11, 12]。Liu 等^[13]采用溶胶-凝胶法将碱土金属 Ca 掺杂于 Mn/TiO₂ 和 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的晶格之中,发现了 Ca 掺杂对催化剂的结构、酸性位点和活性均会产生一定影响。但是到目前为止,尚未见 Ca 沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂影响的系统报告。因此,本研究提出采用浸渍法制备 CaCl₂、CaCO₃ 和 CaSO₄ 这 3 种钙盐前驱体浸渍的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂,来考察碱土金属 Ca 沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响,以期为低温 SCR 烟气脱硝技术的推广应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

本研究通过浸渍法制备钙盐沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂,催化剂中 Ce:Mn:Ti 的摩尔比为 0.07:0.4:1^[14],钙元素的负载质量分数分别为 0.1%、0.5%、1% 和 2%。将 5 g 纳米二氧化钛(德国赢创德固赛 P25)置于 100 mL 水中形成二氧化钛悬浊液,向其中加入一定量的硝酸锰和硝酸铈,同时分别加入一定量的硫酸钙、氯化钙和碳酸钙盐,强烈搅拌 2 h 后于 120℃ 下干燥 12 h,干燥后置于马弗炉中 500℃ 下焙烧 6 h,最后把催化剂研磨筛分至 40~60 目,得到的催化剂分别记作 Mn-Ce/TiO₂(S), Mn-Ce/TiO₂(Cl) 和 Mn-Ce/TiO₂(C)。

1.2 催化剂表征

X 射线晶体衍射(X-ray diffraction, XRD)测试采用德国 Bruker 公司的 D8 高分辨 X 射线多晶衍射仪,使用 Cu K α 射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描范围(2θ)为 10°~80°。

比表面积(Brunauer-Emmett-Teller method, BET)测试采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型物理吸附仪,采用液氮温度(77 K)下的 N₂ 吸附法测得。以普通氮气为动力源,以高纯氮气作为样品的吸附气体,二者压力为 $3 \times 10^5\ \text{Pa}$ 。

X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试采用美国 Thermo 公司的

ESCALAB 250X 型光电子能谱仪,使用单色 Al K α ($h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$),其功率为 150 W, X 射线束斑为 500 μm ,能量分析器固定透能为 20 eV。

程序升温脱附(temperature programmed desorption, TPD)在吸附仪上进行,采用定制的 TCD 检测器。称取 100 mg 样品,先在高纯度 He 气中加热到 500℃ 并预处理 1 h,然后通入吸附气体 NH₃ (体积分数 4%, He 为载气) 30 min, 气体流量为 30 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 。最后在 30 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 的 He 气流中以 5℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从 100℃ 升温至 900℃ 使化学形态吸附的 NH₃ 脱附。

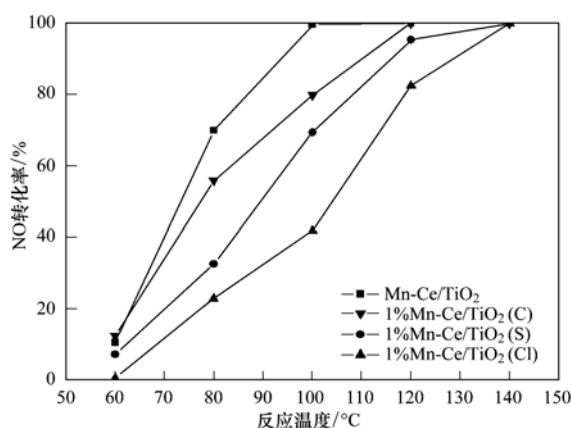
1.3 催化剂活性测试

低温 SCR 催化剂活性测试在固定床反应器中进行,反应的温度为 60~160℃。进行活性测试的模拟烟气组成:NO 的体积分数为 500×10^{-6} 、NH₃ 的体积分数为 500×10^{-6} 、O₂ 的体积分数为 5%、其余为平衡气体 N₂。实验中催化剂用量 4 g,混合气体总流量 1 600 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,对应的空速约为 24 000 h⁻¹。反应器进出口气体浓度(NO、N₂O、NO₂、NH₃ 和 O₂)通过奥地利 Madur 公司的红外烟气分析仪(Photon II)和德国 Bruker 公司的傅里叶变换红外光谱仪(Alpha-Gas)测定。

2 结果与讨论

2.1 SCR 催化剂性能测试

3 种钙前驱体沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂用于低温 SCR 脱硝反应,其 NO_x 转化率如图 1 所示。从



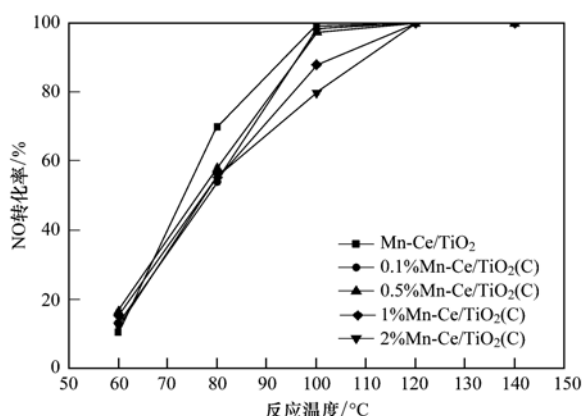
测试条件: $[\text{NO}] = 500 \times 10^{-6}$, $[\text{NH}_3] = 500 \times 10^{-6}$, $[\text{O}_2] = 5\%$, N₂ 为平衡气体, 气体流量为 1 600 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 催化剂质量 4 g, 空速为 24 000 h⁻¹

图 1 硫酸钙、氯化钙和碳酸钙沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂 NO 转化率随温度的变化

Fig. 1 Variations of NO conversion efficiency with temperature for CaSO₄, CaCl₂ and CaCO₃ deposited Mn/Ce-TiO₂ catalysts

中可发现,未改性的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂在低温下具有良好的催化活性,在 100℃ 时 NO 的转化率就能达到 100%。Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的活性随着 Ca 的加入发生下降,在 100℃ 时,1% 的 CaCO₃、CaSO₄ 和 CaCl₂ 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂脱硝效率分别为 79%、67% 和 41%。由此可见钙沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 的催化活性一定的抑制作用,其中 CaCl₂ 的掺杂对催化剂催化活性的抑制较为强烈,而 CaCO₃ 对催化剂的性能影响较小。

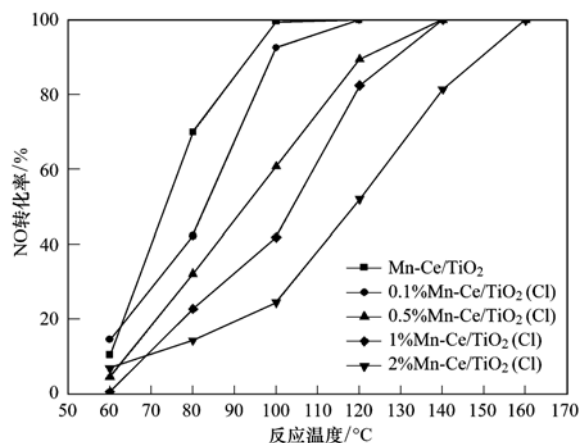
不同 Ca 负载量对催化剂活性的影响如图 2~4 所示,其中钙的负载量分别为 0.1%、0.5%、1% 和 2%。Mn-Ce/TiO₂ (C) 和 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 的脱硝效率均随着 Ca 负载量的增加而下降,而 Mn-Ce/TiO₂ (S) 的活性随着 Ca 负载量的增加出现先下降后上升的现象。从图 2 可以发现,CaCO₃ 负载量增加对 Mn-Ce/TiO₂ 的催化活性影响较小,100℃ 的反应条件下,CaCO₃ 负载量从 0.05% 增加到 2%,Mn-Ce/TiO₂ (C) 的脱硝效率仅从 95% 降至 87%。如图 3 所示,CaCl₂ 负载量增加对 Mn-Ce/TiO₂ 的催化活性影响较大,100℃ 时,钙负载量为 0.05% 的 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 脱硝活性为 100%,当负载量增加到 2% 时,脱硝活性仅有 24%。图 4 为 CaSO₄ 负载量对 Mn-Ce/TiO₂ 催化活性的影响,从中可以看到,当 Ca 的沉积量小于 0.5% 时,随着沉积量的增加催化活性下降,随着 CaSO₄ 负载量的进一步增加,催化剂的活性逐渐升高,当 CaSO₄ 的负载量为 2% 时,催化剂的高温活性与纯的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂相当,低温活性甚至优于负载的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂。主要原



测试条件: $[\text{NO}] = 500 \times 10^{-6}$, $[\text{NH}_3] = 500 \times 10^{-6}$,
 $[\text{O}_2] = 5\%$, N_2 为平衡气体, 气体流量为 $1\,600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,
 催化剂质量 4 g , 空速为 $24\,000 \text{ h}^{-1}$

图 2 CaCO₃ 负载量的增加对 Mn-Ce/TiO₂ 催化活性的影响

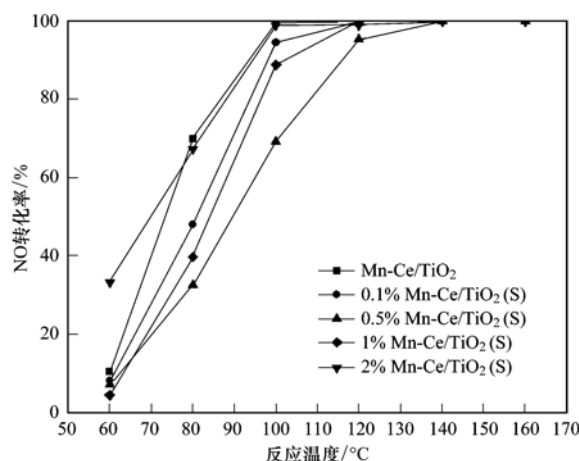
Fig. 2 Variations of NO conversion efficiency with different Ca doping amounts for CaCO₃ deposited Mn/Ce-TiO₂ catalysts



测试条件: $[\text{NO}] = 500 \times 10^{-6}$, $[\text{NH}_3] = 500 \times 10^{-6}$,
 $[\text{O}_2] = 5\%$, N_2 为平衡气体, 气体流量为 $1\,600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,
 催化剂质量 4 g , 空速为 $24\,000 \text{ h}^{-1}$

图 3 CaCl₂ 负载量的增加对 Mn-Ce/TiO₂ 催化活性的影响

Fig. 3 Variations of NO conversion efficiency with different Ca doping amounts for CaCl₂ deposited Mn/Ce-TiO₂ catalysts



测试条件: $[\text{NO}] = 500 \times 10^{-6}$, $[\text{NH}_3] = 500 \times 10^{-6}$,
 $[\text{O}_2] = 5\%$, N_2 为平衡气体, 气体流量为 $1\,600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,
 催化剂质量 4 g , 空速为 $24\,000 \text{ h}^{-1}$

图 4 CaSO₄ 负载量的增加对 Mn-Ce/TiO₂ 催化活性的影响

Fig. 4 Variations of NO conversion efficiency with different Ca doping amounts for CaSO₄ deposited Mn/Ce-TiO₂ catalysts

因是随着催化剂表面 SO_4^{2-} 浓度的提高,催化剂表面的 Ce 元素会发生硫酸化反应,从而会提高催化剂的脱硝性能^[15, 16]。因此当 CaSO₄ 浓度较低时,催化剂表面沉积的 Ca 元素使得催化剂中毒,但是当 CaSO₄ 负载量增加至 2% 时,Ce 的硫酸化作用增强,从而出现催化剂活性升高的现象。

2.2 催化剂晶型分析

不同钙前驱体沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂 XRD

图谱如图 5 所示. 从中可以看出,未改性的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂仅存在锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 对应的峰,并没有出现氧化锰或氧化铈的峰,说明氧化锰或氧化铈的结晶度很低,很可能以无定形态为主. 随着钙盐的沉积,在 Mn-Ce/TiO₂ (C)、Mn-Ce/TiO₂ (S) 和 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 催化剂的 XRD 图谱中同时出现了额外的两个峰,2θ 衍射角为 28.72° 和 33.02°,分别对应 Mn₃O₄ 和 Mn₂O₃. 结果表明 Ca 的加入导致了氧化锰的结晶,而氧化锰由无定形态变成了结晶态对催化剂的脱硝性能有较强的抑制作用^[17]. 图 5 还表明, Mn-Ce/TiO₂ (C) 催化剂上 Mn₃O₄ 所对应的峰强比 Mn-Ce/TiO₂ (S) 和 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 低,这表明 CaCO₃ 对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的毒害作用较弱,这与图 1 描述的催化剂活性相一致. 此外,对于图 5 中所有的催化剂,金红石型和锐钛矿型 TiO₂ 特征峰的位置、强度和宽度几乎都没有发生改变,这说明催化剂中纳米 TiO₂ 的晶相结构和粒径大小并没有受钙盐沉积的影响.

2.3 催化剂比表面积分析

不同钙盐沉积的催化剂比表面积、孔容和孔径数据列于表 1. Ca 加入后,催化剂的比表面积和孔容出现了一定程度的下降,表明钙盐的沉积导致了催化剂微孔的堵塞,从而破坏了催化剂的孔道结构.

表 1 不同 Ca 前驱体沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的物理特性

Table 1 Physical properties of the catalysts prepared with different Ca precursors

催化剂	BET 比表面积 / m ² ·g ⁻¹	孔容 × 10 ⁻² / cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 / nm
Mn-Ce/TiO ₂	44.52	28.39	25.51
1% Mn-Ce/TiO ₂ (C)	43.69	27.55	27.35
1% Mn-Ce/TiO ₂ (S)	41.76	25.28	28.09
1% Mn-Ce/TiO ₂ (Cl)	39.22	24.05	29.60

2.4 催化剂表面元素分析

为了进一步研究催化剂表面的元素形态,采用高分辨率 XPS 对钙盐沉积 Mn-Ce/TiO₂ (C)、Mn-

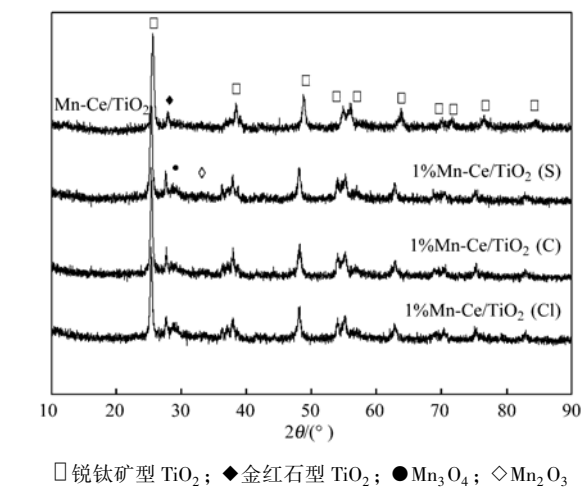


图 5 不同钙盐前驱体沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Ca deposited Mn-Ce/TiO₂ catalysts prepared by different Ca precursors

从表 1 中还可以观察到, Mn-Ce/TiO₂ (C) 催化剂的比表面积和孔容比 Mn-Ce/TiO₂ (S) 和 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 大,这表明 CaCO₃ 的沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的孔道结构影响较小,而 CaSO₄ 和 CaCl₂ 对催化剂的影响较大. 从表 1 和图 1 综合来看,催化剂比表面积的变化规律与活变化趋势相一致, Mn-Ce/TiO₂ (C) 具有较大的比表面积,因此其活性也较好.

表 2 不同钙盐沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂表面原子含量

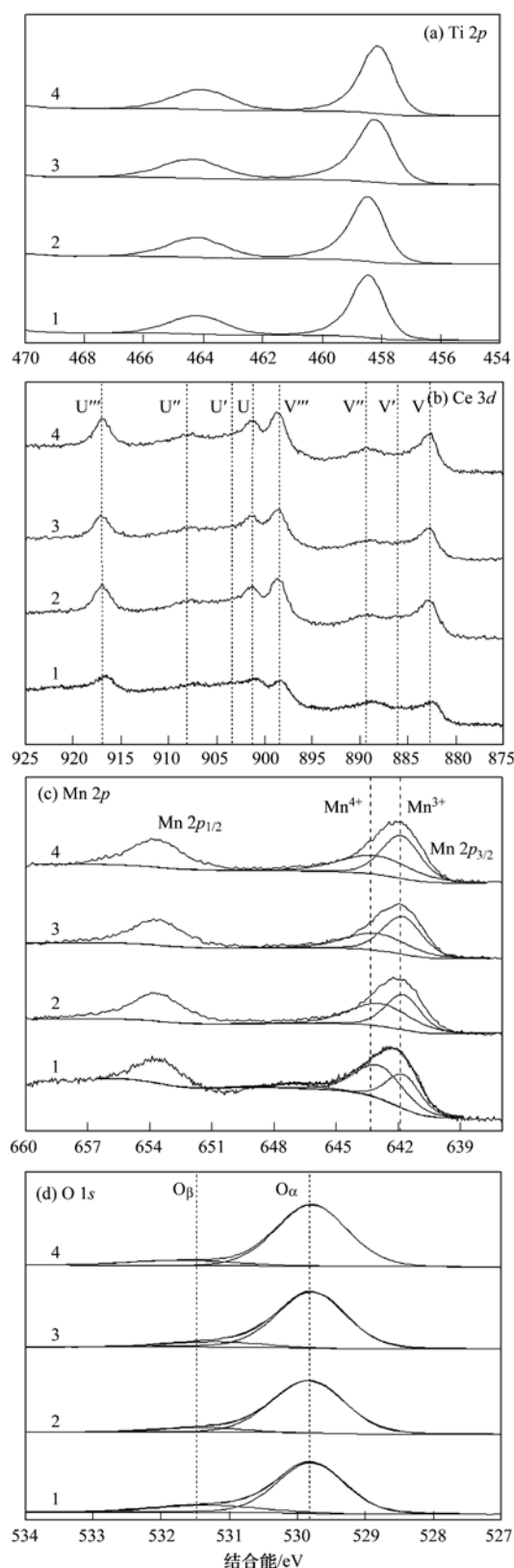
Table 2 Surface atomic concentrations of Mn-Ce/TiO₂ catalysts with different Ca precursors

催化剂	表面原子摩尔分数/%					
	Mn	Ti	Ce	Ca	O	
					O _α	O _β
Mn-Ce/TiO ₂	4.32	25.5	1.23	/	55.62	11.33
1% Mn-Ce/TiO ₂ (C)	2.22	18.39	0.71	0.71	62.91	14.39
1% Mn-Ce/TiO ₂ (S)	2.12	19.18	0.58	0.74	66.47	10.23
1% Mn-Ce/TiO ₂ (Cl)	2.05	23.08	0.65	0.61	64.99	7.35

Ti 元素的 2p 轨道 XPS 图谱如图 6(a) 所示,从中可知,催化剂中的 Ti 元素几乎都以最高价态 +5

Ce/TiO₂ (S) 和 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 催化剂的 Ti 2p、Mn 2p、Ce 3d、O 1s 和 Ca 2p 轨道进行扫描,催化剂表面的各元素含量如表 2 所示.

价存在. Ce 元素的 3d 轨道 XPS 图谱如图 6(b) 所示,由文献[16]可知,Ce 元素的 3d 轨道可以拟合出



图中曲线1代表 Mn-Ce/TiO₂, 曲线2代表 1% Mn-Ce/TiO₂(C), 曲线3代表 1% Mn-Ce/TiO₂(S), 曲线4代表 1% Mn-Ce/TiO₂(Cl)

图6 不同 Ca 盐沉积的催化剂表面 Ti 2p、Ce 3d、Mn 2p 和 O 1s 的 XPS 能谱图

Fig. 6 XPS high-resolution scan over Ti 2p, Ce 3d, Mn 2p and O 1s of the surface of Mn-Ce/TiO₂ catalysts with different Ca precursors

8 个峰, 其中 U 对应的是 3d_{3/2} 轨道, V 对应的是 3d_{5/2} 轨道, 其中 U、U'、U'' 和 V、V'、V'' 表示的是 Ce⁴⁺, U' 和 V' 表示的是 Ce³⁺. 对应 Ca 元素沉积前后的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂, 表面的 Ti 2p 和 Ce 3d 轨道的 XPS 图谱没有观察明显的变化.

如图 6(c) 所示, Mn 的 2p 电子轨道由两个峰构成, 结合能分别是 641.8 eV 和 653.7 eV, 这说明催化剂中 Mn 元素是以混合价态的形式存在^[18, 19]. Mn 的 2p_{3/2} 图谱可以拟合成结合能为 641.88 eV 和 643.08 eV 的两个峰, 分别表示 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺. 从图 6(c) 中可以看出, 随着 Ca 元素的沉积, 催化剂表面两种价态 Mn 的比例发生了变化, Mn⁴⁺ 含量下降, 而 Mn³⁺ 含量增加. 同时, 本研究还发现 CaCO₃ 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (C) 催化剂表面 Mn⁴⁺ 的比例高于 CaSO₄ 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (S) 和 CaCl₂ 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (Cl). 前人的研究表明^[20], 锰氧化物的催化剂活性和价态紧密相关, 低温下的催化活性顺序为: MnO₂ > Mn₅O₈ > Mn₂O₃ > Mn₃O₄, 即低温下 +4 价的 Mn 比 +3 价的 Mn 对 NO 还原更为有利. 由于 Ca 沉积导致催化剂中 Mn 元素价态比例的变化会对催化剂的活性造成影响, Mn-Ce/TiO₂ (C) 催化剂表面 +4 价 Mn 的比例比 Mn-Ce/TiO₂ (S) 和 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 高, 因此其催化剂的活性也较好.

图 6(d) 是催化剂表面 O 元素 1s 轨道的 XPS 图谱, 该图谱可以拟合成结合能为 529.9 eV 的晶格氧 O_α 和结合能为 531.5 eV 的化学吸附态氧 O_β^[21]. 从表 2 中可以发现, Ca 元素的沉积使得催化剂表面化学吸附态氧 O_β 比例减少, 这是由于钙的引入与氧形成对催化剂表面氧空位的竞争, 钙化物占据了催化剂表面氧空位, 使得表面吸附氧消失^[22]. 从表 2 还能看到, CaCO₃ 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (C) 催化剂表面 O_β 的比例高于 CaSO₄ 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (S) 和 CaCl₂ 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (Cl), 而 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 表面 O_β 的比例最低. 化学吸附态氧 O_β 在低温 SCR 反应中被称为活性氧, 对低温 SCR 的反应活性能起到良好的促进作用^[23]. 因此, 由于 Ca 的引入导致催化剂表明活性氧 O_β 比例的降低会影响催化剂的活性.

2.5 催化剂对 NH₃ 吸附能力分析

催化剂的表面酸性和对 NH₃ 的吸附能力用 NH₃-TPD 进行测试表征. 如图 7 所示, 催化剂共出现了 4 个脱附峰: 第一个峰位于 100 ~ 300℃ 之间, 是催化剂表面弱酸性位吸附的 NH₃; 第二个峰位于 552℃, 是催化剂表面 Brøsted 酸性位吸附的

NH_3 [24]; 第三个峰位于 670℃ 左右, 是由催化剂表面 Lewis 酸性位吸附 NH_3 引起的 [24]; 第四个峰位于 747℃ 左右, 可能是由于催化剂强化学吸附的 NH_3 分解而成的 N_2 脱附峰 [25]。由图 7 可知, Ca 沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂表面的弱酸性位和 Brøsted 酸性位影响较小, 但对 Lewis 酸性位以及强化学吸附位影响较大。通常认为催化剂的酸性位点是催化剂吸附 NH_3 的主要活性位, Lewis 酸性位的减小减弱了催化剂对 NH_3 的吸附能力, 从而影响了 NO_x 的还原反应。随着 Ca 的引入, Mn-Ce/TiO₂ 催化剂表面的 Lewis 酸性位以及强化学吸附位对 NH_3 的吸附能力减弱, 从而导致催化剂的活性下降 [17]。此外, 从图 3 还能发现, CaCl_2 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (Cl) 催化剂表面酸性位受 Ca 盐沉积的影响最大, 而 CaCO_3 沉积的 Mn-Ce/TiO₂ (C) 催化剂受 Ca 盐的影响较小, 与图 1 观察到的催化剂活性变化规律相一致。

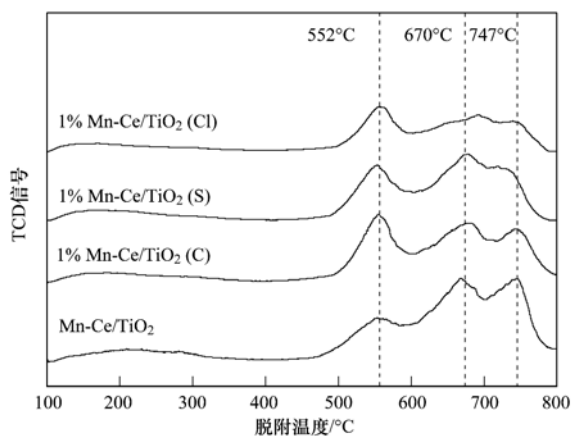


图 7 不同 Ca 前驱体沉积的 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱

Fig. 7 NH_3 -TPD profiles for Mn-Ce/TiO₂ catalysts prepared with different Ca precursors

3 结论

(1) 通过脱硝活性测试发现, 钙盐的沉积对 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂有一定的毒害作用, 且不同钙盐前驱体对催化活性的影响不同, 其中 CaCl_2 的掺杂对催化剂催化活性的抑制较为强烈, 而 CaCO_3 对催化剂的性能影响较小。

(2) 对于 CaCO_3 和 CaCl_2 沉积的催化剂, 催化剂的活性随着沉积量的增加下降。而对于 CaSO_4 沉积的催化剂, 催化剂活性随着沉积量的增加先下降后上升, 主要由于催化剂表面 Ce 元素的硫酸化作用引起的。

(3) 当钙盐沉积于 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂表面后,

催化剂中 Mn 的晶型结构从无定形态转变成了结晶态、催化剂孔道结构的破坏、催化剂表面的活性氧和 +4 价的 Mn 比例减少、催化剂表面的 Lewis 酸性位点减少, 这些物理化学特性的改变是催化剂活性下降的主要原因。

参考文献:

- [1] Busca G, Lietti L, Ramis G, *et al.* Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **18**(1-2): 1-36.
- [2] Busca G, Larrubia M A, Arrighi L, *et al.* Catalytic abatement of NO_x : Chemical and mechanistic aspects [J]. *Catalysis Today*, 2005, **107-108**: 139-148.
- [3] Li J H, Chang H Z, Ma L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over metal oxide and zeolite catalysts-A review [J]. *Catalysis Today*, 2011, **175**(1): 147-156.
- [4] 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.
- [5] Qi G, Yang R T, Chang R. MnO_x-CeO₂ 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.
- [6] Tang X L, Hao J M, Yi H H, *et al.* Low-temperature SCR of NO with NH_3 over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2007, **126**(3-4): 406-411.
- [7] Wu Z B, Jiang B Q, Liu Y, *et al.* DRIFT study of manganese/titania-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(16): 5812-5817.
- [8] Jiang B Q, Wu Z B, Liu Y, *et al.* DRIFT study of the SO_2 effect on low-temperature SCR reaction over Fe-Mn/TiO₂ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(11): 4961-4965.
- [9] Sheng Z Y, Hu Y F, Xue J M, *et al.* A novel co-precipitation method for preparation of Mn-Ce/TiO₂ composites for NO_x reduction with NH_3 at low temperature [J]. *Environmental Technology*, 2012, **33**(21): 2421-2428.
- [10] Strege J R, Zygarlicke C J, Folkedahl B C, *et al.* SCR deactivation in a full-scale cofired utility boiler [J]. *Fuel*, 2008, **87**(7): 1341-1347.
- [11] Kim S S, Kang Y S, Lee H D, *et al.* Release of potassium and sodium species during combustion of various rank coals, biomass, sludge and peats [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(6): 2199-2203.
- [12] Chen J P, Buzanowski M A, Yang R T, *et al.* Deactivation of the vanadia catalyst in the selective catalytic reduction process [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1990, **40**(10): 1403-1409.
- [13] Liu Y, Gu T T, Wang Y, *et al.* Influence of Ca doping on MnO_x/TiO₂ catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Catalysis Communications*, 2012,

- 18(1): 106-109.
- [14] Wu Z B, Jin R B, Liu Y, *et al.* Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(13): 2217-2220.
- [15] Xu W Q, He H, Yu Y B. Deactivation of a Ce/TiO₂ catalyst by SO₂ in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(11): 4426-4432.
- [16] Gu T T, Liu Y, Weng X L, *et al.* The enhanced performance of ceria with surface sulfation for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Catalysis Communications*, 2010, **12**(4): 310-313.
- [17] Yang L, Tan Y, Sheng Z Y, *et al.* The poisoning effect of Na doping over Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, **2014**: Article ID 368583.
- [18] Chang L H, Sasirekha N, Chen Y W, *et al.* Preferential oxidation of CO in H₂ stream over Au/MnO₂-CeO₂ catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(14): 4927-4935.
- [19] 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.
- [20] Kapteijn F, Singoredjo L, Andreini A, *et al.* Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, **3**(2-3): 173-189.
- [21] Wu Z B, Sheng Z Y, Liu Y, *et al.* Deactivation mechanism of PtOx/TiO₂ photocatalyst towards the oxidation of NO in gas phase [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 1053-1058.
- [22] 沈伯雄, 邓黎丹, 马娟, 等. Mn-CeO_x/钛基层柱粘土 (Ti-PILCs) 低温选择性催化还原催化剂的钙中毒研究 [J]. *环境污染与防治*, 2011, **33**(3): 1-5.
- [23] 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.
- [24] Lonyi F, Valyon J, Engelhardt J, *et al.* Characterization and catalytic properties of sulfated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, **160**(2): 279-289.
- [25] 汪洋. NO 气体在 TiO₂ 表面的吸附行为 [J]. *化学学报*, 2006, **64**(15): 1611-1614.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamidiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《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12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 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