

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

**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

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 ..... 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)

南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 ..... 薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)

2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征 ..... 李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)

结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟 ..... 郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)

2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析 ..... 沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翥 (1662)

移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO<sub>2</sub> 的时空分布 ..... 李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)

秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成 ..... 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)

连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制 ..... 窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)

我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平 ..... 于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)

巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响 ..... 马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)

京杭大运河(杭州段)典型断面水生生物多样性调查及其与水环境相关性研究 ..... 陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)

合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价 ..... 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)

重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算 ..... 潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)

千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价 ..... 唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)

九龙江流域潜在病原菌污染分析 ..... 侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)

江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响 ..... 刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)

鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征 ..... 简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)

典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征 ..... 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)

基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析 ..... 席庆, 李兆富, 罗川 (1773)

混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究 ..... 孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)

不同波长和强度光照对水体汞还原的影响 ..... 李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)

地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的研究 ..... 杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)

溴化铍可见光催化降解高效氯氟菊酯的研究 ..... 彭一莱, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)

石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究 ..... 常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)

电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究 ..... 卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)

典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋 ..... 甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)

颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制 ..... 何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)

石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究 ..... 周贵忠, 王兆丰, 王绚, 李文倩, 李少香 (1832)

靛基氯甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用 ..... 张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)

FePMo<sub>12</sub> 催化电化学反应降解染料废水的研究 ..... 王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)

实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究 ..... 杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)

SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究 ..... 龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)

不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响 ..... 尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)

黄原酸化废弃污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 研究 ..... 岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)

轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究 ..... 薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)

不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对萘的吸附性能 ..... 黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)

北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究 ..... 李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)

泰州市区重金属污染的藜袋法与路尘法评价研究 ..... 陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)

放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响 ..... 王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)

苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响 ..... 王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)

重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究 ..... 王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)

上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征 ..... 奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)

不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: <sup>13</sup>C 连续标记法 ..... 谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)

污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究 ..... 郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)

石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究 ..... 李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)

大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究 ..... 虞俊超, 王宝盛, 王亚韡, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)

应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性 ..... 周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)

氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究 ..... 王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)

吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制 ..... 黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立涛, 王惜若 (1974)

牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究 ..... 焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)

针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响 ..... 杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)

城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究 ..... 王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)

铈插层黏土负载铁催化剂在 H<sub>2</sub>S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究 ..... 孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)

脱硫类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征 ..... 祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)

固定污染源排气中 PM<sub>2.5</sub> 采样方法综述 ..... 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)

产甲烷微生物研究概况 ..... 李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)

《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)

# 铈插层黏土负载铁催化剂在 H<sub>2</sub>S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究

孙超<sup>1</sup>, 张鑫<sup>2</sup>, 郝郑平<sup>2</sup>, 窦广玉<sup>2</sup>, 孙春宝<sup>1\*</sup>

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:**合成了铈插层的 Laponite 黏土材料(Ce-Lap), 并以此材料为载体, 分别负载质量分数为 3%、5%、8%、10% 的 Fe 制备 Fe/Ce-Lap 催化剂, 通过 XRD、氮气吸脱附曲线、XRF、TG、FT-IR、O<sub>2</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR、XPS 等手段, 对催化剂的物理化学性质进行了表征测试, 并考察了催化剂在 H<sub>2</sub>S 选择性催化氧化反应过程中的活性. 结果表明, 5% 的 Fe/Ce-Lap 在 180℃ 时表现出最好的催化活性, 能达到 96% 的硫产率, 这归因于 Fe 与 Ce 之间的相互作用, 改善了 Fe<sup>3+</sup> 的氧化还原能力. 此外, 较高的氧吸附能力及铁物种的高分散度促进了氧化反应的进行.

**关键词:**插层黏土; 氧化铈; 催化剂; H<sub>2</sub>S; 催化氧化

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-2002-08 DOI: 10.13227/j.hjcx.2014.05.053

## Selective Catalytic Oxidation of H<sub>2</sub>S over Supported Fe Catalysts on CeO<sub>2</sub>-Intercalated Laponite Clay

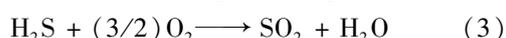
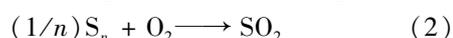
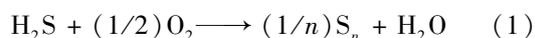
SUN Chao<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>2</sup>, HAO Zheng-ping<sup>2</sup>, DOU Guang-yu<sup>2</sup>, SUN Chun-bao<sup>1</sup>

(1. Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** A series of Fe/CeO<sub>2</sub>-intercalated clay catalysts were synthesized successfully, the physicochemical properties of the catalysts were characterized by XRD, BET, XRF, TG, FT-IR, O<sub>2</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPR and XPS methods. The catalytic performances for selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S were further investigated, all catalysts exhibited high catalytic activities. Among them 5% Fe/Ce-Lap presented the best activity at 180℃ and the maximum sulfur yield was up to 96% due to the interaction between iron and cerium, which improved the redox ability of Fe<sup>3+</sup>. Moreover, the strong oxygen adsorption capacity and the well dispersion of iron species improved the catalytic performance efficiently.

**Key words:** intercalated clay; cerium oxide; catalyst; hydrogen sulfide; catalytic oxidation

H<sub>2</sub>S 的来源主要是石油工业、天然气的提炼、钢铁生产中金属的熔化过程<sup>[1]</sup>. 它是一种重要的大气污染物, 且是一种有毒气体, 长期接触会危害人们的健康. 因此随着环境法规的日益严格, 必须严格控制 H<sub>2</sub>S 的排放. 目前工业上普遍采用克劳斯法处理 H<sub>2</sub>S<sup>[2]</sup>. 但是由于克劳斯法受热力学平衡限制, 克劳斯反应后仍有 3%~5% 的 H<sub>2</sub>S 没有转化<sup>[3]</sup>, 需作进一步的处理. 于是众多的 Claus 尾气处理方法应运而生, 其中选择氧化方法因其不受热力学限制而得到广泛的关注. 选择性催化氧化法可将 Claus 尾气中的 H<sub>2</sub>S 直接转化为单质硫, 单质硫又可作为化学原料供应市场. 其具体的反应方程如下<sup>[4]</sup> [其中方程(1)是主反应, 方程(2)和(3)是副反应]:



该反应的硫磺产率主要取决于催化剂的活性,

目前 H<sub>2</sub>S 选择氧化催化剂主要包括以下几种体系: 碳体系、SiC 载体体系、分子筛体系、氧化物体系和柱撑黏土体系等<sup>[5]</sup>. 柱撑黏土体系作为较新近的一个选择性氧化催化体系, 其优点在于黏土价廉易得, 是一种环境友好型载体材料, 且其在 H<sub>2</sub>S 选择氧化过程中表现出了较好的催化活性<sup>[3, 6, 7]</sup>, 但是柱撑材料的中度孔结构和较小的比表面积使其应用受到了限制<sup>[8]</sup>.

最近, 人们使用一种新的合成方法, 在表面活性剂存在的条件下, 合成 CeO<sub>2</sub> 插层 Laponite 黏土<sup>[8, 9]</sup>. 插层后的黏土具有丰富的孔结构, 较大的比表面积以及高的热力学稳定性, 其结合 CeO<sub>2</sub> 良好的储存和运输氧能力, 使 CeO<sub>2</sub> 插层黏土成为一

收稿日期: 2013-09-29; 修订日期: 2013-11-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA06301)

作者简介: 孙超(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染控制与减排技术, E-mail: supersun@yeah.net

\* 通讯联系人, E-mail: sunchb@ustb.edu.cn

种理想的催化剂载体<sup>[10]</sup>。

另一方面,氧化铁作为一种传统的催化剂已被用于  $H_2S$  选择催化氧化,在反应过程中  $Fe_2O_3$  转化为  $Fe^{3+}$  的中间产物 $[Fe_2O_3 \cdot xSO_3 (x < 2)]$ ,被认为是真正的活性组分,但铁基催化剂也有一些缺点,如较低的硫选择性,过高的需氧量<sup>[11]</sup>,以及硫化作用和硫残留导致的快速失活等问题。因此,制备高选择性、活性及稳定性的 Fe 催化剂是非常必要的。

本研究用  $CeO_2$  插层黏土作为载体,制备了负载 Fe 的催化剂,并用于  $H_2S$  选择氧化过程中。一方面,插层黏土的介孔结构和大的比表面积有利于催化活性相的分散度。另一方面, $CeO_2$  较强的储放氧的能力,弥补了 Fe 大量消耗氧气的问题,因此,该催化剂能表现出良好的催化性能。最后,对催化剂的催化机制和失活原因也做了详细的研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与试剂

黏土 (Laponite) 澳大利亚 Fernz Specialty Chemicals 公司产;硝酸铈(分析纯试剂);表面活性剂 Tergitol Type15-S-9 (Sigma 公司),实验用水为蒸馏水。

### 1.2 催化剂的制备

$CeO_2$  插层黏土的制备参照文献[12],制备的插层黏土表示为 Ce-Lap。

催化剂的制备:采用浸渍法在 Ce-Lap 上负载质量分数分别为 3%、5%、8%、10% 的 Fe,称取一定质量的 Ce-Lap 与一定质量的  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  混合,搅拌 4 h, 100℃ 干燥 24 h, 550℃ 焙烧 4 h, 得到相应质量分数的 Fe 负载催化剂。表示为 3%、5%、8%、10% Fe/Ce-Lap。

### 1.3 催化剂的表征

(1)比表面积和孔结构的测定在 NOVA1200 气体吸附仪上进行。以  $N_2$  为吸附质,吸附过程在液氮温度(-196℃)进行,测定前先 120℃ 脱气 10 h。根据吸附等温线,计算比表面积。孔径分布根据吸附等温线以 BJH 公式计算,总孔体积在相对压力  $p/p_0 = 0.99$  处取得。

(2)黏土材料及其负载催化剂的物相结构采用 X-射线衍射(XRD)方法测定,实验在 X'Pert PRO 型 X-射线粉末衍射仪上进行,采用  $CuK\alpha$  射线,管电流 40 mA,管电压 40 kV,扫描速率为  $5(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围为  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

(3)X 射线光子能谱(XPS)在 AXIS ULTRA 型

光电子能谱仪进行测定,使用带单色器的铝靶 X 射线源( $AlK\alpha, h\nu = 1486.71 \text{ eV}$ ),实验结果采用  $Cl1s$  ( $E_b = 284.8 \text{ eV}$ )校正。

(4)TG-DSC 实验在 SETARAM TG-DSC/TGA 仪器上进行,实验气氛为  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的空气,以  $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率由 20℃ 程序升温到 900℃。

(5)FT-IR 采用 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪测定,使用 LN-MCT 检测器,测量范围为  $600 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 。分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。通过漫反射红外光谱探测材料的结构:细粉末状材料置于漫反射池中,材料表面尽可能地平整,以 KBr 粉末的漫反射红外光谱作为样品背景的谱图。

(6) $H_2$ -TPR 采用 Micromeritic chemisorb 2720 型化学吸附仪测定。测定前,催化剂在氮气气氛下升温至 300℃ 预处理 30 min,冷却至室温。引入 5%  $H_2/Ar$  混合气( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ),流经预处理的催化剂(约 0.1 g),温度从室温以  $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升到 900℃,氢气浓度通过热导检测器测定。

(7) $O_2$ -TPD 采用 Micromeritic chemisorb 2720 型化学吸附仪测定。每次测定前将 0.1 g 的样品在 He 气流中从室温升到 300℃,并维持 0.5 h,待降到室温,通流速为  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的 4%  $O_2/N_2$  0.5 h,再通  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的纯 He 0.5 h 用以除去残留的  $O_2$ ,然后以  $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率从室温程序升温到 900℃。

(8)材料的元素组成及含量采用 X 射线荧光光谱仪测定。型号为 XRF-1800(日本岛津公司产),激发电压 40 kV,电流 70 mA,不同元素采用九块晶体定性扫描,用基本参数法得出元素含量。

### 1.4 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在固定床反应装置上进行,催化剂置于一内径为 10 mm 长约 600 mm 的石英管中,反应器通过回转式管式电阻炉和电阻炉温度控制器进行控温,评价范围为  $120 \sim 200^{\circ} \text{C}$ 。运行时将 1.8 mL 催化剂(20~40 目)置于反应器的中心,气体通过质量流量计引入反应器,混合气包括  $5000 \times 10^{-6}$  的  $H_2S$ ,  $2500 \times 10^{-6}$  的  $O_2$ ,平衡气为  $N_2$ ,混合气以  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流量通入反应器(空速为  $7000 \text{ h}^{-1}$ ),出口气流经硫冷凝器和过滤器后,进入色谱仪(GC126)进行分析,检测器为 FPD 和 TCD,色谱柱类型为 GS-GASPRO。经色谱检测后的气体排空处理。

稳定性测试与活性评价在相似的条件下进行,运行时固定床反应器加热到所需温度,然后在此温度持续运行一定时间。

H<sub>2</sub>S 的瞬时转化率, 硫的选择性和硫产率定义如下:

$$\text{H}_2\text{S 转化率} / \% = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{out}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}}}$$

$$\text{硫选择性} \% = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{out}} - [\text{SO}_2]_{\text{out}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{out}}}$$

$$\text{硫产率} \% = [\text{H}_2\text{S 转化率}] \times [\text{硫选择性}]$$

式中,  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}}$  和  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{out}}$  分别为进口和出口(即反应前和反应后)的 H<sub>2</sub>S 浓度;  $[\text{SO}_2]_{\text{out}}$  为出口(反应后)的 SO<sub>2</sub> 浓度; 所有浓度均由色谱仪检测确定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的结构和物化性质

#### 2.1.1 材料的 XRD 表征

由图 1 可以看出, 插层后 Ce-Lap 仍然保持黏土 Laponite 的结构, 同时在  $2\theta$  值为  $28.6^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.6^\circ$  左右出现了 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰, 相比 Laponite, 特征峰的强度增强, 说明 Ce-Lap 有更好的结晶度, 同时表明铈已经成功插入 Laponite 的层状结构中<sup>[13]</sup>, 且存在形式为 CeO<sub>2</sub>. 负载不同质量 Fe 的 Fe/Ce-Lap, 发现 CeO<sub>2</sub> 的各衍射峰强度明显加强, 这归因

于铁铈的相互作用, 另一方面, 在所有负载量下, 均没有出现铁物种的特征衍射峰, 这说明 Fe 的氧化物是以纳米颗粒的形式分布在 Ce-Lap 表面的<sup>[14]</sup>.

负载后黏土的化学组成通过 XRF 测得, 数据如表 1 所示, 负载 Fe 后 Si、Mg 的相对含量基本保持一致, Fe 元素的最终含量与实验时负载大体一致, 说明负载后的黏土片层仍然保持插层结构<sup>[15]</sup>.

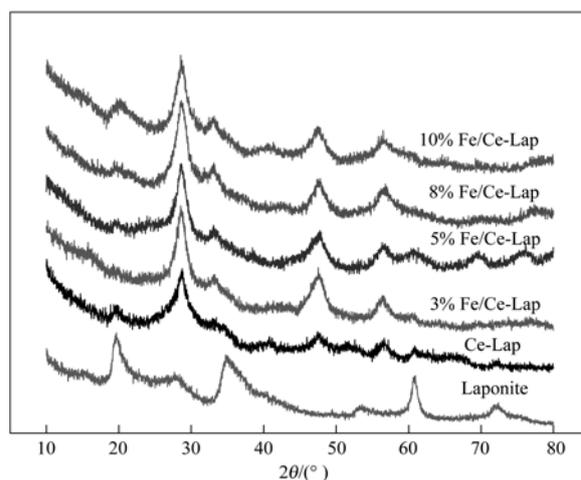


图 1 Laponite、Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Laponite, Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

表 1 Fe/Ce-Lap 催化剂的 XRF 表征结果/%

Table 1 XRF results of Fe/Ce-Lap catalysts/%

样品	O	Ce	Si	Mg	Fe
3% Fe/Ce-Lap	37.824 3	26.302 6	19.705 3	6.784 2	2.971 4
5% Fe/Ce-Lap	37.580 2	25.687 2	19.064 4	6.614 2	4.864 1
8% Fe/Ce-Lap	37.811 0	23.622 0	18.340 6	6.353 9	7.100 6
10% Fe/Ce-Lap	37.461 7	23.559 4	18.206 4	6.301 3	8.233 5

#### 2.1.2 材料的氮气吸附脱附表征

表 2 为 Lap、Ce-Lap 以及不同 Fe 负载量的 Fe/Ce-Lap 材料的比表面积和孔结构数据, 图 2 为材料的氮气吸附脱附等温线及 BJH 孔径分布图. 从数据和孔径分布可知, 经过插层后的 Ce-Lap 的比表面积由  $338 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  升高为  $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔体积由  $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  上升至  $1.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径也由  $3.3 \text{ nm}$  增至  $7.7 \text{ nm}$ , 比表面积、孔体积以及孔径的增加

说明成功合成了 Ce-Lap 插层材料<sup>[7]</sup>. 插层后获得大的比表面积增加了 Fe 在 Ce-Lap 上的分散度, 然而, 随着 Fe 负载量的增大, 比表面积和孔体积呈现减小的趋势, 这可能是由于 Fe 物种进入了孔道, 堵塞了孔径所致.

如图 2 Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线所示, 所有图谱均呈现第 IV 类吸附/脱附等温线, 这说明介孔结构的合成. 对于 Fe/Ce-Lap 催化

表 2 Laponite、Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的比表面积和孔结构

Table 2 BET specific surface areas, total pore volume and average pore diameter of Laponite, Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

样品	$S_{\text{BET}}^{1)}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{p}}^{2)}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{p}}^{3)}/\text{nm}$
Laponite	338	0.24	3.3
Ce-Lap	580	1.12	7.7
3% Fe/Ce-Lap	323	0.73	7.2
5% Fe/Ce-Lap	292	0.62	6.9
8% Fe/Ce-Lap	297	0.60	6.9
10% Fe/Ce-Lap	260	0.45	6.0

1) BET 比表面积; 2) 总孔体积, 在  $p/p_0 = 0.99$  处取得; 3) 平均孔径

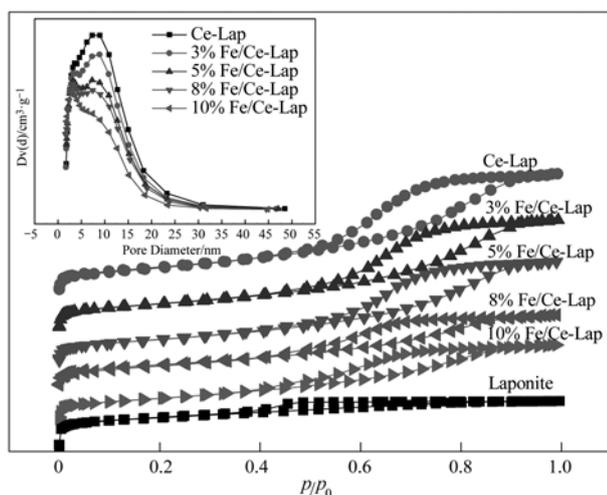


图2 Laponite、Ce-Lap 和 Fe/Ce-Lap 催化剂的  $N_2$  吸附/脱附等温线及 BJH 孔径分布

Fig. 2  $N_2$  adsorption/desorption isotherms and BJH pore size distribution of Laponite, Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

剂, 滞后环的高度随着负载量的增加而减小, 滞后环向相对压力低的方向移动, 意味着比表面积的减少和相对尺寸小的孔的形成, 这与表 2 的数据相一致<sup>[16]</sup>.

### 2.1.3 材料的热重分析

为研究材料的热力学性质, 进行了热重分析, Laponite、Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 的热重曲线如图 3 所示.

Ce-Lap 和 Fe/Ce-Lap 的 TG 曲线有两个陡峭的失重区间, 在 25 ~ 150°C 之间有约 2.4% 的失重, 低温段的失重可归因于物理吸附水的挥发<sup>[12]</sup>. 200 ~ 700°C 之间有少量失重, 归因于层间水的脱除和脱羟基作用的开始. 在 700 ~ 820°C 之间有约 1.7% 的失重, 对于高温段的失重, 归因于结构 OH 失水<sup>[3]</sup>. 相比 Laponite, Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 第一阶段的失重减少, 这是因为插层后铈将黏土层中的水置换出来, 从而提高了材料的热稳定性. 800°C 左右有一拐点, 是由于黏土层结构的坍塌.

### 2.1.4 材料的 FT-IR 分析

图 4 为 Laponite、Ce-Lap 及不同负载量的 Fe/Ce-Lap 的 FT-IR 图谱, 从中可以看出, 600 ~ 800  $cm^{-1}$  及 1 060  $cm^{-1}$  的弱吸收峰为 Si—O 键的弯曲振动, 1 150 ~ 1 350  $cm^{-1}$  附近的强吸收峰由硅氧四面体中的硅氧键 (Si—O—Si) 的伸缩振动形成<sup>[17]</sup>, 1 625  $cm^{-1}$  处为 H—O—H 的弯曲振动<sup>[6]</sup>, 相比 Laponite, Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 在此处的振动强度减

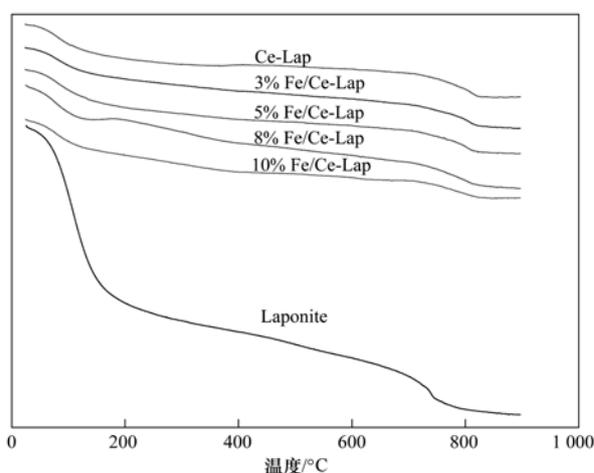


图3 Laponite、Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的 TG 谱

Fig. 3 TG patterns of Laponite, Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

弱, 说明其含水量降低, 这与热重曲线低温段失水的数据相吻合<sup>[18]</sup>, 即插层作用导致. 图 4 还显示了不同负载量的 Fe/Ce-Lap 的峰形基本相似, 负载铁后对 Ce-Lap 的结构没有明显影响.

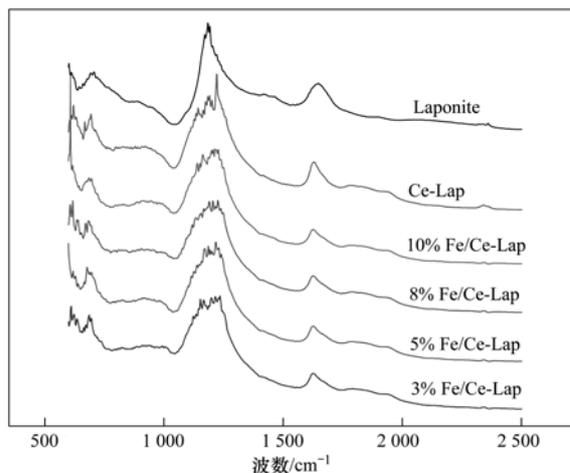


图4 Laponite、Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 4 FT-IR patterns of Laponite, Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

### 2.2 催化剂的 $O_2$ -TPD 分析

程序升温脱附技术是在特定的升温速率下考察催化剂表面吸附质的脱附行为, Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 的  $O_2$ -TPD 图谱如图 5 所示. 可以看到, Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 在 180 ~ 225°C 的脱附峰对应于表面吸附氧的脱除<sup>[19]</sup>, 而 800°C 时峰面积相差较大, 归因于晶格氧的脱附<sup>[6]</sup>. 其中 5% Fe/Ce-Lap 的峰型不仅尖锐, 而且峰面积要远大于 Ce-Lap, 这表明其在 800°C 附近具备更大的储氧容量. 由此推断, 在  $H_2S$  催化氧化过程中, 5% Fe/Ce-Lap 催化剂表面能承载更高浓度的氧物种, 加速了  $H_2S$  的氧化. 另外, 从峰

型的尖锐程度可以推断出 Fe/Ce-Lap 上的氧脱附速率要明显快于 Ce-Lap, 这说明 Fe 负载可能增强了氧在 Ce-Lap 催化剂表面的脱附速率。

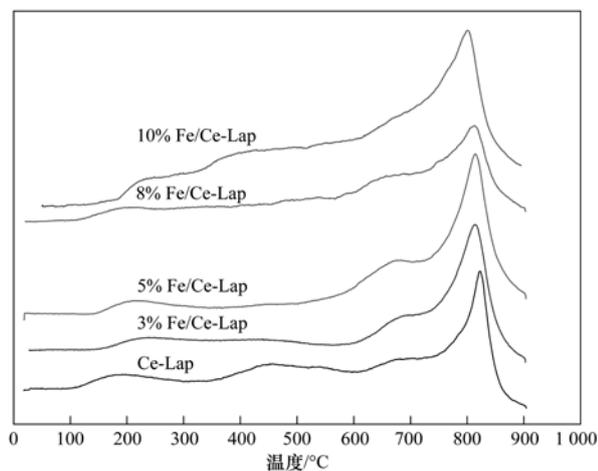


图5 Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 谱

Fig. 5 O<sub>2</sub>-TPD patterns of Laponite, Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

### 2.3 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 分析

催化剂的还原性通过 H<sub>2</sub>-TPR 衡量, 除此之外, 还可以表明氧化铁的分布情况. 图 6 为所有材料的还原曲线, 对于 Ce-Lap, 在 595°C 处出现一较高强度的还原峰, 可以归因为无化学计量比的 CeO<sub>x</sub> 到 CeO<sub>2</sub> 的还原, 而 805°C 处出现的还原峰是 CeO<sub>2</sub> 到 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原<sup>[20, 21]</sup>. 负载 Fe 后, 所有的催化剂均只有一个还原峰, 这是 Fe<sup>3+</sup> 向 Fe<sup>2+</sup> 的还原<sup>[22, 23]</sup>, 且随着 Fe 负载量的增加, 还原峰的高度增强, 负载 Fe 后并没有发现 Ce 的氧化物的还原峰, 这是由于 Fe 与 Ce 之间的相互作用, Ce 促进了 Fe 的还原, Fe 的存在不利于 Ce 的还原. 相比 5% Fe/Lap, 3% Fe/Ce-

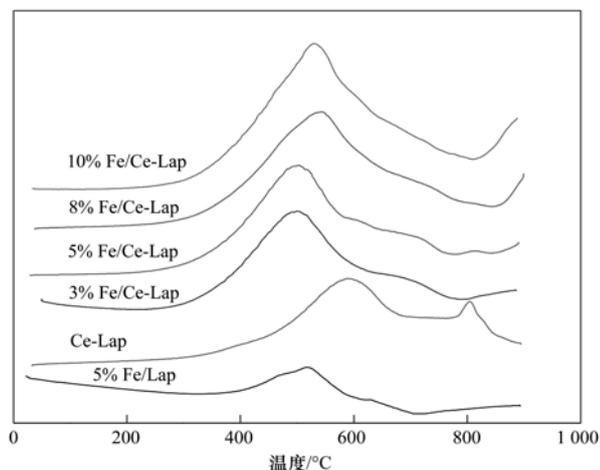


图6 Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

Fig. 6 H<sub>2</sub>-TPR patterns of Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

Lap 和 5% Fe/Ce-Lap 的还原峰位置向低温方向移动, 这说明其还原能力得到增强, 同时可以认为所负载的 Fe 与 CeO<sub>2</sub> 之间的相互作用提高了材料的氧化还原性能, 有利于用作氧化还原反应过程的催化剂. 而 8% Fe/Ce-Lap 和 10% Fe/Ce-Lap 的还原峰略向温度高的方向移动, 可以看出其氧化还原能力有所降低.

### 3 催化活性

#### 3.1 材料的催化性能

图 7、8 为不同 Fe 负载量的 Fe/Ce-Lap 在 H<sub>2</sub>S 选择性催化氧化反应的催化性能, 空速 7 000 h<sup>-1</sup>, 不同负载量的 Fe/Ce-Lap 相比 Ce-Lap 均表现出较高的 H<sub>2</sub>S 转化率, 说明 Fe 的加入是催化活性提高的主要原因. 如图 7 所示, 随着温度升高, 转化率呈上升趋势, 负载 Fe 的 Ce-Lap 明显增加了催化活性,

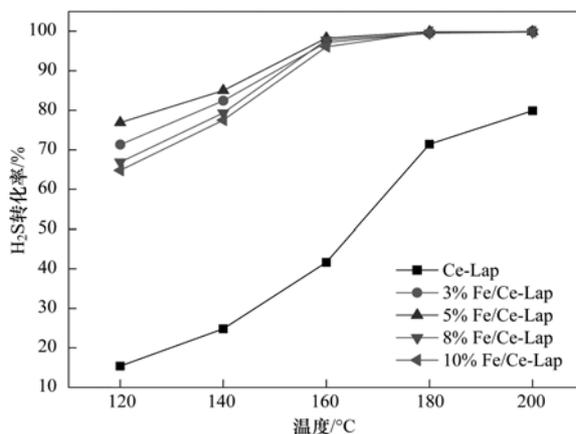


图7 Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的 H<sub>2</sub>S 转化率谱图

Fig. 7 Conversion spectra of H<sub>2</sub>S over Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

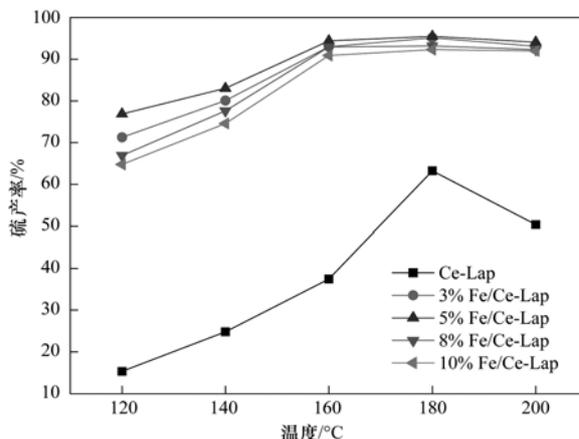


图8 Ce-Lap 及 Fe/Ce-Lap 催化剂的硫产率谱图

Fig. 8 Sulfur yield spectra for Ce-Lap and Fe/Ce-Lap catalysts

Fe/Ce-Lap 的催化活性取决于表面 Fe 物种的性质、分散度以及催化剂的储氧能力。

未负载 Fe 的 Ce-Lap 在 120 ~ 180℃ H<sub>2</sub>S 转化率较低, 当 Fe 的负载量由 3% 增加到 5%, H<sub>2</sub>S 的转化率及硫产率呈增加趋势, 最大硫产率达 96%, 这是由 Fe 活性相的增加以及 5% Fe/Ce-Lap 较大的储氧能力所致, 这与 O<sub>2</sub>-TPD 的结果吻合。对于 8% 和 10% 的 Fe/Ce-Lap, 催化活性比 3% Fe/Ce-Lap 略低, 这可能是由于比表面积减小, 孔堵塞以及铁物种团聚所致。

### 3.2 催化材料的稳定性

图 9 为催化活性最好的 5% Fe/Ce-Lap 的稳定性结果, 在反应温度为 180℃, 连续运行 35 h 的条件下, 随着反应时间的进行, 活性逐渐降低, 到第 35 h, 转化率由反应开始时的 99.9% 降至 86.3%, 产率由 96% 降至 85%, 选择性保持在 95% ~ 96% 范围内, 并维持稳定, 整体表现出较好的稳定性。

### 4 催化机制

通过 XPS 分析得到了反应前后催化剂表面的氧化状态和 Fe、Ce、O、S 的结合能, 如表 3 所示, 反应前后 Fe/Ce-lap 中 Fe 的结合能在 712eV 左右, 表明大部分的 Fe 是以 +3 价形式存在的, 可能是孤立的铁离子或者 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24]。

图 10 为反应前后 5% Fe/Ce-Lap 中 Fe 2p 的 XPS 图谱, 对于反应前的催化剂, Fe 2p<sub>3/2</sub> 的结合能在 711.76 eV, Fe 2p<sub>1/2</sub> 的结合能在 724.69 eV, Fe 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 的峰位和结合能的差为 12.93 eV。对于反应后的催化剂, Fe 2p<sub>3/2</sub> 的结合能在 712.27 eV, Fe 2p<sub>1/2</sub> 的结合能在 725.36 eV, Fe 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 的峰位和结合能的差为 13.09 eV。这是氧化环境下 Fe<sup>3+</sup> 的典型存在状态 [25~27]。因此, XPS 的分析

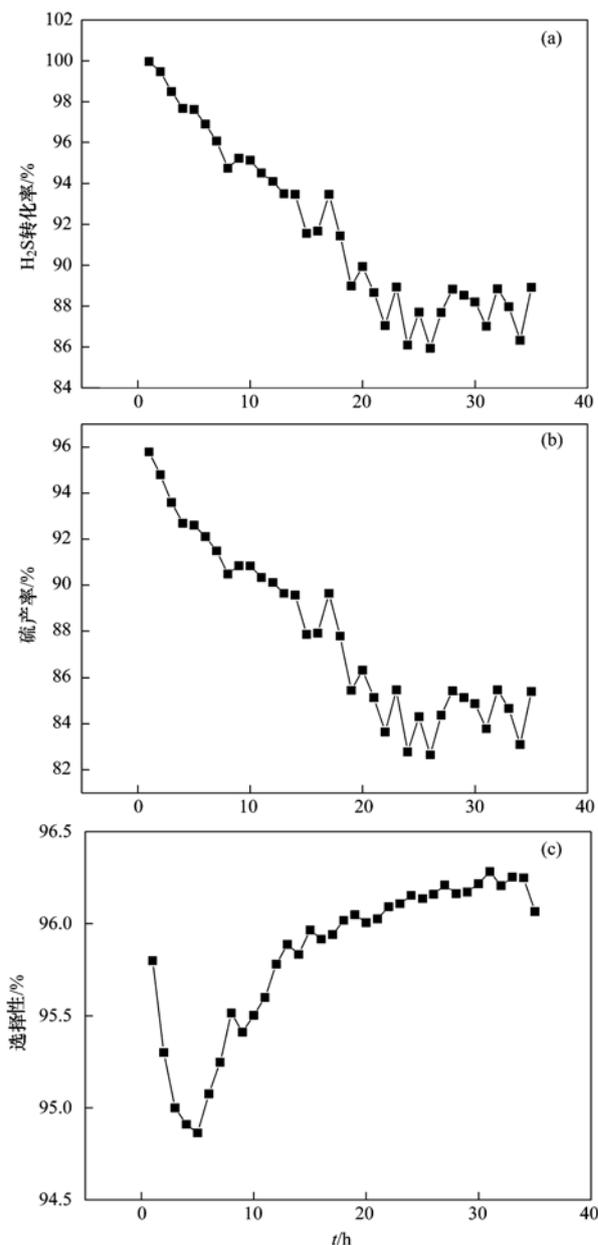


图 9 催化剂 5% Fe/Ce-Lap 的稳定性曲线  
Fig. 9 Stability curve of 5% Fe/Ce-Lap catalyst

表 3 反应前后 5% Fe/Ce-Lap 的 XPS 表征结果

Table 3 XPS results of fresh and used 5% Fe/Ce-Lap catalysts

催化剂	结合能/eV			
	Ce 3d <sub>5/2</sub>	O 1s	S 2p <sub>3/2</sub>	Fe 2p
5% Fe/Ce-Lap-fresh	898.46	532.32/530.00	—	711.76
5% Fe/Ce-Lap-used	882.47	532.36/530.11	170.1	712.27

证实了反应前后 Fe<sup>3+</sup> 是唯一存在的活性相 Fe 物种。由此可以推断催化剂的催化机制为 Fe<sup>3+</sup> 的氧化还原机制。

图 11 为反应前后 5% Fe/Ce-Lap 催化剂 Ce 3d

的 XPS 谱图, 对于反应前的催化剂, 被标记为 a 和 b 的峰代表 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 的自旋轨道状态, 此外, 被标记为 a<sup>1</sup> 和 b<sup>1</sup> 的峰表明了 Ce<sup>3+</sup> 的存在 [28, 29], 同时 a<sup>2</sup>、a<sup>3</sup>、b<sup>2</sup>、b<sup>3</sup> 对应的峰证明 Ce<sup>4+</sup> 的存在 [30, 31],

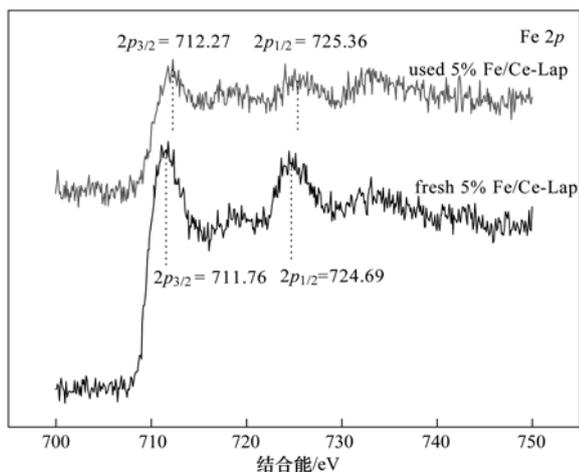


图 10 反应前后 5% Fe/Ce-Lap 催化剂 Fe 2p 的 XPS 谱图

Fig. 10 Experimental and fitted Fe 2p XPS spectra of fresh and used 5% Fe/Ce-Lap catalysts

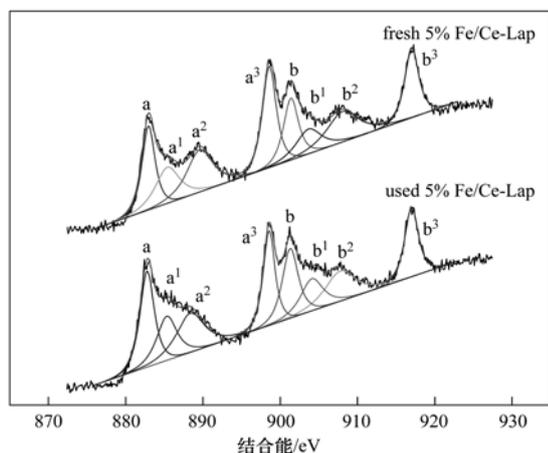


图 11 反应前后 5% Fe/Ce-Lap 催化剂 Ce 3d 的 XPS 谱图

Fig. 11 Experimental and fitted Ce 3d XPS spectra of fresh and used 5% Fe/Ce-Lap catalysts

从中可以看到  $Ce^{3+}$  所对应的峰明显弱于  $Ce^{4+}$ , XPS 的分析说明催化剂中 Ce 主要是以  $Ce^{4+}$  的形式存在的,但也存在部分  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  可以导致电荷的不平衡,催化剂表面的空位和饱和的化学键易于形成化学吸附氧<sup>[32]</sup>. 另一方面, Ce-Lap 低的催化活性可以归因为  $Ce^{4+}$  的氧化还原.

图 12 为反应前后 5% Fe/Ce-Lap 中 S 2p 的 XPS 图谱,通过对比可以看出,反应后的催化剂中有硫物种的生成,其存在形式为  $SO_4^{2-}$  (170.1 eV)<sup>[24, 33, 34]</sup>,另一方面,在 XPS 和 XRD 谱图中没有发现  $FeS_2$  物种的生成,说明在  $H_2S$  选择氧化过程中,部分硫物种与催化剂之间发生相互作用,以氧化态的形式存在于其中,是导致催化剂失活的主要原因.

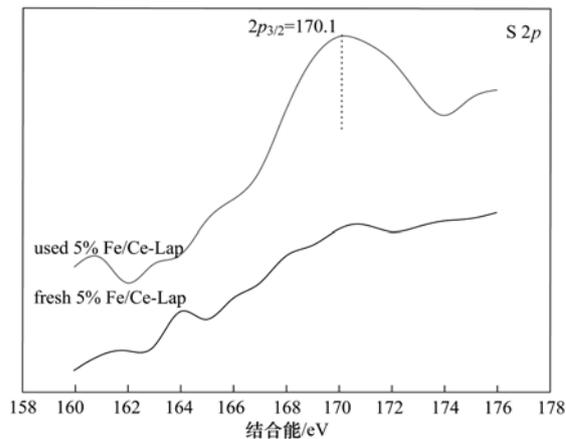


图 12 反应前后 5% Fe/Ce-Lap 催化剂 S 2p 的 XPS 谱图

Fig. 12 Experimental and fitted S 2p XPS spectra of fresh and used 5% Fe/Ce-Lap catalysts

## 5 结论

对于插层黏土 Ce-Lap 提高了 Fe 物种的分散度. Fe/Ce-Lap 对于  $H_2S$  催化氧化有好的活性. Fe 负载量为 5% 时,催化剂对  $H_2S$  选择氧化反应中具有最好的催化活性,在 180℃ 时,  $H_2S$  转化率达到最高约 99% 左右. 催化活性机制为 Fe 的氧化还原机制,负载的 Fe 与载体  $CeO_2$  之间的相互作用提高了催化剂的氧化还原性能,  $CeO_2$  的晶格氧促进了 Fe 的氧化还原,从而降低了反应温度,得到了较高的  $H_2S$  转化率和总硫收率,催化剂失活的主要原因是硫酸盐物种的生成.

### 参考文献:

- [1] 杨晓燕, 沈伯雄, 赵宁. 选择性催化氧化  $H_2S$  的催化剂和载体研究进展[J]. 环境工程, 2010, 28(S1): 389-393.
- [2] Lagas J A, Borsboom J, Berben P H. Selective-oxidation catalyst improves claus process [J]. Oil and Gas Journal, 1988, 86(41): 66-71.
- [3] Bineesh K V, Kim DK, Kim D W, et al. Selective catalytic oxidation of  $H_2S$  to elemental sulfur over  $V_2O_5/Zr$ -pillared montmorillonite clay [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(3): 302-310.
- [4] 王学谦, 宁平. 硫化氢废气治理研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 77-85.
- [5] 郝郑平, 窦广玉, 张鑫, 等.  $H_2S$  选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2909-2916.
- [6] Zhang X, Dou G Y, Wang Z, et al. Selective oxidation of  $H_2S$  over  $V_2O_5$  supported on  $CeO_2$ -intercalated Laponite clay catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(10): 2778-2785.
- [7] 管俊芳, 陆琦, 汤中道, 等. 柱撑粘土材料的环境化学行为[J]. 安全与环境工程, 2002, 9(2): 13-17.
- [8] Zhu H Y, Zhao J C, Liu J W, et al. General synthesis of a

- mesoporous composite of metal oxide and silicate nanoparticles from a metal salt and laponite suspension for catalysis [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(17): 3993-4001.
- [9] Zhu H Y, Lu G Q. Engineering the structures of nanoporous clays with micelles of alkyl polyether surfactants [J]. *Langmuir*, 2001, **17**(3): 588-594.
- [10] Gil A, Gandia L M, Vicente M A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays [J]. *Catalysis Reviews*, 2000, **42**(1-2): 145-212.
- [11] Uhm J H, Shin M Y, Jiang Z D, *et al.* Selective oxidation of H<sub>2</sub>S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **22**(4): 293-303.
- [12] Li J J, Jiang Z, Hao Z P, *et al.* Pillared laponite clays-supported palladium catalysts for the complete oxidation of benzene [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **225**(2): 173-179.
- [13] Li J J, Mu Z, Xu X Y, *et al.* A new and generic preparation method of mesoporous clay composites containing dispersed metal oxide nanoparticles [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **114**(1-3): 214-221.
- [14] Keller N, Pham-Huu C, Ledoux M J. Continuous process for selective oxidation of H<sub>2</sub>S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **217**(1-2): 205-217.
- [15] Bineesh K V, Kim D K, Kim M I, *et al.* Design, synthesis and characterization of vanadia-doped iron-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S [J]. *Dalton Transactions*, 2011, **40**(15): 3938-3945.
- [16] He C, Li Q, Li P, *et al.* Templated silica with increased surface area and expanded microporosity: synthesis, characterization, and catalytic application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**(3): 901-909.
- [17] 林英光, 皮丕辉, 郑大锋, 等. 水合氧化铈铝柱撑皂石对氟的吸附性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(1): 52-57.
- [18] 周春晖, 杜泽学, 李小年, 等. 水热体系合成皂石结构的演化和影响规律研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, **21**(9): 1327-1332.
- [19] Zhao Z, Yang X G, Wu Y. Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **8**(3): 281-297.
- [20] Giordano F, Trovarelli A, Leitenburg C D, *et al.* A model for the temperature-programmed reduction of low and high surface area ceria [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **193**(2): 273-282.
- [21] Fornasiero P, Kaspar J, Sergio V, *et al.* Redox behavior of high-surface-area Rh-, Pt-, and Pd-loaded Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O mixed oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, **182**(1): 56-69.
- [22] Zhang X, Dou G, Wang Z, *et al.* Selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 104-111.
- [23] Chen H Y, Sachtler W M. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO<sub>x</sub> reduction in the presence of water vapor [J]. *Catalysis Today*, 1998, **42**(1-2): 73-83.
- [24] Bukhtiyarova G A, Bukhtiyarov V I, Sakaeva N S, *et al.* XPS study of the silica-supported Fe-containing catalysts for deep or partial H<sub>2</sub>S oxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **158**(1): 251-255.
- [25] Joseph Y, Ketteler G, Kuhrs C, *et al.* On the preparation and composition of potassium promoted iron oxide model catalyst films [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**(18): 4141-4153.
- [26] Herranz T, Rojas S, Perez-Alonso F J, *et al.* Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts: Influence of the preparation route [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **308**: 19-30.
- [27] Prakasham R S, Devi G S, Laxmi K R, *et al.* Novel synthesis of ferric impregnated silica nanoparticles and their evaluation as a matrix for enzyme immobilization [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(10): 3842-3847.
- [28] Chen L, Li J H, Ge M, *et al.* Enhanced activity of tungsten modified CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia [J]. *Catalysis Today*, 2010, **153**(3-4): 77-83.
- [29] 沈伯雄, 邓黎丹, 马娟, 等. Mn-CeO<sub>x</sub>/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): 1-10.
- [30] Damyanova S, Perez C A, Schmal M, *et al.* Characterization of ceria-coated alumina carrier [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **234**(1-2): 271-282.
- [31] Chen L, Li J H, Ge M F. DRIFT study on cerium-tungsten/titania catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(24): 9590-9596.
- [32] Yang S X, Zhu W P, Jiang Z P, *et al.* The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(24): 8499-8505.
- [33] Xu W Q, He H, Yu Y B. Deactivation of a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst by SO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(11): 4426-4432.
- [34] Pawar S B, Shaikh J S, Devan R S, *et al.* Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **258**(5): 1869-1875.

## CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region .....	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing .....	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011 .....	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region .....	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013 .....	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO <sub>2</sub> with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China .....	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion .....	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical .....	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities .....	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu .....	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal .....	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City .....	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjinghu Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period .....	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers .....	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed .....	HOU Li-yuan, HU An-yi, Ma Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake .....	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland .....	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems .....	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method .....	XI Qing, LI Zhao-fu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration .....	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System .....	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron .....	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light .....	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Graphene Oxide Nanoparticles .....	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism .....	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China .....	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment .....	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes .....	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater .....	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FePMo <sub>12</sub> Adopted Catalyst .....	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment .....	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor .....	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process .....	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu <sup>2+</sup> by Xanthate-Functionalized Waste Sludge .....	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L. ....	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene .....	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals .....	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LI Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area .....	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe .....	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors .....	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing .....	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs .....	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous <sup>13</sup> C Labeling .....	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area .....	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge .....	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seaford from Dalian, China .....	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake .....	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice .....	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i> .....	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate .....	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW) .....	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process .....	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H <sub>2</sub> S over Supported Fe Catalysts on CeO <sub>2</sub> -Intercalated Laponite Clay .....	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites .....	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM <sub>2.5</sub> from Stationary Sources: a Review .....	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens .....	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

# 《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5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 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