



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第7卷 第12期

Vol.7 No.12

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

12
2013

目次

水污染防治

低温条件下 BAF + SPD 组合工艺对滇池入湖河水的脱氮效果	吴伟龙	杨璐华	杨飞飞	赵 兰	吴为中 (4597)
水环境中腐殖酸与镉离子结合作用影响因素	杨 毅	王晓昌	金鹏康	兰亚琼	(4603)
产酸克雷伯氏菌 <i>Klebsiella oxytoca</i> 对硝基苯及 4-氯硝基苯的降解	杨 娟	黄华伟	任 源		(4607)
阴极负载不同催化剂对天然水体中沉积物微生物燃料电池运行特性的影响	付 飞	任月萍	李秀芬	华兆哲	潘丹云 赵亚楠 (4614)
容积负荷对 ANAMMOX 生物滤池脱氮效能的影响及其基质动力学	刘雪娇	田智勇	王思宇	宋永会	杨 宏 徐 浩 (4619)
膜生物反应器污泥内源消化及 SMP 变化	胡以松	王晓昌	陈 华	金鹏康	张永梅 (4625)
温度对活性污泥-生物膜复合工艺中红斑囊体虫爆发性繁殖影响	董 滨	王 瑜	沈丹妮	詹 咏	元 燕 杨 瑒 何群彪 (4631)
黄菖蒲和狭叶香蒲根系对氮磷的吸收动力学	陈国元	李国新	唐 凯		(4638)
复合赤泥在高浓度含磷废水处理中的应用	丁超峰	陈建平	盛彦清	曲瑛璇	孙启耀 (4643)
吸附-预沉淀 MBR 工艺处理生活污水及膜污染控制效果	周 岩	李 继	吕小梅	孙飞云	牛和新 (4648)
臭氧微气泡深度处理染料废水生化出水	冯 玥	王 璐	陈泉源		(4653)
骨炭对水中不同形态 Sb 吸附和解吸的影响	徐 峰	黄益宗	蔡立群	孙晓铧	刘崇敏 王 斐 李 季 (4659)
棉秆基活性炭的制备及其对 2,4-二硝基苯酚的吸附	贾佳祺	李坤权	张雨轩	张秀莲	(4666)
挥发性污染物苯在水气界面耦合扩散的浓度分布	徐 杰	吴慧芳	陈丽萍		(4673)
臭氧辅助 UV/Fenton 法处理电镀添加剂生产废水	何华良	刘国光	姚 坤	吕文英	李 鹏 (4678)
复配混凝剂理化特性及性能	蒋绍阶	盛贵尚	黄新丽	向 平	冯欣蕊 (4683)
不同生育期美人蕉-微生物修复富营养化水体	毛 昕	王丽红	张光生		(4689)
ASBBR 处理超高盐榨菜腌制废水	李晓品	魏姗姗	韩 懿	周 健	陈 涔 杨 志 (4697)
水位波动带氮素迁移转化规律	李 翔	席北斗	姜永海	袁志业	张进保 安 达 杨 昱 马志飞 (4703)
Fenton 氧化破解污水处理厂污泥	李小平	张 健	冼 萍	车锐媚	刘丽芳 (4709)
基于层次分析法的电解锰废水处理技术评价	汪启年	王 璠	于宏兵		(4714)
紫外催化湿式双氧水氧化处理化学镀铜废液	刘 鹏	李朝林	孔祥瀚	陆 钢	崔海波 张文方 (4719)
几种印染助剂对壳聚糖稳定纳米铁去除酸性品红的影响	金晓英	余 兵	杨 静	陈祖亮	(4724)
金霉素在活性污泥上的吸附行为	李 慧	王玉军	贵伟伟	强志民	(4729)
黄麻纤维活性炭对亚甲基蓝和甲基橙吸附动力学	何丽芬	刘其霞	季 涛	高 强	(4735)
改性蜂窝煤渣吸附 Cr(VI) 的动力学和热力学性能	余美琼	杨金杯	陈文韬	龚 轩	(4741)
响应面分析法优化稀土废水 MAP 沉淀法脱氮	王 浩	成官文	宋晓薇	徐子涵	蒙金结 董传强 (4748)
改进隔板絮凝池的数值模拟和实验	岳 兵	鄢碧鹏	叶 飞	蔡小虎	(4755)
CS-Fe 和 CS-Fe/Ni 的制备及其用于去除钴离子	翁秀兰	黄兰兰	钟燕华	林 深	陈祖亮 (4761)
基于三波长透射率的水体色度检测标准	赵晓伟	沈为民	黄 杰	余 庆	楼 俊 (4766)
污泥负荷对 UASB 处理低浓度污水运行效果和污泥性质的影响	刘 尹	刘海宁	张凯松		(4773)
四环素高效降解酵母菌 <i>Trichosporon mycotoxinivorans</i> XPY-10 降解特性	冯福鑫	许旭萍	程群星	韩永和	(4779)
改性油页岩灰渣对水中 DNBP 吸附去除效果	金兰淑	王建国	李 平	申 龙	(4786)
植物收割频率对水生植物滤床深度处理养猪废水的影响	廖德润	林国徐	王 振	刘玉洪	刘超翔 方 静 (4793)
臭氧-曝气生物滤池深度处理印染制革园区废水	余 彬	刘 锐	程家迪	范举红	李昌湖 冉 坤 曹国华 陈吕军 (4799)
电吸附对水中盐类、氨氮、COD 的去除效果分析	崔馨心	谢海燕	肖 乐	李雅梅	许 鹏 孙媛媛 (4805)
超声波对氢氧化镁混凝性能及絮体特性影响	焦秀梅	郭晓玉	赵建海	刘诗雨	封 娜 (4811)
复合人工湿地对水源地库区水质净化效果分析	赵 晶	赵和平	许良峰	曾 峥	丁哲利 赖春宇 赵凤亮 杨肖娥 (4816)
电化学氧化法深度处理垃圾焚烧发电厂沥滤液生化出水	谭怀琴	全学军	陈 波	程治良	(4823)

粉煤灰沸石负载 Ce^{3+}/TiO_2 光催化降解水中的菲和蒽蒽	朱 满	湛建宇	李小明	骆其金	杨 麒(4829)
漆酶对活性黑 KN-B 和直接大红染料的脱色性能		杨 波	杜 丹	孙 也	汪旭明(4835)
磷酸根和硫离子在纳米铁表面的竞争吸附		茹春云	孟凡生	王业耀	杨 琦(4841)
铁炭微电解法降解 TAIC 废水	荣少鹏	孙亚兵	赵泽华	张 艳	陆素洁
SBR 处理高浓度养猪废水工艺条件	赵君楠	孟昭福	孟祥至	朱 军	闫晓艺
臭氧-BAF 组合工艺对石化行业废水深度处理的中试研究					任 爽(4854)
	杜白雨	付存库	徐继峥	李秀红	庄春锋
重金属杂质对磷酸铵镁结晶法处理制药废水的影响		王国文	王 栋	王明明	徐晓晨
3 种药剂对普通小球藻的抑制作用	高 磊	张鸿涛	范 婧	周北海	王玉双
丙烯酸改性壳聚糖磁性颗粒处理模拟废水中氨氮					田欣欣
负载 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 掺炭纤维脱除烟气中 Hg^0		王龙杰	刁永发	范红兵	王琳琳(4881)

大 气 污 染 防 治

铜-胺改性 ZSM-5 吸附剂的制备及其对 NO_x 的净化机理	张 惠	王喜芹	栾志强	宋怀河	叶平伟	李 凯(4887)
气液两相旋流喷嘴雾化特性			袁文博	向晓东	石 零	吴高明(4891)
河北廊坊地区大气污染物变化特征与来源追踪	田 谧	吉东生	王跃思	胡 波	凌 红	徐仲均(4895)
锰铜复合催化剂常温催化氧化 NO			张豪杰	王发根	刘 爽	何丹农(4904)
亚铁离子生物氧化-还原法连续脱除硫化氢			吴莉莉	刘宗瑜	秦松岩	程龙军(4909)
Mn 的氧化价态对 $Mn/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂催化臭氧氧化气相低浓度甲苯的影响			曾小岚	高 倩	曹彦荣	朱天乐(4915)
以焦炭为填料的生物滴滤塔处理含挥发性脂肪酸臭气	邓志华	宁 平	李嘉艳	陈 渝	张 健	周 成(4921)
间歇运行式生物滴滤池处理油漆废气中试研究	陈子平	李建军	安太成	孙端方	许玫英	孙国萍(4929)
臭氧氧化苯乙烯有机气体性能及机制			何觉聪	黄倩茹	叶杞宏	罗雨薇
碱式硫酸铝溶液吸收二氧化碳					王巧玉	邓先和(4940)
密相半干法低温同时脱硫脱硝影响因素			赵荣志	梁宝瑞	宋存义	冷廷双(4945)

固 体 废 物 处 置

矿区炼金废渣的固化/稳定化处理	赵述华	张太平	陈志良	潘伟斌(4951)
城市生活垃圾在机械炉排炉内焚烧过程研究及数值模拟		朱新才	胡桂川	林顺洪(4958)
好氧堆肥反应器对人类便堆肥中温降解的中试研究	胡 涛	王晓昌	李 倩	时红蕾
高炉渣调质作为矿渣纤维原料	李 杰	张玉柱	刘卫星	邢宏伟
水葫芦与厨余垃圾混合好氧堆肥中氮素变化及对腐熟度的影响		张 锐	李 兵	樊 星
pH 对污水污泥中污染物浸出的影响		李娟英	陈洁芸	曹宏宇
底泥煤渣帽封与药剂投加联用原位稳定化技术对上覆水体及底泥 pH-Eh-COD 的影响		章 萍	钱光人	王天琪
		陆 源	谢育红	郑育毅
不同热处理温度对污泥厌氧发酵产氢的影响				刘常青(4995)
水泥窑协同处置过程中 Pb、Cd 的挥发特性	崔敬轩	闫大海	李 丽	王祖光
长柄扁桃核壳活性炭的制备及表征			杨 丹	刘永军

土 壤 污 染 防 治

钙对李氏禾富集和耐受铬的调控作用	王文萍	张 慧	刘 杰	黄晓武	顾 晨(5012)
粉质粘土和粉质砂土对铬渣渗滤液中 $Cr(VI)$ 吸附特性		李喜林	王来贵	郝 喆	刘 玲(5019)
上海市桃浦垃圾填埋场封场植被的重金属吸收和积累特征					
	陈志涛	覃仁娟	李子峰	茹广欣	姜灵敏
				张 琪	张冬梅(5025)

环 境 生 物 技 术

纳污水体中好氧脱氮菌的筛选与氨氮去除特性	于鲁冀	杨 强	李廷梅	吴小宁	郭东凡(5032)
基于 FPGA 的 SBR 呼吸速率的测量与应用		衷卫声	钟 铮	张 平	王文海(5037)
一株降解纤维素梭形芽胞杆菌的筛选与鉴定	吴 翔	甘炳成	彭卫红	贾定洪	谢丽源
附着生活型轮虫的悬浮固体去除特性					沈成媛
《环境工程学报》2013 年(第 7 卷)总目次					万小娟(5047)

CONTENTS

Effect of nitrogen removal of river water treatment using BAF + SPD combined process at low temperature	Wu Weilong Yang Luhua Yang Feifei Zhao Lan Wu Weizhong(4597)
Influencing factors of binding of humic acid and cadmium ion in the water environment	Yang Yi Wang Xiaochang Jin Pengkang Lan Yaqiong(4603)
Degradation of nitrobenzene and 4-chloronitrobenzene by <i>Klebsiella oxytoca</i>	Yang Juan Huang Huawei Ren Yuan(4607)
Effect of various cathode modifications on operation performance of sediment microbial fuel cells in freshwater	Fu Fei Ren Yueping Li Xiufen Hua Zhaozhe Pan Danyun Zhao Yanan(4614)
Influence of volumetric loading on nitrogen removal of ANAMMOX filtration and its matrix dynamics	Liu Xuejiao Tian Zhiyong Wang Siyu Song Yonghui Yang Hong Xu Hao(4619)
SMP variation during endogenous digestion of activated sludge from a MBR process	Hu Yisong Wang Xiaochang Chen Hua Jin Pengkang Zhang Yongmei(4625)
Effect of temperature on explosive breeding of <i>Aeolosoma hemprichi</i> in activated sludge-biofilm hybrid system	Dong Bin Wang Yu Shen Danni Zhan Yong Qi Yan Yang Yang He Qunbiao(4631)
Kinetics of nitrogen and phosphorus uptake by root system of <i>Iris pseudacorus</i> L. and <i>Typha angustifolia</i> L.	Chen Guoyuan Li Guoxin Tang Kai(4638)
Application of composite red mud in treatment of high phosphate-containing wastewater	Ding Chaofeng Chen Jianping Sheng Yanqing Qu Yingxuan Sun Qiyao(4643)
Domestic wastewater treatment and membrane fouling control by an innovative MBR system combined with adsorption and rough-sedimentation	Zhou Yan Li Ji Lü Xiaomei Sun Feiyun Niu Hexin(4648)
Ozone microbubbles in tertiary purification of biological treatment effluent of dye-making wastewater	Feng Yue Wang Lu Chen Quanyuan(4653)
Effect of bone char on adsorption and desorption of Sb(Ⅲ) and Sb(Ⅴ) in solution	Xu Feng Huang Yizong Cai Liqun Sun Xiaohua Liu Chongmin Wang Fei Li Ji(4659)
Preparation of activated carbons from cotton stalk and their adsorption of 2,4-dinitrophenol	Jia Jiaqi Li Kunquan Zhang Yuxuan Zhang Xiulian(4666)
Distribution of concentration of volatile pollutant benzene in water-air interface coupled diffusion	Xu Jie Wu Huifang Chen Liping(4673)
Treatment of electroplating additive producing wastewater by O ₃ -assisted UV-Fenton	He Hualiang Liu Guoguang Yao Kun Lü Wenying Li Peng(4678)
Physico-chemical properties and performance of composite coagulants	Jiang Shaojie Sheng Guishang Huang Xinli Xiang Ping Feng Xinrui(4683)
Remediation of eutrophicated water by canna-microbial in different growing phases	Mao Xin Wang Lihong Zhang Guangsheng(4689)
Treatment of hypersaline mustard tuber wastewater by anaerobic sequencing batch biofilm reactor	Li Xiaopin Wei Shanshan Han Yi Zhou Jian Chen Li Yang Zhi(4697)
Nitrogen migration and transformation in fluctuation belt of water table	Li Xiang Xi Beidou Jiang Yonghai Yuan Zhiye Zhang Jinbao An Da Yang Yu Ma Zhifei(4703)
Sludge disintegration by Fenton reagent oxidation	Li Xiaoping Zhang Jian Xian Ping Che Ruimei Liu Lifang(4709)
Evaluation on electrolytic manganese wastewater treatment technologies based on analytic hierarchy process	Wang Qinian Wang Fan Yu Hongbing(4714)
Treatment of electroless copper plating waste liquid by UV-catalytic wet peroxide oxidation	Liu Peng Li Chaolin Kong Xianghan Lu Gang Cui Haiibo Zhang Wenfang(4719)
Influence of additives on degradation of acid fuchsine by chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron in water	Jin Xiaoying Yu Bing Yang Jing Chen Zuliang(4724)
Adsorption behavior of chlortetracycline on activated sludge	Li Hui Wang Yujun Ben Weiwei Qiang Zhimin(4729)
Adsorption kinetics of jute fiber-based activated carbon on methylene blue and methyl orange	He Lifen Liu Qixia Ji Tao Gao Qiang(4735)
Adsorption kinetics and thermodynamics of Cr(Ⅵ) on modified honeycomb-cinder	Yu Meiqiong Yang Jinbei Chen Wentao Gong Xuan(4741)
Optimization of ammonia nitrogen removal from rare-earth wastewater using MAP precipitation by response surface methodology	Wang Hao Cheng Guanwen Song Xiaowei Xu Zihan Meng Jinjie Dong Chuanqiang(4748)
Numerical simulation and experiments on improved baffled flocculation tank	Yue Bing Yan Bipeng Ye Fei Cai Xiaohu(4755)
Preparation of chitosan-stabilized Fe and Fe/Ni nanoparticles for removal of Co ²⁺ in water	Weng Xiulan Huang Lanlan Zhong Yanhua Lin Shen Chen Zuliang(4761)
Standard for water color determination based on three-wavelength luminous transmittance	Zhao Xiaowei Shen Weimin Huang Jie Yu Qing Lou Jun(4766)
Effect of sludge loading on process performance and sludge properties of UASB treating low-strength municipal wastewater	Liu Yin Liu Haining Zhang Kaisong(4773)
Degradation characteristics of tetracycline hydrochloride by <i>Trichosporon mycotoxinivorans</i> XPY-10	Feng Fuxin Xu Xuping Cheng Qunxing Han Yonghe(4779)
DNBP adsorption of modified oil shale ash	Jin Lanshu Wang Jianguo Li Ping Shen Long(4786)
Effect of cutting frequency on tertiary treatment of swine wastewater using aquatic plant filter bed system	Liao Derun Lin Guoxu Wang Zhen Liu Yuhong Liu Chaoxiang Fang Jing(4793)
Advanced treatment of dyeing and tannery park wastewater by O ₃ -BAF	Yu Bin Liu Rui Cheng Jiadi Fan Juhong Li Changhu Ran Kun Cao Guohua Chen Lüjun(4799)
Analysis of removal efficiencies of salt, ammonia-N and COD by electro-sorption technology	Cui Xinxin Xie Haiyan Xiao Le Li Yamei Xu Peng Sun Yuanyuan(4805)

Effects of ultrasonic on magnesium hydroxide coagulation performance and floc properties	Jiao Xiumei Guo Xiaoyu Zhao Jianhai Liu Shiyu Feng Na(4811)
Analysis of water purification efficiency of integrated constructed wetland in drinking water supply reservoir	Zhao Jing Zhao Heping Xu Liangfeng Zeng Zheng Ding Zheli Lai Chunyu Zhao Fengliang Yang Xiaoe(4816)
Electrochemical treatment of biologically treated leachate from municipal solid waste incinerator	Tan Huaqin Quan Xuejun Chen Bo Cheng Zhiliang(4823)
Photocatalytic degradation of phenanthrene and fluoranthene solution by Ce ³⁺ modified TiO ₂ loaded on zeolite from coal ash	Zhu Man Chen Jianyu Li Xiaoming Luo Qijin Yang Qi(4829)
Decolorization performance of Reactive Black KN-B and Direct Red dyes with laccase	Yang Bo Du Dan Sun Ye Wang Xuming(4835)
Competitive adsorption of phosphate and sulfide on nanoscale iron surface	Ru Chunyun Meng Fansheng Wang Yeyao Yang Qi(4841)
Degradation of TAIC by iron-carbon micro-electrolysis	Rong Shaopeng Sun Yabing Zhao Zehua Zhang Yan Lu Sujie Bian Lin(4847)
Technological conditions for treatment of high concentration swine manure by SBR	Zhao Junnan Meng Zhaofu Meng Xiangzhi Zhu Jun Yan Xiaoyi Ren Shuang(4854)
Pilot study on advanced treatment of petrochemical wastewater by combined process of ozone-BAF	Du Baiyu Fu Cunku Xu Jizheng Li Xiuhong Zhuang Chunfeng Dong Zhaoji Zhang Lin Tang Anzhong Liu Bin(4861)
Effect of heavy metal impurities on struvite precipitation for treatment of pharmaceutical wastewater	Wang Guowen Wang Dong Wang Mingming Xu Xiaochen Yang Fenglin(4866)
Inhibitional effect of 3 chemical substances on chlorella	Gao Lei Zhang Hongtao Fan Jing Zhou Beihai Wang Yushuang Wu Chunxu(4869)
Ammonia nitrogen removal from simulate wastewater by acrylic acid-modified magnetic chitosan particles	Tian Xinxin Huang Huili(4874)
Hg ⁰ removal effect of carbon-containing fiber loaded with V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ for coal-fired flue gases	Wang Longjie Diao Yongfa Fan Hongbing Wang Linlin(4881)
Adsorption mechanism of NO _x by ZSM-5 zeolite modified with copper and amine	Zhang Hui Wang Xiqin Luan Zhiqiang Song Huaihe Ye Pingwei Li Kai(4887)
Atomization characteristics of gas-liquid two phase rotation flow spray nozzle	Yuan Wenbo Xiang Xiaodong Shi Ling Wu Gaoming(4891)
Characteristics of atmospheric pollutants and their sources in Langfang of Hebei	Tian Mi Ji Dongsheng Wang Yuesi Hu Bo Ling Hong Xu Zhongjun(4895)
Catalytic oxidation of NO by Mn-Cu composite catalyst at room temperature	Zhang Haojie Wang Fagen Liu Shuang He Dannong(4904)
Hydrogen sulfide removal in reduction of ferric and bio-oxidation of ferrous iron system	Wu Lili Liu Zongyu Qin Songyan Cheng Longjun(4909)
Effects of Mn valence on catalytic oxidation of gas-phase low-concentration toluene by ozone over Mn/ γ -Al ₂ O ₃ catalyst	Zeng Xiaolan Gao Qian Cao Yanrong Zhu Tianle(4915)
Biological treatment of malodor-causing volatile fatty acids in waste gases using coke as a carrier of biotrickling filter	Deng Zhihua Ning Ping Li Jiayan Chen Yu Zhang Jian Zhou Cheng(4921)
Pilot-scale study of performance of a intermittent running-biotrickling filter on treatment of waste gas from paint manufacturing process	Chen Ziping Li Jianjun An Taicheng Sun Duanfang Xu Meiyi Sun Guoping(4929)
Mechanism and performance of ozone oxidation of styrene in high concentration	He Juecong Huang Qianru Ye Qihong Luo Yuwei Wei Zaishan(4935)
Absorption of sulfur dioxide by alkali aluminum sulfate solution	Wang Qiaoyu Deng Xianhe(4940)
Influencing factors during simultaneous removal of NO _x and SO ₂ in semi-dry dense bed at low temperature	Zhao Rongzhi Liang Baorui Song Cunyi Leng Tingshuang(4945)
Solidification/stabilization treatment of gold mining waste residue	Zhao Shuhua Zhang Taiping Chen Zhiliang Pan Weibin(4951)
Combustion process study and numerical simulation of municipal solid waste in grate incinerator	Zhu Xincei Hu Guichuan Lin Shunhong(4958)
A pilot scale study on a human feces composting in aerobic medium temperature composting reactor	Hu Tao Wang Xiaochang Li Qian Shi Honglei Bai Fan(4965)
Quenched and tempered blast furnace slag as slag fiber raw materials	Li Jie Zhang Yuzhu Liu Weixing Xing Hongwei Long Yue(4971)
Effects of maturity and N variation during hybrid aerobic composting of kitchen waste and water hyacinth	Zhang Rui Li Bing Fan Xing Chen Xueli(4978)
Influence of pH on leaching of pollutants from sewage sludge	Li Juanying Chen Jieyun Cao Hongyu He Peimin(4983)
Effects of chemical agents capped with cinder on overlying water and sediment during in-situ sediment treatment for organic pollutants	Zhang Ping Qian Guangren Wang Tianqi Zhou Wenbin(4990)
Effect of different heat treatment temperatures on anaerobic fermentation hydrogen production from municipal sludge	Lu Yuan Xie Yuhong Zheng Yuyi Liu Changqing(4995)
Volatilizing characteristic of lead and cadmium during co-processing in cement kiln	Cui Jingxuan Yan Dahai Li Li Wang Zuguang Yu Hongjin He Jie Wang Qi(5001)
Preparation and characterization of activated carbon from amygdalus shell	Yang Dan Liu Yongjun Zhang Chi Zhang Yinglong(5007)
Regulation of calcium on accumulation and tolerance of <i>Leersia hexandra</i> Swart under Cr ³⁺ stress	Wang Wenping Zhang Hui Liu Jie Huang Xiaowu Gu Chen(5012)
Absorption characteristics of Cr(VI) from leachate of chromium slag by silty clay and silty sand	Li Xilin Wang Laigui Hao Zhe Liu Ling(5019)
Absorption and accumulation characteristic of heavy metals by vegetation on the Taopu Landfill in Shanghai	Chen Zhitao Qin Renjuan Li Zifeng Ru Guangxin Jiang Lingmin Zhang Qi Zhang Dongmei(5025)
Screening of aerobic denitrobacteria from polluted water body and its characteristics of ammonium removal	Yu Luji Yang Qiang Li Tingmei Wu Xiaoning Guo Dongfan(5032)
Measurement and application of OUR in SBR based on FPGA	Zhong Weisheng Zhong Zheng Zhang Ping Wang Wenhai(5037)
Screening and identification of a cellulose-decomposing strain <i>Lysinibacillus fusiformis</i>	Wu Xiang Gan Bingcheng Peng Weihong Jia Dinghong Xie Liyuan Huang Zhongqian Gao Jian(5041)
Suspended particle removal characteristics of attached rotifers	Shen Chengyuan Wan Xiaojuan(5047)

锰铜复合催化剂常温催化氧化 NO

张豪杰 王发根 刘爽 何丹农

(纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

摘要 采用浸渍法,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了常温下对 NO 具有良好催化氧化活性的 Mn-Cu 复合催化剂。系统考察催化剂组分、焙烧温度等与催化剂性能的关系,结果显示 200℃ 干燥所得催化剂的活性最好,催化剂 15% Mn-24% Cu/ Al_2O_3 在常温下对 NO 的催化氧化效率达到 50% 以上。XRD 分析表明,催化剂活性组分为 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$,且随反应时间延长催化性能下降,其物相由 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 转变为活性较低的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相。

关键词 Mn-Cu 复合催化剂 常温催化氧化 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2013)12-4904-05

Catalytic oxidation of NO by Mn-Cu composite catalyst at room temperature

Zhang Haojie Wang Fagen Liu Shuang He Dannong

(National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China)

Abstract A series of manganese-copper composite catalysts were prepared by impregnation method using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the carrier and used for catalytic oxidation of NO at room temperature. The relations among composition of the catalyst, calcination temperature and catalyst activity were systematically investigated. The results showed that the catalyst possessed the highest activity baked at 200℃. The catalytic oxidation efficiency of 15% Mn-24% Cu/ Al_2O_3 catalyst on NO is above 50% at room temperature. XRD patterns showed that the active component of catalyst was $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$. The catalyst activity declined with the increase of the prolonging of reaction time and the crystal phases changed from $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ to $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ with low activity.

Key words manganese-copper composite catalysts; room temperature catalytic oxidation; $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$

氮氧化物(NO_x)是重要的大气污染物,它能形成酸雨及光化学烟雾,破坏生态环境,严重危害人类健康。氮氧化物(NO_x)选择性催化还原(SCR)技术因其高效、稳定等特点是目前应用最为广泛的脱硝技术,但其只有在高温条件下(200℃以上)才具有优良的活性,这带来了巨大的能量消耗问题,限制了催化剂的使用环境。为此,开发低温乃至常温处理 NO_x 的催化材料成为研究热点。

已有研究的催化剂主要是贵金属(Pt/SiO_2 ^[1]和 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ ^[2,3])和金属氧化物催化剂,其活性温度较高,通常需在 200~400℃ 才能获得较高的 NO 转化率,且贵金属催化剂价格昂贵。王辉^[4]研究 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 对 NO 的催化氧化活性,发现经 H_2 或 O_2 预处理后的催化剂活性优于预处理前,其中经 H_2 处理的催化剂活性增加更为显著。

金属氧化物催化剂中,Mn 基显现了较好的低温氧化 NO 性能。Li Hua 等^[5]合成了采用不同方法合成了一系列 Mn-Ce 氧化物催化剂,150℃ 时 NO 的

转化率能达到 60%。莫建红等^[6]测定了 Co-Ba-Al-O 复合氧化物负载 MnO_x 催化剂上 NO 氧化为 NO_2 的性能。结果表明,在空速 4 000 h^{-1} 、进口 NO 和 O_2 体积分数分别为 5×10^{-4} 和 10%,250℃ 时 NO 转化率为 75%,而 300℃ 时可高达 82%。Li Xiaohai 等^[7]通过浸渍法制备了一系列 Ce 掺杂 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂,200℃ NO 的转化率达到 58%。唐晓龙等^[8]采用沉淀法制备出一系列过渡金属氧化物催化剂,其中采用流变相法和低温固相法制备的锰氧化物催化剂在反应温度 150℃、NO 浓度为 5×10^{-4} 、 O_2 为 3%, N_2 为平衡气、空速 51 000 h^{-1} 条件下,NO 转化率分别为 65% 和 57%;采用浸渍法制备的 Mn/ TiO_2 -10% 催化剂,在反应温度 200℃、空速相同的条件下,NO 转化率为 47%。

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2013CB933200)

收稿日期:2012-10-08;修订日期:2012-12-17

作者简介:张豪杰(1980~),男,工程师,主要从事空气污染治理研究工作。E-mail:hjzhang@nercn.com.cn

目前,针对 NO 的常温催化氧化还缺乏深入的研究。本文以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了常温下对 NO 具有良好催化氧化活性的 Mn-Cu 复合催化剂,并对其催化氧化能力、物相结构等进行了系统的分析和表征。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将适量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50% 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,以 $\text{M}^{2+}:\text{NH}_4\text{Cl}=1:1$ 的摩尔比加入氯化铵制成混合溶液;采用等体积浸渍法将适量 20~40 目 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在上述混合溶液中浸渍 4 h。将浸渍后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 置于 120℃ 烘箱中干燥 12 h,然后在 200℃ 干燥 12 h 即得到催化剂。样品记为 $x\text{Mn-}y\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

1.2 催化剂表征

用日本理学的 D/max-TTR III 型 X-射线衍射分析仪对样品进行物相分析,管压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $5^\circ \sim 85^\circ$ 。采用 INCA 能谱仪测定其表面成分。

1.3 催化剂活性评价

活性炭材料吸附性能评价在 $\Phi 16$ mm、长 300 mm 直型玻璃管反应器中进行,反应在常压环境下进行,实验装置如图 1 所示。模拟气体由 NO 和空气配制而成,通过质量流量计配制所需 NO 气体浓度和气体流量,NO 气体体积浓度为 2×10^{-5} 。调节三通阀分别取原料气和净化气,气体浓度和成分用 42i-HL 型化学发光法 NO-NO₂-NO_x 分析仪 (Thermo Fisher Scientific) 测定。反应后的尾气排入浓碱溶液中吸收处理。所采用反应体积空速为 $21\ 600\ \text{h}^{-1}$ (1.8 L/min)、反应温度为 30℃、原料气湿度为 60%。

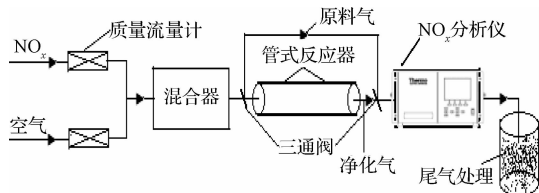


图 1 实验装置示意图

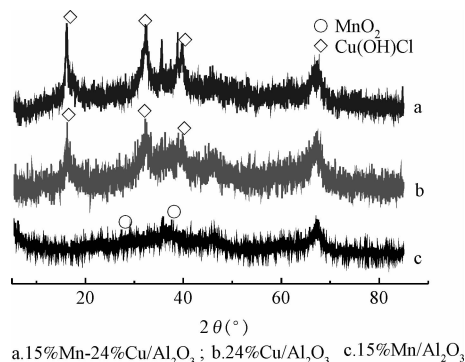
Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2 结果与讨论

2.1 催化剂常温催化氧化 NO 性能

通过控制硝酸铜和硝酸锰的加入量,制备不同

比例的铜锰复合催化剂。分别对催化剂 X 射线衍射分析,如图 2 所示,负载锰的催化剂出现微弱的 MnO_2 相,说明其可能被高度分散在 Al_2O_3 表面或者以无定形的形式存在,而负载铜和同时负载锰铜的催化剂则出现 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 相。结合催化剂性能,可认为 MnO_2 的高分散或无定形存在使得锰可能经由 $\text{Mn}(\text{IV}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{IV})$ 快速传递氧而改变晶格结构。 MnO_2 属易于体相还原给出晶格氧的金属氧化物,而还原态的 MnO 属 p 型半导体氧化物。含有大量可提供电子的中心,吸附 O_2 分子形成富电子物种 O^- 、 O^{2-} ,从而提高了催化剂的催化性能。考察催化剂活性结果如图 3、图 4、图 5 所示。由图 3 可知,单独浸渍硝酸锰或硝酸铜制备的催化剂对 NO 没有催化氧化能力,而同时负载时催化剂却具有较好的催化氧化性能,2 h 内 NO 平均转化效率达到 60.1%。



a. 15%Mn-24%Cu/ Al_2O_3 ; b. 24%Cu/ Al_2O_3 c. 15%Mn/ Al_2O_3

图 2 锰、铜负载催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts loaded by manganese and copper

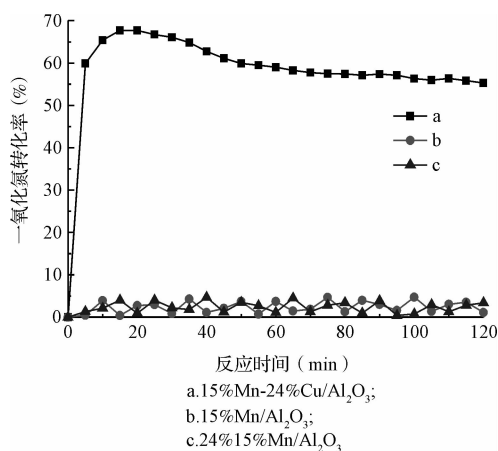


图 3 锰和铜负载对催化剂性能的影响

Fig. 3 Influence of manganese and copper loading on catalyst performance

图 4、图 5 表明, Mn 负载量不变时, 催化剂对 NO 催化氧化效果随 Cu 负载量增加而升高, 2 h 内 NO 的平均转化效率由 6.1% 提高到 59.4%; Cu 负载量不变时, 催化剂对 NO 催化氧化效果随 Mn 负载量增加而升高, 2 h 内 NO 的平均转化效率由 29.9% 提高到 60.1%。同时, 过低的 Cu 或 Mn 负载量都会致使催化剂性能降低, Cu: Mn > 1 时催化具有较高的催化活性, 结果显示 15% Mn-24% Cu/Al₂O₃ 样品对 NO 具有最好的催化氧化效果, 2 h 内 NO 的平均转化效率达到 60.1%。

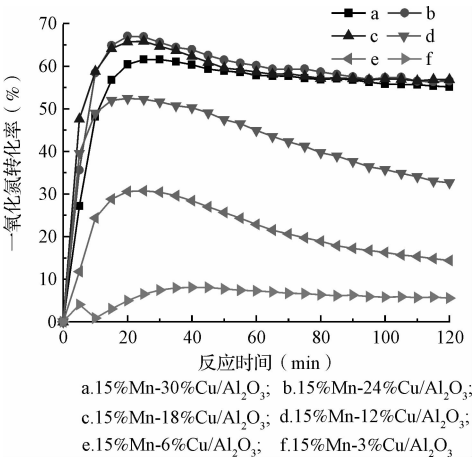


图 4 铜负载量对催化剂性能的影响
Fig. 4 Impact of copper loading on catalytic performance

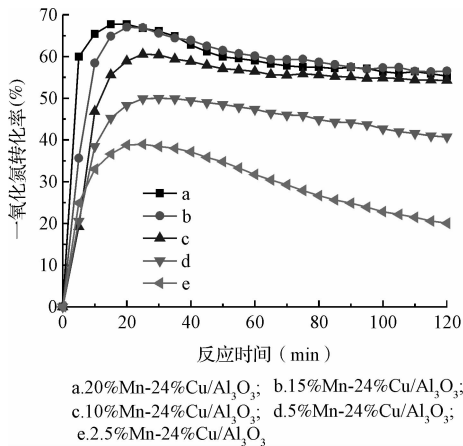


图 5 锰负载量变化对催化剂性能的影响
Fig. 5 Impact of manganese loading on catalytic performance

2.2 焙烧温度对催化剂性能影响

分别对 15% Mn-24% Cu/Al₂O₃ 催化剂在 200、300、400、500、600 和 700℃ 下进行干燥或焙烧处理, 所得催化剂对 NO 的催化氧化效率如图 6 所示。由

图 6 可知, 催化剂性能随焙烧温度升高而呈明显降低趋势。

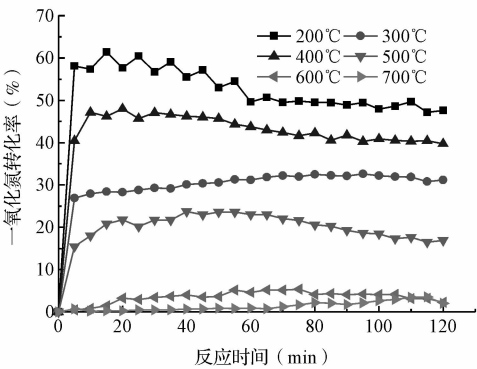


图 6 焙烧温度对催化活性的影响
Fig. 6 Impact of calcination temperature on catalytic performance

分别对不同温度焙烧的催化剂进行 X 射线衍射分析, 结果如图 7 所示。从图中可以看出, 200、300、400 和 500℃ 焙烧的催化剂碱式氯化铜晶型的衍射峰较强, 而 600℃、700℃ 焙烧的催化剂则出现明显的铝酸铜相。对比 X 射线图谱与标准图谱可以得出, 200 ~ 500℃ 焙烧的催化剂含有 2 种不同晶型结构的碱式氯化铜, 500℃ 焙烧的催化剂还出现了微弱的铝酸铜相。根据 JCPDS 数据卡片, 一种晶型结构为斜方型的 γ -Cu₂(OH)₃Cl (JCPDS # 25-1427); 另外一种晶型结构为斜方型的 Cu(OH)Cl (JCPDS # 23-1063)。

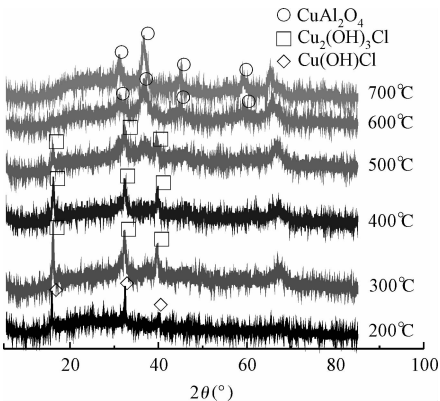


图 7 不同温度焙烧催化剂的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of catalysts baked at different temperatures

对比图 6, 600℃、700℃ 焙烧的催化剂对 NO 基本没有氧化能力, 说明铝酸铜不是催化剂的活性组分; 而 200 ~ 500℃ 焙烧的催化剂对 NO 具有较好的

氧化能力,尤其 200℃ 焙烧的催化剂在 2 h 内能保持 50% 以上的催化氧化效率,且随着 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 晶型的出现,催化剂的催化反应活性显著提高。由结果分析说明,碱式氯化铜是催化剂活性组分,且 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 比 $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 具有较高的活性^[9-11]。

2.3 催化剂性能随反应时间变化

图 8 显示了催化剂 15% Mn-24% Cu/ Al_2O_3 在 20 h 内催化性能的变化趋势,结果表明,随时间延长,催化剂对 NO 的催化效率由开始的 65.6% 降低到 26.5%。通过对新鲜样品和反应 10、15 和 20 h 后样品进行 X 射线衍射分析(图 9、图 10)发现, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 的特征峰强度随时间延长呈现明显减弱和宽化,且出现分峰现象。由图 10(扫描范围 $10^\circ \sim 20^\circ$ 、扫描速率 $1^\circ/\text{min}$)可以发现,经历不同反应时间后,催化剂物相结构发生明显改变, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 特征衍射峰强度随反应时间延长明显减弱,而 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 特征衍射峰强度随反应时间延长明显增强。综合分析图 8 ~ 图 10,可认为催化剂的性能变化归因于反应过程中 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 部分发生相变,转变为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。

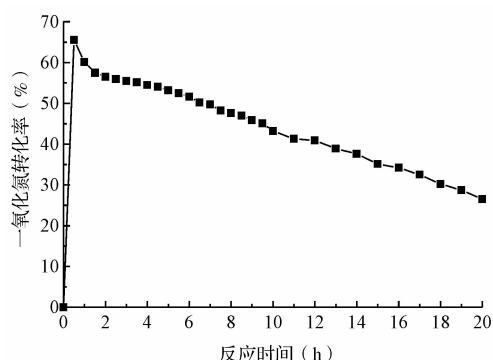


图 8 反应时间对催化剂活性影响

Fig. 8 Impact of reaction time on catalytic performance

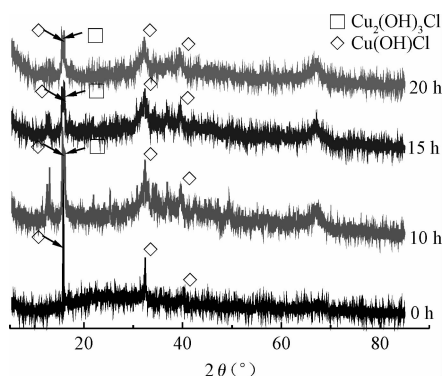


图 9 不同反应时间催化剂 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of catalysts at different reaction times

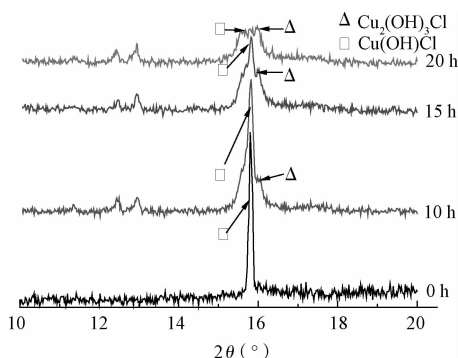


图 10 反应过程中催化剂 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of catalysts at different reaction times

3 结 论

氧化铝单独负载锰或铜物种所得的催化剂没有催化氧化 NO 能力,同时负载锰铜物种时以催化剂 15% Mn-24% Cu/ Al_2O_3 的性能最佳,在常温下 2 h 内对 NO 的催化氧化效率达到 60.1%。

结果显示,催化剂在 200℃ 干燥时活性最好,XRD 分析表明,催化剂活性组分为 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$,且催化剂性能随反应时间延长而下降,其物相由 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 转变为活性较低的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相。

XRD 同时发现,催化剂表面检测不到锰物种的特征衍射峰存在。分析表明,锰物种在氧化铝表面高度分散或以无定形态出现增加了晶格氧的流动性,从而促进了催化剂催化活性的提高。

参 考 文 献

- [1] Després J., Elsener M., Koebel M., et al. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/ SiO_2 . Appl. Catal. B, **2004**, 50(2):73-82
- [2] Schmitz P. J., Kudla R. J., Drews A. R., et al. NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation. Appl. Catal. B, **2006**, 67(3-4):246-256
- [3] Olsson L., Fridell E. The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + 1/2\text{O}_2$ over Pt/ Al_2O_3 and Pt/ $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Catal., **2002**, 210(2):340-363
- [4] 王辉. NO 选择催化氧化的催化剂和反应机理研究. 上海:华东理工大学硕士学位论文,1999
Wang Hui. Studies on the mechanism of selective catalytic oxidation catalyst on NO. Shanghai: Master's Degree Thesis, 1999

- sis of East China University of Science and Technology, **1999**(in Chinese)
- [5] Li Hua, Tang X. L., Yi H. H., et al. Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Ce-O_x catalyst. Journal of Rare Earths, **2010**, 28(1):64-68
- [6] 莫建红, 童志权, 张俊丰. Mn/Co-Ba-Al-O 催化氧化 NO 性能研究. 环境科学学报, **2007**, 27(11):1793-1798
- Mo J. H., Tong Z. Q., Zhang J. F. Performance of Mn/Co-Ba-Al-O for catalytic oxidation of nitric oxide. Acta Scientiae Circumstantiae, **2007**, 27(11):1793-1798(in Chinese)
- [7] Li Xiaohai, Zhang Shule, Jia Yong, et al. Selective catalytic oxidation of NO with O₂ over Ce-Sdoped MnO_x/TiO₂ catalysts. Journal of Natural Gas Chemistry, **2012**, 21(1):17-24
- [8] 唐晓龙, 李华, 易红宏. 过渡金属氧化物催化氧化 NO 实验研究. 环境工程学报, **2010**, 4(3):639-643
- Tang X. L., Li H. Yi H. H. Transition metal oxides catalysts for oxidation of nitric oxide. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2010**, 4(3):639-643(in Chinese)
- [9] Fleet M. E. The crystal stucture of paratacamite, Cu₂(OH)₃Cl. Acta Cryst., **1975**, B31(1):183-187
- [10] Iitaka Y., Locchi S., Oswald H. R. Die Kristallstruktur von CuOHCl. Helvetica Chimica Acta, **1961**, 44(7):2095-2103
- [11] Cunne Y., Riou A., Gerault Y., et al. Synthesis and crystal structures of Cd(OH)Cl and Cu(OH)Cl and relationship to brucite type. Journal of Solid State Chemistry, **2000**, 151(2):308-312