

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9

第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)
郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析	郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)
济南市背景区域大气 PM _{2.5} 污染特征及其对能见度的影响	别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估	刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)
2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势	刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)
长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征	赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)
燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征	杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)
高速公路沿线 PM _{2.5} 中重金属污染特征	李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)
北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险	胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)
风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用	秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (3935)
京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)
成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱	周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)
工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估	孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)
典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析	王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)
不同方法制备 Co ₃ O ₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制	仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)
全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征	崔杰文, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)
江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素	史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笪文怡, 季鹏飞 (4000)
城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素: 以宁波市小浞江为例	高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)
水华对沉积物中氮的转化和去除的影响	肖琳, 杨佳怡 (4018)
沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性	刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)
汾河下游雨季硝酸盐污染源解析	汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)
新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律	魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)
基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性	张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)
FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较: 以贵州三座水库为例	陈倩, 李秋华, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)
天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制	邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)
镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb ²⁺ 的去除	何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)
2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb ²⁺	晋圣兆, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)
钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验	白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)
大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除	贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建峰 (4105)
A ² /O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化	荣懿, 刘小叙, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)
上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能	杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)
微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析	张若晨, 陈川, 邵博, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)
基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验	张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)
聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比	易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)
厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学	唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)
Ca ²⁺ 对污泥硝化活性和絮凝沉降性能的影响	张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)
从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷	畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)
信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响	徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏清旋 (4177)
海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响	胡越航, 宣丽霞, 裴琼芬 (4185)
耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析	赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)
稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响	保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)
地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响	陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)
氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N ₂ O 排放的影响	吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)
三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N ₂ O) 分布和释放	程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)
沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响	朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)
新建铅蓄电池集聚区对周边土壤环境的影响: 基于重金属空间特征	丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)
不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响	杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)
基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法	张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)
缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征	罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)
西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响	田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)
调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析	彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)
海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源	陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)
《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)	

不同方法制备 Co_3O_4 催化剂 CO-SCR 性能及机制

仲雪梅, 张涛, 李佳荫, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振*

(中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: 氮氧化物(NO_x)是造成细颗粒物、近地面臭氧等大气污染问题的重要前体物。随着大气污染治理行动的深入, 对工业锅炉/窑炉烟气排放的 NO_x 进行控制十分重要。采用不同方法制备了一系列 Co_3O_4 催化剂, 考察了不同制备方法对 CO 选择性催化还原 NO(CO-SCR)反应活性的影响, 通过 BET、XRD、Raman、HR-TEM 和 SEM 等技术对该系列催化剂进行了表征。活性测试表明, 以硫酸钴为前驱体用固态研磨法制备的 Co_3O_4 -S 催化剂具有更优异的 CO-SCR 反应活性, 且表现出较好的抗水蒸气性能, 以醋酸钴为前驱体用固态研磨法制备的 Co_3O_4 -C 催化剂显示出较好的抗水性能。NO 氧化结果显示, 催化剂的 NO 氧化效果越好, CO-SCR 活性也越好。Raman 表征结果显示, Co_3O_4 -S 表面可能含有更多的 Co^{2+} 离子, 从而有利于形成氧空位。H₂-TPR 结果表明, Co_3O_4 -S 催化剂的氧化还原性较好。HR-TEM 表征发现 Co_3O_4 -S 和 Co_3O_4 -O 主要暴露 (111) 和 (220) 晶面, 而更多 (220) 晶面的暴露可能更有利于反应的进行。

关键词: Co_3O_4 ; CO-SCR; 制备方法; 晶面; 抗水蒸气

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-3982-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201901100

CO-SCR Performance and Mechanism over Co_3O_4 Catalysts

ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, QIN Xuan, WANG Ya-zhou, ZENG Jie, ZHANG Guang-ming, CHANG Hua-zhen*

(School of Environment & Natural Resource, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Nitrogen oxide (NO_x) is an important precursor for many air pollution problems such as fine particulate matter and ground-level ozone. Because air pollution levels increase daily, it is important to control NO_x emissions from industrial boiler flue gas. A series of different Co_3O_4 catalysts was prepared in this study by different methods. The effects of the preparation methods on selective catalytic reduction of NO by CO (CO-SCR) were investigated. The catalysts were characterized by BET, XRD, HR-TEM, and Raman. The results show that the Co_3O_4 -S catalyst, prepared by solid grinding with cobalt sulfate as the precursor, had better CO-SCR activity and H₂O resistance and that Co_3O_4 -C, prepared by solid grinding with cobalt acetate as the precursor, showed excellent H₂O resistance. The NO oxidation results showed that better NO oxidation activity over the catalysts is an important reason for the improved CO-SCR activity. The Raman results indicate that more Co^{2+} ions appeared on the surface of Co_3O_4 -S, which benefited the formation of oxygen vacancies. The H₂-TPR results showed better redox property of the Co_3O_4 -S catalyst. The HR-TEM results shoes that the (111) and (220) crystal planes were exposed mainly on Co_3O_4 -S and Co_3O_4 -O and that more (220) crystal planes are conducive to improved reaction.

Key words: Co_3O_4 ; CO-SCR; preparation methods; crystal plane; water resistance

氮氧化物 (NO_x) 是造成大气中细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$)、近地面臭氧以及酸雨问题的重要前体物。随着大气污染治理行动的深入, 需要对水泥窑炉等工业锅炉/窑炉排放的 NO_x 进行控制。除 NO_x 以外, 水泥窑炉等烟气中常含有一氧化碳 (CO)、氧气等气体组分。目前, 利用选择性催化还原 (SCR) 技术对水泥窑炉等烟气脱硝存在许多问题, 当烟温低于 250℃ 时, 反应体系中容易生成硫酸氢铵 (ABS), ABS 容易造成催化剂失活, 导致管道堵塞和设备腐蚀^[1]。利用 CO 选择性催化还原 NO_x 的反应 (CO-SCR) 已被广泛应用于汽车尾气净化。如果能利用烟气中的 CO 还原 NO_x , 不仅可以同时消除烟气中的两种污染物, 还能避免利用 NH_3 -SCR 进行工业锅炉/窑炉烟气脱硝的运行成本过高、低温生成 ABS、以及钒基催化剂中毒等问题^[2]。

近年来, 为提高 CO 还原 NO_x 技术的经济性, 非贵金属氧化物催化剂引起了研究者的广泛关注。据报道, Cu、Ce、Fe、Ni、Mn 和 Co 等金属氧化物催化剂对 CO 还原 NO_x 均具有一定的催化活性^[3, 4]。在无氧气存在时, Fe、Cu 和 Ni 等的氧化物具有较好的催化活性^[4]。然而, 很多研究表明, O_2 对 CO-SCR 的活性有显著影响。从已有报道可以看出, 当 O_2 浓度很低时, NO 转化率往往较高; 而高浓度的 O_2 存在通常不利于 NO 的还原^[1]。 O_2 的吸附能力强于 NO, 它将与 NO 竞争并吸附在催化剂上。这将导致吸附的 NO 减少, 吸附的 O 增加。因

收稿日期: 2019-01-11; 修订日期: 2019-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51778619, 21577173); 国家重点研发计划项目 (2016YFC0203900)

作者简介: 仲雪梅 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为烟气脱硝新技术, E-mail: 2462190344@qq.com

* 通信作者, E-mail: chz@ruc.edu.cn

此,高浓度的 O_2 将抑制 CO-SCR 的发生.有研究认为,仅当 O_2 浓度低于一个阈值时,CO-SCR 反应才能发生^[5]. O_2 会使金属氧化物上的氧空位减少甚至消失,导致 CO-SCR 反应活性降低^[6].此外,在热力学上, O_2 也不利于 CO-SCR 反应的发生^[7].工业锅炉/窑炉烟气中往往含有一定浓度的 O_2 ,如何抑制 O_2 对 CO-SCR 活性的影响是该技术应用于烟气脱硝需要面对的挑战.

Co_3O_4 具有极好的氧化还原性,它在许多催化反应中都有广泛的应用.Wang 等^[8] 的研究发现,不同形貌的 Co_3O_4 催化剂的 CO 氧化活性差别很大,他们认为 (110) 晶面对 CO 氧化具有优异的活性,可能是由于该晶面可以在表面形成更多的氧空位.Xie 等^[9] 也指出形貌对 CO 氧化活性具有重要的影响,他们通过油浴法制备了棒状结构的 Co_3O_4 ,发现 Co_3O_4 纳米棒主要暴露了 (110) 晶面,促进了表面 Co^{3+} 的生成,并通过动力学研究证明了 Co^{3+} 是该催化剂的主要活性中心.

同时,不少研究报道 Co_3O_4 对 CO 还原 NO 也有很好的催化能力.例如,Simonot 等^[10] 对 CO + NO 的反应研究中发现, Co_3O_4 可以有效地促进 N_2O 在中温区间的分解.Wang 等^[11] 认为 Co_3O_4 和 CeO_2 之间的强相互作用可以促进 CO + NO 反应的进行.Lima 等^[12] 在研究 Zr 负载 Co 氧化物催化剂的 CO + NO 反应中发现,一步法制备的 Zr 负载 Co 的催化剂可以促进 Co_3O_4 和 Co^{2+} 的合理分散,从而提高 CO + NO 反应的活性.Zhang 等^[13] 报道 Co 的掺杂可以显著提高 Pd/Ba/Al 催化剂的 CO + NO 反应活性.

本文利用不同制备方法制备了一系列 Co_3O_4 催化剂,并将这些 Co_3O_4 样品应用于 CO-SCR 反应.重点考察了制备方法和前驱体对不同样品 CO-SCR 活性的影响,并对 CO-SCR 反应途径进行了初步解析,以期对工业锅炉/窑炉新型烟气脱硝技术开发提供一定的理论指导.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

(1) 固态研磨法(醋酸钴为前驱体)^[8] 将 20 mmol 四水合醋酸钴(西亚试剂,AR)研磨成粉末,加入 40 mmol 氟化铵(国药集团化学试剂有限公司,AR),继续研磨 1 h. 60℃ 水浴加热 12 h, 400℃ 煅烧 2 h(升温速率为 5℃·min⁻¹). 用该方法制备的样品以 Co_3O_4 -C 表示.

(2) 固态研磨法(硫酸钴为前驱体)^[8] 将 20 mmol 硫酸钴(七水合硫酸钴,国药集团化学试剂有

限公司,AR)研磨成粉末状,加入 40 mmol 二水合草酸(国药集团化学试剂有限公司,AR),研磨 1 h. 用大量去离子水溶解,60℃ 水浴加热 48 h,室温放置 12 h, 300℃ 煅烧 2 h, 升温速率为 2℃·min⁻¹. 该方法制备的样品以 Co_3O_4 -S 表示.

(3) 模板剂法^[14] 以 PVP(聚乙烯吡咯烷酮,国药集团化学试剂有限公司,GR)为导向剂、乙二醇(北京化工厂,AR)和水为溶剂.称取 20 mmol 四水合乙酸钴和 0.1868 g PVP,加入 200 mL 乙二醇和 100 mL 水,搅拌,超声分散 0.5 h,随后将溶液转入高压反应釜中,200℃ 水热反应 24 h.待反应釜自然冷却至室温,离心分离得到粉红色沉淀,依次用水、无水乙醇洗涤 3 次,置于干燥箱中 80℃ 干燥,得到半成品.将半成品放入马弗炉(上海一恒科技有限公司, SX2-4-10NP),空气气氛下以 10℃·min⁻¹ 速率升温至 350℃,焙烧 2 h. 该方法制备的样品以 Co_3O_4 -G 表示.

(4) 油浴法^[9] 将 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20 mmol 溶解于 60 mL 乙二醇中,在油浴中缓慢加热到 160℃,然后加入 200 mL 0.2 mmol·L⁻¹ 的 Na_2CO_3 溶液(无水碳酸钠,西陇化工股份有限公司,AR),在 N_2 保护下老化 1 h,洗涤过滤,50℃ 烘干,450℃ 煅烧 4 h. 该方法制备的样品以 Co_3O_4 -O 表示.

1.2 催化剂活性评价

催化剂的 CO-SCR 活性评价在固定床反应器上进行.一般地,催化剂用量为 0.15 g. 气体组成如下:总流量为 200 mL·min⁻¹, NO 的体积分数为 500 × 10⁻⁶, CO 的体积分数为 1 000 × 10⁻⁶, O_2 的体积分数为 2%, N_2 为平衡气,考察水蒸气影响时进气中水蒸气浓度为 5%. 体积空速约为 8.5 × 10⁵ h⁻¹. NO 氧化测试的气体组成如下:总流量为 200 mL·min⁻¹, NO 的体积分数为 500 × 10⁻⁶, O_2 的体积分数为 2%, N_2 为平衡气.

催化剂活性用 NO 转化率表征,选择性用 N_2 选择性表征,计算公式如下:

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

$$\text{N}_2 \text{ 选择性} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}} \times 100\%$$

1.3 催化剂表征

采用 BET、XRD、Raman、HR-TEM、 H_2 -TPR 和 NO 吸附原位红外等方法进行催化剂的表征. BET 测试为在 N_2 气氛, 573 K 下脱附 4 h, 随后以 N_2 为吸附质在 77 K 下进行. XRD 使用 D8 Advance 仪器(德国布鲁克 axs 公司)进行测试,扫描速度为

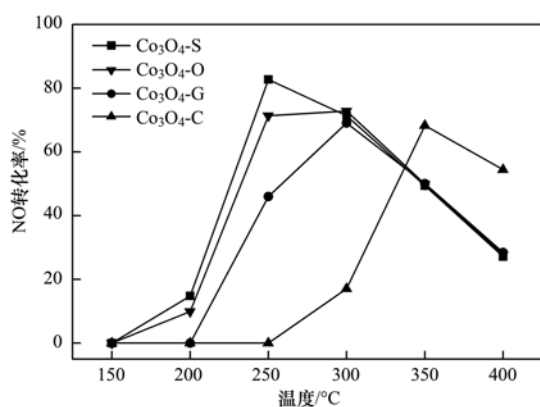
$10(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$. H_2 -TPR 使用 ChemiSorb2720 化学吸附仪(美国麦克仪器公司)测定, 样品质量 50 mg, 气体流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. HR-TEM 表征使用 JEOL-2100 电子显微镜(日本电子株式会社)进行. 拉曼测量使用共焦显微探针拉曼系统, 使用空气冷却的电荷耦合检测器和 632.8 nm 氦氖光源.

2 结果与分析

2.1 催化剂活性

不同方法制备的 Co_3O_4 样品的 CO-SCR 催化活性如图 1 所示. 可以看出, 不同的催化剂起活温度

差别较大. 在 250°C 时, 以硫酸钴为前驱体用固态研磨法制备的 Co_3O_4 -S 上的 NO 转化率可以达到 80% 以上, 并且其氮气选择性可以达到 80% 以上. Co_3O_4 -O 相比 Co_3O_4 -S 显示出更好的氮气选择性. 250°C 下不同催化剂样品的 NO 转化率顺序为 Co_3O_4 -S > Co_3O_4 -O > Co_3O_4 -G > Co_3O_4 -C. 同时, 不同的样品显示出不同的最佳活性温度区间. Co_3O_4 -S 催化剂的低温 NO 转化率较高; Co_3O_4 -C 显示出更好的高温活性, 并在 350°C 时达到最高的转化率. 结果表明, 不同制备方法制备的 Co_3O_4 样品上 CO-SCR 活性具有明显差别.



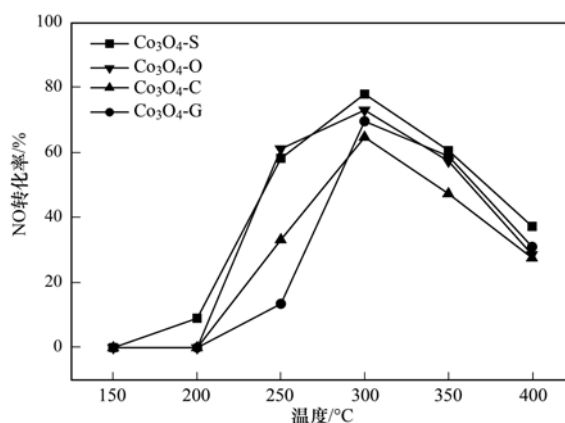
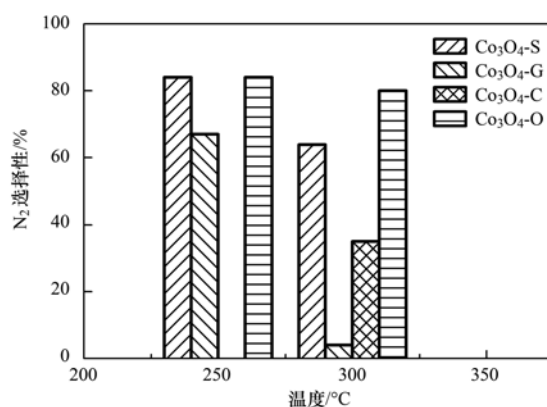
气体总流量为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, NO 的体积分数为 500×10^{-6} , CO 的体积分数为 1000×10^{-6} , O_2 的体积分数为 2%, N_2 为平衡气

图 1 不同方法制备 Co_3O_4 催化剂的 CO-SCR 反应性能及 N_2 选择性

Fig. 1 CO-SCR catalytic performance over Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

水蒸气是烟气中常见的组分, 对 SCR 脱硝性能影响较大. 为了考察水蒸气的影响, 本研究测试了水蒸气存在条件下不同 Co_3O_4 催化剂 CO-SCR 反应性能, 结果如图 2 所示. 可以看出, 在 5% H_2O 存在时, 4 种催化剂 CO-SCR 活性均有不同程度降低, 并且低温时水蒸气对活性影响更大, 值得注意的是 Co_3O_4 -C 在有水蒸气的情况下催化剂低温活性反而提高. 此外, Co_3O_4 -S 和 Co_3O_4 -O 催化剂仍然具有较好的脱硝活性. 在 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围内, 两者仍具有 60% 甚至更高的 NO 转化率. 该结果表明, 本研究开发的 Co_3O_4 -S 和 Co_3O_4 -O 催化剂具有较好地抗水蒸气性能, 为该系列催化剂在实际烟气中的应用提供了更大可能性.

为了分析不同样品的 CO-SCR 反应活性差异, 本研究考察了不同 Co_3O_4 催化剂上的 NO 催化氧化性能, 结果如图 3 所示. 可以看出, 不同的 Co_3O_4 催化剂样品的 NO 催化氧化活性差别较大. 在 250°C 以下, Co_3O_4 -S 和 Co_3O_4 -O 催化剂具有更好的 NO 氧化活性. 在 250°C 以上, Co_3O_4 -O 催化剂比其他样品具有更好的 NO 氧化活性. 而 Co_3O_4 -G 和 Co_3O_4 -C 的 NO 氧化活性明显低于前述两个样品, 尤其是在低



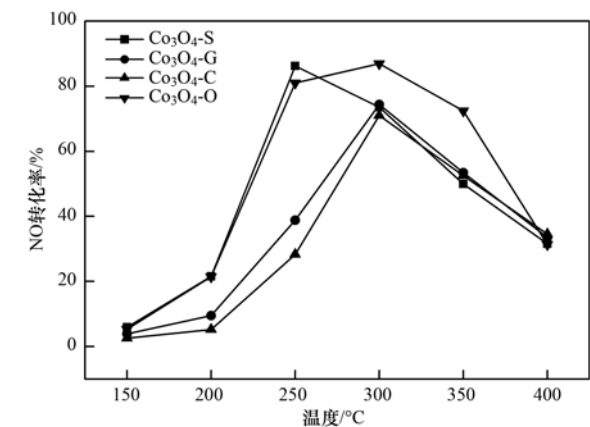
气体总流量为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, NO 的体积分数为 500×10^{-6} , CO 的体积分数为 1000×10^{-6} , O_2 的体积分数为 2%, H_2O 的体积分数为 5%, N_2 为平衡气

图 2 水蒸气对不同 Co_3O_4 催化剂 CO-SCR 反应性能的影响

Fig. 2 Effect of H_2O on CO-SCR performance over different Co_3O_4 catalysts

温区间. 这些结果表明, 优异的 NO 催化氧化活性可能是 Co_3O_4 -S 和 Co_3O_4 -O 催化剂具有较好 CO-SCR 活性的重要原因.

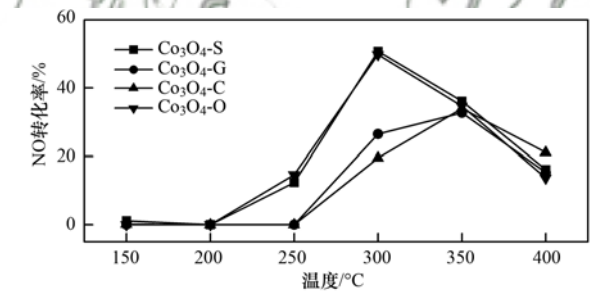
对不同 Co_3O_4 催化剂的 NO 催化氧化反应进行了抗水性研究, 结果如图 4 所示. NO 催化氧化抗



气体总流量为 200 mL·min⁻¹, NO 的体积分数为 500 × 10⁻⁶, O₂ 的体积分数为 2%, N₂ 为平衡气

图 3 不同方法制备的Co₃O₄催化剂 NO 催化氧化性能
Fig. 3 NO oxidation performance over Co₃O₄ catalysts prepared by different methods

水实验可以看出,不同Co₃O₄催化剂在水存在下的NO催化氧化性能均有较大幅度的降低.对比CO-SCR反应的抗水性实验可以得出,催化剂对NO催化氧化反应体系的抗水性不如CO-SCR反应体系.这说明CO的通入对于缓解催化剂上的水中毒有一定的作用,催化剂上可能存在中低温水煤气变换反应^[15~17],从而提高了催化剂CO-SCR反应体系的抗水性.



气体总流量为 200 mL·min⁻¹, NO 的体积分数为 500 × 10⁻⁶, O₂ 的体积分数为 2%, H₂O 的体积分数 5%, N₂ 为平衡气

图 4 不同方法制备的Co₃O₄催化剂 NO 催化氧化抗水性
Fig. 4 Water-resistance performance of NO oxidation system over Co₃O₄ catalysts prepared by different methods

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 N₂ 吸附-脱附测试

图 5 是Co₃O₄系列催化剂的N₂吸附-脱附等温线.从中可见,催化剂的吸附等温线为第Ⅱ类吸附特性^[18].此外,样品在 $p/p_0 > 0.8$ 处吸附量急剧增加,说明样品中存在由纳米颗粒堆积而成的大孔结构.由表 1 中数据可知,通过多点 BET 公式计算得Co₃O₄系列催化剂的比表面积 S_{BET} 在 7 ~ 64.4 m²·g⁻¹之间,说明制备方法对催化剂的比表面积影响较大,Co₃O₄-S 和Co₃O₄-O 催化剂具有更

大的比表面积,而大的比表面积可以为反应提供更多的反应活性位.可以认为,较大的比表面积是Co₃O₄-S 和Co₃O₄-O 活性较好的原因之一.此外,由表 1 可知,制备方法对催化剂的孔体积影响也比较大.

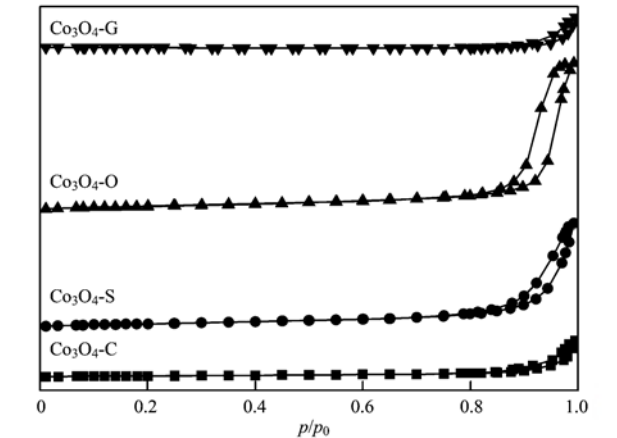


图 5 不同方法制备的Co₃O₄催化剂的 N₂ 吸附脱附曲线
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption curves of Co₃O₄ catalysts prepared by different methods

表 1 不同方法制备的Co₃O₄催化剂的比表面积、总孔体积、耗氢量和 Raman 分析结果

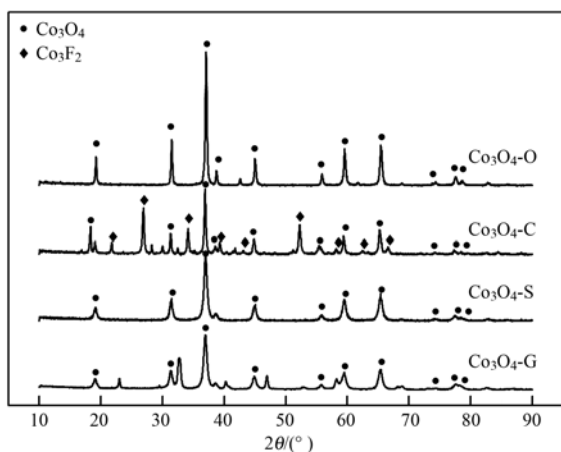
Table 1 Structure parameters, H₂ consumption and Co²⁺/(Co²⁺+Co³⁺) from Raman results of Co₃O₄ catalysts prepared by different methods

样品	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹	总孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	耗氢量 /μmol·g ⁻¹	Co ²⁺ / (Co ²⁺ + Co ³⁺) ¹⁾
Co ₃ O ₄ -S	55.190 4	0.35	0.34	0.17
Co ₃ O ₄ -O	64.401 9	0.50	0.30	0.13
Co ₃ O ₄ -C	17.914 4	0.12	0.23	0.10
Co ₃ O ₄ -G	7.813 6	0.11	0.29	0.07

1) Co²⁺/(Co²⁺+Co³⁺)的比例由代表Co²⁺的Raman F_{2g}振动模式强度和代表Co³⁺的Raman A_{1g}振动模式强度计算得出

2.2.2 催化剂的物相结构表征(XRD)

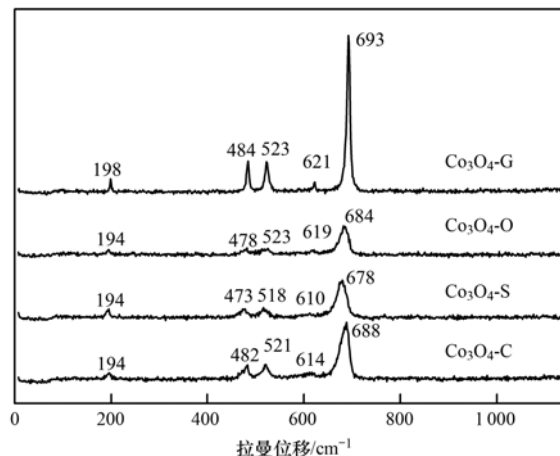
XRD 是检验材料物相结构的重要手段之一.图 6 为Co₃O₄系列催化剂的 XRD 谱图,从中可以看出,所有的催化剂都在 2θ 角为 19°、31.27°、36.85°、38.55°、44.81°、55.66°、59.35°、65.23°、74.12°、77.34°和 78.4°处出现了衍射峰,这些衍射峰归属于典型的Co₃O₄特征衍射峰^[19~21],分别对应于(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)、(533)和(622)晶面(JCPDS PDF43-1003).除此之外,Co₃O₄-C 催化剂还展示出CoF₂的特征衍射峰,这可能与其制备过程中加入氟化铵(NH₄F)有关.结合催化剂的抗水性测试可以发现,CoF₂晶相可能存在一定的抗水性,已有研究表明,氟化物可以改变材料表面的亲水性^[22].

图 6 不同方法制备的 Co_3O_4 催化剂的 XRD 谱图Fig. 6 XRD spectra of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

2.2.3 催化剂的 Raman 表征

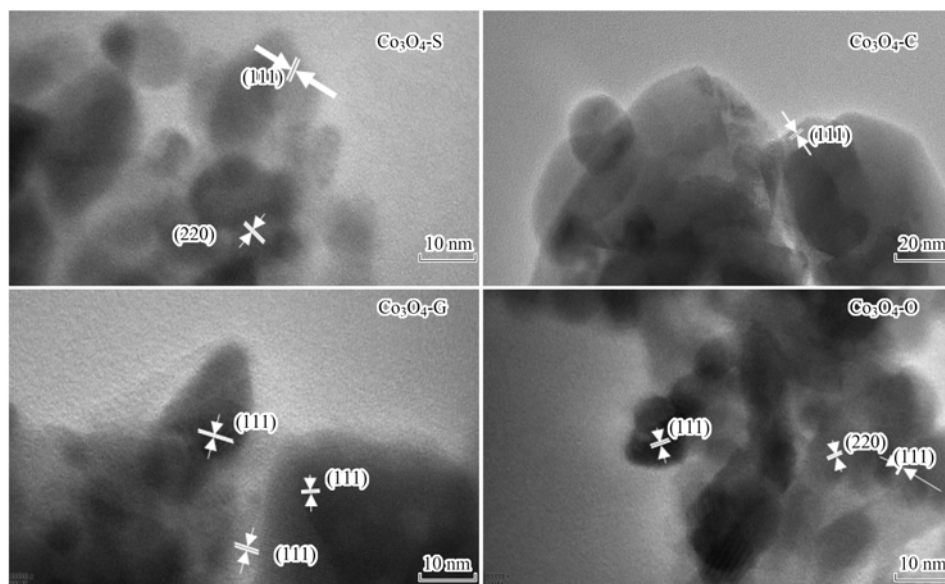
Raman 光谱是一种能够获得 M-O 排列和晶格缺陷结构信息的表征手段^[23]. 图 7 为 Co_3O_4 系列催化剂的 Raman 光谱图. 从中可以看出, 在 194 ~ 198、473 ~ 484、518 ~ 523、610 ~ 621 和 678 ~ 693 cm^{-1} 处出现 5 个 Raman 特征峰, 归属于 Co_3O_4 尖晶石结构的 $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ Raman 振动模式, 而该结构由八面体 CoO_6 和四面体 CoO_4 组成^[24-27]. 其中, A_{1g} (194 ~ 198 cm^{-1}) 归属于 Co^{3+}O_6 对称振动模式, 位于 473 ~ 484 cm^{-1} 和 518 ~ 523 cm^{-1} 的 Raman 振动峰归属于 E_g 和 F_{2g}^2 的对称振动模式, 位于 610 ~ 621 cm^{-1} 的 Raman 振动峰归属于 F_{2g}^1 的对称振动模式, F_{2g}^3 (678 ~ 693 cm^{-1}) 对称振动模式归属于四面体 Co^{2+}O_4 的振动. 因此, $F_{2g}^3/(F_{2g}^3 + A_{1g})$ 的比值可以计算出各个样品中 Co^{2+} 离子的相对含量, 结果见

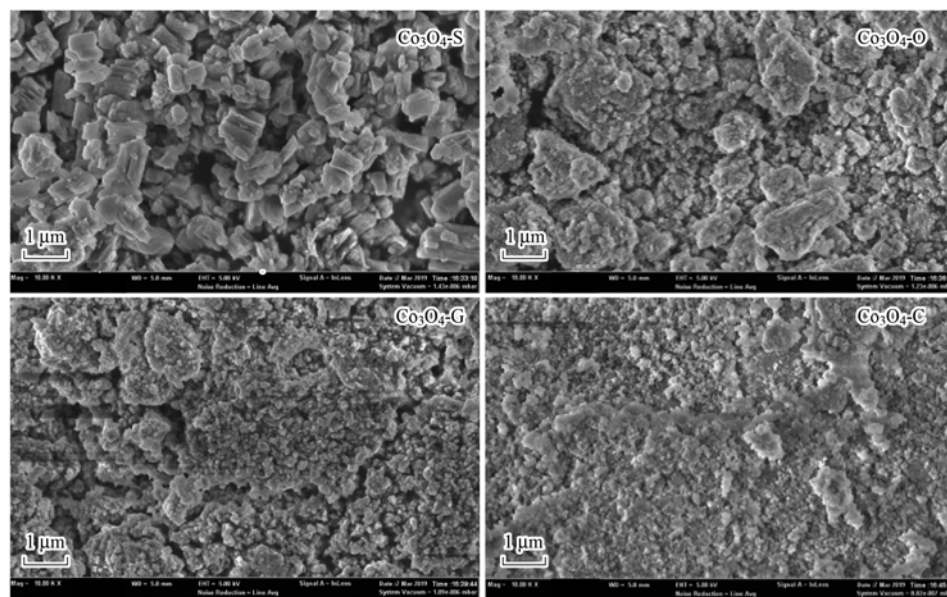
表 1, 从中可以看出 Co_3O_4 -S 中含有最多的 Co^{2+} 离子, 较多的 Co^{2+} 离子存在可能是 Co_3O_4 -S 样品 CO-SCR 活性高的重要原因.

图 7 不同方法制备的 Co_3O_4 催化剂的 Raman 谱图Fig. 7 Raman spectra of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

2.2.4 催化剂的形貌表征(HR-TEM 和 SEM)

为了进一步考察 Co_3O_4 系列催化剂形貌结构, 对该系列样品进行了透射电镜及扫描电镜表征. 图 8 为不同样品的高分辨透射电镜(HR-TEM)照片, 从中可以看出, 4 个样品均由纳米颗粒堆积而成. 此外, 由图 8 可以看出, Co_3O_4 -C 和 Co_3O_4 -G 主要暴露 (111) 晶面, 而 Co_3O_4 -O 和 Co_3O_4 -S 主要暴露 (111) 和 (220) 晶面. 结合活性测试结果可以推测, (220) 晶面可能更有利于反应的进行. 4 种 Co 氧化物催化剂的表面状态在 SEM 表征结果下显示出很大的不同(见图 9). Co_3O_4 -S 的 SEM 结果显示其主要由小颗粒构成. 从 SEM 结果可以看出, 4 种催化

图 8 不同制备方法制备的 Co_3O_4 催化剂 HR-TEM 照片Fig. 8 HR-TEM images of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

图9 不同制备方法制备的 Co_3O_4 催化剂 SEM 照片Fig. 9 SEM images of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

剂发生团聚的趋势为: $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-S} < \text{Co}_3\text{O}_4\text{-O} < \text{Co}_3\text{O}_4\text{-G} < \text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}$.

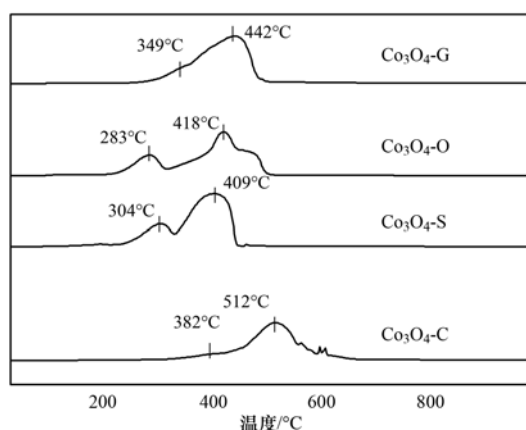
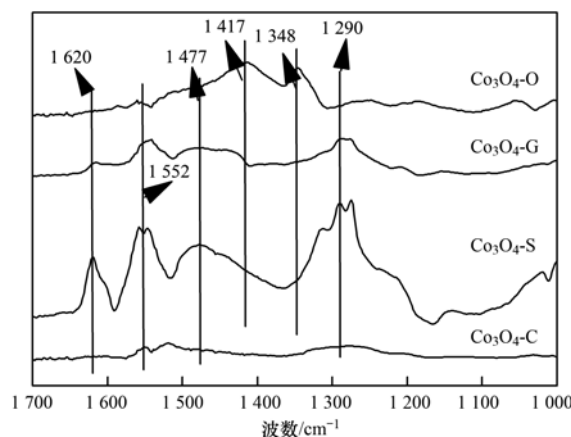
2.2.5 催化剂的氧化还原性表征(H_2 -TPR)

H_2 程序升温还原反应(H_2 -TPR)可以反映样品中金属离子氧化能力的强弱、表面氧和体相混合中氧的性能以及样品稳定性^[27]. 在 H_2 -TPR 还原过程中的还原峰温(T_{red})可以作为催化剂氧化还原能力的量度, T_{red} 越低, 催化剂的氧化还原能力越强. 图 10 为 Co_3O_4 系列催化剂的 H_2 -TPR 测试结果, 从中可知, 各个样品主要展现出两个还原峰, 可归属于 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 的还原和 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ 的还原过程^[28, 29]. 此外, 还原峰温度按照从低到高的顺序为: $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-S} < \text{Co}_3\text{O}_4\text{-O} < \text{Co}_3\text{O}_4\text{-G} < \text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}$, 这与活性测试结果相一致. 表 1 中的耗氢量计算结果表明, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-S}$ 的耗氢量最大, 进一步说明该催化剂具有较强的氧

化还原能力. 催化剂的氧化还原性是决定催化剂活性的一个关键因素.

2.2.6 催化剂的 NO 吸附原位红外表征

图 11 为 40°C 时 Co_3O_4 系列催化剂 NO 吸附的原位红外表征图谱. 从中可见, 催化剂上 NO_x 吸附物种主要为单齿配位硝酸盐(1290 cm^{-1} 和 1477 cm^{-1}), 硝基化合物(1348 cm^{-1} 和 1417 cm^{-1}), 双齿配位硝酸盐(1552 cm^{-1}) 和桥式硝酸盐(1620 cm^{-1})^[30]. 硝酸盐物种主要通过吸附在催化剂表面的 NO_x 被氧化形成, 它们可以被 CO 等还原剂还原形成 N_2 . 由图 11 可知, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-S}$ 上吸附的 NO_x 物种明显多于其他 3 个样品. 有研究表明^[31], 更多的 NO_x 吸附物种说明 NO 更容易在催化剂表面进行吸附活化, 从而有利于反应的进行. 因此, NO 吸附原

图10 不同方法制备的 Co_3O_4 催化剂的 H_2 -TPR 谱图Fig. 10 H_2 -TPR curves of Co_3O_4 catalysts prepared by different methods图11 不同方法制备的 Co_3O_4 催化剂的 NO 原位吸附红外光谱图(吸附温度: 40°C)Fig. 11 DRIFTS spectra of NO adsorption (at 40°C) over Co_3O_4 catalysts prepared by different methods

位红外结果进一步解释了 Co_3O_4 -S 具有优异 CO-SCR 活性的原因。

3 结论

(1) 以硫酸钴为前驱体固态研磨法制备的 Co_3O_4 -S 样品具有优异的 CO-SCR 脱硝活性和抗水蒸气性能, Co_3O_4 -C 也显示出优异的抗水蒸气性能。制备方法优化可以改善催化剂低温 CO-SCR 活性。

(2) Co_3O_4 催化剂的氧化还原性是决定 Co_3O_4 催化剂 CO-SCR 反应性能的关键因素之一。

(3) 不同方法制备的催化剂暴露的晶面不同, 这可能是影响催化剂活性的重要因素。

参考文献:

- [1] 李启超, 范维义. 焦炉烟气脱硝工艺技术探讨[J]. 区域治理, 2018, (21): 185.
- [2] 马丽萍, 王倩倩, 唐剑骁, 等. 燃煤烟气中多种污染物干法同时脱除研究进展[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1584-1592.
Ma L P, Wang Q Q, Tang J X, *et al.* Progress in studies on dry simultaneous removal method for multi-pollutants from coal-fired fuel gas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(4): 1584-1592.
- [3] 张国祥, 陈晓晖. 富氧条件下金属催化 CO 还原 NO 的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4654-4661.
Zhang G X, Chen X H. Research progress in metal catalysts for catalytic reduction of NO by CO with excess oxygen[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4654-4661.
- [4] 钱俊宁, 李斌, 董丽辉, 等. 类水滑石负载铜基催化剂的 CO 还原 NO 催化性能的研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2017, 42(5): 1843-1850.
Qian J N, Li B, Dong L H, *et al.* Study on catalytic performance of hydrotalcite like compounds supported copper based catalysts on NO reduction with CO[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2017, 42(5): 1843-1850.
- [5] Boningari T, Pavani S M, Ettireddy P R, *et al.* Mechanistic investigations on NO reduction with CO over Mn/TiO₂ catalyst at low temperatures[J]. Molecular Catalysis, 2018, 451: 33-42.
- [6] Qin Y H, Huang L, Zheng J X, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with CO over A-Cu-BTC and AO_x/CuO_x/C catalyst[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2016, 72: 78-82.
- [7] Liu T K, Yao Y Y, Wei L Q, *et al.* Preparation and evaluation of Copper-Manganese oxide as a high-efficiency catalyst for CO oxidation and NO reduction by CO[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(23): 12757-12770.
- [8] Wang K, Cao Y L, Hu J D, *et al.* Solvent-free chemical approach to synthesize various morphological Co₃O₄ for CO oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(19): 16128-16137.
- [9] Xie X W, Li Y, Liu Z Q, *et al.* Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods[J]. Nature, 2009, 458(7239): 746-749.
- [10] Simonot L, Garin F O, Maire G. A comparative study of LaCoO₃, Co₃O₄ and a mix of LaCoO₃-Co₃O₄: II. Catalytic properties for the CO + NO reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 11(2): 181-191.
- [11] Wang X, Zhao S N, Zhang Y B, *et al.* CeO₂ nanowires self-inserted into porous Co₃O₄ frameworks as high-performance "noble metal free" hetero-catalysts[J]. Chemical Science, 2016, 7(2): 1109-1114.
- [12] Lima T M, Pereira C A, Castellanico W N, *et al.* Zirconia-supported cobalt catalysts: activity and selectivity in NO reduction by CO[J]. ChemistrySelect, 2017, 2(35): 11565-11573.
- [13] Zhang Z S, Crocker M, Yu L M, *et al.* Non-thermal plasma assisted NO_x storage and reduction over a cobalt-containing Pd catalyst using H₂ and/or CO as reductants[J]. Catalysis Today, 2015, 258: 175-182.
- [14] 曹建国. 球状Co₃O₄-低维碳复合材料的制备及其锂离子电池负极性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [15] Jha A, Lee Y L, Jang W J, *et al.* Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction[J]. Molecular Catalysis, 2017, 433: 145-152.
- [16] Zhao F Q. Technologies for near-zero-emission gasoline-powered vehicles[M]. New York: SAE International, 2006. 200-210.
- [17] Borji F, Pour A N, Karimi J, *et al.* The molecular adsorption of carbon monoxide on cobalt surfaces: a DFT study[J]. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, 2017, 42(1): 89-98.
- [18] 王中平, 孙振平, 金明. 表面物理化学[M]. 上海: 同济大学出版社, 2015. 172.
- [19] Lu S H, Wang F, Chen C C, *et al.* Catalytic oxidation of formaldehyde over CeO₂-Co₃O₄ catalysts[J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(9): 867-874.
- [20] 张兰河, 高伟围, 陈子成, 等. Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3194-3202.
Zhang L H, Gao W W, Chen Z C, *et al.* Preparation of Mn-Co/ceramic honeycomb catalyst and its performance on catalytic ozonation of hydroquinone[J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3194-3202.
- [21] 潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 等. 甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 3085-3094.
Pan H, Jian Y F, Chen N N, *et al.* Optimization of promoter and support for Co-based/zeolites catalysts in catalytic reduction of NO_x by CH₄[J]. Environmental Science, 2017, 38(7): 3085-3094.
- [22] 曹国喜, 胡和方, 干福熹. 含 AlF₃ 和 ZrF₄ 氟化物玻璃的分相与析晶[J]. 无机材料学报, 2005, 20(1): 53-58.
Cao G X, Hu H F, Gan F X. Crystallization of fluoride glasses based on AlF₃ and ZrF₄[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(1): 53-58.
- [23] Zhao Z, Yamada Y, Ueda A, *et al.* The roles of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane[J]. Catalysis Today, 2004, 93-95: 163-171.
- [24] Chen J H, Shi W B, Zhang X Y, *et al.* Roles of Li⁺ and Zr⁴⁺ cations in the catalytic performances of Co_{1-x}M_xCr₂O₄ (M = Li, Zr; x = 0-0.2) for methane combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 8491-8497.
- [25] Rashad M, Rüsing M, Berth G, *et al.* CuO and Co₃O₄ nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy[J]. Journal of Nanomaterials, 2013, 2013: Article No. 82.
- [26] Xu H Y, Diwu J T, Hai Z Y, *et al.* A study of the growth process of Co₃O₄ microcrystals synthesized via a hydrothermal

- method[J]. *Crystal Research & Technology*, 2016, **51**(2): 123-128.
- [27] Rivas-Murias B, Salgueiriño V. Thermodynamic $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, **48**(6): 837-841.
- [28] 李文成, 王际童, 黄海鸿, 等. 聚合物辅助成型法制备纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 催化剂及其对 CO 低温氧化性能研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(1): 294-300.
- Li W C, Wang J T, Huang H H, *et al.* Polymer-assisted synthesis of nanoparticle $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ catalyst for carbon monoxide low-temperature oxidation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(1): 294-300.
- [29] Xu H M, Yuan Y, Liao Y, *et al.* $[\text{MoS}_4]^{2-}$ cluster bridges in Co-Fe layered double hydroxides for mercury uptake from S-Hg mixed flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(17): 10109-10116.
- [30] Hadjiivanov K I. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy [J]. *Science and Engineering*, 2000, **42**(1-2): 71-144.
- [31] Li H, Shang H, Cao X M, *et al.* Oxygen vacancies mediated complete visible light NO oxidation via side-on bridging superoxide radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(15): 8659-8665.

环境科学

CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, GAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China	 CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province	 SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City	 GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal	 XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons	 ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jin-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process	 ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment: A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals	 DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns at Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China	 TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)