

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.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能

魏征¹, 张鑫^{2*}, 张凤莲^{2,3}, 蒋国霞^{2,3}, 张雨萌^{2,3}, 周化兵¹, 郝郑平^{2,3}, 解强^{1*}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院大学挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 101408; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境纳米技术与健康效应重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用共沉淀的方法制备了系列镁铝水滑石衍生复合氧化物, 分别考察了煅烧温度、反应温度、水蒸气体积分数以及碱金属添加对材料 COS 水解反应活性的影响. 通过 X 射线衍射仪(XRD)、气体吸附仪(BET)、程序升温脱附(TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等对复合氧化物的晶体结构、比表面积、孔结构和碱性位分布等进行表征. 结果表明, 水解反应活性随煅烧温度的增加先升高后减小, 650℃煅烧制备的复合氧化物材料具有最佳的水解反应活性(COS 完全转化的维持时间为 180 min). 反应温度的升高有利于水解活性的提高, 从 70℃起水解反应就具有很高的活性和稳定性. 此外, Cs 的添加有利于水解反应活性的提高, 掺杂后材料 COS 完全转化的维持时间达到了 480 min.

关键词: 羰基硫; 催化水解; 镁铝水滑石; 复合氧化物; 碱性位

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4423-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904049

Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites

WEI Zheng¹, ZHANG Xin^{2*}, ZHANG Feng-lian^{2,3}, JIANG Guo-xia^{2,3}, ZHANG Yu-meng^{2,3}, ZHOU Hua-bin¹, HAO Zheng-ping^{2,3}, XIE Qiang^{1*}

(1. School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China; 2. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material & Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 3. Key Laboratory of Environmental Nanotechnology and Health Effects, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A series of MgAl hydrotalcite-derived composite oxides were prepared by co-precipitation methods. The effects of calcination temperature, reaction temperature, water vapor volume fraction, and alkali metal addition on the hydrolysis activity of the samples were investigated. The crystal structure, specific surface area, pore structure, and basic position distribution of the composite oxides were characterized using XRD, BET, TPD, and XPS. The results shown that the catalytic activity firstly increased and then decreased with the rise of calcination temperature. Furthermore, the sample that calcined at 650℃ can achieve the best catalytic activity (complete removal of COS lasted for 180 min). Increasing the reaction temperature improved the catalytic activity, which can present excellent catalytic activity and stability at temperatures above 70℃. In addition, the doping of the alkali metal Cs improved the catalytic activity, the complete removal time for COS can be maintained for 480 min.

Key words: carbonyl sulfide; catalytic hydrolysis; MgAl hydrotalcite; mixed oxides; basic sites

化工生产过程中(石油化工、煤化工和天然气化工)会产生大量的无机硫(以 H₂S 为主)和有机硫气体(以 COS 为主)^[1~3], 含硫气体的排放不仅严重污染环境, 还会对人体健康造成很大的危害^[4,5]. 目前工业上常用的 Claus 脱硫工艺技术主要以处理无机 H₂S 气体为主^[6], 缺乏对有机硫的有效处理^[7,8], 有机硫的残留已成为制约含硫气体达标排放的主要因素之一. 另一方面有机硫的残留还会严重影响其他生产工艺, 如费托合成中的 Fe-Cu-K 催化剂, 每克催化剂含硫量达 4 mg 时即可使催化剂活性下降 50%, 导致生产成本增加和产品质量下降^[9]. 因而有机硫的高效脱除是实现气体精脱硫的关键^[10].

目前 COS 的脱除主要以催化水解法为主^[11,12]. COS 水解反应是一个典型的固体碱催化反应, 碱性位在水解过程中起到了非常关键的作用^[11,13]. 目前

COS 水解催化剂多为 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 或其混合物, 碱性助剂的添加通常会提高材料的碱催化性能进而提高水解反应活性. 李春虎等^[14]研究了氧化铝表面碱分布对 COS 水解反应活性的影响, 指出碱强度 $H_0 \geq 6.8$ 的碱性位点起着催化活性中心的作用. Thomas 等^[15]研究了碱金属和碱土金属的添加对氧化铝 COS 水解反应活性的影响, 指出 K 和 Cs 的添加使催化剂活性持续增强. 尽管如此, 其脱除效率仍难以满足日益严格的环保要求.

类水滑石材料属于阴离子型层状化合物, 其组

收稿日期: 2019-04-04; 修订日期: 2019-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21507148, 21577158); 国家重点研发计划项目(2018YFA0209302); 中国科学院大学青年教师能力提升项目

作者简介: 魏征(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境催化与环境材料, E-mail: zwei_1994@sina.com

* 通信作者, E-mail: xzhang@ucas.ac.cn; dr-xieq@cumt.edu.cn

成通式为 $[M^{\text{II}}_{1-x}M^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 常见的 M^{II} 金属元素包括 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 等, M^{III} 金属元素有 Al^{3+} 和 Mn^{3+} 等, A^{n-} 为 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 OH^- 等. 其衍生的复合金属氧化物因其丰富的碱性位^[16~18]而受到关注. Wang 等^[19]研究了合成条件(温度和 pH)对 CoNiAl 类水滑石复合氧化物水解催化剂的影响,Zhao 等^[20]对比了 3 种镍基类水滑石复合氧化物的 COS 水解反应活性,活性顺序为 $\text{Ni}_3\text{Al} > \text{Ni}_3\text{Fe} > \text{Ni}_3\text{Cr}$.

目前类水滑石 COS 催化水解催化剂的研究主要集中于以过渡金属为主的材料^[21~25]. 相比于过渡金属,碱土金属通常具有更强的碱性. 因此,本研究制备了以碱土金属 Mg 为主的镁铝水滑石材料,将其高温焙烧后的复合氧化物应用于 COS 的催化水解反应,系统考察了不同条件下的 COS 水解反应活性.

1 材料与方法

1.1 样品制备

将 0.04 mol 硝酸铝及 0.12 mol 硝酸镁混合盐溶液,先后溶于 200 mL 60℃ 去离子水,配成溶液 1;将 0.40 mol NaOH 及 0.025 mol Na_2CO_3 溶于 250 mL 去离子水,配成溶液 2;室温下将溶液 1 和 2 并流缓慢滴入搅拌的 200 mL 去离子水中,通过控制溶液 2 的滴加速率保持 pH 10 ± 0.5 ,连续搅拌反应 1 h,室温下晶化 16 h;晶化产品用去离子水进行离心洗涤至上清液 pH 呈中性,而后置于鼓风干燥箱中 100℃ 干燥 10 h 得到镁铝水滑石前驱体,命名为 MgAl-LDHs.

将 MgAl-LDHs 置于气氛炉中空气气氛下保持 450、650 和 850℃ 煅烧 4 h,并压片、研磨以及过筛,取 40~60 目粉料,即得实验所需催化剂镁铝水滑石复合氧化物,命名为 Air-450/650/850.

将 MgAl-LDHs 置于气氛炉中空气气氛下保持 450℃ 煅烧 3 h(预煅烧会造成载体比表面积的增加以及孔结构的丰富,有利于获得更好的浸渍效果),而后等体积浸渍掺杂碱金属碳酸盐(Na_2CO_3 、 K_2CO_3 以及 Cs_2CO_3),浸渍时间为 2 h,120℃ 干燥过夜,而后置于气氛炉中空气气氛下保持 650℃ 煅烧 4 h,并压片、研磨以及过筛,取 40~60 目粉料,即得实验所需碱金属添加的镁铝水滑石复合氧化物催化剂,命名为 Na/LDO-X%、K/LDO-X% 以及 Cs/LDO-X% (其中 X% 为掺杂量).

1.2 材料表征

材料的晶体结构特征和参数通过 X 射线衍射技术(X-ray diffraction, XRD)在 X'Pert3 Powder X 射

线衍射系统上获得,采用铜靶作为光源,波长为 0.154 1 nm,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA. 材料的比表面积、孔体积和孔径分布信息通过在 Micromeritics ASAP 2020 气体吸附仪上进行氮气低温(77 K)吸脱附实验来测定,吸附材料样品测定前在 300℃ 下真空脱气 3 h,吸附材料的比表面积(S_{BET})根据 BET 方法计算得到,介孔分布根据 BJH 方法计算,吸附材料的孔体积(V_t)根据最大相对压力($p/p_0=0.99$)处的氮气吸附量计算,吸附材料的平均孔径根据公式: $D_p=4 V_t/S_{\text{BET}}$ 计算. 材料的二氧化碳程序升温脱附(CO_2 -TPD)在 Micromeritics Auto Chem 2720 型程序升温仪上进行,催化剂装量为 45~50 mg,在 He 气流($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 400℃ 并保持 1 h,而后在 He 气吹扫下冷却至室温. 切换至流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 CO_2/He 混合气(CO_2 体积分数为 20%),对催化剂进行气体吸附直至饱和. 最后在流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 He 气流下,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 900℃. 样品的表面价态及组成,采用 Escalab250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)来测定. 选用 Al 阳极靶作为 X 射线源(1350 eV). 谱图能量校正以污染碳($\text{C}_{1s}=284.6 \text{ eV}$)作参比. 样品的表面组成(元素摩尔比)由各元素的峰面积及相应的灵敏度因子计算得到.

1.3 活性评价

COS 水解实验在常压和给定的温度下进行,所使用的固定床反应器是内径为 8 mm 的石英管,催化剂的装填量为 0.5 mL. 总气体流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,包括 1000×10^{-6} 体积分数的 COS 和一定体积分数的水蒸气,氮气为平衡气体. 通过氮气过水蒸气发生器(鼓泡法,循环水浴锅温度控制为 25℃)而带入水蒸气,并通过调节该路气体的流量来控制水蒸气的最终浓度. 反应后的尾气由气相色谱仪(Agilent 7890B)测定其中的 COS、 H_2S 以及 CO_2 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对材料 COS 水解反应活性的影响

图 1 给出了不同煅烧温度下(450、650 和 850℃)材料的 COS 水解反应活性(反应温度为 70℃,反应气中水蒸气的体积分数为 1200×10^{-6}). 可以看出,不同温度下煅烧的催化剂活性差异较为明显. 450℃ 煅烧的催化剂活性较差,初始反应活性仅为 45% 左右,而后随着煅烧温度的升高,催化剂的活性增强. 当焙烧温度为 650℃ 时,催化剂具有最佳的水解反应活性,能够维持 100% COS 转化

率 180 min, 600 min 后转化率仍然高达 99%。当焙烧温度进一步升高达到了 850℃ 时, 催化剂活性反而有所降低, 初始 COS 转化率为 99% 左右, 600 min 转化率降低至 97%。

为了深入研究焙烧温度对催化材料性能的影响, 进一步对催化剂结构性质进行了表征分析。

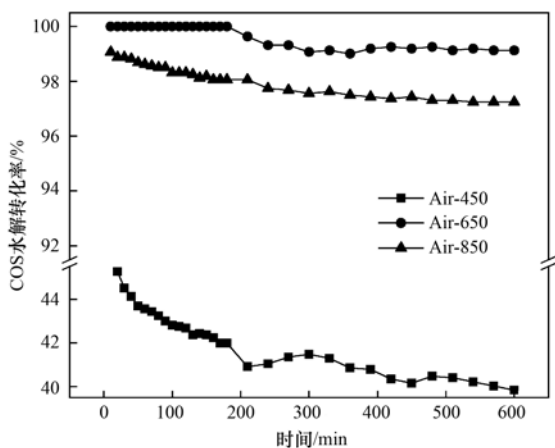


图1 焙烧温度对 COS 水解活性的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature on COS catalytic hydrolysis

首先通过 XRD 技术研究了系列材料的物相信息, 图 2 给出了未煅烧样品以及在不同条件下煅烧样品的 XRD 图谱, 从中可以看出未煅烧的样品具有明显的水滑石特征衍射峰, 未煅烧样品在 11.3°、22.8°、34.7°、39.1°、46.4°、60.6° 和 61.9° 处有 7 个不同的峰, 分别对应于镁铝水滑石的 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 晶面。而所有煅烧后样品 (Air-450/650/850) 显示出相似的氧化镁的结构特征, 在 37.0°、43.0°、62.4° 和 78.8° 处有 4 个不同的特征衍射峰, 分别对应于氧化镁的 (111)、(200)、(220) 和 (222) 晶面, 且随煅烧温度升高, 氧化镁特征峰强度增大, 说明样品结晶度升高。值得注意的是, 在所有样品中没有检测到 Al_2O_3 的特征衍射峰。

为了研究系列材料的孔结构信息, 采用氮气等温吸脱附对材料的比表面积和孔道结构进行了研究。图 3 给出了样品的氮气吸附-解吸等温线以及孔径分布。所有催化剂在介孔范围内具有高度均匀

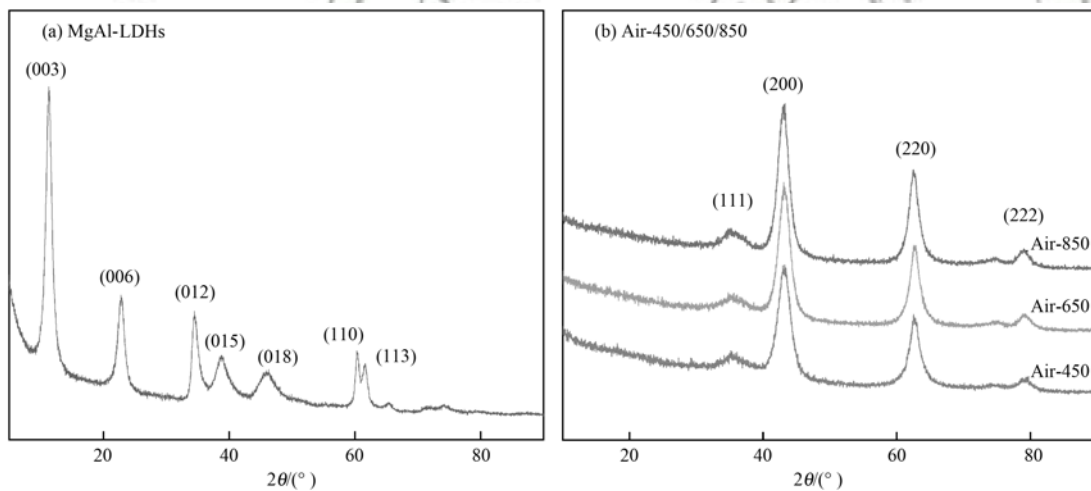


图2 MgAl-LDHs 以及 Air-450/650/850 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of MgAl-LDHs and Air-450/650/850

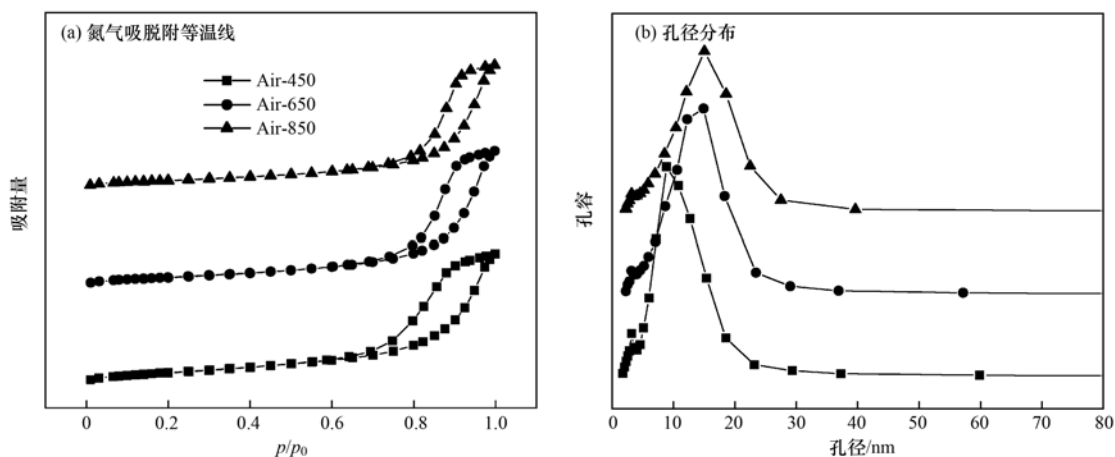


图3 Air-450/650/850 样品的氮气吸脱附等温线以及孔径分布

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore-size distributions of Air-450/650/850

的孔径分布,并且表现出类似于 H2 型滞后环的 IV 型等温线,这种类型的等温线常见于许多多孔无机氧化物上,通常被认为是存在口腔狭窄的孔隙(墨水瓶孔)的结果^[26].表 1 给出了样品的比表面积、孔体积和平均孔径等相关孔结构参数.可知,随着煅烧温度升高,样品的孔径变化不大,但比表面积和孔体积逐渐减小.

表 1 Air-450/650/850 样品的孔结构参数
Table 1 Pore structural parameters of Air -450/650/850

催化剂	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
Air-450	207.0	0.58	11.3
Air-650	164.5	0.59	14.1
Air-850	139.4	0.53	14.9

二氧化碳程序升温吸脱附技术(CO₂-TPD)通常被用于表征催化材料表面碱性位点的强弱及分布.对于氧化物体系,弱碱性位点(—OH)以及中等碱性位点(M—O)有利于水解反应的进行,被认为是 COS 水解反应主要的活性中心,而强碱性位点(O²⁻)通常被认为不利于水解反应的进行^[20,27].为了探究煅烧温度对催化剂表面碱性位及催化性能的影响,对不同煅烧温度的催化剂进行了 CO₂-TPD 表征(图 4).图中 CO₂ 脱附信号可以划分为 3 个不同的脱附峰,对应着 3 种不同强度的碱性位点.80℃ 左右的脱附峰对应弱碱性位(通常被认为是—OH 基团),220℃ 左右的脱附峰对应中等碱性位(通常被认为是 M—O 基团),而 460℃ 左右的脱附峰对应强碱性位(通常被认为是 O²⁻ 基团)^[28,29].表征结果表明,相比于 Air-450 样品,Air-650 样品表面碱性位含量得到了明显地提升,因而水解反应活性有所提高;而当煅烧温度进一步升高到 850℃,表面碱性位有所减少,因而水解反应活性降低.

2.2 反应温度对材料 COS 水解活性的影响

温度是影响 COS 水解反应活性的重要因素,温

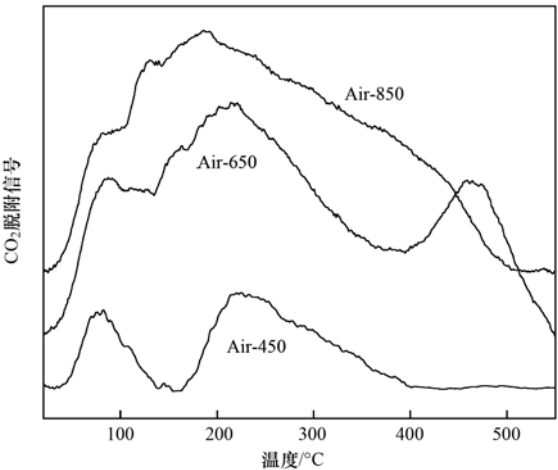


图 4 Air-450/650/850 样品的 CO₂-TPD 谱图
Fig. 4 CO₂-TPD spectra of Air-450/650/850

度的不同会直接导致反应速率的不同,因而考察了 Air-650 催化剂在 50、70、90、110 和 130℃ 下的水解活性(反应气中水蒸气的体积分数为 1200 × 10⁻⁶).本实验结果如图 5 所示,从中可以看出随温度升高,COS 水解转化率逐渐增大,说明较高的反应温度有利于催化水解.

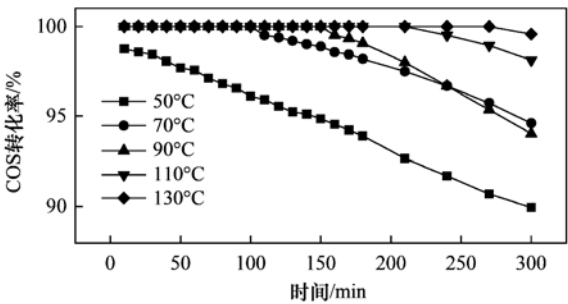


图 5 反应温度对 COS 水解活性的影响
Fig. 5 Effect of reaction temperature on the catalytic hydrolysis activity of COS

反应的硫平衡数据见图 6.可知,随温度升高硫平衡降低.为更好地解释这一现象,对反应前后的样品进行了 XPS 表征,图 7 显示了反应前后 Air-650 样品的 O 1s XPS 光谱.对样品峰值拟合显示,样品表面存在晶格氧 O_L(约 530.5 eV)和表面吸附氧 O_S(约 532.0 eV)^[30].

表 2 给出了不同样品峰的结合能信息并计算了相应的 O_S/O_L.反应后样品的 O_S/O_L 比值从 2.12

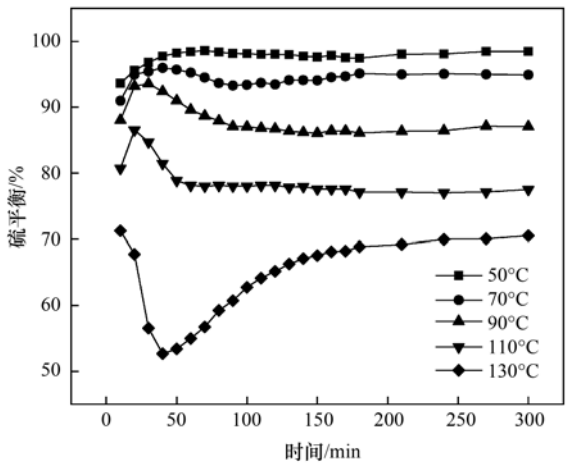


图 6 反应温度对硫平衡的影响
Fig. 6 Effect of reaction temperature on S balance

表 2 反应前后 Air-650 样品的 O 1s XPS 光谱分析结果

Table 2 O 1s XPS spectral analysis results of Air-650 before and after reaction

项目	O _L (结合能)/eV	O _S (结合能)/eV	O _S /O _L (峰面积比)
Air-650(反应前)	531.05	532.53	2.12
Air-650(反应后)	530.57	531.98	2.04

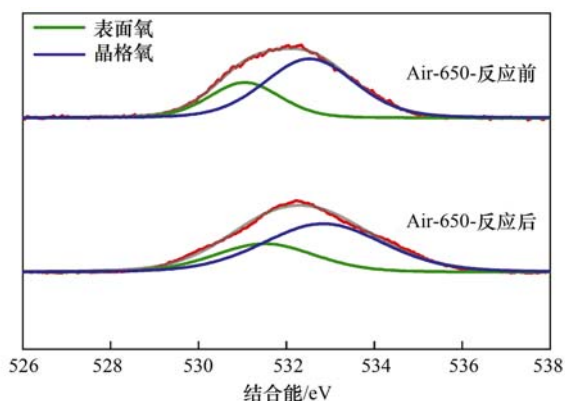


图7 反应前后 Air-650 样品的 O 1s XPS 光谱

Fig. 7 O 1s XPS spectra of fresh and used Air-650 catalyst

降低到了 2.04, 与此同时, 样品表面检测到了单质硫 (163.68 eV) 以及硫酸盐物种 (168.33 eV) (如图 8), 这说明样品表面的氧化物参与了反应过程中硫物种的氧化。

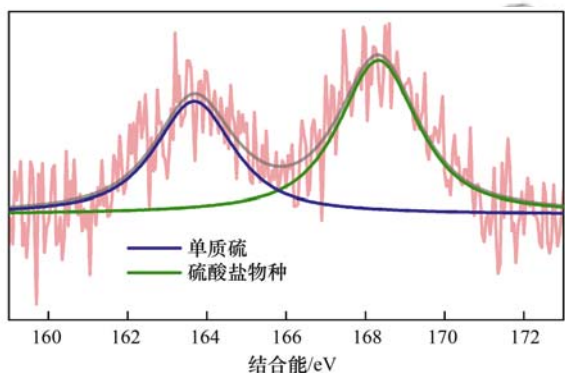


图8 反应后 Air-650 样品的 S 2p XPS 光谱

Fig. 8 S 2p XPS spectra of Air-650 after reaction

可以得出结论, 在 COS 水解反应过程中, 随着温度的升高, 有 H_2S 氧化反应的发生, COS 的水解产物 H_2S 与催化剂表面的吸附氧反应生成单质硫和硫酸盐物种, 进而导致硫物种在催化剂表面的沉积。

2.3 水蒸气的体积分数对材料 COS 水解活性的影响

分别考察了反应气中水蒸气的体积分数为 $1\,000 \times 10^{-6}$ 、 $1\,200 \times 10^{-6}$ 以及 $1\,400 \times 10^{-6}$ 时 COS 的水解转化效率 (反应温度 70°C)。实验结果如图 9 所示, 略微过量的水蒸气有利于水解反应的进行, 当水蒸气的体积分数为 $1\,200 \times 10^{-6}$ 时, COS 水解具有最佳的反应活性。而当水蒸气的体积分数进一步增加时, 水解反应转化率反而有所下降, 可能的原因是水分子与 COS 分子在催化剂表面存在竞争吸附, 过多的水分子吸附于材料表面的碱性中心上, 因而阻碍了 COS 分子进一步地吸附与反应。

2.4 碱金属修饰对材料 COS 水解反应活性的影响

图 10 给出了加入不同碱金属碳酸盐 (Na_2CO_3 、 K_2CO_3 以及 Cs_2CO_3) 以后催化剂活性的对比情况 (掺杂量 5%, 反应条件 70°C , 反应气中水蒸气的体积分

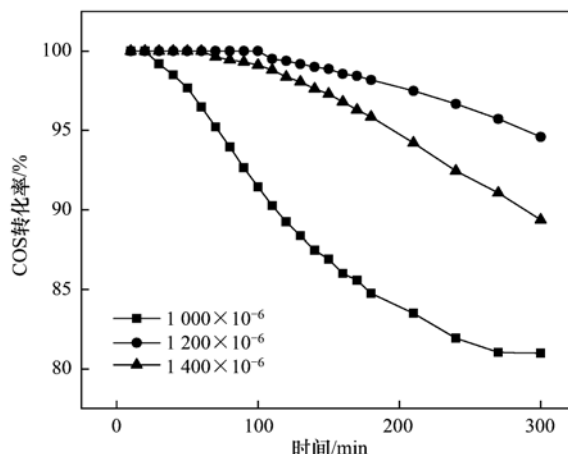


图9 水蒸气的体积分数对 COS 水解活性的影响

Fig. 9 Effect of the water vapor volume fraction on the catalytic hydrolysis activity of COS

数为 $1\,200 \times 10^{-6}$), 添加了碱金属 Cs 的催化剂活性比未加时活性有所提高, 但添加了 Na 以及 K 的催化剂活性反而有所降低。对于 Na/LDO-5% 材料而言, 起始 COS 转化率为 98.1%, 随着反应的进行, 催化活性迅速下降。对于 K/LDO-5% 材料而言, 起始 COS 转化率为 99.6%, 随着反应的进行, 催化活性缓慢下降。而 Cs/LDO-5% 材料起始 COS 转化率为 100%, 且相对于未改性的材料, 维持 100% COS 转化率的时间从 180 min 增加到了 240 min。

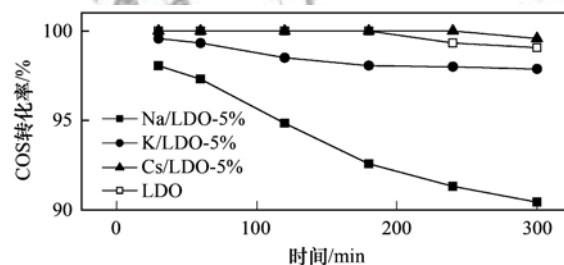


图10 碱金属种类对 COS 水解反应活性的影响

Fig. 10 Effect of alkali metal species on the hydrolysis activity of COS

本实验结果表明, 碱金属 Cs 的修饰改性有利于提高催化剂的水解反应活性, 因而在此基础上进一步考察了 Cs 的掺杂量 (1%、5% 和 10%) 对水解反应活性的影响。图 11 给出了加入不同量的 Cs 以后催化剂活性的对比情况, 可以看出相比于未掺杂的材料, 添加 1% Cs 以后材料的水解活性有了较大幅度的提升, 维持 100% COS 转化率的时间从 180 min 增加到了 480 min; 5% Cs 提升幅度较小, 维持 100% COS 转化率的时间为 240 min; 而掺杂了 10% Cs 的材料的 COS 转化率却远远低于没有掺杂的材料, 随着反应的进行, 材料水解反应活性迅速下降。

为了深入研究碱金属掺杂对催化材料性能的影响, 进一步对催化剂结构性质进行了表征分析。

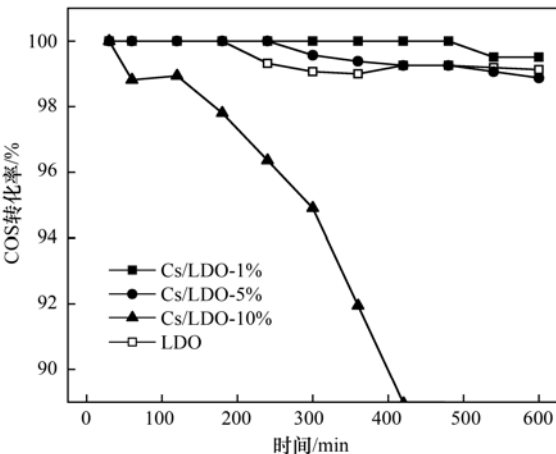


图 11 碱金属掺杂量对 COS 水解反应活性的影响
Fig. 11 Effect of alkali metal doping amount on the hydrolysis activity of COS

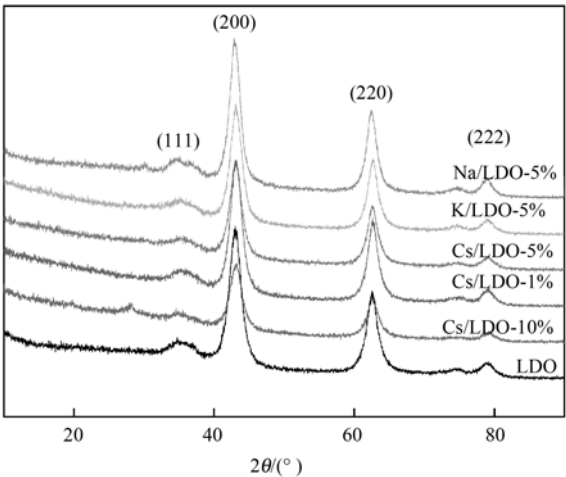
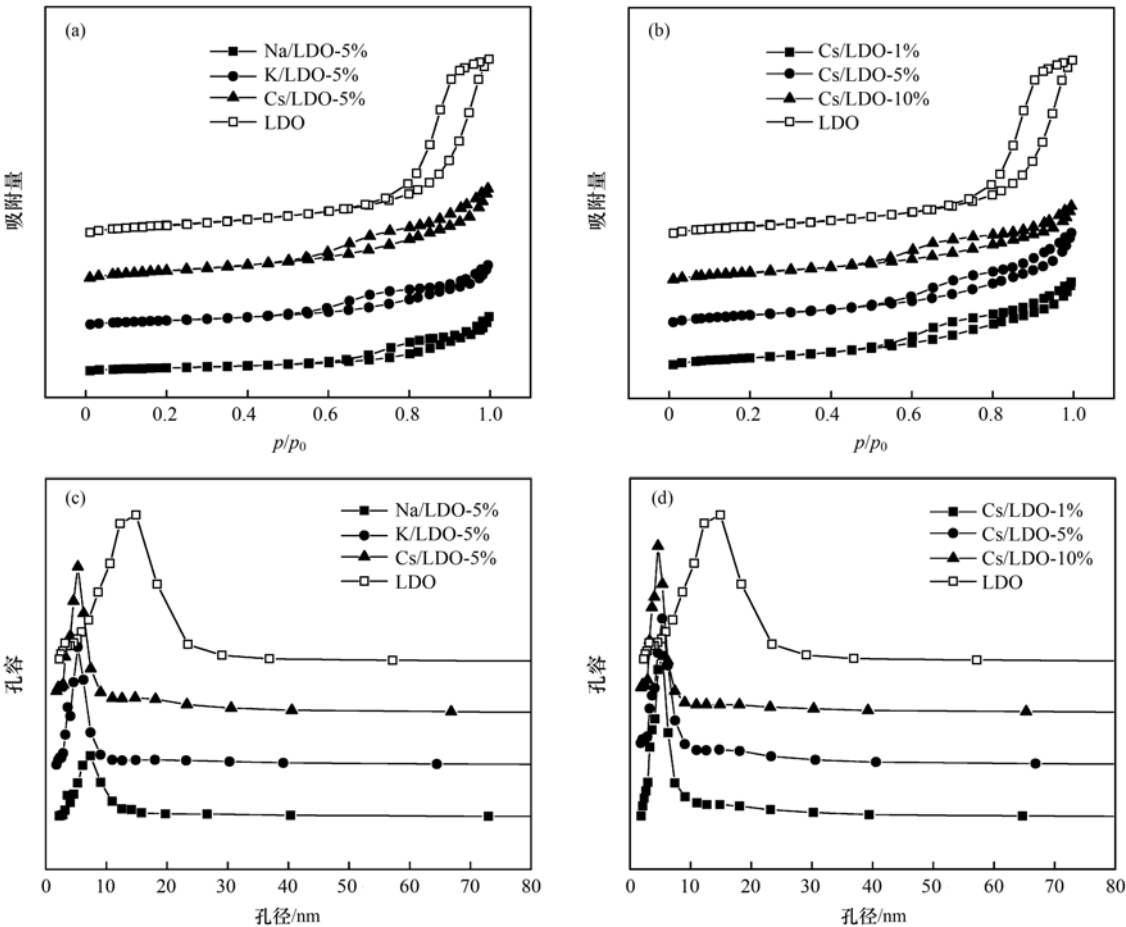


图 12 不同掺杂条件下样品的 XRD 谱图
Fig. 12 XRD spectra of samples under different doping conditions

首先研究了系列材料的物相组成, 图 12 给出了不同碱金属掺杂条件下材料的 XRD 谱图. 掺杂前后样品均表现出明显的氧化镁的结构特征, 在 37.0° 、 43.0° 、 62.4° 和 78.8° 处有 4 个不同的峰, 分别对应于氧化镁 (MgO, JCPDS 35-0965) 的

(111)、(200)、(220) 和 (222) 晶面, 表明样品主要为 MgO 晶相. 值得注意的是在所有样品中均未检测到碱金属氧化物的特征峰.

图 13 给出了样品的氮气吸附-解吸等温线以及孔径分布. 表 3 给出了样品的比表面积、孔体积和



(a) 掺杂不同碱金属样品的氮气吸脱附等温线; (b) 不同浸渍量样品的氮气吸脱附等温线;
(c) 掺杂不同碱金属样品的孔径分布; (d) 不同浸渍量样品的孔径分布
图 13 不同掺杂条件下样品的氮气吸脱附等温线以及孔径分布

Fig. 13 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore-size distributions of samples under different doping conditions

平均孔径等相关孔结构参数. 掺杂后样品吸附-脱附等温线从具有 H2 型滞后环的 IV 型等温线变为具有 H3 型滞后环的 IV 型等温线, 表明材料孔隙结构由墨水瓶型转变为狭缝型^[26], 说明碱金属组分进入了材料的孔道结构之中, 因而导致了材料比表面积、孔径及孔容不同程度的减小. 小分子半径的 Na 以及 K 相比于 Cs 更容易进入材料的孔径之中, 因而它们的掺杂造成了材料比表面积及孔容的显著降低. 而随着 Cs 掺杂量的逐渐升高, 更多的 Cs 物种进入到材料的孔径之中, 导致了材料比表面积及孔容的逐渐降低.

CO₂-TPD 图谱显示(图 14), 材料表面在温度为 50 ~ 100、120 ~ 160 以及 330 ~ 370℃ 这 3 个区间分别对应着弱中强3种不同的碱性位点. 可以看出

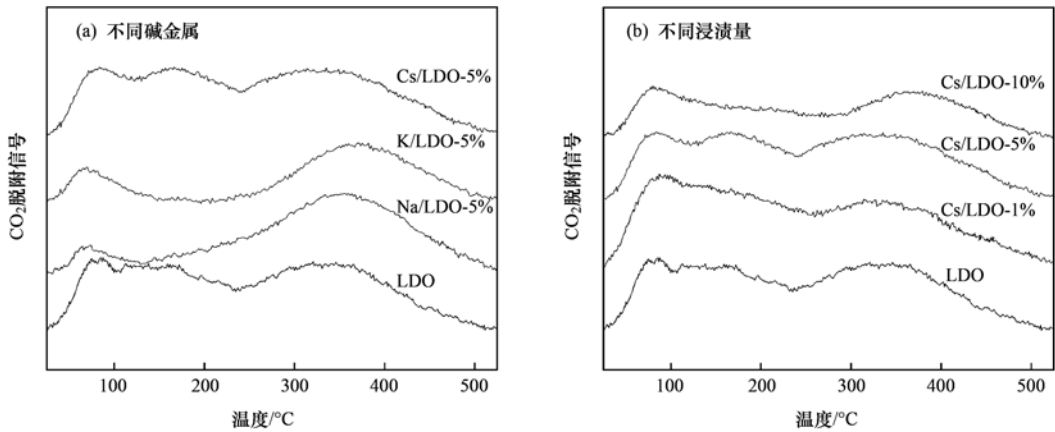


图 14 不同掺杂条件下样品的 CO₂-TPD 谱图

Fig. 14 CO₂-TPD spectra of samples under different doping conditions

3 结论

(1)煅烧温度对材料碱性位以及水解反应活性影响显著, 水解反应活性随煅烧温度的增加先升高后减小, 650℃煅烧制备的复合氧化物材料具有最多的碱性位点因而具有最佳的水解反应活性(COS 完全转化的维持时间为 180 min).

(2)反应温度的升高有利于水解活性的提高, 从 70℃起水解反应就具有很高的活性和稳定性. 略微过量的水蒸气体积分数(1200 × 10⁻⁶)有利于水解反应的进行, 但水分过量会阻碍水解反应.

(3)Cs 的添加增加了材料的碱性位点因而有利于水解反应活性的提高, 而 Na 以及 K 的掺杂则会导致材料比表面积的显著降低以及碱性位点的减少进而造成水解反应活性的降低. 掺杂 1% Cs 的材料具有最佳的水解反应活性(维持 100% COS 转化率的时间为 480 min).

参考文献：

[1] Chiche D, Schweitzer J M. Investigation of competitive COS and

表 3 不同掺杂条件下样品的孔结构参数

Table 3 Pore structural parameters of samples under different doping conditions

催化剂	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
LDO	164.5	0.59	14.1
Na/LDO-5%	65.0	0.16	10.0
K/LDO-5%	98.5	0.19	7.8
Cs/LDO-5%	153.5	0.29	7.6
Cs/LDO-1%	155.3	0.29	7.4
Cs/LDO-10%	140.6	0.24	6.7

相比于 Na 以及 K 掺杂, Cs 掺杂的样品具有更多的碱性位点, 尤其是被认为是水解活性中心的弱、中碱性位点. Cs 掺杂的样品中 1% 掺杂量的样品具有最多的弱、中碱性位点, 因而具有最高的水解反应活性.

HCN hydrolysis reactions upon an industrial catalyst: Langmuir-Hinshelwood kinetics modeling [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **205**: 189-200.

[2] Zhang F L, Zhang X, Jiang G X, et al. H₂S selective catalytic oxidation over Ce substituted La_{1-x}Ce_xFeO₃ perovskite oxides catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **348**: 831-839.

[3] 刘艳霞, 上官炬, 王泽鑫, 等. TiO₂ 改性 γ-Al₂O₃ 基催化剂的中温水解羰基硫活性[J]. 化工进展, 2018, **37** (10): 3885-3894.

Liu Y X, Shangguan J, Wang Z X, et al. Moderate temperature COS hydrolysis activity of γ-Al₂O₃ based catalyst modified by TiO₂ [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, **37** (10): 3885-3894.

[4] HE E Y, HUANG G, FAN H L, et al. Macroporous alumina- and titania-based catalyst for carbonyl sulfide hydrolysis at ambient temperature[J]. Fuel, 2019, **246**: 277-284.

[5] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, et al. Removal of volatile odorous organic compounds over NiAl mixed oxides at low temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **344**: 797-810.

[6] Kamali F, Eskandari M M, Rashidi A, et al. Nanorod carbon nitride as a carbo catalyst for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **364**: 218-226.

[7] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, et al. Calcined ZnNiAl

- hydrotalcite-like compounds as bifunctional catalysts for carbonyl sulfide removal[J]. *Catalysis Today*, 2019, **327**: 161-167.
- [8] Sui R H, Lavery C B, Li D, *et al.* Improving low-temperature CS₂ conversion for the Claus process by using La(III)-doped nanofibrous TiO₂ xerogel [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **241**: 217-226.
- [9] Rhodes C, Riddel S A, West J, *et al.* The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: a review[J]. *Catalysis Today*, 2000, **59**(3-4): 443-464.
- [10] 王红妍, 易红宏, 唐晓龙, 等. 类水滑石衍生复合氧化物催化水解羰基硫的研究[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(2): 545-549.
- Wang H Y, Yi H H, Tang X L, *et al.* Study of hydrolysis carbonyl sulfide over mixed oxides from hydrotalcite-like compounds[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(2): 545-549.
- [11] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, *et al.* The hydrolysis of carbonyl sulfide at low temperature: a review[J]. *The Scientific World Journal*, 2013, **2013**: 739501.
- [12] Li K, Song X, Zhu T T, *et al.* Mechanistic and kinetic study on the catalytic hydrolysis of COS in small clusters of sulfuric acid [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **232**: 615-623.
- [13] 上官炬, 郭汉贤. 氧化铝基 COS、CS₂ 水解催化剂表面碱性和催化作用[J]. *分子催化*, 1997, **11**(5): 18-23.
- Shangguan J, Guo H X. The surface basicity and catalysis over the alumina based catalysts for COS and CS₂ hydrolysis[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 1997, **11**(5): 18-23.
- [14] 李春虎, 谈世韶, 郭汉贤, 等. COS 水解催化剂表面碱分布与活性的研究[J]. *石油化工*, 1991, (1): 13-17.
- Li C H, Tan S S, Guo H X, *et al.* Study of surface distribution of base and activity of COS hydrolysis catalyst[J]. *Petrochemical Technology*, 1991, (1): 13-17.
- [15] Thomas B, Williams B P, Young N, *et al.* Ambient temperature hydrolysis of carbonyl sulfide using γ -alumina catalysts: effect of calcination temperature and alkali doping[J]. *Catalysis Letters*, 2003, **86**(4): 201-205.
- [16] Fan G L, Li F, Evans D G, *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(20): 7040-7066.
- [17] Iruretagoyena D, Huang X W, Shaffer M S P, *et al.* Influence of alkali metals (Na, K, and Cs) on CO₂ adsorption by layered double oxides supported on graphene oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(46): 11610-11618.
- [18] 曹琳, 王海林, 解强. 钙铝类水滑石衍生复合氧化物的 SO₂ 储存性能研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3627-3632.
- Cao L, Wang H L, Xie Q. Reaction of SO₂ over CaAl mixed oxides derived from hydrotalcites samples [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(9): 3627-3632.
- [19] Wang H Y, Yi H H, Ning P, *et al.* Calcined hydrotalcite-like compounds as catalysts for hydrolysis carbonyl sulfide at low temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **166**(1): 99-104.
- [20] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, *et al.* Mechanism of activity enhancement of the Ni based hydrotalcite-derived materials in carbonyl sulfide removal[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, **205**: 35-43.
- [21] Li Q, Yi H H, Tang X L, *et al.* Preparation and characterization of Cu/Ni/Fe hydrotalcite-derived compounds as catalysts for the hydrolysis of carbon disulfide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **284**: 103-111.
- [22] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, *et al.* Low temperature hydrolysis of carbonyl sulfide using Zn-Al hydrotalcite-derived catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **226**: 161-165.
- [23] Wang H Y, Yi H H, Tang X L, *et al.* Reactivation of CoNiAl calcined hydrotalcite-like compounds for hydrolysis of carbonyl sulfide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(27): 9331-9336.
- [24] Song X, Ning P, Wang C, *et al.* Research on the low temperature catalytic hydrolysis of COS and CS₂ over walnut shell biochar modified by Fe-Cu mixed metal oxides and basic functional groups [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **314**: 418-433.
- [25] He D, Yi H H, Tang X L, *et al.* The catalytic hydrolysis of carbon disulfide on Fe-Cu-Ni/AC catalyst at low temperature [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, **357**: 44-49.
- [26] Kruk M, Jaroniec M. Gas Adsorption characterization of ordered organic/inorganic nanocomposite materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(10): 3169-3183.
- [27] Zhao S Z, Yi H H, Tang X L, *et al.* Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, **32**: 336-342.
- [28] Fang X Z, Zhang J, Liu J J, *et al.* Methane dry reforming over Ni/Mg-Al-O: on the significant promotional effects of rare earth Ce and Nd metal oxides[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, **25**: 242-253.
- [29] Wu G D, Wang X L, Wei W, *et al.* Fluorine-modified Mg-Al mixed oxides: A solid base with variable basic sites and tunable basicity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **377**(1-2): 107-113.
- [30] Yan Z X, Yang Z H, Xu Z H, *et al.* Enhanced room-temperature catalytic decomposition of formaldehyde on magnesium-aluminum hydrotalcite/boehmite supported platinum nanoparticles catalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **524**: 306-312.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)