

百方知库
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.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响 李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)

珠三角地区利用 PM_{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法 李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)

广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性 范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)

扬州市 PM_{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)

博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源 宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)

某集约化肉鸡饲养场 PM_{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征 刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)

水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响 胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)

滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献 任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)

基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)

湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响 余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)

异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险 李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 林祺, 王荣, 沈吉 (614)

珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素 杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)

北运河粪源微生物分布特征及健康风险评估 陈磊, 李蕾芳, 郅晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)

氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律 郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)

磁性铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响 王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)

钙预处理对磁性铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响 赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)

NH₄⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响 郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)

3种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较 吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)

硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制 代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 郅超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)

ZnTiO₂-TiO₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析 张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)

高指数晶面 TiO₂ 对铬的吸附及光催化去除 钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)

Fe⁰/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B 张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)

不同滤料滤池启动期内对铁锰离子的去除机制 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)

SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能 张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)

一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制 薛文清, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)

臭氧-CNT 膜改性联用工艺曝气量及膜污染分析 王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕红, 栾桂荣, 郭瑾 (738)

多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除 刘淑惠, 田伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)

微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程 刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)

从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水 袁文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)

夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法 宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)

硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性 于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)

乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性 毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)

DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性 杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建园, 张帆, 吕廷廷 (791)

间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷 赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)

ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行 韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)

进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响 都叶奇, 于德爽, 甄建园, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)

ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性 李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)

不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响 李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)

调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行 李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)

C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响 张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)

基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性 王杨, 朱斌, 董俊, 白晓慧 (853)

黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征 姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)

基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化 祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)

硝化作用对盐碱湿地 N₂O 排放的影响及其环境因子分析 杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)

长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N₂O 和 NO 排放的影响 聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)

地膜覆盖和施肥对菜地 N₂O 排放的影响 倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)

双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系 肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)

多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响 李亚森, 丁松爽, 殷金玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)

桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征 丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)

工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析 李锋, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)

膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响 林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)

缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征 陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)

复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献 张彦军, 郭胜利 (961)

不同水平外源碳在稻田土壤转化与分配的微生物响应特征 王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓悟悟, 葛东达, 吴金水 (970)

宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评估 张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)

生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响 周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)

污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响 袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)

热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜粪混合物料及其甲烷高值化条件 卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)

《环境科学》征订启事(547) 《环境科学》征稿简则(828) 信息(581, 933, 952)

高指数晶面 TiO₂ 对铬的吸附及光催化去除

钟德健^{1,2}, 张建锋^{1,2*}, 李尧^{1,2}, 谢晓丹^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 由工业生产引起的铬污染是环境领域面临的一大挑战. 二氧化钛(TiO₂)材料因其吸附催化的双重作用在铬的去除方面具有潜在应用前景. 利用溶剂热法合成高指数晶面 TiO₂{201}, 对其进行 SEM、TEM、XRD 及 XPS 表征, 并用于 Cr(Ⅲ/Ⅵ)的吸附及Cr(Ⅵ)的光催化还原, 以达到从水体中去除铬的目的. 所合成的 TiO₂{201} 为锐钛矿相, 呈蒲公英状的层级结构. Langmuir 吸附等温线结果表明, TiO₂{201} 对 Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)的最大吸附量分别为 22.7 mg·g⁻¹ 和 13.2 mg·g⁻¹, Freundlich 模型拟合结果表明 TiO₂{201} 对Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)的吸附均易于进行, 其 1/n 均小于 0.5. 在紫外光照条件下, TiO₂{201} 作为光催化剂可将毒性较强且吸附去除效果较差的Cr(Ⅵ)还原成Cr(Ⅲ), 并以 Cr(OH)₃ 及 Cr₂O₃ 的形式沉淀在 TiO₂ 表面, XPS 表征结果进一步证实了表面沉淀的存在. 为探明 TiO₂{201} 光催化还原Cr(Ⅵ)的机制, 分别研究光生空穴淬灭剂(EDTA-2Na)和光生电子淬灭剂(KBrO₃)对Cr(Ⅵ)还原效率的影响, 证明Cr(Ⅵ)的还原是由光生电子引起.

关键词: 铬污染; TiO₂{201}; 吸附去除; 光催化还原; 表面沉淀

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0701-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201806091

Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO₂ Facet

ZHONG De-jian^{1,2}, ZHANG Jian-feng^{1,2*}, LI Yao^{1,2}, XIE Xiao-dan^{1,2}

(1. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Chromium (Cr) contamination caused by industrial manufacturing poses a severe challenge in the environment. Titanium dioxide (TiO₂) has potential application in Cr removal due to its adsorption and photocatalytic performance. High-index TiO₂ with exposed {201} facet was synthesized using the solvothermal method and characterized by SEM, TEM, XRD, and XPS. The adsorption of Cr(Ⅲ/Ⅵ) and photocatalytic reduction of Cr(Ⅵ) on TiO₂{201} was examined for the removal from water. The synthesized TiO₂{201} was constructed by a dandelion-like hierarchical structure. The adsorption isotherms of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) on TiO₂{201} conformed to the Langmuir model, with maximum adsorption capacities of 22.7 mg·g⁻¹ and 13.2 mg·g⁻¹, respectively. The best fitted results from the Freundlich model show that the adsorption of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) on TiO₂{201} were favorable with the parameter of 1/n less than 0.5. The results of photocatalytic reduction show that TiO₂{201} can reduce Cr(Ⅵ) to Cr(Ⅲ) under UV irradiation, and Cr(Ⅲ) was further precipitated on the surface of TiO₂ in the form of Cr(OH)₃ and Cr₂O₃, which was evidenced by XPS characterization. To explore the mechanism of photocatalytic reduction of Cr(Ⅵ), the effect of scavengers for photogenerated holes (EDTA-2Na) and electrons (KBrO₃) on Cr(Ⅵ) reduction was studied, and the results suggested that photogenerated electrons were the main reductant.

Key words: chromium contamination; TiO₂{201}; adsorption removal; photocatalytic reduction; surface precipitation

铬(Cr)是一种广泛用于工业生产且自然界中普遍存在的金属元素. 由于冶金、电镀、制革以及印染等行业的迅猛发展, 随之产生具有高毒性、致畸致癌性的含铬废水所造成的环境污染日趋严峻^[1,2]. 含铬废水的处理方法主要包括离子交换法、化学沉淀法、电解还原法、膜分离法、吸附及光催化还原法等^[3]. 吸附及光催化还原法因效率高、成本低、不易产生二次污染而受到广泛关注^[4,5]. 铬主要以Cr(Ⅵ)和Cr(Ⅲ)的形式存在于水体环境中^[6], 其中Cr(Ⅵ)比Cr(Ⅲ)具有更高的毒性(约100倍)^[7], 因此将Cr(Ⅵ)还原为毒性较低的Cr(Ⅲ)再去除被认为是一种有效的含铬废水处理办法.

二氧化钛(TiO₂)作为一种吸附催化材料, 因其

高效、无毒、化学稳定性好等优点而被广泛应用于环境污染的治理中^[8~10]. 在紫外光(UV)下, TiO₂表面可产生具有强烈氧化还原作用的电子-空穴对, 光生电子可将重金属离子, 如Cr、Hg等还原为无毒或低毒性状态; 光生空穴可将常见的有机污染物, 如苯酚、甲醛和染料等矿化成CO₂和H₂O^[11]. Liu等^[12]采用直接包裹法和水热蚀刻法制备了石墨烯包裹的TiO₂空心核壳结构(TGHMS)光催化剂, TGHMS因可由相互独立暴露的{001}和{101}晶面组成的TiO₂芯层形成一种Z型光催化体系, 而兼

收稿日期: 2018-06-10; 修订日期: 2018-07-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0403403-3/01)

作者简介: 钟德健(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为吸附及光催化去除铬, E-mail: 793401364@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhangjianfeng@xauat.edu.cn

具较高的电荷分离效率和较强的氧化还原能力,且在光催化协同去除罗丹明 B 和Cr(VI)中表现优异. Lara 等^[13]通过表面氟化法制备了暴露晶面为{001}的TiO₂并用于光催化性能研究,结果表明,相较于市售TiO₂(P25),{001}晶面的暴露及其表面附着的氟对于光催化氧化苯酚和甲基橙、光催化还原Cr(VI)所表现出的优越性能起着关键作用.综上所述,TiO₂表面对Cr的吸附及光催化还原为水体中Cr的去除提供了有利途径.近期研究结果表明,TiO₂表面结构对其吸附及催化性能有显著影响.高指数晶面TiO₂{201}因其表面富有高密度的原子台阶、悬空键及未饱和配位的Ti原子,具有潜在的高吸附能力及催化活性.

本研究以高指数晶面TiO₂{201}为吸附催化材料,通过吸附等温线分析其对Cr(III/VI)的吸附,并通过光生电子-空穴淬灭实验考察其光催化还原Cr(VI)的机制,以期为铬的去除提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Optima 2000 DV, Perkin Elmer Co., USA);紫外可见分光光度计(岛津 UV-2550);电子天平(ME104);场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU-8000, Hitachi);高分辨透射电镜(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL);X'Pert PRO MPDX 射线衍射仪(PANalytical, Netherlands);X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi);pH计(FE20);超声机(KH500B);磁力搅拌器(WIGGENS WH220);真空干燥箱(DZF-6020);汞灯光源系统(中教金源 CEL-M500);离心机(Thermo Scientific™ Heraeus™ Multifuge™ X1R).

1.2 实验材料及试剂

本实验所用六水合三氯化铬(CrCl₃·6H₂O,分析纯)购自天津市津科精细化工研究所;重铬酸钾(K₂Cr₂O₇,分析纯)购自天津市化学试剂一厂;二苯基碳酰二肼(C₁₃H₁₄N₄O,分析纯)购自北京化学试剂公司;N,N-二甲基甲酰胺购自Alfa Aesar(China) Chemicals Co., Ltd.;钛酸四丁酯及EDTA·2Na(C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O)购自Sigma-Aldrich;冰醋酸(C₂H₄O₂,优级纯)、无水乙醇(C₂H₆O,优级纯)、丙酮(C₃H₆O,分析纯)、硫酸(H₂SO₄,优级纯)、磷酸(H₃PO₄,优级纯)、盐酸(HCl,优级纯)、氢氧化钠(NaOH,分析纯)及溴酸钾(KBrO₃,分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司.

1.3 溶液配制

1 g·L⁻¹ Cr(VI)溶液:称取于110℃干燥2 h的重铬酸钾(K₂Cr₂O₇) 2.829 g,用超纯水溶解后,移入1 000 mL容量瓶中,再用超纯水稀释至标线,摇匀,可得浓度为1 g·L⁻¹的Cr(VI)储备液.

1 g·L⁻¹ Cr(III)溶液:称取六水合三氯化铬(CrCl₃·6H₂O) 5.124 g,用超纯水溶解后,移入1 000 mL容量瓶中,再用超纯水稀释至标线,摇匀,可得浓度为1 g·L⁻¹的Cr(III)储备液.

2 g·L⁻¹ 二苯基碳酰二肼显色剂溶液:称取0.2 g二苯基碳酰二肼(C₁₃H₁₄N₄O),溶于50 mL丙酮中,加超纯水定容至100 mL,摇匀并贮于棕色瓶中,所得浓度为2 g·L⁻¹的二苯基碳酰二肼溶液于4℃保存.

1+1 硫酸:将优级纯浓硫酸缓慢加入到同体积的超纯水中.

1+1 磷酸:将优级纯磷酸缓慢加入到同体积的超纯水中.

实验所用超纯水(18.2 MΩ·cm)均由Millipore Milli-Q系统提供.

1.4 实验方法

1.4.1 高指数晶面TiO₂{201}的制备

采用溶剂热法制备高指数晶面TiO₂{201},首先开启磁力搅拌,将8 mL冰醋酸、12 mL N,N-二甲基甲酰胺及0.5 mL钛酸四丁酯依次加入至反应釜中,混合搅拌5 min,随后将反应釜置于200℃真空干燥箱中反应10 h.反应结束后,所得产物经离心和5次无水乙醇清洗后,再在60℃条件下烘干,即可获得高指数晶面TiO₂{201}.

1.4.2 高指数晶面TiO₂{201}的表征

采用加速电压为5 kV的场发射扫描电镜(FE-SEM, SU-8000, Hitachi)、加速电压为200 kV的高分辨透射电镜(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL)对所制备的高指数晶面TiO₂{201}进行形貌表征.采用辐射源为Cu Kα射线、扫描角度2θ为5°~90°、间隔为0.01°、步长为1 s的X'Pert PRO MPDX射线衍射仪(PANalytical, Netherlands)对所制备的高指数晶面TiO₂{201}进行晶体结构表征.

1.4.3 吸附等温线

室温条件下,取浓度为1 g·L⁻¹的Cr(III)和Cr(VI)储备液逐级稀释,将30 mL浓度为2.5、5、10、15、20、25、35、50、65、80、100、125、150、175、200 mg·L⁻¹的Cr(III)和Cr(VI)溶液分别置于规格为50 mL的聚乙烯离心管中,并确保每个体系中NaCl背景液浓度为0.04 mol·L⁻¹,用HCl和NaOH调节溶液pH=5^[14],随后往每个反应体系中

投加 15 mg TiO₂ {201} 吸附剂, 即体系中 TiO₂ {201} 浓度为 0.5 g·L⁻¹. 将反应体系置于旋转培养器上避光旋转摇匀, 吸附平衡后, 取混合溶液经 0.22 μm 水系滤膜过滤, 并采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Optima 200F0 DV, Perkin Elmer Co, USA) 测定 Cr 浓度.

1.4.4 光催化还原 Cr(VI)

室温条件下, 取浓度为 1 g·L⁻¹ 的 Cr(VI) 储备液逐级稀释, 得到浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液. 取 80 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI) 溶液于 100 mL 烧杯中, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH=5, 随后在黑暗条件下加入质量为 40 mg 的 TiO₂ {201}, 即反应体系中 TiO₂ {201} 浓度为 0.5 g·L⁻¹, 磁力搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡, 再置于波长为 254 nm、强度为 2000 μW·cm⁻² 的紫外光下照射. 按照光照时间 0、5、10、15、20、25、30、40 min 进行取样, 所取样品经 0.22 μm 水系滤膜过滤. 采用相同的实验方法分别考察浓度为 20 mmol·L⁻¹ 的光生电子淬灭剂 (KBrO₃) 和光生空穴淬灭剂 (EDTA-2Na)

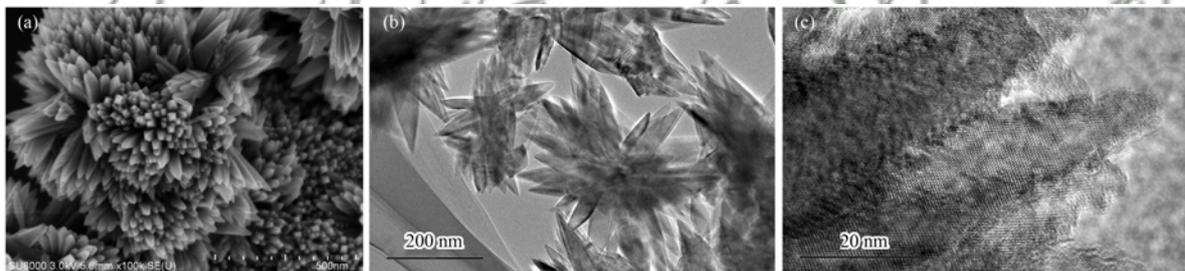
对 TiO₂ {201} 光催化还原 Cr(VI) 的影响.

取 4 mL 滤液于离心管中, 并依次加入 1+1 硫酸、1+1 磷酸各 0.04 mL 以及 0.16 mL 二苯基碳酰二肼显色剂溶液, 摇匀, 待 10 min 后所显紫色稳定, 采用紫外可见分光光度计 (岛津 UV-2550) 于 540 nm 处测定 Cr(VI) 浓度^[15].

2 结果与讨论

2.1 高指数晶面 TiO₂ {201} 的表征

高指数晶面 TiO₂ {201} 的 SEM 形貌表征结果如图 1(a) 所示, 所制备的 TiO₂ {201} 由直径约 1 μm 的类蒲公英状的层级球形结构组成; TEM 及 HR-TEM 表征结果分别如图 1(b) 和 1(c) 所示, 所制备的 TiO₂ {201} 其晶格间距为 0.24 nm, 与文献报道一致^[16]. TiO₂ {201} 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 2 所示, 所有识别的特征衍射峰均与 MDI Jade 6.5 软件中的锐钛矿相 TiO₂ 标准图谱 (JCPDS No. 21-1272) 相匹配, 表明所制备的高指数晶面 TiO₂ {201} 为锐钛矿相^[17].



(a) SEM, (b) TEM, (c) HR-TEM

图 1 TiO₂ {201} 的 SEM、TEM 及 HR-TEM 表征结果

Fig. 1 SEM, TEM, and HR-TEM characterization of TiO₂ {201}

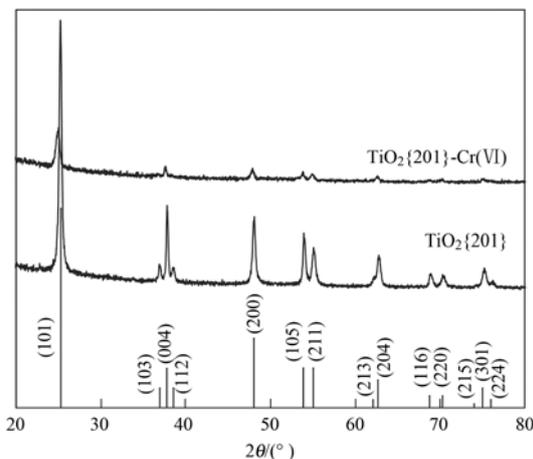


图 2 TiO₂ {201} 及 TiO₂ {201} 光催化还原 Cr(VI) 后所收集固体 [TiO₂ {201} - Cr(VI)] 的 XRD 表征结果

Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ {201} and the solid [TiO₂ {201} - Cr(VI)] collected after photocatalytic reduction of Cr(VI) by TiO₂ {201}

2.2 吸附等温线

吸附等温线可以用来表征吸附材料的表面性质和吸附亲和性, 被认为是研究吸附理论的最佳途径^[18]. 本研究采用 Langmuir 及 Freundlich 吸附模型对等温吸附结果进行拟合, 如公式 (1) ~ (3) 所示:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量 (mg·g⁻¹) 和最大吸附量 (mg·g⁻¹), c_0 和 c_e 分别为吸附质的初始浓度 (mg·L⁻¹) 和平衡浓度 (mg·L⁻¹), m 和 V 分别为吸附剂的质量 (mg) 与溶液体积 (L), K_L 为与吸附自由能相关的 Langmuir 吸附平衡常数 (L·mg⁻¹);

K_F 与 $1/n$ 为 Freundlich 公式中的常数, 当 $1/n$ 在 0.1 ~ 0.5 范围内时易于吸附, 且 $1/n$ 越小, 吸附性能越好.

$\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附结果、Langmuir 及 Freundlich 拟合结果如图 3 和表 1 所示, Langmuir 吸附模型拟合可得 $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的最大吸附量分别为 $22.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $13.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 且 $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 的吸附效果较好; Freundlich 拟合结果表明 $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附均易于进行 ($1/n$ 均小于 0.5).

2.3 光催化还原 Cr(VI)

$\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(VI) 的光催化还原结果如图 4 所示, 其中 c_0 为 Cr(VI) 的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合 $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的等温吸附结果

Table 1 Langmuir and Freundlich fitting results for adsorption isotherms of Cr(III) and Cr(VI) on $\text{TiO}_2\{201\}$

吸附质	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/[(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n}]^{-1}$	$1/n$	R^2
Cr(III)	22.7	0.059	0.934	4.922	0.292	0.946
Cr(VI)	13.2	0.061	0.931	2.839	0.293	0.988

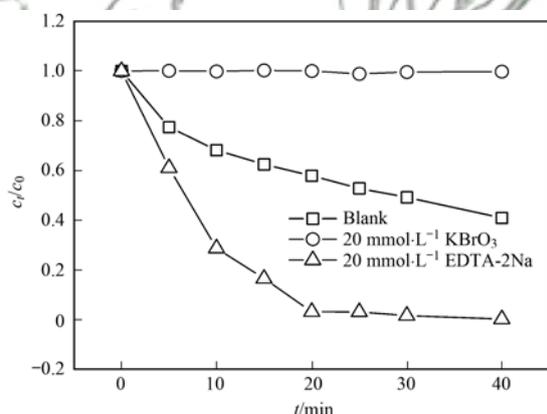


图 4 不同淬灭剂对 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 的影响

Fig. 4 Effect of different scavengers on photocatalytic reduction of Cr(VI) by $\text{TiO}_2\{201\}$

c_t 为光照时间 t 所测得的 Cr(VI) 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 从中可知, 光照 40 min 时, $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(VI) 的还原率仅为 60%; 在加入光生空穴淬灭剂 EDTA-2Na 后, 仅需光照 20 min, Cr(VI) 的还原率便可达 100%; 在加入光生电子淬灭剂 KBrO_3 之后, Cr(VI) 还原率为 0. 以上结果表明光生电子是 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 的主要反应活性物质, 而 KBrO_3 作为一种电子淬灭剂, 将其引入可抑制 Cr(VI) 的还原; EDTA-2Na 作为一种空穴淬灭剂, 将其引入可促进光生电子和空穴的分离, 从而提高光生电子的利用率, 即提高 Cr(VI) 的还原率^[19,20]. 在投加电子淬灭剂 KBrO_3 的体系中, 光生电子与电

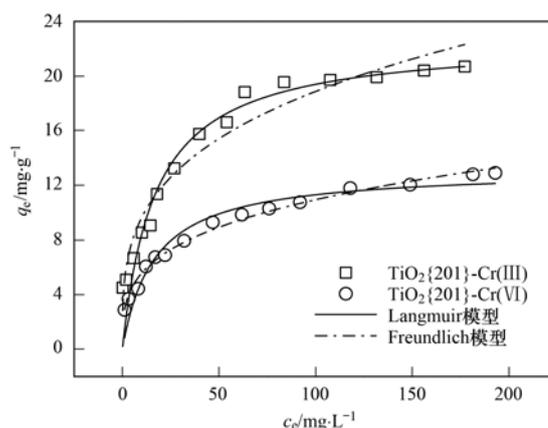


图 3 $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附等温线、Langmuir 及 Freundlich 模型拟合

Fig. 3 Langmuir and Freundlich fitting results for adsorption isotherms of Cr(III) and Cr(VI) on $\text{TiO}_2\{201\}$ (symbol)

子淬灭剂、光生电子与 Cr(VI) 之间的反应同时存在, 而在投加空穴淬灭剂 EDTA-2Na 的体系中, 因空穴被淬灭而产生的大量光生电子则全部作用于 Cr(VI) 的还原, 因此空穴淬灭剂对 Cr(VI) 还原率的影响比电子淬灭剂更大. $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 的机制可表述为图 5 及公式 (4) ~ (6): 在紫外光照下, $\text{TiO}_2\{201\}$ 表面产生光生电子(e^-)-光生空穴(h^+)对, 光生电子将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 光生空穴则将 H_2O 氧化为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[21,22].

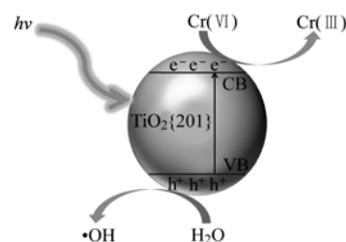
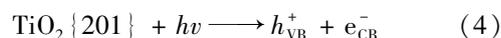


图 5 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 机制

Fig. 5 Mechanism of photocatalytic reduction of Cr(VI) by $\text{TiO}_2\{201\}$

2.4 XRD 及 XPS 表征

为进一步考察 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 的机制, 采用 XRD 及 XPS 对 $\text{TiO}_2\{201\}$ 及 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 反应结束后所收集的固体 TiO_2

$\{201\}$ -Cr(VI)进行表征. XRD 表征结果如图 2 所示, 表明光催化还原反应结束后, $\text{TiO}_2 \{201\}$ 仍为锐钛矿相, 其晶型未发生变化. XPS 表征结果如图 6 所示, XPS 可检测 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 与 $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) 的表面组成及化学状态. 通过 XPS 获得的结合能, 须以外来污染碳源的结合能(284.6 eV)为基准进行校正. $\text{TiO}_2 \{201\}$ 与 $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) 表面 Ti 2p 的高分辨能谱图如图 6(a) 所示, 结果显示在 464.4 eV 和 458.7 eV 处出现两个峰, 分别对应

氧化态 Ti^{4+} 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 与 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 自旋轨道分裂光电子^[23,24], $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 与 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 两个谱峰的能量差(5.7 eV)反映了锐钛矿相 TiO_2 的 Ti^{4+} 化学态.

O 1s 的高分辨能谱图如图 6(b) 所示, 结果显示, $\text{TiO}_2 \{201\}$ 在 529.9 eV 和 531.4 eV 处出现两个峰, $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) 在 529.8 eV 和 531.1 eV 处出现两个峰, 分别对应 Ti—O 和—OH^[25]. 通过计算 Ti—O 峰和—OH 峰的百分占比, 进一步分析二者含量的变化情况, 计算数据如表 2 所示.

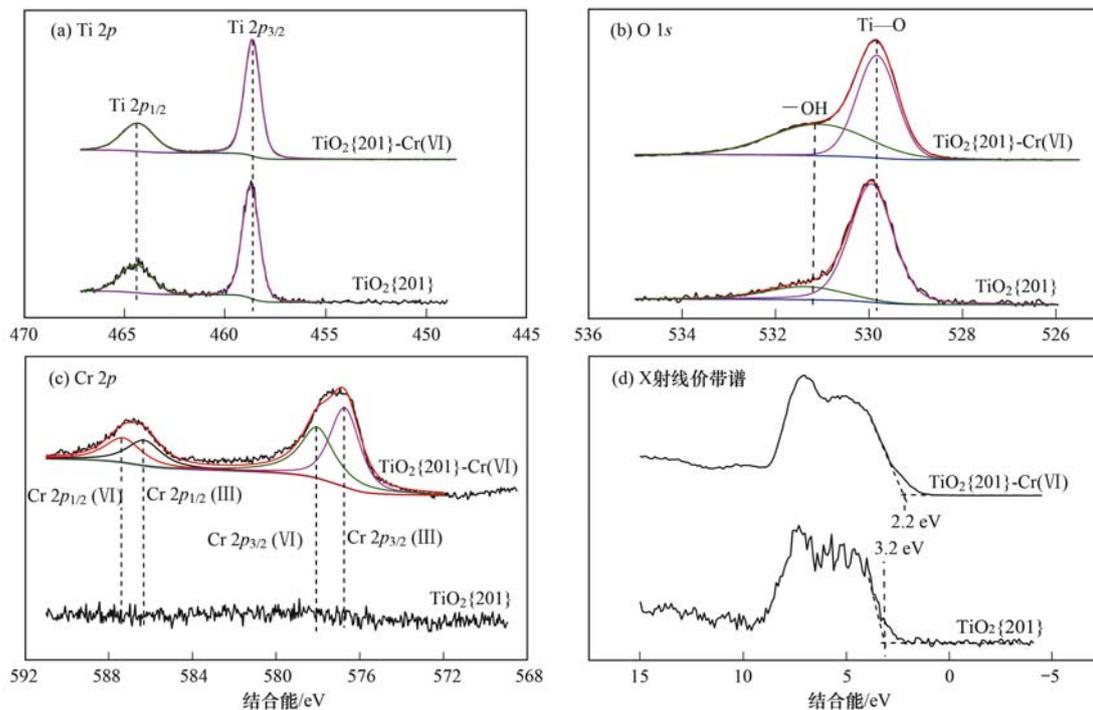


图 6 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 及 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 后所收集固体 ($\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI)) 的 XPS 表征结果

Fig. 6 XPS patterns of $\text{TiO}_2 \{201\}$ and the solid ($\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI)) collected after photocatalytic reduction of Cr(VI) by $\text{TiO}_2 \{201\}$

由表 2 可知, $\text{TiO}_2 \{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 反应结束后所收集的固体, —OH 含量约为未经光照的 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 的 2.6 倍, 说明 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 的过程中伴随着—OH 的生成. 结合图 6(c), 可知 Cr(VI) 被 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 光催化还原成 Cr(III), 继而 Cr(III) 以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀覆盖在 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 表面, 因此光催化还原结束后表面—OH 含量升高. 根据 XPS 中 Cr $2p_{3/2}$ 和 Cr $2p_{1/2}$ 的谱图对应元素^[26], 可判断覆盖在 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 表面的 Cr(III) 为

表 2 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 和 $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) 中的 Ti—O 与—OH 占比情况

样品	化学键	结合能/eV	占比/%
$\text{TiO}_2 \{201\}$	Ti—O	529.9	84
	—OH	531.4	16
$\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI)	Ti—O	529.8	58
	—OH	531.1	42

Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的混合物, Cr(VI) 主要为 CrO_3 , 其相对应的 Cr 2p 类型及其结合能如表 3 所示.

表 3 利用 Cr 2p 的 XPS 谱对 $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) 进行成分分析

Table 3 Components of $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) analyzed

样品	Cr 2p	结合能/eV	对应化合物
$\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI)	Cr $2p_{3/2}$ (III)	576.7	Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$
	Cr $2p_{1/2}$ (III)	586.3	
	Cr $2p_{3/2}$ (VI)	578.1	CrO_3
	Cr $2p_{1/2}$ (VI)	587.3	

此外, 从 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 与 $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) 的 X 射线价带谱[图 6(d)]可看出, 由于 Cr 的引入并在 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 表面发生了还原反应, $\text{TiO}_2 \{201\}$ -Cr(VI) 的价带顶相较于 $\text{TiO}_2 \{201\}$ 明显下降了 1 eV, 说明 Cr 覆盖在 TiO_2 表面之后, 费米能级更接近价带^[27], 形成 p 型半导体材料, 有望拓展其光催化性能.

3 结论

(1) Freundlich 模型拟合结果表明 $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附均易于进行, 其 $1/n$ 均小于 0.5; 但 Langmuir 模型拟合结果表明 $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(III) 的吸附量 ($22.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 高于对 Cr(VI) 的吸附量 ($13.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 对 Cr(VI) 的吸附去除效果较差。

(2) 经比较光生空穴和电子淬灭剂对 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 的影响, 发现紫外光照射 40 min 时, $\text{TiO}_2\{201\}$ 对 Cr(VI) 的还原率为 60%, 在加入光生空穴淬灭剂 EDTA-2Na 之后, 还原率可达 100%, 而在加入光生电子淬灭剂 KBrO_3 之后, 还原率为 0, 表明光生电子对 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 起决定性作用。

(3) 对 $\text{TiO}_2\{201\}$ 光催化还原 Cr(VI) 反应结束后所收集的固体 $\text{TiO}_2\{201\}$ -Cr(VI) 进行 XPS 及 XRD 表征。XPS 表征结果显示 Cr(VI) 在 TiO_2 表面被还原为 Cr(III) 后, 以 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式沉积在 $\text{TiO}_2\{201\}$ 表面; XRD 结果表明 $\text{TiO}_2\{201\}$ 仍为锐钛矿相, 其晶型未发生变化, 表明 $\text{TiO}_2\{201\}$ 性质稳定。

参考文献:

[1] Chen L, Chen Z H, Chen D, *et al.* Removal of hexavalent chromium from contaminated waters by ultrasound-assisted aqueous solution ball milling [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **52**: 276-283.

[2] Velegaki G, Miao J W, Drivas C, *et al.* Fabrication of 3D mesoporous networks of assembled CoO nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **221**: 635-644.

[3] Du Y C, Zhang S H, Wang J S, *et al.* Nb_2O_5 nanowires *in-situ* grown on carbon fiber: a high-efficiency material for the photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **66**: 358-367.

[4] Zhao D L, Gao X, Wu C N, *et al.* Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe_3O_4 nanoparticles for the adsorption of Cr(VI) [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **384**: 1-9.

[5] Li Y, Cui W Q, Liu L, *et al.* Removal of Cr(VI) by 3D TiO_2 -graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **199**: 412-423.

[6] Kumar A, Jena H M. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H_3PO_4 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(2): 2032-2041.

[7] 陈心满, 徐明芳. UV/ TiO_2 光催化还原 Cr(VI) 过程中吸附作用的影响及其消除 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(5): 913-917.

Chen X M, Xu M F. Effects of absorption on photo-reduction of Cr(VI) by UV/ TiO_2 process and its elimination [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(5): 913-917.

[8] Wei M, Wan J M, Hu Z W, *et al.* Enhanced photocatalytic

degradation activity over TiO_2 nanotubes co-sensitized by reduced graphene oxide and copper (II) *meso-tetra* (4-carboxyphenyl) porphyrin [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **377**: 149-158.

[9] Li Y N, Chen Z Y, Bao S J, *et al.* Ultrafine TiO_2 encapsulated in nitrogen-doped porous carbon framework for photocatalytic degradation of ammonia gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **331**: 383-388.

[10] Momeni M M, Nazari Z. Preparation of TiO_2 and WO_3 - TiO_2 nanotubes decorated with PbO nanoparticles by chemical bath deposition process: a stable and efficient photo catalyst [J]. *Ceramics International*, 2016, **42**(7): 8691-8697.

[11] Sun Q, Hu X L, Zheng S L, *et al.* Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles supported on natural zeolite [J]. *Powder Technology*, 2015, **274**: 88-97.

[12] Liu H, Liu S, Zhang Z L, *et al.* Hydrothermal etching fabrication of TiO_2 @ graphene hollow structures: mutually independent exposed $\{001\}$ and $\{101\}$ facets nanocrystals and its synergistic photocatalytic effects [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 33839.

[13] Lara M-A, Sayagués M J, Navío J A, *et al.* A facile shape-controlled synthesis of highly photoactive fluorine containing TiO_2 nanosheets with high $\{001\}$ facet exposure [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**(1): 435-446.

[14] Lu D Z, Chai W Q, Yang M C, *et al.* Visible light induced photocatalytic removal of Cr(VI) over TiO_2 -based nanosheets loaded with surface-enriched CoO_x nanoparticles and its synergism with phenol oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **190**: 44-65.

[15] Han J C, Chen G J, Qin L P, *et al.* Metal respiratory pathway-independent cr isotope fractionation during Cr(VI) reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, **4**(11): 500-504.

[16] Song J Y, Yan L, Duan J M, *et al.* TiO_2 crystal facet-dependent antimony adsorption and photocatalytic oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **496**: 522-530.

[17] Chen M, Ma J Z, Zhang B, *et al.* Facet-dependent performance of anatase TiO_2 for photocatalytic oxidation of gaseous ammonia [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **223**: 209-215.

[18] Kebir M, Trari M, Maachi R, *et al.* Relevance of a hybrid process coupling adsorption and visible light photocatalysis involving a new hetero-system $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ for the removal of hexavalent chromium [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, **3**(1): 548-559.

[19] Xue C, Zhang T X, Ding S J, *et al.* Anchoring tailored low-index faceted BiOBr nanoplates onto TiO_2 nanorods to enhance the stability and visible-light-driven catalytic activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(19): 16091-16102.

[20] Wu Z B, Yuan X Z, Zeng G M, *et al.* Highly efficient photocatalytic activity and mechanism of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped In_2S_3 from ultraviolet to near infrared light towards chromium (VI) reduction and rhodamine B oxydative degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **225**: 8-21.

[21] Wang L, Zhang C B, Gao F, *et al.* Algae decorated TiO_2/Ag hybrid nanofiber membrane with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) removal under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **314**: 622-630.

[22] Mohamed A, Osman T A, Toprak M S, *et al.* Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) by surface modified CNT/titanium dioxide composites nanofibers [J]. *Journal of Molecular*

- Catalysis A: Chemical, 2016, **424**: 45-53.
- [23] Yan L, Du J J, Jing C Y. How TiO₂ facets determine arsenic adsorption and photooxidation; spectroscopic and DFT studies [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, **6** (7): 2419-2426.
- [24] Yan L, Tu H W, Chan T S, *et al.* Mechanistic study of simultaneous arsenic and fluoride removal using granular TiO₂-La adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **313**: 983-992.
- [25] Shi L, Xu C L, Sun X, *et al.* Facile fabrication of hierarchical BiVO₄/TiO₂ heterostructures for enhanced photocatalytic activities under visible-light irradiation[J]. Journal of Materials Science, 2018, **53**(16): 11329-11342.
- [26] Chidambaram D, Halada G P, Clayton C R. Development of a technique to prevent radiation damage of chromate conversion coatings during X-ray photoelectron spectroscopic analysis [J]. Applied Surface Science, 2001, **181**(3-4): 283-295.
- [27] Cao J Y, Zhang Y J, Liu L Q, *et al.* A p-type Cr-doped TiO₂ photo-electrode for photo-reduction [J]. Chemical Communications, 2013, **49**(33): 3440-3442.

环境科学

CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Jian, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrosation System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)