

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.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市扬尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 刁海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

金属有机框架 MIL-53(Fe) 可见光催化还原水中 U(VI)

闫增元^{1,2}, 习海玲¹, 袁立永^{2*}

(1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: U(VI) 是放射性废水中铀的主要存在形式. 将可溶的 U(VI) 还原为难溶的 U(IV) 是治理铀污染的有效方法. 以溶剂热法合成了铁基金属有机框架材料 MIL-53(Fe). 在表征了材料的结构及光响应特性基础上, 开展了 MIL-53(Fe) 在可见光下催化还原水中 U(VI) 的研究. 探究了空穴捕获剂种类、空穴捕获剂浓度、反应体系 pH 及催化剂用量等对 U(VI) 光催化还原的影响. 结果表明, 空穴捕获剂甲酸的加入可有效提高光催化反应的电荷分离效率. 当甲酸浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MIL-53(Fe) 在可见光下, 2 h 内对初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 U(VI) 去除率达到 80%; 光电子能谱检测结果显示反应中有 U(IV) 生成, 推测其主要反应机制是甲酸与 MIL-53(Fe) 的光生空穴反应产生强还原性的 $\cdot\text{COO}^-$, 将 U(VI) 还原为 U(IV), 从而实现水中 U(VI) 的光催化去除.

关键词: 金属有机框架; U(VI); 光催化还原; MIL-53(Fe); 空穴捕获剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1819-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201809022

Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution

YAN Zeng-yuan^{1,2}, XI Hai-ling¹, YUAN Li-yong^{2*}

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Uranium typically occurs in the hexavalent form U(VI) as the mobile, aqueous uranyl ion in radioactive wastewater. The reduction of soluble U(VI) to insoluble U(IV) oxide is an effective approach to eliminate uranium pollution. Herein, the metal organic framework material MIL-53(Fe) was successfully synthesized by a solvothermal method, and its application as photocatalyst in the reduction of U(VI) under visible light was studied in detail using various types and concentrations of hole trapping agents, solution pH values, and catalyst dosages. The results show that the use of formic acid as the hole trapping agent greatly accelerates the catalytic reaction rate by improving the charge separation efficiency. When $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ formic acid was used and the initial concentration of U(VI) was $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, MIL-53(Fe) achieved a high reduction rate of 80% after 2 hours of visible light exposure. Photoelectron spectroscopy (XPS) clearly suggested that U(IV) was generated during the reaction process. A possible mechanism is that formic acid reacted with the photogenerated hole, resulting in the formation of $\cdot\text{COO}^-$, which can reduce U(VI) to U(IV). Accordingly, the elimination of the uranium pollution from wastewater was achieved.

Key words: metal organic framework; U(VI); photocatalytic reduction; MIL-53(Fe); hole trapping agent

铀(U)是目前核能系统中的主要燃料,在铀矿选冶、核能发电、乏燃料后处理等过程中都会产生大量的含铀放射性废水^[1].若因管理不善等原因导致含铀废水排放进入环境,会对生态环境安全和人体健康造成巨大风险,同时也是对铀资源的浪费^[2].有研究表明,铀的辐射毒性和重金属化学毒性会导致人体基因突变,同时会对人体内肾脏、肺、骨骼等造成不可逆损伤^[3],因此,从含铀废水中去除并回收铀具有重要的意义.环境中的铀多以U(VI)和U(IV)的形式存在,其中放射性废水中铀主要以U(VI)的形式存在.将可溶的U(VI)还原为难溶的U(IV)是废水中去除和分离铀的重要途径.常见的还原方法有微生物还原法^[4]和化学还原法^[5]等.在众多的还原方法中,光催化还原法因其成本低、操作简单、无二次污染等优点,成为处理含铀放射性废水的一种理想

方法^[6~10].目前,光催化还原大多利用紫外光,其实际应用成本相对较高.因此,开发成本低、易制备且环境友好的可见光催化材料一直是光催化还原领域的研究热点.

近几年来,金属有机框架材料(MOFs)被广泛用于光催化领域^[11~14].其中 MIL-53(Fe)是一种以Fe(III)为金属中心,以对苯二甲酸为有机配体组装成的三维金属有机框架材料^[15],其具有良好的可见光响应性和优异的化学稳定性,且制备方法简单、成本低,环境毒性小,在光催化去除污水中有机污染物和重金属离子方面有着良好的应用前景^[16~19].本文以铁基金属有机框架材料

收稿日期: 2018-09-04; 修订日期: 2018-10-08

基金项目: 科学挑战计划项目(TZ2016004); 国家自然科学基金项目(21777161, 21471153)

作者简介: 闫增元(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境工程, E-mail: yanzzy@ihep.ac.cn

* 通信作者, E-mail: yuanly@ihep.ac.cn

MIL-53(Fe)为催化剂,开展了 MIL-53(Fe)可见光催化还原水中 U(VI)的研究,考察了空穴捕获剂种类和浓度、反应体系 pH、催化剂用量等对 U(VI)的光催化还原的影响,并对以甲酸作为空穴捕获剂时 U(VI)的可见光催化还原机制进行了深入探讨.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:对苯二甲酸(H_2BDC)、六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购于上海阿拉丁试剂有限公司, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)购于北京国药集团化学试剂有限公司,六水合硝酸铈酰 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 购于中国五矿,甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲酸(HCOOH)、乙酸(CH_3COOH)、乙二胺四乙酸(EDTA)购于北京化工厂.以上所有药品均为分析纯.

仪器:D8 型粉末 X 射线衍射仪(Bruker); JY2000-2 型电感耦合等离子体发射谱仪(HORIBA); TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(Bruker); PGSTAT302N 型电化学工作站(Metrohm); U-3900 型紫外可见分光光度计(Hitachi); S-4800 型扫描电子显微镜(Hitachi); CEL-PE300E-3A 型均匀光氙灯光源(北京中教金源科技有限公司); ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪(Thermo Scientific).

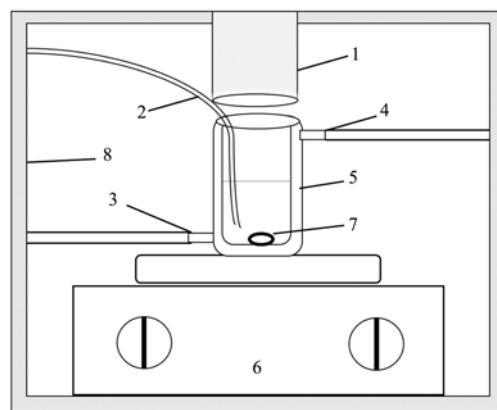
1.2 MIL-53(Fe)的制备与表征

参照文献[20],采用溶剂热法制备了 MIL-53(Fe)并对其表征.晶型结构表征时,粉末 X 射线衍射仪(PXRD)的扫描速度为 $5(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.02, 2θ 扫描范围 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$.测定 MIL-53(Fe)的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)吸收时,扫描范围为 200 ~ 700 nm, BaSO_4 为标准样.材料的红外吸收光谱在 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪上进行.利用 S-4800 型扫描电子显微镜表征材料的尺寸及形貌.将 2 mg MIL-53(Fe)均匀涂于导电玻璃上,以此作为工作电极,利用电化学工作站检测材料的光响应电流,光源为均匀光氙灯光源.

1.3 MIL-53(Fe)可见光催化还原 U(VI)

光催化实验在 100 mL 的石英反应器中进行(图 1),光源为均匀光氙灯光源($\lambda \geq 420 \text{ nm}$, 285 W, 20 A),利用低温恒温水槽将反应温度稳定在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.在 $\text{pH} > 5.5$ 时, U(VI) 会发生较程度的水解沉淀^[21], $\text{pH} < 3$ 时,材料在溶液中会发生溶解,因此将反应体系的 pH 值设定在 3.5 ~ 5.5 之间.实验过程如下:取 45 mL 去离子水,5 mL 浓

度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 U(VI) 母液[溶质为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]于反应器中,加入空穴捕获剂,调节 pH 至设定值,加入所需质量的光催化剂后,暗处理 4 h 使之达到吸附平衡,氮吹 20 min 去除反应体系中的氧气,开始光照并每隔 20 min 取样,反应持续 2 h,用 ICP-OES 测量溶液中残留的铀.光催化反应过程中铀浓度随时间呈对数变化,为此采用准一级反应动力学模型^[14] $\ln(c_0/c_t) = k \cdot t$,来计算反应过程中表观动力学常数.



1. Xe 灯光源; 2. N_2 吹气管; 3. 循环水进水口; 4. 循环水出水口; 5. 石英反应器; 6. 磁力搅拌器; 7. 磁子; 8. 黑暗反应箱

图 1 反应装置示意

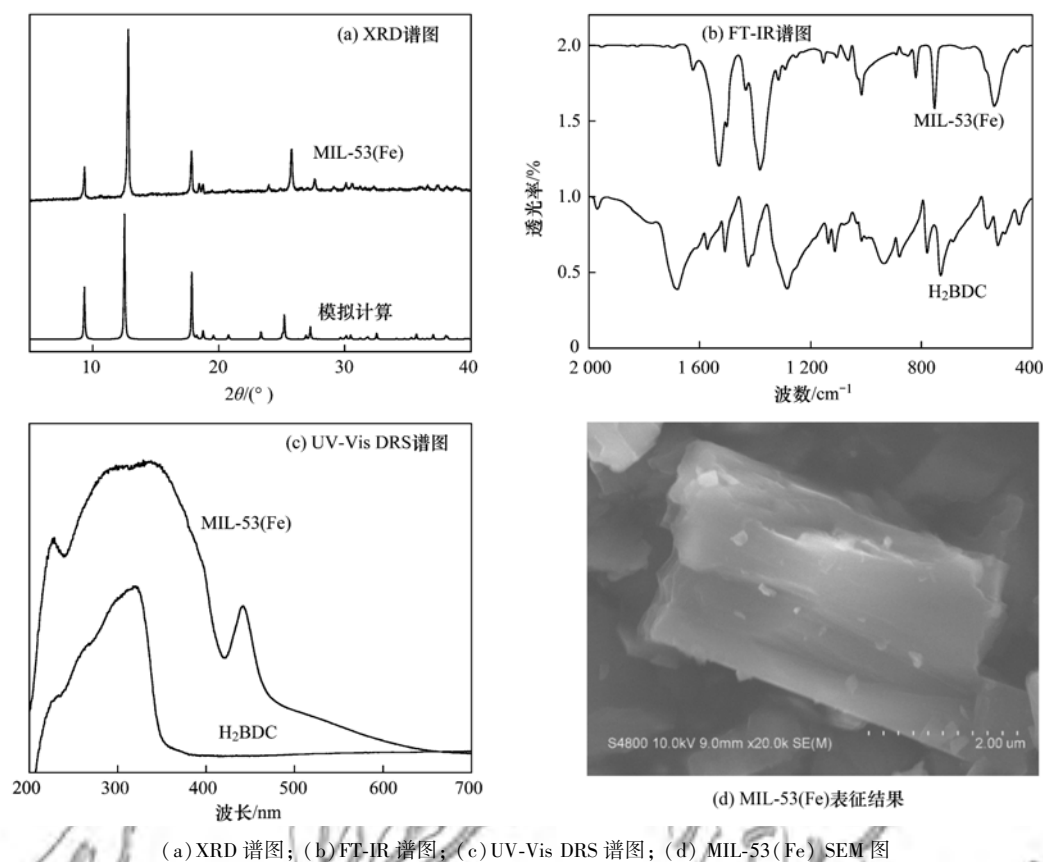
Fig. 1 Schematic illustration of the photoreactor

2 结果与讨论

2.1 MIL-53(Fe)表征

制备的 MIL-53(Fe) 的 XRD 表征结果如图 2(a) 所示,其与模拟计算的 MIL-53(Fe) 的 XRD 峰形完全一致,且无明显杂峰,与文献[14]报道的 MIL-53(Fe) 的 XRD 峰形一致,表明所制得的 MOFs 材料为预期的 MIL-53(Fe) 且样品纯度高.在 MIL-53(Fe) 的 FT-IR 谱图中[图 2(b)], $1400 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带是典型的羧酸官能团振动谱带; MIL-53(Fe) 在 1550 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为配位的羧基吸收谱带;而对苯二甲酸在 1693 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为自由羧基的吸收谱带. MIL-53(Fe) 在 1693 cm^{-1} 处无明显吸收,表明所合成的 MIL-53(Fe) 中无游离羧基; 538 cm^{-1} 处存在吸收峰,说明样品中对苯二甲酸的羧酸基团和 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间形成 $\text{Fe}-\text{O}$ 键^[14].

相比对苯二甲酸, MIL-53(Fe) 的吸光波长范围更广[图 2(c)]. MIL-53(Fe) 的光吸收带边为 455 nm,利用公式^[14] $E_g = 1240/\lambda$,可计算出 MIL-53(Fe) 带隙约为 2.72 eV.从扫描电镜的分析结果来看[图 2(d)],制备的 MIL-53(Fe) 样品尺寸在微米级,整体呈棒状.光电响应测试(图 3)表明制备的材料有着良好的可见光响应性能.



(a) XRD 谱图; (b) FT-IR 谱图; (c) UV-Vis DRS 谱图; (d) MIL-53(Fe) SEM 图

图 2 MIL-53(Fe) 表征结果

Fig. 2 Characterizations of MIL-53(Fe)

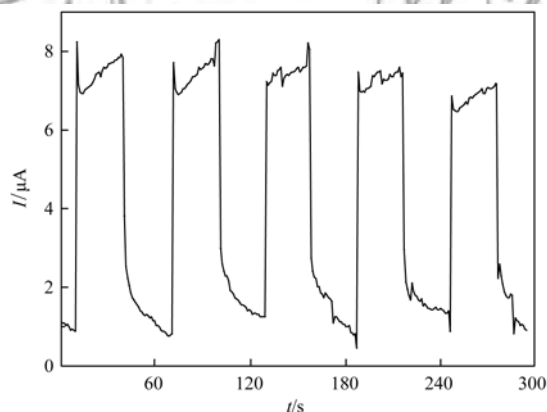


图 3 MIL-53(Fe) 光电响应测试

Fig. 3 Photoelectric response test of MIL-53(Fe)

2.2 光催化还原效果

2.2.1 空穴捕获剂的影响

单一反应条件控制实验中, 不加入光催化剂 MIL-53(Fe), 不加空穴捕获剂, 或者没有光照时, 水中 U(VI) 浓度无降低[图 4(a) 和表 1], 表明 U(VI) 在光催化剂、空穴捕获剂和光照三者不同时施加时是稳定的. 为了研究空穴捕获剂对光催化反应的影响, 选用了 EDTA、CH₃OH、CH₃CH₂OH、HCOOH、CH₃COOH 共 5 种有机物作为捕获剂[图 4(a)]. 其中, HCOOH 能够大大加快反应速率^[22];

EDTA 也能够一定程度上加快反应速率, 但 EDTA 的络合能力会对 MIL-53(Fe) 中的配位键造成破坏, 实验中发现有大量的 Fe 溶出; CH₃OH、CH₃CH₂OH、CH₃COOH 对 U(VI) 的去除基本无促进作用. 为此, 在本文后续的 U(VI) 光催化还原实验中, 选用 HCOOH 作为空穴捕获剂以提高光催化还原反应效率.

考察了 HCOOH 浓度对 U(VI) 还原的影响[图 4(b) 和表 1], 当 HCOOH 浓度较低时 (< 1 mmol·L⁻¹), 随着 HCOOH 浓度增加, 表观反应速率显著提高; 当 HCOOH 浓度进一步增加时, HCOO⁻ 会与 UO₂²⁺ 竞争 MIL-53(Fe) 表面的吸附位点, 减少 UO₂²⁺ 在 MIL-53(Fe) 表面的吸附, 不利于还原反应的发生^[23], 为此在后续实验中将 HCOOH 的浓度设定为 1 mmol·L⁻¹.

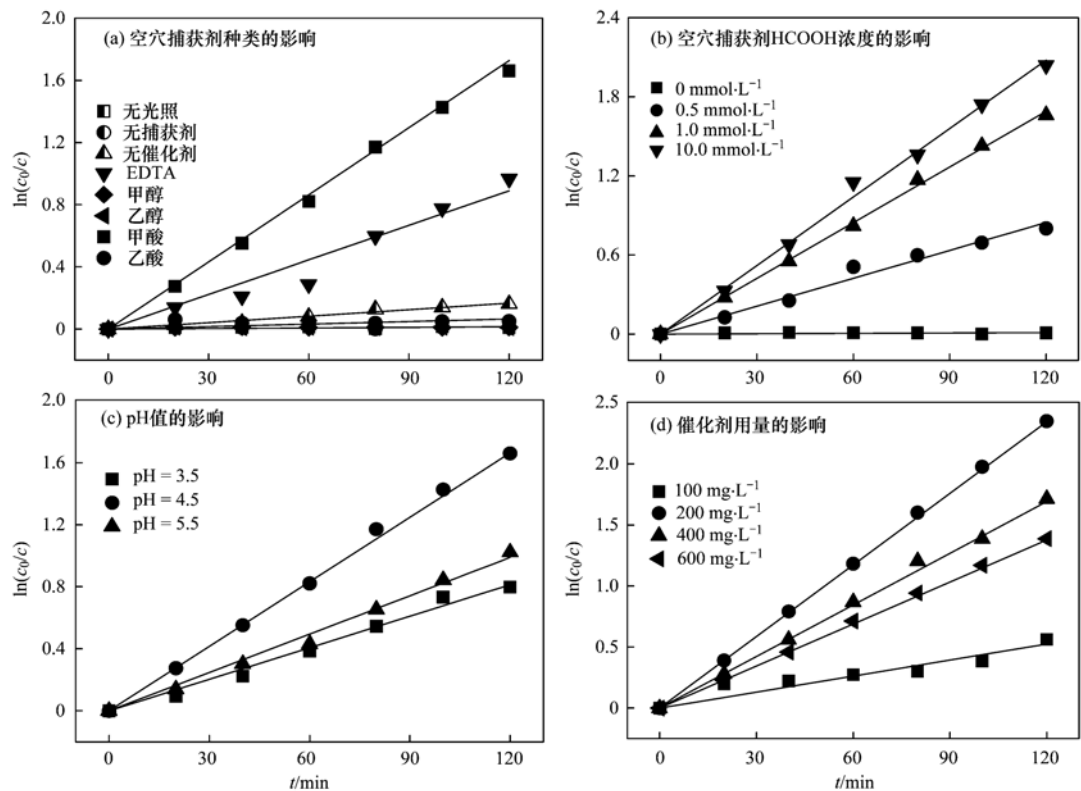
2.2.2 pH 值的影响

考虑到在强酸性溶液中 MIL-53(Fe) 的稳定性欠佳, 而 pH > 5.5 时, U(VI) 易水解形成沉淀. 因此条件实验的 pH 限定在 3.5 ~ 5.5 之间[图 4(c)]. pH = 4.5 时的反应速率常数为 $k = 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (表 1), 是 pH = 5.5 时 k 值的 1.7 倍, 是 pH = 3.5 时 k 值得 2.1 倍, 因此取 pH = 4.5 为体系的初始 pH.

2.2.3 催化剂用量的影响

在 pH = 4.5 和 1 mmol·L⁻¹ HCOOH 条件下, 研究催化剂用量对U(VI)还原的影响[图 4(d)]. 由表 1 可知, 当催化剂用量由 100 mg·L⁻¹ 逐渐增加到 600 mg·L⁻¹ 时, 反应速率常数先增大, 后减小. 主要是因

为催化剂用量过低时, 产生的光生空穴相对较少, 反应速率较慢; 随着催化剂用量增加, 光生空穴增多, 反应速率提高; 催化剂用量增加到一定量时, 过多的催化剂会加剧反应液中光的反射, 导致可见光利用率降低, 使U(VI)光催化还原反应速率降低^[24].



(a) 空穴捕获剂种类的影响; (b) 空穴捕获剂 HCOOH 浓度的影响; (c) pH 值的影响; (d) 催化剂用量的影响

图 4 不同条件下的反应速率

Fig. 4 Reaction rates for different conditions

表 1 不同条件下的反应速率常数

Table 1 Reaction rate constants for different conditions

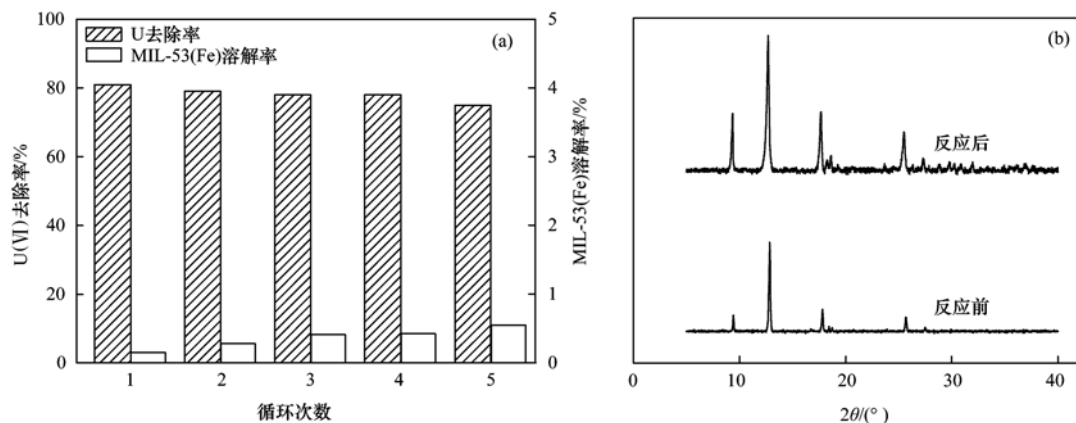
反应条件 ¹⁾		k/min^{-1}
400 mg·L ⁻¹ MIL-53(Fe) + 1 mmol·L ⁻¹ HCOOH + 初始 pH4.5	无光照	1.3×10^{-4}
	可见光 + 1 mmol·L ⁻¹ HCOOH + pH4.5	1.4×10^{-3}
400 mg·L ⁻¹ MIL-53(Fe) + 可见光 + 初始 pH4.5	[MIL-53(Fe)] = 0 mg·L ⁻¹	7.4×10^{-3}
	[EDTA] = 1 mmol·L ⁻¹	1.3×10^{-4}
	[CH ₃ OH] = 1 mmol·L ⁻¹	1.3×10^{-4}
	[CH ₃ CH ₂ OH] = 1 mmol·L ⁻¹	1.5×10^{-2}
	[HCOOH] = 1 mmol·L ⁻¹	5.5×10^{-4}
400 mg·L ⁻¹ MIL-53(Fe) + 可见光 + 初始 pH4.5	[CH ₃ COOH] = 1 mmol·L ⁻¹	5.5×10^{-4}
	[HCOOH] = 0 mmol·L ⁻¹	5.5×10^{-4}
	[HCOOH] = 0.5 mmol·L ⁻¹	7.1×10^{-3}
	[HCOOH] = 1.0 mmol·L ⁻¹	1.4×10^{-2}
400 mg·L ⁻¹ MIL-53(Fe) + 可见光 + 初始 pH4.5	[HCOOH] = 10.0 mmol·L ⁻¹	1.7×10^{-2}
	pH = 3.5	6.8×10^{-3}
	pH = 4.5	1.4×10^{-2}
	pH = 5.5	8.2×10^{-3}
1 mmol·L ⁻¹ [HCOOH] + 可见光 + 初始 pH4.5	[MIL-53(Fe)] = 100 mg·L ⁻¹	4.4×10^{-3}
	[MIL-53(Fe)] = 200 mg·L ⁻¹	2.0×10^{-2}
	[MIL-53(Fe)] = 400 mg·L ⁻¹	1.4×10^{-2}
	[MIL-53(Fe)] = 600 mg·L ⁻¹	1.2×10^{-2}

1) 铀初始浓度为 50 mg·L⁻¹, 初始温度为 25℃

2.3 催化剂的重复利用

在优化的反应条件下 ($\text{pH} = 4.5$, $[\text{HCOOH}] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MIL-53(Fe)}] = 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), MIL-53(Fe) 重复使用 5 次, U(VI) 的去除率由 80% 下降到了 75% [图 5(a)], 反应过程中检测到 Fe^{3+}

浓度很低, 5 次循环中催化剂溶解率均低于 1%, 说明催化剂性质比较稳定, 反应过程中几乎没有溶解. 反应前后的 MIL-53(Fe) 的 XRD 谱图基本一致 [图 5(b)], 表明 MIL-53(Fe) 在光催化去除 U(VI) 的过程中保持了良好的构效稳定性.



(a) 循环使用过程中 U 的去除率及 MIL-53(Fe) 溶解率; (b) 反应前后 MIL-53(Fe) 的 XRD 谱图

图 5 催化剂循环使用测试

Fig. 5 Test of catalyst recycling

2.4 光催化还原反应机制探究

MIL-53(Fe) 的导带电位约为 $-0.4 \text{ V}^{[14]}$, 低于 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ 的氧化电位 ($0.67 \text{ V}^{[25]}$), 因此, MIL-53(Fe) 光催化还原 U(VI) 具有理论可行性. 但在未加入空穴捕获剂时, 光催化反应进程不明显, 而空穴捕获剂的加入大大提高了光催化反应速率 [图 4(a)]. 光生载流子的分离效率对光催化反应有重要影响, 推测可能是在光催化过程中 MIL-53(Fe) 的载流子分离效率过低, 导致反应进程不明显, 加入合适的空穴捕获剂有助于提高载流子分离效率, 进而提高反应速率.

将反应后的 MIL-53(Fe) 过滤、烘干并进行 XPS 表征 (图 6). 黑色线代表元素 U 的扫描总谱

线, 蓝色和红色线代表分峰拟合后 U(VI) 和 U(IV) 的不同轨道的谱线, 总谱图中在 $375 \sim 385 \text{ eV}$ 和 $387 \sim 397 \text{ eV}$ 处有两个明显出峰, 分别代表 U $4f_{7/2}$ 轨道和 U $4f_{5/2}$ 轨道. U $4f_{7/2}$ 轨道处的出峰由 U(IV) 在 $(380.6 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV})$ 处的峰和 U(VI) 在 $(381.3 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV})$ 处的峰叠加而成^[26], U $4f_{5/2}$ 轨道的结合能比 U $4f_{7/2}$ 轨道高 10.7 eV 左右, 与文献报道相一致^[9]. 由此可知, 光催化过程中 U(VI) 发生了还原反应. 需要指出的是, 在 381.3 eV 和 392.0 eV 处的 U(VI) 的 U $4f_{7/2}$ 和 U $4f_{5/2}$ 峰更强, 这可能是在制样和测量过程中, 还原产物 U(IV) 与空气接触重新被氧化为 U(VI) 导致的.

基于以上结果, 光催化还原 U(VI) 的可能机制为: MIL-53(Fe) 经可见光激发后生成电子空穴对 (e^- 和 h^+), 其中一部分电子空穴对重新复合并放热, 另一部分电子空穴对参与氧化还原反应并生成 $\cdot\text{OH}^{[27]}$, 对于 U(VI) 还原反应而言, 在不加捕获剂时, 电子空穴对的复合效率很高, 导致光催化反应效率很低. 当加入 HCOOH 作为捕获剂时, HCOO^- 被 h^+ 或 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成 $\cdot\text{COO}^-$ 和 $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}^{[28,29]}$. 强还原性的 $\cdot\text{COO}^-$ [$E_0(\cdot\text{COO}^-/\text{CO}_2) = -1.8 \text{ V}$] 将 U(VI) 还原为 U(IV) [反应式(1)]. 同时, e^- 也能与 U(VI) 发生还原反应 [反应式(2)], 反应过程如图 7 所示.

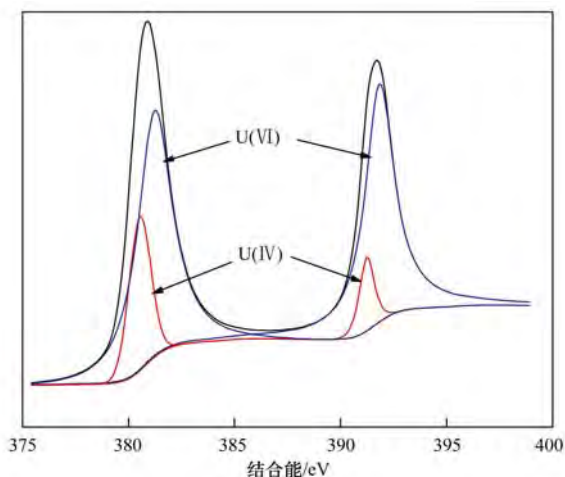
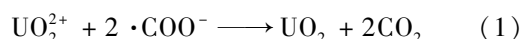


图 6 反应后 MIL-53(Fe) 表面铀元素的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS Spectra of the element uranium on the MIL-53(Fe) surface after reaction

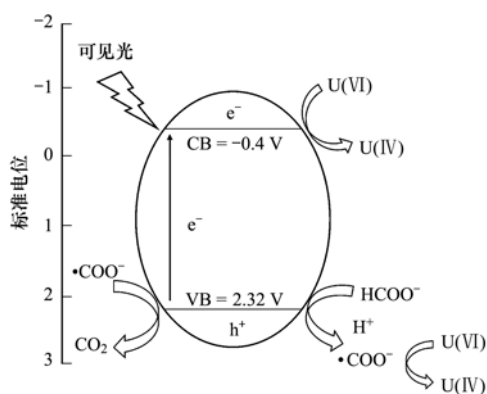


图7 MIL-53(Fe)还原U(VI)反应示意

Fig. 7 Photocatalytic reduction of U(VI) with MIL-53(Fe)

3 结论

(1) 实验构建了基于金属有机框架 MIL-53(Fe)的可见光催化还原U(VI)体系,系统地研究了光照、空穴捕获剂种类、空穴捕获剂浓度、反应体系 pH 及催化剂用量对光催化还原U(VI)的影响。

(2) 实验表明可见光和空穴捕获剂 HCOOH 的同时引入能够大大提高 MIL-53(Fe)对U(VI)的去除率。在 pH = 4.5, 空穴捕获剂 HCOOH 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MIL-53(Fe)在可见光下, 2 h 内对初始浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ U(VI)的去除率达到 80%。

(3) MIL-53(Fe)/HCOOH 复合体系对U(VI)有着良好的可见光催化还原活性, 这为可见光催化处理含铀废水提供了新的潜在材料平台。

参考文献:

- [1] Bhalara P D, Punetha D, Balasubramanian K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(3): 1621-1634.
- [2] 陈保冬, 陈梅梅, 白刃. 丛枝菌根在治理铀污染环境中的潜在作用[J]. *环境科学*, 2011, **32**(3): 809-816.
Chen B D, Chen M M, Bai R. Potential role of arbuscular mycorrhiza in bioremediation of uranium contaminated environments[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(3): 809-816.
- [3] Katz S A. The chemistry and toxicology of depleted uranium[J]. *Toxics*, 2014, **2**(1): 50-78.
- [4] 谢水波, 王水云, 张浩江, 等. 硫酸盐还原菌还原U(VI)的影响因素与机制[J]. *环境科学*, 2009, **30**(7): 1962-1967.
Xie S B, Wang S Y, Zhang H J, et al. Efficiency and mechanism on reduction of U(VI) by sulfate reducing bacteria [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(7): 1962-1967.
- [5] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **267**: 194-205.
- [6] Li P, Zhun B, Wang X G, et al. Highly efficient interception and precipitation of uranium(IV) from aqueous solution by iron-electrocoagulation combined with cooperative chelation by organic ligands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(24): 14368-14378.
- [7] Lu C H, Zhang P, Jiang S J, et al. Photocatalytic reduction elimination of UO_2^{2+} pollutant under visible light with metal-free sulfur doped g- C_3N_4 photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **200**: 378-385.
- [8] Guo Y D, Guo Y Q, Wang X G, et al. Enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI) from aqueous solution using the Fe_2O_3 -graphene oxide nanocomposite [J]. *Dalton Transactions*, 2017, **46**(43): 14762-14770.
- [9] Li Z J, Huang Z W, Guo W L, et al. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and its graphene composite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(10): 5666-5674.
- [10] Jiang X H, Xing Q J, Luo X B, et al. Simultaneous photoreduction of uranium(VI) and photooxidation of arsenic(III) in aqueous solution over g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **228**: 29-38.
- [11] Xamena F X L I, Corma A, Garcia H. Applications for metal-organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(1): 80-85.
- [12] Shen L J, Liang S J, Wu W M, et al. CdS-decorated $\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nanocomposites fabricated by a facile photodeposition process: an efficient and stable visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(37): 11473-11482.
- [13] Laurier K G M, Vermoortele F, Ameloot R, et al. Iron(III)-based metal-organic frameworks as visible light photocatalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(39): 14488-14491.
- [14] Liang R W, Jing F F, Shen L J, et al. MIL-53(Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **287**: 364-372.
- [15] Whitfield T R, Wang X Q, Liu L M, et al. Metal-organic frameworks based on iron oxide octahedral chains connected by benzenedicarboxylate dianions[J]. *Solid State Sciences*, 2005, **7**(9): 1096-1103.
- [16] Du J J, Yuan Y P, Sun J X, et al. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 945-951.
- [17] Araya T, Jia M K, Yang J, et al. Resin modified MIL-53(Fe) MOF for improvement of photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **203**: 768-777.
- [18] Huang W Y, Liu N, Zhang X D, et al. Metal organic framework g- C_3N_4 /MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **425**: 107-116.
- [19] Yang Z W, Xu X Q, Liang X X, et al. MIL-53(Fe)-graphene nanocomposites: efficient visible-light photocatalysts for the selective oxidation of alcohols [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **198**: 112-123.
- [20] Horcajada P, Serre C, Maurin G, et al. Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(21): 6774-6780.
- [21] 吴晓滕, 刘洪雪, 王锐, 等. 硝酸铀酰溶液初始浓度与 pH 值对其水解反应的影响[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2015, **35**(5): 18-21.
Wu X M, Liu H X, Wang R, et al. The effect of initial concentration and pH value of the uranyl nitrate solution on the its

- hydrolysis reaction[J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2015, **35**(5): 18-21.
- [22] 罗昭培, 董发勤, 何辉超, 等. P25 半导体矿物光催化还原 U(VI)[J]. 核化学与放射化学, 2017, **39**(1): 30-35.
Luo Z P, Dong F Q, He H C, *et al.* Photocatalytic reduction of U(VI) by P25 semiconductor mineral[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2017, **39**(1): 30-35.
- [23] Salomone V N, Meichtry J M, Litter M I. Heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in the presence of formic acid: U(III) formation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **270**: 28-35.
- [24] 习海玲, 韩世同, 左言军, 等. TiO₂ 光催化降解乙酰甲胺磷[J]. 环境化学, 2008, **27**(5): 559-564.
Xi H L, Han S T, Zuo Y J, *et al.* Photocatalytic degradation of O,S-dimethyl acetyl phosphoramidothioate[J]. Environmental Chemistry, 2008, **27**(5): 559-564.
- [25] Wang G H, Zhen J, Zhou L M, *et al.* Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO₂ suspensions enhanced with sodium formate[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, **304**(2): 579-585.
- [26] Allen G C, Tucker P M, Tyler J W. Oxidation of uranium dioxide at 298 K studied by using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, **86**(2): 224-228.
- [27] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **49**(1): 1-14.
- [28] Yamazaki S, Iwai S, Yano J, *et al.* Kinetic studies of reductive deposition of copper(II) ions photoassisted by titanium dioxide[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, **105**(50): 11285-11290.
- [29] Nguyen V N H, Amal R, Beydoun D. Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO₂ semiconductor as photocatalyst[J]. Chemical Engineering Science, 2003, **58**(19): 4429-4439.



CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)