微污染水源中腐殖酸的去除机理及动力学研究进展

刘晋，张婷，陈敏敏

（兰州理工大学 石油化工学院，甘肃 兰州 730050）

摘 要：简述了水体中腐殖酸的危害，回顾了近年来国内外去除水体中腐殖酸的主要方法。简述了吸附法、强化混凝法、臭氧氧化法、光催化法、Fenton 氧化法和生物流化床法的反应机理，并分析了各方法的动力学研究现状。并指出目前关于各方法的动力学研究仍较为简单，提出在动力学的研究中应考虑多项因素，并在动态实验中进行研究。

关键词：腐殖酸；反应机理；动力学；研究现状

中图分类号：TQ 028.1+4；O 643.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1671－3206(2017)04－0744－05

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20170222.042

Research progress of mechanism and kinetics for removal of humic acid in micro polluted water resource

LIU Jin, ZHANG Ting, CHEN Min-min

(Department of Petrol-Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The harm of the HA was discussed, and the mechanism of adsorption method, enhanced coagulation process, ozone oxidation process, photo catalytic oxidation process, Fenton oxidation process, biological fluid bed method for removal of humic acid were elucidated in recent years, while the kinetics present situation of these methods were introduced. It is pointed out that the study on the dynamics of each method is still relatively simple, and a number of factors should be considered in the dynamics, the research should be taken at an open and dynamic point.

Key words: humic acid; mechanism; kinetics; research status

腐殖酸是经过土壤中微生物的分解转化及一系列生物化学反应过程形成的有机高分子聚合物[1]。腐殖酸对全球碳循环有重要的意义，同时腐殖酸还与土壤中矿物的组成和土壤肥力有关[2-3]，腐殖酸及其制品被广泛的应用于石油、化工、医药卫生、环保等领域。腐殖酸分子结构十分复杂，具有多种物理化学性质。腐殖酸的化学性质与位于其分子结构上的大分子官能有关，如羧基、羟基，碳氮基团等[4]。

腐殖酸广泛存在于天然水体中，其含量愈高，表明水质卫生状况愈差。腐殖酸具有离子交换、胶溶、凝聚、吸附、螯合等功能，对水体环境的平衡具有十分重要的意义。水体中的腐殖酸(HA)被认为是氯化消毒副产物的重要前驱物质[5]，虽然其本身无致病突变性，但在氯化消毒过程中能形成较多的“三致”物。腐殖酸的强烈吸附和络合能力对水体中重金属的转化和迁移有严重的影响[6]。水体中腐殖酸的存在，一方面降低了水中微量元素及重金属的含量，进而降低了水体的矿化度。另一方面，腐殖酸的存在降低了水体中的生物有效性和重金属毒性。同时水体中的腐殖酸还与黑脚病、大骨节病等人体疾病的形成有关[7]。此外，腐殖酸还是引起水体色度的重要物质[8]。当水体中腐殖酸类物质的含量过高时，还会影响到污染水体的治理效果，特别是会影响深化膜处理技术的处理效果。

天然水体中有机腐殖酸的含量较高，且难以用一般方法去除。近年来，关于水体中腐殖酸的去除，引起了科研人员的广泛关注。

1 反应机理研究现状

目前，水体中腐殖酸去除的主要方法包括：活性炭吸附法、强化混凝法、臭氧氧化法、光催化氧化法、Fenton 氧化法、生物流化床等。

收稿日期：2016-11-11 **修改稿日期：**2016-12-08

基金项目：国家自然基金项目资助(51302123)

作者简介：刘晋(1992－)，女，山西孝义人，兰州理工大学在读硕士研究生，师从张婷副教授，从事环境催化方面的研究。电话：13893467308，E－mail：920659418@qq.com

通讯联系人：张婷(1979－)，女，副教授，研究方向为环境材料与环境催化。电话：13519643117，E－mail：zhangting@lut.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.1　活性炭吸附法

活性炭粉末是一种多孔性吸附物质,具有较强的吸附能力,可用来去除水体中的腐殖酸等有机物。但研究者们多将其与其他方法结合起来处理腐殖酸,以达到强化其去除效果的目的。如魏守强等[9]在混凝过程中加入活性炭粉末,加强了混凝过程对腐殖酸的去除效果,其可能的原因是: 活性炭粉末被混凝过程中形成的絮凝体所包裹,增强了絮凝体的沉降能力,使得吸附在絮凝体表面的腐殖酸易于沉降,从而达到分离的目的。在该过程中活性炭粉末对腐殖酸的降解与沉降起到助凝剂的作用。与此同时,也是因为位于活性炭表面的—COOH、—OH 等可与水体中的 OH^- 发生中和作用,降低水体环境的 pH 值。溶解于水体中的腐殖酸因溶解度下降而析出。曾抗美等[10]研究发现活性炭多维电极法对腐殖酸的去除效果明显优于活性炭单纯吸附对腐殖酸的去除效果。可能的原因是: 带点活性炭强化了腐殖酸的吸附过程,并且多维电极系统还可氧化被吸附的腐殖酸,使得活性炭得以再生。

1.2　强化混凝法

混凝通过电性中和、粒间架桥、卷扫 3 种途径去除废水中的污染物。强化混凝法对腐殖酸的去除主要通过带正电荷的金属氢氧化物胶体的电中和和强吸附作用,以及金属氢氧化物沉淀物的网捕卷扫作用,将腐殖酸吸附在已形成的大絮凝体上,进而达到去除腐殖酸的目的。龚云峰等[11]认为在低 pH 值、高混凝剂用量的强化混凝条件下,能形成大量金属氢氧化物,可以改变混凝剂水解产物的形态,使正电荷的密度增加; pH 值不仅会影响水体中有机物的解离度(离解度),而且还会改变水体中有机物的存在形态,使其转化为较易被吸附的状态,而被吸附在金属氢氧化物颗粒上而被去除,提高了水体中溶解态有机物的去除率。在此基础上,Duan J 等[12]的研究表明: 水体中加入的阳离子还可以与腐殖酸的官能团结合,进而减少混凝剂的投加量。这是因为腐殖酸本身为带负电荷胶体,阳离子的加入能够压缩双电层,或阳离子本身能和腐殖酸发生化学络合,去除废水中部分腐殖酸,从而减少混凝剂的用量[13]。

1.3　光催化氧化技术

在 TiO_2^- 悬浮液中,当辐射光的光子能量大于或等于 TiO_2^- 带隙能时,TiO_2^- 价电子被激发至导带,产生电子空穴对,并向 TiO_2^- 表面迁移。在 TiO_2^- 水溶液体系中发生一系列反应,最终产生具有氧化性的 · OH 和 O_2^-[14],可以氧化降解水体中的腐殖酸。TiO_2^- 对腐殖酸的吸附受其表面电荷的影响,经光催化氧化后的腐殖酸,部分共轭双键或苯环结构被破坏,其有机物结构由以憎水类为主转变为亲水类为主。腐殖酸首先被氧化为分子量较小的有机物,随后发生进一步的氧化降解[15]。在该体系中,在该光催化氧化体系中,废水中的 DO 作为电子受体,可形成 O_2^-,抑制了 TiO_2^- 表面电子空穴对的复合,在反应的进行过程中电荷被有效的分离。同时 O_2^- 还能进一步发生反应形成过氧化氢,然后通过自由基反应实现废水中腐殖酸的降解[16]。

1.4　臭氧化工艺

臭氧能够快速使腐殖酸脱色的可能原因是: 在碱性条件下,臭氧可分解为二级自由基,如 · OH, · HO_2, · HO_3 等; 在酸性条件下,臭氧分子为活性分子,能够快速攻击腐殖酸分子外区域的有色基团,从而使其脱色[17]。臭氧在水溶液中的分解可以提高水溶液中 · OH 的浓度。水溶液中产生的 · OH 可与腐殖酸发生自由基链式反应,其反应速率主要与腐殖质的组成和结构有关[18]。

1.5　Fenton 氧化法

Fenton 试剂主要通过 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生 · OH,通过 · OH 氧化废水中的有机物,达到水质净化的目的[19]。Fenton 试剂具有很强的氧化能力,几乎可以氧化降解所有的有机物。Fenton 试剂具有很强的氧化降解能力主要是因为 Fe^{2+} 可催化 H_2O_2 分解生成的 · OH 自由基, · OH 可以具有很强的氧化降解能力,可以降解所有的有机物。Fenton 反应的机理十分复杂,其关键是 Fe^{2+} 在反应体系中能够催化 H_2O_2 产生 · OH,直至反应体系中的 H_2O_2 被耗尽,Fe^{2+} 在反应过程中还起到电子传递的作用,反应体系中的 Fe^{2+} 还会产生 $Fe(OH)_3$ 胶体吸附去除废水中的部分有机污染物[20]。

1.6　生物流化床

微生物对腐殖酸的降解是通过先吸附后降解的过程,传质吸附是生物降解的前提条件。生物膜表面是由被多糖类粘质所覆盖的菌胶团组成的,具有显著的吸附能力。生物膜主要通过以下三种途径实现废水中腐殖酸的去除: ①物理吸附; ②化学吸附; ③生物吸附。这 3 种吸附作用在腐殖酸的去除过程中同时发生作用,进而达到很好的去除效果[21-22]。

综上所述,去除微污染水源中的腐殖酸的各种方法均有其特点,也具有不同的反应机理,我们将各种方法的优缺点总结见表 1。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 去除微污染水源中的腐殖酸的各种方法的优缺点对比

Table 1 Comparison of the advantages and disadvantages of various methods for the removal of humic acid from micro polluted source water

方法	优点	缺点
活性炭吸附法	活性炭孔隙多，比表面积大，吸附能力强，选择性强，稳定性强	污染物的去除效果依赖于活性炭的制备工艺、活性炭种类和水质条件；吸附易饱和；再生困难
强化混凝法	处理效果好，投资少	成渣量大，脱水比较困难
光催化氧化法	无毒，安全，稳定性好，反应速度快，能耗低，可重复使用	尚未成熟的新技术，该技术尚处于实验室探索阶段，还不能达到很好的商用效果
臭氧氧化法	氧化能力强，无二次污染	费用高
Fenton 氧化法	脱色效果可达到95%以上	化料费略高
生物流化床	抗冲击负荷能力强，传质效果好	载体易流失，出水水质较差

2 动力学研究现状

2.1 活性炭吸附法

杨明等[23]通过静态吸附实验研究了活性炭对腐殖酸的吸附特性，用准一级动力学方程和准二级动力学方程对动力学曲线进行描述：

准一级动力学方程：$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_t t}{2.303}$

准二级动力学方程：$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_t$

研究表明，温度和 pH 是影响反应速率的两个主要因素。

刘洪涛等[24]采用 Langmuir 一级吸附速率方程式和 Langmuir 二级吸附速率方程式对腐殖酸在活性炭上的吸附动力学方程进行拟合：

Langmuir 一级吸附速率方程式：

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_t t}{2.303}$$

Langmuir 二级吸附速率方程式：

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

通过比较相关系数，表明不同粒径活性炭的吸附速率均符合 Langmuir 二级吸附速率方程式。通过对不同粒径活性炭达到吸附平衡的时间进行比较，结果表明活性炭粒径越小，达到吸附平衡的时间越短，吸附速率越快。

2.2 强化混凝法

金鹏康等[25]通过腐殖酸的混凝实验研究了混凝指数 FI 及其特征参数与絮凝体粒径之间的关系，FI 曲线的形式主要取决于混凝的化学条件和搅拌条件。在一定范围内，光的散射程度与颗粒物的尺寸有关，表示为：

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4}{r^2} \cdot \frac{R^6}{\lambda^4} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right]^2$$

在絮凝体生长过程中，透射光强不断减弱，FI 曲线逐渐上升，FI 曲线上升阶段的最大速率 s 和 FI 曲线的平衡高度 h 与絮凝体最大成长粒径几乎呈正比关系[26]。朱文菲等[27]研究了江水中加入高分子絮凝体的动力学关系。絮凝团的生长过程可以用絮凝动力学方程：

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{4\varphi_0 \alpha_T G}{\pi} = -kt$$

k 值的大小与所使用的絮凝剂种类和浓度有关。k 值越大，絮凝速度越快，最终的混凝效果越好；反之，k 值越小，絮凝速度越慢，最终的混凝效果越差。

2.3 光催化氧化法

Li X Z 等[28]用 Langmuir-Hinshelwood 模型对不同 TiO_2 悬浮液中腐殖酸的降解动力学进行了研究，研究发现：当有机污染物初始浓度较低时，L-H 形式是一个明显的一阶动力学形式，腐殖酸的降解率随着腐殖酸浓度的增加而增加。姜艳丽等[29]以掺硼 TiO_2/Ti 为催化剂，以单因素法系统地考察了紫外灯功率、反应物初始浓度、膜电极面积、外加偏压等因素对光催化反应体系催化降解腐殖酸效率的影响，并建立了腐殖酸光电催化降解动力学模型：

$$-\ln \frac{C}{C_0} = 4.72 \times 10^{-4} W^{0.8386} C_0^{-0.2217} V^{0.2311} A^{0.4323} t$$

各因素对腐殖酸光电催化降解速率影响的强弱顺序为：紫外灯功率 > 膜电极面积 > 外加偏压 > 腐殖酸初始浓度。

2.4 臭氧氧化法

Hengfeng Miao 等[30]用伪一级反应动力学方程来描述臭氧氧化降解腐殖酸的过程，臭氧氧化降解腐殖酸的反应速率常数 k_0 可以用 Arrhenius 公式表示，即：

$$k_0 = A e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} = 5\,267\,000 e^{\left(\frac{-33\,570}{RT}\right)} (s^{-1})$$

腐殖酸的降解率与腐殖酸废水（溶液）的初始 pH 和反应温度有关。

Tarasov V V 等[31]对臭氧氧化降解腐殖酸的动力学进行了研究，通过一系列的分析和计算，将臭氧

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氧化降解腐殖酸的线性动力学模型表示为:

$$(-\ln A^*)^{0.5} = f(t)$$

$$(-\ln C^*)^{0.5} = f(t)$$

臭氧浓度是影响废水中腐殖酸降解率的重要因素,随着腐殖酸浓度的增加,动力学曲线的斜率是恒定的。

2.5　Fenton 氧化法

程丽华等[32]通过试验确定了 Fenton 反应体系中羟基自由基的产生规律,并对其进行了阐述说明。分别讨论了 H_2O_2 浓度,$FeSO_4$ 浓度,pH 值对羟基自由基·OH 表观生成动力学的影响。试验结果表明: H_2O_2 浓度,$FeSO_4$ 浓度,pH 值对 Fenton 反应体系中·OH 的生成均有较大影响,在实际生产过程中需严格控制,以保证最佳的处理效果。Wang Qiquan 等[33]研究发现,腐殖酸动力学模型从 AFT 模型向一阶模型转变是由 pH 的缓冲能力引起的,Fenton 试剂降解腐殖酸遵循一级动力学规律。假定羟基自由基的瞬时浓度与生成速率成正比,由此建立的动力学模型可表示为:

$$\ln\left(\frac{[D]_t}{[D]_0}\right) = -\frac{1}{2}K\lambda\pi\omega v_0^2 t^2$$

2.6　生物流化床

陈寰等[34]以颗粒活性炭为填料,采用 GAC-BFB 系统进行运行,考察了生物流化床处理生活污水的动力学规律。假设 GAC-BFB 属于完全混合型反应器,则 GAC-BFB 的微生物生长动力学拟合方程可表示为:

$$\frac{1}{U} = 0.2182 \times \frac{1}{S} + 0.0764, R^2 = 0.9972$$

该微生物生长动力学拟合方程及基质降解动力学拟合方程都能较好的反映 GAC-BFB 系统的出水水质。王世和等[35]以多孔丸模型为基础,建立了生物流化床内有机物降解的 FBBR 动力学模型,反应器内有机物的降解为一级反应。单位体积湿生物膜对有机物的降解速率可用米-门型方程表示:

$$q = \rho\frac{q_{\max}c}{K_c} = \rho K_c$$

单位体积反应器有机物降解的总反应速率为:

$$R = \eta K_{C_P} X$$

模型结构简洁,物理意义明确且精度良好。

从各种方法的动力学研究可以看出,对于不同的处理方法,都有一套相应的动力学研究方法。基本假设不同,选用参数不同,实验条件不同,动力学方程也是千差万别。从研究结果中可以看出,各类动力学方程都是建立在很多假设的理想条件下得到的,忽略了很多因素的影响,且大多数动力学实验都是静态实验,不能很好的描述实际废水的处理情况。

3　结束语

腐殖酸是天然水体的重要组成部分,对水体环境会造成一定的污染,进而影响身体健康和生态环境,控制其形态和生化反应过程显得尤为重要。

本文阐述总结了去除腐殖酸的各种方法及反应机理,各种方法中,吸附法和臭氧氧化法对水中腐殖酸的去除效果较好,并且技术十分成熟,但运行成本较高。强化混凝法、光催化氧化法、Fenton 氧化法和生物流化床却具有见效快,费用低等优点,但要将其应用于腐殖酸废水的大规模处理应用还需要进行更深入的研究。在今后的研究中,也可以考虑采用将去除腐殖酸的各种方法进行联用,并对联用的效果和机理进行深入研究。

从本文概括和总结的去除腐殖酸各种方法的反应动力学中可以看出,各种方法的动力学都已经进行了一定程度的研究,但还没有研究得很透彻。目前对于去除腐殖酸动力学的研究基本都是十分简单,均是在静态、外生条件下得到的动力学关系。当条件发生偏移时,整体的实验结果也会随之发生一系列的变动,如何在动力学中考虑多项因素影响并在动态实验中进行研究,是我们今后要加强力度的研究内容。

参考文献:

[1] 徐东耀,徐小方,王岩,等. 提取褐煤中腐殖酸的新方法[J]. 煤炭加工与综合利用,2007(2):29-32,58.

[2] Schnitzer M. Soil organic matter-the next 75 years [J]. Soil Science,1991,151(1):41-58.

[3] 李丽. 不同级分腐殖酸的分子结构特征及其对菲的吸附行为的影响[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所,2003.

[4] 侯丽雅. 水中腐殖酸的危害及去除方法[J]. 水利科技与经济,2011(9):68-70.

[5] Philip C S. Control of disinfection by products in drinking water [J]. Environmental Engineering,1994,120(4):727-744.

[6] 周孝德,黄廷林. 河流中重金属迁移转化数学模型[M]. 西安: 陕西科学技术出版社,1995.

[7] Vini Ann,Langvik. Formation of mutagenic organic by products and AOX by chlorination of fraction of humic watar [J]. Watar Research,1994,28(3):553-557.

[8] Helal Aly A,Murad G A,Helal A A,et al. Characterization of different humic materials by various analytical techniques [J]. Arahian Journal of Chemistry,2011,4(1):51-54.

[9] 魏守强,刘瑛,史敬伟,等. 混凝及其与粉末活性炭联用去除水中腐殖酸的研究[J]. 当代化工,2003(4):

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

204-207.

[10] 曾抗美,董海山,史建福,等. 活性炭多维电极法去除水中溶解态腐殖酸研究[J]. 水处理技术,2002(6):343-346.

[11] 龚云峰,吴春华,丁桓如. 强化混凝在给水处理工程中的应用[J]. 中国给水排水,2000(12):29-31.

[12] Duan J,Wang J,Graham N,et al. Coagulation of humic acid by alumlnlum sulphate in saline water conditions[J]. Desalination,2002,150(1):1-14.

[13] 李明,曾光明,张盼月,等. 应用强化混凝过程控制水中剩余腐殖酸与残留铝[J]. 环境科学,2006(10):2057-2060.

[14] 姜安玺,高洁,王化云,等. 水中腐植酸的光催化氧化研究[J]. 腐植酸,2007(2):46.

[15] 李明,曾光明,张盼月,等. 应用强化混凝过程控制水中剩余腐殖酸与残留铝[J]. 环境科学,2006(10):2057-2060.

[16] 张红梅. 悬浮态 TiO_2 光催化降解腐殖酸的影响因素研究[J]. 应用化工,2009(7):970-973,976.

[17] Daizo Imai,Ahmed H A,Dabwan,et al. Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions[J]. Chemical Engineering Journal,2009,148:336-341.

[18] 王福平,孙德智,王俊辉,等. 用纤维 TiO_2 作光催化剂降解饮用水中腐殖质[J]. 高技术通讯,1998,12:24-27.

[19] Bossmann S H,Oliveros E,Gob S,et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions[J]. Phys Chem A,1998,102(28):554-555.

[20] Anotai J,Sakulkittimasak P,Boonrattanakij N,et al. Kinetics of nitrobenzene oxidation and iron crystallization in fluidized-bed Fenton process[J]. Hazard Mater,2009,165(13):874-880.

[21] Deng Y,Englehardt J D. A review: Treatment of landfill leachate by the Fenton process[J]. Water Res,2006,40(20):3683-3694.

[22] Huang T,Xiong X. A dynamic model of humic acid biological degradation by biological fluidized bed[J]. China Environmental Science,1998,18(6):531-534.

[23] 杨明,葛梦如,戴天玲,等. 活性炭对腐殖酸的吸附行为研究[J]. 新疆环境保护,2014(3):25-30.

[24] 刘洪涛,谢朝新,周宁玉. 活性炭粒径大小对腐植酸吸附效果的影响研究[J]. 中国储运,2013(1):114-116.

[25] 金鹏康,王晓昌. 腐殖酸混凝过程 FI 曲线的特征参数分析[J]. 环境科学学报,2002(4):423-427.

[26] 胡芳,胡惠仁. 造纸湿部絮凝过程及絮体性质的检测方法[J]. 中国造纸,2009(2):60-64.

[27] 朱文菲. 微污染原水混凝动力学初步研究[J]. 泰州职业技术学院学报,2009(1):50-52.

[28] Li X Z,Fan C M,Sun Y P,et al. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO_2 suspensions by increasing cation strength[J]. Chemosphere,2002,48(4):453-460.

[29] 姜艳丽. TiO_2/Ti 催化剂改性及光电催化降解水中腐殖酸的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.

[30] Miao Hengfeng,Tao Wenyi. Kinetic study of humic acid ozonation in aqueous media[J]. Clean-Soil Air Water,2008,36(10/11):893-899.

[31] Tarasov V V. Linearization of kinetic curves of the ozonation of dyes and humic acids[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering,2008,42(5):530-535.

[32] 程丽华,黄君礼,倪福祥. Fenton 试剂生成·OH 的动力学研究[J]. 环境工程学报,2003,4(5):12-14.

[33] Wang Q,Lemley A T. Kinetic effect of humic acid on alachlor degradation by anodic Fenton treatment[J]. Journal of Environmental Quality,2004,33(6):2343-2352.

[34] 陈寰,张丽娟,李金波. 生物流化床处理生活污水的动力学研究[J]. 四川环境,2013,32(5):1-5.

[35] 王世和,周平. 生物流化床降解有机物的动力学机理研究[J]. 东南大学学报,1993(1):62-68.

(上接第743页)

[20] 裴毓雯. 盐酸酸洗废液资源化处理技术研究——纳米氧化铁制备[D]. 杭州:浙江大学,2015.

[21] Bing T,Yuan L,Shi T,et al. Preparation of nano-sized magnetic particles from spent pickling liquors by ultrasonic-assisted chemical co-precipitation[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,163(2/3):1173-1178.

[22] 曹魁,李伟,沈昱,等. 微纳米氧化铁的制备及可见光催化性能[J]. 大连交通大学学报,2013,34(1):60-63.

[23] 孙泽辉,郭敏,张梅. 由铁磷制备纳米氧化铁可见光光催化剂[J]. 北京科技大学学报,2015(1):70-77.

[24] Liu Z Q,Kan F J,Xu S X,et al. Research progress of the preparation of nano-ferric oxide[J]. Asian Journal of Chemistry,2013,25(16):8843-8847.

[25] 肖雪,郑秀君,闫鹏. 氧化铁催化尿素醇解制备碳酸二甲酯反应工艺的研究[J]. 黑龙江工程学院学报,2011,25(3):41-44.

[26] Eastoe J,Warne B. Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science,1996,1(6):800-805.

[27] 赵红丽. 反胶团法制备纳米氧化铁[D]. 唐山:河北理工大学,2006.

[28] Prakash A,And M C,Zachariah M R. Aero-sol-gel synthesis of nanoporous iron-oxide particles: A potential oxidizer for nanoenergetic materials[J]. Chemistry of Materials,2004,16(8):1466-1471.

[29] 伍媛婷,王秀峰,李二元,等. 纳米氧化铁粉体的溶胶-凝胶法制备[J]. 压电与声光,2010,32(5):827-829.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net