

浅析水合氧化铁的研究进展

许建红,高乃云,唐玉霖,黎 雷

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘 要 水合氧化铁是一种优良的吸附剂,对多种污染物质都有吸附作用。吸附机理主要是靠水合氧化铁和被吸附的物质形成配位络合物或静电吸引作用进行吸附。pH、离子强度、有机物及其制备工艺都会影响水合氧化铁的吸附性能。现在 60 ℃ 环境条件下制备水合氧化铁并负载到颗粒活性炭上,吸附容量达到了 26 mg·g⁻¹。最后提出了从制备工艺方法改进和降低水合氧化铁的纳米粒径上来进一步提高水合氧化铁的吸附性能。

关键词 水合氧化铁 吸附剂 pH 离子强度 制备工艺

中图分类号 :TQ424

文献标识码 :A

文章编号 :1000-3770(2011)08-0022-004

随着经济的快速发展,我国水环境受污染状况越来越严重,对水处理技术的发展有更新更高的要求。现在对于污染物采用较多的污染控制技术主要包括化学法、生物法、吸附法等,其中吸附法是一种简单高效而经济的一种方法,常在水处理中运用,如粉末活性炭、颗粒活性炭及砂粒作为滤料运用到工程当中。现在随着研究的深入,对新型吸附剂的开发研究很多,如对活性炭和沙粒等进行改性研究,其中就有在其表面接金属氧化物进行改性。水合氧化铁是金属氧化物中的一个热点,水合氧化铁的研究起步很早,早在 1994 年^[1]就开始起步铁锰氧化物混凝剂对砷的吸附,本课题组在 2000 年^[2]提出的铁氧化物涂层砂对氟离子的研究,后来在国内外都展开水合氧化铁的相关研究,取得了一定的进展。本文综述了水合氧化铁的吸附污染物质及其机理,其吸附性能的影响因素及其技术发展,并提出了一些展望和建议。

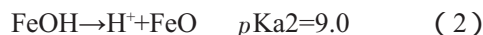
1 吸附的污染物质及其吸附机理

吸附的推动力是固体对溶质的特殊亲和吸引作用力,其中包含有 3 种基本作用力,即范德华引力、化学键和氢键作用力、静电引力。在这 3 种力作用下又可把吸附分为 3 种:物理吸附、化学吸附、离子交换吸附。

水合氧化铁在水中会因为表面羟基化在不同 pH

时会发生质子化或去质子化,使材料表面会带正电荷或负电荷。在不同 pH 条件下,水合氧化铁在水溶液中通过质子化会形成不同功能团的形式存在于水中。

当 pH 小于 4 时,水合氧化铁在水溶液以 FeOH₂⁺ 官能团的形式存在于水中,当 pH 范围在 4.0~9.0 时,水合氧化铁在水溶液以 FeOH 官能团的形式存在于水中,当 pH 大于 9.0 时,水合氧化铁在水溶液以 FeO⁻ 官能团的形式存在于水中。在不同 pH 条件下水合氧化铁在水中存在的不同平衡形式,可用如下平衡方程式^[5]表示。



研究表明,水合氧化铁对某些阴离子如砷酸根离子^[4-7]、氟离子^[1]、高氯酸根离子^[8]、锡酸根离子^[9]、溴酸根离子^[10]等有很好的吸附作用。Donnan 膜效应^[3]表明水合氧化铁对砷酸根离子吸附是通过表面羟基官能团和砷酸根离子形成配位络合物,形成内圈吸附,从而达到对砷酸根离子形成很强的亲和力,有选择性的吸附去除。此吸附形成配位络合物,是专属吸附,也属于化学吸附。氟离子、高氯酸根离子、溴酸根离子等不含有配位键,不会形成配位络合物,Kumar 等通过拉曼光谱分析高氯酸根离子和羟基颗粒铁的形态,羟基颗粒铁在 pH 小于 4 带正电荷,可在表面通过静电吸引作用吸附高氯酸盐。静电吸引吸附是

收稿日期 2010-11-02

基金项目 国家自然科学基金项目(50878163)

作者简介 许建红(1976—),女,讲师,博士,研究方向为环境功能材料开发和水处理技术,E-mail: xujianhongbs@126.com

联系作者 高乃云,E-mail: gaonaiyun1@126.com

不产生真正的化学键,只属于物理吸附。水合氧化铁对水中的环丙沙星^[11]和四环素^[12]等有机物具有吸附效果,环丙沙星和四环素在水中都可形成配位化合物,和水合氧化铁形成配位络合物,形成专属吸附。当 pH 于 9.0 时,水合氧化铁在水溶液以 FeO^- 官能团的形式存在于水中,表面带负电荷,可通过静电吸引去除水中的 Zn 、 Cd 、 Cu ^[13] 和 Sr ^[14] 等重金属阳离子。总之,水合氧化铁吸附污染物质的吸附机理主要是靠水合氧化铁和被吸附的物质形成配位络合物或静电吸引作用进行吸附。

2 吸附性能的影响因素

2.1 pH 的影响

大量文献报道了 pH 是影响水合氧化铁对某一物质吸附性能重要因素。Jang 等^[15-16]对水合氧化铁负载到石墨上或颗粒活性炭上对砷酸根离子的吸附研究表明,在 pH 为 6~8 时,对砷酸根离子的吸附效果更好。Pan 等^[17-19]也考虑了 HFO-201 吸附树脂在不同 pH 情况下对磷酸根离子吸附的影响,研究表明 HFO-201 吸附树脂对磷酸根离子吸附的最优 pH 范围在 6.5~8 之间。Gu 等^[11]考察了 pH 影响水合氧化铁对环丙沙星的吸附性能,研究结果表明不论是水合氧化铁还是水合氧化铝对环丙沙星的吸附系数先随着 pH 的升高而升高,在 pH 达到 7~8 时达到了最高点,然后随着 pH 的降低而减少,这也完全符合 Donnan 膜效应的水合氧化铁在不同 pH 条件下存在不同功能团的形式对环丙沙星吸附的影响。另外,强碱环境有利于水合氧化铁所吸附的有机物和阴离子脱附,已被很多相关文献报道。Pan 等^[18]用 5% 的 NaOH 和 5% 的 NaCl 来对 HFO-201 吸附树脂上的磷酸根离子进行脱附再生,结果表明有 98% 的磷酸根离子被脱附下来。Cumbal 和 Scumbal^[9]也用质量分数 2% 的 NaOH 和 3% 的 NaCl 来对水合氧化铁(HFO)负载到树脂上的砷酸根离子进行再生,结果表明有 95% 的砷酸根离子被脱附下来。这也完全说明在强碱性环境中水合氧化铁以 FeO^- 形式存在的浓度更大,原来 FeOH_2^+ 对有机物和阴离子所形成的静电作用力消失,从而被脱附下来,所进入的碱液又可对水合氧化铁进行再生,重新恢复水合氧化铁的吸附性能。

不同 pH 还会影响水合氧化铁在水溶液中铁离子的溶出量,铁离子溶出量会影响水合氧化铁中以不同官能团存在形式的浓度,从而影响了水合氧化铁的吸附效果。Gu 等^[11]考察了在有环丙沙星或没有

环丙沙星在水溶液中时不同 pH 条件下水合氧化铁的铁离子的溶出量,结果表明在 pH 低的环境中铁离子的溶出量多,随着 pH 升高,铁离子的溶出量减少,在 pH 为 8~9 时铁离子的溶出量降低到最低,然后随着 pH 升高,铁离子的溶出量增多,在碱性环境溶出的铁量要少于酸性环境的溶出的铁量。水合氧化铁的吸附性能和铁离子的溶出量存在着一定的关系,在酸性环境铁离子的溶出量很大,形成的 FeOH_2^+ 官能团减少,降低了水合氧化铁的吸附性能,在 pH 为 8~9 时,铁离子溶出量很少,有利于 FeOH_2^+ 官能团的形成,提高了水合氧化铁的吸附效果,在碱性环境中,水合氧化铁的吸附效果和 FeO_2^- 官能团的多少有关,和铁离子的溶出量关系不大。另外在没有环丙沙星存在于水中时比有环丙沙星存在于水中时铁离子的溶出量少,这是因为环丙沙星和水合氧化铁会形成一个配位键,减弱了铁氧键之间的键能,从而使铁离子从材料的表面脱落下来。

2.2 离子强度的影响

离子强度是影响水合氧化铁吸附容量的另一个环境因素。增强离子强度就是在水溶液加入其它离子,增强了离子之间的静电斥力,减少了和水合氧化铁所形成官能团作用的机会。另外,增强离子强度减少了水溶液中的离子活度。Gu 等^[12]在做水合氧化铁对四环素吸附性能研究时,考虑了离子强度对吸附性能的影响,在吸附的水溶液中分别加入 0.01、0.1、0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液作为离子强度增强剂,结果表明 NaCl 溶液的离子浓度越大,水合氧化铁对四环素的吸附容量会降低,在从 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中,对四环素的吸附容量就降低了 0.036 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Pan 等^[18]等也考虑了 HFO-201 吸附树脂在增强离子强度情况下对磷酸根离子吸附的影响,结果表明在增加 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaSO_4 对 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸根离子吸附有抑制作用,降低了 HFO-201 吸附树脂对磷酸根离子的吸附率。

2.3 有机物的影响

有机物一般广泛存在于天然水域中,在考虑影响水合氧化铁的吸附性能环境因素时都要考虑到水中有机物的影响。有机物在水溶液的中性环境以负电基团的形式存在,相当于在水溶液中增加负电离子,增强离子强度,从而抑制了水合氧化铁对阴离子的吸附。Jang 等^[14]研究了水中有机物对 $\text{Fe}(25\%)$ -石墨上的水合氧化铁对砷酸根离子吸附性能的影响,结果表明最开始的 3 h, $\text{Fe}(25\%)$ -石墨上的水

合氧化铁对有腐殖酸存在的磷酸根离子的溶液吸附速度和没有腐殖酸存在时一样,在 3 h 后,没有腐殖酸存在的情况下对磷酸根离子的吸附速度高于有腐殖酸存在时的速度。

Jang 等^[15-16]为了改善 Fe(25%)-石墨上的水合氧化铁来处理含有有机物的磷酸根离子的吸附性能时,一般在滤柱中的前段装入颗粒活性炭,在后段装入 Fe(25%)-石墨。在前段装入颗粒活性炭能吸附掉水中的有机物,减少有机物在后段影响 Fe(25%)-石墨上的水合氧化铁对磷酸根离子的吸附性能,从而提高 Fe(25%)-石墨上的水合氧化铁对磷酸根离子的吸附容量,研究结果表明颗粒活性炭和 Fe(25%)-石墨填入滤柱中吸附速率将比单独采用 Fe(25%)-石墨填入滤柱提高 2.5 倍。此试验也充分证明有机物影响水合氧化铁对磷酸根离子的吸附。

2.4 制备工艺方法的影响

不仅 pH、离子强度、有机物等外界的环境条件会影响水合氧化铁吸附性能,水合氧化铁自身所具有的性质更会影响水合氧化铁的吸附性能。水合氧化铁自身所具有的性质跟水合氧化铁的制备方法的方法中所采用的温度,所选取负载的材料性质和所负载的铁的含量有关。赵振国^[20]等用反复沉淀法或加热蒸发法把水合氧化铁负载到砂粒上,加热蒸发法使负载在砂粒上的水合氧化铁的含量较沉淀法负载到砂粒上的含量高,吸附性能更强。Jang 等^[15]已对水合氧化铁负载到颗粒活性炭(GAC)上制备工艺中的不同的负载温度对吸附性能的影响进行了研究,该工艺采取的方法是在不同温度(60、80、90℃)使 Fe(NO₃)₃ 溶液浸润 GAC 一段时间,使沉淀物负载到 GAC 上,然后成型干燥。不同温度下将会负载不同量的水合氧化铁到 GAC 上,对于它们可取不同的名字,如 Fe(11)-SD-@80 表明在 80℃ 的情况下,有 11% 的铁含量负载到颗粒炭上,Fe(7.5)-SD-@60 表示在 60℃ 的情况下只有 7.5% 的铁负载到颗粒炭上。如若增加 Fe(NO₃)₃ 的含量,则负载到颗粒炭上铁的含量增加。研究结果表明,在 60℃ 负载的水合氧化铁会出现更多的晶型,Fe(11.7)-SD-@60 对磷酸根离子的吸附容量更大,当进水的磷酸根离子的浓度为 300 μg·L⁻¹,对磷酸根离子的吸附容量可以达到 26 mg·g⁻¹。Zhang 等^[19]研究了不同负载方法负载不同含量的水合氧化铁到树脂上对磷酸根离子吸附性能。有 3% 的铁含量的负载的材料命名为 H-3,有 17% 的铁含量则命名为 H-17,结果表明当进水中磷酸根离子的含量小于 1 mg·L⁻¹ 时,随着铁含量的增加,吸附

材料对磷酸根离子的吸附容量也增加,H-15 达到最大的吸附容量,然后负载材料随着铁含量的增加,吸附容量会降低。此研究结果表明 15% 的铁含量负载到树脂上,吸附性能很好。试验结果也表明只有适量的水合氧化铁负载在树脂上,吸附容量才达到最高。对于水合氧化铁负载的载体材料的选择也是进一步优化发展的,Jang 等^[14]在 2006 年用 Fe(NO₃)₃ 溶液润湿石墨的方法来负载水合氧化铁,由于 Fe(25%)-石墨对有机物的吸附性能不好,有机物会影响 Fe(25%)-石墨对磷酸根离子的吸附。为了排除有机物对水合氧化铁吸附性能的干扰,Jang 等在 2008 年把水合氧化铁负载到 GAC 上,这样 GAC 可对水中有机物有吸附作用,减少了有机物影响水合氧化铁吸附磷酸根离子,从而不用在使用滤料时前段滤料采用 GAC,而后段采用 Fe(25%)-石墨,直接采用 Fe-GAC 就可。

3 水合氧化铁技术发展

很多专业人士对水合氧化铁的合成工艺及吸附性能进行了研究,水合氧化铁在水中存在的形式得到了充分发展,从不成型的水合氧化铁发展到固体水合氧化铁,现在发展到负载型水合氧化铁。Ford^[21]在 2002 年采用了铁盐和 NaOH 混合,用刚好生成的水合氧化铁和磷酸根离子共沉淀吸附的方法去除磷酸根离子,此水合氧化铁既没有干燥也没有成型。G Gu 和 Karthikeyan^[11-12]在 2005 年采用 Fe(NO₃)₃ 加入一些浓度 0.01 mol·L⁻¹ 的 HCl 并立即加入 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节 pH 到 7.0,然后把悬浮物放入室温下 24 h,最后把溶液放入 250 mL 离心管中用离心机离心的作用下把水合氧化铁固体从水中分离出来,干燥获得纯水合氧化铁。由于这纯水合氧化铁是纳米粒径的粒子,纳米粒子之间具有纳米作用能,能产生团聚效应,从而降低水合氧化铁的吸附性能,并且水合氧化铁由于缺乏一定的形状和一定的机械强度不能运用到有压力的固定床和流化床当中去。为了克服以上缺点,现在进一步发展把水合氧化铁负载到砂粒、石墨、活性炭、阳离子交换树脂等大面积多孔的物质上,大面积多孔的物质可以阻断水合氧化铁之间的纳米作用能,防止了产生团聚效应,另外砂粒、石墨、活性炭和阳离子交换树脂可作为骨架来提高机械强度,这样可以把它作为填充滤料,以过滤的形式来吸附去除水中有害物质,推广了水合氧化铁的实际生产中的运用。在载体的选择上又做了进一步的研究,发现颗粒活性炭比表面积大,又可减少有机物对磷酸根离子吸附的影响,颗粒活性炭做为水合

氧化铁的载体是最佳的选择。从吸附效果比较上来看,水合氧化铁负载到颗粒活性炭上的吸附性能最好。 Fe (25%)-石墨上的水合氧化铁对砷酸根离子的吸附容量可达到 $20.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比零价铁 ($6.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和活性炭 ($3.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)的吸附容量分别要大3和6倍,同时它的吸附性能要优Dixit and Hering^[6]等报道纯水合氧化铁 ($n(\text{As})/n(\text{Fe})=0.24$)。水合氧化铁负载在颗粒活性炭上的吸附性能很高,吸附容量达到了 $26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

现在纳米材料合成技术日趋成熟,推广了纳米材料在现实生活中的应用。如纳米铁在乙醇溶液中制备提高了纳米铁对于溴酸根离子^[21]和硝酸根离子^[22]的降解。近段本课题组^[23]已从纳米材料的制备方法来研究纳米铁化合物负载到颗粒活性炭上的吸附性能。该负载的纳米铁化合物的纳米粒径达到 $20 \sim 80 \text{ nm}$,对高氯酸盐具有很强的吸附性能。该文也是从降低纳米材料的粒径上来提高水合氧化铁的吸附性能进行了初步的探讨。

4 结语与展望

水合氧化铁是一种优良的吸附剂,对多种污染物质都有吸附作用。现随着研究的深入,发现水合氧化铁对更多的污染物具有吸附性能,扩展了水合氧化铁的运用范围。制备工艺方法是影响水合氧化铁的吸附性能最内在而且是最关键的因素,如水合氧化铁的负载含量、负载温度对水合氧化铁的吸附性能影响很大。如若能在后续的研究中,对水合氧化铁的制备工艺进一步去研究,减少水合氧化铁的纳米粒径来提高水合氧化铁的吸附性能,推广了水合氧化铁的应用,这将对环境保护和污染防治产生很重要的意义。在水合氧化铁运用到实际水处理时,要对实际运用的环境因素条件进行调节,如调节好用水合氧化铁处理污染物的最佳 pH,排除离子强度和有机物的干扰等环境条件来提高其吸附性能。

参考文献:

- [1] Edwards M. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation[J]. JAWWA, 1994(9):64-78.
- [2] 高乃云,徐迪民,等.氧化铁涂层砂改性滤料除氯性能研究[J].中国给水排水,2000,16(1):1-8.
- [3] Cumbal L, Sengupta A. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect[J]. Environ Sci Technol., 2005,39:6508-6515.
- [4] 张巧丽,高乃云,等.氧化铁/活性炭复合吸附材料去除水中砷的研究[J].同济大学学报:自然科学版, 2006,34(12):1647-1651.
- [5] Jang M, Min S H, et al. Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous

- diatomite[J]. Environ Sci Technol., 2006,40:1636-1643.
- [6] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic (V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility [J]. Environ Sci Technol., 2003,37:4182-4189.
- [7] Jiang M, Cannon F S, Parette R B, et al. Combined hydrous ferric oxide and quaternary ammonium surfactant tailoring of granular activated carbon for concurrent arsenate and perchlorate removal [J]. Water Res., 2009:43.
- [8] Kumar E, Bhatnagar A, Jeong-A Choi J A, et al. Perchlorate removal from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH) [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,159(4):84-90.
- [9] Peak D, Sparks D L. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides[J]. Environ Sci Technol., 2002,36:1460-1466.
- [10] Bhatnagar A, Choi Y H, Yoon Y J, et al. Bromate removal from water by granular ferric hydroxide (GFH) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,170:134-140.
- [11] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. Environ Sci Technol., 2005,39:9166-9173.
- [12] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides [J]. Environ Sci Technol., 2005,39:2660-2667.
- [13] 于文辉,刘丛强. 水合氧化铁去除 Cu^{2+} 的实验研究[J]. 地球与环境, 2004,32(3-4):83-87.
- [14] Strivedi P. Predicting divalent metal sorption to hydrous Al, Fe, and Mn oxides[J]. Environ Sci Technol., 2001,35:1779-1784.
- [15] Jang M, Min S H. Hydrous ferric oxide incorporated diatomite for remediation of arsenic contaminated groundwater [J]. Environ Sci Technol., 2007,41:3322-3328.
- [16] Jang M, Chen W F, et al. Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal[J]. Environ Sci Technol., 2008,42:3369-3374.
- [17] 陈新庆,潘丙才,等.新型树脂基水合氧化铁对水体中微量砷的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2007,23(1):16-25.
- [18] Pan B J, Wu J, et al. Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents[J]. Water Res., 2009:1-9.
- [19] Zhang Q J, Pan B C, et al. Arsenate removal from aqueous media by nanosized hydrated ferric oxide (HFO)-loaded polymeric sorbents: effect of HFO loadings[J]. Ind Eng Chem Res., 2008,47:3957-3962.
- [20] 赵振国.水合氧化铁/石英砂吸附剂的制备及性质[J].应用化学, 1997,14(4):13-18.
- [21] Ford R G. Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate[J]. Environ Sci Technol., 2002,36:2459-2463.
- [22] Wang Q L, Snyder S, et al. Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization, and reactivity[J]. Environ Sci Technol., 2009,43(9):3292-3299.
- [23] Wang W, Jin Z H, et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal[J]. Chemosphere, 2006, 65:1396-1404.
- [24] Xu J H, Gao N Y, Tang Y L. Perchlorate removal using granular activated carbon supported iron compounds: synthesis, characterization and reactivity[J]. J Environ Sci., 2010,11:1-7.

(下转第34页)

解率就达 99.90%。

不同 pH 时亚甲基蓝的光催化降解动力学方程都符合 1 级反应动力学方程。

参考文献：

- [1] 张林生,蒋岚岚.染料废水的脱色方法[J].化工环保,2000,20(1): 14-18.
- [2] 李庄,曾光明,高兴斋.偶氮染料废水处理研究现状及其发展方向[J].湖南化工,2000,30(6):12-15.
- [3] 胡纪萃.高浓度有机废水治理技术科研现状与发展[M].北京:化学工业出版社,1988:54-59.
- [4] 潘海样.光催化氧化处理饮用水中有机污染物[J].净化技术,2003, 22(1):130-133.
- [5] Zhao J, Wang X, Chen R, et al. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation [J].Solid State Communications,2005,134(10):705-710.
- [6] Cai Q, Yang L, Yu Y, et al. Investigations on the selforganized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidization[J].Thin Solid Films,2006,515(4):1802-1806.
- [7] Tsuchiya H, Berger S, Macak J, et al. A new route for the formation of self-organized anodic porous alumina inneutral electrolytes[J]. Electrochemisty Communication,2007,9(4):545-550.
- [8] Xu J C, Lu M, Guo X Y, et al. Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water [J].Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2005,226:123-127.
- [9] 张文彬,何明兴,李新军.二氧化钛纳米管制备方法及其应用研究进展[J].现代化工,2007,4(4):22-26.
- [10] Alfano O M, Vicente M, Esplugas S, et al. Radiation field inside a tubular multilamp reactor for water and wastewater treatment[J].Ind Eng Chem Res.,1990,29:1270-1278.
- [11] Chang H T, Wu N M, Zhu F Q. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst[J]. Water Res.,2000,34:407-416.
- [12] Cassano A E, Martin C A, Brandi R J, et al. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications [J].Ind Eng Chem Res.,1996, 34:2155-2201.
- [13] Cabrera M I, Alfano O M, Cassano A E. Selectivity studies in the photochlorination of methane: I. reactor model and kinetic studies in a non-isothermal, polychromatic environment [J].Chem Eng Commun.,1991,107:95-122.
- [14] Bird R B, Stewart W E, Lighffoot E N. Transport Phenomena[M]. New York:Wiley,196:65-72.
- [15] Hindmarsh A C, ODEPACK. In scientific computing [J]. North-Holland,Amsterdam,1987:55-64.
- [16] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J].Chem Rev., 1995,95:69-96.
- [17] 庄慧芳,赖跃坤,李静,等.氮掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的制备及其可见光光电催化活性研究[J].电化学,2007,8:284-286.
- [18] 黄进,王斌,储伟. TiO₂ 的制备及光催化降解阳离子艳红染料[J]. 环境工程,2003,21(1):72-75.
- [19] 黄棕,王良众,徐悦华,等.光催化氧化有机物的研究现状及展望 [J].化学世界,2002,9:494-497.
- [20] 张飞白. 二氧化钛纳米管的制备及光催化降解亚甲基蓝的研究 [D].天津:南开大学,2009:23-43.

STUDY OF THE DYNAMICS AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYE WASTEWATER SILVER AND NITROGEN CO-DOPPED PLATE-TiO₂ NANOTBUES

Li Qian, Bai Shuli, Li Huanying, Guan Yujiang

(Taizhou University, Taizhou 317000, China)

Abstract: TiO₂ nanotubes array was prepared by anodic oxidation, and the nitrogen and silver co-doped TiO₂ nanotubes arrays were fabricated by a wet chemical methods, and the photocatalytic properties of degradation dyes wastewaters and the kinetics process were studied. The results showed that the catalytic activity was the best when the doped of silver was 0.5 mol·L⁻¹ and the doped of nitrogen was 25% in the alkalescency condition at calcinated 450 °C, and the degradation of the methylene blue attained to 99.78% after 180 minutes irradiation. The catalysts showed good stability and could reuse.

Keywords: anodic oxidation; doping; TiO₂ nanotubes array; photocatalytic

(上接第 25 页)

ANALYSIS OF HYDROUS FERRIC OXIDE RESEARCH

Xu Jianhong, Gao Naiyun, Tang Yulin, Li Lei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Hydrrous ferric oxide(HFO) is a kind of fine adsorbent, which can adsorb many pollutants. The mechanism of adsorption is that HFO can form the surface complexation or has electrostatic attraction with pollutants. pH value, ionic strength, organic matter and the process of preparation can effect the adsorption of HFO. the adsorption capacity of HFO preloading on granular activated carbon is 26 mg·g⁻¹. At last, the improvement of the preparation of HFO and the decrease of nanometer particle size to enhance the adsorption capacity of HFO is put forward.

Keywords: hydrrous ferric oxide; adsorbent; pH; ionic strength; process of preparation