

氢气还原针铁矿紫外光协同催化双氧水 氧化气体中甲醛

陈 轶 陈天虎 陈 冬 邹雪华 朱承驻 吴亚东

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 甲醛作为一种致畸、致癌的高毒性有机污染物, 对人体健康构成威胁, 如何有效去除气体中的甲醛是关注的热点问题之一。采用粒径 0.84~3.35 mm 的天然针铁矿矿石于 300℃ 氢还原转化为磁铁矿纳米材料, 将纳米磁铁矿固定床非均相 Fenton 氧化反应器与紫外光催化双氧水氧化反应器串接, 对比研究了双氧水、双氧水-紫外光、磁铁矿-双氧水、磁铁矿-双氧水-紫外光 4 种不同反应体系中双氧水投加量、甲醛初始浓度、载气流量对甲醛净化效率的影响。通过小型质谱仪对甲醛 Fenton 光催化氧化产物进行在线监测及 TOC 碳平衡分析, 探讨甲醛净化的机理。结果显示制备的磁铁矿作为催化剂去除甲醛气体效果明显, 在紫外光-10% 双氧水-磁铁矿协同作用下, 最高去除率可达 98%, 且在不同气速下对气体中不同浓度的甲醛都有很好的净化效果。研究结果表明, 制备的磁铁矿纳米材料催化剂在去除甲醛气体过程中起着重要作用, 经紫外光均相催化的双氧水协同作用可以在常温下很好地把气体中的甲醛氧化为 CO₂, 是一种低成本的有机废气净化技术方法。

关键词: 甲醛 针铁矿 光催化氧化 双氧水 铁氧化物

中图分类号: P578.4⁺97; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)0818-07

Synergism of hydrogen peroxide and magnetite reduced from natural goethite in the presence of UV for oxidation of formaldehyde

CHEN Yi, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, ZOU Xue-hua, ZHU Cheng-zhu and WU Ya-dong
(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: How to remove the formaldehyde from gases effectively has long been one of the hot issues due to its high toxicity in carcinogenicity and teratogenicity. In this paper, nano-magnetite with particle sizes of 0.84~3.35 mm was prepared by reduction of goethite at 300℃ in hydrogen. An heterogeneous oxidation reactor filled with the prepared magnetite was connected with a reactor used to catalyze hydrogen peroxide (H₂O₂) oxidation of formaldehyde. The effects of the amount of H₂O₂, the initial concentration of formaldehyde and the flow rate of carrier gas on the formaldehyde removal were investigated in four kinds of reaction system, namely H₂O₂, H₂O₂-ultraviolet (UV), magnetite-H₂O₂, and magnetite-H₂O₂-UV. The mechanism of Fenton photocatalytic oxidation of formaldehyde was evaluated by the combined application of a mass spectrometer total carbon analyzer. The results show that the formaldehyde removal rate in the Fenton photocatalytic oxidation can reach 98% in the situation of UV-10% H₂O₂-magnetite. The stable result can be obtained in different gas velocity effects of different concentrations of formaldehyde. It is indicated that gaseous formaldehyde could be decomposed into CO₂ owing to the synergies of nanoscale magnetite catalyst and homogeneous UV-catalyzed hydrogen peroxide at

收稿日期: 2013-09-24; 修订日期: 2013-10-18

基金项目: 教育部博士点基金(20110111110003); 国家支撑计划项目(2013BAC01B02)

作者简介: 陈 轶 (1989-), 女, 硕士生, 环境工程专业, 研究方向为纳米矿物材料, E-mail: cheniyi@mail.hfut.edu.cn; 通讯作者: 陈天虎 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向环境纳米矿物材料, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com。

room temperature, which is a low-cost purification method for gaseous organic contaminants, at least for formaldehyde.

Key words: formaldehyde; magnetite; photocatalytic oxidation; hydrogen peroxide; iron oxide

甲醛是一种致畸、致癌的高毒性有机污染物 (Bosetti *et al.*, 2008; Cole *et al.*, 2010; Anh *et al.*, 2011), 主要来源于工业废气、光化学烟雾、化学轻工业产品、汽车尾气和建材家居材料等人为污染 (Nielsen, 2013), 对人体健康构成威胁。如何有效去除环境中的甲醛气体是国际关注的热点问题之一。目前甲醛的净化方法主要有活性炭吸附法、化学吸收法、高温催化氧化法、生物降解法、等离子体氧化法和光催化氧化法(王燕云等, 2010; Lu *et al.*, 2012)。其中光催化氧化法是在常温条件下通过光源、催化剂和氧化剂的共同作用, 将有机物转化为水和二氧化碳的一种方法。与其他方法相比, 光催化氧化法可以在常温常压下将挥发性有机污染物完全降解, 避免中间产物造成二次污染 (Jo and Park, 2004; Yu *et al.*, 2007)。近十几年光催化氧化法研究热点已逐渐由处理废水转为净化气体中的挥发性有机污染物 (Zhao and Yang, 2003)。

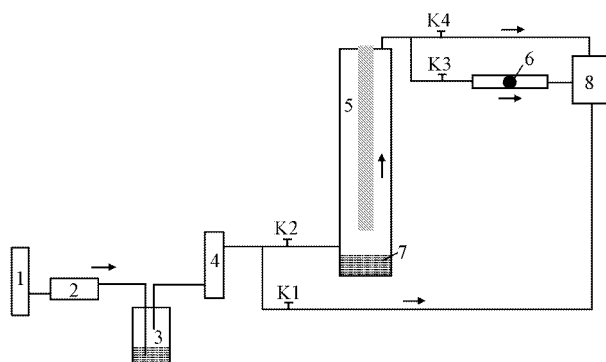
针铁矿是土壤中分布最广的一种结晶铁(氢)氧化物, 大量聚集形成褐铁矿矿床 (Anand and Gilkes, 1987; Singh and Gilkes, 1992)。Liu 等 (2012) 研究表明, 针铁矿能够在一定温度下通过氢气还原煅烧转化为具有纳米孔结构、高比表面积的铁磁矿, 能够有效处理地下水中的硝酸盐。这种具有纳米孔高比表面积的铁磁矿在具有高效吸附性能外, 还受紫外光照产生光生电子和空穴 (林岳宾等 2007), 且磁铁矿中 31% 的二价铁可与双氧水发生 Fenton、类 Fenton 反应, 如 Rusevova 等 (2012) 将磁铁矿作为非均相类 Fenton 反应的催化剂净化水中的苯酚。但国内外目前将氢气还原生成的磁铁矿用于气体净化的研究仍在探索阶段。该材料若能作为催化剂净化气体, 与传统的光催化剂如纳米 TiO_2 (Shang *et al.*, 2012; Tokumura *et al.*, 2012) 相比, 具有价格低廉、反应效率高等优势。

本文以氢气还原针铁矿为催化剂, 结合光源紫外光和氧化剂双氧水, 建立集气相、液相、固相为一体的非均相 Fenton 光催化氧化体系, 参照 Zhao 和 Yang (2003) 中光催化氧化反应器的方法自制 Fenton 光催化氧化反应器, 考察甲醛的净化效率及影响因素。

1 材料和方法

实验所用针铁矿采自安徽省铜陵市新桥叶村。将块状矿石破碎、过筛获得粒径 $0.84 \sim 3.35 \text{ mm}$ 的颗粒, 放入管式炉中在一定温度氢气气氛下煅烧 2 h, 通入氢气流量为 80 mL/min , 并在氢气气氛下冷却到室温取出备用。制备样品经 XRD、TEM 和 BET 分析表征。

实验在自制的反应装置中进行, 由气泵、脱 CO_2 管、甲醛气化室、质量流量计、紫外灯管、催化剂层、双氧水、吸收瓶、小型质谱仪、阀门组成 (图 1)。反应器内径和高度分别为 100 和 400 mm , 在反应器顶部垂直安装紫外灯管 (波长 253.7 nm , 功率 25 W)。磁铁矿装填量为 1 g , 装填管径为 3 mm , 双氧水储池体积为 300 mL 。实验方法如下: 以气泵输送空气为载气通过 CO_2 脱除装置, 去除载气中的 CO_2 , 并以鼓泡法吹脱甲醛溶液, 以调节甲醛挥发量获得不同甲醛浓度的模拟废气, 用质量流量计控制进气流量。气体进入反应器与底部储存的双氧水溶液接触 (通过液体双氧水浓度调节双氧水挥发量), 挥发的双氧水气体与实验模拟气体相混合, 在紫外光催化作用下发生均相氧化反应后, 穿过由磁铁矿颗粒构成的滤层发生非均相 Fenton 反应, 进一步净化气体中的甲醛。



1—曝气机; 2—脱 CO_2 管; 3—甲醛气化室; 4—质量流量计;
5—紫外灯管; 6—催化剂层; 7—双氧水; 8—吸收瓶或小型质谱仪;
K1、K2、K3、K4—阀门

图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus

2 样品采集和分析方法

催化反应开始前,将模拟气体通入装有 10 mL 蒸馏水吸收瓶中 25 min,用乙酰丙酮分光光度法(王苏勤等 2003)测定吸收液中的甲醛浓度,建立甲醛气室甲醛溶液浓度与模拟气体中甲醛浓度的关系。通过紫外灯控制和磁铁矿的装填建立 4 种不同的反应体系:双氧水、双氧水-紫外光、磁铁矿-双氧水、磁铁矿-双氧水-紫外光,用水吸收经过反应器后的气体并测定吸收液中甲醛浓度,计算尾气中甲醛浓度和甲醛去除率,对比不同反应体系中甲醛的净化效果。用英国 Hiden QIC-10 小型质谱仪在线监测反应后的尾气中的产物,并利用 TOC(总有机碳)计算碳平衡探讨反应机理。

3 结果与分析

3.1 催化剂表征结果

3.1.1 X 射线衍射(XRD)分析结果

图 2 是不同温度下(200~600℃)氢气还原针铁矿样品的 XRD 谱图。从图中可以看出,200℃ 时样品依旧为针铁矿,当温度升至 300℃ 时,针铁矿特征峰消失,样品转变为磁铁矿,随着温度继续升高,磁铁矿特征峰逐渐变小,且开始出现单质铁,直至 600℃ 完全消失。由此判断 300℃ 为制备磁铁矿物相催化剂的最佳温度。

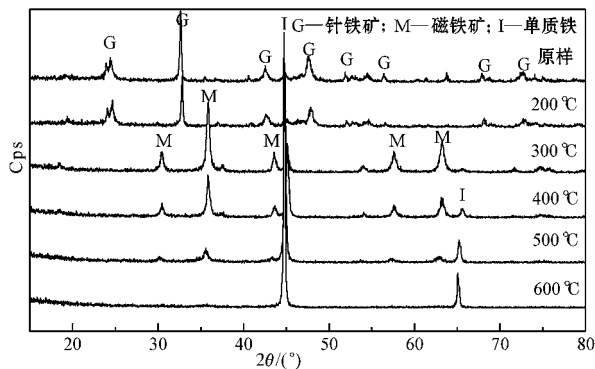


图 2 不同温度下氢气还原针铁矿样品的 XRD 谱衍射图
Fig. 2 XRD patterns of natural goethite reduced by hydrogen at different temperatures

3.1.2 透射电子显微镜(TEM)分析结果

图 3 为针铁矿经氢气 300℃ 还原煅烧前后的 TEM 图。由图 3a 可见,针铁矿原样晶体结构紧凑,呈细长的针状结构,直径约为 40 nm,其表面凹凸不平。由图 3b 可见,针铁矿 300℃ 氢气还原煅烧产物的晶体直径约为 40 nm,结构仍为针状,没有发生明显变化,但晶体结构中出现大量纳米孔。XRD 表征结果表明该煅烧产物为磁铁矿,虽然物相发生根本性的转变,但针状结构形貌未发生明显变化,只是在还原过程中,由于体相结构水的脱除形成了大量的纳米孔隙。这与邹雪华等(2013)研究针铁矿热处理实验结果相一致。

3.1.3 BET 比表面积(BET-SSA)分析结果

图 4 为针铁矿及其在氢气气氛中不同温度下煅

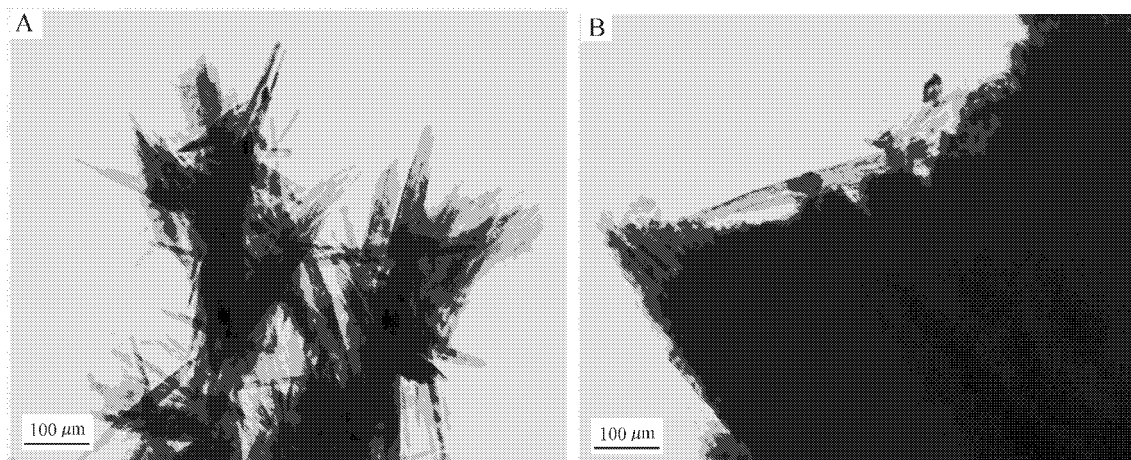


图 3 针铁矿经氢气 300℃ 氢气还原前(a)后(b)的 TEM 图像
Fig. 3 TEM images of goethite before(a) and after(b) 300℃ hydrogen reduction

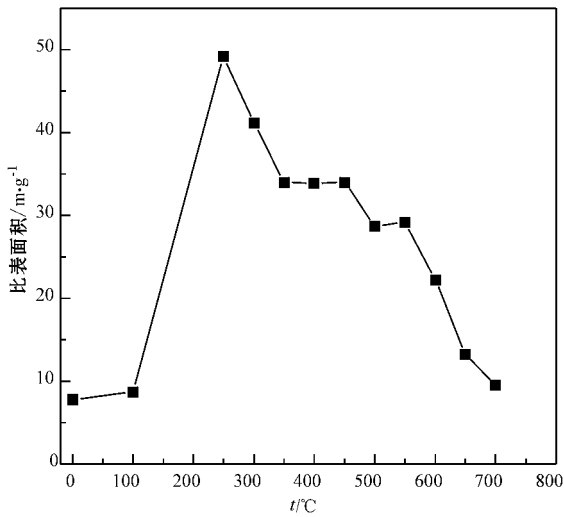


图 4 不同温度下氢气还原针铁矿样品 BET 比表面积图

Fig. 4 BET-SSA patterns of natural goethite reduced by hydrogen at different temperatures

烧产物的比表面积。由图可见,当煅烧温度从室温升至 200℃ 时,比表面积从 7.75 m²/g 迅速增加到 49.7 m²/g,比表面积变化明显;当煅烧温度大于 200℃ 时,煅烧产物的比表面积随温度的增加逐渐减小,到 700℃ 时降到最低为 9.6 m²/g,其中煅烧温度为 300℃ 时,比表面积为 41.1 m²/g。结合 XRD 及 TEM 结果可知,当针铁矿经 300℃ 氢气还原为磁铁矿后,由于晶体表面形成纳米孔结构,其比表面积较针铁矿有了明显的增加。图 5 为 300℃ 氢气还原针铁矿样品孔径分布图,由图可知平均孔径为 5 nm,属于介孔材料,证明该材料在催化、吸附等许多领域具有潜在价值。

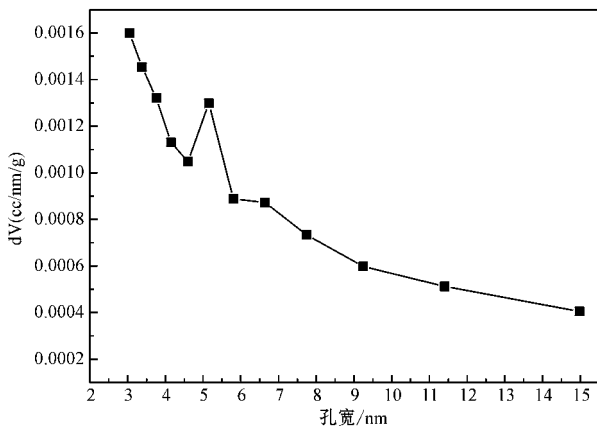


图 5 300℃ 氢气还原针铁矿样品孔径分布图

Fig. 5 Pore size distribution patterns of 300 °C hydrogen reduction goethite

通过 XRD、TEM、BET 分析可知,针铁矿经 300℃ 氢气还原后形成磁铁矿,该材料是一种具有纳米孔结构、高比表面积的介孔材料,作为催化剂具有良好的物理特性。

3.2 不同反应体系对甲醛净化效果的影响

图 6 是在气速、甲醛浓度(进气甲醛浓度 3.5 mg/m³,载气流量 80 mL/min)相同条件下,不同反应体系对应于不同双氧水浓度时的甲醛净化效率。仅有紫外灯照射时甲醛去除率接近 0%。潘丹霞等(2006)研究表明,甲醛在 253.7 nm 处没有吸收,难以被直接光降解,因此图 6 中甲醛浓度的变化应是由其他反应所致。单纯的双氧水均相氧化,甲醛去除率大约在 45%~55%,紫外光催化双氧水均相氧化,甲醛去除率大约在 45%~75%,磁铁矿催化的非均相 Fenton 氧化,甲醛去除率在 68%~92%,紫外光催化双氧水均相氧化与磁铁矿催化的非均相 Fenton 氧化联合作用下甲醛去除率为 87%~98%。实验结果表明,紫外光、铁氧化物对催化双氧水氧化气态有机污染物都有十分重要的作用;不同反应体系对甲醛净化效果有很大的差别,紫外光催化双氧水均相氧化与磁铁矿催化的非均相 Fenton 氧化联合作用可以获得最好的污染物净化效果。储液池中双氧水的浓度对净化效果有一定的影响,但是当双氧水浓度超过 2% 后,对净化效果的影响很小。含模拟甲醛气体与储液池中的双氧水溶液接触,通过双氧水的挥发为气体提供氧化剂。在工业应用时,双氧水的挥发量,即体系中双氧水的加入量可以通过储池中双氧水溶液的浓度调节,储池中消耗的双氧水可以通过向储液池补充高浓度的双氧水来

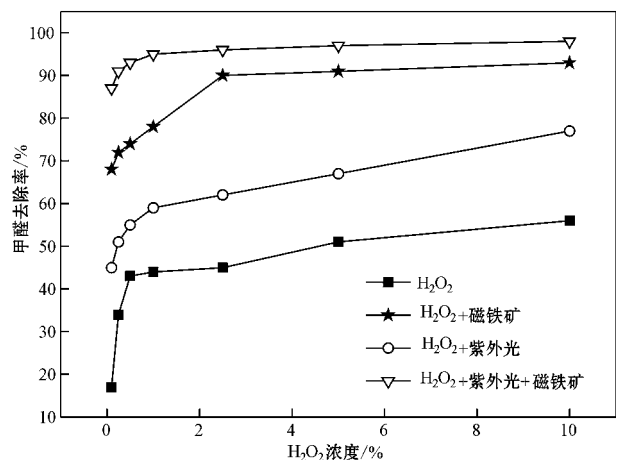


图 6 不同反应体系对甲醛净化效率的影响

Fig. 6 Formaldehyde removal under different reaction systems

实现,系统具有较低的气体阻力,也便于实现工业自动控制。

3.3 甲醛浓度对净化效果的影响

图 7 为气速 80 mL/min、双氧水浓度 10% 时磁铁矿-双氧水-紫外光反应体系对不同甲醛浓度的气体净化效果。由图可见,甲醛去除效率相差不多,分别为 95%、93%、98%、96%。但尾气中甲醛浓度差异较大,分别为 16.4、2.78、0.07 和 0.02 mg/m³。当进气甲醛浓度为 3.5 mg/m³ 以下时,尾气甲醛浓度低于 0.08 mg/m³,达到中华人民共和国国家标准《居室空气中甲醛的卫生标准》规定。当进气甲醛浓度为 334 mg/m³ 时,处理后甲醛浓度为 16.4 mg/m³,达到《大气污染控制排放标准》规定。

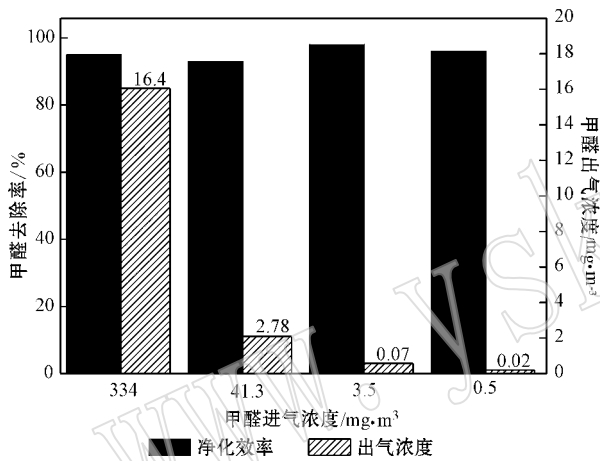


图 7 甲醛浓度对甲醛净化效率的影响

Fig. 7 Efficiency of formaldehyde removal under different inlet concentrations

3.4 气速和连续反应时间对甲醛净化效率的影响

图 8 和图 9 分别为进气甲醛浓度 3.5 mg/m³、双氧水浓度 10% 时磁铁矿-双氧水-紫外光反应体系中气速和连续反应时间对甲醛去除率的影响。5 种不同的载气流量分别为 20、40、60、80 mL/min 和 100 mL/min,计算的均相反应室空塔气速分别为 0.46、0.92、1.38、1.64 和 2.3 m/s,磁铁矿催化剂床层的空塔气速分别为 600、1 200、1 800、2 400 和 3 000 h⁻¹,不同气速下对应的甲醛去除率分别为 100%、99%、99%、98%、96%,去除率有微小的差别。甲醛去除率随着气速增大而略有减小,原因是高气速会使气体与催化剂、氧化剂接触的时间变短,影响甲醛分子在磁铁矿催化剂表面和在光催化室中的反应效率。工业中吸收塔空塔气速一般在 1~3 m/s,在这样的气速下净化甲醛,

尾气中甲醛浓度能够达到中华人民共和国国家标准《居室空气中甲醛的卫生标准》规定。在 80 mL/min 的载气流量下连续反应 96 h,甲醛的净化效率仅由 98% 下降至 91%,稳定性良好。结果表明,纳米铁氧化物和紫外光协同催化双氧水氧化净化甲醛技术能够用于工业含甲醛废气的净化。

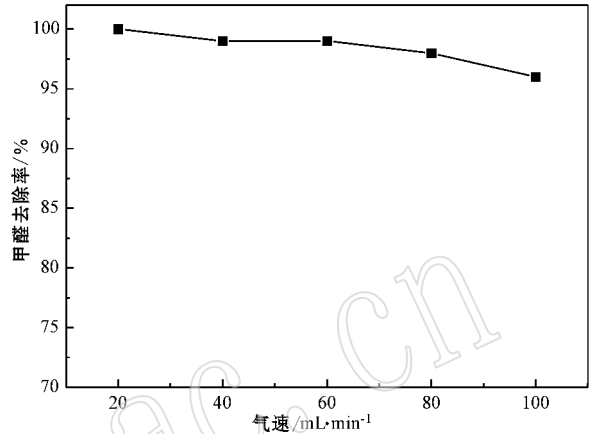


图 8 气速对甲醛净化效率的影响

Fig. 8 Efficiency of formaldehyde removal influenced by different flow rates

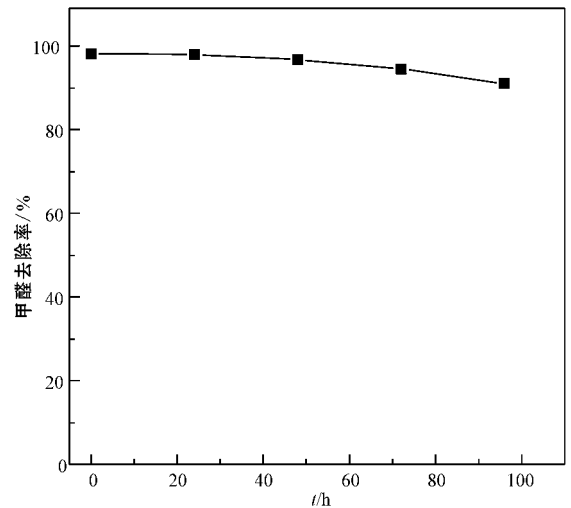


图 9 连续反应时间对甲醛净化效率的影响

Fig. 9 Efficiency of formaldehyde removal affected by reaction time

3.5 净化机理

图 10 为进气甲醛浓度 334 mg/m³、双氧水浓度 10%、气速 80 mL/min 时磁铁矿-双氧水-紫外光协同作用下尾气组分变化图。小型质谱仪在线监测只检测到甲醛和 CO₂ 浓度的变化,基本没有发现其他产物和双氧水的存在。随着气体通入装置,甲醛浓度在经

历一个迅速下降后开始逐渐缓慢下降,CO₂ 浓度在经历一个迅速上升之后开始缓慢上升。甲醛浓度降低与 CO₂ 浓度变化正好呈现互补。上述结果表明,气体中的甲醛在经过紫外光催化双氧水氧化和磁铁矿催化双氧水氧化协同作用,使甲醛分解成为 CO₂ 和 H₂O,从而保证了受污染气体有效净化。磁铁矿作为固体催化剂与双氧水作用发生了非均相 Fenton 反应 (Rusevova *et al.*, 2012)。

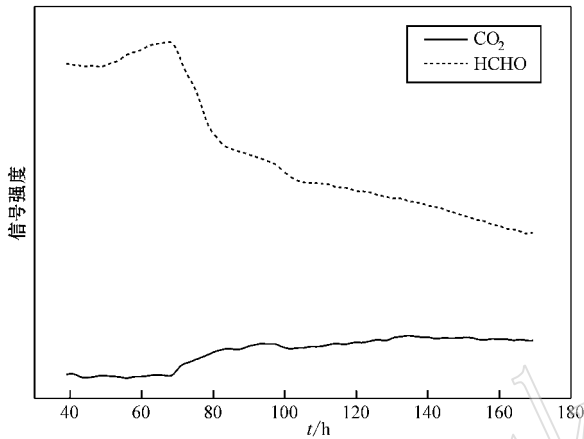


图 10 尾气组分变化

Fig. 10 Changes of exhaust composition

表 1 和图 11 为进气甲醛浓度 334 mg/m³、双氧水浓度 10%、气速 80 mL/min 条件下气体净化前后碳平衡分析结果。为避免空气中 CO₂ 影响,在通气前加入 KOH 吸收装置。由表 1 可见,进气中 TIC(总无机碳)浓度为 0.903 mg/L,经装置反应出气中 TIC 浓度为 3.042 mg/L,变化明显。由实验中气体组分分析,TIC 的变化只可能是由 CO₂ 浓度变化产生,即反应中产生了较多的 CO₂。同时反应中 TOC(总有机碳)浓度由 3.34 mg/L 下降至 0.941 mg/L,表明甲醛气体在反应中被降解。通过离子色谱(皖仪 IC6200)监测可知,反应中有 0.776 mg/L 的甲酸生成。计算结果表明,在上述条件下含甲醛气体经过装置 Fenton 光催化氧化,64.06% 甲醛降解成为 CO₂,23.28% 甲醛转化成为中间产物甲酸,尾气中残余甲醛占 4.84%,另有 7.82% 甲醛去向原因待定,可能是由实验仪器误差等原因造成。综合以上碳平衡分析,结合相关文献 (Shi and Weng 2008, 冯连荣等 2012),可以推断出甲醛在装置中经历了以下反应:

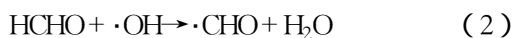


表 1 气体净化前后碳平衡分析

Table 1 Carbon analysis before and after gas purification

气体类别	TIC	TOC	C _(HCOOH)
进气浓度 (mg/L)	0.903	3.34	-
出气浓度 (mg/L)	3.042	0.941	0.776

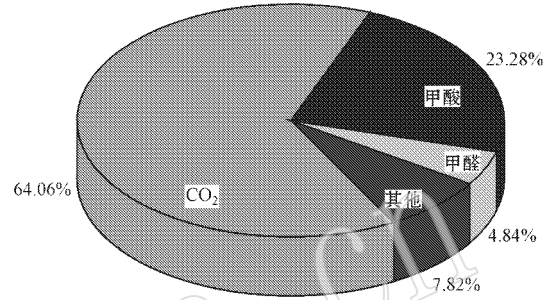


图 11 尾气组分图

Fig. 11 Components of outlet gas

4 讨论与结论

针铁矿经 300 °C 氢气还原后形成磁铁矿,该材料是一种具有纳米孔结构、高比表面积介孔材料,作为催化剂具有良好的物理特性。紫外光催化双氧水均相氧化与磁铁矿催化的非均相 Fenton 氧化联合作用可以获得最好的甲醛净化效果。储液池中双氧水的浓度对净化效果有一定的影响,但是当双氧水浓度超过 2% 以后对净化效果的影响很小。装置适用于处理不同初始浓度的甲醛,且排放的气体均能达到排放标准。载气流量和持续时间实验证明纳米铁氧化物和紫外光协同催化双氧水氧化净化甲醛技术能够用于工业含甲醛废气的净化。在光催化氧化反应和非均相 Fenton 反应中,64.06% 甲醛气体被完全降解成为 CO₂,证明该装置能够有效净化空气中的甲醛,而不是仅将其转化成为另一种污染物。

References

- Anand R R and Gilkes R J. 1987. Iron oxides in lateritic soil from western Australia[J]. *Journal of Soil Science*, 38: 607~622.
- Anh D., Steinmaus C and McHale C M. 2011. Reproductive and developmental toxicity of formaldehyde: A systematic review[J]. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 728: 118~183.

- Bosetti C, McLaughlin J K and Tarone R E. 2008. Formaldehyde and cancer risk: a quantitative review of cohort studies through 2006 [J]. *Annals of Oncology*, 19 : 29~43.
- Cole P, Adami H and Trichopoulos D. 2010. Formaldehyde and lymphohematopoietic cancers: A review of two recent studies [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 58 : 161~166.
- DB11/501-2007. Integrated emission standards of air pollutants [S] (in Chinese).
- Feng Lianrong, Hu Fengtian, Liu Chengbao, *et al.* 2012. Photocatalytic properties of activated carbon and nickel ferrite magnetic catalyst [J]. *Chin. J. Catal.*, 33(8): 1417~1422 (in Chinese).
- GB/T 16127-1995. Hygienic standard for formaldehyde in indoor air of house [S] (in Chinese).
- Jo W and Park K. 2004. Heterogeneous photocatalysis ofromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air applicator [J]. *Chemosphere*, 57 : 555~565.
- Lin Yuebin, Zhang Yue and Ding Hongyan. 2007. Synthesis and characterization of nanometer TiO₂/ATP composite photocatalyst [J]. *New Technology & New Process*, 1 : 59~61 (in Chinese).
- Liu H B, Chen T H and Chang D Y. 2012. Chang. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 133 : 205~211.
- Liu Y, Zhou A and Gan Y. 2013. Stable carbon isotope fractionation during trichlorethylene degradation in magnetite-catalyzed Fenton-like reaction [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 145 : 37~43.
- Lu N, Pei J and Zhao Y. 2012. Performance of a biological degradation method for indoor formaldehyde removal [J]. *Building and Environment*, 57 : 253~258.
- Nielsen G D, Larsen S T and Wolkoff P. 2013. Recent trend in risk assessment of formaldehyde exposures from indoor air [J]. *Archives of toxicology*, 87(1): 73~98.
- Pan Danxia, Shao Chunlei, Shu Xiaohong, *et al.* 2006. Study on the mechanism of flow dynamic methanol gas phase photocatalytic degradation [J]. *Acta Chimica Sinica*, 64(11): 1126~1132 (in Chinese).
- Rusevova K, Kopinke F and Georgi A. 2012. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-influence of Fe (II)/Fe(III) ratio on catalytic performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 241~242 : 433~440.
- Shang J, Li W and Zhu Y F. 2012. Structure and Photocatalytic characteristics of TiO₂ film photocatalyst coated on stainless steelwebne [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 202 : 187~195.
- Shi L and Weng D. 2008. Highly active mixed-phase TiO₂ photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 20(10): 1263~1267.
- Sigh B and Gilkes R J. 1992. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia [J]. *European Journal of Soil Science*, 43(1): 77~98.
- Tokumura M, Wada Y, Usami Y, *et al.* 2012. Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction [J]. *Chemosphere*, 73 : 768~775.
- Wang Suqin and Lü Duojia. 2003. Determination of formaldehyde in indoor air by acetylacetone Spectrophotometry [J]. *Journal of Suzhou University*, 23(6): 15~17 (in Chinese).
- Wang Yanyun, Bi Xiaoyi and Sun Peishi. 2010. Advances in methods of formaldehyde waste gas processing and research [J]. *Journal of Yunnan University*, 32(S2): 240~245 (in Chinese).
- Yu H, Zhang K and Rossi C. 2007. Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 188 : 65~73.
- Zhao J and Yang X D. 2003. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review [J]. *Building and Environment*, 38 : 645~654.
- Zou Xuehua, Chen Tianhu, Liu Haibo, *et al.* 2013. Color and structure evolution of heat treatment of goethite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(5): 669~673 (in Chinese).

附中文参考文献

- DB11 /501-2007. 大气污染控制排放标准 [S]
- GB/T 16127-1995. 居室空气中甲醛的卫生标准 [S]
- 冯连荣, 胡丰田, 刘成宝, 等. 2012. 活性炭-铁酸镍磁性催化剂的光催化性能 [J]. *催化学报*, 33(8): 1417~1422.
- 林岳宾, 章跃, 丁红燕. 2007. 纳米 TiO₂/ATP 复合光催化剂的合成及其表征 [J]. *新技术新工艺*, 1 : 59~61.
- 潘丹霞, 邵春雷, 舒小红, 等. 2006. 流动态甲醇气相光催化降解的机制研究 [J]. *化学学报*, 64(11): 1126~1132.
- 王苏勤, 吕多佳. 2003. 乙酰丙酮分光光度法测定室内空气中的甲醛 [J]. *苏州大学学报(工科版)*, 23(6): 15~17.
- 王燕云, 毕晓伊, 孙石. 2010. 甲醛废气的处理方法及研究进展 [J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 32(S2): 240~245.
- 邹雪华, 陈天虎, 刘海波, 等. 2013. 热处理针铁矿的色度与结构演化 [J]. *硅酸盐学报*, 41(5): 669~673.