

Fe-ZSM-5 分子筛催化剂催化降解高浓度含酚废水

吕树祥, 魏佳, 胡炆, 郭丽梅, 邓宇, 武文洁

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以不同 Si/Al 比的 H-ZSM-5 分子筛制备了 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂, 研究了废水 pH 值、反应温度、催化剂用量、 H_2O_2 用量、反应时间、搅拌转速和 Si/Al 比对 Fe-ZSM-5 催化 H_2O_2 氧化降解高浓度含酚废水的影响, 确定了较佳的工艺条件, 苯酚的降解率可达 99% 以上, COD_{cr} 去除率达 88%。Si/Al 比高的催化剂活性较高, 催化剂酸强度对反应影响显著, 酸强度越高越有利于苯酚降解。Fe-ZSM-5 分子筛催化剂经过多次重复使用, 催化活性基本没有降低, 使用寿命长。Fe-ZSM-5 分子筛催化剂与 Fenton 试剂比较发现, Fe-ZSM-5 非均相体系废水中的 Fe 离子浓度低于 1×10^{-6} g/L, 无二次污染, 克服了 Fenton 试剂体系中存在大量 Fe 离子的缺陷。

关键词: Fe-ZSM-5 分子筛; 非均相催化剂; 催化氧化; 苯酚; 过氧化氢

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)04-0751-05

1 前言

随着石化、冶金、医药、农药、印染、电子、塑料、造纸、食品等工业的迅速发展, 产生了大量的含难降解有机污染物(如多环芳烃类化合物、杂环化合物、酚类化合物、有机氯化物、硝基化合物等)的工业废水, 这些污染物往往具有浓度高、毒性大且难以生物降解的特征, 是水环境污染的主要原因之一。对有机废水的治理, 传统而经济的方法主要为生物法和物理法。生物法在过去的几十年中有很大的发展和创新, 但容易受废水成分、有机物浓度、pH 值等诸多因素的影响和制约, 特别是对含有毒、难降解有机物的废水往往不能发挥出理想的处理效果。物理方法, 如吸附、混凝沉淀等方法, 均因材料费用较高、操作复杂、存在二次污染等问题而未被广泛采用。因此, 工业废水中有机污染物, 尤其是高浓度难降解有机污染物的去除, 仍是当前水处理领域的一大难题^[1]。

高级氧化法中最常用的氧化剂为 H_2O_2 , 通常采用均相催化剂(如 Fenton 试剂、采用亚铁盐等)催化产生活泼的氢氧自由基($\cdot OH$)。·OH 可与绝大多数的有机和无机污染物反应, 使其分解成易降解的小分子直至 CO_2 和 H_2O 。特别处理那些含有芳香环, 同时侧链带有硝基、氨基、磺酸基等取代基, 对微生物有强烈的毒性, 很难被降解的污染物非常有效, 使高级氧化技术越来越受到人们的重视^[2,3]。然而该方法中 Fe 离子(Fe^{3+} 和 Fe^{2+})很难回收再利用, 成本较高, 同时水中 Fe 离子含量高, 造成二次污染。采用非均相固体催化剂代替 Fenton 试剂体系中均相 Fe 盐, 催化 H_2O_2 氧化降解有机物, 不在水中

引入 Fe 离子, 克服了 Fenton 试剂的缺陷。因而, 非均相固体催化剂在环境中的应用一直是近年来国内外学者的研究热点^[4-10]。Fajerweg 等^[4,5]首次利用非均相 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂催化降解苯酚, 发现其具有很好的降解效果, 并重点研究了反应溶液 pH 值对苯酚降解的影响。但对不同 Si/Al 比的 Fe-ZSM-5 对苯酚降解的影响、催化剂寿命等方面的研究报道较少。本工作制备了不同 Si/Al 比的 Fe-ZSM-5 催化剂, 研究了温度、pH 值、催化剂、 H_2O_2 加入量、Si/Al 比等因素对苯酚降解的影响, 并初步考察了 Fe-ZSM-5 的使用寿命。

2 实验

2.1 试剂与仪器

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (分析纯, 天津市大港一中化工厂), H-ZSM-5 分子筛(工业样, 南开大学催化剂厂), 苯酚(分析纯, 天津市北方化玻购销中心), 30%(w)双氧水(分析纯, 天津市中泰化学试剂有限公司)。

便携式 pH 计(上海精密科学仪器有限公司), SP-2102 紫外分光光度计(上海光谱仪器有限公司), 箱式电阻炉(天津市科学器材设备厂)。

2.2 催化剂制备

Fe-ZSM-5 催化剂采用固相交换法制备。称取一定量的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 在研钵中研细, 加入一定量的 H-ZSM-5 一起研磨(除 Si/Al 影响实验外, Si/Al=150), 达到颜色均匀一致。在箱式电阻炉中 250℃下焙烧 6 h, 在 550℃下焙烧 3 h。

2.3 实验和分析方法

将配制好的模拟废水(苯酚浓度为 1000 mg/L)200

mL 加入三口烧瓶, 调节水浴温度, 然后用 NaOH 溶液和 H_2SO_4 溶液调节混合体系的 pH 值, 调整搅拌器的转速, 当温度达到设定值后, 加入一定量的 30% (ω) H_2O_2 和 Fe-ZSM-5 催化剂, 计时开始反应。

模拟废水中苯酚浓度和 COD_{cr} 均按国家标准分析方法^[11]分析, Fe 离子浓度采用邻二氮杂菲吸光光度法^[12]测定。苯酚的降解效果由苯酚的降解率 x 和 COD 去除率 y 表达, x 和 y 的计算式如下:

$$x = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

$$y = (COD_0 - COD_t) / COD_0 \times 100\%$$

其中, C_0 和 COD_0 分别为溶液中初始苯酚浓度和 COD 值, C_t 和 COD_t 分别为 t 时刻溶液中苯酚浓度和 COD 值。

3 结果与讨论

3.1 初始 pH 值对苯酚降解的影响

用 NaOH 溶液(0.3 mol/L)和 H_2SO_4 溶液(0.2 mol/L) 调节溶液的初始 pH 值。实验条件为: H_2O_2 的加入量为苯酚完全降解为 CO_2 和 H_2O 的理论量的 1.2 倍, Fe-ZSM-5 0.75 g/L, 搅拌器转速 380 r/min, 反应时间 1 h, 反应温度 70 °C。溶液初始 pH 值对苯酚降解率 x 的影响如图 1 所示。

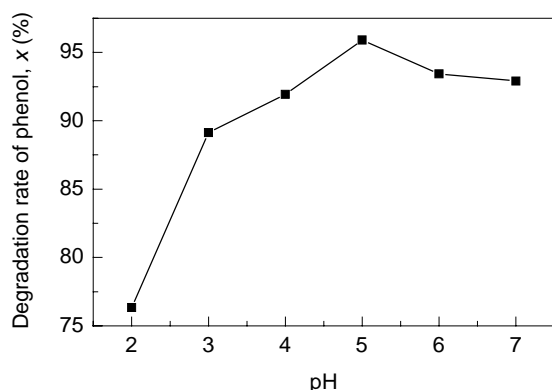


图1 废水初始 pH 值对苯酚降解的影响

Fig.1 Effect of aqueous solution pH on degradation rate of phenol

从图 1 可以看出, 苯酚降解率随废水 pH 值的变化有明显的变化。溶液的初始 pH 值从 2 增加到 5, 苯酚降解率明显增加, 当溶液的初始 pH 值从 5 增加到 7 时, 苯酚降解率有下降趋势, 但下降并不明显。在初始 pH 值为 5 时, 苯酚降解率最高达到 96%。

3.2 反应温度对苯酚降解的影响

实验条件为: Fe-ZSM-5 0.75 g/L, H_2O_2 加入量为苯酚完全降解为 CO_2 和 H_2O 的理论量的 1.2 倍, pH 值 5, 搅拌器转速 380 r/min, 反应时间 1 h。温度对 Fe-ZSM-5

催化降解苯酚的影响如图 2 所示。从图可看出, 在室温 20 °C 下, 由于温度太低, 反应速率较慢, 苯酚的降解率很低。在 20~30 °C 之间苯酚降解率有一个大的跃升, 但仍然不高。在 30~70 °C 温度范围内, 苯酚降解率呈近似直线上升, 达到 96%。但从 70 °C 升高到 80 °C, 苯酚降解率只升高到 96.8%, 温度影响不明显。

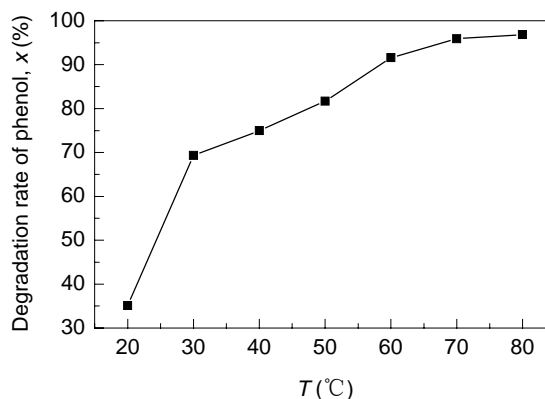


图2 反应温度对苯酚降解的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on degradation rate of phenol

3.3 Fe-ZSM-5 分子筛加入量对苯酚降解的影响

实验条件为: H_2O_2 加入量为苯酚完全降解为 CO_2 和 H_2O 的理论量的 1.2 倍, pH 值 5, 搅拌器转速 380 r/min, 反应时间 1 h, 反应温度 70 °C。Fe-ZSM-5 加入量 m_{cat} 对苯酚降解的影响如图 3 所示。

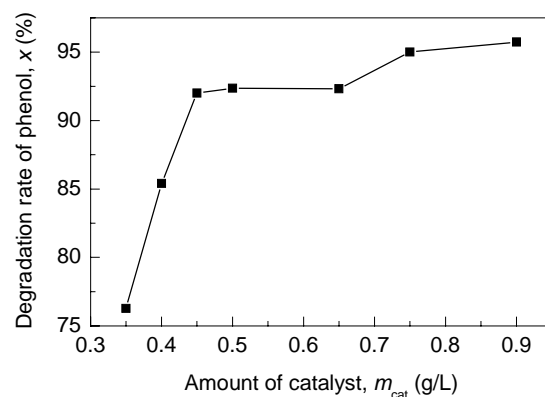


图3 催化剂加入量对苯酚降解的影响

Fig.3 Effect of amount of catalyst on degradation rate of phenol

由图 3 可知, 随着 Fe-ZSM-5 加入量的增加, 苯酚降解率不断上升。当加入量为 0.35~0.5 g/L 时, 苯酚降解率有一个大的增加, 此后, 随着 Fe-ZSM-5 量增加, 苯酚降解率增长缓慢。这可能是因为 Fe-ZSM-5 作为双氧水氧化降解苯酚的催化剂, 加入量增加时, 其与 H_2O_2 分子碰撞的几率增大, 从而更容易较快地产生更多的羟基自由基($\cdot OH$), 苯酚的降解率也随之增加。

3.4 H₂O₂ 加入量对苯酚降解的影响

实验条件为: Fe-ZSM-5 0.75 g/L, pH 值 5, 搅拌器转速 380 r/min, 反应时间 1 h, 反应温度 70 °C. H₂O₂ 加入量与理论量的倍数 $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 对苯酚降解的影响如图 4 所示.

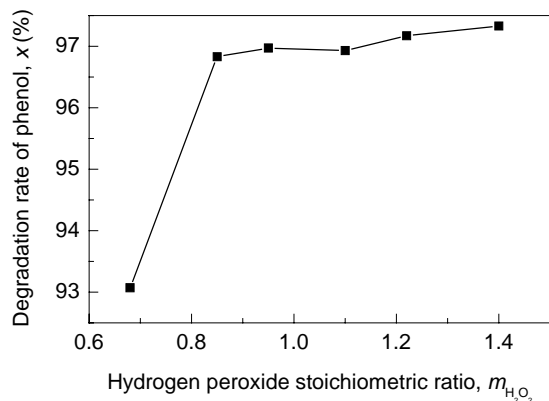


图 4 H₂O₂ 加入量与理论量的倍数对苯酚降解的影响
Fig.4 Effect of hydrogen peroxide stoichiometric ratio on degradation rate of phenol

由图 4 可知, 苯酚降解率随 H₂O₂ 加入量的增加而增大. 当 H₂O₂ 加入量超过苯酚完全降解为 CO₂ 和 H₂O 的理论量后, 随 H₂O₂ 加入量的增加苯酚降解率增加不很明显, 这也说明 Fe-ZSM-5 催化 H₂O₂ 氧化降解苯酚的效率很高, H₂O₂ 的无效分解较小.

3.5 搅拌转速对苯酚降解的影响

实验条件为: Fe-ZSM-5 0.75 g/L, pH 值 5, 反应时间 1 h, 反应温度 70 °C, H₂O₂ 加入量为苯酚完全降解为 CO₂ 和 H₂O 的理论量的 1.2 倍. 搅拌转速对苯酚降解的影响如图 5 所示.

从图 5 可看出, 随搅拌速度增加苯酚降解率也有增大, 当搅拌转速增大到 380 r/min 以上, 搅拌速度增加苯酚降解率基本没有变化, 这说明此时催化剂的外扩散

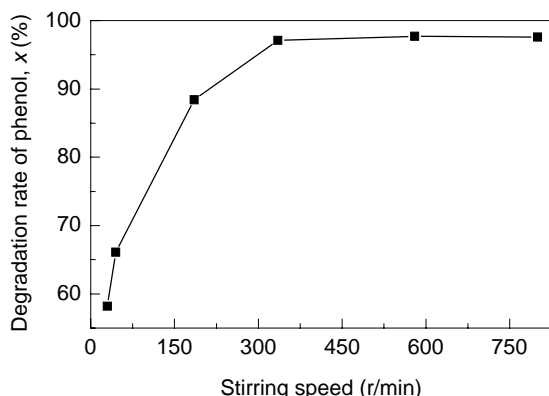


图 5 搅拌转速对苯酚降解的影响
Fig.5 Effect of stirring speed on degradation rate of phenol

影响已经消除.

3.6 反应时间对苯酚降解的影响

实验条件为: Fe-ZSM-5 0.75 g/L, pH 值 5, 反应温度 70 °C, 搅拌器转速 380 r/min, H₂O₂ 加入量为苯酚完全降解为 CO₂ 和 H₂O 的理论量的 1.2 倍. 在不同时间对处理溶液进行取样分析, 考察反应时间对苯酚降解的影响, 实验结果见图 6 所示.

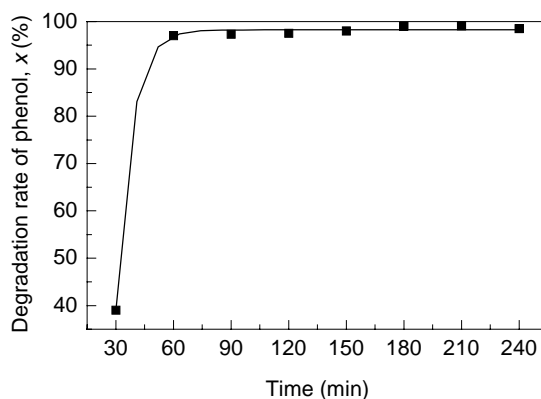


图 6 反应时间对苯酚降解的影响
Fig.6 Effect of reaction time on degradation rate of phenol

由图 6 可见, 随着反应时间的延长, 苯酚的降解率越来越高, 当反应时间超过 1 h 后, 苯酚的降解率增高的趋势不明显, 当反应时间为 3 h, 苯酚的降解率可达 99%, 说明反应已经基本完全.

3.7 Fe-ZSM-5 分子筛的 Si/Al 比对苯酚降解的影响

不同 Si/Al 的 H-ZSM-5 与 Fe(NO₃)₃ 进行固相交换, 制备得到的 Fe-ZSM-5 催化剂对苯酚降解的影响见表 1. 实验条件为: Fe-ZSM-5 0.75 g/L, pH 值 5, 反应温度 70 °C, 搅拌器转速 380 r/min, H₂O₂ 加入量为苯酚完全降解为 CO₂ 和 H₂O 的理论量的 1.2 倍, 反应时间 3 h.

表 1 不同 Si/Al 的 Fe-ZSM-5 对苯酚脱除效果的比较
Table 1 Effect of Fe-ZSM-5 zeolite with various Si/Al ratios on degradation rate of phenol, x

Si/Al (molar ratio)	x (%)
38	80.3
50	91.9
150	99.4

由表 1 可见, 以不同 Si/Al 比的 H-ZSM-5 制备的 Fe-ZSM-5 催化剂的催化活性不同, Si/Al 比越大, 苯酚的降解率越高, 催化活性越好. 有研究^[13-15]表明, 由于每个 4 配位 Al 存在 1 个潜在的酸中心[(AlO₄)⁻¹], Si/Al 比低时酸中心数目多, 但酸强度小; Si/Al 比高时酸密度小, 酸强度大. 这说明 Fe-ZSM-5 催化剂的酸强度比酸中心数目对苯酚降解的影响大, 酸强度越高越有利于苯酚降解.

3.8 Fe-ZSM-5 分子筛对苯酚废水 COD_{cr} 的去除效果

在上述实验确定的最佳的实验条件下, 考察了 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂对废水 COD_{cr} 的去除效果, 结果如图 7 所示. 随着反应时间的延长, COD_{cr} 去除率 y 增加, 反应超过 1 h 后, COD_{cr} 去除率增加趋势不明显, COD_{cr} 去除率随时间的变化规律与苯酚降解率随时间的变化规律相同, 3 h 后 COD_{cr} 去除率达到 88%. 这说明 Fe-ZSM-5 催化剂对高浓度含酚废水降解比较完全, 产物大部分为 CO₂ 和 H₂O.

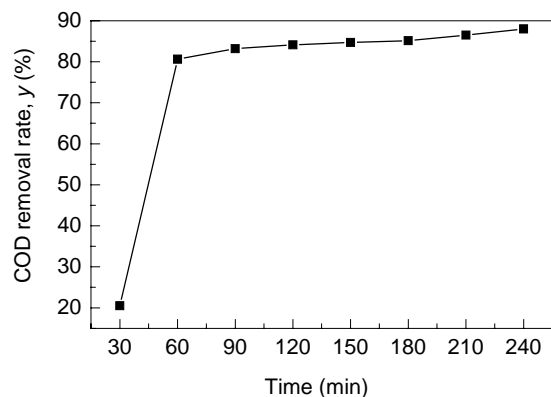


图 7 Fe-ZSM-5 对苯酚废水 COD 的去除效果
Fig.7 Dependence of COD removal rate on reaction time

3.9 Fe-ZSM-5 分子筛的使用寿命

实验条件为: Fe-ZSM-5 0.75 g/L, pH 值 5, 反应温度 70 °C, 搅拌器转速 380 r/min, H₂O₂ 加入量为苯酚完全降解为 CO₂ 和 H₂O 的理论量的 1.2 倍, 反应时间 3 h. 将上一次使用过的催化剂过滤分离后, 不经任何处理直接用于下一次实验, 如此重复利用, 实验结果如图 8 所示. 从图可以看出, Fe-ZSM-5 作为一种多相催化剂, 催化 H₂O₂ 氧化降解苯酚寿命很长, 不经任何处理重复使用 10 次后, 催化活性没有明显变化, 苯酚的降解率依然可达 98% 以上. 这说明 Fe-ZSM-5 可循环使用, 是一

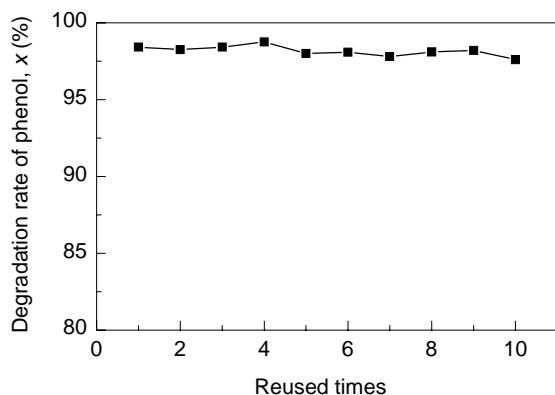


图 8 催化剂重复使用对苯酚降解的影响
Fig.8 Effect of repeat-used catalyst on degradation rate of phenol

种性能优良的非均相催化剂.

3.10 Fe-ZSM-5 分子筛与 Fenton 试剂的比较

为了考察均相催化剂 (Fenton 试剂) 和非均相 Fe-ZSM-5 催化剂催化 H₂O₂ 氧化降解苯酚废水的效果和废水中 Fe 离子浓度, 在催化剂用量和其他实验条件相同的情况下, 对 Fenton 试剂和 Fe-ZSM-5 催化剂催化 H₂O₂ 氧化降解苯酚废水做了比较实验, 结果如表 2 所示.

由表 2 可知, 非均相 Fe-ZSM-5 催化剂与 Fenton 试剂对苯酚降解率相差不大, 但废水中的 Fe 离子浓度差别很大. 非均相 Fe-ZSM-5 催化剂在废水中只产生微量的 Fe 离子, 这给后续处理和水循环利用带来了很大的方便, 从而克服了 Fenton 试剂产生大量 Fe 离子的缺点.

表 2 均相 Fenton 试剂和非均相 Fe-ZSM-5 催化剂降解苯酚废水的比较

Table 2 Comparison of Fenton and Fe-ZSM-5 zeolite in degradation of phenol

Parameter	Homogeneous catalyst (Fenton)	Heterogeneous catalyst (Fe-ZSM-5 zeolite)
Amount of catalyst (g)	0.15	0.15
Degradation rate (%)	94.2	95.4
Concentration of Fe ions ($\times 10^{-6}$ g/L)	600	0.6

3.11 Fe-ZSM-5 分子筛催化降解苯酚的反应途径

有研究^[16]表明, Fe-ZSM-5 分子筛骨架内 Fe 元素和骨架外 Fe 元素均有催化作用, 骨架内 Fe 元素比骨架外 Fe 元素更容易将苯酚完全氧化为 CO₂ 和 H₂O. Fe-ZSM-5 分子筛催化 H₂O₂ 氧化降解苯酚的关键是催化 H₂O₂ 产生 ·OH. ·OH 和苯酚反应生成的中间产物主要有苯醌、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚. 这些中间产物继续与 ·OH 反应生成低碳链的脂肪酸, 主要有草酸、乙酸和富马酸等. 低碳链的脂肪酸可进一步被氧化, 最终完全转化成 CO₂ 和 H₂O^[5]. 反应途径如图 9 所示.

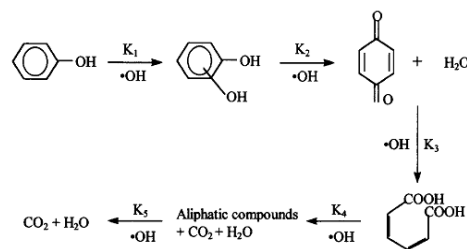


图 9 Fe-ZSM-5 分子筛催化 H₂O₂ 降解苯酚反应途径^[5]
Fig.9 Reaction pathway for phenol oxidation by H₂O₂ with Fe-ZSM-5 zeolite catalyst^[5]

4 结论

(1) 以不同 Si/Al 比的 H-ZSM-5 分子筛制备了 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂. Si/Al 比越高催化效果越好, 催化剂的酸强度比酸中心数影响明显.

(2) Fe-ZSM-5 催化 H_2O_2 氧化降解高浓度苯酚废水的效果很好, 在较佳的条件下苯酚降解率达到 99.4%, COD_{cr} 去除率达到 88%.

(3) Fe-ZSM-5 分子筛催化剂使用寿命长, 不经任何处理的 Fe-ZSM-5 重复使用 10 次后活性基本没有降低. 非均相的 Fe-ZSM-5 处理废水中 Fe 离子浓度低于 1×10^{-6} g/L, 不产生二次污染, 克服了 Fenton 试剂的缺陷.

参考文献:

- [1] Neyens E, Baeyens J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2003, B98: 33-50.
- [2] Teel L, Warberg R. Comparison of Mineral and Soluble Iron Fenton's Catalysts for the Treatment of Trichloroethylene [J]. *Water Res.*, 2001, 35(4): 977-984.
- [3] Mali P K, Saha S K. Oxidation of Direct Dyes with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion as Catalyst [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2003, 31: 241-250.
- [4] Fajerwerg K, Debellefontaine H. Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide Using Heterogeneous Catalysis Fe-ZSM-5: A Promising Catalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1996, 10: L229-L235.
- [5] Fajerwerg K, Foussard J N, Perrard A, et al. Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide: The Key Role of pH on the Catalytic Behavior of the Fe-ZSM-5 [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 35(4): 103-110.
- [6] Bitter J H, Battiston A A, Van Donk S. Accessibility of the Fe-species in Fe/ZSM-5 Prepared via FeCl_3 Sublimation [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 64: 175-178.
- [7] Pulgarin C, Peringer P, Albers P, et al. Effect of Fe-ZSM-5 Zeolite on the Photochemical and Biochemical Degradation of 4-Nitrophenol [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, 95: 61-74.
- [8] Rayba B, Moraxski A W, Inagaki M, et al. The Kinetics of Phenol Decomposition under UV Irradiation with and without H_2O_2 on TiO_2 , Fe- TiO_2 and Fe-C- TiO_2 Photocatalysts [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 65: 86-92.
- [9] Rayba B, Moraxski A W, Inagaki M, et al. Effect of the Carbon Coating Fe-C- TiO_2 Photocatalyst on Phenol Decomposition under UV Irradiation via Photo-Fenton Process [J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 1225-1232.
- [10] Nahar M S, Hasegawa K, Kagaya S. Photocatalytic Degradation of Phenol by Visible Light-responsive Iron-doped TiO_2 and Spontaneous Sedimentation of the TiO_2 Particles [J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 1976-1982.
- [11] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法, 第 4 版 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 210-213.
- [12] 武汉大学. 分析化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1985. 354-358.
- [13] 黄仲涛. 工业催化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 39-47.
- [14] Kresnawahjuesa O, Kuhl G H, Gorte R J, et al. An Examination of Bronsted Acid Sites in H-[Fe]ZSM-5 for Olefin Oligomerization and Adsorption [J]. *J. Catal.*, 2002, 210: 106-115.
- [15] 张倩, 刘植昌, 徐春明, 等. 不同硅铝比 H-ZSM-5 分子筛催化剂裂解制烯烃性能的研究 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2002, 18(1): 86-89.
- [16] Phu N H, Hoa T T K, Tan N V, et al. Characterization and Activity of Fe-ZSM-5 Catalysts for the Total Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, 34: 267-275.

Catalytic Oxidation of Phenol in Waste Water with High Concentration by Fe-ZSM-5 Zeolite Catalyst

LU Shu-xiang, WEI Jia, HU Yang, GUO Li-mei, DENG Yu, WU Wen-jie

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The Fe-ZSM-5 zeolite catalyst was prepared by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and H-ZSM-5 zeolite with various Si/Al ratios. The effects of aqueous solution pH, reaction temperature, amounts of catalyst and H_2O_2 used, reaction time, stirring speed and Si/Al ratio on the degradation rate of phenol in waste water with high concentration were investigated, respectively. The results show that the degradation rate of phenol is 99% and removal rate of COD 88% under the optimal conditions. The performance of catalyst is affected obviously by the Si/Al ratio of the catalyst. The catalytic activity of Fe-ZSM-5 zeolite is not decreased after being used repeatedly. Compared with Fenton system, the concentration of iron ion in the treated solution is below 1×10^{-6} g/L by Fe-ZSM-5 catalyst, and the possibility of induced pollution caused by the metal ions in the solution is avoided.

Key words: Fe-ZSM-5 zeolite; heterogeneous catalyst; catalytic oxidation; phenol; hydrogen peroxide