



改性 ZSM-5 分子筛催化臭氧氧化含硅间甲酚

陈晓飞¹, 王蕊², 何广湘², 马磊², 祁浩杰¹, 陈平¹

(1. 天俱时工程科技集团有限公司陈平实验室, 河北石家庄 050000; 2. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617)

[摘要] 在高效催化臭氧氧化煤化工废水过程中, 水中的硅酸盐会使催化剂失活。本研究以 ZSM-5 分子筛为载体, 使用等体积浸渍的方法成功制备了一系列抗硅催化剂, 考察了活性组分种类、前驱体盐溶液种类、焙烧温度和活性组分负载量等相关工艺参数对催化剂抗硅性能和催化臭氧氧化降解含硅间甲酚模型废水效果的影响, 并对抗硅催化剂进行了表征分析。结果表明, ZSM-5 分子筛以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体盐浸渍, 500 °C 焙烧, 活性组分 Fe 负载量为 3% (质量分数) 时的抗硅催化剂呈现出优异的空间结构、最佳的抗硅性能和最高的催化臭氧氧化 TOC 去除率, 此时间甲酚转化率为 100%, TOC 去除率为 36.35%。同时, 该催化剂在进行了 240 h 寿命实验后仍保持优异的催化活性和抗硅稳定性。

[关键词] 抗硅催化剂; 催化臭氧氧化; TOC 去除率; ZSM-5 分子筛

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0155-08

Catalytic ozonation silicon-containing *m*-cresol by modified ZSM-5 molecular sieve

CHEN Xiaofei¹, WANG Rui², HE Guangxiang², MA Lei², QI Haojie¹, CHEN Ping¹

(1. *Chenping Laboratory, Tianjushi Engineering Technology Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China;*
2. *School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing Key Laboratory of Fuel Cleanliness and Efficient Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing 102617, China*)

Abstract: In the high-efficiency catalytic ozonation process of coal chemical wastewater, the catalyst was deactivated due to silicate in the water. In this paper, with ZSM-5 molecular sieve as the carrier, a series of anti-silicon catalysts were prepared by the equal volume impregnation method. The effects of the types of active components, the types of precursor salt solutions, the roasting temperature, and the loading of active components on the anti-silicon performance of the catalyst and the degradation of silicon-containing *m*-cresol wastewater by ozonation were investigated. The characterization analysis of anti-silicon catalysts was also investigated. The results showed that when ZSM-5 molecular sieve was impregnated with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as the precursor salt, calcined at 500 °C, and 3% Fe active ingredient, the anti-silicon catalyst showed excellent spatial structure, the best anti-silicon performance and the highest TOC removal efficiency of catalytic ozonation reaction. Meanwhile, the conversion efficiency of *m*-cresol was 100%, and the TOC removal efficiency is 36.35%. The catalyst still maintained excellent catalytic activity and anti-silicon stability after 240 h life test.

Key words: anti-silicon catalyst; catalytic ozonation; TOC removal efficiency; ZSM-5 molecular sieve

煤化工废水具有污染物浓度高、成分复杂和毒性强的特点^[1], 是当前废水处理的难点和重点^[2-3]。催化臭氧氧化是一种重要的高级氧化工艺^[4-5], 在高毒性难生物降解工业有机废水处理领域得到广泛应用^[6-7], 受到学术界和产业界的普遍重视, 在煤化工

废水处理中也展示出优异的应用前景^[8-9]。

催化剂是催化臭氧氧化反应体系的核心, 但由于煤化工废水成分复杂, 催化臭氧氧化技术的催化剂稳定性成为制约其应用于处理该废水的瓶颈^[10]。有学者研究发现, 催化臭氧氧化在用于处理煤化工

废水时取得了较好的效果,但所开发的工业催化剂 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 稳定性较差,深入研究发现是由于该煤化工废水中含有一定浓度的硅酸盐,反应过程中硅酸盐大量沉积在催化剂表面,活性位点被覆盖,造成催化剂失活^[11]。由于很多废水中不可避免的含有少量硅酸盐,因此,从催化臭氧氧化的工业推广角度开发新型抗硅催化剂就变得非常重要。

本团队前期预实验发现,ZSM-5分子筛由于其自身结构和表面性质的原因具有优异的抗硅性能,因此本研究选取ZSM-5分子筛为载体,通过对其表面浸渍或改性开发新型高效催化臭氧氧化用抗硅催化剂,评价其在含硅废水中的催化效果,为催化臭氧氧化抗硅催化剂的工业应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

间甲酚($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, 98.0%(质量分数,下同))、无水三氯化铁(FeCl_3 , 98.0%)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.5%)购买于上海麦克林生化科技有限公司;硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 50.0%)溶液购买于天津市福晨化学试剂厂;硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 21.0%~23.0%)、硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 19.3%~22.8%)购买于国药集团化学试剂有限公司。所有药品均为AR级,使用前未提纯。

1.2 分子筛催化剂制备与评价方案

1.2.1 分子筛催化剂制备

本研究采用等体积浸渍法制备抗硅催化剂。首先,准确称量5 g分子筛载体ZSM-5,逐滴加入去离子水,测定载体吸水率,根据吸水率确定分子筛载体所需的前驱体溶液的体积。再次,根据评价方案设计的活性组分负载量分别称取相应的前驱体盐,溶于上述体积的去离子水中配制成前驱体盐溶液;将前驱体盐溶液逐滴加入到5 g分子筛载体中,随后将混合物在30℃、转速200 r/min的磁力搅拌器中搅拌20 min,静置浸渍12 h,以保证前驱体盐溶液全部被载体吸收;将浸渍完成的分子筛载体放入120℃干燥箱中,干燥12 h至水分完全蒸干,升温速率为3℃/min。最后,将样品放在马弗炉中,烧至设计焙烧温度,焙烧时间4 h,升温速率4℃/min;冷却至室温,最终获得催化剂。

1.2.2 催化剂评价方案

考察活性组分种类、前驱体盐种类、焙烧温度以及活性组分负载量4个因素对催化剂抗硅性能和催化性能的影响。

(1)活性组分种类:通过制备负载不同金属种类(Fe 、 Mn 、 Ni)的分子筛催化剂,探究活性组分种类对抗硅催化剂在含硅间甲酚溶液中的催化臭氧氧化的效果。分别称取前驱体盐(1.082 ± 0.005) g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、(0.623 ± 0.005) mL $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、(0.779 ± 0.005) g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,按照等体积浸渍法的实验步骤制备催化剂,活性组分(Fe 、 Mn 、 Ni)负载量为3%(质量分数,以载体为基准,下同),焙烧温度设为500℃。所获得的催化剂命名为 $X(3)/\text{ZSM-5}$, $X=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Ni 。

(2)前驱体盐种类:按照等体积浸渍法的实验步骤,分别称取不同种类的Fe盐对ZSM-5分子筛进行Fe负载,探究前驱体盐溶液种类对抗硅催化剂在含硅间甲酚溶液中催化臭氧氧化的效果。活性组分Fe负载量为3%,焙烧温度设为500℃。所获得的催化剂命名为 $\text{FeY}(3)/\text{ZSM-5}$, $Y=\text{NO}_3^-$ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。

(3)焙烧温度:探究不同焙烧温度对抗硅催化剂在含硅间甲酚溶液中催化臭氧氧化效果的影响。称取(1.082 ± 0.005) g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,按照等体积浸渍法的实验步骤制备催化剂,活性组分Fe负载量为3%,焙烧温度分别设为300、400、500℃。所获得的催化剂命名为 $\text{Fe}(3)(T)/\text{ZSM-5}$, $T=300$ 、400、500℃。

(4)Fe负载量:为探究活性组分负载量对抗硅催化剂在含硅间甲酚溶液中催化臭氧氧化的效果,制备了不同Fe负载量的分子筛催化剂。分别称取(0.361 ± 0.005)、(1.082 ± 0.005)、(1.804 ± 0.005)、(2.525 ± 0.005) g的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,按照等体积浸渍法的实验步骤制备催化剂,其中活性组分Fe负载量分别为1%、3%、5%、7%,焙烧温度设为500℃。所获得的催化剂命名为 $\text{Fe}(Z)/\text{ZSM-5}$, $Z=1$ 、3、5、7。

1.3 催化剂表征

采用扫描电子显微镜(SEM,日本Hitach, S-4800)和透射电子显微镜(HRTEM,日本JEOL, JEM 2100F)对样品表面外观形貌和结构特征进行观察;采用 N_2 物理吸附脱附测试(BET,美国康塔,NOVA4000e)对样品比表面积和孔径分布进行检测;采用X射线光

电子能谱(XPS,美国 ThermoFisher, Thermo Scientific K-Alpha+)对样品中各元素的价态进行检测。

1.4 抗硅性能评价

抗硅性能评价使用的反应器为 30 mL 的聚乙烯塑料瓶,吸附条件:催化剂 1 g,硅酸钠溶液质量浓度 20 mg/L,底物体积 20 mL,温度 25 ℃,转速 200 r/min,吸附时间 8 h。

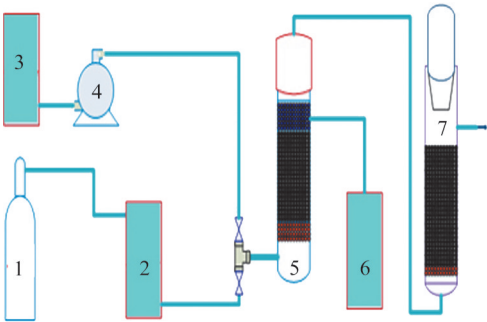
使用 W 表示催化剂抗硅性能, W =催化剂吸硅量/催化剂质量,单位 mg/g。 W 越小代表催化剂抗硅性能越强。

1.5 催化臭氧氧化反应评价

实验所用臭氧由连接超纯氧气(质量分数 99.9%)的臭氧发生器产生。间歇实验使用的反应器为 250 mL 的间歇反应瓶,反应时间定为 20 min,反应中臭氧流量为 37 mL/min,控制臭氧质量浓度在 130 mg/L。以含 100 mg/L 间甲酚和 60 mg/L 硅酸钠的混合溶液为模型废水。实验装置见图 1。

1.6 水质分析

采用硅钼蓝分光光度法测定溶液中硅^[12];采用总有机碳(TOC)测定仪检测水样中总有机物质;采用高效液相色谱(HPLC)检测水样中有机污染物浓



1—氧气;2—臭氧发生器;3—初始废水;4—泵;
5—反应器;6—排出废水;7—臭氧消除器

图1 催化臭氧氧化反应实验装置

Fig. 1 Experimental equipment for catalytic ozonation reaction

度并计算转化率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 BET 分析

表1展示了各抗硅催化剂的 BET 结果,图2为相应材料的 N₂ 吸附-脱附等温线。

表1 抗硅催化剂 BET 结果

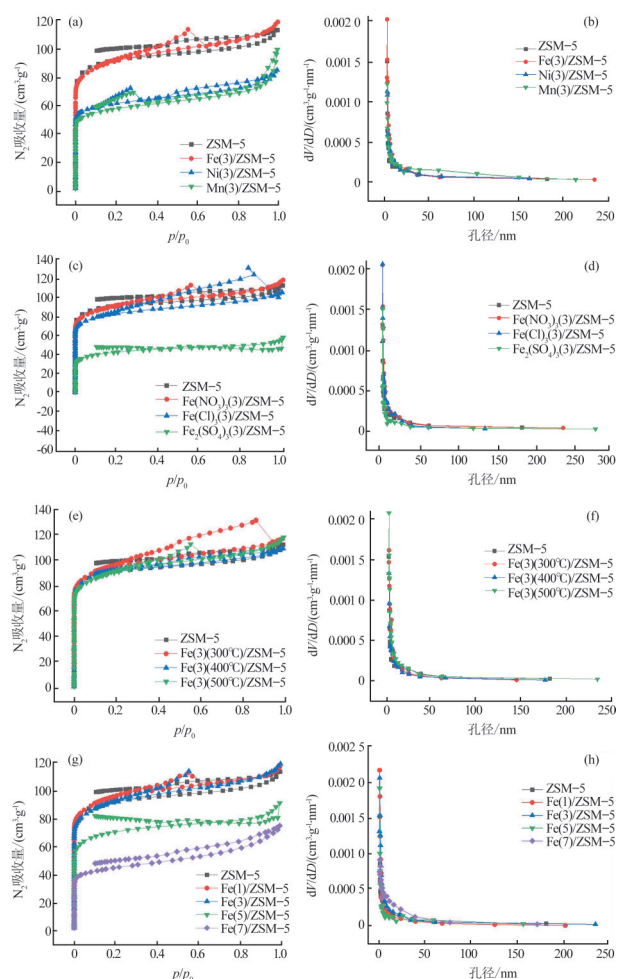
Table 1 BET results of anti-silicon catalysts

考察因素	催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
空白样	ZSM-5	308.29	256.72	0.175	2.273
	Fe(3)/ZSM-5	309.35	218.85	0.184	2.379
	Ni(3)/ZSM-5	208.30	159.28	0.132	2.528
	Mn(3)/ZSM-5	195.06	142.08	0.154	3.155
前驱体盐种类	Fe(NO ₃) ₃ (3)/ZSM-5	309.35	218.85	0.184	2.379
	FeCl ₃ (3)/ZSM-5	287.62	213.34	0.164	2.859
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (3)/ZSM-5	149.60	100.28	0.091	2.431
	Fe(3)(300 ℃)/ZSM-5	323.39	241.67	0.182	2.254
焙烧温度	Fe(3)(400 ℃)/ZSM-5	305.29	254.28	0.170	2.233
	Fe(3)(500 ℃)/ZSM-5	309.35	218.85	0.184	2.379
催化剂 Fe 负载量	Fe(1)/ZSM-5	318.16	238.21	0.181	2.274
	Fe(3)/ZSM-5	309.35	218.85	0.184	2.379
	Fe(5)/ZSM-5	236.81	177.66	0.141	2.378
	Fe(7)/ZSM-5	151.61	102.34	0.116	3.052

(1)活性组分种类的影响。

由表 1 可知,ZSM-5 分子筛的比表面积较大,达到 308 m²/g,其中 83% 以上为微孔,有利于活性组分更好地分散。Fe(3)/ZSM-5 比表面积基本没有变化,仅微孔比表面积略有减少。Ni(3)/ZSM-5

和 Mn(3)/ZSM-5 的比表面积和微孔比表面积相对 ZSM-5 载体都减小了,孔容也相对下降,这是因为高温下形成的金属氧化物聚集堵塞了载体孔道^[13-16]。图 2(a)是 ZSM-5 载体和 Fe(3)/ZSM-5、Ni(3)/ZSM-5、Mn(3)/ZSM-5 的 N₂ 吸附-脱附等温

图2 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore diameter distribution

线, ZSM-5 载体与负载后催化剂的等温线均属典型的 IV 型吸附等温线。低压区 ($p/p_0 < 0.1$) 吸附量迅速上升, 表明载体和催化剂中存在大量微孔; 中压区 ($0.4 < p/p_0 < 0.8$) 滞后线增加, 出现明显的滞后环, 表明载体和催化剂均存在介孔结构; 高压区 ($0.95 < p/p_0 < 1.0$) 吸附量上升, 表明有少量大孔存在^[17]。由图 2 (b) 孔径分布可以看出, ZSM-5 载体和负载活性组分后的催化剂孔道发育良好, 孔径大多分布在 2.2 nm。

(2) 前驱体盐种类的影响。

由表 1 可知, 相比 ZSM-5 载体, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 盐溶液制备的催化剂 $Fe(NO_3)_3(3)/ZSM-5$ 比表面积基本不变, 且孔容有所增加, 说明以 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为前驱体盐进行催化剂负载时, Fe 在 ZSM-5 载体上分散性较好。以 $FeCl_3$ 为前驱体盐制备得到的催化

剂相对载体 ZSM-5 而言, 比表面积和微孔比表面积均略有减小。而以 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 为前驱体制备的催化剂比表面积从 $308.29 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低到了 $149.60 \text{ m}^2/\text{g}$, 微孔比表面积也大幅降低, 孔容减小, 孔径增大, 可能是由于负载 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 制得的金属氧化物堵塞了载体孔道。图 2 (c) 是 ZSM-5 载体和 $Fe(NO_3)_3(3)/ZSM-5$ 、 $FeCl_3(3)/ZSM-5$ 、 $Fe_2(SO_4)_3(3)/ZSM-5$ 的 N_2 吸附-脱附等温线, 以 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 为前驱体盐制备的催化剂的 N_2 吸附量明显低于另外 2 种催化剂, 且没有明显的滞后环, 说明制备后的催化剂介孔孔道有部分消失; $Fe(NO_3)_3(3)/ZSM-5$ 和 $FeCl_3(3)/ZSM-5$ 等温线区别不大。由图 2 (d) 孔径的分布情况也可以看出, $Fe_2(SO_4)_3(3)/ZSM-5$ 的介孔有减少的现象。

(3) 焙烧温度的影响。

从表 1 可以看出, 随着焙烧温度的上升, 催化剂的比表面积和孔容相对载体没有表现出较大的改变, 表明高温下活性物质没有发生聚集, 而且经过焙烧后也没有造成催化剂孔洞坍塌, 说明催化剂具有很好的热稳定性^[18]。图 2 (e) 是 ZSM-5 载体和不同焙烧温度下制得的催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线, 可以看出其均属于典型的 IV 型等温线, 拥有典型的 H4 型回滞环。图 2 (f) 显示了催化剂孔径分布情况, 孔径大多分布在 2.25 nm, 不同焙烧温度对催化剂的制备没有明显影响。

(4) Fe 负载量的影响。

由表 1 可知, Fe 负载量的增加导致催化剂的比表面积和孔容都相应减小, 而且比表面积减小的程度逐渐增大。Fe 负载量从 1% 增加到 7% 时, 比表面积已减少了近 50%, 这可能是由于过量的 Fe 生成的氧化物覆盖在载体表面造成载体孔道被大量堵塞^[13-14]。图 2 (g) 是 ZSM-5 载体和负载活性组分的催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线, 随着负载量的增加, N_2 吸附量逐渐减少, 但仍然属于典型的 IV 型等温线, 且均拥有明显的回滞环, 表明随着负载量增加, 催化剂仍然存在介孔结构, 为催化反应提供良好的水热稳定性和抗积炭能力, 提高反应物分子在孔道内外的扩散系数, 也有利于反应物在催化剂上的活化^[18]。图 2 (h) 中载体和负载活性组分后的催化剂均拥有良好的孔隙结构, 孔径大多分布在 2.2 nm。

2.1.2 SEM 分析

图3为不同Fe负载量的催化剂的SEM表征。

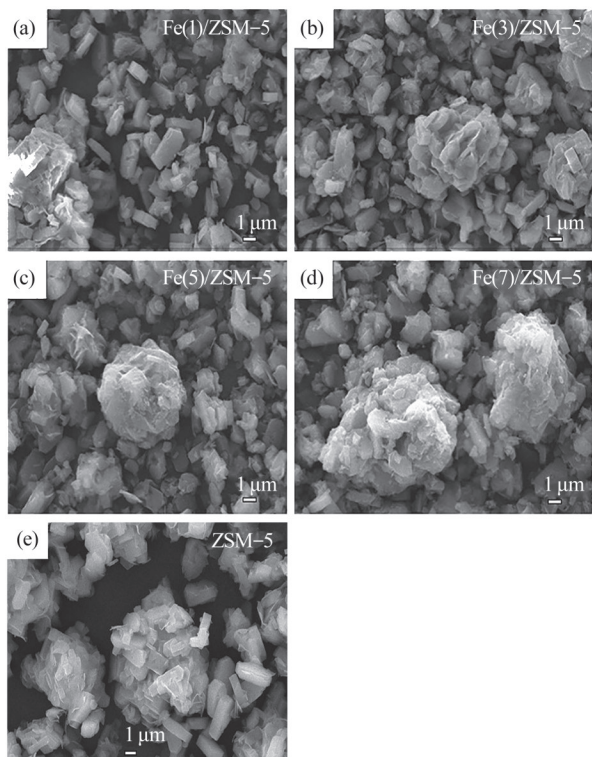


图3 ZSM-5 和不同Fe负载量的Fe(Z)/ZSM-5 催化剂的SEM

Fig. 3 SEM of ZSM-5 and Fe(Z)/ZSM-5 with different loading of active components

图3(a)~(d)对应的负载量分别为1%~7%。可以看出,相比ZSM-5分子筛[图3(e)],负载后的抗硅催化剂仍为常规的六棱柱体,结构没有显著变化,仅有少量团聚出现。但是随着活性组分负载量的增加,催化剂表面被不规则的物种覆盖,逐渐变得粗糙,并且表面物种颗粒逐渐增大,可能是由于负载量的增加,过量活性组分产生聚集,致使其不能均匀地分散在表面^[19]。

2.2 催化剂的催化臭氧氧化评价结果

催化剂的催化臭氧氧化评价方式包括抗硅性能、间甲酚转化率和TOC去除率。

2.2.1 活性组分种类

对负载不同活性组分的催化剂X(3)/ZSM-5进行催化臭氧氧化评价,结果见图4。

图4(a)展示出X(3)/ZSM-5的抗硅性能。负载活性组分Mn的催化剂的抗硅性能W为正值,说明负载后的Mn(3)/ZSM-5会吸收一定量的硅,而负载活

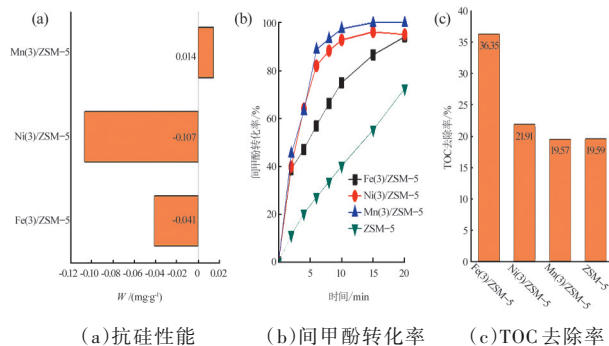


图4 不同活性组分制备的X(3)/ZSM-5的催化性能

Fig. 4 Catalytic performance of X(3)/ZSM-5 prepared by different active components

性组分Fe和Ni的催化剂W表现出负值,表明催化剂Ni(3)/ZSM-5和Fe(3)/ZSM-5在溶液中会溶出一定硅,且Fe(3)/ZSM-5的硅溶出量不足Ni(3)/ZSM-5的一半,表明Fe是最佳的活性负载组分。

利用抗硅催化剂X(3)/ZSM-5进行间歇催化臭氧氧化实验,结果见图4(b)。抗硅催化剂被加入后,随反应时间延长,间甲酚被快速降解,相比ZSM-5分子筛降解速率明显加快。在间甲酚转化效果方面,抗硅催化剂反应20 min后间甲酚基本被转化完全(转化率达到100%),而载体作催化剂时20 min时最终转化率仅为65%。由此可见,负载活性组分后的催化剂性能明显提升。

图4(c)显示的是3种催化剂催化臭氧氧化去除废水中TOC的效果。负载活性组分为Fe的催化剂Fe(3)/ZSM-5对废水中TOC的去除率远大于载体和另外2种催化剂。在催化剂作用下,废水中TOC的总去除率为20%~40%。结合间甲酚转化率,证实间甲酚没被完全矿化,仅部分转化成小分子有机物。

2.2.2 前驱体Fe盐种类

对不同前驱体Fe盐溶液负载的催化剂进行催化臭氧氧化评价,结果见图5。

图5(a)展示出FeY(3)/ZSM-5催化剂的抗硅性能。以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体盐制备的催化剂的W为正数且绝对值明显大于其他催化剂,说明 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 催化剂会吸收大量的硅,抗硅能力较弱,而 $\text{FeCl}_3(3)/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 的W都为负数且数值不大,但 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 溶出硅的量略少一些。

用不同前驱体Fe盐制备的FeY(3)/ZSM-5进行

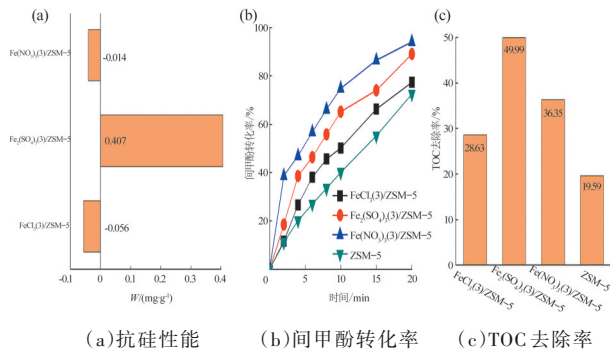


图5 不同前驱体Fe盐制备的FeY(3)/ZSM-5的催化性能

Fig. 5 Catalytic performance of FeY(3)/ZSM-5 prepared by different precursor salt solution

间歇催化臭氧氧化实验,结果见图5(b)。随时间增加,废水中的间甲酚被逐渐降解,其中以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体盐制备的催化剂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 对间甲酚的降解速率远高于另外2种催化剂和载体,反应20 min后间甲酚被完全转化。而 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{FeCl}_3(3)/\text{ZSM-5}$ 在反应结束时,间甲酚的转化率达到85%和77%。

图5(c)显示了3种催化剂催化臭氧氧化去除废水中TOC的效果。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 的催化效果优于 $\text{FeCl}_3(3)/\text{ZSM-5}$ 和载体。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 对TOC的去除率达到了50%,虽然在TOC去除率方面优于其他2种催化剂,但是间甲酚转化率低于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(3)/\text{ZSM-5}$,而且 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(3)/\text{ZSM-5}$ 的抗硅能力很差,因此选用以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体盐来制备催化剂。

2.2.3 焙烧温度

对不同焙烧温度制备的 $\text{Fe}(3)(T)/\text{ZSM-5}$ 催化剂进行催化臭氧氧化评价,结果见图6。

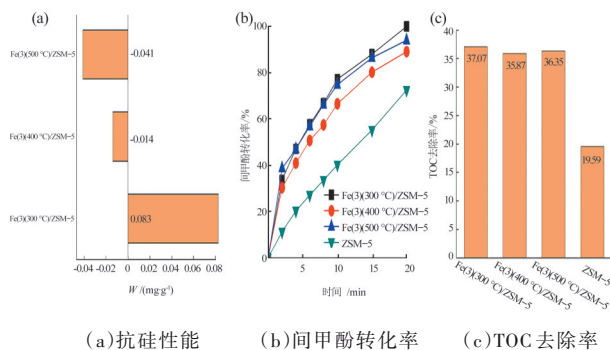


图6 不同温度焙烧制备的Fe(3)(T)/ZSM-5的催化性能

Fig. 6 Catalytic performance of Fe(3)(T)/ZSM-5 prepared at different roasting temperature

图6(a)为不同温度焙烧的 $\text{Fe}(3)(T)/\text{ZSM-5}$ 的抗硅性能。焙烧温度为300℃时,催化剂的 $W=0.083 \text{ mg/g}$, W 为正且数值较大,说明在300℃时焙烧的催化剂会吸收大量的硅,抗硅能力弱,而400℃和500℃焙烧制得的催化剂 W 都为负值。

图6(b)为催化剂进行间歇催化臭氧氧化间甲酚转化的结果。300℃和500℃焙烧得到的催化剂对间甲酚的降解速率大致相同,最终转化率也相差不大,而400℃焙烧制得的催化剂在降解速率和降解效果上都低于另外2种催化剂。

图6(c)展示了3个温度下制备的催化剂的TOC去除率。3个温度下制备的催化剂TOC去除率相差不大,均远高于载体的TOC去除率,证实不同焙烧温度对TOC的去除率没有明显影响。综合催化剂的抗硅性能和间甲酚降解能力,选取500℃为催化剂的最佳焙烧温度。

2.2.4 Fe负载量

对不同Fe负载量制备的催化剂 $\text{Fe}(Z)/\text{ZSM-5}$ 进行催化臭氧氧化评价,结果见图7。

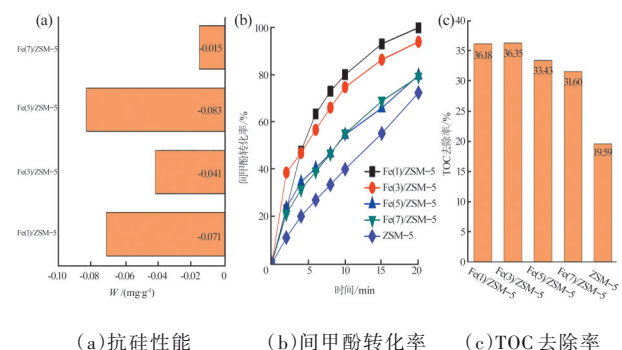


图7 不同Fe负载量的Fe(Z)/ZSM-5的催化性能

Fig. 7 Catalytic performance of Fe(Z)/ZSM-5 prepared by different Fe loading

图7(a)展示出 $\text{Fe}(Z)/\text{ZSM-5}$ 的抗硅性能。不同Fe负载量的 $\text{Fe}(Z)/\text{ZSM-5}$ 的 W 均为负值,说明负载Fe后的催化剂均有较强的抗硅能力,其中负载量为1%和5%的2种催化剂的 W 分别为-0.071 mg/g和-0.083 mg/g,表明这2个负载量的催化剂溶出硅的量较多,负载量为3%和7%的催化剂硅溶出量较少。

对不同Fe负载量的催化剂 $\text{Fe}(Z)/\text{ZSM-5}$ 进行间歇催化臭氧氧化实验,结果见图7(b)。催化剂对间甲酚的降解速率和降解效果均随着Fe负载量的增加逐渐下降,且负载量为5%和7%的催化剂反应

效果下降明显,20 min后间甲酚转化率不足80%。

图7(c)为3种催化剂的TOC去除率,负载量为1%和3%的催化剂在TOC去除率方面结果相差不多,均在36%左右。随着Fe负载量的进一步上升,TOC去除率逐渐减小,与其对间甲酚的降解效果一致。负载Fe后的催化剂在间甲酚转化和TOC去除方面的效果均优于载体ZSM-5,说明负载活性组分Fe可以很好地提高分子筛的催化性能。因此,结合抗硅性能和催化臭氧氧化体系的反应结果,选取3%为最佳Fe负载量。

2.3 Fe(3)/ZSM-5 稳定性评价

对催化剂Fe(3)/ZSM-5进行催化臭氧氧化连续实验,反应持续240 h,每12 h取水样进行抗硅性能W、间甲酚转化率和TOC去除率的检测,结果见图8。

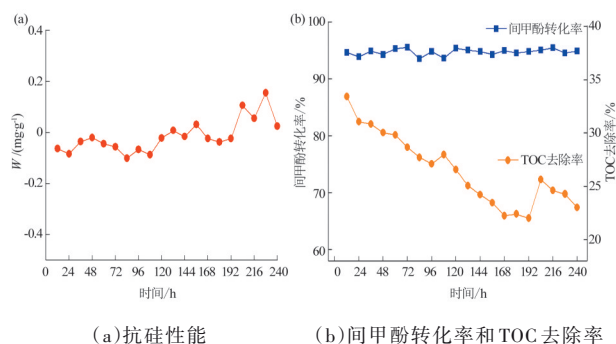


图8 Fe(3)/ZSM-5的长期稳定性实验

Fig. 8 Long-term stability of Fe(3)/ZSM-5

由图8(a)可知,催化剂Fe(3)/ZSM-5在连续反应中,W没有大幅度变化,基本稳定在0左右,说明在反应中催化剂Fe(3)/ZSM-5吸收溶液中的硅极少,催化剂保持着很强的抗硅能力。由图8(b)可知,催化剂Fe(3)/ZSM-5在12 h时TOC去除率接近35%,之后随着时间的增加逐渐减小,反应240 h后出水的TOC去除率仍在20%以上。催化剂Fe(3)/ZSM-5对间甲酚的降解效果一直保持在95%左右,没有随着反应时间的增加而改变,表明催化剂Fe(3)/ZSM-5一直保持着较高的反应活性。

2.4 反应机理

利用XPS对制备的催化剂Fe(3)/ZSM-5中Fe的价态进行分析,结果见图9。

从图9可以观察到,以711.3 eV和724.5 eV为中心的2个峰分别分配给Fe 2p 3/2和Fe 2p 1/2。对

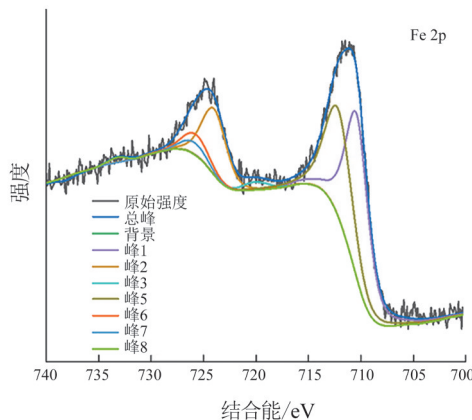
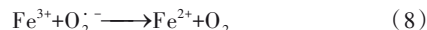
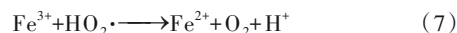
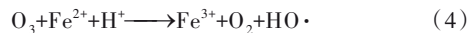
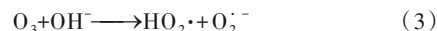
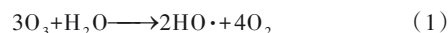


图9 Fe(3)/ZSM-5的XPS-Fe能谱图

Fig. 9 XPS-Fe energy spectra of Fe(3)/ZSM-5

Fe 2p 3/2 峰进行分峰面积拟合,峰1和峰2为Fe(II)对应峰,峰5和峰6为Fe(III)的对应峰,其余为卫星峰,其中Fe(II)和Fe(III)对应面积比分别为61.5%和38.5%,由此得出催化剂表面同时存在Fe²⁺和Fe³⁺,可实现催化循环,反应方程见式(1)~式(8)^[4,20-22]。



在催化臭氧氧化降解过程中,催化剂表面活性部位产生强氧化性物质羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)。强氧化性物质被吸附在催化剂表面的间甲酚接受,吸附在催化剂表面的臭氧(O_3)和有机物直接发生氧化反应,实现间甲酚降解^[4,21-22]。

3 结论

使用等体积浸渍法对ZSM-5载体进行改性,主要考察活性组分种类、前驱体盐溶液种类、焙烧温度以及活性组分负载量等因素对催化剂抗硅性能和催化臭氧反应效果的影响,并对催化剂材料进行了表征,探讨了反应机理。

(1)ZSM-5分子筛负载不同活性组分后,表面性质和催化活性发生明显改变。负载活性组分Fe后,催化剂比表面积几乎没有损失,孔容增大,孔径

均一,抗硅性能最佳,催化臭氧氧化 TOC 去除率最高。

(2) 在使用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体盐对 ZSM-5 载体进行负载后,所得催化剂具有最佳的抗硅能力,同时催化臭氧氧化降解间甲酚的效果最优,最佳负载量为 3%。

(3) 焙烧温度的改变对催化剂的比表面积没有明显的影响,焙烧温度为 500 °C 时,抗硅性能和催化臭氧氧化反应综合评价最佳。

(4) 用性能最优的催化剂进行寿命评价,240 h 连续反应后,该催化剂仍保持优异的抗硅性能,间甲酚转化率仍能保持 90% 以上。催化剂具备优异的催化活性和抗硅稳定性。

参考文献

- [1] SHI Jingxin, XU Chunyan, HAN Yuxing, et al. Case study on wastewater treatment technology of coal chemical industry in China[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(10):1003-1044.
- [2] KIM H, YUN T, HONG S, et al. Experimental and theoretical investigation of a high performance PTFE membrane for vacuum-membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 617:118524.
- [3] SHI Jingxin, XU Chunyan, HAN Hongjun. The concept of anaerobic hydrolysis to produce clean and stable energy from the case study of utilization of three types of pollutants in coal pyrolysis wastewater[J]. Bioresource Technology, 2020, 298:122570.
- [4] XU Zhenzhen, XIE Meiling, BEN Yue, et al. Efficiency and mechanism of atenolol decomposition in Co-FeOOH catalytic ozonation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365:146-154.
- [5] YU Deyou, WU Minghua, HU Qian, et al. Iron-based metal-organic frameworks as novel platforms for catalytic ozonation of organic pollutant: Efficiency and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367:456-464.
- [6] HU Jun, WANG Jianlong. Degradation of chlorophenols in aqueous solution by γ -radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(8-9):1489-1492.
- [7] LI Haishen, ZHOU Bo. Degradation of atrazine by catalytic ozonation in the presence of iron scraps: Performance, transformation pathway, and acute toxicity[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2019, 54(5):432-440.
- [8] NGUYEN T T, TRINH T V, TRAN D N, et al. Novel FeMgO/CNT nano composite as efficient catalyst for phenol removal in ozonation process[J]. Materials Research Express, 2018, 5(9):095603.
- [9] XU Lejin, WANG Jianlong. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123/124:117-126.
- [10] KASPRZYK-HORDERN B, ZIÓŁEKB M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4):639-669.
- [11] 程晨. 面向高盐废水处理的高级氧化技术的改进及生命周期评价[D]. 上海:华东理工大学, 2020.
CHENG Chen. Improvement of related advanced oxidation technology for high-salt wastewater treatment and life cycle assessment[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020.
- [12] 董学林, 何海洋, 储臻, 等. 封闭酸溶-硅钼蓝比色分光光度法测定地质样品中的硅[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5):575-582.
DONG Xuelin, HE Haiyang, CHU Qin, et al. Determination of silica in geological samples by silicon-molybdenum blue spectrophotometry using high-pressure acid digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5):575-582.
- [13] JOUINI H, MEJRI I, PETITTO C, et al. Characterization and NH_3 -SCR reactivity of Cu-Fe-ZSM-5 catalysts prepared by solid state ion exchange: The metal exchange order effect[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2018, 260:217-226.
- [14] ROMERO-SÁEZ M, DIVAKAR D, ARANZABAL A, et al. Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-ZSM-5: Influence of the preparation method on the iron species and the catalytic behavior[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180:210-218.
- [15] LAI Shuangshuang, SHE Yong, ZHAN Wancheng, et al. Performance of Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Effect of the atmosphere during the preparation of catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 424:232-240.
- [16] ZHANG Tao, LIU Jian, WANG Daxi, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over HZSM-5-supported Fe-Cu nanocomposite catalysts: The Fe-Cu bimetallic effect[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148/149:520-531.
- [17] 宋凯云, 李国栋, 李宁, 等. 不同硅铝比 ZSM-5 分子筛的合成及其性能研究[J]. 日用化学工业, 2021, 51(1):44-49.
SONG Kaiyun, LI Guodong, LI Ning, et al. Research on the synthesis and performance of ZSM-5 zeolite with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2021, 51(1):44-49.
- [18] HUANG Yuanxing, SUN Yaru, XU Zhihua, et al. Removal of aqueous oxalic acid by heterogeneous catalytic ozonation with MnOx/sewage sludge-derived activated carbon as catalysts[J]. Science of the Total Environment, 2017, 575:50-57.
- [19] 张相俊, 刘晓刚, 李清雍, 等. 载体对铜基催化剂 NH_3 -SCR 低温脱硝性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(2):220-226.
ZHANG Xiangjun, LIU Xiaogang, LI Qingyong, et al. Effect of carrier on the performance of copper based catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(2):220-226.

(下转第 182 页)