

# Fe-ZSM-5 催化剂的制备及其在芬顿体系中的应用研究

陈嘉瑾, 梁娟\*

(四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**利用过量浸渍法制备了 Fe-ZSM-5 催化剂, 考察制备条件和反应条件对 Fe-ZSM-5 催化剂在甲基橙溶液中降解过程的影响, 同时用 XRD 和 XPS 对催化剂的表面性质进行表征。结果表明,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是催化剂的主要活性位, 能够显著提高甲基橙催化降解的效果; 制备条件和反应条件对 Fe-ZSM-5 催化降解反应均具有较大的影响。最佳制备条件为: 煅烧温度为  $400^\circ\text{C}$ , Fe 负载量为 1%; 最佳反应工艺条件为: 催化剂质量为 1.5 g, Fe 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1:6, pH 为 3。

**关键词:** ZSM-5 分子筛; Fe-ZSM-5 催化剂; 非均相 Fenton

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0154-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.034

## Preparation of Fe-ZSM-5 catalyst and study on its application in Fenton system

CHEN Jia-jin, LIANG Juan\*

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Fe-ZSM-5 catalyst is prepared by means of overdose dip-molding method. The degradation process of methyl orange solution is used to evaluate the effects of preparation conditions for Fe-ZSM-5 catalyst and reaction conditions. Characterization on surface property of the catalyst is conducted by means of XRD and XPS. Experimental results show that  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is the major active sites of the catalyst and can promote remarkably the degradation efficiency of methyl orange. The preparation conditions for Fe-ZSM-5 catalyst and reaction conditions both have significant influences on the degradation reaction. The optimal preparation conditions include a calcination temperature of  $400^\circ\text{C}$  and 1% Fe loading amount, while the optimal reaction conditions are as follows: the adding amount of catalyst is 1.5 g, the molar ratio of Fe to  $\text{H}_2\text{O}_2$  is 1:6 and pH is 3.

**Key words:** ZSM-5 molecular; Fe-ZSM-5 catalyst; heterogeneous Fenton system

近年来, Fenton 体系去除水中有机污染物引起人们广泛地关注。Fenton 体系主要分为均相芬顿体系、紫外/芬顿体系与非均相芬顿体系<sup>[1]</sup>。由于传统的均相 Fenton 体系只在酸性条件下有效, 同时还会产生铁泥, 造成二次污染, 大大限制了其在废水处理中的应用<sup>[2]</sup>。与传统均相 Fenton 体系相比, 非均相 Fenton 体系具有易分离、可循环使用等优点<sup>[3]</sup>, 逐渐成为研究的热点。

非均相 Fenton 催化剂的载体有炭材料<sup>[4]</sup>、柱撑黏土<sup>[5]</sup>、沸石<sup>[6]</sup>、飞尘<sup>[7]</sup>、分子筛<sup>[8-11]</sup>等。ZSM-5 沸石分子筛被称为第二代沸石, 孔径在 0.55 nm 左右, 属于微孔沸石分子筛<sup>[12]</sup>, 具有比表面积大、高水热

稳定性、独特的空间结构、大范围可调表面性质和较好的择形催化性能等特点<sup>[13-14]</sup>, 是非均相催化剂的优良载体。其中, Fe-ZSM-5 是一种以 ZSM-5 分子筛为载体且具有良好催化活性的催化剂<sup>[15]</sup>。因此, 笔者以 ZSM-5 分子筛为载体, 采用浸渍法制备 Fe-ZSM-5 催化剂, 考察了分子筛硅铝摩尔比、制备方法、反应条件对甲基橙降解率的影响, 以期为非均相 Fenton 技术的实际应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用过量浸渍法, 取不同硅铝摩尔比的 ZSM-5

收稿日期: 2018-06-02; 修回日期: 2018-12-12

基金项目: 成都市科技惠民技术研发项目(2015-HM01-00280-SF); 四川省科技厅重点研发项目(2017GZ0379); 四川大学实验技术立项项目(20170141)

作者简介: 陈嘉瑾(1997-), 男, 本科在读, 研究方向为水处理技术, 540126337@qq.com; 梁娟(1984-), 女, 在读博士, 实验师, 研究方向为水处理技术与污染控制, 通讯联系人, ilyq1119@163.com。

沸石 5 g、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.25 g, 溶解于 20 mL 水中, 室温下搅拌混合 30 min 并浸渍 12 h, 然后于 110°C 烘干。在高纯氮气(流量为 200 mL/min)气氛中于箱式电阻炉中程序升温(5°C/min)至一定温度并停留 4 h, 继续吹扫至室温, 取出研磨, 即得 Fe-ZSM-5 催化剂。

### 1.2 催化剂性能评价

取 30 mg/L 甲基橙溶液 1 000 mL, 加入一定量的 Fe-ZSM-5 催化剂, 用稀硫酸或氢氧化钠调节 pH。另加入一定量氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化水溶液中的甲基橙, 每间隔一定时间取上清液, 经滤膜过滤后采用分光光度法测定甲基橙含量, 计算甲基橙去除率。

### 1.3 催化剂的表征

利用丹东皓元公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪对催化剂进行物相分析, Cu K $\alpha$  靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA。

利用英国 Kratos 公司生产的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪测定催化剂表面化学组成和各元素的化学形态, Al 靶( $h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$ ), 分析室本底真空度为  $2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

ZSM-5 分子筛和 400°C 煅烧的 Fe-ZSM-5

(上接第 153 页)

为 15.2% 和 44.3%), 低于商业化 Nafion115 的吸水溶胀性。随着温度的升高, 磺酸基团和水分子的运动能力增强, 使得质子交换膜吸水率、溶胀性和质子传导率也增加。

### 参考文献

- [1] 严小波, 张虚略, 袁祖凤, 等. 侧链磺化型含氟聚芳醚质子交换膜的制备及性能[J]. 高分子学报, 2016, 5: 577-583.
- [2] 乔宗文, 高保娇, 陈涛. 侧链磺化型聚砜质子交换膜的设计与制备及其性能研究[J]. 高分子学报, 2015, 143: 571-580.
- [3] 陶应勇, 张虚略, 胡朝霞, 等. 侧链型含氟磺化聚醚砜/磺化聚砜亚胺共混质子交换膜的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, (4): 793-800.
- [4] Chen S L, Bocarsly A B, Benziger J. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 27-33.
- [5] Kobayashi T, Rilukawa M, Sanui K, et al. Proton conducting polymers derived from poly(etheretherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) [J]. Solid State Ionic, 1998, 106: 219-225.

( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 100) 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, Fe-ZSM-5 催化剂中 ZSM-5 仍为主要晶相, 金属组分 Fe 的引入以及高温焙烧并未对 ZSM-5 的晶相结构和结晶程度造成较大影响, Fe-ZSM-5 催化剂仍能保持较好的分子筛结构。从图 1(b) 中可以看出, 在 33.1、35.6° 和 49.5° 出现 3 个强度较弱的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  特征峰(JCPDS 33-0664)。

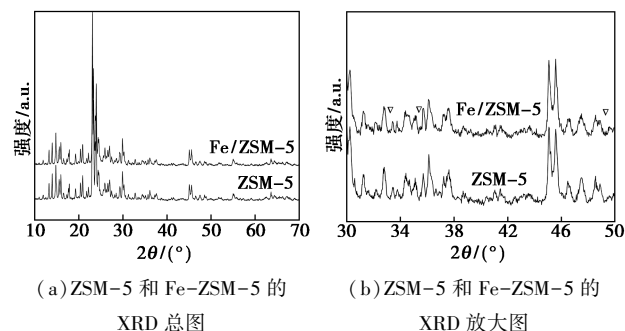


图 1 ZSM-5 和 Fe-ZSM-5 的 XRD 谱图

为进一步确定活性组分 Fe 在 ZSM-5 上的表面化学形态, 利用 XPS 对 Fe-ZSM-5 催化剂进行表征, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, Fe-ZSM-5 催化剂的 Fe 2p 主峰、伴随峰位置分别为 710.42 eV 和 723.89 eV, 表明催化剂表面的 Fe 以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在<sup>[16]</sup>。由 XRD 和 XPS 综合分析, 活性组分 Fe 在 ZSM-5 表面形态为三氧化二铁。

- [6] Zhang Y, Wan Y, Zhao C J, et al. Novel side-chain-type sulfonated poly(arylene ether ketone) with pendant sulfoalkyl groups for direct methanol fuel cells[J]. Polymer, 2009, 50: 4471-4478.
- [7] 沈斌, 汪称意, 徐常, 等. 一类侧链型磺化聚芳醚砜质子交换膜的合成及表征[J]. 高分子学报, 2016, 10: 1409-1417.
- [8] 乔宗文, 高保娇, 陈涛. 侧链型磺化聚砜的制备及侧链链长对质子交换膜性能影响的研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 10: 1489-1497.
- [9] Zhu Y Q, Manthiram A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 7481-7487.
- [10] Pang J H, Zhang H B, Li X F, et al. Poly(arylene ether)s with pendant sulfoalkoxy groups prepared by direct copolymerization method for proton exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 184: 1-8.
- [11] Bose S, Kuila T, Nguyen T X, et al. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36: 813-843.
- [12] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, et al. Proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s/aminated polymer blends B [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 409-415. ■

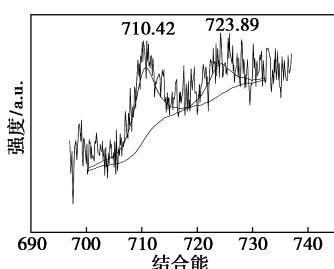


图 2 Fe-ZSM-5 催化剂的 Fe2p 峰 XPS 谱图

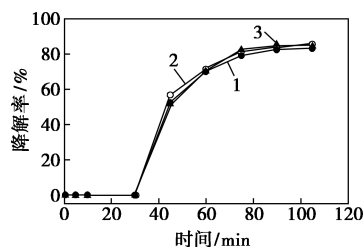
## 2.2 催化剂催化降解甲基橙特性

### 2.2.1 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比对降解甲基橙的影响

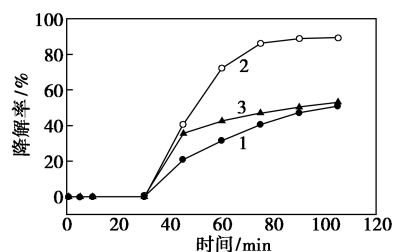
在 pH=3、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.36 mmol 的条件下, 分别加入 0.5 g SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 50、100、200 的 ZSM-5 分子筛和 0.09 mmol FeSO<sub>4</sub> 溶液, 考察不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比对催化剂降解甲基橙效率的影响, 结果如图 3(a) 所示。从图 3(a) 中可以看出, 3 种硅铝比的催化剂均对甲基橙降解率有着明显的催化作用且甲基橙降解率相近。原因是 3 种分子筛比表面积较低 (≥ 320 m<sup>2</sup>/g), 孔径较小 (0.53 ~ 0.58 nm), 导致对具有高分子质量 (W<sub>M</sub>) 的甲基橙吸附效果不佳, 不能快速反应, 其降解主要由 Fenton 反应起主导作用, 故降解率无明显差别<sup>[17]</sup>。

在同样条件下, 考察不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比制备的 Fe-ZSM-5 催化剂 (煅烧温度为 400℃, Fe 负载量为 1%) 对甲基橙催化降解效果的影响, 结果如图 3(b) 所示。由图 3(b) 中可以看出, 不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比的 Fe-ZSM-5 催化剂表现出不同的催化降解效果, 催化效率依次为 100-ZSM-5 > 200-ZSM-5 > 50-ZSM-5。原因是 ZSM-5 分子筛的孔径较小 (0.53~0.58 nm)、直径较大 (0.68 nm 左右) 的铁盐难以进入孔道内进行离子交换而只能聚集在 ZSM-5 表面, 因此其催化性能主要取决于催化剂表面 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子。研究表明<sup>[18]</sup>, 不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比的 Fe-ZSM-5 中 Fe 的形态不同: 低 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比的 Fe-ZSM-5 表面均匀分布着直径 8 nm 左右的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子; 而高 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比的 Fe-ZSM-5 表面纳米粒子粒径和形状不均一, 粒径从几个纳米到几十纳米不等。低 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子排列相对均匀、整齐, 为反应提供更多的活性位, 有利于催化降解反应的进行。研究还表明<sup>[18]</sup>, 催化剂在负载了 Fe 以后, 分子筛的比表面积和孔容受到了影响, 低 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比的 Fe-ZSM-5 比表面积和孔容下降幅度较高 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比的 ZSM-5 沸石分子筛大。由于多相催化反

应在界面上进行, 催化剂的活性随比表面的增加而增加<sup>[19]</sup>。大的比表面积、孔径有利于反应物分子的扩散和吸附, 也有利于生成物分子的扩散。由于这两方面的原因, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 100 的 Fe-ZSM-5 反而表现出较好的催化性能。



(a) 均相体系下催化效果



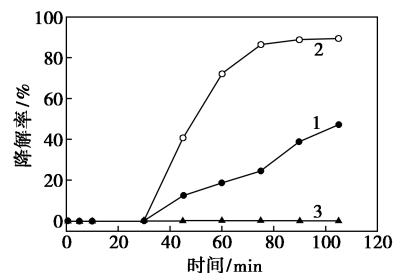
(b) 非均相体系下催化效果

1—Fe<sup>2+</sup>+50-ZSM-5; 2—Fe<sup>2+</sup>+100-ZSM-5;  
3—Fe<sup>2+</sup>+200-ZSM-5

图 3 不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比对甲基橙降解率的影响

### 2.2.2 煅烧温度对降解甲基橙的影响

在 pH=3、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.36 mmol、催化剂铁负载量为 1%、投加量为 0.5 g、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 100 的条件下, 考察焙烧温度对甲基橙的降解率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 前 30 min 的吸附阶段, 不同焙烧温度的 Fe-ZSM-5 催化剂的吸附效果均不明显。加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后, 400℃ 下煅烧的催化剂催化效果最好, 500℃ 下煅烧的催化剂几乎没有催化效果。当焙烧温度过高时, 会产生 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 降低催化剂活性, 减小催化剂表面积并在表面发生烧结现象降低催化剂活性; 当焙烧温度过低



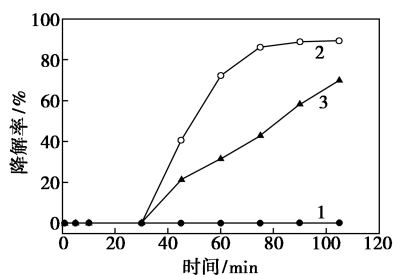
1—300℃; 2—400℃; 3—500℃

图 4 不同煅烧温度对甲基橙降解率的影响

时,金属与载体结合不牢固,催化剂稳定性较差, $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  分解不完全,同样会使催化性能降低<sup>[20]</sup>。因此,催化剂的最佳焙烧温度为 400℃。

### 2.2.3 铁负载量对降解甲基橙的影响

在  $\text{pH} = 3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 0.36 mmol、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 100、催化剂焙烧温度为 400℃、投加量为 0.5 g 条件下,考察铁负载量对甲基橙的降解率的影响,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,Fe 负载量为 1% 的催化剂表现出最高的催化活性,其次是负载量为 3% 的催化剂,而纯 ZSM-5 几乎没有降解效果。在非均相催化剂中,铁氧化物有较大的反应活性<sup>[21]</sup>,适当增加催化剂的负载量有助于催化剂催化活性的提升;但是当负载量过高时,Fe 的脱落会消耗溶液中的 $\cdot\text{OH}$ ,使催化反应效率降低,导致甲基橙降解效果变差。

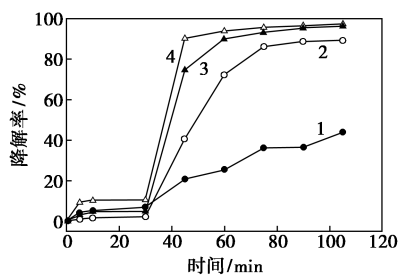


1—400℃+0%-100-ZSM-5;2—400℃+1%-100-ZSM-5;  
3—400℃+3%-100-ZSM-5

图 5 不同铁负载量对甲基橙降解率的影响

### 2.2.4 催化剂投加量对甲基橙降解率的影响

在  $\text{pH} = 3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 0.36 mmol、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 100、催化剂焙烧温度为 400℃、铁负载量为 1% 的条件下,考察催化剂质量对甲基橙的降解率的影响,如图 6 所示。由图 6 可以看出,甲基橙降解速率随着催化剂质量的增加而加快,当催化剂质量为 1.5 g 时,110 min 后降解了 97.4% 的甲基橙。不过催化剂质量为 1 g 与 1.5 g 时,甲基橙的降解速率与程度相差不大,在 110 min 内降解率仅由



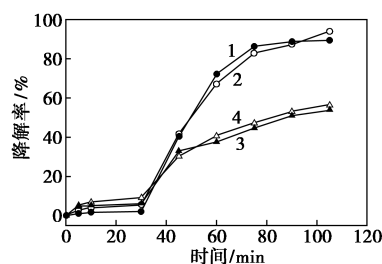
1—0.25 g;2—0.5 g;3—1.0 g;4—1.5 g

图 6 催化剂质量对甲基橙降解率的影响

96.3% 提升到了 97.4%。原因是随着 Fe-ZSM-5 质量的增加,催化活性中心数量亦增加,产生的 $\cdot\text{OH}$  自由基数量增加,促进甲基橙的降解;但是 Fe-ZSM-5 催化剂因为形成  $\text{X-Fe}(\text{OOH})^{2+}$  中间体而导致  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$  的速率较低,同时由于催化剂投加量增加到一定程度后,部分催化剂会占据 ZSM-5 分子筛的吸附孔,导致降解率没有办法继续提高。

### 2.2.5 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量对甲基橙降解率的影响

在  $\text{pH} = 3$ 、催化剂焙烧温度为 400℃、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 100、铁负载量为 1%、催化剂质量为 0.5 g 的条件下, $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量(分别为 0.36、0.054、0.072、0.090 mmol)对甲基橙的降解率的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量增加时,甲基橙降解率增加,在  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1:6 时达到最大值,105 min 时的降解率能够达到 94%。不过  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入量过多时,甲基橙降解率反而下降。从过氧化氢的分解机理来看,增加过氧化氢的投加量时,产生的羟基自由基的数量也随之增加,与催化剂表面发生界面反应的传质动力越大,有利于甲基橙的降解。然而当过氧化氢的投加量到达一定程度后,过量的过氧化氢不仅会自动分解为水和氧气,而且还会和羟基自由基结合产生水以及氧化活性较低的 $\cdot\text{HO}_2$  自由基<sup>[22]</sup>,因此,甲基橙降解率反而下降。



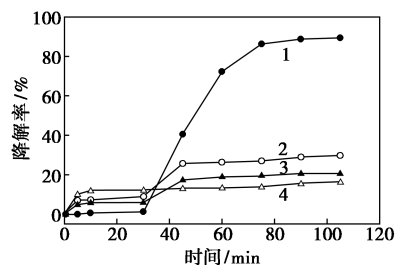
1—1:4;2—1:6;3—1:8;4—1:10

图 7  $\text{H}_2\text{O}_2$  不同投加量对甲基橙降解率的影响

### 2.2.6 初始 pH 对甲基橙降解率的影响

在催化剂焙烧温度为 400℃、铁负载量为 1%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 100、催化剂质量为 0.5 g、 $\text{H}_2\text{O}_2$  物质的量为 0.36 mmol 的条件下,pH 对甲基橙的降解率的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出, $\text{pH} = 3$  的条件下甲基橙降解率最高,在 105 min 时能够达到 89.4%。随着 pH 的增大,甲基橙降解率逐渐减小。从芬顿反应的反应方程式  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$  可知,较高的过氧化氢阴离子有利于自由基的生成,而过氧化氢阴离子的浓度很大程度上取决于溶液体系 pH 的高低,pH 越

低,越有利于·OH 自由基的产生;pH 越高,越不利于·OH 自由基的产生。且当 pH>5 时,铁离子会以氢氧化物的形式沉淀,大大降低了催化的活性,导致甲基橙降解率降低。



1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9

图 8 初始 pH 对甲基橙降解率的影响

### 3 结论

采用浸渍法制备了载铁催化剂,研究了制备条件和反应条件对催化剂降解甲基橙效率的影响,结果表明:

(1)均相 Fenton 条件下,由于 ZSM-5 的吸附性能不佳,不同载体的降解性能基本没有差别,降解由 Fenton 反应起主导作用。在非均相 Fenton 条件下,由于 ZSM-5 分子筛的孔径较小(0.53~0.58 nm),活性组分难以通过离子交换进入孔道,其催化性能主要取决于催化剂表面活性位。

(2)在低硅铝摩尔比情况下,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的分布更为均匀、整齐,这是因为反应提供更多的活性位;而在高硅铝摩尔比条件下,催化剂的比表面积和孔容更大。因此,催化剂的催化性能由这 2 个因素共同决定。

(3)通过研究硅铝摩尔比、煅烧温度、铁负载量对催化降解甲基橙染料的影响,得到最佳制备条件为:硅铝摩尔比为 100、焙烧温度为 400℃、铁负载量为 1%。

(4)通过研究催化剂质量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、pH 对催化甲基橙染料降解性能的影响,得到最佳反应条件为:催化剂质量为 1.5 g、Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 摩尔为 1:6、pH=3。

### 参考文献

[1] 杨秀应,曾雅钰琼,龙焙,等.改性的异相 Fenton 降解印染废水的研究[J].应用化工,2017,46(8):1599-1607.  
 [2] 吴伟,吴程程,赵雅萍.非均相 Fenton 技术降解有机污染物的研究进展[J].环境科学与技术,2010,33(6):99-104.  
 [3] 刘英.非均相 Fenton 法深度降解活性染料废水的研究[D].大

连:大连理工大学,2011.

- [4] Duan F, Yang Y Z, Li Y P. Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using iron/ordered mesoporous carbon catalyst [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5): 1171-1179.  
 [5] 陈培榕,吴耀国,刘保超,等.金属柱撑黏土催化非均相 Fenton 技术的研究[J].现代化工,2009,29(12):20-25.  
 [6] Bayat M, Sohrabi M, Royae S J. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite [J]. Journal of industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(3): 957-962.  
 [7] Zhang A, Wang N, Zhou J, et al. Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 201-202(1): 68-73.  
 [8] 王帅军,赵朝成,刘其友,等.Fe-Ce/ZSM-5 类 Fenton 催化剂降解甲基橙废水的影响因素研究[J].石油炼制与化工,2016,47(1):17-21.  
 [9] 刘秀凤,徐凯,张宝泉.ZSM-5 和 Fe-ZSM-5 分子筛膜的合成与表面改性[J].化工学报,2014,65(S2):304-309.  
 [10] 张伟红,李苗苗,解立平,等.负载型 TiO<sub>2</sub>/MCM-41 催化剂在光催化-膜分离耦合工艺中的性能[J].环境工程学报,2017,11(3):1533-1539.  
 [11] 安良成,谢继东,张堃,等.简述 ZSM-5 分子筛水热合成工艺[J].石油化工应用,2014,33(2):113-116.  
 [12] 白妮,孟桂花.纳米 ZSM-5 沸石合成方法及应用[J].纳米科技,2005,(6):53-56.  
 [13] 郑恒.改性 ZSM 分子筛上苯和甲醇烷基化反应研究[D].北京:北京化工大学,2017.  
 [14] 王守桂.NaOH 处理对 ZSM-5 催化环己烯水合制环己醇反应性能影响的研究[D].天津:天津大学,2016.  
 [15] Cihanoglu A, Gunduz G, Dukkanci M. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 687-699.  
 [16] Rey A, Faraldos M, Casas J A, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 86(1-2): 69-77.  
 [17] Sashkina K A, Parkhomchuk E V, Rudina N A, et al. The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 189: 181-188.  
 [18] 卢仁杰,张新艳,郝正平,等.不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究[J].环境科学,2014,35(1):371-379.  
 [19] 何蕊,徐科峰,奚红霞,等.均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水[J].2003,31(5):51-55.  
 [20] 池勇志,崔维花,刁钰兰,等.Fe/Ce 负载型非均相芬顿催化剂的制备及优化[J].工业用水与废水,2012,43(3):52-57.  
 [21] 赵银秋.非均相 Fenton 催化剂的制备、表征及性能研究[D].齐齐哈尔:齐齐哈尔大学,2012.  
 [22] 杨春维,王栋,王坤,等.非均相 Fenton 反应催化剂的制备及其催化性能[J].化工环保,2011,31(6):557-560. ■