

扩散型改性施氏矿物活化 H_2O_2 去除水体中菲的研究

徐君君^{1*}, 刘家彤¹, 伊佳丽¹, 赵莹莹¹, 郑跃², 王琼¹

(1.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013;

2.辽宁工业大学化学与环境工程学院, 辽宁锦州 121000)

摘要:采用浸渍法将施氏矿物(Sch)负载于 ZSM-5 型分子筛制备 Sch/ZSM-5 复合催化剂。利用扫描电子显微镜、EDS 能谱仪、比表面积分析仪、X-射线衍射仪和傅里叶红外光谱仪等对其矿相结构进行表征,并结合电化学阻抗谱和循环伏安曲线探究了 Sch/ZSM-5 活化 H_2O_2 去除水体中菲的有效性。结果表明,经 ZSM-5 改性后的 Sch 扩散程度提高、团聚减少、比表面积增大,可为反应提供更多活性位点。Sch/ZSM-5 具有更高的电子转移速率,更易发生 $\equiv Fe(III)$ 和 $\equiv Fe(II)$ 的氧化还原,因此对菲的去除有更高的催化活性。当溶液初始 pH 为 3.0、Sch/ZSM-5 质量浓度为 1.0 g/L、 H_2O_2 质量浓度为 150 mg/L、反应时间为 3 h 时,1 mg/L 菲的去除率可达 96.13%。循环反应 6 次后,菲的去除率仍保持在 91.24%,证明 Sch/ZSM-5 具有良好的可重复利用性和稳定性。

关键词:施氏矿物;ZSM-5 分子筛;菲

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0115-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.023

Removal of phenanthrene from water by diffusion modified Schwertmanneite with H_2O_2

XU Jun-jun^{1*}, LIU Jia-tong¹, YI Jia-li¹, ZHAO Ying-ying¹, ZHENG Yue², WANG Qiong¹

(1.College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2.School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121000, China)

Abstract:Through the impregnation method, Schwertmanneite (Sch) is loaded on Zeolites Socony Mobil-5 (ZSM-5) type molecular sieve to prepare Sch/ZSM-5 composite catalyst, which is characterized by mean of scanning electron microscope (SEM), specific surface area analysis (BET), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy dispersive spectrometer (EDS). Combining with the test results by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectrum (EIS), the effectiveness of Sch/ZSM-5 with H_2O_2 in removing phenanthrene from water is investigated. It is shown that the diffusion of ZSM-5 modified-Sch is increased while the agglomeration and specific surface area decrease. The increased specific surface area can provide more active sites for the reaction. Sch/ZSM-5 presents higher electron transfer rate which can make the redox of $\equiv Fe(III)$ and $\equiv Fe(II)$ much easier. Therefore, the system has higher catalytic activity for the removal of phenanthrene. The removal rate of phenanthrene ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) reaches 96.13% after 3 h of reaction when the initial pH of the solution is 3.0, the concentration of Sch/ZSM-5 is $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the concentration of H_2O_2 is $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. After it has been used for 6 cycles of reaction, the removal rate of phenanthrene remains at 91.24%, proving that Sch/ZSM-5 has excellent reusability and stability.

Key words: Schwertmanneite; ZSM-5 molecular sieve; phenanthrene

菲(Phenanthrene, PHE)是多环芳烃中的典型代表物,具有高疏水性、难降解性和三致毒性。1976年 PHE 就被美国环保署列为 16 种优先控制的污染物之一;2016 年,我国也将其作为重点监测的污染物,但近年来,我国部分地区水环境中的 PHE 含量仍严重超过废水中 PHE 排放限值^[1]。因此,如何有效地去除废水中的 PHE 是亟待解决的问题。

目前,常见的 PHE 处理方法包括生物修复法、

物理吸附法以及高级氧化法(Advanced Oxidation Processes, AOPs)等。其中 AOPs 是一种高效、彻底的处理技术。施氏矿物(Schwertmanneite, Sch)是一种亚稳态次生羟基硫酸铁矿物,可被用作 AOPs 中异相芬顿技术的催化剂。然而 Sch 含有的铁物种为 Fe^{3+} 而不是 Fe^{2+} ,导致其在活化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$ 的过程中存在延滞期^[2],因此需要提高 Sch 中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的转化效率,增强催化活性。ZSM-5 是一种具有

收稿日期:2023-01-29;修回日期:2023-09-09

基金项目:国家自然科学基金(21607012,22205027);辽宁省博士启动基金(2021-BS-253);辽宁省自然科学基金指导计划(2019-ZD-0695);渤海大学博士启动基金(0518bs018)

作者简介:徐君君(1986-),女,博士,讲师,研究方向为有机污染土壤修复、光催化降解有机污染物及环境化学等,通讯联系人,xujunjun@bhu.edu.cn。

MFI 结构的高硅介孔分子筛,具有特殊的孔道结构、高比表面积和良好的分散吸附作用,近年来,以 ZSM-5 型分子筛作为载体的复合催化剂逐渐被研究者开发应用^[3]。

笔者利用 ZSM-5 型分子筛对 Sch 进行改性,采用浸渍法将 Sch 负载于 ZSM-5 型分子筛合成了 Sch/ZSM-5 复合催化剂。探究了 Sch/ZSM-5 活化 H₂O₂ 去除水体中菲的活性。同时探究了 pH、Sch/ZSM-5 质量浓度、H₂O₂ 质量浓度对 PHE 去除的影响,最后测试了 Sch/ZSM-5 的可重复利用性和稳定性。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

752N 紫外-可见分光光度计,上海精科实业有限公司生产;BS224 电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司生产;CJJ78-1 磁力加热搅拌器,郑州凯瑞仪器设备有限公司生产;THZ-92C 气浴恒温振荡箱,上海博讯实业有限公司生产;LPD2500 多管旋涡混合仪,北京莱普特科学仪器有限公司生产;RE52CS-1 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂生产。

菲(纯度>99%),北京百灵威科技有限公司生产;ZSM-5 型分子筛,天津元立化工有限公司生产;30%过氧化氢,营口润晟化工有限公司生产;七水合硫酸亚铁、二氯甲烷、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸、浓硫酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 材料制备

1.2.1 Sch 的制备

依据李浙英等^[4]的所述方法合成 Sch 催化剂。

1.2.2 Sch/ZSM-5 的制备

向 1 L 三角瓶中加入 11.12 g FeSO₄·7H₂O、3 g ZSM-5,再加入 494 mL 去离子水,将三角瓶置于磁力搅拌器上均匀搅拌,同时将 6 mL 的 30% H₂O₂ 以约 10 s 一滴的速度加入瓶中,保持混合液总体积为 500 mL。将上述混合液置于 28℃、180 r/min 振荡箱中培养 24 h,用 0.45 μm 滤膜收集沉淀,用 pH 为 2.0 的酸水和去离子水先后洗涤 3 次,冷冻干燥,保存于干燥容器中备用。催化剂标记为 Sch/ZSM-5。

1.3 催化剂的表征

日本日立公司 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)测试条件:加速电压 7 kV,矿物表面进行镀 Au 处

理;利用扫描电子显微镜外加 EDS 能谱系统测定材料元素组成及含量;利用美国麦克公司生产的 ASAP 2460 分析仪测量材料的比表面积和孔径分布,分析前材料在 150℃ 真空脱气处理 6 h;SmartLab X-射线衍射仪(XRD)测试条件:管电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为 5°/min,步长为 0.02°;傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测试条件:扫描次数 32 次,分辨率为 0.09 cm⁻¹,波数为 400~4 000 cm⁻¹,KBr 压片法;CHI 660E 电化学工作站的辅助电极、参比电极和工作电极分别为铂辅助电极、饱和甘汞参比电极和玻片电极。电化学阻抗谱(EIS)测量采用开路电位(1~10⁴ Hz),振幅为 10 mV,循环伏安(CV)测量的扫描范围为 0.3~1.0 V,电解液为 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液。测试过程中,连续采用 N₂ 吹扫去除溶解氧。

1.4 去除实验

配制 1.0 mg/L PHE 溶液,用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 调节溶液的 pH;称取一定质量的催化剂于 35 mL 试管中,加入 10 mL PHE 溶液,再加入一定量 H₂O₂ 触发反应。将上述反应体系置于 28℃、180 r/min 振荡箱中培养,每间隔一定时间取样,加入二氯甲烷涡旋萃取,取下层有机相经旋蒸后加入 3 mL 无水乙醇和 7 mL 去离子水定容,上机测定。实验设置 3 组平行。

1.5 测定方法

PHE 测定^[5]:采用紫外分光光度法并在 250 nm 波长处测定 PHE 的质量浓度,并计算 PHE 的去除率:

$$\eta_{\text{PHE}} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

式中: η_{PHE} 为 PHE 的去除率,%;C₀ 为 PHE 的初始质量浓度,mg/L;C_t 为 t 时刻 PHE 的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

Sch、ZSM-5 及 Sch/ZSM-5 的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a)中可看出,Sch 呈带有毛刺的细小球状,粒径在 400~600 nm,团聚现象明显。由图 2(b)中可以看出,ZSM-5 分子筛呈现出表面粗糙的球状颗粒和不规则块状晶粒掺杂的形貌,粒径大小在 500~1 000 nm。由图 1(c)~图 1(d)中可以看出,Sch/ZSM-5 的表面由粒径不一、粗糙程度不同的球状晶粒组成。在 Sch/ZSM-5 表面上较为粗糙的晶

粒为 ZSM-5, 而表面较为圆滑的晶粒则为 Sch。Sch/ZSM-5 表面不规则块状晶粒大量减少, Sch 的团聚现象也不再出现, 说明 Sch 的活性组分成功负载在 ZSM-5 上, 且分散较为均匀。

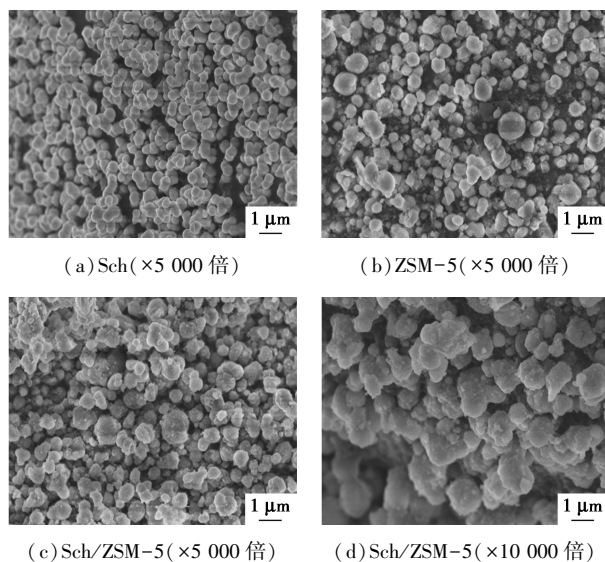


图1 Sch、ZSM-5 和 Sch/ZSM-5 的 SEM

2.1.2 比表面积和孔结构分析(BET)

Sch、ZSM-5 和 Sch/ZSM-5 的比表面积和孔结构性质如表 1 所示。从表 1 中可以看出, Sch/ZSM-5 的比表面积、总孔容相比 Sch 有所增加, 而平均孔径有所降低。说明 ZSM-5 对 Sch 的比表面积增加有十分明显的促进作用, 由于 ZSM-5 的引入, Sch 分散更为均匀, 复合材料出现更多的小孔, 导致孔径降低。

表 1 催化剂的比表面积和孔结构

催化剂	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	总孔容/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	平均孔径/nm
Sch	20.04	0.04	8.06
ZSM-5	253.41	0.16	2.54
Sch/ZSM-5	214.30	0.16	3.08

2.1.3 能谱分析(EDS)

Sch/ZSM-5 的 EDS 元素质量分数如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 复合材料中存在大量的 O、Si、

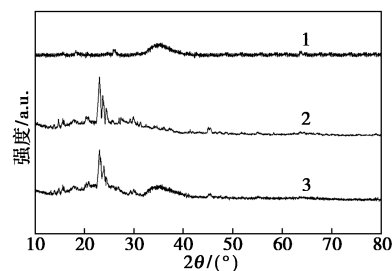
表 2 Sch/ZSM-5 的元素质量分数

元素	原子数	质量分数/ %	归一化质量 分数/%	原子质量 分数/%
O	8	30.95	48.56	67.93
Si	14	16.60	26.04	20.75
Fe	26	14.17	22.23	8.91
S	16	1.11	1.73	1.21
Al	13	0.92	1.44	1.20
合计		63.74	100.00	100.00

Fe 元素以及少量的 S、Al 元素。其中 Si、Al、O 元素来源于 ZSM-5, 而 Fe、S、O 元素则源于 Sch。进一步表明 Sch 与 ZSM-5 成功复合。

2.1.4 X 射线衍射分析(XRD)

Sch、ZSM-5 和 Sch/ZSM-5 的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出, ZSM-5 主要特征衍射峰出现在 2θ 为 23.081° 、 23.281° 、 23.781° 、 29.775° 和 45.361° ^[6]。Sch 的主要特征衍射峰出现在 2θ 为 26.267° 、 35.164° 和 63.685° ^[7]。Sch/ZSM-5 的 XRD 谱图中保留了 ZSM-5 的良好峰形, 且在 35.164° 、 63.685° 处出现 Sch 的特征衍射峰, 说明复合材料充分保持了 Sch 和 ZSM-5 的相结构, 且二者成功复合。Sch/ZSM-5 在 $2\theta = 23^\circ$ 和 $2\theta = 30^\circ$ 左右的衍射峰强度有轻微减弱, 这是因为 Sch 中的 Fe 对 X 射线具有更高的吸收系数, 导致 ZSM-5 所吸收的 X 射线减少, 因此对应的衍射峰强度降低, 表明 Sch 与 ZSM-5 之间发生了相互作用。

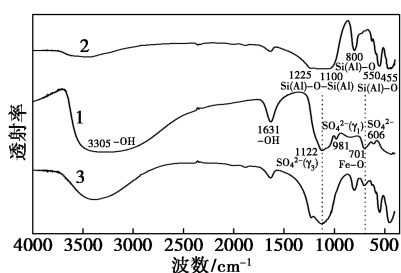


1—Sch; 2—ZSM-5; 3—Sch/ZSM-5

图 2 催化剂的 XRD 图谱

2.1.5 红外光谱分析(FT-IR)

Sch、ZSM-5 和 Sch/ZSM-5 的 FT-IR 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, ZSM-5 在 $1100 \sim 1225 \text{ cm}^{-1}$ 范围出现的强宽吸收峰为 Si—O—Si 或 Al—O—Al 的反对称伸缩振动峰; 800 cm^{-1} 附近的峰属于四面体 Si—O 或 Al—O 的对称伸缩振动峰; 555 cm^{-1} 左右的峰归属于 ZSM-5 内部五元氧环的双外环振动峰; 而 $440 \sim 460 \text{ cm}^{-1}$ 区间的峰为 Si—O 或 Al—O 的弯曲振动峰^[8]。Sch 在 3305 cm^{-1} 处的宽波段特征峰及 1631 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 O—H 键的伸缩和弯曲振动峰; 在 1122 、 981 cm^{-1} 处分别属于 SO_4^{2-} 的 γ_3 和 γ_1 伸缩振动峰; 701 cm^{-1} 处为 Fe—O 伸缩振动峰; 而 606 cm^{-1} 处的峰是由矿物隧道结构内的 SO_4^{2-} 产生^[9]。Sch/ZSM-5 中可以看到 ZSM-5 的特征峰保留明显, 且在 1121 cm^{-1} 和 701 cm^{-1} 处出现了 Sch 特征峰, 进一步证明成功制备了 Sch/ZSM-5 复合催化剂。

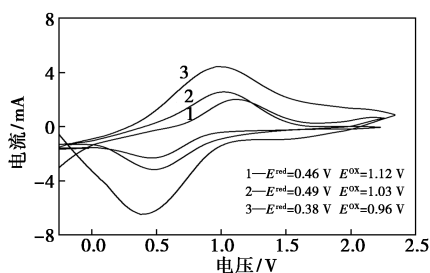


1—Sch; 2—ZSM-5; 3—Sch/ZSM-5

图 3 催化剂的 FT-IR 图谱

2.1.6 循环伏安分析(CV)

Sch, ZSM-5 和 Sch/ZSM-5 的 CV 曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Sch 的 CV 曲线中氧化峰 (E^{ox}) 和还原峰 (E^{red}) 分别位于 1.12 V 和 0.46 V 处, 峰电流强度较弱, 说明 Sch 中 Fe(III) 和 Fe(II) 之间存在较差的氧化还原反应。Sch/ZSM-5 的 CV 曲线中 E^{ox} 和 E^{red} 强度明显强于 Sch 和 ZSM-5, 特别是 E^{red} 电流强度更高, 表明 Sch/ZSM-5 更容易发生氧化还原。另外, Sch/ZSM-5 的半波电位 ($E_{1/2} = E^{red}/2 + E^{ox}/2$) 为 0.67 V, 低于 Sch (0.79 V), 说明在 Sch/ZSM-5 上 Fe(III) 更容易转换为 Fe(II)。

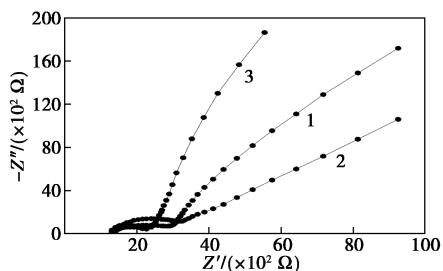


1—Sch; 2—ZSM-5; 3—Sch/ZSM-5

图 4 催化剂的 CV 曲线

2.1.7 电化学阻抗分析(EIS)

Sch, ZSM-5 和 Sch/ZSM-5 的交流阻抗 Nyquist 图谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 不同催化剂阻抗曲线半圆弧直径的大小依次为 ZSM-5 > Sch > Sch/ZSM-5, 表明 Sch/ZSM-5 的电子界面转移电阻



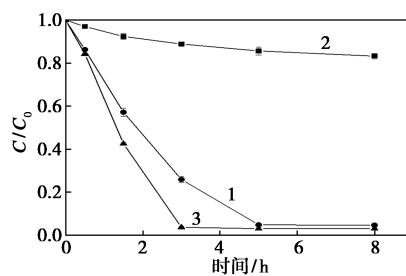
1—Sch; 2—ZSM-5; 3—Sch/ZSM-5

图 5 催化剂的交流阻抗 Nyquist 图谱

最小, 具备最快的电子转移速率。这是因为 Sch 在 ZSM-5 上均匀分布, 复合催化剂所具有的独特孔结构和高的比表面积能够为参与反应的物质提供便利的迁移通道, 从而加快催化剂表面的电子传递。

2.2 不同催化剂体系去除 PHE 的效果对比

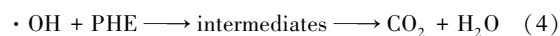
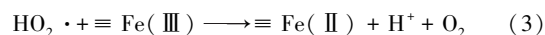
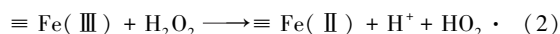
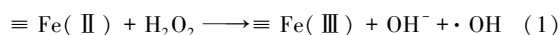
Sch, ZSM-5 和 Sch/ZSM-5 活化 H_2O_2 去除 PHE 的效果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, ZSM-5/ H_2O_2 体系反应 8 h 后 PHE 的去除率仅为 16.72%, PHE 浓度减少的主要原因是 ZSM-5 的吸附作用。Sch/ H_2O_2 体系中 PHE 的去除率在 5 h 后达到 95.45%。Sch 表面存在的 $\equiv Fe(II)$ (“ \equiv ”代表 Sch 的表面结构) 和 $\equiv Fe(III)$ 可以活化 H_2O_2 分解产生 $\cdot OH$ 和 $HO_2\cdot$ [见式(1)~式(2)], 随后部分 $HO_2\cdot$ 与 $\equiv Fe(III)$ 反应使其被还原为 $\equiv Fe(II)$ [见式(3)], $\equiv Fe(II)$ 继续活化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$, 以此实现 $\equiv Fe(II)/\equiv Fe(III)$ 的氧化还原循环, 产生的 $\cdot OH$ 攻击吸附在 Sch 表面的 PHE [见式(4)]^[10]。而 Sch/ZSM-5/ H_2O_2 体系反应 3 h 后 PHE 的去除率高达 96.90%。经 ZSM-5 改性后的 Sch 比表面积增大, 表面供 PHE 吸附的反应活性位点增加, 表面传质过程的速率提高; 同时, Sch/ZSM-5 催化剂具有更高的电子转移速率, $\equiv Fe(III)$ 和 $\equiv Fe(II)$ 之间的氧化还原反应更易发生, 进而产生 $\cdot OH$ 的速率加快, 从而有效提高了 PHE 的去除效率。



1—Sch; 2—ZSM-5; 3—Sch/ZSM-5

图 6 不同催化剂体系中 PHE 的去除效果

注: $\rho(PHE) = 1.0 \text{ mg/L}$, $\rho(ZSM-5, Sch, Sch/ZSM-5) = 1.0 \text{ g/L}$, $\rho(H_2O_2) = 250 \text{ mg/L}$, $pH = 3.0$, $T = 28^\circ C$ 。



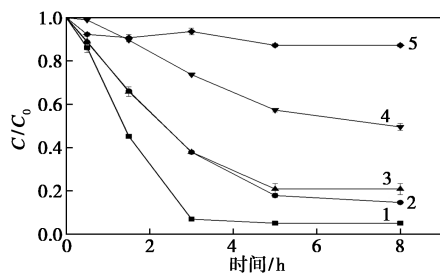
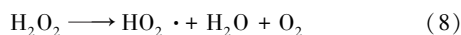
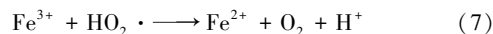
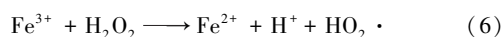
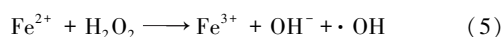
式中: “ \equiv ”代表 Sch 的表面结构。

2.3 Sch/ZSM-5 活化 H_2O_2 去除 PHE 的影响因素

2.3.1 初始 pH 的影响

不同初始 pH 条件下 Sch/ZSM-5 活化 H_2O_2 去

除 PHE 的效果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着 pH 的降低 PHE 的去除率逐渐升高,当 pH=3.0 时,反应 3 h 后 PHE 的去除率达到 94.91%。体系中的·OH 在 pH=3.0 时具有较高的氧化电位(2.8 eV),可高效氧化有机污染物;但随着 pH 增大,·OH 的氧化电位会逐渐变低,导致 PHE 在中性及碱性条件下有相对较低的去除率^[11]。此外,酸性条件下,Sch 会溶出少量离子态铁,与 H₂O₂ 形成均相 Fenton 体系,产生·OH[见式(5)~式(7)],为提高整个体系的反应速率做出贡献;而在碱性条件下,不仅催化剂表面及溶解在溶液中的铁离子易与溶液中 OH⁻ 结合形成 Fe(OH)₃ 沉淀阻塞反应活性位点,而且易引发体系中 H₂O₂ 无效分解[见式(8)]^[12]。



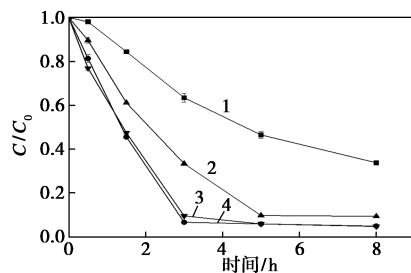
1—pH=3.0;2—pH=5.0;3—pH=7.0;4—pH=9.0;5—pH=11.0

图 7 初始 pH 对 PHE 去除的影响

注: $\rho(\text{PHE}) = 1.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Sch/ZSM-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 250 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$ 。

2.3.2 催化剂质量浓度的影响

不同催化剂质量浓度对 PHE 的去除效果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着 Sch/ZSM-5 的质量浓度从 0.1 g/L 增加至 1.0 g/L, PHE 的去除率显著提高,在反应 3 h 后去除率已达到 94.80%;然而继



1—0.1 g/L;2—0.5 g/L;3—1.0 g/L;4—2.0 g/L

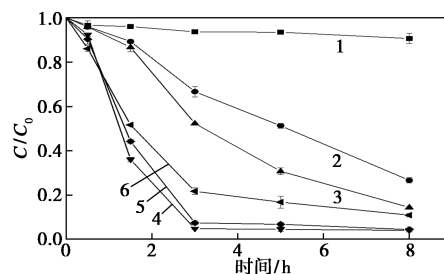
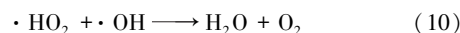
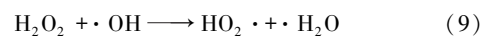
图 8 催化剂质量浓度对 PHE 去除的影响

注: $\rho(\text{PHE}) = 1.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 250 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 28^\circ\text{C}$ 。

续增加 Sch/ZSM-5 的质量浓度至 2.0 g/L, PHE 的去除效率却提高不明显($p < 0.05$)。随着催化剂质量浓度的增加,一方面催化剂表面供 PHE 吸附的活性点位增多^[13];另一方面增加了体系中初始铁的供给量,有利于催化 H₂O₂ 产生更多·OH,促进 PHE 的去除^[14]。然而当体系中的 H₂O₂ 量一定时,继续增加催化剂的投加量,并不能产生更多的·OH,因此 PHE 的去除率不再增加。

2.3.3 H₂O₂ 质量浓度的影响

不同 H₂O₂ 质量浓度对 PHE 的去除效果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,随着 H₂O₂ 质量浓度从 0.0 mg/L 增加到 150 mg/L, PHE 的去除速率明显提高;继续增加 H₂O₂ 质量浓度至 300 mg/L 和 500 mg/L, PHE 的去除率降低。H₂O₂ 质量浓度较低时,体系中产生的·OH 不足,因而增加 H₂O₂ 质量浓度可以增加·OH 的数量,进而提高 PHE 去除率。H₂O₂ 质量浓度过高时,一方面过量的 H₂O₂ 会与 PHE 在催化剂表面竞争吸附;另一方面过量的 H₂O₂ 会成为·OH 的清除剂,导致·OH 的无效消耗[见式(9)~式(10)]^[15]。



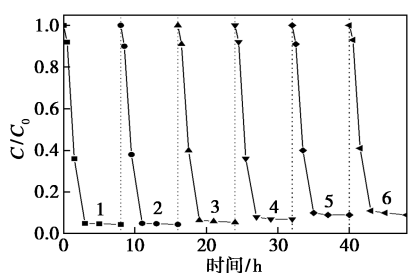
1—0.0 mg/L;2—5.0 mg/L;3—25.0 mg/L;4—150 mg/L;
5—300 mg/L;6—500 mg/L

图 9 H₂O₂ 质量浓度对 PHE 去除的影响

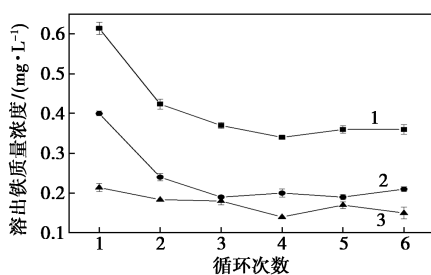
注: $\rho(\text{PHE}) = 1.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Sch-ZSM-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 28^\circ\text{C}$ 。

2.4 催化剂的可重复利用性和稳定性

Sch/ZSM-5 的循环利用结果如图 10(a) 所示。从图 10(a) 中可以看出,在连续 6 次重复实验后, PHE 的去除率仍保持在 90% 以上,说明 Sch/ZSM-5 具有良好的重复利用性。每次重复实验结束后上清液铁离子的浓度变化如图 10(b) 所示。从图 10(b) 中可以看出,随着循环次数的增加,总铁、Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的溶出质量浓度逐渐降低并分别趋于稳定在 0.36、0.21 mg/L 和 0.15 mg/L,说明 Sch/ZSM-5 的铁离子损失较小且具有良好的稳定性。



1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次;
5—第 5 次;6—第 6 次
(a) 催化剂循环利用实验



1—总铁质量浓度;2— Fe^{2+} 质量浓度;3— Fe^{3+} 的质量浓度
(b) 催化剂溶出铁

图 10 Sch/ZSM-5 的循环利用和溶出铁实验

注: $\rho(\text{PHE}) = 1.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 150 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Sch-ZSM-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 28^\circ\text{C}$ 。

3 结论

(1) ZSM-5 的引入使 Sch 的扩散程度提高, 增强了表面电子转移速率及铁离子的氧化还原性能, 同时比表面积增大, 增加了吸附活性位点, 从而显著提高了催化性能。

(2) Sch/ZSM-5 活化 H_2O_2 去除 PHE 的最佳反应条件: 当 PHE 初始质量浓度为 1.0 mg/L 、 $\text{pH} = 3.0$ 、催化剂质量浓度为 1.0 g/L 、 H_2O_2 质量浓度为 150 mg/L 、反应时间为 3 h 时, PHE 去除率达 96.13% 。

(3) 催化剂循环利用 6 次后, PHE 的去除率仍在 90% 以上, 且铁溶出质量浓度较低, 证明 Sch/ZSM-5 具有良好的重复利用性和稳定性。

(上接第 114 页)

[8] Li W, Zhao W, Mao L, *et al.* Investigating the fluorination degree of FG nanosheets on the tribological properties of FG/PI composite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105481.
[9] Zhang P, Zhao J, Zhang K, *et al.* Fluorographene/polyimide composite films: Mechanical, electrical, hydrophobic, thermal and low dielectric properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84: 428-434.
[10] Li B, Xu K, Sun W, *et al.* Beyond graphene: Anticorrosion performance of fluorographene-filled perfluoroalkoxy alkane composite coatings for condensing heat exchanges[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165: 106748.

参考文献

- [1] 范博, 王晓南, 黄云, 等. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2101-2114.
[2] Li T, Liang J R, Zhou L X. Fabricating Fe_3O_4 -schwertmannite as a Z-scheme photocatalyst with excellent photocatalysis-Fenton reaction and recyclability[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 98(12): 186-195.
[3] 骆中璨, 彭波, 夏龙贵, 等. 分子筛 ZSM-5 改性能研究进展[J]. *江西化工*, 2022, 38(5): 19-24.
[4] 李浙英, 梁剑茹, 柏双友, 等. 生物成因与化学成因施氏矿物的合成、表征及其对 As(III) 的吸附[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(3): 460-467.
[5] 文晟, 赵进才, 盛国英, 等. 非在 TiO_2 催化下的光降解研究[J]. *感光科学与光化学*, 2002, (6): 405-410.
[6] 江玲, 李煜杭, 王鑫洋, 等. Ce/ZSM-5 气相催化氧化甲苯制备苯甲醛[J]. *精细化工中间体*, 2021, 51(3): 52-58.
[7] Loan M, Richmond W, Parkinson G. On the crystal growth of nanoscale schwertmannite[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1-2): e1875-e1881.
[8] 郭文珪, 辛勤, 张慧, 等. ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析[J]. *催化学报*, 1981, (1): 36-41.
[9] Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, *et al.* A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of $\text{Fe}(\text{II})$ in acid mine waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2743-2758.
[10] Yan S, Zheng G Y, Meng X Q, *et al.* Assessment of catalytic activities of selected iron hydroxysulphates biosynthesized using *Acidithiobacillus ferrooxidans* for the degradation of phenol in heterogeneous Fenton-like reactions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 185: 83-93.
[11] Burbano A A, Dionysiou D D, Suidan M T, *et al.* Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent[J]. *Water Research*, 2005, 39(1): 107-118.
[12] 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 等. 生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 995-999.
[13] 赵志红, 张燕娟, 黄祖强, 等. Cu-Fe@C 复合材料的制备及其光芬顿催化降解硝基苯研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(3): 123-127, 132.
[14] Zhong P, Yu Q Q, Zhao J W, *et al.* Degradation of bisphenol A by Fe-Al layered double hydroxides: A new synergy of homo- and heterogeneous Fenton systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552(C): 122-133.
[15] 武奇, 范建伟. Fe_3O_4 -RGO 纳米复合催化剂类芬顿处理垃圾渗滤液[J]. *环境工程*, 2022, 40(5): 25-30. ■
[11] Yang Z, Wang L, Sun W, *et al.* Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 401: 146-155.
[12] Lv J, Zeng P, Abbas S C, *et al.* Electrochemically scalable production of bilayer fluorographene nanosheets for solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(28): 16876-16882.
[13] Zhou R, Li Y, Feng Y, *et al.* The electrochemical performances of fluorinated hard carbon as the cathode of lithium primary batteries[J]. *Composites Communications*, 2020, 21: 100396.
[14] 许耀, 詹亮, 王赞, 等. 氟化石墨烯用作一次锂电池正极材料的性能[J]. *新型炭材料*, 2015, 30(1): 79-85. ■