

# 共沉淀法负载铌钪催化剂降解亚甲基蓝的催化性能研究

任启铭<sup>1</sup>, 高珊<sup>1,2\*</sup>

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024;

2. 大气复合污染识别与控制山西省重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:**利用共沉淀法在 SUZ-4 硅铝分子筛上负载铌、钪制备 Nb-Ce/SUZ-4 系列催化剂,并以亚甲基蓝染料(MB)废水为研究对象,考察了催化剂催化降解 MB 的性能。结果表明,负载质量分数为 20%、铌钪质量比为 1:1 的 20% P-1N1C/S 催化剂去除 MB 的效果最佳,去除效率在 120 min 内达到了 94%。猝灭实验及表征结果表明,催化剂中的 Nb 与 Ce 不同价态离子之间电子转移催化双氧水生成主要活性物种·OH 进而降解 MB。该催化剂循环 5 次后仍具有 80% 以上的 MB 去除效率,具有良好的实际应用前景。

**关键词:**类芬顿;亚甲基蓝;铌钪;SUZ-4 分子筛

**中图分类号:**X703

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)03-0118-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.022

## Preparation of niobium-cerium-loading catalyst by co-precipitation method and study on its catalytic performance for degradation of methylene blue

REN Qi-ming<sup>1</sup>, GAO Shan<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Provincial Key Laboratory for Identification and Control of Compound Air Pollution, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** A series of Nb-Ce/SUZ-4 catalysts are prepared by loading niobium and cerium on SUZ-4 molecular sieves through the co-precipitation method. Their catalytic performance in degrading methylene blue is evaluated by using methylene blue-containing wastewater as study object. It is demonstrated that 20%P-1N1C/S, which has a loading amount of 20% and a niobium/cerium mass ratio of 1:1, shows the best elimination performance, reaching a 94% of removal rate in 120 min. The quenching experiment and characterization results show that the electrons transfer between the different valence ions of Nb and Ce in the catalyst catalyzes hydrogen peroxide to form main active species ·OH to degrade methylene blue. The 20%P-1N1C/S catalyst delivers a MB removal efficiency of more than 80% after 5 cycles, showing a good practical application prospect.

**Key words:** Fenton-like; methylene blue; niobium cerium; SUZ-4 molecular sieves

印染废水中典型污染物亚甲基蓝具有难以生物降解、脱色困难、毒性强等特性,已成为印染废水处理的重点。目前众多染料废水处理技术手段中,高级氧化工艺中(AOPs)的类芬顿法是一种环保且有效的处理方法。在该体系中,生成的自由基以非选择性的方式与有机化合物进行反应生成中间体,如醇、羧酸以及醛等,最后被氧化成二氧化碳与水<sup>[1-3]</sup>。该方法可在室温和常压环境下完成,具有反应条件温和、节能、稳定性好、环境友好的特点。类芬顿反应常用的氧化剂有过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、过氧一硫酸盐(PDS)、过氧二硫酸盐(PMS)等,这些物质需要在催化剂的活化作用下生成自由基强氧化性活性物种,进而有效分解水中有机污染物,因此构建可

高效生成强氧化性活性物种的催化剂至关重要。另一方面,催化剂对 MB 良好的吸附性能可缩短自由基与 MB 的迁移距离,提高其降解能力,是构建催化剂需要权衡的重要因素之一。

SUZ-4 分子筛是一种微孔硅铝分子筛,具有三维交叉孔道结构,这与工业上常用的 ZSM-5 分子筛类似<sup>[4]</sup>。SUZ-4 分子筛在乙烯二聚、正丁烯异构化和正己烷裂解中均表现出极大的催化作用<sup>[5-7]</sup>。然而,SUZ-4 分子筛的孔径只有 3.32×4.69 Å,限制了其催化性能。本课题组的前期研究表明<sup>[8]</sup>,经 KOH 处理过的 SUZ-4 分子筛对 MB 具有良好的吸附性能,可用作降解 MB 催化剂的载体,分散活性组分,减少活性组分量。近期,铌钪双金属氧化物作为

收稿日期:2024-05-22;修回日期:2025-01-10

基金项目:山西省基础研究计划(20210302124132)

作者简介:任启铭(1998-),男,硕士生,研究方向为环境材料的制备及应用,2310216040@qq.com;高珊(1984-),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为环境材料的制备与应用,通讯联系人,gaoshan@tyut.edu.cn。

活性组分在催化降解 MB 反应中表现出较高活性,引起了研究者的广泛关注<sup>[9]</sup>。然而,用于 AOPs 中的负载铌-铈的双金属负载型催化剂目前尚未有人研究。

笔者采用共沉淀法将铌铈氧化物负载于经 KOH 处理的 SUZ-4 分子筛上,制备了一系列载铌-铈的 SUZ-4 沸石催化剂,并对其在以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂的 MB 体系中的催化性能进行了评价。研究优化了催化剂的制备条件、催化体系中的氧化活性物种,并考察了催化剂的重复使用性能。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂

氢氧化钾(KOH)、草酸铌(C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>NbO<sub>10</sub>),国药集团化学试剂有限公司生产;铝片(Al),天津市天诚化工有限公司生产;四乙基氢氧化铵(C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>NO),上海邦成化工有限公司生产;硝酸铈(CeH<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>15</sub>),中天精细化工有限公司生产;异丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O),成都市科隆化学品有限公司生产;对苯醌(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>),双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),上海麦克林生化科技有限公司生产;叠氮化钠(NaN<sub>3</sub>),成都市科龙化工试剂厂生产;亚甲基蓝(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S·3H<sub>2</sub>O),天津凯通化学试剂厂生产。

#### 1.1.2 仪器

紫外分光光度计(UV,UV-5500PC),上海元析公司生产;X射线衍射仪(XRD,Rigaku Ultima IV),日本 Rigaku Ultima IV 生产;X射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250Xi),USA Thermo Science 生产;比表面积与孔体积测定仪(BET,ASAP2460),美国 Micromeritics 生产。

### 1.2 P-1N1C/S 催化剂

#### 1.2.1 改性 SUZ-4 分子筛的制备

将 1.92 g KOH 溶解到 10 mL 去离子水中,随后加入 0.2 g 铝片,待铝片完全溶解后,在磁力搅拌下逐滴加入由 5.7 g 四乙基氢氧化铵、15.7 g 硅溶胶和 8 g 去离子水组成的溶液,磁力搅拌 60 min 后得到白色凝胶状混合物。将混合物转入带有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢高压釜中,然后固定在均相反应器中,在 150℃ 下以 20 r/min 速度动态结晶 96 h。样品经过循环水式真空泵抽滤,然后在 110℃ 下干燥 6 h,在马弗炉中以 550℃ 煅烧 4 h,得到 SUZ-4 分子筛。

SUZ-4 分子筛在使用前用 KOH 处理,使分子

筛获得中孔或大孔。将 1 g SUZ-4 分子筛放入聚四氟乙烯内衬中,加入 10 mL 4 mol/L 的 KOH 溶液,然后放入 100 mL 不锈钢高压釜中,反应在 150℃ 下进行 3 h,然后将样品洗涤至中性,在 110℃ 下干燥 6 h,得到改性后的分子筛。

#### 1.2.2 Nb-Ce/SUZ-4 催化剂的制备

采用共沉淀法制备以草酸铌和硝酸铈为金属前驱体的催化剂。共沉淀的典型合成方法为:配置 2.5 mL 含有 0.29 g 草酸铌与 0.155 g 硝酸铈的混合溶液,将 0.5 g 改性 SUZ-4 分子筛倒入混合溶液中,加入磁力搅拌 30 min,然后加入 2.5 mL 氨水,再磁力搅拌 1 h。将得到的混合物在 110℃ 干燥 6 h 后,在马弗炉中 400℃ 焙烧 4 h,获得的样品命名为 20% P-1N1C/S。在其他条件不变的情况下,改变铌铈的负载质量分数分别为 5%、10%、30%,所得催化剂分别命名为 5% P-1N1C/S、10% P-1N1C/S、30% P-1N1C/S。在其他条件不变的情况下,改变 Nb 与 Ce 质量比分别为 1:3、1:1 以及 3:1,所得催化剂分别命名为 20% P-1N3C/S、20% P-1N1C/S 以及 20% P-3N1C/S。在其他条件不变的情况下,只负载 Nb 或只负载 Ce,催化剂分别命名为 20% P-N/S 及 20% P-C/S。

### 1.3 催化性能测试

亚甲基蓝催化剂上降解的典型实验:配置质量浓度为 200 mg/L 的亚甲基蓝溶液 100 mL,倒入锥形瓶中。将 0.1 g 催化剂与 0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液依次加入亚甲基蓝溶液中,启动催化反应。每隔一段时间提取反应样品,通过 0.45 μm 的微孔膜过滤,并立即用紫外分光光度计测量溶液的吸光度。在不同的反应时间内,在 100 r/min 的搅拌速度下进行亚甲基蓝降解试验。保持反应的其他条件不变,用 0.01 mol/L 的 HCl 溶液与 NaOH 溶液调节亚甲基蓝溶液的 pH,使其从 3 到 13,催化剂质量从 0.02 g 到 1.5 g,双氧水用量从 0.02 mL 到 2 mL。MB 降解率(D)计算式为:

$$D = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

在研究类芬顿氧化亚甲基蓝实验中,通常会进行动力学的研究,即研究反应时间与亚甲基蓝浓度的关系,以及反应速率与反应时间的关系。根据反应动力学的理论,反应速率与反应时间的关系可以用速率方程表示,通常采用伪一阶动力学模型<sup>[10]</sup>:

$$\ln(C_0/C_t) = -Kt \quad (2)$$

式中:C<sub>0</sub>为亚甲基蓝初始质量浓度,mg/L;C<sub>t</sub>为t时间点的亚甲基蓝质量浓度,mg/L;K为一级动力学

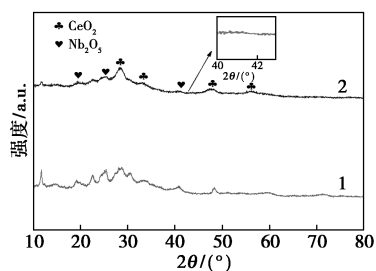
反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $t$  为时间。

亚甲基蓝降解反应速率与反应时间成反比关系, 在进行亚甲基蓝降解动力学研究时, 通常要考虑其他因素, 如反应时间、催化剂投加量、溶液的 pH 等, 以找出最佳的反应条件, 达到最佳的亚甲基蓝降解效果。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

为探究催化剂的体相结构参数, 对 SUZ-4 分子筛载体与 20% P-1N1C/S 催化剂进行了 XRD 表征, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 负载了铌铈后, 20% P-1N1C/S 催化剂上与 SUZ-4 分子筛对应的特征峰有所下降。这是由于分子筛表面被生成的氧化物覆盖所致。在 20% P-1N1C/S 催化剂上, 在 28.5、33.1、47.5、56.3° 处观察到了归属于  $\text{CeO}_2$  相的主衍射峰; 同时在 19.1、24.4、43.5° 处也观察到了归属于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  相的主衍射峰。说明在共沉淀法制备的催化剂上形成了稳定的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  及  $\text{CeO}_2$  相。

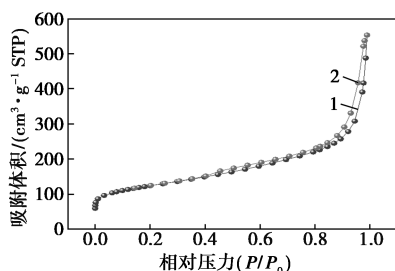


1—SUZ-4; 2—20% P-1N1C/S

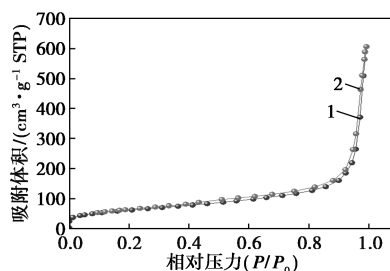
图 1 20% P-1N1C/S 催化剂与 SUZ-4 分子筛的 XRD 图像

### 2.2 BET 分析

利用氮气吸附-脱附等温线测定了 SUZ-4 分子筛载体与 20% P-1N1C/S 催化剂的孔结构及比表面积等参数, 如图 2 所示。从图 2 中可以看出, SUZ-4 分子筛载体与 20% P-1N1C/S 催化剂的磁滞回线均为 H3 型, 说明 2 种材料中均存在着大孔隙。这是由于 SUZ-4 分子筛在 150°C 下经 4 mol/L



(a) 20% P-1N1C/S 催化剂的氮气吸附脱附等温线



(b) SUZ-4 分子筛的氮气吸附脱附等温线

1—吸附; 2—脱附

图 2 20% P-1N1C/S 催化剂及 SUZ-4 分子筛的氮气吸附脱附等温线

的 KOH 溶液改性 3 h 后即可形成中大孔, 而催化剂在负载完 Nb 与 Ce 后依然存在大孔。

由等温线估算的 SUZ-4 分子筛载体与 20% P-1N1C/S 催化剂结构的参数如表 1 所示。由表 1 可知, 经改性后的 SUZ-4 分子筛的比表面积为  $435.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 在负载完 Nb 与 Ce 之后, 材料的比表面积减小至  $214.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这是由于产生的金属氧化物占据了分子筛的内部空间以及外壁。P-1N1C/S 的平均孔径为  $16.866 \text{ nm}$ , 大于改性的 SUZ-4 分子筛, 这是由于通过共沉淀方法将 Nb 与 Ce 负载到分子筛上后, 使分子筛的孔道变大。

表 1 SUZ-4 分子筛与 20% P-1N1C/S 催化剂的结构参数

样品	表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	介孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
SUZ-4	435.3	0.793	0.062	7.856
20% P-1N1C/S	214.1	0.928	0.009	16.866

### 2.3 XPS 分析

20% P-1N1C/S 催化剂的 X 射线光电子能谱如图 3(a) 所示, 其中含有 O、K、Al、Si、Nb 与 Ce 元素。从图 3(b) 中可以看出, 催化剂的 O 1s 图谱经过去卷积分析后发现 4 个特征峰, 531.33 eV 处与 532.81 eV 的特征峰可以归属于 Al—O 键与 Si—O—Si 键中的氧原子<sup>[11]</sup>, 532.04 eV 处的特征峰归属于 Ce—O 键中的氧原子<sup>[12]</sup>, 230.09 eV 处的特征峰归属于 Nb—O 键中的氧原子<sup>[13]</sup>。从图 3(c) 中可以看出, 催化剂的 Nb 3d 谱可以分解为  $\text{Nb}^{5+}$  在 207.39 eV 与 210.21 eV 处的特征峰及  $\text{Nb}^{4+}$  在 207.88 eV 处的特征峰<sup>[14]</sup>。从图 3(d) 中可以看出, 催化剂的 Ce 3d 谱图中可以发现对应的  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{4+}$  的特征峰<sup>[15]</sup>, 说明催化剂中 2 种价态共存,  $\text{Ce}^{3+}$  在高温焙烧中被氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ <sup>[16-17]</sup>。

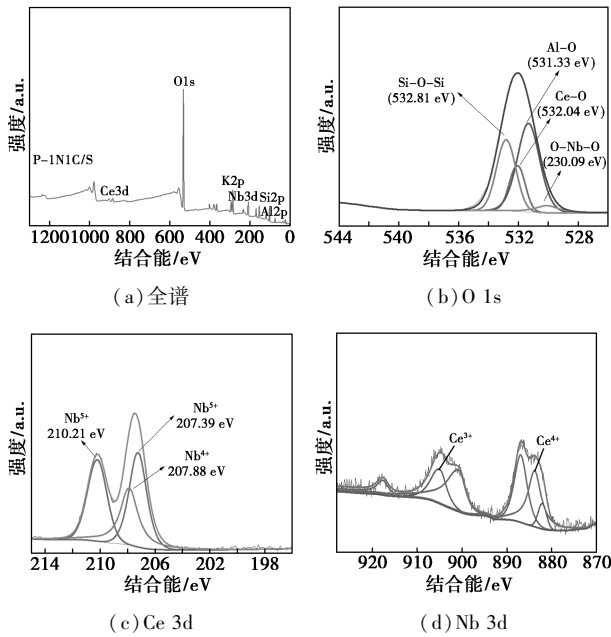


图 3 20% P-1N1C/S 催化剂的 XPS 全谱图及分峰谱图

## 2.4 共沉淀法负载型催化剂降解亚甲基蓝的研究

### 2.4.1 Nb-Ce/S 催化剂负载量对其降解亚甲基蓝性能的影响

采用共沉淀法制备了具有不同负载质量分数(5%、10%、20%、30%) Nb-Ce/S 催化剂,其催化及吸附性能如图 4 所示。从图 4 中可以看出,质量分数为 5% 的催化剂由于负载的活性组分较少,催化效率明显低于质量分数为 10% 与 20% 的催化剂。然而,其他 3 种催化剂的吸附效率明显低于 5% P-1N1C/S,这是由于活性组分负载量大导致了载体的孔道堵塞,比表面积下降,从而降低了吸附能力。30% P-1N1C/S 催化剂的吸附效率最低,从而使得该催化剂对 MB 的去除能力也较差。综上所述,当

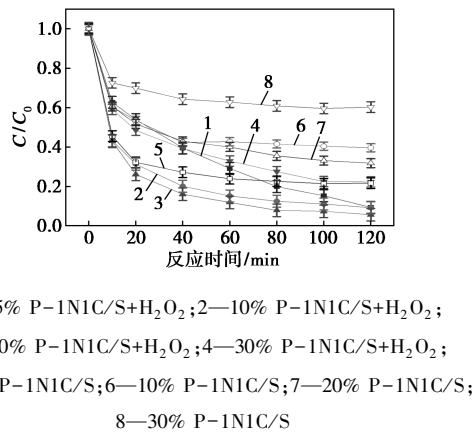
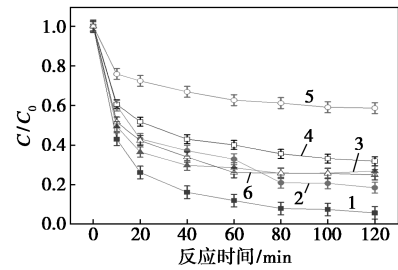


图 4 催化剂中铌钨不同负载量对其降解亚甲基蓝性能的影响

负载质量分数为 20% 时,催化剂的催化效果最好,因而后续实验中选择活性组分的质量分数为 20%。

### 2.4.2 Nb-Ce/S 催化剂负载组分对其降解亚甲基蓝性能的影响

在负载质量分数为 20% 的前提下,测试了负载铌、钨以及铌钨混合负载的催化剂降解亚甲基蓝的情况,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在有  $H_2O_2$  与无  $H_2O_2$  的体系中,20% P-C/S 对亚甲基蓝的脱除效率相差无几,说明只负载 Ce 的催化剂对亚甲基蓝只有吸附性能没有催化性能。与之相反的情况是,20% P-N/S 催化剂对亚甲基蓝具有较好的催化性能,但其吸附性能低于 P-C/S 催化剂。因此,钨元素有利于 MB 的吸附,铌元素有利于 MB 的催化降解。因此,20% P-1N1C/S 催化剂对 MB 的脱除效率可达 94%,这与 Nb 与 Ce 之间的协同作用有关,与 Wolski 等<sup>[10]</sup>的报道一致。

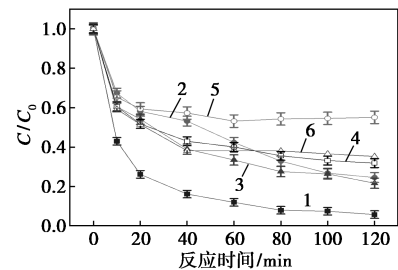


1—P-1N1C/S+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2—P-N/S+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3—P-C/S+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 4—P-1N1C/S; 5—P-N/S; 6—P-C/S

图 5 催化剂中铌钨不同负载组分对其降解亚甲基蓝性能的影响

### 2.4.3 Nb-Ce/S 催化剂负载比例对其降解亚甲基蓝性能的影响

20% P-1N1C/S、20% P-1N3C/S、20% P-3N1C/S 3 种催化剂的催化效果如图 6 所示。从图 6



1—P-1N1C/S+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2—P-3N1C/S+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3—P-1N3C/S+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 4—P-1N1C/S; 5—P-3N1C/S; 6—P-1N3C/S

图 6 催化剂中不同铌钨比例对降解亚甲基蓝的影响

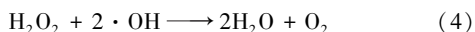
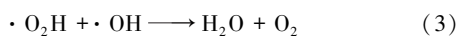
中可以看出,20% P-3N1C/S 催化剂的吸附性能较弱,虽然 Nb 可以促进催化剂的降解性能,但其对于 MB 的总脱除效率并不高。对于 20% P-1N3C/S 催化剂来说,在有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与无 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 情况下对亚甲基蓝的脱除效率相差不大,说明其催化降解性能较差。因此,20% P-1N1C/S 催化剂的 MB 去除效果最高,2 个活性组分的协同作用最优。在 120 min 内反应趋于平衡,亚甲基蓝的催化率可达到 94%。

#### 2.4.4 降解实验因素对亚甲基蓝降解的影响

不同实验影响因素对降解亚甲基蓝的影响如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出,pH 对 20% P-1N1C/S 催化剂的降解效率影响不大,在酸性和碱性环境中均可达到良好的催化效果,即 20% P-1N1C/S 催化剂有较大的 pH 工作范围。该催化剂在 pH 为 5 时催化效果最好,反应速率略快,推测酸性条件有利于羟基离子的消耗,促进·OH 的产生,有利于催化反应。

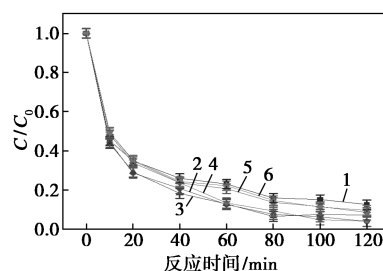
从图 7(b) 中可以看出,当催化剂投加质量从 0.02 g 增加到 0.1 g 时,亚甲基蓝的降解率从 44.7% 增加到 94.2%,增加的效果非常明显;但当催化剂投加质量增加到 0.15 g 时,亚甲基蓝的催化率并没有明显增长,因此,选择 0.1 g 作为最佳的投加质量。

从如图 7(c) 中可以看出,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.2 mL 时,亚甲基蓝在 120 min 内降解率只有 86%;当投加量增加到 0.5 mL 时,降解率达到最大,为 94%;投加量继续增加时,亚甲基蓝的降解率略有下降,可以推测发生了自清除反应导致降解率下降<sup>[18]</sup>:

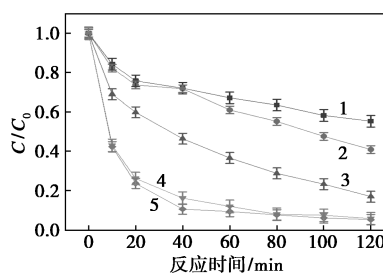


当投加量增加到 1.5~2 mL 时,降解率略有增加,推测为·OH 的数量增加导致降解率增加,但总体与投加量 0.5 mL 时一致,所以最终选用的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.5 mL。

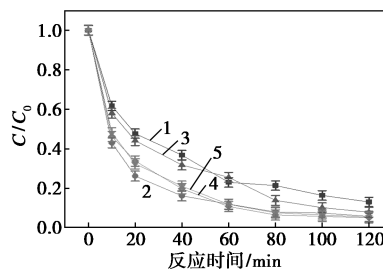
普遍存在的背景物质如无机阳离子与无机阴离子,会对亚甲基蓝的去除产生抑制作用。从图 7(d) 中可以看出,无机阳离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)对亚甲基蓝的降解产生抑制作用,这是由于阳离子对亚甲基蓝的吸附产生了影响,进而影响了降解。而阴离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>)被认为是自由基清除剂,由图 7(e) 中可以看出,阴离子对亚甲基蓝的降解有抑制作用,这是由于阴离子清除了·OH 造成了亚甲基蓝的降解率降低。



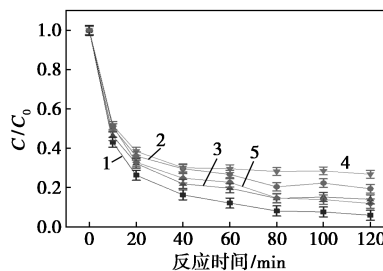
1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11;6—pH=13  
(a) pH



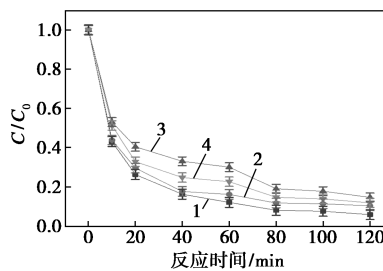
1—0.02 g;2—0.05 g;3—0.08 g;4—0.1 g;5—0.15 g  
(b) 催化剂投加质量



1—0.2 mL;2—0.5 mL;3—1 mL;4—1.5 mL;5—2 mL  
(c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加质量



1—control;2—K<sup>+</sup>;3—Mg<sup>2+</sup>;4—Ca<sup>2+</sup>;5—Na<sup>+</sup>  
(d) 阳离子



1—control;2—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;3—NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;4—Cl<sup>-</sup>  
(e) 阴离子

图 7 不同实验影响因素对降解亚甲基蓝的影响

#### 2.4.5 20% P-1N1C/S 催化剂的降解机理

为了更准确得到 20% P-1N1C/S 催化剂降解亚甲基蓝的机理,常在催化剂与双氧水的体系中进行自由基清除实验来推断反应体系中的活性物种以及反应机理<sup>[19]</sup>。不同自由基清除剂对降解亚甲基蓝的影响如表 2 所示。

表 2 不同自由基清除剂对降解亚甲基蓝的影响

猝灭剂类型	空白	异丙醇	对苯醌	叠氮化钠
降解速率常数 $K/\text{min}^{-1}$	0.02098	0.01773	0.02243	0.02134

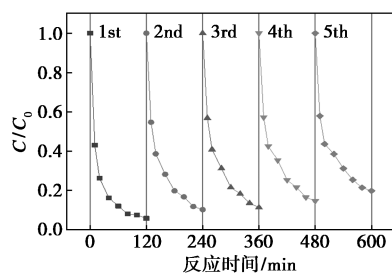
从表 2 中可以看出,对苯醌和叠氮化钠对于亚甲基蓝的降解没有产生什么影响,而加入了异丙醇的亚甲基蓝降解速率降低了 15%,因此可以推断羟基自由基为 20% P-1N1C/S 催化剂降解亚甲基蓝的主要活性物种。

具有大孔结构的分子筛将 MB 大分子吸附到催化剂表面。由 XPS 分析结果可知,催化剂上  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+}$  与  $\text{Nb}^{5+}$  共存,在加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  后,其组成的纳米粒子通过分子内电子转移过程催化过氧化氢生成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[20]</sup>,进而降解亚甲基蓝,产生中间体,最后生成二氧化碳和水。

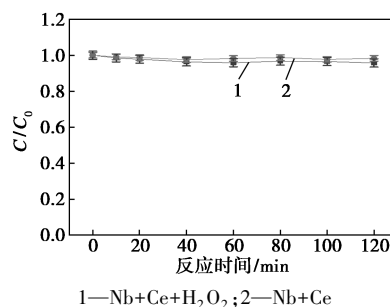
#### 2.4.6 P-1N1C/S 催化剂的可重复性与稳定性

为了评估催化剂的可重复性,用 P-1N1C/S 催化剂进行 5 次催化反应循环,结果如图 8(a) 所示。从图 8(a) 中可以看出,随着反应循环的进行,亚甲基蓝的催化率略有降低,但仍然有比较可观的催化活性,第 1 个循环的降解率为 94%,第 2 个循环降解率为 90%,第 3 个循环降解率为 88%,第 4 个循环降解率为 85%,第 5 个循环降解率为 80%。5 次循环后,催化剂仍然保有较高的催化活性,可以用于实际应用中。

利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定了催化剂在溶液中的浸出量,Nb 的浸出量为 0.046 mg/L,Ce 的浸出量为 0.412 mg/L,均小于国家饮用水标准。并考察了浸出量对降解亚甲基蓝的影响,用含有等同浸出量元素的金属前驱体草酸铌与硝酸铈,考察了其对于亚甲基蓝的吸附降解情况,结果如图 8(b)



(a) 20% P-1N1C/S 催化剂重复性



(b) 铌钨浸出量对降解亚甲基蓝的影响

#### 图 8 P-1N1C/S 催化剂的可重复性与稳定性

所示。从图 8(b) 中可以看出,浸出的 Nb 和 Ce 对亚甲基蓝的吸附降解没有明显的影响,说明 P-1N1C/S 催化剂的稳定性良好。

### 3 结论

利用共沉淀法制备了 Nb-Ce/SUZ-4 催化剂,当负载质量分数为 20% 的铌钨混合负载、 $m(\text{Nb}) : m(\text{Ce}) = 1 : 1$  时制备的催化剂对 MB 的去除效果最好。通过对不同初始试验条件的研究,确定了去除亚甲基蓝的最佳实验条件为,  $\text{pH} = 3$ 、催化剂投加质量为 0.1 g、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 0.5 mL,并发现阴阳离子都对亚甲基蓝的降解产生了较弱抑制作用。猝灭实验表明,降解反应中主要的活性物质为羟基自由基。XPS 分析结果表明,Nb 与 Ce 不同价态离子之间电子转移催化双氧水生成  $\cdot\text{OH}$  降解亚甲基蓝。通过循环实验发现,20% P-1N1C/S 催化剂的循环性良好,5 次循环后催化率仅降低 14%。通过 ICP 表征发现催化剂铌钨元素浸出量小于国家饮用水标准,并且对亚甲基蓝的降解没有明显影响。

#### 参考文献

- [1] Kallel M, Belaid C, Mechichi T, et al. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150 (2/3): 391-395.
- [2] Naumczyk J, Prokurat I, Marcinowski P. Landfill leachates treatment by  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , modified fenton, and modified photo-fenton methods [J]. International Journal of Photoenergy, 2012, 9: 909157.
- [3] Wang L, Jiang H, Wang H, et al. MXenes as heterogeneous Fenton-like catalysts for removal of organic pollutants: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108954.
- [4] 高珊. SUZ-4 分子筛可控合成及其催化应用的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [5] Chen C, Alalouni M R, Dong X, et al. Highly active heterogeneous catalyst for ethylene dimerization prepared by selectively doping Ni

- on the surface of a zeolitic imidazolate framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(18): 7144-7153.
- [6] Yi F, Chen H, Huang L, *et al.* Effects of the acidity and shape selectivity of dealuminated zeolite beta on butene transformations [J]. *Fuel*, 2021, 300: 120694.
- [7] Shou H, Dasari P R, Broekhuis R R, *et al.* Cracking of butane on a Pt/H-ZSM-5 catalyst in the presence of hydrogen [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(14): 4763-4773.
- [8] Gao S, Yi H. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on Fe/SUZ-4 and its application as catalyst for methylene blue degradation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 354: 112552.
- [9] Wolski L, Sobanska K, Walkowiak A, *et al.* Enhanced adsorption and degradation of methylene blue over mixed niobium-cerium oxide-Unraveling the synergy between Nb and Ce in advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125665.
- [10] Rakshit A, Chowdhury S, Acharjee A, *et al.* A synergistic combination of SDS and TX-100 for the catalytic oxidation of an aromatic alcohol in aqueous media [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, 49(9): 4025-4040.
- [11] Gao J, Lin Q, Yang T, *et al.* Preparation and characterization of ZSM-5 molecular sieve using coal gangue as a raw material via solvent-free method; Adsorption performance tests for heavy metal ions and methylene blue [J]. *Chemosphere*, 2023, 341: 139741.
- [12] Dong X, Lin Y, Ren G, *et al.* Catalytic degradation of methylene blue by fenton-like oxidation of Ce-doped MOF [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 608: 125578.
- [13] Yan H, He B, Zhao R, *et al.* Electrochemical aptasensor based on  $\text{Ce}_3\text{NbO}_7/\text{CeO}_2 @ \text{Au}$  hollow nanospheres by using Nb. BbvCI-triggered and bipedal DNA walker amplification strategy for zearalenone detection [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129491.
- [14] Wang Y, Li D, Li K, *et al.* Enhanced propane and carbon monoxide oxidation activity by structural interactions of  $\text{CeO}_2$  with  $\text{MnO}/\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$  catalysts [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 267: 118363.
- [15] Yu H, Han J, An S, *et al.* Ce(III, IV)-MOF electrocatalyst as signal-amplifying tag for sensitive electrochemical aptasensing [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018, 109: 63-69.
- [16] Wang H, Yang G Q, Song Y H, *et al.* Defect-rich  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  solid solutions for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with  $\text{CO}_2$  [J]. *Catalysis Today*, 2019, 324: 39-48.
- [17] Yuan Y, Chen S, Yao B, *et al.*  $\text{Fe}^{3+}$ -cysteine enhanced persulfate fenton-like process for quinclorac degradation: A wide pH tolerance and reaction mechanism [J]. *Environmental Research*, 2023, 224: 115447.
- [18] Liang H, Xiao K, Wei L, *et al.* Decomplexation removal of Ni(II)-citrate complexes through heterogeneous Fenton-like process using novel CuO-CeO<sub>2</sub>-CoO<sub>x</sub> composite nanocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 374: 167-176.
- [19] Wang X, He M, Nan Z. Effects of adsorption capacity and activity site on Fenton-like catalytic performance for Na and Fe co-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117765.
- [20] Li X, Ni C, Yao C, *et al.* Development of attapulgite/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  nanocomposite as catalyst for the degradation of methylene blue [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, 117: 118-124. ■

(上接第 117 页)

### 参考文献

- [1] 张金宁, 王颖颖. 膜分离技术在水处理方面的应用及其前景 [J]. *山东化工*, 2015, 44(21): 172-174.
- [2] Gao W, Liang H, Ma J, *et al.* Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review [J]. *Desalination*, 2011, 272(1): 1-8.
- [3] 吴浩伟. rGO/ZIF-8 改性纳滤膜的制备及苦咸水脱盐试验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [4] Aouni A, Fersi C, Ben Sik Ali M, *et al.* Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2): 868-874.
- [5] Lau W J, Ismail A F, Goh P S, *et al.* Characterization methods of thin film composite nanofiltration membranes [J]. *Separation & Purification Reviews*, 2015, 44(2): 135-156.
- [6] 陈明星, 李荣健, 胡雪敏. 纳滤膜制备及其在染料分离领域的应用 [J]. *针织工业*, 2021, (7): 84-89.
- [7] 李新冬, 代武川, 袁佳彬, 等. 纳滤膜分离技术处理饮用水研究进展 [J]. *应用化工*, 2018, 47(8): 1767-1771.
- [8] 赵丽红, 郭佳艺. 膜分离技术在再生水中的应用及膜污染研究进展 [J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(19): 7874-7883.
- [9] Ruan H, Li B, Ji J, *et al.* Preparation and characterization of an amphiphilic polyamide nanofiltration membrane with improved anti-fouling properties by two-step surface modification method [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(24): 13353-13363.
- [10] 刘兆峰, 何灿, 刘淑琴, 等. 聚酰胺反渗透膜复合膜改性研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(10): 54-57.
- [11] Zhang X, Wu Y, Wang J, *et al.* Microstructure, formation mechanism and antifouling property of multi-layered Cu-incorporated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating fabricated through plasma electrolytic oxidation [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 2901-2909.
- [12] Zhu X, Liang H, Tang X, *et al.* Supramolecular-based regenerable coating layer of a thin-film composite nanofiltration membrane for simultaneously enhanced desalination and antifouling properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 21137-21149.
- [13] Nidhi Maalige R, Aruchamy K, Mahto A, *et al.* Low operating pressure nanofiltration membrane with functionalized natural nanoclay as antifouling and flux promoting agent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 821-830.
- [14] Zhang Y, Wei S, Hu Y, *et al.* Membrane technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 339-348.
- [15] Yan F, Chen H, Lü Y, *et al.* Improving the water permeability and antifouling property of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 513: 108-116. ■