

文章编号: 0254-5357(2013)01-0119-05

Fe-ZSM-5 分子筛催化降解染料废水的研究

毕海超, 赵俊梅, 董建芳, 李 义

(河北省环境地质勘查院, 河北 石家庄 050021)

摘要: 传统的 Fenton 均相亚铁盐催化剂处理染料废水, 具有难以避免的二次污染和亚铁离子流失问题。分子筛催化剂相比传统催化剂具有高效环保的特点, 在催化氧化染料废水领域有着良好的前景。本文通过液相离子交换法制备了 Fe-ZSM-5 非均相分子筛催化剂, 替代传统的亚铁盐催化剂, 应用 X 射线衍射对制备的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂进行表征, 表明随离子交换次数的增加, Fe-ZSM-5 催化剂负载的铁量上升, 且较好地保持了分子筛结构, 有利于提高亚铁离子的催化能力。通过实验确定了 Fe-ZSM-5 催化剂催化反应的最佳温度、pH 值、Fe-ZSM-5 的用量、反应时间等工艺参数, 比较了 Fe-ZSM-5 催化剂和传统 Fenton 均相催化剂降解染料废水的脱色率和废水中铁离子的残留量, 结果表明 Fe-ZSM-5 的脱色率达到 98.5%, 相比于 Fenton 均相催化剂的脱色率提升约 3%; 两种催化剂的铁离子残留量差别显著, Fe-ZSM-5 催化剂处理的废水中只产生微量的 Fe 离子, 可以认为 Fe-ZSM-5 非均相分子筛催化剂有效地解决了催化剂损耗和二次污染问题。

关键词: Fe-ZSM-5 分子筛; 液相离子交换法; 均相亚铁盐催化剂; 染料废水; 脱色效果

中图分类号: P641; TE624.9

文献标识码: A

染料工业是化学工业中污染环境极为严重的行业, 染料的大量使用大大加重了工业废水的排放量, 其治理技术一直是工业废水处理的难点^[1-2]。传统的 Fenton 氧化技术采用均相亚铁盐催化剂, 能够催化过氧化氢氧化染料物质, 具有很强的氧化能力, 在去除难降解的有机污染方面有较好的效果^[3-7]。但均相亚铁盐催化剂常常引入亚铁离子, 其对废水造成了二次污染, 这给废水的后续处理及循环利用增加了难度, 同时造成了催化剂流失, 加大了处理成本^[8-10]。从实用性及经济方面考虑寻求均相亚铁盐替代物减弱其不利影响具有良好的研究价值。

采用非均相催化剂代替均相催化剂是目前的研究热点之一, 应用改性 ZSM-5 负载金属离子是其中的一个方向^[11-13]。ZSM-5 分子筛是 20 世纪 70 年代开发的一种具有三维结构的沸石材料, 因其具有良好的光催化性能和吸附性而被广泛应用于石油化工领域。该沸石亲油疏水、热和水热稳定性高, 并具有高比表面积、高选择性催化性能, 引起了科学工作者的广泛关注, 并取得了一定的成果^[14]。近年来 ZSM-5 的研究方向集中于改性 ZSM-5 负载金属离子制备新型催化剂, 如薛宁等^[15]采用二次水热合

成法制得 ZSM-5 分子筛膜, 并对其负载金属离子进行改性, 改性后用于模拟汽油中噻吩类二元硫化物的分离; 范闰光等^[16]研究了改性的 Cu/HZSM-5 分子筛催化剂在乙醇无氧芳构化反应中的催化性能; 常立亚等^[17]采用气相离子交换法制备了 Fe-Mo/ZSM-5 蜂窝催化剂, 在 400~600℃ 催化还原 NO_x 的转换率达到了 98%, 显示了优秀的催化性能。

本文采用 H-ZSM-5 及硝酸铁通过液相离子交换法制备负载有 Fe 的 ZSM-5 催化剂, 替代传统的亚铁盐催化剂, 用 X 射线衍射 (XRD) 对制备的 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂进行表征, 并应用于催化过氧化氢氧化降解染料 (酸性大红 3R 染料), 研究分子筛催化剂的催化作用效果。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

D/MAX-III B 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司生产), 测试条件为: 电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 10°/min, 铜靶 ($\lambda_1 = 1.5406$)。

1.2 催化剂的制备

一定量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于去离子水中,

收稿日期: 2012-05-27; 接受日期: 2012-08-20

作者简介: 毕海超, 助理工程师, 从事水环境动态监测及检测工作。E-mail: bihaichao@yahoo.cn。

配制成 0.01 mol/L 溶液,向其加入一定量的 H-ZSM-5,用氯化铵-氨水溶液(pH ≈ 10)调节体系的 pH = 5.6,在 66°C 水浴中搅拌,交换 1 h。产物经抽滤、洗涤、干燥后,置于箱式电阻炉中,在 550°C 下焙烧 3 h,制成催化剂,标记为 EX1 (交换 1 次)。焙烧前,相同的条件下可进行重复交换制得 EX2 (交换 2 次)和 EX3 (交换 3 次),以研究交换次数对制备的 Fe-ZSM-5 催化剂结构以及负载 Fe 含量的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 X 射线衍射分析

通过 X 射线衍射研究交换次数对 Fe-ZSM-5 催化剂结构以及负载 Fe 含量的影响。图 1 为不同交换次数的 Fe-ZSM-5 催化剂的 XRD 谱图。对图谱进行分析得出,焙烧得到的晶体中 ZSM-5 为主要晶相。ZSM-5 的结晶度显示了分子筛结构的含量,结晶度越高,表明分子筛结构越多,催化性能相对较好。较早的研究已经表明结晶度较高的分子筛催化效果更好^[18-19]。

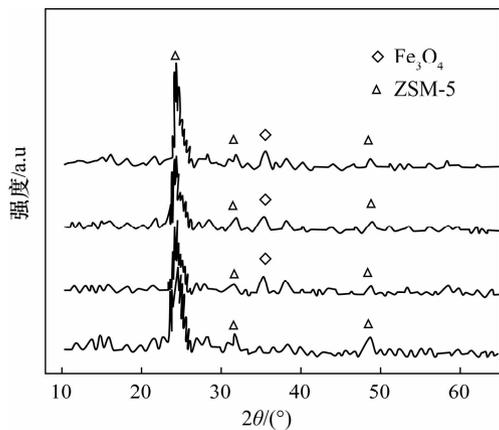


图 1 Fe-ZSM-5 的 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD spectra of Fe-ZSM-5

从图 1 中峰形尖锐程度来看,4 组样品均保持了较高的结晶度,不同之处在于初始样品 H-ZSM-5 的衍射峰峰宽较窄,显示 H-ZSM-5 结晶度最高;另外从图中可以看出,与 H-ZSM-5 相比,经过交换的样品的 XRD 图谱出现铁氧化物的峰,随交换次数的增加衍射峰的强度逐渐增强,显示铁氧化物的含量随交换次数的增加逐渐增多。经过离子交换的 ZSM-5 的衍射峰宽化且峰的相对强度有所降低,说明离子交换引入 Fe 对 ZSM-5 结构的结晶程度有一定的影响,造成了一定程度的晶格畸变,但仍

保持了较好的分子筛结构,以液相离子交换的方法制备的催化剂高效地负载 Fe,同时极好地保持了分子筛的多孔结构,这对提高催化效果是有利的。

2.2 催化剂的最佳工艺条件确定

Fenton 氧化法处理染料废水,影响处理效率和处理效果的主要因素有温度、pH 值、过氧化氢加入量、催化剂的加入量、氧化反应时间等^[20]。

使用 Fe-ZSM-5 取代传统铁离子催化剂需要重新确定最佳工艺条件,本文从初始温度、pH 值、Fe-ZSM-5 加入量、反应时间等方面进行研究,通过对染料脱除效果的比较,确定最佳的处理条件。

2.2.1 反应温度的选择

考察反应温度对催化剂催化效果的影响。实验条件:Fe-ZSM-5 浓度为 0.79 g/L,过氧化氢加入量为染料完全降解为 CO₂ 和 H₂O 理论量的 1.2 倍, pH = 3,磁力搅拌器转速 380 r/min,反应时间 2 h。

如图 2 所示,反应温度从 25°C 上升到 40°C 过程中,染料脱色率增加不是很明显;但是从 40°C 上升到 70°C 过程中,染料脱色率大幅度增加;当温度达到 70°C 时,染料的脱色率可达 98.5%;当温度达到 85°C 时,染料的脱色率相对 70°C 时只增加了 0.1%。考虑到能源消耗方面的原因,确定最佳反应温度为 70°C。

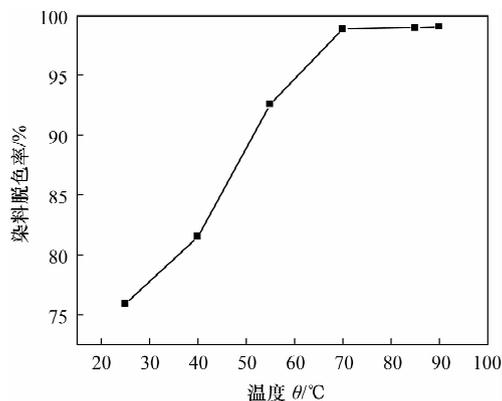


图 2 反应温度对染料脱色率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the decoloration rate of dyeing

2.2.2 最佳初始 pH 值的确定

实验条件为:0.79 g/L 的 Fe-ZSM-5,过氧化氢加入量为染料完全降解为 CO₂ 和 H₂O 的理论量的 1.2 倍,磁力搅拌器转速 380 r/min,反应时间 2 h,温度为 70°C。

研究表明:pH 值影响过氧化氢的分解速度。同时,pH 值对 Fe-ZSM-5 的催化活性有着较大的影

响。图 3 显示了不同的初始 pH 值对染料脱色率的影响。随着染料废水 pH 值的变化,脱色率也有明显的变化。溶液的初始 pH 值从 2 增加到 7,脱色率变化较为明显,呈现先升后降,pH = 3 时,染料的脱色率最大,达到 98.4%。因此最佳初始 pH \approx 3。

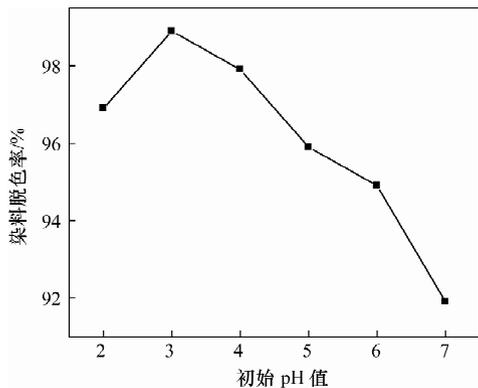


图 3 初始 pH 值对染料脱色率的影响

Fig. 3 Effect of pH value on the decoloration rate of dyeing

2.2.3 Fe-ZSM-5 的用量

研究 Fe-ZSM-5 用量对染料脱色率的影响,实验条件为:过氧化氢加入量为染料完全降解为 CO_2 和 H_2O 的理论量的 1.2 倍,pH = 3,磁力搅拌器转速 380 r/min,反应时间 2 h,温度 70°C 。

图 4 显示 Fe-ZSM-5 加入量对催化效果的影响,随着催化剂加入量的增加,染料的脱色率逐渐增加;当加入量达到 0.79 g/L,脱色率达到最大为 98.5%;此后催化剂继续增加,脱色率不变。分析认为 Fe-ZSM-5 加入量增加时,增大了 Fe-ZSM-5 与过氧化氢分子碰撞的几率,从而更容易较快地产生更多的羟基自由基(—OH),染料的脱色率增加;随着催化剂用量继续增加,催化效果趋于稳定。当催化剂用量达到足量以后,过量的催化剂并未参与到氧化反应中,因此脱色率并未增加。综上,Fe-ZSM-5 的最佳用量为 0.79 g/L。

2.2.4 最佳反应时间

考察反应时间对催化剂催化效果的影响。实验条件为:Fe-ZSM-5 浓度为 0.79 g/L,过氧化氢加入量为染料完全降解为 CO_2 和 H_2O 的理论量的 1.2 倍,pH = 3,磁力搅拌器转速 380 r/min,温度 70°C 。

由图 5 可见,随着反应时间的加长,染料的脱色率逐渐增加;随着反应的进行,染料脱色率增高的趋势有所减缓。这是由于反应进行一段时间后,混合体系中的羟基自由基(—OH)的浓度有所下降,与

染料分子碰撞的几率也随之下降。如图所示,反应时间从 2.0 h 延长至 2.5 h,脱色率仅提高了 0.3%。考虑到时间因素,实验条件下最佳反应时间为 2 h。

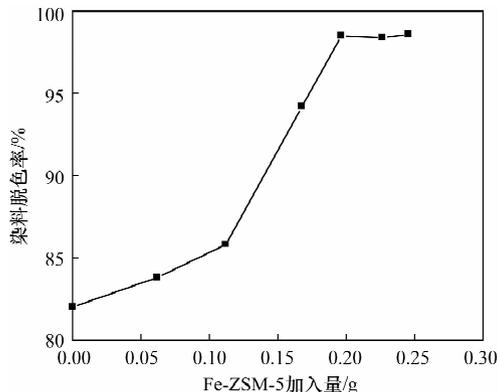


图 4 Fe-ZSM-5 加入量对染料脱色率的影响

Fig. 4 Effect of the addition amount of Fe-ZSM-5 on the decoloration rate of dyeing

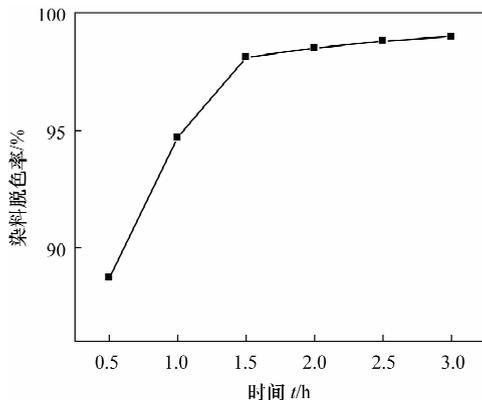


图 5 反应时间对染料脱色率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on the decoloration rate of dyeing

2.3 废水中铁含量的测定分析

应用传统 Fenton 均相亚铁盐催化剂和本研究制备的非均相 Fe-ZSM-5 催化剂催化过氧化氢氧化降解酸性大红染料废水,考察脱色效果和废水中残留的 Fe 离子浓度,在催化剂用量和其他实验条件相同的情况下,对亚铁盐催化剂和 Fe-ZSM-5 催化剂催化过氧化氢氧化降解染料废水效果进行对比。Fe 离子浓度采用邻二氮杂菲吸光光度法^[21]测定。

由表 1 可知,亚铁盐催化剂和 Fe-ZSM-5 催化剂对染料降解效果较为接近,但废水中的残留 Fe 离子浓度差别很大,证实了均相亚铁盐催化剂的二次污染和 Fe 离子流失问题,非均相 Fe-ZSM-5 催

化剂在废水中只产生微量的 Fe 离子,对于降解污水的后续处理带来了很大方便,显示了非均相 Fe-ZSM-5 催化剂环境亲和的特点。

表 1 均相 Fenton 试剂和非均相 Fe-ZSM-5 催化剂的比较
Table 1 Comparison of decoloration effect with Fenton and Fe-ZSM-5 zeolite

催化剂	催化剂用量 $\rho/(g \cdot L^{-1})$	残留 Fe 离子浓度 $\rho(Fe)/(g \cdot L^{-1})$	脱色率/%
Fenton 均相催化剂	0.79	600×10^{-6}	95.2
Fe-ZSM-5 非均相 分子筛催化剂	0.79	2×10^{-6}	98.5

3 结语

本文用多次离子交换合成 Fe-ZSM-5 催化剂,考察催化剂对染料脱色处理的催化作用。经过 Fe-ZSM-5 催化作用后染料脱色率达到 98.5%,而使用传统均相催化剂的脱色率为 95.2%,肯定了 Fe-ZSM-5 催化效果。结合 X 射线衍射分析表明,ZSM-5 负载铁后保持了具有较好结晶度的分子筛结构,有利于提高亚铁离子的催化能力。

通过测定均相亚铁盐催化剂和非均相 Fe-ZSM-5 催化剂降解染料废水试液中铁离子的残留量,用 Fe-ZSM-5 催化剂处理的废水中只产生微量的 Fe 离子,表明 Fe-ZSM-5 催化剂能够在保持高效的催化作用的同时,避免了对试液造成二次污染以及亚铁离子流失问题。

4 参考文献

[1] 石油化学工业部化工设计院. 污染环境的工业有害物 [M]. 北京:石油化学工业出版社, 1976: 247-253.

[2] 李金英,杨春维. 水处理中的高级氧化技术[J]. 科技导报, 2008, 26(16): 88-92.

[3] 黄仲涛. 工业催化 [M]. 北京:化学工业出版社, 1994: 45.

[4] Nogueira R F, Trovó A G, Mode D F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2, 4-dichlorophenol using an enhanced photo-fenton process [J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 385-391.

[5] Katsumata H, Kawabe S, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 162: 297-305.

[6] 薛勇,蒋宝军. Fenton 法在污水处理中的应用和研究

进展[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(8): 60-62.

[7] 王建信. 超声-Fenton 氧化技术降解水中苯酚和对硝基苯酚的研究[D]. 上海:同济大学, 2004.

[8] 白蕊,李巧玲,李建强,郝晏. Fenton 法及类 Fenton 法在污水处理方面的研究与应用[J]. 化工科技, 2010, 18(6): 69-73.

[9] Esther F, Tibor C, Gyula O. Removal of synthetic dyes from wastewater: A review [J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 953-971.

[10] Kasiri M B, Aleboeyh H, Aleboeyh A. Degradation of acid blue 74 using Fe-ZSM-5 zeolite as a heterogeneous photo-fenton catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1-2): 9-15.

[11] 李赫叵,项寿鹤,吴德明,刘月亭,张晓森,刘述铨. ZSM-5 沸石分子筛合成的研究[J]. 高等学校化学学报, 1981, 2(4): 517-519.

[12] 杨少华,崔英德,陈循军,涂星. ZSM-5 沸石分子筛的合成和表面改性研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(4): 47-50.

[13] 张玉荣,杨鸿鹰. 分子筛 ZSM-5 的改性研究进展[J]. 化学工程与装备, 2011(9): 185-187.

[14] 任瑞霞,刘姝,宋雯雯,刘海莲. ZSM-5 分子筛的合成与应用[J]. 化工科技, 2011, 19(1): 55-60.

[15] 薛宁,刘晴居,沈贵. 负载金属离子 ZSM-5 分子筛膜脱除苯并噻吩-二苯并噻吩的性能[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2011, 33(4): 63-67.

[16] 范闯光,李斌,张飞跃,张少龙,李景林. Cu/HZSM-5 分子筛上乙醇芳构化的在线分析及其催化活性的评价[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 517-521.

[17] 常立亚,何凯,王婧,黄伟,李哲. Fe-Mo/ZSM-5 蜂窝催化剂上 NO_x 的催化还原性能[J]. 煤炭转化, 2011, 34(1): 62-64, 77.

[18] 佟惠娟,李工. 含铁和钒的 ZSM-5 型分子筛的合成、表征及催化性能[J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 15(2): 33-36.

[19] 张春雷,郭兴巴图,李爽,袁艺. HZSM-5 结晶度和晶粒度对甲烷无氧芳结构催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 1998, 19(6): 549-582.

[20] 王锋,贾鑫龙,胡津仙,任杰,李永旺,孙予罕. 形貌、晶粒大小不同的 ZSM-5 分子筛的表征及催化性能的研究[J]. 分子催化, 2003, 17(2): 140-145.

[21] 陈忠林,朱洪平,邹洪波,王海鸥,韩帮军. Fenton 试剂处理水中有机物的特性及其应用[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2005, 22(2): 204-207.

[22] 武汉大学. 分析化学实验 [M]. 北京:高等教育出版社, 1985: 354-358.

An Investigation on the Catalytic Degradation of Dyeing Wastewater with Fe-ZSM-5 Zeolite

BI Hai-chao, ZHAO Jun-mei, DONG Jian-fang, LI Yi

(Hebei Environmental Geological Exploration Institute, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: A homogeneous ferrous salt catalyst was used in the traditional Fenton oxidation technology for dyeing wastewater. However, it was difficult to avoid the secondary pollution and loss of ferrous ions. Zeolite catalysts, which are more efficient and environmentally friendly than conventional catalysts, have good prospects in the field of catalytic oxidation of dyeing wastewater. In this article, Fe-ZSM-5 zeolite catalyst was prepared by the liquid ion exchange method to replace the traditional ferrous salt catalyst and its catalytic effect was studied for wastewater treatment with the Fenton reagent. X-ray Diffraction was applied to study the characteristics of the Fe-ZSM-5 zeolite catalyst. The result indicated that the Fe-ZSM-5 well reserved the structures of a molecular sieve, which improved the catalytic effect. The effect of the number of ion exchanges and supported Fe on the structure of ZSM-5 zeolite is discussed in this paper. The treatment of dyeing wastewater by catalyzer of Fe-ZSM-5 and oxidant of H_2O_2 has been investigated under the optimal conditions of temperature, pH value, dosage of Fe-ZSM-5 and reaction time. Results show that Fe-ZSM-5 zeolite catalyst has excellent catalytic effect and the decolorization rate of the dye was to 98.5% under optimal conditions. The catalytic effect of the heterogeneous Fe-ZSM-5 was 3% higher than that of the traditional Fenton oxidation technology. Moreover, the residuals of Fe were significantly different between the two methods, which demonstrate that the heterogeneous Fe-ZSM-5 catalyzer efficiently overcame the problems of the catalyzer loss and secondary pollution.

Key words: Fe-ZSM-5 zeolite; liquid phase ion exchange; Fenton homogeneous ferrous-salt catalyst; dyeing wastewater; decolorization effect