

纳米片形 MFI-Fe 分子筛活化 H_2O_2 降解酸性红 G许飞亚¹, 姬亚军², 杨鸿辉³, 李清飞², 张宗文¹, 郭沛音¹, 刘明华²

(1. 信阳师范大学分析测试中心, 河南 信阳 464000; 2. 信阳师范大学地理科学学院/河南省水土环境污染协同防治重点实验室, 河南 信阳 464000; 3. 西安交通大学化学学院, 西安 710049)

摘 要: 传统类芬顿催化剂在酸性条件下易溶出 Fe 导致活性下降。通过合成纳米片形 MFI-Fe 分子筛, 将 Fe 镶嵌在分子筛骨架中, 抑制 Fe 溶出, 使其保持稳定的催化活性。结果表明: MFI-Fe 通过活化 H_2O_2 产生 $HO\cdot$ 使酸性红 G(ARG) 降解。在 pH=3、25 °C、0.40 g/L MFI-Fe、20 mmol/L H_2O_2 、180 min 条件下, ARG(20 mg/L) 的去除率达到约 98.40%。溶液中 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 共存离子对 ARG 的去除无影响, 腐殖酸(HA)会轻微抑制 ARG 的降解。 HCO_3^- 会使溶液 pH 值升高, 并消耗 $HO\cdot$ 导致 ARG 的去除率显著下降。反复使用 5 次 MFI-Fe, Fe 浸出量均小于 0.42 mg/L, ARG 的去除率保持在 87.64% 以上。

关键词: MFI 分子筛; 类芬顿反应; 酸性红 G; 降解

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3492-10

网络出版时间: 2024-04-25



随着工业的快速发展, 大量的工业废水引发了一系列的环境问题, 特别是难降解的有机污染物对环境、生态系统造成了巨大的危害^[1]。为了保护人类赖以生存的水资源, 降低其对人类的危害, 高效治理水中有机污染物亟待解决。

有机物的处理方法主要有物理处理法、化学处理法和生化处理法。物理法主要通过物理分离去除水中的有机物, 常用的方法有吸附法、膜过滤法、萃取法等^[2-3]。生化法主要通过水体中的微生物使污染物发生氧化降解^[4]。根据微生物的类型可分为厌氧生物法和好氧生物法。化学法通过加入化学试剂与污染物发生化学反应, 去除污染物, 主要有化学沉淀法、高级氧化法等^[5-7]。高级氧化法通过产生强氧化性自由基, 将有机污染物降解为无毒的 CO_2 和 H_2O ^[8]。其中, 芬顿催化氧化法的高级氧化技术中典型的一种, 它以 Fe^{2+} 为催化剂, 将 H_2O_2 活化分解为 $HO\cdot$ 。该方法对有机污染物降解效率高, 但是该反应在酸性条件下易产生大量的氢氧化铁污泥, 易造

成二次污染。类芬顿法通过掺杂 Fe 或其他金属代替 Fe^{2+} , 克服芬顿催化氧化过程中产生大量铁泥的缺陷, 同时催化剂也可以回收循环利用^[9-10]。然而, 羟基自由基的生成率较低, 铁物种的浸出成为其应用的障碍。因此, 开发更高效、更稳定的铁基多相催化剂是类芬顿技术中的关键环节。

目前已开发的铁基类芬顿催化剂主要有 3 类: 1) 单一氧化铁或天然含铁材料, 如 $\alpha-Fe_2O_3$ (赤铁矿)、 α -和 $\gamma-FeOOH$ (针铁矿和鳞铁矿)、 Fe_3O_4 (磁铁矿) 等^[11-12]; 2) Fe 掺杂的混合氧化物或固溶体, 如 $Fe_2Mo_3.9O_{14.7}$ (铁钼矿)、 $Fe-CeO_2$ 和 $CuFeO_2$ 等^[13]; 3) 铁与其他材料相结合, 如负载在碳、二氧化硅、黏土、沸石上, 或固定在树脂、聚乙烯膜中^[14-15]。其中, 第 1 类催化剂在酸性条件下表现出较好的催化性能; 后两者的催化活性相当, 耐浸出性显著提高。特别是近年来, 第 3 种类型催化剂受到越来越多的关注。与负载型催化剂相比, 包封和骨架稳定的铁基催化剂表现出更好的稳定性(低 Fe 浸出)。分

收稿日期: 2023-12-10。 修订日期: 2024-01-01。

基金项目: 国家自然科学基金(41671476); 河南省科技攻关项目(242102320078); 河南省高等学校重点科研项目(21A610010); 信阳师范大学“南湖学者奖励计划”青年项目; 河南省水土环境污染协同防治重点实验室开放基金(KLSPWSEP-A05); 信阳师范大学青年科研基金项目(2024-QN-043)。

第一作者: 许飞亚(1990—), 女, 硕士, 实验师。

通信作者: 姬亚军(1990—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-12-10. Revised date: 2024-01-01.

First author: XU Feiya (1990—), female, Master, Lab Master.

E-mail: Xufy1104@163.com

Correspondent author: JI Yajun (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jiyajun928@163.com

子筛是结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐, 其具有稳定的骨架结构、较高的比表面积、均匀的微孔和介孔结构、良好的耐酸碱性, 这些特性使其有望作为类芬顿催化剂的载体或主体材料。

因此, 本工作设计合成一种掺杂 Fe 的纳米片形 MFI 分子筛(MFI-Fe), 利用其活化 H₂O₂ 降解水中酸性红 G (ARG)。通过表征技术, 详细研究了 MFI-Fe 的理化性质。然后, 研究了催化剂投加量、H₂O₂ 投加量、溶液 pH 值、反应温度、ARG 浓度、共存离子对 MFI-Fe 活化 H₂O₂ 降解 ARG 性能的影响, MFI-Fe 的循环利用性能, 以及 MFI-Fe 活化 H₂O₂ 降解 ARG 的机理。

1 实验

1.1 试剂

正硅酸四乙酯(TEOS)、氯化铁(FeCl₃)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、过氧化氢(H₂O₂)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na₂SO₄)、硝酸钠(NaNO₃)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、腐殖酸(HA)、叔丁醇(TBA)和酸性红 G(ARG)均为分析纯, 购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 MFI-Fe 分子筛的制备

季铵盐型结构导向剂(C₂₂H₄₅-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₂-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₃Br₂⁻)的制备如文献[16]所示。MFI-Fe 的合成步骤: ①将 0.024 mol NaOH 和 0.004 mol FeCl₃ 依次加入含有 0.010 mol 结构导向剂的去离子水(7 mol)中, 搅拌至完全溶解。②将 0.1 mol TEOS 逐滴加入以上溶液中, 搅拌 24 h。③将混合溶液在 160 °C 水热反应 5 d。④离心分离反应的固体产物, 并用去离子水反复清洗至上清液为中性。⑤固体产物干燥后在 550 °C 煅烧 3 h, 以获得 MFI-Fe 分子筛。

1.3 MFI-Fe 的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab9, 日本理学株式会社)对 MFI-Fe 的晶体结构进行测试(扫描速度 10 (°)/min, 范围 5°~50°); 采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S 4800, 日本日立)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F 20, 美国 FEI 公司)测试 MFI-Fe 的微观形貌; 采用衰减全反射(ATR)法, 利用 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet IS50-Continuum, 美国赛默飞世尔)对 MFI-Fe 的官能团进行测试(波数范围 4 000~400 cm⁻¹); 利用比表面积孔径分析仪(BET, ASAP2460, 美国麦克仪器)对 MFI-Fe 的比表面积和孔道结构进行测试。基于 Brunauer-Emmett-Teller(BET)理论, 利用相对压力为 0.04~

0.20 范围吸附数据计算比表面积; 利用 t-plot 法计算外表面积和微孔孔容; 基于 N₂ 在相对压力为 0.99 处的吸附容积计算总孔容; 基于 Barret-Joyner-Halenda(BJH)模型, 利用等温线中脱附分支数据计算孔径分布。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-ALPHA, 美国赛默飞世尔)测试材料表面各元素价态。各元素的结合能以 C 1s (284.80 eV)作为基准峰来进行校准。

1.4 MFI-Fe 的催化性能测试

采用纯水机(GWB-2, 北京普析)制备的去离子水配置 ARG 溶液。研究催化剂投加量、H₂O₂ 投加量、溶液 pH 值、反应温度、ARG 浓度、共存离子、自由基淬灭剂等对 MFI-Fe 活化 H₂O₂ 降解 ARG 效果的影响, 以及研究催化剂的重复利用性能。反应后的 MFI-Fe 命名为 MFI-Fe-Used。溶液中 ARG 的矿化率采用总有机碳分析仪(TOC-L CSN, 日本岛津)测试。

催化剂投加量影响实验: 将不同质量的 MFI-Fe(0.10、0.20、0.40、0.60 g/L)加入 ARG 溶液(pH=3, 20 mg/L, 50 mL, 25 °C)中, 再加入 H₂O₂ (20 mmol/L)引发催化降解反应。利用磁力搅拌器(RCT basic, IKA), 以 300 r/min 条件下搅拌反应。每隔一定时间, 移取 2 mL 溶液并用 0.45 μm 的滤膜过滤。采用紫外可见分光光度计(TU-1901, 北京普析)测量滤液中 ARG 浓度(最大吸收波长为 504 nm)。通过反应过程中 ARG 浓度(c)与初始时刻 ARG 浓度(c₀)的比值(c/c₀)研究 ARG 的去除效果。

H₂O₂ 投加量影响实验: 将 MFI-Fe(0.40 g/L)加入 ARG 溶液(pH=3, 20 mg/L, 50 mL, 25 °C)中, 再加入不同体积的 H₂O₂ (5、10、20、50 mmol/L)引发催化降解反应, 测试溶液中 ARG 浓度随时间变化结果。

溶液 pH 值影响实验: 采用 0.10 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节 ARG 溶液(20 mg/L, 50 mL, 25 °C)的 pH 值(pH=3、5、7、9)。加入 MFI-Fe(0.40 g/L)和 H₂O₂ (20 mmol/L)引发催化降解反应, 测试溶液中 ARG 浓度随时间变化结果, 利用准一级动力学模型对 ARG 的去除过程进行拟合, 获得反应速率常数(式 1)。

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -kt \quad (1)$$

式中: c₀ 和 c_t 分别为 0 min 和 t min 时 ARG 浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min⁻¹。

反应温度影响实验: 采用磁力搅拌器水浴控制

ARG 溶液(pH=3, 20 mg/L, 50 mL)温度(15、25、35 °C)。加入 MFI-Fe (0.40 g/L)和 H₂O₂ (20 mmol/L)引发催化降解反应, 测试溶液中 ARG 浓度随时间变化结果。

ARG 浓度影响实验: 配置不同浓度的 ARG 溶液(pH=3, 10、20 mg/L 和 40 mg/L, 50 mL, 25 °C)。再加入 MFI-Fe (0.40 g/L)和 H₂O₂ (20 mmol/L)引发催化降解反应, 测试溶液中 ARG 浓度随时间变化结果。

共存离子影响实验: 将不同阴离子 NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻(10 mmol/L)的钠盐或腐殖酸(HA, 2 mg/L)加入 ARG 溶液(pH=3, 20 mg/L, 50 mL, 25 °C)中。再加入 MFI-Fe (0.40 g/L)和 H₂O₂ (20 mmol/L)引发催化降解反应, 测试溶液中 ARG 浓度随时间变化结果。

重复利用实验: 降解反应结束后, 离心分离并烘干获得反应后的催化剂。根据反应后催化剂的质量和催化剂投加量(0.40 g/L), 确定反应所需 ARG 溶液(pH=3, 20 mg/L, 25 °C)体积。再加入 H₂O₂ (20 mmol/L)引发催化降解反应, 测试溶液中 ARG 浓度随时间变化结果。催化剂重复利用 5 次, 研究催化剂的重复利用性能。

自由基淬灭实验: 将不同体积的叔丁醇(0~50 mmol/L)加入 ARG 溶液(pH=3, 20 mg/L, 50 mL, 25 °C)中。再加入 MFI-Fe (0.40 g/L)和 H₂O₂ (20 mmol/L)引发催化降解反应, 测试溶液中 ARG 浓度随时间变化结果。

2 结果与讨论

2.1 MFI-Fe 的表征

图 1a 为 MFI-Fe 的 XRD 谱。由图 1a 可见, MFI-Fe 在 7.93°、8.81°、23.12°和 23.95°处表现出典型 MFI 型分子筛的特征衍射峰, 而且不存在硅氧化物或铁氧化物等杂质峰, 表明硅和铁均进入 MFI 分子筛骨架中^[3]。图 1b 为 MFI-Fe 的 Fourier 变换红外光谱。由图 1b 可见, 其在 546 (MFI 相骨架震动)、798 (Si—OH)、1 058 (内部反对称伸缩震动)和 1 214 cm⁻¹ (Si—O 反对称伸缩震动)处表现出 MFI 型分子筛特征峰^[17], 表明所合成的催化剂为 MFI 型分子筛结构。

图 2 为 MFI-Fe 的 XPS 谱。由图 2a 可见, MFI-Fe 和 MFI-Fe-Used 均无 Fe²⁺峰(约 708 eV)。在 711.8 eV 和 725 eV 处峰分别为 Fe 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰, 这与 Fe₂O₃ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰的结合能非常接近, 表明

MFI-Fe 中 Fe 是以 +3 价形式存在, 而且直接与 O 相连^[18]。然而, 与 Fe₂O₃ 相比, MFI-Fe 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰向高结合能方向偏移, 主要是由于相邻的 Si 具有更高的电负性, 使 Fe 上的电子向 Si 偏移^[19]。此外, MFI-Fe 并未出现典型 FeO_x 在 529.5 eV 处的 Fe—O 峰(见图 2b)^[20]。以上结果再次表明 Fe 成功进入 MFI 分子筛骨架中。这有助于抑制 Fe 在酸性条件下溶出, 保持催化剂的结构稳定性。

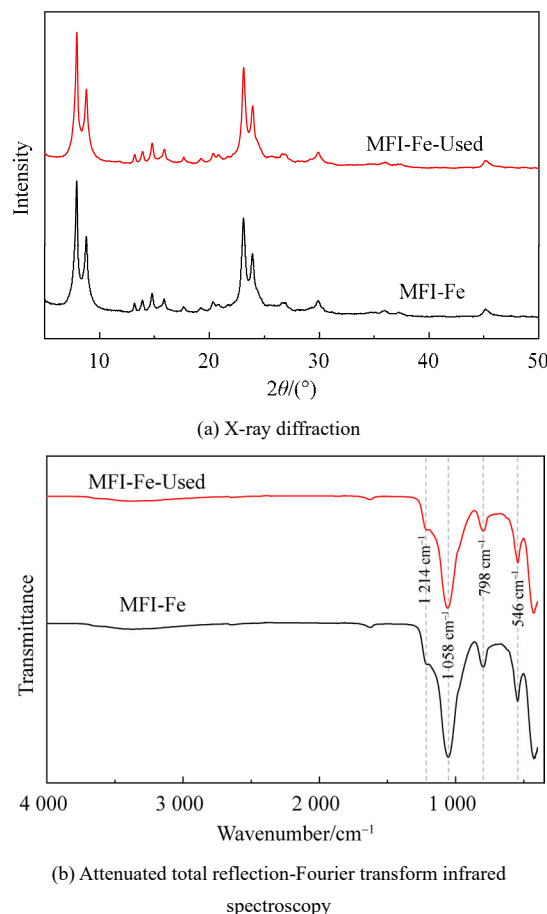


图 1 反应前后 MFI-Fe 的结构表征
Fig. 1 Structural characterization of MFI-Fe before and after reaction

图 3 为 MFI-Fe 的 SEM 和 TEM 照片。MFI-Fe 由许多片状结构相互堆叠交错而成(见图 3a~图 3b), 其片层结构属于纳米级(见图 3c)。因此, 该催化剂为纳米片形 MFI 分子筛。而且从元素分布图可知, Si 和 Fe 均匀分布在晶体结构中(见图 3e~图 3f)。Si/Fe (摩尔比)为 24.56 (表 1), 与原料投加比(25:1)接近。

图 4 为 MFI-Fe 的 BET 表征结果。MFI-Fe 的 N₂ 吸脱附曲线属于 I 型(见图 4a)。吸附和脱附曲线在低压区重合, 在中高压区存在明显的回滞环, 表

明 MFI-Fe 同时含有微孔和介孔结构^[21]。从孔径分布曲线可知, MFI-Fe 的孔径主要集中在 4~8 nm (见图 4b)。MFI-Fe 的比表面积和外表面积分别达到 $343.71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $176.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 2)。较大的比表

面积和外表面积能够使更多的活性位点暴露出来, 提高催化性能。MFI-Fe 的平均孔径达到 4.19 nm (见表 2), 能够保障 ARG 分子顺利进入孔道, 在活性位点上发生反应。

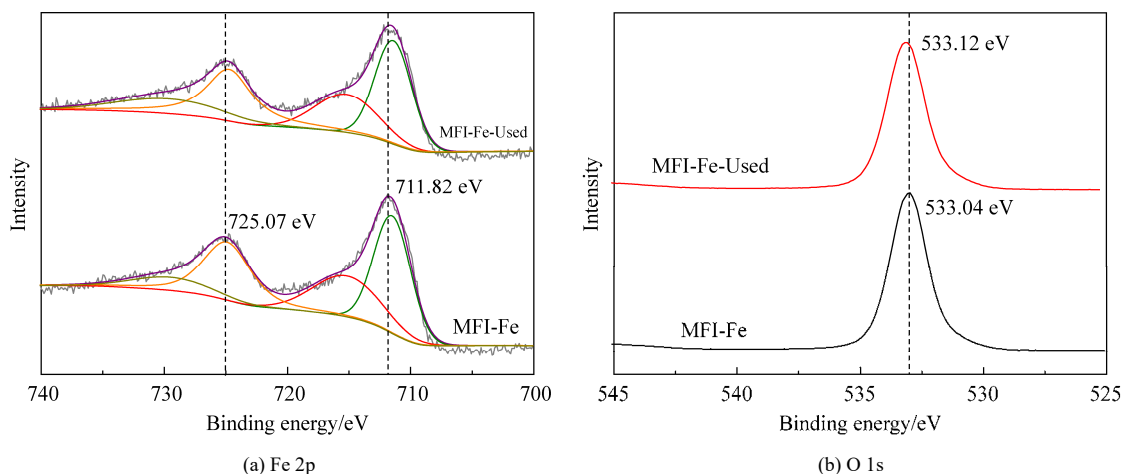


图 2 反应前后 MFI-Fe 的 XPS 谱

Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) of MFI-Fe before and after reaction

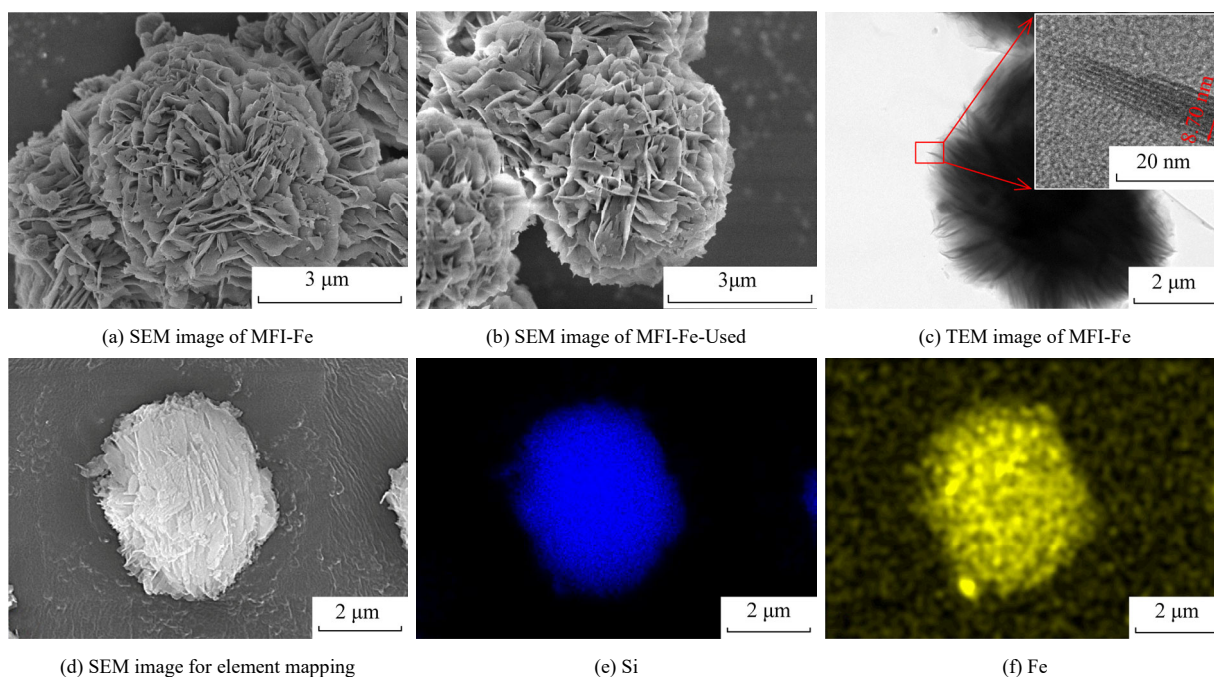


图 3 催化剂的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 Scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) images of catalysts

表 1 反应前后 MFI-Fe 中各元素比例

Table 1 Ratios of the elements in MFI-Fe before and after reaction

Sample	Si	Fe	Na	O
MFI-Fe	30.21	1.23	0.36	68.21
MFI-Fe-Used	30.61	1.10	0.03	68.26

x is mole fraction.

2.2 MFI-Fe 的催化性能测试

2.2.1 MFI-Fe、 H_2O_2 和 MFI-Fe/ H_2O_2 活性对比

图 5a 为 MFI-Fe、 H_2O_2 和 MFI-Fe/ H_2O_2 去除 ARG 结果。由于 H_2O_2 通过自身分解产生自由基等活性物质的速率很慢, 所以仅添加 H_2O_2 时, 经过 180 min 反应后, ARG 的去除率只有约 5.71%。仅添加 MFI-Fe 时, 通过吸附作用, 约 4.12%的

ARG 被去除, 表明通过 MFI-Fe 吸附去除 ARG 的作用十分微弱。而当 H_2O_2 和 MFI-Fe 同时存在时, ARG 被快速去除; 经过 180 min 反应后, ARG 的去除率达到约 98.40%。MFI-Fe 可能通过活化 H_2O_2

产生活性物质, 从而去除水中的 ARG^[7]。而且, 反应 180 min 后, TOC 去除率约为 54.63%(见图 5b), 表明部分 ARG 被彻底矿化为 CO_2 和 H_2O 。

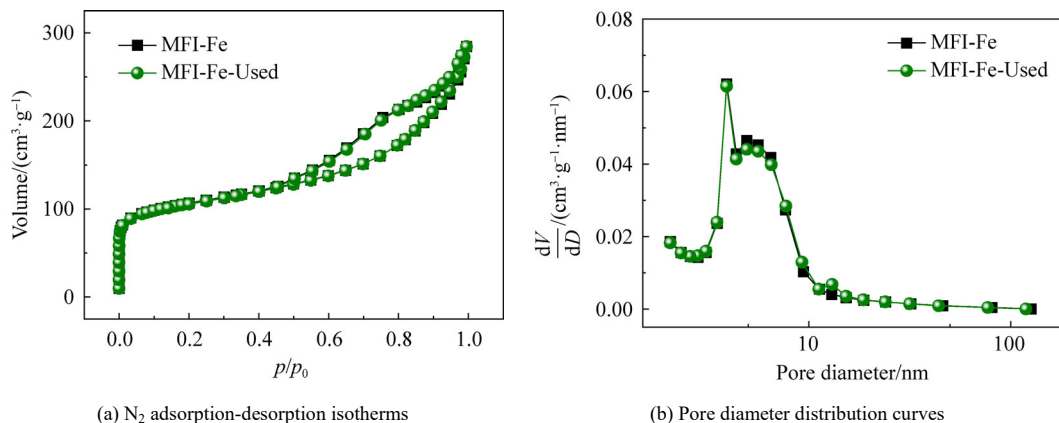


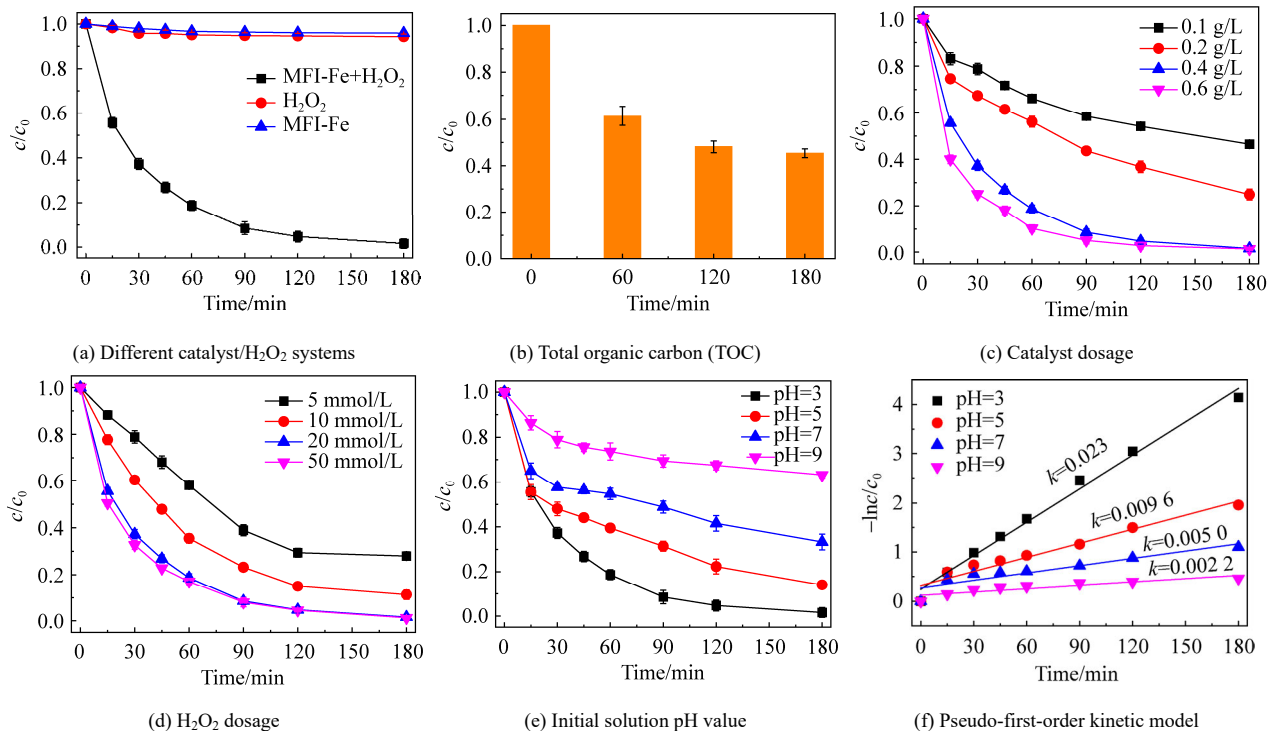
图 4 反应前后 MFI-Fe 的 BET 结果

Fig. 4 BET results of MFI-Fe before and after reaction

表 2 MFI-Fe 反应前后质构特性参数

Table 2 Texture properties of MFI-Fe before and after reaction

Sample	BET surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	External surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Micropore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mesopore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore radius/ nm
MFI-Fe	343.71	176.78	0.36	0.088	0.27	4.19
MFI-Fe-Used	324.93	175.88	0.36	0.087	0.27	4.49



Except for the investigated parameter, other parameters were set as follows: $c_{\text{ARG}}=20 \text{ mg/L}$, $c_{\text{catalyst}}=0.40 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=20 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=3.0$, $T=25^\circ\text{C}$.

图 5 不同催化系统中 ARG 降解效果

Fig. 5 Degradation of ARG in different catalytic systems

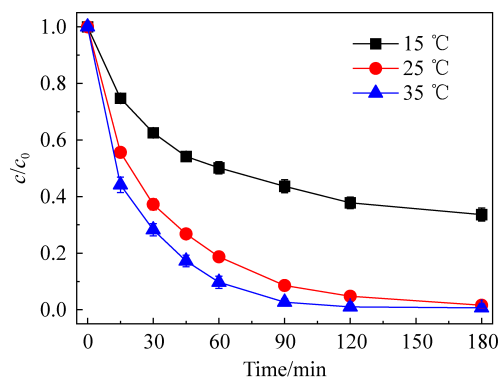
2.2.2 催化剂和 H_2O_2 投加量的影响 图 5c 和图 5d 为催化剂和 H_2O_2 投加量对 ARG 降解效果的影响。当催化剂投加量从 0.10 g/L 增加到 0.40 g/L 时, 在 180 min 内, ARG 的去除率从 53.51% 迅速增加到 98.40%。当催化剂投加量进一步增加到 0.60 g/L 时, ARG 的去除率仅提升为 98.63%。这主要是由于催化剂投加量增加后能够提供更多的活性位点, 更高效地活化 H_2O_2 ; 当 H_2O_2 活化效率达到最高后, 增加催化剂投加量不会进一步增加污染物去除率^[22]。类似, ARG 去除率随着 H_2O_2 投加量(5~20 mmol/L) 的增加而增加。当 H_2O_2 投加量达到 20 mmol/L 时, ARG 的去除率达到约 98.40%。继续增加 H_2O_2 投加量至 50 mmol/L, 与 H_2O_2 投加量为 20 mmol/L 相比, 在反应前 60 min, ARG 的去除率更高。但经过 180 min 反应后, 总体 ARG 的去除率相当。因此, 最优的催化剂和 H_2O_2 投加量分别为 0.40 g/L 和 20 mmol/L。

2.2.3 pH 值的影响 图 5e 为 pH 值对 MFI-Fe 活化 H_2O_2 降解 ARG 性能影响。当 pH 值为 3~9 时, 随着 pH 值的增加, ARG 的去除速率逐渐下降。pH 值为 3 时, 反应活性最高, 反应速率常数为 0.023 min^{-1} , 是 pH 值为 9 时速率常数的 10.45 倍(见图 5f)。由于 pH 较低时有助于活化 H_2O_2 产生 $\text{HO}\cdot$, 从而加速 ARG 的降解^[23]。此外, 在 pH 值较高时, 部分 H_2O_2 会分解产生 H_2O 和 O_2 , 而不是转化为 $\text{HO}\cdot$, 从而造成 ARG 的去除率下降^[24]。因此, 最优的溶液 pH 值为 3。

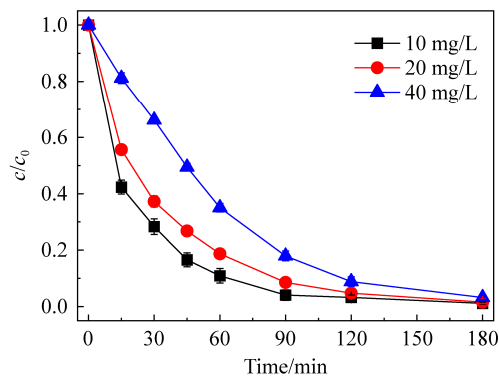
2.2.4 溶液温度和 ARG 浓度的影响 图 6a 为溶液温度对 ARG 降解的影响。随着反应温度的增加, ARG 的去除效率逐渐增加。由于增加温度不仅能够强化催化剂对 H_2O_2 的活化效率, 产生更多的活性物种, 而且能够提高分子扩散效率^[25]。图 6b 为溶液中 ARG 浓度对 ARG 降解的影响。随着溶液中 ARG 浓度的增加, ARG 的去除效率逐渐下降。由于 ARG 浓度较高时, 反应体系中活性物质相对不足, 不足以快速去除 ARG。

2.2.5 共存离子的影响 由于自然水体中含有大量的离子, 研究竞争离子对催化剂活性的影响具有重要意义。图 7a 为各种竞争离子和腐殖酸(HA)对 MFI-Fe 活化 H_2O_2 降解 ARG 性能的影响。其中, NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对 ARG 的去除效率几乎无影响。加入 2 mg/L 的 HA 后, ARG 的去除率由 98.40% 降至 85.74%, 主要归因于 HA 能够与 ARG 竞争活性自由基^[26]。加入 10 mmol/L 的 HCO_3^- 后, ARG 的去

除率显著降低(4.37%)。随着 HCO_3^- 浓度的增加, ARG 的去除率逐渐降低(见图 7b)。主要归因于加入 HCO_3^- 后溶液 pH 值升高(见图 7c), 抑制 H_2O_2 活化产生 $\text{HO}\cdot$ 。此外, HCO_3^- 能与 $\text{HO}\cdot$ 反应生成低氧化能力的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$, 导致催化活性下降^[27]。



(a) Reaction temperature



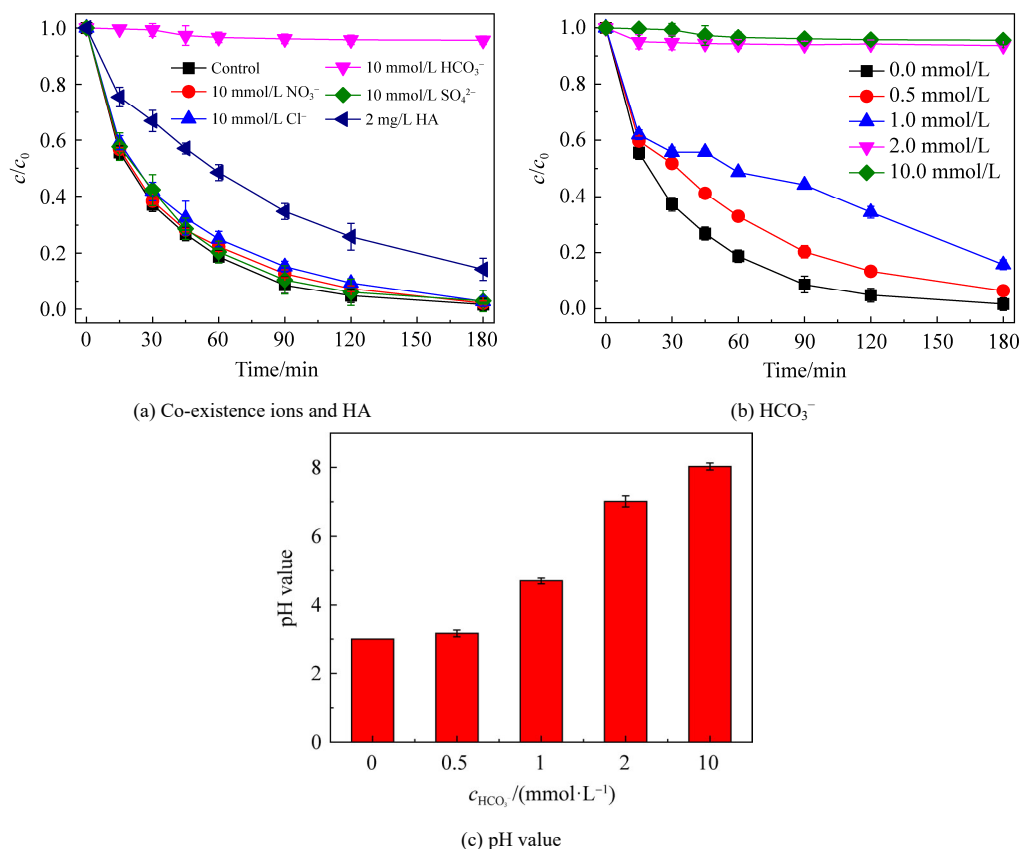
(b) Concentration of ARG

$c_{\text{ARG}}=20 \text{ mg/L}$, $c_{\text{catalyst}}=0.40 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=20 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=3.0$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

图 6 不同反应条件时 ARG 降解效果

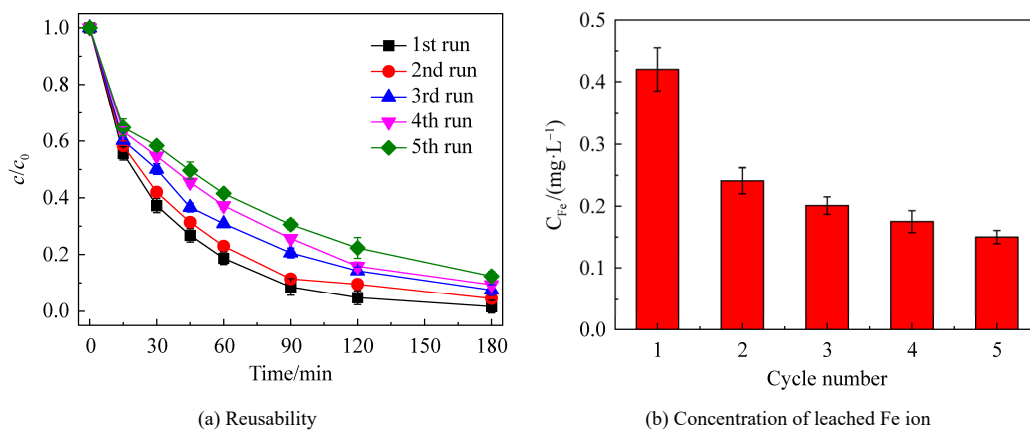
Fig. 6 Degradation of ARG in different reaction conditions

2.2.6 重复利用性能 图 8a 为 MFI-Fe 的重复利用性能。经过 5 次重复利用后, ARG 的去除率仍然达到 87.64%, MFI-Fe 具有良好的循环利用性能。通过反应前后 MFI-Fe 的 XRD 和 FTIR 谱对比可知, 反应后 MFI-Fe 仍然保持完整的 MFI 型分子筛晶体结构, 表明 MFI-Fe 具有稳定的骨架结构。此外, 反应前后 MFI-Fe 的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布曲线几乎完全一致, 进一步表明反应过程中 MFI-Fe 的结构未被破坏。在 MFI-Fe 重复利用 5 次过程中, Fe 的浸出量均小于 0.42 mg/L(见图 8b)。与已报导的类芬顿催化剂相比, 本工作中催化剂在类芬顿反应中 Fe 的浸出量和浸出率均更低(见表 3), 再次表明其具有良好的稳定性。因此, 稳定的晶体结构为 MFI-Fe 优异的催化稳定性提供保障。



$c_{\text{ARG}}=20 \text{ mg/L}$, $c_{\text{catalyst}}=0.40 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=20 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=3.0$, $T=25^\circ\text{C}$.

图 7 共存离子和腐殖酸对 MFI-Fe/ H_2O_2 降解 ARG 性能影响
Fig. 7 Effect of Co-existence ions and HA on the degradation of ARG by MFI-Fe/ H_2O_2



$c_{\text{ARG}}=20 \text{ mg/L}$, $c_{\text{catalyst}}=0.4 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=20 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=3.0$, $T=25^\circ\text{C}$.

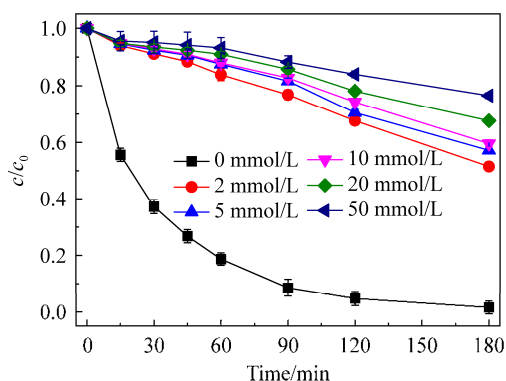
图 8 MFI-Fe 的催化稳定性
Fig. 8 Catalytic stability of MFI-Fe

表 3 类芬顿反应中 Fe 浸出浓度

Table 3 Concentration of leached Fe during the Fenton-like reactions

Number	Catalyst	Solution pH value	Catalyst dosage/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration of leached Fe/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Leaching rate of Fe/($\text{mg}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Reference
1	Fe^0	4.00–5.00	0.50	19.65	39.30	[28]
2	$\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$	7.21	0.20	0.49–1.17	2.45	[29]
3	Fe_xO_y	1.00	2.00	6.00–6.50	5.85	[30]
4	Fe_xO_y	13.00	2.00	1.20–1.30	0.60–0.75	[30]
5	Fe@C	3.00	0.25	60.00–70.00	240.00–280.00	[31]
6	MFI-Fe	3.00	0.40	0.15–0.42	0.38–1.05	This work

2.2.7 降解机理分析 叔丁醇可作为 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭剂, 通过向反应溶液中加入叔丁醇能够研究 $\text{HO}\cdot$ 对反应的影响^[32]。由图 9 可见, 向反应溶液中加入少量的叔丁醇(2 mmol/L)后, ARG 的去除率即显著下降。而且, 随着叔丁醇添加量的增加, ARG 的去除率逐渐下降。当叔丁醇的添加量为 50 mmol/L 时, ARG 的去除率下降到 23.45%。表明 $\text{HO}\cdot$ 在 ARG 的去除过程中起主要作用, 即 MFI-Fe 通过活化 H_2O_2 产生 $\text{HO}\cdot$ 将 ARG 降解。



$c_{\text{ARG}}=20 \text{ mg/L}$, $c_{\text{catalyst}}=0.40 \text{ g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=20 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=3.0$, $T=25^\circ\text{C}$.

图 9 自由基捕获剂对 MFI-Fe/ H_2O_2 降解 ARG 性能影响
Fig. 9 Effect of radical scavengers on the degradation of ARG by MFI-Fe/ H_2O_2

3 结论

针对催化剂在酸性条件下 Fe 易浸出导致催化活性下降的问题, 本工作合成纳米片形 MFI-Fe 分子筛催化剂, 提高其在类芬顿反应中的稳定性。MFI-Fe 为纳米片形, 具有微介孔复合结构, 比表面积达到 $343.71 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 4.19 nm 。MFI-Fe 通过活化 H_2O_2 产生 $\text{HO}\cdot$ 降解水中 ARG。在溶液 pH 值为 3~9 时, 随着溶液 pH 值的增加, ARG 去除速率逐渐下降。在 pH 值为 3 时, 反应速率最大 (0.023 min^{-1})。在 $\text{pH}=3$ 、 25°C 、 0.40 g/L MFI-Fe、 20 mmol/L H_2O_2 、 180 min 条件下, ARG (20 mg/L) 的去除率达到约 98.40%。 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 共存离子对 ARG 的去除无影响; HA 会与 ARG 竞争 $\text{HO}\cdot$, 导致 ARG 去除率略微下降; HCO_3^- 不仅会造成溶液 pH 上升, 而且会消耗溶液中 $\text{HO}\cdot$, 从而显著抑制 ARG 的降解。MFI-Fe 重复利用 5 次后, ARG 的去除率仍然保持在 87.64%, 表明其具有良好的催化稳定性。

参考文献:

[1] JI Y J, ZHANG W L, YANG H H, et al. Green synthesis of

poly(pyrrole methane) for enhanced adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 590: 396–406.

- [2] LIU Y, ZHU W Y, GUAN K, et al. Freeze-casting of alumina ultra-filtration membranes with good performance for anionic dye separation[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(10): 11901–11904.
- [3] JI Y J, XU F Y, WEI W, et al. Efficient and fast adsorption of methylene blue dye onto a nanosheet MFI zeolite[J]. *J Solid State Chem*, 2021, 295: 121917.
- [4] ABILAJI S, SATHISHKUMAR K, NARENKUMAR J, et al. Sequential photo electro oxidation and biodegradation of textile effluent: Elucidation of degradation mechanism and bacterial diversity[J]. *Chemosphere*, 2023, 331: 138816.
- [5] 郑佳红, 蔺小朋. 氮化碳纳米棒负载 CuFeS_2 纳米颗粒的制备及其在光-Fenton体系下催化性能的提升[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(10): 2662–2672.
ZHENG Jiahong, LIN Xiaopeng. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(10): 2662–2672.
- [6] 郑佳红, 郑馨. 氮掺杂石墨碳负载 Fe-Mn 普鲁士蓝类似物衍生的 FeMnO 的制备及活化单过硫酸盐去除罗丹明 B[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(5): 1578–1588.
ZHENG Jiahong, ZHENG Xin. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(5): 1578–1588.
- [7] SHI B F, ZHAO C C, JI Y J, et al. Promotion effect of PANI on Fe-PANI/Zeolite as an active and recyclable Fenton-like catalyst under near-neutral condition[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 508: 145298.
- [8] RAO Y F, HAN F M, CHEN Q, et al. Efficient degradation of diclofenac by LaFeO_3 -catalyzed peroxymonosulfate oxidation: -kinetics and toxicity assessment[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 299–307.
- [9] WANG L X, WANG L, MENG X J, et al. New strategies for the preparation of sinter-resistant metal-nanoparticle-based catalysts[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(50): e1901905.
- [10] 王炫, 陈俊涛, 张谦, 等. 蛭石- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 非均相 Fenton 催化剂降解水中罗丹明 B 染料[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(7): 1003–1010.
WANG Xuan, CHEN Juntao, ZHANG Qian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(7): 1003–1010.
- [11] DENG J H, JIANG J Y, ZHANG Y Y, et al. FeVO_4 as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II[J]. *Appl Catal B Environ*, 2008, 84(3/4): 468–473.
- [12] DE SOUZA W F, GUIMARÃES I R, OLIVEIRA L C A, et al. Natural and H_2 -reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2007, 278(1/2): 145–151.
- [13] SU Y C, ZHAO X L, BI Y J, et al. High-concentration organic dye removal using $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3.9\text{MoO}_3$ nanowires as Fenton-like catalysts[J]. *Environ Sci: Nano*, 2018, 5(9): 2069–2076.
- [14] RODRÍGUEZ A, OVEJERO G, SOTELO J L, et al. Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(2): 498–505.
- [15] XIE R J, LIU G Y, LIU D P, et al. Wet scrubber coupled with heterogeneous UV/Fenton for enhanced VOCs oxidation over Fe/ZSM-5 catalyst[J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 401–408.
- [16] JI Y J, SHI B F, YANG H H, et al. Synthesis of isomorphous MFI nanosheet zeolites for supercritical catalytic cracking of *n*-dodecane[J]. *Appl Catal A Gen*, 2017, 533: 90–98.
- [17] 姬亚军, 李甜甜, 高培林, 等. 等级孔 MFI 分子筛的合成及高效吸

- 附结晶紫性能研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2021, 34(2): 277–282.
- JI Yajun, LI Tiantian, GAO Peilin, et al. J Xinyang Norm Univ Nat Sci Ed, 2021, 34(2): 277–282.
- [18] YAN Y, JIANG S S, ZHANG H P, et al. Preparation of novel Fe-ZSM-5 zeolite membrane catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a membrane reactor[J]. Chem Eng J, 2015, 259: 243–251.
- [19] ZHU Q, YAN J R, DAI Q G, et al. Ethylene glycol assisted synthesis of hierarchical Fe-ZSM-5 nanorods assembled microsphere for adsorption Fenton degradation of chlorobenzene[J]. J Hazard Mater, 2020, 385: 121581.
- [20] JIANG X, SU X F, BAI X F, et al. Conversion of methanol to light olefins over nanosized [Fe, Al]ZSM-5 zeolites: Influence of Fe incorporated into the framework on the acidity and catalytic performance[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2018, 263: 243–250.
- [21] 王英杰, 李博文, 何佳丽, 等. 核壳型介微孔复合分子筛 MCM-41@TS-1 的合成及其催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2611–2621.
- WANG Yingjie, LI Bowen, HE Jiali, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2611–2621.
- [22] DAI C, TIAN X K, NIE Y L, et al. Effect of the interaction mode of H_2O_2 over CuMnO_2 surface on $\cdot\text{OH}$ generation for efficient degradation of ofloxacin: Activity and mechanism[J]. Chem Eng J, 2023, 451: 138749.
- [23] TONG M P, LIU F Y, DONG Q Q, et al. Magnetic Fe_3O_4 -deposited flower-like MoS_2 nanocomposites for the Fenton-like *Escherichia coli* disinfection and diclofenac degradation[J]. J Hazard Mater, 2020, 385: 121604.
- [24] 任凯文, 王雨昕, 马建超. Fe_3O_4 @SPC 类芬顿氧化降解苯酚[J]. 精细化工, 2022, 39(6): 1242–1249.
- REN Kaiwen, WANG Yuxin, MA Jianchao. Fine Chem, 2022, 39(6): 1242–1249.
- [25] LUO X L, HU H T, PAN Z, et al. Efficient and stable catalysis of hollow Cu_9S_5 nanospheres in the Fenton-like degradation of organic dyes[J]. J Hazard Mater, 2020, 396: 122735.
- [26] TAN J Q, WANG J J, TAN Z J, et al. Efficient activation of peroxydisulfate by a novel magnetic nanocomposite lignin hydrogel for contaminant degradation: Radical and nonradical pathways[J]. Chem Eng J, 2023, 451: 138504.
- [27] HE Y Z, WANG Z W, WANG H, et al. Confinement of ZIF-derived copper-cobalt-zinc oxides in carbon framework for degradation of organic pollutants[J]. J Hazard Mater, 2022, 440: 129811.
- [28] OUYANG Q, LIAN J T, LU B Z, et al. Effects and mechanisms of lincomycin degradation by six promoters in the $\text{mZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems[J]. Chem Eng J, 2020, 387: 123417.
- [29] WANG X H, NAN Z D. Highly efficient Fenton-like catalyst Fe-g- C_3N_4 porous nanosheets formation and catalytic mechanism[J]. Sep Purif Technol, 2020, 233: 116023.
- [30] LIU B M, LIU Z X, YU P, et al. Enhanced removal of tris(2-chloroethyl) phosphate using a resin-based nanocomposite hydrated iron oxide through a Fenton-like process: Capacity evaluation and pathways[J]. Water Res, 2020, 175: 115655.
- [31] YAO Y Y, LAI L, YU Z X, et al. Carbon/iron by-product from catalytic methane decomposition as recyclable Fenton catalyst for pollutant degradation[J]. J Hazard Mater, 2022, 437: 129328.
- [32] JI Y J, XIE Y P, ZHENG L Y, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by porous Co-doped LaFeO_3 for organic pollutants degradation in water[J]. J Solid State Chem, 2021, 297: 122077.

Degradation of Acidic Red G by H_2O_2 Activated with Nanosheet MFI-Fe Zeolite

XU Feiya¹, JI Yajun², YANG Honghui³, LI Qingfei², ZHANG Zongwen¹, GUO Peiyin¹, LIU Minghua²

(1. Analysis & Testing Center, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, Henan, China; 2. Henan Key Laboratory for Synergistic Prevention of Water and Soil Environmental Pollution/School of Geographic Sciences, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, Henan, China; 3. School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Extended Abstract

Introduction The easy dissolution of Fe under acidic conditions results in the decreased activity of traditional Fenton-like catalysts. It was reported that the encapsulated or framework stabilized Fe-based materials showed excellent stability. Zeolite is a crystalline silicate/aluminosilicate with a stable framework structure, high specific surface area, uniform microporous and mesoporous structure, good acid-base resistance property. These characteristics make it a promising carrier or main material for Fenton-like catalysts. Therefore, a Fe-doped nanosheet MFI (MFI-Fe) zeolite was synthesized in this study. The Fe sites was embedded in the framework of MFI-Fe zeolite to inhibit the dissolution of Fe under acidic conditions, which could improve the performance of MFI-Fe zeolite for activating H_2O_2 towards acidic red G (ARG) degradation in water.

Methods With the assistance of diquatary ammonium-type structural directing agents, the solid products were obtained through hydrothermal reactions (160 °C, 5 d) using tetraethyl orthosilicate and ferric chloride as the main raw materials. Then, MFI-Fe zeolite was obtained by calcining the solid products in air at 550 °C for 3 h. X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N_2 adsorption-desorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were applied to determine the physicochemical properties of MFI-Fe zeolite. The prepared MFI-Fe zeolite was applied to active H_2O_2 for ARG degradation. The effects of catalyst dosage, H_2O_2 dosage, solution pH value, reaction temperature, ARG concentration and coexisting ions on the degradation of ARG were studied. The concentration of ARG in the water was determined by an ultraviolet and visible (UV-Vis) spectrophotometer.

Results and discussion According to the XRD and FTIR results, the prepared MFI-Fe zeolite exhibited the characteristic peaks of MFI zeolite, and there were not impurity peaks of silicon oxide or iron oxide, indicating that both silicon and iron entered into the framework of MFI zeolite. The XPS spectra of MFI-Fe zeolite exhibited peaks of Fe $2p_{3/2}$ and Fe $2p_{1/2}$ at 711.8 eV and 725 eV, respectively. They were very close to the binding energies of the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ peaks of Fe_2O_3 . Moreover, there was no Fe^{2+} peak (approximately 708 eV) in MFI-Fe zeolite. These results indicated that Fe in MFI-Fe zeolite existed in the form of +3 valence and was directly connected to O. The SEM images showed that MFI-Fe zeolite was composed of many nanosheets. Si and Fe were uniformly distributed in the crystals. According to the N_2 adsorption and desorption results, the specific surface area and external surface area of MFI-Fe zeolite reached to $343.71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $176.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The average pore size of MFI-Fe zeolite reached 4.19 nm. These structural characteristics endowed MFI-Fe zeolite with excellent catalytic activity. The catalytic experiment results showed that ARG could only be rapidly removed when both H_2O_2 and MFI-Fe zeolite existed. The reaction mechanism results indicated that $\text{HO}\cdot$ was generated by the activating of H_2O_2 with MFI-Fe zeolite, leading to the degradation of ARG. In solution having pH values of 3–9, the removal rates of ARG gradually decreased with the increase of pH values. It can be explained that a lower pH value conducted to the activation of H_2O_2 , thereby accelerating the degradation of ARG. Under the optimum conditions (initial pH=3, 25 °C, MFI-Fe 0.40 g/L, H_2O_2 20 mmol/L), the removal rate of ARG (20 mg/L) reached to 98.40% within 180 min. The coexistence of NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-} in the solution had not effect on the removal of ARG. The degradation of ARG was slightly inhibited by humic acid (HA). The removal rate of ARG was significantly slowed down with the coexistence of HCO_3^- . It can be explained that the pH value of the solution would increase and partial $\text{HO}\cdot$ would be consumed when HCO_3^- is added into the reaction system. After reuse for 5 times, the concentrations of leached Fe were less than 0.42 mg/L, and the removal rates of ARG exceeded 87.64%.

Conclusions A nanosheet MFI-Fe zeolite was synthesized and applied to active H_2O_2 for ARG degradation. When the pH value of the solution was between 3 and 9, the removal rates of ARG gradually decreased with the increase of the solution pH values. The reaction rate reached to the maximum (0.023 min^{-1}) at a pH value of 3. Under the optimal conditions (pH=3, 25 °C, 0.40 g/L MFI-Fe and 20 mmol/L H_2O_2), the removal rate of ARG (20 mg/L) reached approximately 98.40% within 180 min. The coexistence of NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-} ions in the solution had not effect on the removal of ARG, while the degradation of ARG was slightly inhibited by humic acid (HA). The removal rate of ARG decreased significantly with the coexistence of HCO_3^- . After reuse for 5 times, the concentrations of leached Fe were less than 0.42 mg/L, and the removal rates of ARG exceeded 87.64%.

Keywords MFI zeolite; fenton-like reaction; acidic red G; degradation