

ZSM-5分子筛的制备及其催化降解有机胺废水的条件优化

徐国皓¹, 牟悦², 王朝兵¹, 李语炎¹, 张盈盈¹, 刁明薇¹

(1 阜阳师范大学 化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 2360372; 2 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘要 为了处理高浓度有机胺废水, 分别用NaOH、Na₂CO₃和CH₃COONa溶液对ZSM-5分子筛进行碱处理, 采用XRD、N₂吸附、ICP-AES和SEM对样品进行表征, 考察了NaOH、Na₂CO₃和CH₃COONa对ZSM-5分子筛物化性质的影响。将不同碱溶液处理前后的ZSM-5负载Fe, 进行高浓度有机胺废水的氧化降解。结果表明: 与常规碱NaOH和Na₂CO₃相比, CH₃COONa溶液可以有效地引入介孔结构, 并且CH₃COONa对ZSM-5分子筛的形貌和结构影响较小, 成孔速率及深度更加容易控制。当CH₃COONa溶液浓度为4.0 mol·L⁻¹时, 化学需氧量(COD_{Cr})去除率最高可达86.4%。在此基础上, 运用均匀设计法对有机胺废水催化降解的条件进行进一步优化, 确定了最佳的有机胺废水处理条件: 催化剂用量为40 g·L⁻¹, 反应温度为95 °C, 反应时间为150 min, 溶液初始pH为5, H₂O₂用量为120 mL·L⁻¹, 此条件下COD_{Cr}去除率高达99.6%。

关键词 乙酸钠; ZSM-5分子筛; 介孔; 有机胺废水; 均匀设计法

中图分类号 TQ426.81 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)01-0022-06

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250743

Preparation of ZSM-5 zeolites and optimization of conditions for the degradation of organic amine waste water

XU Guohao¹, MU Yue², WANG Chaobing¹, LI Yuyan¹, ZHANG Yingying¹, DIAO Mingwei¹

(1 School of Chemistry and Materials Engineering, Fuyang Normal University, Fuyang 236037, Anhui China; 2 School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract In order to treat high concentration organic amine wastewater, ZSM-5 zeolites were treated with NaOH, Na₂CO₃ and CH₃COONa solution respectively. The samples were characterized by XRD, N₂ adsorption, ICP-AES and SEM. The effects of NaOH, Na₂CO₃ and CH₃COONa solution on the structure and physicochemical properties of ZSM-5 zeolites were investigated. The ZSM-5 zeolites were loaded with Fe before and after the treatment with different alkali solutions to oxidate and degradate the high concentration organic amine wastewater. The results showed that compared with the conventional alkali NaOH and Na₂CO₃, CH₃COONa solution could effectively introduce mesoporous structure. Moreover, CH₃COONa had less impact on the morphology and structure of ZSM-5 zeolite, and the pore formation rate and depth were easier to control. When the concentration of CH₃COONa solution was 4.0 mol·L⁻¹, the removal rate of chemical oxygen demand (COD_{Cr}) was up to 86.4%. On this basis, the uniform design method was used to further optimize the conditions for catalytic degradation of organic amine waste water, and the optimal treatment conditions were determined as follows: catalyst dosage of 40 g·L⁻¹, reaction temperature of 95 °C, reaction time of 150 min, initial pH of the solution of 5, amount of H₂O₂ of 120 mL·L⁻¹. Under these conditions, the COD_{Cr} removal rate could reach as high as 99.6%.

Keywords CH₃COONa; ZSM-5 zeolite; mesoporous; organic amine waste water; homogeneous design method

收稿日期 2023-03-03

作者简介 徐国皓(1993-), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 多相催化, E-mail: 1447667520@qq.com

基金项目 阜阳师范大学2022年博士科研启动基金资助项目(2023KYQD0006)

近年来,随着经济高速发展,全国工业废水的排放量逐年增加,这对我国水资源安全存在重大污染威胁,其中有机胺废水等化工废水更是对水资源环境的污染更为严重^[1].有机胺废水在工业生产中主要来源于纺织类、皮革和轮胎等工业,其成分主要含三乙胺、甲胺及一些其他微量的副产物,属于难生物降解、毒性强的高氮低碳型废水^[2].直接排放未经处理的有机胺废水会严重破坏周围生态环境并对人体健康造成巨大的危害^[3].

目前,国内外学者主要采用化学法处理有机胺废水,其中通过催化氧化方法降解有机胺废水以其处理时间短、降解效果优、处理量大等特点成为该研究领域的热点^[4].王孙峻等^[5]采用Fenton氧化法处理三乙醇胺废水,其脱除率可达61.8%,具有良好的降解废水效果,但Fenton氧化法属于均相催化,后续操作需要额外增加分离工艺,流程繁琐使其应用受限.非均相 Fe^{3+} 催化剂为类Fenton试剂,其和 H_2O_2 共同作用产生的强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 自由基能够有效地催化降解各种有毒的和难处理的有机化合物,该催化剂因其具有催化剂和反应介质容易分离和回收、处理效果好、能循环使用等优点而引起了广泛关注^[6].许俊强等^[7]采用微孔ZSM-5分子筛负载Fe制备非均相催化剂,对催化降解高浓度焦化废水进行了研究,结果发现这种催化剂具有较好的降解效果.

ZSM-5作为微孔分子筛催化剂的代表,能够应用于多种催化反应体系^[8].但ZSM-5分子筛的孔径过小,微孔尺寸在一定程度上限制了有机胺分子的扩散,导致有机胺废水的催化降解效果较差.采用碱溶液改性分子筛能够选择性地脱除分子筛的骨架硅物种,进而在分子筛内部引入介孔结构^[9].目前公开报道关于碱处理ZSM-5的研究大都是采用碱性较强的 Na_2CO_3 或 NaOH 溶液^[10],但对碱性较弱的 CH_3COONa 改性ZSM-5的研究较少.

因此,本文分别采用 NaOH 、 Na_2CO_3 和 CH_3COONa 溶液处理ZSM-5分子筛,并对改性后的ZSM-5分子筛负载Fe,制备非均相催化剂,考察了不同碱溶液对ZSM-5分子筛的孔结构、形貌和催化降解有机胺废水的影响;在确定最佳碱溶液之后,运用均匀设计法考察催化剂用量、反应温度、 H_2O_2 用量、反应时间、溶液初始pH对催化降解有机胺废水的影响,利用DPS软件分析处理数据,并在获得的理论最佳反应条件下进行验证,得到了催化降解有机胺废水的最佳反应条件.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 、硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、碳酸钠 $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ 、乙酸钠 $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ 、氢氧化钠(NaOH):分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;硅溶胶:质量分数25%,浙江宇达化工有限公司;四丙基氢氧化铵(TPAOH):质量分数25%,国药集团化学试剂有限公司.

X射线衍射仪(XRD):D8 ADVANCE型,德国Bruker;全自动物理化学吸附仪:AUTOSORB-1C型,美国康塔;制造的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES):Varian 710-ES型,美国Agilent;扫描电子显微镜(SEM):Merlin Compact型,德国卡尔·蔡司.

1.2 Fe/ZSM-5催化剂的制备

以硅溶胶为硅源, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为铝源,通过水热合成法,合成硅铝物质的量比为50的ZSM-5^[11].将ZSM-5分子筛分别加入到500 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液、500 mL $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液和500 mL $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液中,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴温度下搅拌2 h,然后抽滤、经过去离子水洗涤直至中性,在烘箱中经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜.将处理后的分子筛等体积浸渍质量分数为15.0% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,在烘箱中经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜,最后 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧3.5 h.将经 NaOH 溶液处理的样品记为 $\text{Fe/ZSM-5}(\text{OH}^-, 1.0)$;经 Na_2CO_3 溶液处理的样品记为 $\text{Fe/ZSM-5}(\text{CO}_3^{2-}, 2.0)$;经 CH_3COONa 溶液处理的样品记为 $\text{Fe/ZSM-5}(\text{CH}_3\text{COO}^-, 4.0)$;未经碱溶液处理的ZSM-5分子筛记为 $\text{Fe/ZSM-5}(0)$.

1.3 催化剂的表征

对催化剂进行晶相分析,测试条件为:衍射源 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),管电压40 kV,管电流40 mA, $5^\circ \sim 50^\circ$ 扫描,扫描速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.将ZSM-5(0)分子筛的相对结晶度记为100%,ZSM-5(*n*)分子筛的相对结晶度为XRD谱图中 2θ 为 7.8° 、 8.7° 、 22.9° 、 23.6° 和 24.3° 处的5个特征衍射峰的强度之和与ZSM-5(0)分子筛样品5个特征衍射峰的强度之和的比值. N_2 吸附-脱附表征是将高纯氮作为吸附质,通过BET方法计算样品的比表面积,用t-plot方法得到样品的外表面积、孔体积等数据.定量测定催化剂中Si、Al和Fe含量的测试条件为:分析波长为175~1050 nm,分辨率200 nm,采用HF将合成的

样品进行溶解并得到一定浓度的溶液后进行.在扫描电镜上观察样品形貌.

1.4 催化降解有机胺性能评价

降解的高浓度有机胺废水来自于上海绿强新材料有限公司生产分子筛过程中产生的废水,其成分复杂,主要包括四乙基氢氧化胺、三乙胺等有机胺成分,pH为12~13,COD_{Cr}为5030 mg·L⁻¹.取有机胺废水20 mL,调节pH为4后加入到装有催化剂的150 mL三口烧瓶中,滴加3 mL的H₂O₂,搅拌反应并计时.经过一段时间的降解后,静置取样,采用重铬酸钾法测定其化学需氧量(COD_{Cr}值)^[1].

2 结果与讨论

2.1 碱改性对 ZSM-5 晶体结构的影响

经过不同碱改性前后,ZSM-5的XRD谱图及其相对结晶度见图1.由图1可见:ZSM-5样品在 $2\theta=7.8^\circ, 8.7^\circ, 22.9^\circ, 23.6^\circ$ 和 24.3° 处均有MFI(双十元环的交叉孔道)结构的特征衍射峰,表明ZSM-5分子筛经过不同碱改性处理后仍保留其晶相结构^[12].从碱处理前后的相对结晶度可见:NaOH溶液对ZSM-5的结晶度影响最大, $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH改性ZSM-5时,ZSM-5的相对结晶度仅为26.0%;Na₂CO₃改性对结晶度影响次之,当采用 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Na₂CO₃溶液处理ZSM-5时,相对结晶度为74.8%;CH₃COONa溶液对分子筛的结晶度影响最小, $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的CH₃COONa溶液处理后,样品的相对结晶度为96.3%.这是因为Na₂CO₃和NaOH的碱性较强,对ZSM-5的骨架结构腐蚀程度更深,因此,分子筛的结晶度下降较为明显^[9];而CH₃COONa碱性较弱,对晶体结构破坏程度较浅,采用CH₃COONa改性ZSM-5分子筛

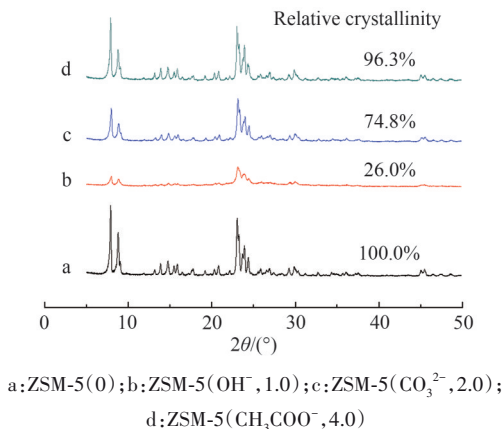
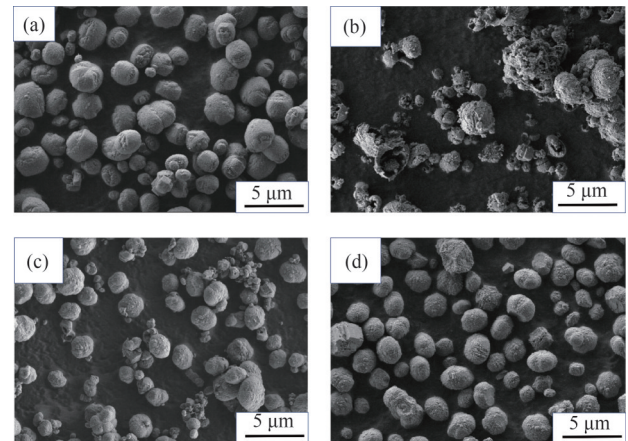


图1 ZSM-5分子筛的XRD谱图及其相对结晶度
Fig. 1 XRD and relative crystallinity of ZSM-5 zeolites

能够保持其较高的相对结晶度.

2.2 碱改性对 Fe/ZSM-5 表面形貌的影响

图2为Fe/ZSM-5经过不同碱改性前后的SEM照片.由图2可见:经过碱溶液处理后的分子筛样品,颗粒间排列的规整度下降,特别是采用NaOH溶液处理后,Fe/ZSM-5(OH⁻,1.0)分子筛颗粒的表面被严重腐蚀,骨架坍塌;采用Na₂CO₃溶液处理分子筛后,分子筛表面出现较多的裂纹和凹陷,并产生了较多小的晶粒,表明ZSM-5分子筛颗粒腐蚀较严重,但仍保持基本的ZSM-5分子筛晶体形貌;采用CH₃COONa溶液处理ZSM-5分子筛后,Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)分子筛表面形貌变化不大,表明通过CH₃COONa改性ZSM-5,对ZSM-5表面形貌结构影响较小.



(a) Fe/ZSM-5(0); (b) Fe/ZSM-5(OH⁻, 1.0);
(c) Fe/ZSM-5(CO₃²⁻, 2.0); (d) Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻, 4.0)

图2 碱溶液处理前后ZSM-5分子筛的SEM图

Fig. 2 SEM images of ZSM-5 before and after alkali treatment

2.3 碱改性对 ZSM-5 孔结构的影响

图3为碱改性前后样品的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布图.由图3可见:ZSM-5(0)分子筛属于典型的微孔结构,当使用碱溶液处理ZSM-5分子筛后,样品在3.8 nm处有明显的介孔孔径出现,说明在碱处理分子筛过程中引入了介孔结构,且NaOH溶液改性产生的介孔数量最多,CH₃COONa溶液处理产生的介孔数量最少.

表1为碱改性前后样品的孔结构参数和硅铝比.从表1可见:采用NaOH溶液和Na₂CO₃溶液处理ZSM-5分子筛,分子筛的微孔比表面积降低,介孔比表面积、介孔孔容和介孔比表面积占总面积的比例均增大,说明NaOH溶液和Na₂CO₃溶液虽然可以使分子筛产生更多介孔结构,但严重破坏了微孔的骨架结构;采用CH₃COONa溶液处理后,微孔比表

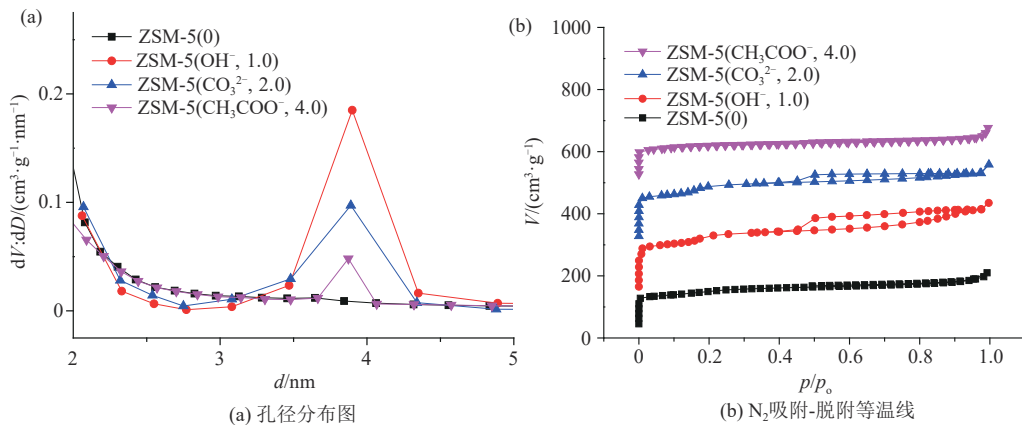


图3 碱改性对ZSM-5孔结构的影响

Fig. 3 Effect of alkali modification on pore structure of ZSM-5

表1 碱溶液处理前后ZSM-5分子筛的孔结构性质

Tab. 1 Pore structure properties of ZSM-5 before and after alkali treatment

样品	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{meso}}/A_{\text{BET}}$	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
ZSM-5(0)	337.444	98.921	238.523	0.061	0.302	50
ZSM-5(OH ⁻ , 1.0)	311.643	202.880	108.763	0.236	0.651	34
ZSM-5(CO ₃ ²⁻ , 2.0)	335.608	176.865	158.743	0.173	0.527	39
ZSM-5(CH ₃ COO ⁻ , 4.0)	343.608	148.148	195.460	0.094	0.431	43

面积降低较少,总比表面积、介孔比表面积、介孔孔径和介孔比表面积占总比表面积的比例均增大,说明CH₃COONa溶液能够在对分子筛骨架结构影响较小的基础上引入介孔结构,也与前面所述的XRD和SEM表征结果相符.另外,采用NaOH溶液处理对分子筛的硅铝比影响最大,1.0 mol·L⁻¹的NaOH溶液处理后,分子筛的硅铝比为34;采用Na₂CO₃溶液处理对硅铝比影响次之,CH₃COONa溶液处理影响最小.由于碱处理ZSM-5分子筛主要脱除分子筛内的骨架硅,随着碱性的增强,脱硅深度不断加深,NaOH和Na₂CO₃溶液的碱性较强,对分子筛的骨架结构腐蚀比较严重,所以ZSM-5分子筛的硅铝比变化较大;而CH₃COONa溶液碱性较弱,腐蚀程度很小.

2.4 碱改性对降解有机胺废水的影响

在催化剂的用量为20 g·L⁻¹、反应时间为2 h、反应的初始pH为4、H₂O₂的用量为90 mL·L⁻¹和反应温度为75 °C的条件下,进行分子筛催化降解有机胺废水实验,表2是经过不同碱改性前后分子筛催化降解有机胺废水的COD_{Cr}去除率.由表2可见:不使用碱溶液改性,COD_{Cr}去除率仅有44.9%,采用碱溶液改性,COD_{Cr}去除率升高,其中当采用CH₃COONa溶液处理ZSM-5时,COD_{Cr}去除率达到最高,为86.4%.

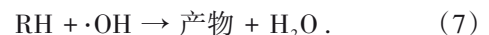
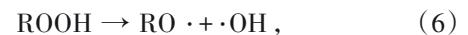
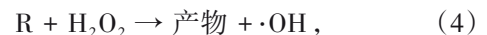
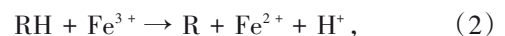
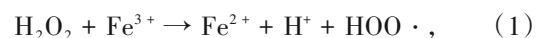
类Fenton氧化法是将Fe³⁺或其它金属离子负载在载体上制备成非均相催化剂,用以催化H₂O₂产生·OH自由基来催化降解有机物^[6].其作用机理如

表2 碱溶液改性对Fe/ZSM-5分子筛催化剂催化降解有机胺废水的影响

Tab. 2 Effect of alkali solution modification on catalytic degradation of organic amine wastewater by Fe/ZSM-5 catalyst

样品	$w(\text{Fe})/\%$	COD _{Cr} 去除率/%
Fe/ZSM-5(0)	14.1	44.9
Fe/ZSM-5(OH ⁻ , 1.0)	11.3	65.8
Fe/ZSM-5(CO ₃ ²⁻ , 2.0)	12.7	78.3
Fe/ZSM-5(CH ₃ COO ⁻ , 4.0)	14.6	86.4

式(1)-(7):



传统ZSM-5孔径约为0.5 nm,属于典型的微孔材料,其微孔孔径在一定程度上会限制反应物和产物的扩散,增大了分子的传质阻力^[13],所以未使用碱溶液改性的分子筛催化降解有机胺废水的COD_{Cr}去除率仅为44.9%.结合上文表征可知,经碱溶液改性ZSM-5分子筛,能够引入介孔结构,减小了反应物和产物的扩散阻力,能够在一定程度上提高分子的传质能力,为催化降解有机胺废水提供了有利条件,因此碱溶液改性后的催化剂COD_{Cr}去除率逐渐

升高.但采用 NaOH、Na₂CO₃ 溶液等常规碱溶液,对分子筛的表面形貌和骨架结构影响较大,扩孔速率及深度不易控制,容易造成分子筛骨架坍塌,分子筛的总比表面积减小,不利于活性组分 Fe³⁺ 的负载(表 2),因此催化降解有机胺废水的活性不高^[14];而采用 CH₃COONa 溶液改性,不但能够增加介孔体积,孔道疏通,减小了分子的扩散阻力,增大传质能力^[15],而且增加了分子筛的总比表面积,能够为活性组分提供更多吸附位点,有利于活性组分 Fe³⁺ 的负载,因此,Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)催化降解有机胺废水的效果达到最佳.

2.5 试验设计

采用 4.0 mol·L⁻¹ 的 CH₃COONa 溶液对常规微孔结构的 ZSM-5 分子筛进行改性,合成多级孔 ZSM-5 分子筛,并负载 Fe,制备多级孔 Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)分子筛作为均匀设计试验的催化剂,并对反应时间、反应温度、溶液初始 pH、催化剂用量、H₂O₂ 投加量 5 个影响有机胺废水催化降解的反应条件进行考察,每个反应条件因素划分成 8 个水平,各因素水平见表 3.采用 U₈^(8⁵) 均匀设计表,响应因子为 COD_{Cr} 去除率,均匀设计试验方案及结果见表 4.

表 3 各因素水平表

Tab. 3 Level table of factors

水平	不同因素				
	反应温度 /°C	反应时间 /min	催化剂用量 /(g·L ⁻¹)	溶液 初始 pH	H ₂ O ₂ 用量 /(mL·L ⁻¹)
1	60	10	5	1	15
2	65	30	10	2	30
3	70	50	15	3	45
4	75	70	20	4	60
5	80	90	25	5	75
6	85	110	30	6	90
7	90	130	35	7	105
8	95	150	40	8	120

2.5.1 均匀设计数据处理结果

以 COD_{Cr} 去除率作为目标函数,运用 DPS 数据处理系统软件中的二次多项式逐步回归方法对 Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)分子筛催化降解有机胺废水的均匀设计试验结果进行分析,得到催化降解有机胺废水的回归方程,见式(8):

$$Y = -2.68 + 5.9716X_3 \times X_3 - 0.1598X_4 \times X_4 + 0.01624X_1 \times X_4 + 0.001895X_2 \times X_5, \quad (8)$$

式中:Y 为 COD_{Cr} 去除率,%;X₁ 为反应温度,°C;X₂ 为反应时间,min;X₃ 为催化剂用量,g·L⁻¹;X₄ 为溶液初始 pH;X₅ 为 H₂O₂ 用量,mL·L⁻¹.

表 4 均匀设计试验方案及结果

Tab. 4 Uniform design test scheme and results

试验号	不同因素					COD _{Cr} 去除率 /%
	反应 温度/°C	反应时 间/min	催化剂 用量/(g·L ⁻¹)	溶液 初始 pH	H ₂ O ₂ 用量 /(mL·L ⁻¹)	
1	60	30	20	7	120	11.6
2	65	70	40	5	105	94.4
3	70	110	15	3	90	69.5
4	75	150	35	1	75	95.9
5	80	10	10	8	60	7.9
6	85	50	30	6	45	94.3
7	90	90	5	4	30	75.3
8	95	130	25	2	15	77.9

该回归方程的 $P=0.0134<0.05$, 相关系数 $R=0.986896$, 说明该回归方程可行并且拟合精度较高.由回归方程可知:催化剂用量对 Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)分子筛催化降解有机胺废水结果影响最大,其次是溶液初始 pH,反应温度、反应时间和 H₂O₂ 用量对 Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)分子筛催化降解有机胺废水结果影响较小.根据回归方程得到 Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)分子筛催化降解有机胺废水最优的反应条件为:反应时间 150 min,反应温度 95 °C,催化剂用量 40 g·L⁻¹,H₂O₂ 用量 120 mL·L⁻¹,溶液初始 pH=5,在此条件下,COD_{Cr} 去除率高达 99.9%.

2.5.2 优化验证试验

根据 Fe/ZSM-5(CH₃COO⁻,4.0)分子筛催化降解有机胺废水的最优反应条件:反应时间 150 min,反应温度 95 °C,催化剂用量 40 g·L⁻¹,H₂O₂ 用量 120 mL·L⁻¹,溶液初始 pH=5,做 3 次验证试验,试验结果见表 5,次 COD_{Cr} 去除率的平均值为 99.6%.可见实测 COD_{Cr} 去除率虽然略小于理论 COD_{Cr} 去除率,但较为接近,理论 COD_{Cr} 去除率与实测 COD_{Cr} 去除率的相对误差仅为 0.3%,说明由回归方程得到的理论值与实验值基本吻合,该回归方程具有较高的可靠性.

表 5 最佳条件下的试验效果

Tab. 5 Test results under optimal conditions

样品	COD _{Cr} 去除率/%
Fe/ZSM-5(CH ₃ COO ⁻ ,4.0)	99.6
Fe/ZSM-5(CH ₃ COO ⁻ ,4.0)	99.3
Fe/ZSM-5(CH ₃ COO ⁻ ,4.0)	99.9
平均值	99.6

3 结论

(1) 采用 CH₃COONa 溶液处理 ZSM-5 分子筛能

够起到碱改性的作用,与NaOH和 Na_2CO_3 溶液等常规碱溶液相比,在对分子筛的形貌结构影响较小的基础上有效地引入介孔结构.

(2)在反应时间为2 h、催化剂的用量为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2O_2 的用量为 $90\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 和反应的初始pH为4的反应条件下,采用碱溶液改性ZSM-5分子筛能够提高 COD_{Cr} 去除率,当 CH_3COONa 溶液浓度为 $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,催化降解有机胺废水的效果最好, COD_{Cr} 去除率可达86.4%.

(3)利用均匀设计试验优化Fe/ZSM-5(CH_3COO^- ,4.0)分子筛催化降解有机胺废水的反应条件,得出Fe/ZSM-5(CH_3COO^- ,4.0)分子筛催化降解有机胺废水的最佳反应条件:反应时间150 min,反应温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$,催化剂用量 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 用量 $120\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液初始pH=5,在此条件下, COD_{Cr} 去除率高达99.6%.

(4)采用均匀设计法,简化了工艺条件的优选程序,大幅减少了试验原料的用量,在一定程度上降低了试验成本,且理论 COD_{Cr} 去除率与实测 COD_{Cr} 去除率的相对误差仅为0.3%,表明均匀设计法是优化分子筛催化降解有机胺废水反应条件的一种理想方法.

参 考 文 献

- [1] 徐国皓,余金鹏,王鹏飞,等.多级孔Fe/ZSM-5分子筛催化降解有机胺废水条件优化[J].工业水处理,2019,39(5):34-36,41.
- [2] JIANG S, ZHANG H, YAN Y, et al. Preparation and characterization of porous Fe-Cu mixed oxides modified ZSM-5 coating/PSSF for continuous degradation of phenol wastewater [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 240: 108-116.
- [3] 冯雪梅,卫新来,陈俊,等.高级氧化技术在废水处理中的应用进展[J].应用化工,2020,49(4):993-996,1001.
- [4] PAN Y, ZHANG Y, HUANG Y, et al. Enhanced photocatalytic oxidation degradability for real cyanide wastewater by designing photocatalyst GO/TiO₂/ZSM-5: Performance and mechanism research [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131257.
- [5] 王孙崧,陈英文,魏基业,等.Fenton氧化法预处理高浓度有机胺废水的研究[J].工业水处理,2011,31(8):25-27.
- [6] GHASEMI Z, YOUNESI H, ZINATIZADEH A A. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO₂ supported on Fe-ZSM-5 [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 65: 357-366.
- [7] 许俊强,全学军,赵清华,等.Fe/ZSM-5催化降解高浓度焦化废水的研究[J].现代化工,2009,29(S1):174-176,178.
- [8] 李金林,蔡君,刘成超,等.干胶-水蒸汽辅助晶化法合成多级孔ZSM-5分子筛[J].中南民族大学学报(自然科学版),2019,38(1):1-6.
- [9] XU G, ZHANG P, CHENG J, et al. Preparation of a hollow HZSM-5 zeolite supported molybdenum catalyst by desilication-recrystallization for enhanced catalytic properties in propane aromatization [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 300: 122238.
- [10] PAGIS C, MORGADO Prates A R, FARRUSSENG D, et al. Hollow zeolite structures: An overview of synthesis methods [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(15): 5205-5223.
- [11] XU G H, YU J P, XU H S, et al. Catalytic performance of HZSM-5 zeolite treated by CH_3COONa [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(5): 546-552.
- [12] XU G, ZHU X. A core-shell structured Zn/SiO₂@ZSM-5 catalyst: Preparation and enhanced catalytic properties in methane co-aromatization with propane [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 293: 120241.
- [13] XU G, ZHANG P, CHENG J, et al. Coating mesoporous ZSM-5 by microporous silicalite-1 shell: Preparation and enhanced catalytic properties in methane co-aromatization with propane [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 330: 111494.
- [14] YANG Y, ZHU H, XU X, et al. Construction of a novel lanthanum carbonate-grafted ZSM-5 zeolite for effective highly selective phosphate removal from wastewater [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 324: 111289.
- [15] YUAN E H, TANG Z, MO Z, et al. A new method to construct hierarchical ZSM-5 zeolites with excellent catalytic activity [J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21: 957-965.

(责编&校对 刘钊)