

Fe-5A 催化亚甲基蓝溶液湿式 H_2O_2 氧化

刘剑^{1*}, 汪燕香¹, 彭钢¹, 张会平²

(1. 衡阳师范学院功能金属有机化合物湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421008; 2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要:以九水硝酸铁 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 和柱状5A分子筛为原料采用湿法浸渍法制备Fe-5A催化剂,催化湿式 H_2O_2 氧化亚甲基蓝溶液,考察了间歇反应器中pH值和温度对亚甲基蓝转化率的影响及在连续固定床反应器中床层催化剂装填量、进料液流量、温度和亚甲基蓝入口浓度对亚甲基蓝降解性能的影响。结果表明,在间歇反应中,在亚甲基蓝浓度50 mg/L、温度70℃、pH为2、反应20 min的条件下,亚甲基蓝的转化率为95.9%。固定床反应中,随温度降低及进料液流量增加,亚甲基蓝转化率降低;随亚甲基蓝入口浓度增加,亚甲基蓝和化学需氧量(COD)的转化率变化幅度很小。在温度70℃及pH=2、进料液流量4 mL/min、Fe-5A催化剂装填量1.25 g、亚甲基蓝浓度50~300 mg/L、固定床连续运转5 h的条件下,亚甲基蓝的转化率超过98%,COD转化率大于82%,铁浸出浓度低于3.5 mg/L,相同条件下,装填2.5 g 5A分子筛的固定床中50 mg/L亚甲基蓝的转化率仅为73.3%。
关键词: Fe-5A 催化剂; 催化; 湿式氧化; 亚甲基蓝; 间歇反应器; 固定床反应器

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2018)03-0646-06

Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Methylene Blue Solution Using Fe-5A

Jian LIU^{1*}, Yanxiang WANG¹, Gang PENG¹, Huiping ZHANG²

(1. Key Laboratory of Functional Metal-Organic Compounds of Hunan Province,
Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China)

Abstract: Fe-5A catalyst was prepared by wet impregnation method using $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and column 5A zeolite as raw materials. Batch experiments using Fe-5A as catalysts were conducted to investigate the effects of pH and temperature on methylene blue conversion. In addition, the effects of catalysts filling amount, feed flow rate, temperature and inlet methylene blue concentration on the of methylene blue degradation performance using Fe-5A catalyst in a continuous fixed bed reactor were studied. The results showed that the conversion rate was 95.9% at 20 min when the inlet methylene blue concentration was 50 mg/L, temperature was 70℃ and pH was 2. The conversion of methylene blue decreased with the decrease of temperature or the increase of flow rate during the fixed bed reaction. The change of methylene blue conversion rate and chemical oxygen demand (COD) conversion rate were very small as the increase of inlet methylene blue concentration. The conversion rates of methylene blue and COD were above 98% and 82%, respectively, and iron leaching concentration was below 3.5 mg/L under the conditions of initial concentration of methylene blue 50~300 mg/L, temperature of 70℃, pH of 2, feed flow rate of 4 mL/min, and Fe-5A catalyst filling amount of 1.25 g when the fixed bed was running continuously for 5 h. The methylene blue (50 mg/L) conversion rate was only 73.3% in the fixed bed of 2.5 g 5A zeolite at the same experimental conditions.

Key words: Fe-5A catalyst; catalytic; wet oxidation; methylene blue; batch reactor; fixed bed reactor

1 前言

亚甲基蓝(Methylene Blue)作为常见的偶氮染料广泛应用于纺织、造纸、印染和皮革等行业中,但产生的染料废水因具有高色度、强毒性(致癌、致畸、致突

变等)和易降解等特点给人类健康和水体环境造成严重危害,高效脱除废水中的染料引起了越来越多关注。

目前,已有很多种技术用于净化染料废水,如吸附法^[1]、膜分离法^[2]、电化学法^[3]、生物法^[4]和先进氧化工艺^[5]等。其中,催化湿式 H_2O_2 氧化法是以双氧水

收稿日期: 2017-09-01, 修回日期: 2017-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21376101); 湖南省教育厅科研项目(编号: 17A028, 16A029); 湖南省“十二五”重点学科和湖南省高校科技创新团队支持计划资助项目; 衡阳市科学技术发展计划项目(编号: 2015KJ23)

作者简介: 刘剑(1984-), 女, 湖南省汨罗市人, 博士, 副教授, 化学工程专业, Tel: 15364242328, E-mail: liu.jian1@mail.scut.edu.cn.

引用格式: 刘剑, 汪燕香, 彭钢, 等. Fe-5A 催化亚甲基蓝溶液湿式 H_2O_2 氧化. 过程工程学报, 2018, 18(3): 646-651.

Liu J, Wang Y X, Peng G, et al. Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Methylene Blue Solution Using Fe-5A (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 646-651, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217321.

为氧化剂的一种简单、高效且环境友好的先进氧化工艺,使用价格相对便宜的过渡金属(如 Fe²⁺)作为催化剂, H₂O₂ 在催化剂作用下分解为具有强氧化能力的羟基自由基(HO·),在温和条件下将染料氧化降解^[6,7].但这些均质化过渡金属催化剂在使用过程中回收困难,过渡金属离子易浸出造成二次污染,使后续处理工艺更复杂.异构化催化剂是将过渡金属负载于活性炭、分子筛、氧化硅等多孔载体上的一种复合材料,克服了均质化催化剂的缺陷,在材料的重复利用和避免二次污染等方面改进较大^[8]. Herney-Ranirez 等^[9]制备了 16wt% Fe-柱状皂石粘土,考察了其在间歇反应器中对橙黄 II 湿式氧化的催化能力,结果表明 4 h 内橙黄 II 完全降解, Femi's 方程与实验数据非常吻合. Hua 等^[10]研究了偶氮染料(甲基橙、直接棕、直接绿)在搅拌槽上由 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂催化的湿式氧化性能,结果表明,在最优操作条件下(温度 80℃, pH=3, 染料浓度 1000 mg/L, 催化剂浓度 27.71 g/L),氧化 2 h, 3 种染料的颜色脱除率、化学需氧量(COD)和总有机碳含量(TOC)减少率分别为 100%, 80%和 70%. Gao 等^[11]研究了搅拌槽中壳聚糖-Fe 对亚甲基蓝的降解,结果表明在最优操作条件下(亚甲基蓝浓度 120 mg/L, 催化剂投加量 10 g/L, 双氧水 1.2 g/L, 温度 30℃, 原始 pH 值),反应 90 min 时颜色脱除率高达 99%, COD 脱除率低于 60%.

但大部分关于偶氮染料的催化湿式氧化研究均在搅拌槽中进行,这类间歇反应器虽具有充分均匀混合的优点,但需装料和卸料等辅助工序,且存在产物损失较大及操作费用较高等缺点.连续固定床反应器克服了这些缺陷,废水通过反应器内的催化剂以相同的速度连续向前流动,出口处得到净化后的液体. Duarte 等^[12]报道了以 Fe-活性炭为催化剂,在固定床中催化纺织流出物阿尔新兰湿式氧化,在最优反应条件下颜色和 TOC 脱除率分别为 93.2%和 54.1%.除此之外,很少有关于染料废水在固定床中催化氧化降解的报道.

本工作通过湿法浸渍法制备柱状 5A 载铁催化剂 Fe-5A,研究了亚甲基蓝在间歇和固定床反应器中的催化湿式氧化性能,考察了 pH 值和温度对间歇反应中亚甲基蓝转化率的影响,重点探讨了固定床中催化剂装填量、进料液流量、温度和亚甲基蓝入口浓度对亚甲基蓝转化率的影响,研究了不同亚甲基蓝浓度下的 COD 转化率和铁浸出浓度.

2 实验

2.1 材料与试剂

商业 5A 分子筛(柱状,直径 1.6 mm,上海有新分子筛有限公司),亚甲基蓝和九水硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O,山东东亚化学股份有限公司], HNO₃和 H₂SO₄(衡阳市迅源化学试剂有限公司),双氧水(H₂O₂,西陇化工股份有限公司),硫酸银和试亚铁灵(嘉兴思诚化工有限公司),重铬酸钾(上海山浦化工有限公司),硫酸亚铁铵(天津市大茂化学试剂厂),以上试剂均为分析纯.

2.2 实验装置与分析仪器

D971 直流无极调速搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), KY-100 标准 COD 消解器(江苏科苑电子仪器有限公司), HJ-4 恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司), 不锈钢管(直径 20 mm, 长 80 mm, 定制), BT101L 智能流量型蠕动泵(保定雷弗流体科技有限公司), V5100 可见光分光光度计(上海元析仪器有限公司), TAS-990AFG 原子吸收光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司), EVO 10 扫描电镜(SEM, 德国蔡司公司).

2.3 Fe-5A 的制备与表征

以 5A 沸石和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为原料,采用湿法浸渍法制备 20wt% Fe-5A 催化剂,浸渍 10 h 后过滤烘干,在 450℃的空气气氛中煅烧 3 h,密封保存.用 SEM 对其表面形态进行分析.

2.4 亚甲基蓝浓度和化学需氧量的测定

2.4.1 亚甲基蓝浓度测定

配制一系列不同浓度的亚甲基蓝溶液,用可见光分光光度计测定其吸光度,绘制浓度-吸光度标准曲线,可得任意时刻亚甲基蓝的浓度,其转化率可由下式计算:

$$X_{\text{MB}} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别为亚甲基蓝初始和 t 时刻的浓度(mg/L).

2.4.2 化学需氧量(COD)测定

亚甲基蓝溶液中的 COD 采用重铬酸钾法测定(GB11914-89), COD 转化率由下式计算:

$$X_{\text{COD}} = \frac{[\text{COD}]_0 - [\text{COD}]_t}{[\text{COD}]_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, $[\text{COD}]_0$ 和 $[\text{COD}]_t$ 分别为初始和 t 时刻溶液中的 COD 浓度(mg/L).

2.5 亚甲基蓝的催化湿式氧化

2.5.1 间歇反应器中的催化湿式氧化

将 500 mL 初始浓度为 50 mg/L 的亚甲基蓝溶液置于 1 L 玻璃反应器中,加入 0.3 g H₂O₂ 并调节好 pH 值,

通过水浴锅控制恒温,用直流无极调速搅拌器搅拌,进行间歇反应,用分光光度计测定溶液初始吸光度.加入 1.5 g Fe-5A 催化剂,此时作为反应起点,每隔一段时间取样稀释测定其吸光度,计算亚甲基蓝的转化率.

固定反应温度 70℃,考察 pH 值对亚甲基蓝转化率的影响.在 pH=2 时考察温度的影响.

2.5.2 固定床反应器中的催化湿式氧化

以亚甲基蓝作为模拟污染物,用不锈钢管固定床反应器(直径 20 mm,长 80 mm)测定 Fe-5A 的催化活性,通过恒温水浴控制反应器恒温.

为保证亚甲基蓝溶液初始浓度均匀和反应器内温度稳定,不锈钢反应器两端填充玻璃珠(直径 2~3 mm),中间装填 Fe-5A 催化剂.进料储罐中亚甲基蓝和 H₂O₂ 混合均匀(浓度为 50 mg/L 的亚甲基蓝溶液 500 mL 加入 0.3 g H₂O₂),用 HNO₃ 调节溶液 pH 值至 2,溶液用蠕动

泵以升流式方式输送至反应器内,初始浓度和流出物浓度用分光光度计测定,铁离子浸出浓度用原子吸收光谱仪测定.

固定反应条件: pH=2,催化剂装填量 1.25 g,进料液流量 4 mL/min,温度 70℃,亚甲基蓝溶液入口浓度 50 mg/L.改变单一条件,考察其对亚甲基蓝降解性能的影响.

3 结果与讨论

3.1 SEM 表征

Fe-5A 催化剂和 5A 分子筛的 SEM 照片如图 1 所示.可以看出,5A 分子筛表面呈絮状晶体结构,Fe-5A 催化剂表面絮状结构消失,可能是生成的 Fe 物质覆盖其表面所致.

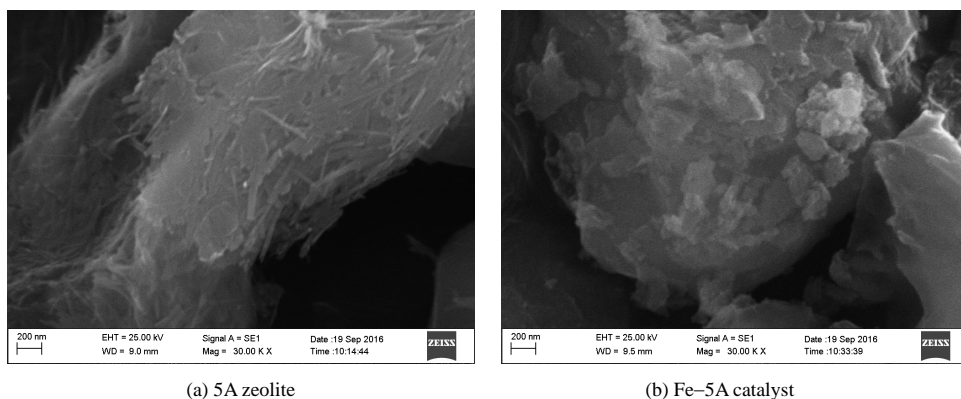


图 1 Fe-5A 催化剂和 5A 分子筛的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Fe-5A catalyst and 5A zeolite

3.2 间歇反应器中的催化湿式氧化

3.2.1 pH 值的影响

酸性(pH=2~4)条件下催化剂易激发 H₂O₂ 产生 HO·,因此有利于催化湿式 H₂O₂ 氧化反应进行.不同 pH 值下亚甲基蓝的转化率如图 2 所示.可以看出, pH 值为 1 和 2 时,亚甲基蓝降解速率几乎相同, pH 值提高至 3 时,亚甲基蓝降解速率略下降, pH 值继续提高至 4 时,亚甲基蓝降解速率显著降低.20 min 时, pH 值为 1, 2, 3 和 4 时的亚甲基蓝转化率分别为 97.2%, 95.9%, 88% 和 18.8%.这主要是因为合适的酸度可促进 HO·产生,有利于反应(3)~(5)进行,从而提高亚甲基蓝的转化率. Ramirez 等^[8]以 2 种不同载体[活性炭(H)和碳气凝胶(M)]及醋酸铁为原料制备 H-Fe 和 M-Fe,研究了其在间歇反应器中不同 pH 值(2~4)下对橙黄 II 降解性能的影响,结果表明,随 pH 值降低,反应速率增加,但增加幅度降低,与本实验的结果类似.可见合适的酸度有利于催

化湿式 H₂O₂ 氧化反应进行.

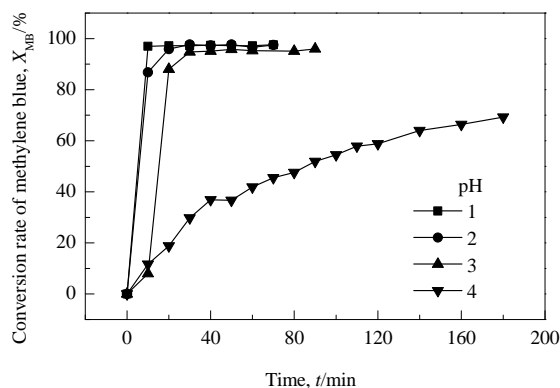
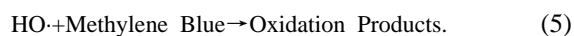
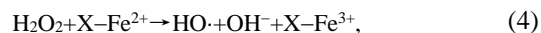
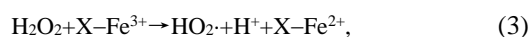


图 2 pH 值对亚甲基蓝转化率的影响

Fig.2 Effect of pH value on methylene blue conversion rate

3.2.2 温度的影响

温度对亚甲基蓝的转化率的影响如图 3 所示. 可以看出, 温度由 30°C 增加至 70°C , 亚甲基蓝的降解速率提高, 但提高幅度越来越小, 且不同温度下最终转化率基本相同, 均大于 95%. 这可能是因为温度越高, H_2O_2 在 Fe-5A 催化下能更快地分解为 $\text{HO}\cdot$, 有利于亚甲基蓝快速降解, 但 H_2O_2 和催化剂量一定, 最终产生的 $\text{HO}\cdot$ 量也基本相同, 因此经过充分反应后, 不同温度下最终亚甲基蓝转化率基本相同.

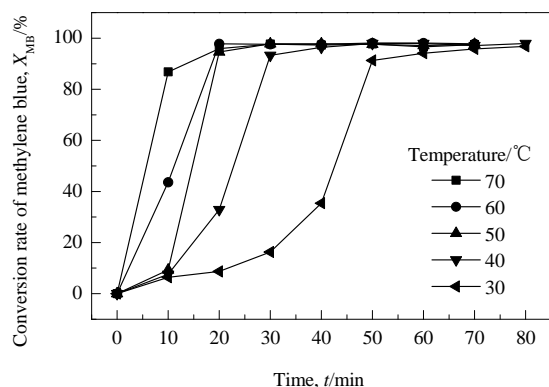


图 3 温度对亚甲基蓝转化率的影响

Fig.3 Effect of temperature on methylene blue conversion rate

3.3 固定床反应器中的催化湿式氧化

3.3.1 催化剂装填量的影响

固定床中催化剂的装填量(分别装填 2.5, 1.25 和 0.63 g Fe-5A 催化剂及 2.5 g 分子筛)对亚甲基蓝降解性能的影响如图 4 所示. 可以看出, Fe-5A 催化剂装填量由 2.5 g 降低至 1.25 g, 亚甲基蓝转化率几乎不变, 继续降低催化剂装填量至 0.63 g, 亚甲基蓝转化率略降低, 但 5 h 内基本稳定. 当固定床连续运转 5 h 时, 装填 2.5, 1.25 和 0.63 g Fe-5A 催化剂的亚甲基蓝转化率分别为

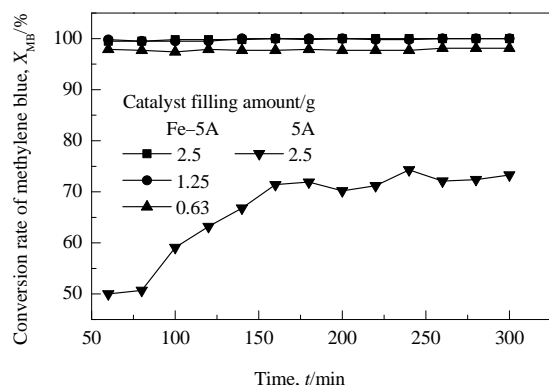


图 4 催化剂装填量对亚甲基蓝转化率的影响

Fig.4 Effect of catalyst filling amount on methylene blue conversion rate

100%, 100% 和 98.1%. 装填 2.5 g 5A 分子筛时, 在所测时间范围内亚甲基蓝转化率波动较大, 5 h 时转化率为 73.3%. 可见 Fe-5A 催化剂比 5A 分子筛更有利于亚甲基蓝降解, Fe 物种在催化湿式氧化中起主导作用.

3.3.2 进料液流量的影响

装填 1.25 g Fe-5A 时不同进料液流量对亚甲基蓝在固定床中转化率的影响如图 5 所示. 可以看出, 流量由 4 mL/min 增至 8 mL/min, 亚甲基蓝转化率略降低, 继续增加流量至 12 mL/min, 亚甲基蓝转化率大幅度下降, 且波动很大. 固定床连续运转 5 h 时, 4, 8 和 12 mL/min 流量下亚甲基蓝转化率分别为 100%, 97.6% 和 39.3%. 这主要是因为随液体流量增加, 亚甲基蓝和 H_2O_2 的混合溶液与催化剂的接触时间变短, 部分 H_2O_2 可能还来不及分解为 $\text{HO}\cdot$, 部分亚甲基蓝也未被降解就已离开固定床, 导致亚甲基蓝转化率较低; 随流量增加, 铁浸出浓度可能增加, 影响催化剂的稳定性, Yan 等^[13]的研究证实了这个结论. 同时流量较高可能加剧固定床沟流和返混现象, 导致亚甲基蓝转化率不稳定.

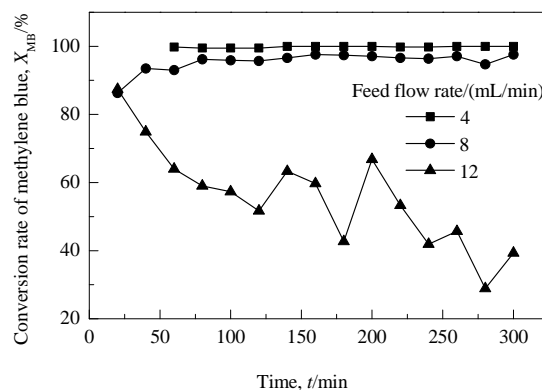


图 5 进料液流量对亚甲基蓝转化率的影响

Fig.5 Effect of feed flow rate on methylene blue conversion rate

3.3.3 温度的影响

装填 1.25 g Fe-5A 时温度对亚甲基蓝在固定床中转化率的影响如图 6 所示. 可以看出, 温度由 70°C 降低至 60°C , 亚甲基蓝转化率略降低, 温度降至 50°C , 亚甲基蓝转化率降低幅度增大, 且波动较大. 固定床连续运转 5 h 时, 70, 60 和 50°C 下亚甲基蓝转化率分别为 100%, 99.3% 和 78.6%. 这主要是因为随温度降低, H_2O_2 降解为 $\text{HO}\cdot$ 的速率减慢, 而在相同催化剂装填量和进料流量下, 亚甲基蓝和 H_2O_2 的混合溶液与催化剂的接触时间一定, 部分未被降解的 H_2O_2 离开固定床, 亚甲基蓝转化率较低; 且温度过低导致传热速率低, 可能使固定床内催化剂受热不均匀, 亚甲基蓝转化率不稳定.

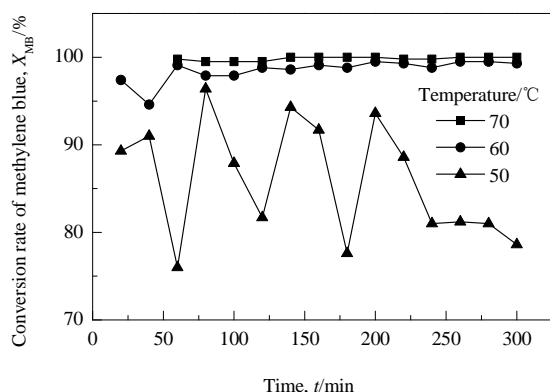


图 6 温度对亚甲基蓝转化率的影响

Fig.6 Effect of temperature on methylene blue conversion rate

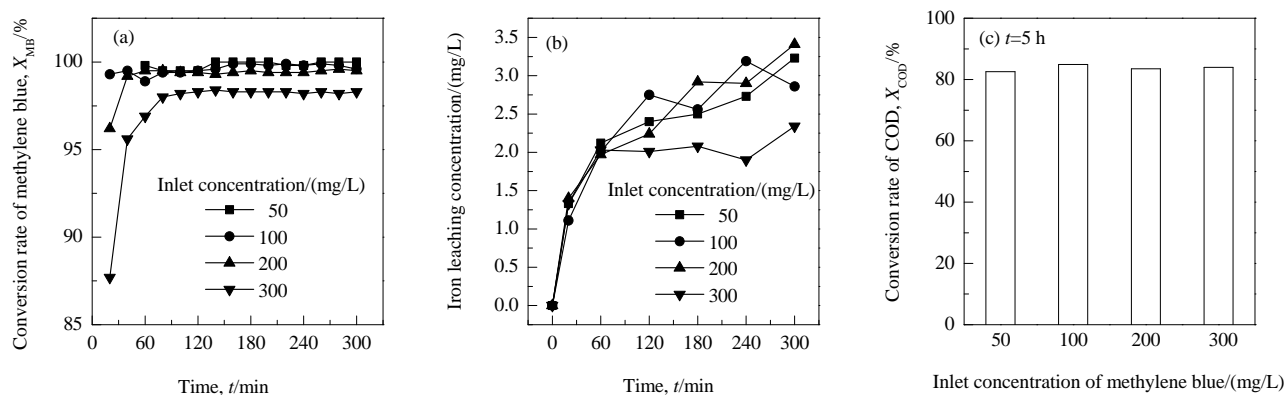


图 7 亚甲基蓝入口浓度对其降解的影响

Fig.7 Effect of inlet concentration of methylene blue on its degradation

4 结论

采用湿法浸渍法制备了 5A 载铁催化剂 Fe-5A, 考察了亚甲基蓝在间歇反应器和固定床反应器中的降解性能, 得到如下结论:

(1) 在间歇反应器中, pH 值对亚甲基蓝降解速率有重要影响, pH 值由 4 降至 2, 亚甲基蓝降解速率增加, pH 值降至 1, 降解速率几乎不变; 随温度增加, 亚甲基蓝降解速率增加, 但最终转化率基本相同. 亚甲基蓝浓度 50 mg/L、温度 70°C、pH=2、降解 20 min 时亚甲基蓝的转化率为 95.9%, 在间歇反应器中亚甲基蓝能快速降解.

(2) 固定床中, 催化剂装填量由 2.5 g 降至 1.25 g, 亚甲基蓝转化率几乎不变, 装填量降至 0.63 g, 亚甲基蓝转化率略降低; 随温度增加与进料液流量降低, 亚甲基蓝转化率均增加, 但增加幅度逐渐减小; 随浓度增加, 亚甲基蓝转化率变化幅度很小. 亚甲基蓝浓度 50~300 mg/L, 在固定床中连续运转 5 h 时, 亚甲基蓝转化率超

3.3.4 亚甲基蓝入口浓度的影响

装填 1.25 g Fe-5A 时入口亚甲基蓝浓度对其在固定床中转化率的影响、铁离子浸出浓度和 COD 转化率的影响如图 7 所示. 由图 7(a)可以看出, 亚甲基蓝入口浓度由 50 mg/L 增至 300 mg/L, 其转化率变化很小, 5 h 时 50, 100, 200 和 300 mg/L 浓度下亚甲基蓝转化率分别为 100%, 99.6%, 99.5% 和 98.3%. 由图 7(b)可见, 不同浓度下铁浸出浓度变化趋势基本相同, 60 min 内铁浸出浓度随时间增加而增大, 60~300 min 铁浸出浓度有波动但幅度不大, 且均小于 3.5 mg/L. 由图 7(c)可以看出, 随入口浓度增加, 溶液的 COD 转化率变化不大, 均超过 82%. 这可能是因为随亚甲基蓝浓度增加, H_2O_2 投加量成倍增加, 能充分转化为 $HO\cdot$, 使亚甲基蓝充分氧化.

过 98%, COD 转化率大于 82%, 铁浸出浓度小于 3.5 mg/L. 实验所测时间范围内, Fe-5A 的催化活性和稳定性良好.

参考文献:

- [1] Li H, An N H, Liu G, et al. Adsorption Behaviors of Methyl Orange Dye on Nitrogen-doped Mesoporous Carbon Materials [J]. J. Colloid Interface Sci., 2016, 466: 343-351.
- [2] Zhang P, Gong J L, Zeng G M, et al. Cross-linking to Prepare Composite Graphene Oxide-framework Membranes with High-flux for Dyes and Heavy Metal Ions Removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 657-666.
- [3] Li X Y, Xu J, Cheng J P, et al. TiO_2-SiO_2/GAC Particles for Enhanced Electrocatalytic Removal of Acid Orange 7 (AO7) Dyeing Wastewater in a Three-dimensional Electrochemical Reactor [J]. Sep. Purif. Technol., 2017, 187: 303-310.
- [4] Yaseen D A, Scholz M. Shallow Pond Systems Planted with Lemna Minor Treating Azo Dyes [J]. Ecol. Eng., 2016, 94: 295-305.
- [5] Hassaan M A, Nemr A E, Madkour F F. Testing the Advanced Oxidation Processes on the Degradation of Direct Blue 86 Dye in Wastewater [J]. Egypt. J. Aquat. Res., 2017, 43(1): 11-19.
- [6] Kondru A K, Kumar P, Chand S. Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Azo Dye (Congo Red) Using Modified Y Zeolite as Catalyst [J].

- J. Hazard. Mater., 2009, 166(1): 342–347.
- [7] Duarte F, Maldonado-Hódar F J, Pérez-Cadenas A F, et al. Fenton-like Degradation of Azo-dye Orange II Catalyzed by Transition Metals on Carbon Aerogels [J]. Appl. Catal., B, 2009, 85(3/4): 139–147.
- [8] Ramirez J H, Maldonado-Hódar F J, Pérez-Cadenas A F, et al. Azo-dye Orange II Degradation by Heterogeneous Fenton-like Reaction Using Carbon-Fe Catalysts [J]. Appl. Catal., B, 2007, 75(3/4): 312–323.
- [9] Herney-Ramirez J, Silva A M T, Vicente M A, et al. Degradation of Acid Orange 7 Using a Saponite-based Catalyst in Wet Hydrogen Peroxide Oxidation: Kinetic Study with the Fermi's Equation [J]. Appl. Catal., B, 2011, 101(3/4): 197–205.
- [10] Hua L, Ma H R, Zhang L. Degradation Process Analysis of the Azo Dyes by Catalytic Wet Air Oxidation with Catalyst $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Chemosphere, 2013, 90(2): 143–149.
- [11] Gao M F, Zhang D D, Li W Y, et al. Degradation of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton Reaction Catalyzed by Chitosan Crosslinked Ferrous Complex [J]. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2016, 67: 355–361.
- [12] Duarte F, Morais V, Maldonado-Hódar F J, et al. Treatment of Textile Effluents by the Heterogeneous Fenton Process in a Continuous Packed-bed Reactor Using Fe/Activated Carbon as Catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 34–41.
- [13] Yan Y, Jiang S H, Zhang H P. Efficient Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Fe-ZSM-5 Catalyst in a Fixed Bed Reactor [J]. Sep. Purif. Technol., 2014, 133: 365–374.