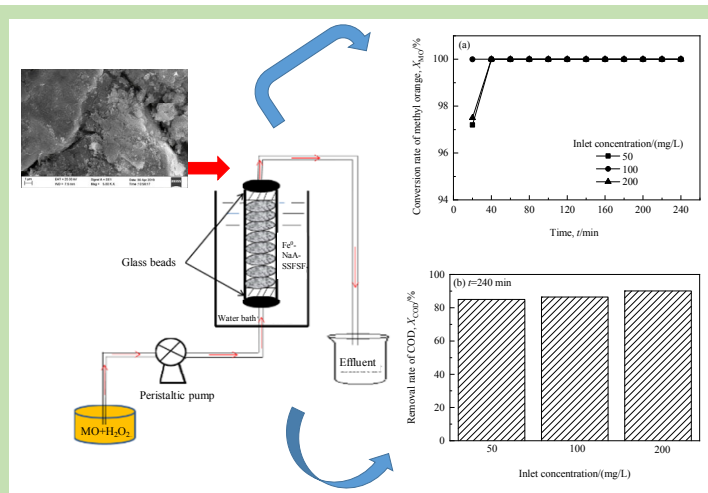


Catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange in a fixed bed with $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$

Jian LIU, Yini HUANG, Xi CHEN, Zhengji YI*

Key Laboratory of Functional Organometallic Materials, University of Hunan Province, Key Laboratory of Functional Metal-Organic Compounds of Hunan Province, College of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China

Abstract: Stainless steel fiber sintered felt supported $\text{Fe}^0\text{-NaA}$ molecular sieve membrane ($\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$) was prepared by the secondary growth and liquid-phase reduction method. The catalytic wet peroxide oxidation performance of methyl orange in a fixed bed with $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ was studied. The effects of pH, bed height, temperature and inlet concentration on the conversion rate of methyl orange, COD removal rate and iron leaching concentration were investigated. The stability of $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ catalyst was determined. The results showed that when the pH of the solution was 2.5, the



conversion of methyl orange fluctuated in the experimental time range. With the decrease of pH to 2.0, the conversion of methyl orange tended to be stable. When the pH continued to decrease to 1.5, the conversion of methyl orange remained basically unchanged. With the increase of bed height from 0.45 cm to 0.90 cm, the conversion rate of methyl orange remained almost the same and the COD removal rate increased from 21.2% to 85.0%. With the decrease of reaction temperature from 70 °C to 50 °C, the conversion rate of methyl orange remained almost unchanged and the COD removal rate decreased from 85.0% to 42.4%. Both the conversion rate of methyl orange and COD removal rate had no obvious change with the increase of inlet methyl orange concentration. Under the conditions of pH=2.0, bed height of 0.90 cm, reaction temperature of 70 °C, methyl orange concentration of 50~200 mg/L, the conversion rate of methyl orange was greater than 97% in the experimental time range, the maximum iron leaching concentration was lower than 10.2 mg/L, and the COD removal rate was above 85% when the fixed bed was running continuously for 240 min. When the $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ catalyst was reused three times, the conversion rate of methyl orange kept basically the same.

Keywords: methyl orange; fixed bed; nanoscale zero valent iron; NaA molecular sieve membrane; stainless steel fiber sintered felt

收稿: 2020-03-01, 修回: 2020-04-26, 网络发表: 2020-05-25, Received: 2020-03-01, Revised: 2020-04-26, Published online: 2020-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 41773133); 湖南省教育厅科研项目(编号: 17A028); 湖南省自然科学基金项目(编号: 2019JJ50013); 衡阳市科技计划项目(编号: 2019yj011171)

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, E-mail: liujianzyx@163.com; 易正戟, 通讯联系人, E-mail: yizhengji2004@126.com.

引用格式: 刘剑, 黄依倪, 陈熙, 等. 甲基橙在 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 固定床上的催化湿式 H_2O_2 氧化. 过程工程学报, 2021, 21(2): 193-201.

Liu J, Huang Y N, Chen X, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange in a fixed bed with $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 193-201, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220066.

甲基橙在 Fe^0 -NaA-SSFSF 固定床上的催化湿式 H_2O_2 氧化

刘 剑, 黄依倪, 陈 熙, 易正戟*

衡阳师范学院化学与材料科学学院, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 功能金属有机化合物湖南省重点实验室,
湖南 衡阳 421008

摘 要: 通过二次生长法和液相还原法制备了不锈钢纤维烧结毡复合 NaA 分子筛膜-纳米零价铁复合材料(Fe^0 -NaA-SSFSF), 研究了甲基橙在基于 Fe^0 -NaA-SSFSF 固定床上的催化湿式 H_2O_2 氧化性能, 考察了不同 pH 值、床层高度、温度和入口浓度对甲基橙转化率、COD 去除率和铁浸出浓度的影响, 并测定了 Fe^0 -NaA-SSFSF 催化剂的稳定性。结果表明, 当溶液 pH 为 2.5 时, 甲基橙转化率在实验所测时间范围内有所波动; 随 pH 降低至 2.0, 甲基橙转化率趋于稳定; 继续降低 pH 至 1.5, 甲基橙转化率基本保持不变。随床层高度由 0.45 cm 增加至 0.90 cm, 甲基橙转化率基本保持不变, COD 去除率由 21.2% 增加至 85.0%; 随温度由 70 °C 降低至 50 °C, 甲基橙转化率基本保持不变, COD 去除率由 85.0% 降低至 42.4%。随甲基橙入口浓度增加, 甲基橙转化率和 COD 去除率变化幅度均很小。当 pH=2.0、床层高度 0.90 cm、温度 70 °C、甲基橙浓度 50~200 mg/L 条件下, 实验所测时间范围内甲基橙转化率均大于 97%, 最大铁浸出浓度低于 10.2 mg/L, 固定床连续运转 240 min 后 COD 去除率均大于 85%。催化剂被重复使用三次后, 甲基橙转化率基本保持不变。

关键词: 甲基橙; 固定床; 纳米零价铁; NaA 分子筛膜; 不锈钢纤维烧结毡

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0193-09

1 前 言

甲基橙是一种常见的偶氮染料, 在皮革、纸张、油漆、纺织、塑料和印染等行业被广泛应用。这些染料废水具有深色彩和高毒性, 既对水生生物带来了危害, 也可通过食物链引起人类呼吸困难、腹泻、呕吐等症状, 甚至致畸、致癌等。如何高效去除废水中的偶氮染料是一项重要的环境保护任务。

目前, 偶氮染料的处理方法很多, 如吸附法^[1]、膜分离^[2]、生物法^[3]和高级氧化工艺(Advanced Oxidation Processes, AOPS)^[4,5]等。其中, 吸附法和膜分离法虽操作简单, 但只能把污染物转移到另一相中, 并没有破坏污染物; 生物法速率较低, 处理时间较长; 相比之下, 高级氧化工艺因能使偶氮染料快速完全降解而被广泛应用^[6,7]。Fenton 反应是最常用的高级氧化工艺之一, 它以价格低廉和环境相对友好的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为催化剂, 双氧化水为氧化剂, 产生具有强氧化能力的羟基自由基高效降解有机物^[8]。纳米零价铁因具有强还原性和高反应速率, 其在水溶液中还原生成的羟基、氢离子能与偶氮染料分子发生反应, 导致生色团偶氮键断裂, 而自身氧化成 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 成为 Fenton 反应催化剂, 进一步降解有机化合物^[9], 近年来被广泛应用于偶氮染料废水处理中。

然而, 纳米零价铁因小尺寸和磁性效应, 在制备和

使用过程中易聚集, 导致其反应活性降低^[10]。如何采用合适的载体来负载纳米零价铁已成为科技工作者研究的重点。Du 等^[11]通过间歇实验研究了赤泥颗粒载纳米零价铁对酸性橙 7 的去除动力学, 结果表明降解动力学符合准一级动力学模型, 去除速率随温度升高而增大, 为吸热反应。Li 等^[12]研究了新型黏土负载纳米零价铁对甲基橙脱色的协同效应, 提出了黏土载纳米零价铁对甲基橙脱色应用中吸附增强还原机理。Lin 等^[13]研究了膨润土载纳米零价铁(Fe^0 -B)对酸性紫红 B 的降解, 其降解机理包括铁的氧化、酸性紫红 B 在 Fe^0 -B 上的吸附、 $\text{Fe}(\text{II})$ 染料络合物的形成和铁表面偶氮键的还原。Kerkez 等^[14]研究了膨润土、高岭土和天然黏土载纳米零价铁对工业偶氮染料 RZ B-NG 催化降解效果, 结果显示膨润土载纳米零价铁对染料的降解效果最好, 采用非均相 Fenton 系统时达到的脱色率明显优于均相 Fenton 系统和非 Fenton 系统。

分子筛膜因具有均匀的多孔结构、良好的机械强度和化学稳定性, 因此, 近年来作为新型催化剂载体被广泛使用^[15]。不锈钢纤维烧结毡(Stainless Steel Fiber Sintered Felt, SSFSF)采用直径为微米级的不锈钢纤维经无纺铺制, 叠配及高温烧结而成。多层不锈钢纤维毡由不同孔径层形成孔梯度, 且具有三维网状结构、孔隙率高、表面积大等优异的性能^[16]。将 SSFSF 和分子筛膜

结合作为催化剂载体应用在固定床中,能有效消除颗粒催化剂装填固定床产生的沟流、返混等不良流体力学现象。本工作拟以 SSFSF 为基体来负载 NaA 分子筛膜,再通过液相还原法在 NaA 分子筛膜上合成纳米零价铁,研究甲基橙在 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 固定床上的催化湿式 H_2O_2 氧化性能,考察了溶液 pH 值、床层高度、温度和入口浓度对甲基橙降解效果的影响,并测定了材料的稳定性。

2 实验

2.1 材料与试剂

不锈钢纤维烧结毡(316L, 新乡市艾达机械设备有限公司), 甲基橙(MO)、七水硫酸亚铁和硼氢化钠(山东西亚化学股份有限公司), 偏铝酸钠、硫酸银和试亚铁灵(Maya 试剂, 嘉兴思诚化工有限公司), 硫酸亚铁铵和重铬酸钾(天津市大茂化学试剂厂), 无水乙醇(湖南汇虹试剂有限公司), 硝酸、硫酸和氢氧化钠(衡阳市迅源化学试剂有限公司), 双氧水(西陇化工股份有限公司), 以上试剂均为分析纯。

2.2 实验装置与分析仪器

不锈钢反应器(直径 2 cm, 长 8 cm, 定制), 水热反应釜(上海岩征实验仪器有限公司), HJ-4 恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司), DUG-9036A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏试验设备有限公司), DZF-6050 真空烘箱(上海博讯实业有限公司), BT101L 蠕动泵(保定雷弗流体科技有限公司), PHS-25 型数显酸度计(上海雷磁仪器厂), KY-100 标准 COD 消解器(江苏科苑电子仪器有限公司), TAS-990AFG 原子吸收光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司), V5100 可见分光光度计(上海元析仪器有限公司), EVO10 扫描电镜(SEM, 德国 ZEISS 公司), Thermo Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国热电公司)。

2.3 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 复合材料的制备与表征

2.3.1 制备工艺

首先,将不锈钢纤维烧结毡(SSFSF)用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液浸泡 10 h, 洗涤烘干;将合成液(偏铝酸钠:九水硅酸钠:氢氧化钠:水摩尔比为 40:25:98:5000)于 100 °C 下水热晶化 4 h, 得到 NaA 分子筛晶种;然后,将经氢氧化钠处理过的 SSFSF 在 NaA 分子筛晶种中浸泡 2 h, 重复 2 次;再将浸泡过晶种的 SSFSF 垂直置于制备好的二次生长晶化液(偏铝酸钠:九水硅酸钠:氢氧化钠:水摩尔比为 3.074:1.39:2.25:1000)中,于 100 °C 下水热晶化 5 h 得到不锈钢纤维烧结毡负载 NaA 分子筛膜(NaA-

SSFSF)^[17];最后,将制备好的 NaA-SSFSF 置于七水硫酸亚铁乙醇溶液中(0.1 mol/L, $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:4$)浸泡 30 min ($m_{\text{Fe}^0}:m_{\text{NaA-SSFSF}}=0.25:1$), 再向 NaA-SSFSF 上缓慢滴加等体积新制备的硼氢化钠水溶液(0.5 mol/L), 2 h 后过滤, 无水乙醇洗涤两次, 真空烘箱烘干, 得到 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 复合材料^[18,19]。

2.3.2 表征

用 SEM 对 SSFSF, NaA-SSFSF 和 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 复合材料微观形貌进行表征。用 XPS 对 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 复合材料表面成分进行分析, Al K α 辐射源。

2.4 甲基橙降解实验

以甲基橙水溶液作为模拟污染物, 采用 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 复合材料装填固定床, 测定甲基橙在连续固定床反应器上的催化湿式 H_2O_2 氧化性能。将甲基橙溶液与双氧水混合均匀置于进料储罐中, 通过硝酸调节其 pH 值。采用蠕动泵将甲基橙和双氧水混合溶液以升流式方式输送至不锈钢反应器内, 通过恒温水浴控制反应柱温度。为保证甲基橙和双氧水混合溶液入口浓度均匀, 反应温度恒定, 不锈钢管两端装填 2~3 mm 惰性玻璃珠, 中间装填 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 复合材料(图 1)。

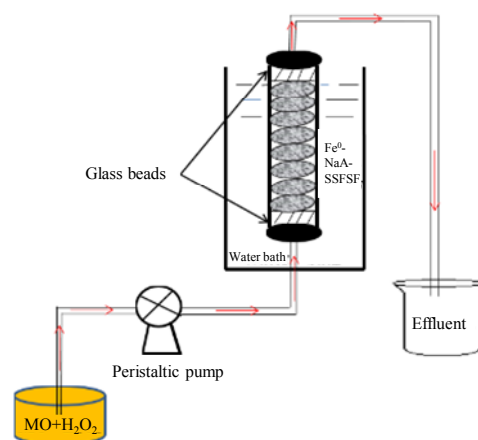


图1 甲基橙催化湿式氧化实验流程图

Fig.1 Experimental flow diagram for the catalytic wet oxidation of methyl orange

固定进料液流量为 2 mL/min, 考察溶液 pH 值、床层高度、反应温度和甲基橙入口浓度对甲基橙降解效果的影响, 采用可见分光光度计在波长 464 nm 下测定入口和出口甲基橙溶液的吸光度, 根据重铬酸盐法(GB11914-89)测定反应 240 min 后的化学需氧量(COD), 通过原子吸收测定出口溶液中铁浸出浓度。甲基橙转化率 $X_{\text{MO}}(\%)$ 和 COD 去除率 $X_{\text{COD}}(\%)$ 分别根据式(1)和(2)计算:

$$X_{MO} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为甲基橙入口浓度(mg/L), C 为 t 时刻流出物的浓度(mg/L)。

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

式中, $[COD]_0$ 为入口溶液的化学需氧量值(mg/L), $[COD]_t$ 为 t 时刻溶液流出物的化学需氧量值(mg/L)。

3 结果与讨论

3.1 表征

3.1.1 SEM 表征

SSFSF, NaA-SSFSF 和 Fe^0 -NaA-SSFSF 复合材料的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2(a)和 2(b)可以看出, 不锈钢纤维烧结毡表面光滑, 且具有大空隙率的三维网络结构; 由图 2(c)可发现, 不锈钢纤维烧结毡表面生成了连续致密的 NaA 分子筛膜, 图 2(d)展示了 NaA 分子筛膜表面被纳米级颗粒物均匀覆盖, 不存在颗粒聚集现象。

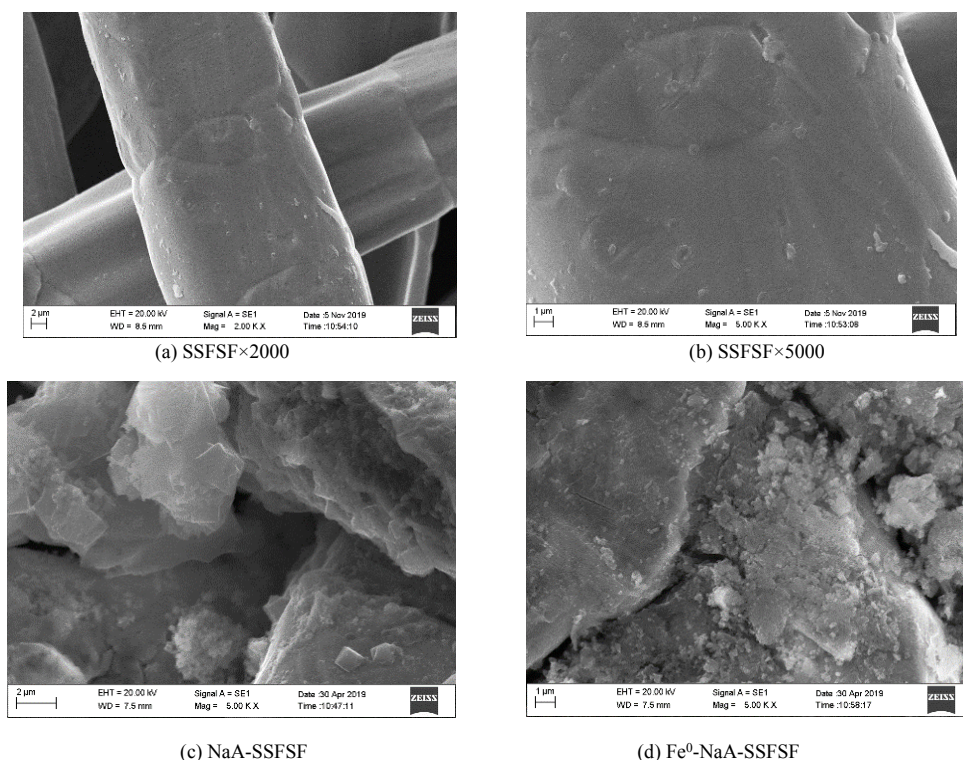


图 2 微纤复合材料 SEM 图

Fig.2 SEM images of microfiber composites

3.1.2 XPS 表征

采用 XPS 对复合材料表面铁价态进行分析, 结果如图 3 所示。通过对 $Fe2p_{3/2}$ 和 $Fe2p_{1/2}$ 进行分峰拟合, $Fe1, Fe1', Fe3, Fe3'$ 均为 Fe^{2+} 峰, $Fe2, Fe2', Fe4, Fe4'$ 均为 Fe^{3+} 峰。 Fe^{2+} 特征峰面积高于 Fe^{3+} , 表明材料表面 Fe^{2+} 含量高于 Fe^{3+} 。XPS 能谱中未检测出明显的 Fe^0 特征峰, 这是因为零价铁表面被一层薄氧化物覆盖, 而 XPS 是一种表面分析技术, 探测深度低于 10 nm, 导致 Fe^0 特征峰无法被检测出^[20]。Liu 等^[21]考察了壳聚糖珠包埋纳米零价铁对 $Cr(VI)$ 的去除性能, 在 XPS 分析中未检测到 Fe^0 特征峰。Fu 等^[22]制备了海泡石负载纳米零价铁去

除地下水中 $Cr(VI)$ 和 $Pb(II)$, 发现 XPS 光电子峰约为 711~724 eV, 对应 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 结合能, 很难检测到 Fe^0 的特征峰。纪冬丽等^[23]采用 EK/ Fe^0 -PRB 联合修复工艺去除土壤中的砷, 借助 XPS 对反应前后的零价铁进行分析, 结果发现反应前后均未检测到 Fe^0 的特征峰, 反应前的零价铁表面存在氧化现象, 具有还原性的 Fe^0 表面被二价铁氧化物和少部分三价铁氧化物覆盖, 与本工作结果相同。

3.2 甲基橙在固定床反应器中的催化降解

3.2.1 pH 值的影响

固定甲基橙入口浓度 50 mg/L、温度 70℃、床层高

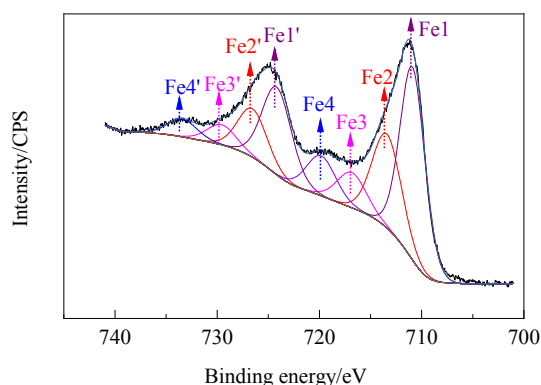


图3 Fe^{2p} XPS 能谱分析
Fig.3 Fe^{2p} XPS spectra analysis

度 0.45 cm, 考察 pH 值(1.5, 2.0, 2.5)对甲基橙转化率的影响, 结果如图 4 所示。可以看出, 当 $\text{pH}=2.5$ 时, 甲基橙转化率在实验所测时间范围内有所波动, 固定床连续运转 20 和 240 min 时, 甲基橙转化率分别为 90.5% 和 93.4%。随 pH 降低至 2.0, 甲基橙转化率趋于稳定, 240 min 内甲基橙转化率均大于 98%, 继续降低 pH 至 1.5, 甲基橙转化率基本保持不变。当双氧水和甲基橙的混合溶液流经 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 固定床时, Fe^0 破坏甲基橙的偶氮键同时产生 Fe^{2+} , Fe^{2+} 进一步与双氧水反应, 促使双氧水分解产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$), 从而进一步降解甲基橙[方程(3)~(7)]^[24-26]。合适的酸度有利于 Fe^0 氧化成 Fe^{2+} , 也可促进 $\text{HO}\cdot$ 生成, 从而使甲基橙转化率提高; 碱性条件可以促进氢氧化铁沉淀的形成, 最终在纳米零价铁颗粒上形成表面层(或钝化膜), 抑制电子和质子转移反应^[12]。Chen 等^[27]研究了不同 pH 值下膨润土载纳米零价铁对甲基橙的去除效果, 结果表明, 随 pH 由 3.0 增加至 6.0, 甲基橙去除速率下降, 较高的 pH 下有利于氢氧化物沉淀形成并覆盖在纳米零价铁表面, 使甲基橙

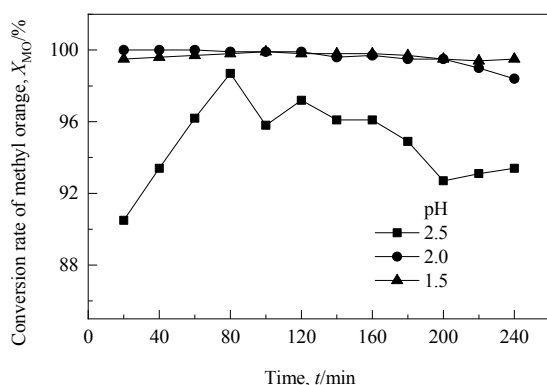
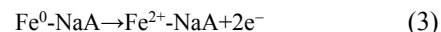


图4 pH 值对甲基橙转化率的影响
Fig.4 Effect of pH on methyl orange conversion rate

去除速率下降。Ramirez 等^[25]研究了 Fe -碳催化剂在不同 pH 值(2, 3, 4)下对橙黄 II 的降解效果, 结果显示随 pH 由 2 增加至 4, 橙黄 II 降解速率下降, 与本研究结果趋势相同。因此, 本实验选定 $\text{pH}=2.0$ 为适宜操作酸度。



3.2.2 床层高度的影响

停留时间 $t_R(\text{min})$ 指的是反应物料从进入反应器到离开反应器所经历的时间:

$$t_R = \frac{V_R}{v} \quad (8)$$

式中, V_R 为反应器体积(mL), v 为反应器中物料的体积流率(mL/min)。对于恒容过程, 物料的密度不随反应转化率而改变, 即 $v=v_0$ (进料体积流率), 则停留时间 t_R 和空时 $\tau(\text{min})$ 相等^[28]:

$$t_R = \tau = \frac{V_R}{v_0} \quad (9)$$

为了研究停留时间对甲基橙在 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 固定床上催化性能的影响, 固定甲基橙入口浓度 50 mg/L 、温度 70°C 、 $\text{pH}=2.0$, 考察床层高度(0.45, 0.65, 0.90 cm)对甲基橙降解效果的影响, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出, 随床层高度从 0.45 cm 增加到 0.90 cm, 甲基橙转化率基本保持不变, 240 min 内均大于 97%; 从图 5(b) 中可发现, 随床层高度增加, COD 去除率显著增加, 当床层高度分别为 0.45, 0.65 和 0.90 cm 时, COD 去除率分别为 21.2%, 32.8% 和 85.0%。根据方程(8)和(9)可知, 随床层高度增加, 反应器体积增大, 甲基橙和双氧水在固定床内停留时间增加, 有利于反应(3)~(7)的进行, 使甲基橙氧化更充分, COD 去除率增加; 而不充分的停留时间可能会导致甲基橙部分氧化, 生成低分子量的有机物^[29,30], 导致在较低的床层高度(0.45 和 0.65 cm)条件下出现甲基橙转化率虽高、但 COD 去除率偏低的现象。Liu 等^[30]研究了石墨烯在连续固定床反应器对苯酚的催化湿式氧化, 结果发现随催化剂床层高度由 1 cm 增加至 4 cm, 苯酚转化率基本保持 100% 不变, 总有机碳(TOC)转化率由 73.4% 增加至 90.8%, 与本研究结果趋势相同。因此, 在后续其他影响因素的探讨中, 固定床层高度为 0.90 cm。

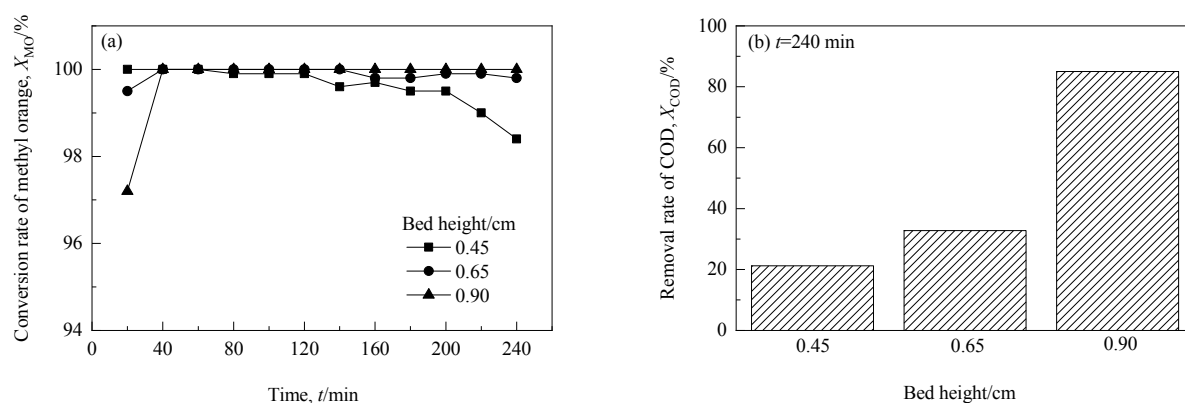


图 5 床层高度对甲基橙降解的影响

Fig.5 Effect of bed height on methyl orange degradation

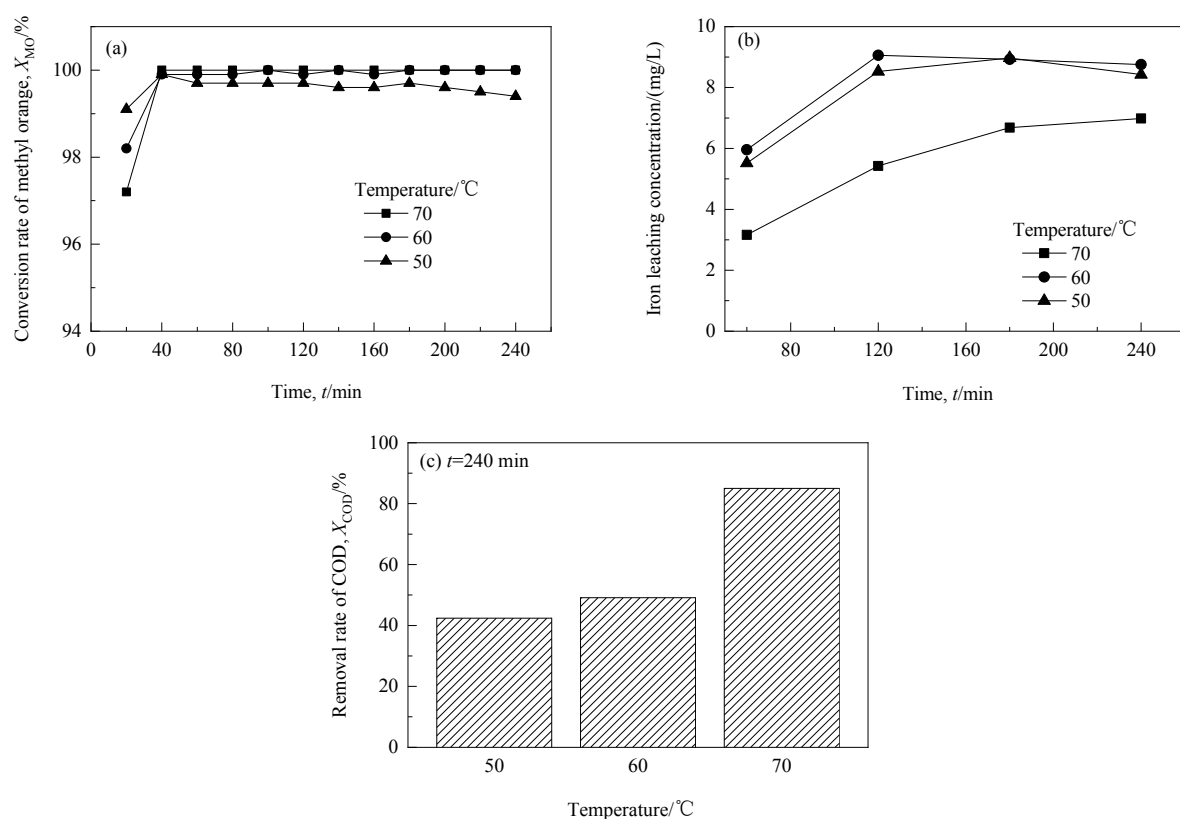


图 6 温度对甲基橙降解的影响

Fig.6 Effect of temperature on methyl orange degradation

3.2.3 温度的影响

固定甲基橙入口浓度 50 mg/L、床层高度为 0.90 cm、pH=2.0，考察温度(70, 60, 50 °C)对甲基橙转化率、铁浸出浓度和 COD 去除率的影响，结果如图 6 所示。可以看出，随温度由 70 °C 降低至 50 °C，甲基橙转化率基本保持不变，240 min 内均大于 97%；铁浸出浓度随时间有所波动，但最大铁浸出浓度均低于 9.1 mg/L。随温度降低，COD 去除率明显降低，当温度由 70 °C 降低至 50 °C，COD 去除率由 85.0% 降低至 42.4%。这可能

是因为随温度降低，甲基橙和 H_2O_2 混合溶液与催化剂之间的传质传热速率减慢，降低了 Fe^0 氧化速率，也不利于 Fe^{2+} 快速激发双氧水产生 $\text{HO}\cdot$ ，可能部分双氧水还未来得及被分解就离开了固定床反应柱，导致甲基橙氧化不完全，COD 去除率下降^[31]。Wang 等^[10]通过间歇实验研究了不同温度下三维石墨烯载纳米零价铁对四号橙的降解效果，结果表明，随温度由 20 °C 增加至 50 °C，四号橙降解速率由 0.205 min^{-1} 增加至 0.977 min^{-1} ，与本研究结果相似。Zazo 等^[32]研究表明，高温有利于双

氧水更多地被分解为 $\text{HO}\cdot$, 而不是按照方程(10)被分解为水和氧气^[33]。Queirós 等^[34]研究了不同温度(10~70℃)对连续搅拌槽反应器中 Fe/ZSM-5 类芬顿降解橙黄 II 的影响, 结果显示随温度升高, 染料去除率增加, 符合 Arrhenius 定律(温度或影响自由基生成速率或影响自由基降解有机分子速率)。因此, 本实验选定 70℃ 为适宜操作温度。



3.2.4 浓度的影响

固定温度 70℃、床层高度为 0.90 cm 及 $\text{pH}=2.0$, 考察甲基橙入口浓度(50, 100, 200 mg/L)对 $\text{Fe}^0\text{-NaA-SSFSF}$ 固定床中甲基橙转化率、COD 去除率和铁浸出浓度的影响, 结果如图 7 所示。由图 7(a)可以看出, 随浓度由 50 mg/L 增加至 200 mg/L, 甲基橙转化率基本保持不变, 实验所测时间范围内均大于 97%。由图 7(b)可见, COD 去除率变化幅度很小, 固定床连续运转 240 min 后, 不同浓度下的 COD 去除率均大于 85%。由图 7(c)可看出, 当甲基橙浓度为 200 mg/L 时, 铁浸出浓度

相对较大, 但随时间延长先增加后略下降, 且最大铁浸出浓度低于 10.2 mg/L。Botas 等^[35]通过固定床实验研究了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂对苯酚的催化活性, 结果表明相对低的铁浸出浓度(<15 mg/L)导致高的苯酚去除率。Gao 等^[36]采用壳聚糖交联亚铁络合物催化非均相芬顿反应降解亚甲基蓝, 研究发现不同染料浓度(90, 120, 240 和 360 mg/L)下, 颜色去除率均在 40 min 内趋于稳定, 亚甲基蓝初始浓度对其去除率影响很小。本课题组之前关于 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NaA}$ 分子筛膜催化湿式 H_2O_2 氧化甲基橙溶液研究中, 在最优实验条件下, 甲基橙转化率超过 96%, COD 转化率大于 67%, 铁浸出浓度低于 4 mg/L^[17]。可见, $\text{Fe}^0\text{-NaA}$ 分子筛膜相对 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NaA}$ 分子筛膜 COD 转化率有所升高, 更有利于甲基橙的充分氧化, 但铁浸出浓度也有所上升。张环等^[37]研究表明, 在 $\text{Fe}^0\text{-Fenton}$ 氧化协同体系中, 零价铁先通过还原作用使偶氮键断裂, 有机物分子量减小, 在后续 H_2O_2 氧化中, 小分子量有机物更易被 $\text{HO}\cdot$ 氧化分解, 因此相对 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fenton}$ 体系, 能更快速实现对染料的降解。

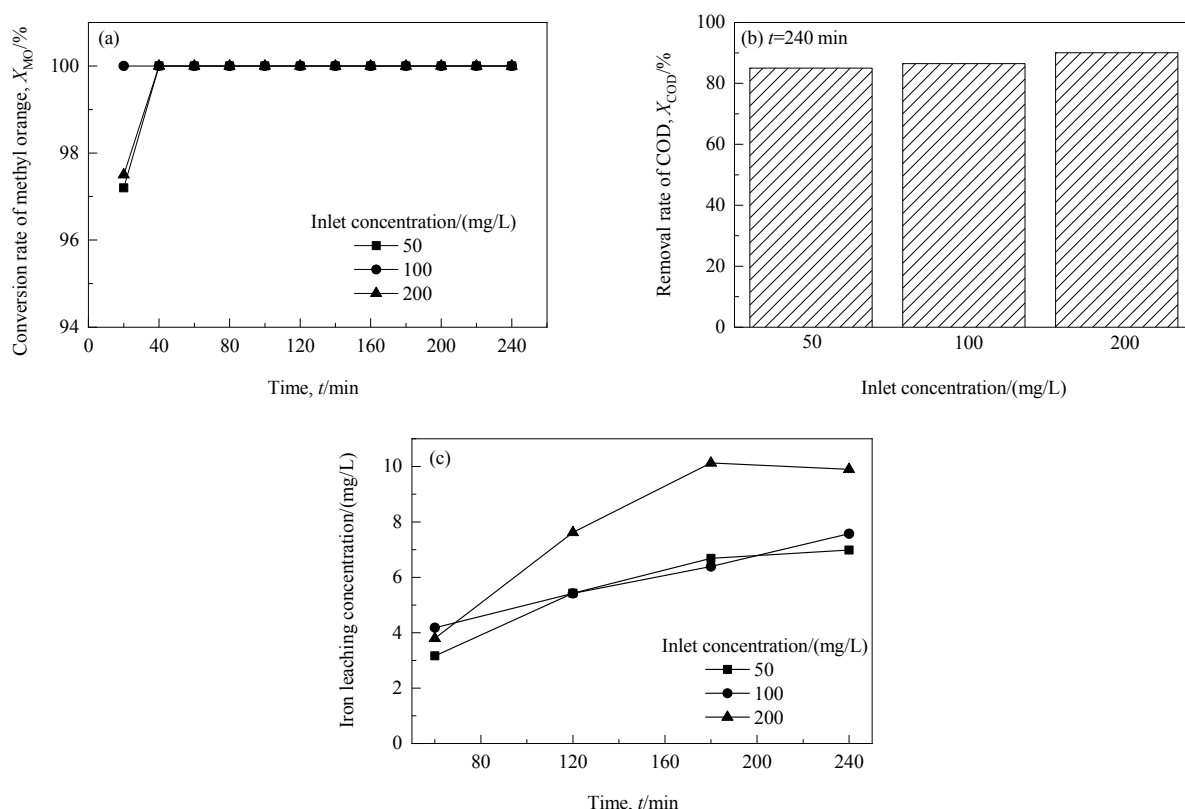


图7 甲基橙入口浓度对甲基橙降解的影响

Fig.7 Effect of inlet concentration on methyl orange degradation

3.2.5 稳定性测试

固定甲基橙入口浓度 50 mg/L、温度 70℃、床层高度 0.90 cm 及 pH=2.0, 考察 Fe⁰-NaA-SSFSF 复合材料重复使用三次后的甲基橙转化率, 结果如图 8 所示。可以看出, 当材料被重复使用三次时, 甲基橙转化率基本保持不变, 240 min 内均大于 97%。Duarte 等^[6]研究发现, 催化剂碳气凝胶-Fe 经过三次循环使用后, 降解偶氮染料半衰期由 0.73 h 增加到 2.14 h。Dorrajia 等^[38]研究了壳聚糖中空纤维载 Fe₃O₄ 催化剂对活性蓝 19 的类芬顿催化效果, 结果表明通过连续两次运行后, 催化剂性能有所下降; 催化剂第 1 次和第 2 次循环使用时, 150 min 后活性蓝 19 的去除率分别为 89.4%和 74.4%。本课题组研究了 Fe-13X 催化剂在间歇和固定床反应器中催化湿式 H₂O₂ 氧化甲基橙的稳定性, 结果显示经过三次使用后, 间歇反应器中甲基橙降解速率下降, 固定床反应器中甲基橙转化率也有所降低^[39]。相比之下, Fe⁰-NaA-SSFSF 复合材料具有较高的重复利用率, 这是因为纳米零价铁在 NaA 分子筛膜表面的均匀分布有利于提高活性组分的利用率(图 2), 微纤复合催化剂稳定的三维网络结构使其在回收过程中活性组分不易流失。

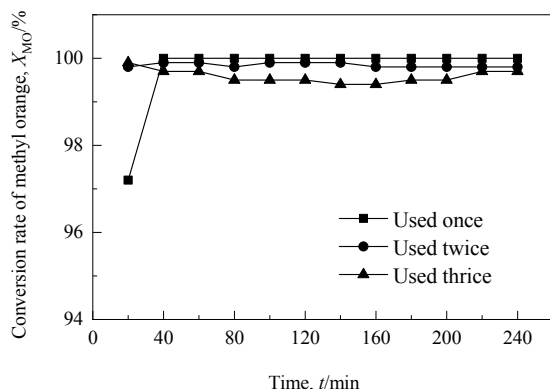


图 8 催化剂稳定性测试
Fig.8 Stability test of catalysts

4 结 论

以不锈钢纤维烧结毡为载体, 采用二次生长法和液相还原法制备了不锈钢纤维烧结毡复合 NaA 分子筛膜-纳米零价铁复合材料(Fe⁰-NaA-SSFSF), 研究了甲基橙在 Fe⁰-NaA-SSFSF 固定床上的催化湿式 H₂O₂ 氧化性能, 得到如下结论:

(1) 当溶液 pH 为 2.5 时, 甲基橙转化率在实验所测时间范围内有所波动; 随 pH 降低至 2.0, 甲基橙转化率趋于稳定; 继续降低 pH 至 1.5, 甲基橙转化率基本保

持不变。随床层高度和反应温度降低, 甲基橙转化率基本保持不变, 但 COD 去除率降低。随甲基橙入口浓度由 50 mg/L 增加至 200 mg/L, 甲基橙转化率和 COD 去除率变化幅度均很小。

(2) 当 pH=2、床层高度 0.90 cm、温度 70℃、甲基橙入口浓度 50~200 mg/L 时, 240 min 内甲基橙转化率大于 97%, 最大铁浸出浓度低于 10.2 mg/L, 固定床连续运转 240 min 后 COD 去除率均大于 85%。

(3) Fe⁰-NaA-SSFSF 被重复使用三次后, 甲基橙转化率基本保持不变, 240 min 内均大于 97%。

参考文献

- [1] Subbaiah M V, Kim D S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 128: 109–117.
- [2] Lü Z H, Hu F, Li H Y, et al. Composite nanofiltration membrane with asymmetric selective separation layer for enhanced separation efficiency to anionic dye aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 436–443.
- [3] Lu X J, Yang B, Chen J H, et al. Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 241–245.
- [4] Palas B, Ersöz G, Atalay S. Catalytic wet air oxidation of reactive black 5 in the presence of LaNiO₃ perovskite catalyst as a green process for azo dye removal [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 823–830.
- [5] Cai N, Chen M, Liu M M, et al. Meso-microporous carbon nanofibers with *in-situ* embedded Co nanoparticles for catalytic oxidation of azo dyes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 289: 111060.
- [6] Duarte F, Maldonado-Ho'dar F J, Pe'rez-Cadenas A F, et al. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 139–147.
- [7] Youssef N A, Shaban S A, Ibrahim F A, et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction [J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 25(3): 317–321.
- [8] Seyed Dorrajia M S, Mirmohseni A, Carraro M, et al. Fenton-like catalytic activity of wet-spun chitosan hollow fibers loaded with Fe₃O₄ nanoparticles: batch and continuous flow investigations [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398: 353–357.
- [9] Raman C D, Kanmani S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 177: 341–355.
- [10] Wang W, Cheng Y L, Kong T, et al. Iron nanoparticles decoration onto three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azo dye [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 50–58.
- [11] Du Y F, Dai M, Cao J F, et al. Efficient removal of acid orange 7 using a porous adsorbent-supported zero-valent iron as a synergistic catalyst in advanced oxidation process [J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125522.
- [12] Li X G, Zhao Y, Xi B D, et al. Decolorization of methyl orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: synergetic effect,

- efficiency optimization and mechanism [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 52: 8–17.
- [13] Lin Y M, Chen Z X, Chen Z L, et al. Decoloration of acid violet red B by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron: reactivity, characterization, kinetics and reaction pathway [J]. *Applied Clay Science*, 2014, 93/94: 56–61.
- [14] Kerkez D V, Tomasevic D D, Kozma G, et al. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: a comparative study [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(5): 2451–2461.
- [15] Jiang S S, Zhang H P, Yan Y. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol wastewater over a novel Cu-ZSM-5 membrane catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 71: 28–31.
- [16] 雷晓东, 肖甜, 蒋美红, 等. 采用不锈钢纤维烧结毡制备的多孔金属膜及其制备方法: CN103949168A [P]. 2015–10–14.
- Lei X D, Xiao T, Jiang M H, et al. Porous metal membrane prepared from stainless steel fiber sintered felt, and preparation method of porous metal membrane: CN103949168A [P]. 2015–10–14.
- [17] 刘剑, 王若瑄, 鄢瑛, 等. Fe-NaA 分子筛膜的制备及催化湿式 H_2O_2 氧化甲基橙溶液 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2543–2549.
- Liu J, Wang R X, Yan Y, et al. Preparation of Fe-NaA molecular sieve membrane and its application in catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange solution [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(8): 2543–2549.
- [18] Huang L H, Zhou S J, Jin F, et al. Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 447: 59–66.
- [19] 刘剑, 黄莉, 彭钢, 等. 颗粒活性炭载纳米零价铁去除水中的 Cr(VI) [J]. *过程工程学报*, 2019, 19(4): 714–720.
- Liu J, Huang L, Peng G, et al. Removal of Cr(VI) from water by granular activated carbon supported nanoscale zero-valent iron [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, 19(4): 714–720.
- [20] Zhou X B, Lü B H, Zhou Z M, et al. Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium(VI) removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 155–163.
- [21] Liu T Y, Zhao L, Sun D S, et al. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184: 724–730.
- [22] Fu R B, Yang Y P, Xu Z, et al. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI) [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 726–734.
- [23] 纪冬丽, 张竞, 孟凡生, 等. $\text{EK/Fe}^0\text{-PRB}$ 联合修复实际砷污染土壤的协同机制 [J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 5276–5282.
- Ji D L, Zhang J, Meng F S, et al. Synergistic effects of electrokinetics process coupled with zero-valent iron permeable reaction barrier in remediation of arsenic-contaminated soil [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 5276–5282.
- [24] Pan Y W, Zhou M H, Li X, et al. Novel Fenton-like process (pre-magnetized $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) for efficient degradation of organic pollutants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 169: 83–92.
- [25] Ramirez J H, Maldonado-Hodar F J, Perez-Cadenas A F, et al. Azo-dye orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3/4): 312–323.
- [26] Yu R F, Chen H W, Cheng W P, et al. Monitoring of ORP, pH and DO in heterogeneous Fenton oxidation using nZVI as a catalyst for the treatment of azo-dye textile wastewater [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(3): 947–954.
- [27] Chen Z X, Jin X Y, Chen Z L, et al. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363(2): 601–607.
- [28] 许志美. 化学反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2019: 83–84.
- Xu Z M. Chemical reaction engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2019: 83–84.
- [29] Yan Y, Wu X W, Zhang H P. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ in a fixed bed reactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 52–61.
- [30] Liu F Y, Zhang H P, Yan Y, et al. Graphene as efficient and robust catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a continuous fixed-bed reactor [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 134772.
- [31] 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]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3/4): 197–205.
- [32] Zazo J A, Pliego G, Blasco S, et al. Intensification of the Fenton process by increasing the temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2): 866–870.
- [33] Singh L, Rekha P, Chand S. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 170: 321–336.
- [34] Queirós S, Morais V, Rodrigues C S D, et al. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 141: 235–245.
- [35] Botas A, Melero J A, Mart'nez F, et al. Assessment of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor [J]. *Catalysis Today*, 2010, 149(3/4): 334–340.
- [36] 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]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 67: 355–361.
- [37] 张环, 李爽爽, 魏俊富, 等. Fe^0 /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B [J]. *环境科学*, 2019, 40(2): 708–716.
- Zhang H, Li S S, Wei J F, et al. Reduction cooperated Fenton oxidation of zero-valent iron (ZVI) immobilized in alginate microsphere for degradation of acid red B [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2): 708–716.
- [38] Dorrajia S M S, Mirmohsenib A, Carraroc M, et al. Fenton-like catalytic activity of wet-spun chitosan hollow fibers loaded with Fe_3O_4 nanoparticles: batch and continuous flow investigations [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398: 353–357.
- [39] Liu J, Peng G, Jing X, et al. Treatment of methyl orange by the catalytic wet peroxide oxidation process in batch and continuous fixed bed reactors using Fe-impregnated 13X as catalyst [J]. *Water Science & Technology*, 2018, 78(4): 936–946.