

# FeY 型分子筛的高效制备及非均相 Fenton 催化降解性能

张武<sup>1</sup>, 纪妍妍<sup>2,3</sup>, 彭涵<sup>2</sup>, 戴少英<sup>2</sup>, 刘莹<sup>2</sup>, 张纪梅<sup>2</sup>, 王冬梅<sup>4</sup>

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津市海洋资源与化学重点实验室,  
天津市海洋环境保护与修复技术工程中心, 天津 300457;

2. 天津工业大学环境与化学工程学院, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;

3. 浙江大学化学系, 浙江省应用化学重点实验室, 杭州 310028;

4. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 改进传统水热合成法, 以湿凝胶晶化法高效制备了具有 FAU 结构的含铁 Y 型分子筛. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对产物结构、形貌及组成等进行了表征, 并与传统水热合成法及离子交换法制备的含铁 Y 型分子筛进行了比较. 将该分子筛作为催化剂构建了非均相 Fenton 体系, 该体系对亚甲基蓝染料具有良好的催化降解性能, 考察了溶液初始 pH 值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量以及催化剂用量等因素对 Fenton 催化性能的影响, 并研究了催化剂的循环再生性能.

**关键词** 湿凝胶晶化法; Y 型分子筛; 非均相 Fenton 反应; 催化降解

**中图分类号** O643; O614

**文献标志码** A

石化、冶金及印染等工业的迅速发展导致工业废水中大量难降解有机污染物的产生, 对水环境造成了严重污染. 尤其是染料行业中废水排放量巨大, 对含染料废水的处理已成为近年来备受关注的课题<sup>[1-5]</sup>. 采用适宜的催化技术, 如光催化<sup>[6]</sup>或深度氧化技术<sup>[7]</sup>, 对废水中的染料进行催化降解是解决此类问题的有效方法. Fenton 氧化法是用干染料脱色和降解的最典型催化氧化技术之一<sup>[8-10]</sup>. 但传统的均相 Fenton 催化剂(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)存在使用过程中活性物种易流失、沉淀分离催化剂带来的额外成本以及二次污染等问题. 采用固态非均相催化剂<sup>[11-15]</sup>, 将铁离子固定于催化剂的孔道中或层间, 则可以克服上述缺点. 反应过程中, 可在载体表面或孔中生成羟自由基(·OH), 从而对水中有机污染物进行分解和矿化. 活性组分的多相化使这类催化剂在生成·OH 的同时避免了反应中铁物种的流失和沉淀<sup>[16]</sup>. 负载铁活性物种的金属氧化物<sup>[17]</sup>、介孔氧化硅<sup>[18]</sup>以及碳材料<sup>[19-21]</sup>等均被应用于多相 Fenton 催化过程中.

由于具有丰富的孔道结构、良好的化学和热稳定性, 沸石分子筛作为一类重要的无机多孔材料, 在诸多化学反应中均表现出优异的催化性能. 通过浸渍、离子交换及同晶取代等方法制备的含铁分子筛材料, 兼具吸附和原位催化氧化的功能, 用于催化降解有机污染物(如苯酚、染料废水等)得到了良好的催化效果<sup>[21-23]</sup>. 含铁 ZSM-5 和 Y 型分子筛均被广泛应用于多相 Fenton 催化反应中, 特别是 Y 型分子筛, 因其具有较大且开放的孔道、制备简单、无需使用有机模板剂导致成本较低等优点, 而在催化剂用量巨大的工业催化过程中更显示出其优势.

传统的沸石合成工艺为水热合成法, 即将硅源、铝源与碱溶液充分混合形成初始凝胶, 将此初始

收稿日期: 2018-03-08. 网络出版日期: 2018-09-07.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51503148, 21403193, 51508384)和天津市自然科学基金(批准号: 15JQJNC09000, 14JQJNC02500)资助.

联系人简介: 纪妍妍, 女, 博士, 副教授, 主要从事无机/有机功能材料方面的研究. E-mail: jiyanyan@tjpu.edu.cn

凝胶经水热反应, 晶化得到固体. 掺杂铁物种的常用方法有浸渍法、离子交换法、共沉淀法及固相共混法等, 但上述方法均是对沸石产物进行后处理的方法, 涉及较多操作步骤, 不利于工业化和降低成本. 同晶取代法是在沸石合成起始阶段即将铁物种引入初始凝胶中, 继而进行晶化, 可简化合成步骤. 此外, 在晶体生长的水热反应过程中, 大量水作为溶剂占据反应器内大部分容积, 导致单釜产量较低且能耗较大. 基于此, 本文对传统水热合成方法进行改进, 将铁盐与分子筛初始凝胶充分混合后进行减压抽滤, 脱除大部分溶剂水, 得到“湿凝胶”, 继而进行晶化反应, 制备了铁原子同晶取代的 Y 型分子筛. 对产物的结构和组成进行了分析, 并研究了其在处理有机染料污染过程中的 Fenton 催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

偏铝酸钠和硝酸铁(天津市光复精细化工研究所); 浓盐酸(质量分数 36.0%~38.0%)、氢氧化钠、过氧化氢和硫代硫酸钠(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 水玻璃(各组分的质量分数为  $\text{Na}_2\text{O}$  5.6%,  $\text{SiO}_2$  20.3%,  $\text{H}_2\text{O}$  74.1%, 天津市聚兴泡花碱厂); 亚甲基蓝(天津市天新精细化工开发中心); 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, Aldrich 公司).

Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司); SU-1510 型扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi 公司); TU-1901 型紫外可见分光光度计(UV-Vis, 北京普析公司); 3300DV 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP, 美国 Perkin-Elmer 公司); K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Bruker A300 型 EPR 波谱仪(EPR, 德国 Bruker 公司).

### 1.2 含铁 Y 型分子筛的制备

将 NaOH,  $\text{NaAlO}_2$  和水玻璃按照  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  摩尔比为 16:1:19:370 混合, 配制导向剂溶液, 室温下陈化 12~24 h, 备用.

按照  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  摩尔比为 2.9:1:8.4:209 制备硅铝凝胶, 将 NaOH 和  $\text{NaAlO}_2$  溶于去离子水中, 向其中逐滴加入水玻璃和导向剂溶液, 在剧烈搅拌下按照  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  摩尔比为 0.05 加入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 继续搅拌 1 h 形成均匀凝胶, 减压抽滤 5 min 至不再有液体滴下, 得到“湿凝胶”; 将其移入具聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于 100 °C 下晶化 24 h, 待产物冷却, 用蒸馏水洗涤至中性, 于 90 °C 干燥 10 h 得到含铁 Y 型分子筛样品, 记为 FeY-WG.

作为对比, 用传统水热晶化法按相同配方制备了含铁 Y 型分子筛, 记为 FeY-HT; 用湿凝胶晶化法按照相同硅铝初始凝胶配方制备了不含铁的 NaY 分子筛, 记为 NaY-WG; 以相同  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  摩尔比, 将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  固体与 NaY-WG 混合研磨, 进行固相离子交换制得的样品记为 FeY-IE. 所有样品均于 550 °C 空气氛中焙烧 4 h, 得到最终产品.

### 1.3 亚甲基蓝的催化降解

将 100 mL 50 mg/L 亚甲基蓝溶液加入 250 mL 锥形瓶中, 用 1.0 mol/L 盐酸溶液和 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值, 向其中加入 0.1 g 分子筛催化剂, 搅拌 60 min 达到吸附平衡, 加入 3 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 开始反应并计时, 一定时间后取样 2 mL, 滴加 0.2 mL 1.6 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  终止反应. 离心, 取上层清液, 测定亚甲基蓝在最大吸收波长(664 nm)处的吸光度, 根据公式  $r = (A_0 - A)/A_0$  计算亚甲基蓝的脱色率  $r$  (式中,  $A_0$  和  $A$  分别为原溶液和一定时间取出水样的吸光度).

### 1.4 FeY 催化剂的再生性能

将上述 Fenton 反应体系中的 FeY 型分子筛催化剂经离心分离, 洗涤, 干燥, 焙烧后, 再次在相同实验条件下进行亚甲基蓝溶液的催化降解反应, 以考察湿凝胶晶化法制备分子筛催化剂的循环使用性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析 图 1 示出了以不同方法制备的分子筛样品的 XRD 谱图. 所有产品均表现出归属于

FAU 结构的系列衍射峰, 这表明系列 FeY 催化剂保留了 Y 型分子筛的特征晶体结构. 以湿凝胶晶化法制备的钠型分子筛 NaY-WG 表现出最高的结晶度(图 1 谱线 *a*). 对于初始凝胶中加入铁源后制备的分子筛产品, 无论采用湿凝胶晶化法(FeY-WG, 图 1 谱线 *b*), 还是传统水热晶化法(FeY-HT, 图 1 谱线 *c*), 由于铁物种的引入使产物的结晶度均有所降低. 作为对比, FeY-IE 为通过固相离子交换法制备的含铁 Y 型沸石, 由于  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  具有一定的酸性, 在固相混合的过程中, 造成了分子筛晶体结晶度的降低(图 1 谱线 *d*).

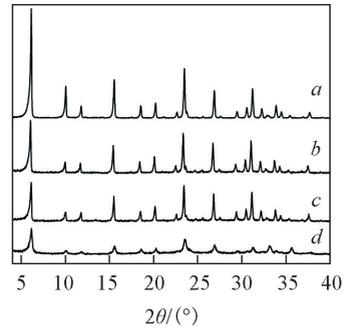


Fig.1 XRD patterns of NaY-WG(*a*), FeY-WG(*b*), FeY-HT(*c*) and FeY-IE(*d*)

2.1.2 SEM 表征 图 2 为不同方法制备的系列分子筛样品的 SEM 照片. 抽干晶化法制得的 NaY-WG 晶体[图 2(A)]粒径分布较均匀, 晶粒表面及边缘较平整; 向初始凝胶中引入铁离子制得的含铁分子筛 FeY-WG[图 2(B)]和 FeY-HT[图 2(C)]的晶体粒径均明显增大. 显然, 铁离子的掺杂会诱导分子筛在晶化过程中形成较大粒径的晶体. 另外, 水热晶化法制备的 FeY-HT 产品仍可观察到八面沸石的晶体形貌, 而湿凝胶晶化法制备的 FeY-WG 样品表面

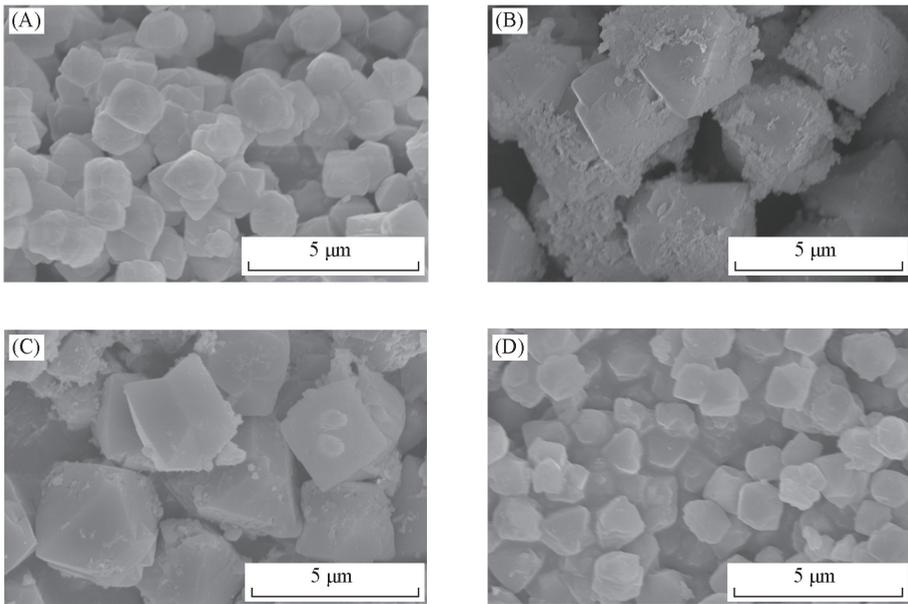


Fig.2 SEM images of FAU zeolites synthesized through different routes

(A) NaY-WG; (B) FeY-WG; (C) FeY-HT; (D) FeY-IE.

则较粗糙, 这是由于湿凝胶晶化过程中的溶剂含量十分有限, 限制了分子筛晶体形成过程中硅铝物种的溶解-扩散-结晶过程, 更为可能的生成路线是初始凝胶中沸石结构单元的固相自组装, 因此不利于形成较完美的晶体形貌. 以离子交换法制备的 FeY-IE 样品[图 2(D)]则保持了 NaY 分子筛的粒径和表面形貌.

2.1.3 UV-Vis 光谱分析 紫外-可见光谱可以表征过渡金属原子在分子筛骨架中的配位状态, 图 3 为采用 3 种不同方法制备的 FeY 样品的 UV-Vis 谱图. 可见, 样品 FeY-WG 和 FeY-HT 仅在 200~320 nm 区间有明显吸收带, 其中 FeY-WG 的最大吸收波长为 256 nm, FeY-HT 最大吸收波长为 240 nm, 样品在 200~320 nm 处的吸收带可归属为  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  的电荷迁移, 说明样品中  $\text{Fe}^{3+}$  以四配位方式存在于分子筛的硅氧骨架中; FeY-IE 样品在 300~400 nm 范围内的吸收峰表明样品中存在  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  的电子迁移, 可归属为分子筛孔道间形成的六配位低聚  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  团簇. 上述结果表明, 通过湿凝胶晶化法可将铁原子引入到 Y 型分子筛的骨架结构中, 从而得到同晶取代的四配位铁物种, 即骨架铁, 其比由离子交换

法引入分子筛孔道中的无定形铁物种具有更强的稳定性.

**2.1.4 元素分析** 以电感耦合等离子体发射光谱(ICP)对采用3种不同方法制备的FeY催化剂进行了元素分析,结果列于表1.可见,在起始投料Fe/Si及Si/Al摩尔比均相同的条件下,各产物中的Si/Al摩尔比较为接近,均约为3.0.湿凝胶晶化法合成的FeY-WG产品中Fe元素相对含量(Fe/Si摩尔比为0.084)与传统水热晶化制得的FeY-HT的Fe含量(Fe/Si摩尔比为0.082)相当,均稍高于离

**Table 1** Elemental analysis data of FeY zeolites synthesized via different routes

Sample	Elemental content/(mg · L <sup>-1</sup> )			Molar ratio	
	Al	Si	Fe	Si/Al	Fe/Si
FeY-WG	12.29	39.43	6.63	3.09	0.084
FeY-HT	14.52	42.90	7.05	2.85	0.082
FeY-IE	14.18	42.49	6.54	2.90	0.077

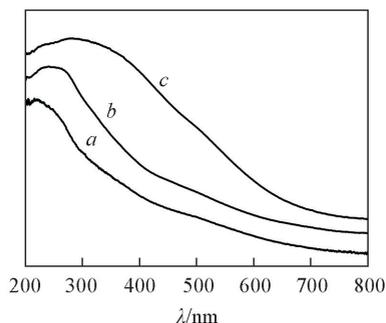
子交换法制得的FeY-IE的Fe含量(Fe/Si摩尔比为0.077).不同制备方法产生的铁物种含量差异是由Fe离子本身性质及制备方法共同作用所致.无论抽干晶化还是传统水热晶化路线,在初始凝胶形成阶段,都涉及到铁离子、硅铝物种在合成体系中的溶解、沉淀及相互作用过程,可能存在部分硅铝物种在强碱性溶液中的流失,因此产物中铁硅摩尔比相对较高;而固相离子交换过程中,硅铝分子筛原粉与铁盐在固态下直接混合,不涉及硅铝物质的流失,故铁硅摩尔比稍低.各样品中铁含量的差异并不明显,结合UV-Vis光谱表征结果可以认为,在本实验条件下,利用湿凝胶晶化法制备含铁Y型分子筛时,铁原子能够被充分利用并且以四配位方式进入Y型分子筛的硅铝骨架当中.

**2.1.5 XPS表征** 图4给出了3种不同方法制备的FeY样品的XPS谱图.在XPS谱图中,Fe<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>和Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>的卫星峰位置对物质的氧化态非常敏感,因此可用于定性分析产物中铁物种的价态.由图4可见,3种不同方法制得的FeY样品中Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>峰值分别位于711.68,711.98和711.88 eV处,说明FeY-WG,FeY-HT和FeY-IE中均存在三价Fe<sup>3+</sup>[24].另外,位于725.62 eV附近的Fe<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>的卫星峰也可以进一步证实Fe<sup>3+</sup>的存在.

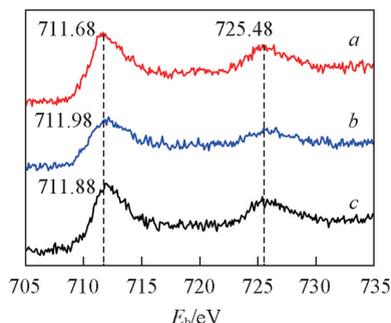
## 2.2 催化剂的催化性能

**2.2.1 初始溶液pH值的影响** 催化反应体系的pH值是影响Fenton降解过程最重要的参数之一.为研究pH值对亚甲基蓝(MB)降解过程的影响,调节反应溶液初始pH值分别为2.0,2.5,3.0和3.5,测定FeY-WG催化剂对亚甲基蓝溶液的脱色率,结果如图5所示.反应进行30 min后,当溶液初始pH值为2.5时,获得了亚甲基蓝溶液脱色率的最高值62.9%.酸性条件下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在Fe<sup>3+</sup>离子催化下产生·OH,适量浓度的H<sup>+</sup>有助于·OH的产生,但在更强的酸性条件下,容易导致FeY分子筛骨架结构的损失,因此pH值为2.0时的脱色率为54.4%,较pH值为2.5时略有降低.升高pH值至3.0,相同反应时间的脱色率仅为42.6%,继续升高pH值至3.5得到的脱色率进一步降低至40.0%.

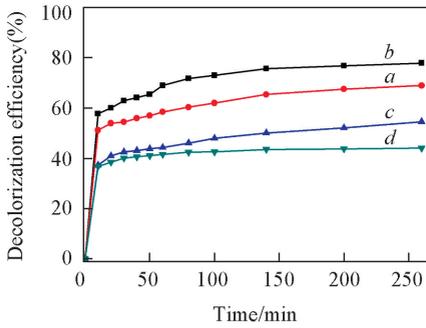
**2.2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量的影响** 多相Fenton反应过程为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在固体催化剂表面分解产生具有强氧化性的·OH自由基,因此,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度也是影响脱色率的重要参数之一.通过调节反应溶液中初始H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度考察了不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的用量对催化降解亚甲基蓝的影响,结果如图6所示.当反应体系中不加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Fig.3** UV-Vis adsorption spectra of FeY-HT (a), FeY-WG (b) and FeY-IE (c)

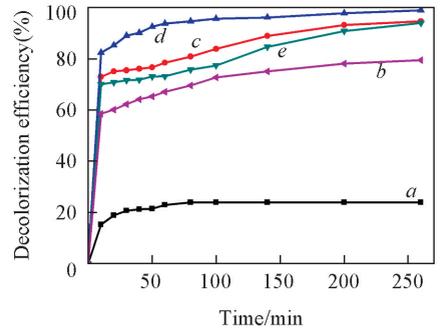


**Fig.4** XPS spectra of Fe<sub>2p</sub> in FeY-WG (a), FeY-HT (b) and FeY-IE (c)



**Fig.5 Effect of pH value on the decolorization of MB**

pH: a. 2.0; b. 2.5; c. 3.0; d. 3.5. Reaction conditions: initial concentration of MB; 50 mg/L; initial concentration of  $H_2O_2$ : 0.016 mol/L; catalyst dosage: 0.5 g/L; temperature: 25  $^{\circ}C$ .

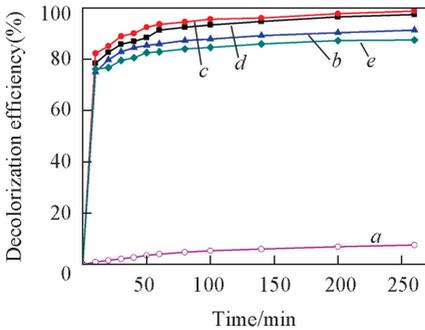


**Fig.6 Effect of initial concentration of  $H_2O_2$  on the decolorization of MB**

Initial concentration of  $H_2O_2$ /(mol  $\cdot$  L $^{-1}$ ): a. 0; b. 0.098; c. 0.196; d. 0.294; e. 0.392. Reaction conditions: initial concentration of MB; 50 mg/L; catalyst dosage: 1.0 g/L; temperature: 25  $^{\circ}C$ ; pH=2.5.

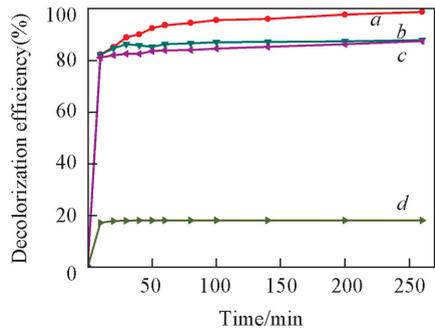
时, 亚甲基蓝脱色率只有 23.9%; 随着初始  $H_2O_2$  浓度由 0.098 mol/L 增加到 0.294 mol/L 时, MB 脱色率也由 79.4% 提高到 98.8%; 但继续增大  $H_2O_2$  初始浓度至 0.392 mol/L 时, MB 脱色率反而降低至 93.9%, 这可归因于过量的  $H_2O_2$  与  $\cdot OH$  自由基反应生成  $HO_2\cdot$  自由基, 降低了  $\cdot OH$  浓度, 而  $HO_2\cdot$  自由基的氧化能力远小于  $\cdot OH$  自由基, 从而导致催化反应活性的下降. 由图 6 可见,  $H_2O_2$  初始浓度为 0.294 mol/L 时, 可以获得最快的催化降解速度.

**2.2.3 分子筛催化剂用量的影响** FeY-WG 分子筛催化剂的用量对亚甲基蓝溶液的 Fenton 催化降解性能影响如图 7 所示. 空白实验(图 7 谱线 a)显示, 不使用分子筛催化剂时, 溶液中亚甲基蓝的浓度变化很小. 当催化剂用量由 0.5 g/L 增加至 1.0 g/L 时, 脱色率由 91.4% 提高至最大值 98.8%, 这是由于在一定浓度范围内, 催化剂用量的增加提高了铁离子含量, 从而提高了活性位点数量, 促进了  $\cdot OH$  自由基的产生; 但是当继续增加 FeY-WG 催化剂的量至 2.0~4.0 g/L 时, 脱色率下降至 97.4%~87.5%. 这可能是由于过量的分子筛催化剂降低了表面吸附的  $H_2O_2$  密度, 此外过量的催化剂也可能对  $\cdot OH$  自由基产生清除效应, 这两种效应均使降解反应效率降低.



**Fig.7 Effect of catalyst FeY-WG dosage on the decolorization of MB**

FeY-WG dosage/(g  $\cdot$  L $^{-1}$ ): a. 0; b. 0.5; c. 1.0; d. 2.0; e. 4.0. Reaction conditions: initial concentration of MB; 50 mg/L; initial concentration of  $H_2O_2$ : 0.294 mol/L; temperature: 25  $^{\circ}C$ ; pH=2.5.



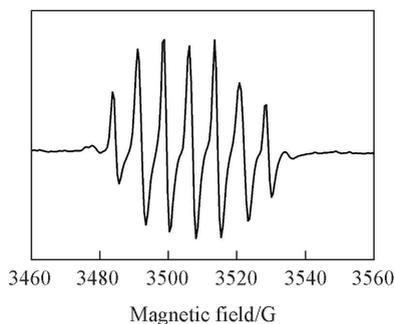
**Fig.8 Kinetic curves of decolorization efficiency on catalysts FeY-WG (a), FeY-IE (b), FeY-HT (c) and NaY-WG (d)**

Reaction conditions: initial concentration of MB; 50 mg/L; initial concentration of  $H_2O_2$ : 0.294 mol/L; catalyst dosage: 1.0 g/L, temperature: 25  $^{\circ}C$ ; pH=2.5.

**2.2.4 催化剂制备方法对 Fenton 催化性能的影响** 在获得的最佳实验条件下, 分别使用不同方法制备的 FeY 分子筛作为催化剂, 研究其对亚甲基蓝溶液的催化降解性能, 结果如图 8 所示. NaY 型分子筛中由于没有活性铁物种存在, 故只表现出吸附性, 其脱色率仅为 18.2%, 是系列催化剂中最低的. 含铁 Y 型分子筛催化剂由于发生多相 Fenton 反应, 脱色率均有所提高, 以湿凝胶晶化法制备的 FeY-WG 获

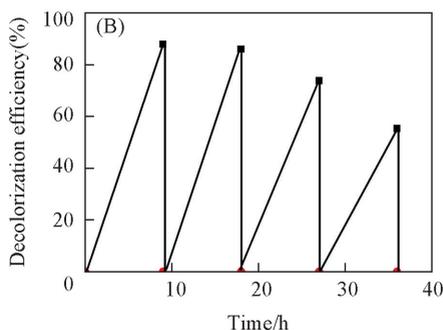
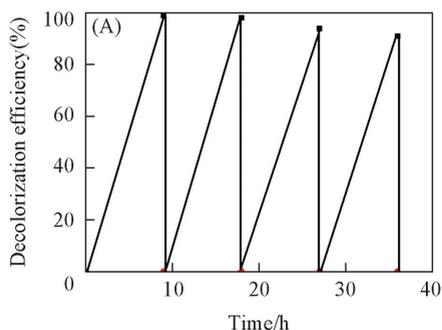
得了最高的脱色率. 根据 ICP 元素分析结果, 在 3 种不同方法制备的 FeY 分子筛催化剂中, FeY-WG 具有最高的铁负载量, 有利于  $H_2O_2$  的活化, 从而可以提高脱色率. 另一方面, 由 SEM 表征(图 2)结果可见, 与传统水热法制备的 FeY-HT 相比, 湿凝胶晶化法制备得到的 FeY-WG 由于晶化过程中溶剂较少, 晶体表面存在一定的形貌缺陷, 使暴露的铁离子活性位点数目增加, 有利于  $H_2O_2$  活化, 从而提高了脱色率.

**2.2.5 羟自由基的测定** Fenton 反应可以产生大量  $\cdot OH$ , 为了研究催化反应中的活性物种, 进一步证实 FeY-WG 催化剂作用下  $\cdot OH$  的存在, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO) 为自旋捕捉剂, 测定了 Fenton 反应中产生  $\cdot OH$  的电子顺磁共振 (EPR) 谱, 如图 9 所示. 在 DMPO 和 FeY-WG 体系中加入  $H_2O_2$  后, EPR 谱中显示出 7 条谱线, 为 DMPO 受到  $\cdot OH$  攻击后形成的自由基 DMPOX 的特征谱图, 这证实了通过 Fenton 反应 FeY-WG 催化体系中大量  $\cdot OH$  的存在.



**Fig.9 EPR spectrum of DMPO hydroxyl adducts obtained from a solution of DMPO, FeY-WG and  $H_2O_2$**

**2.2.6 催化剂的再生性能** 利用湿凝胶晶化法制备的催化剂 FeY-WG 对亚甲基蓝溶液进行脱色实验 1 个周期 (9 h) 完成后, 离心分离 15 min 取出 FeY-WG 催化剂, 经洗涤、干燥, 再投入相同的染料脱色反应体系中, 进行重复实验, 以考察催化剂的稳定性, 实验结果见图 10. 经过 4 次连续循环再生使用, FeY-WG 催化剂的脱色率仍可达到 90% 以上, 表现出良好的稳定性. 而离子交换法制得的催化剂 FeY-IE 在经历 4 次循环使用后, 脱色率由 87.9% 降低至

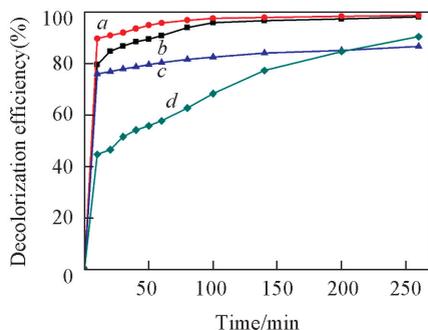


**Fig.10 Successive recycling experiments of FeY-WG(A) and FeY-IE(B) for decolorization of MB**

Reaction conditions: initial concentration of MB: 50 mg/L; initial concentration of  $H_2O_2$ : 0.294 mol/L; catalyst dosage: 1.0 g/L; temperature: 25 °C; pH=2.5.

仅有 55.3%. 以上结果进一步表明, 与离子交换法后处理制得的 FeY-IE 中的六配位低聚体铁物种相比, 通过湿凝胶晶化法原位合成的含铁分子筛 FeY-WG 同晶取代的四配位骨架铁具有更强的稳定性, 因此表现出更优良的再生性能.

**2.2.7 对多种染料污染物的催化降解** 为进一步考察利用湿凝胶晶化法制备的催化剂 FeY-WG 的催化性能, 在上述最优实验条件下, 对不同染料进行了催化降解实验, 结果如图 11 所示. 催化剂 FeY-WG 对甲基紫和二甲酚橙均可达到较快的催化降解速度和较高的脱色率 (98% 以上); 对染料天青 I 可以在 10 min 内脱除 76%, 最终脱色率为 86%; 在反



**Fig.11 Decolorization profiles of FeY-WG for different dyes**

a. Methyl violet; b. xylenol Orange; c. azure I; d. bromophenol blue.

应初期溴酚蓝的去除率并不高,但经过一定时间,最终脱色率可以达到90%以上.以上结果表明,FeY-WG 催化剂对不同染料的催化降解具有一定的广泛性.

### 3 结 论

对分子筛的传统水热合成法加以改进,以湿凝胶晶化法制备了具有 FAU 结构的含铁 Y 型分子筛催化剂 FeY-WG. 由于在进行晶化反应前除去了初始凝胶中的大部分溶剂水,可以大幅提高反应釜中的固体含量,提高单釜分子筛产量,因此是一种高效的制备方法. 结构表征结果显示,湿凝胶晶化法制备的含铁 Y 型分子筛结晶度较高,由于晶化过程中溶剂含量极少,限制了硅铝物种的溶解-扩散-结晶,因此晶体表面形貌变得粗糙. 元素分析结果显示铁物种在合成过程中得到了充分利用,且在产物中的铁物种以同晶取代的四配位骨架铁存在,比低聚无定型铁物种具有更强的稳定性. 以 FeY-WG 为催化剂构建了非均相 Fenton 体系,应用于亚甲基蓝降解脱色反应中,考察了 pH 值、 $H_2O_2$  浓度及催化剂用量等条件对脱色率的影响,得到最佳的降解条件为: pH 值 2.5, 初始  $H_2O_2$  浓度 0.294 mol/L, FeY 催化剂用量 1.0 g/L. 在此条件下,降解率可达到 98.8%. 自由基捕获实验证实了催化降解过程中氧化物种  $\cdot OH$  的存在. 此外,比较了不同方法制备的含铁 Y 型分子筛催化剂的降解脱色性能,结果表明,湿凝胶晶化法制备的 FeY-WG 催化剂表现出更高的活性和再生性能,且可用于多种有机染料的降解. 由于制备的高效性、产物良好的催化降解活性和稳定性,湿凝胶晶化法制得的含铁分子筛在有机染料废水处理中是一种具有实际意义的环境净化材料.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Adeyemo A. A., Adeoye I. O., Bello O. S., *Appl. Water Sci.*, **2017**, 7(2), 1—26
- [ 2 ] Yao L., Zhang L., Wang R., Chou S., Dong Z. L., *J. Hazard. Mater.*, **2016**, 301, 462—470
- [ 3 ] Yin W. Z., Hao S., Cao H. Q., *RSC Adv.*, **2017**, 7, 4062—4069
- [ 4 ] Liu X. X., Luo J., Chen X. Y., Yang S. J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2017**, 33(2), 268—273
- [ 5 ] An A. K., Guo J., Jeong J., Lee E. J., Tabatabai S. A. A., *Water Res.*, **2016**, 103, 362—371
- [ 6 ] Liu C. F., Huang C. P., Hu C. C., Juang Y., Huang C., *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, 165, 145—153
- [ 7 ] Ma Z. C., Li J. S., Xing S. T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(4), 636—641(马子川, 李俊淑, 邢胜涛. 高等学校化学学报, **2017**, 38(4), 636—641)
- [ 8 ] Soares P. A., Silva T. F., Manenti D. R., Souza S. M., Boaventura R. A., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, 21(2), 932—945
- [ 9 ] Fu J., Kyzas G. Z., *Chinese J. Catal.*, **2014**, 35(1), 1—7
- [ 10 ] Kuo W. G., *Water Res.*, **1992**, 26(7), 881—886
- [ 11 ] Guo Y., Xue Q., Zhang H. Z., Wang N., Chang S. M., Wang H., Pang H., Chen H. H., *RSC Adv.*, **2017**, 8(1), 80—90
- [ 12 ] Torrades F., García-Montaño F., *Dyes Pigments*, **2014**, 100(1), 184—189
- [ 13 ] Aleksic M., Kušic H., Koprivanac N., Leszczynska D., Božic A. L., *Desalination*, **2010**, 257(1), 22—29
- [ 14 ] Yoo S. H., Jang D., Joh H. I., Lee S., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 748—755
- [ 15 ] Fida H., Zhang G., Guo S., Naeem A., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2017**, 490, 859—868
- [ 16 ] Wang Y., Gao Y., Chen L., Zhang H., *Catal. Today*, **2015**, 252, 107—112
- [ 17 ] Liang X. L., Zhu S. Y., Zhong Y. H., Zhu J. X., Yuan P., He H. P., Zhang J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, 97, 151—159
- [ 18 ] Zhong X., Royer S., Zhang H., Huang Q., Xiang L., Xiang L., Valange S., Barrault J., *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, 80, 163—171
- [ 19 ] Ramirez J. H., Maldonado-Hódar F. J., Pérez-Cadenas A. F., Moreno-Castilla C., Costa C. A., Madeira L. M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 75, 312—323
- [ 20 ] Dantas T. L. P., Mendonça V. P., José H. J., Rodrigues A. E., Moreira R. F. P. M., *Chem. Eng. J.*, **2006**, 118, 77—82
- [ 21 ] Shen C., Ma J., Liu W., Wen Y., Rashid S., *Chemosphere*, **2016**, 161, 446—453
- [ 22 ] Cihanoglu A., Gündüz G., Dükkanci M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, 165, 687—699
- [ 23 ] Shahbazi A., Gonzalez-Olmos R., Kopinke F. D., Zarabadi-Poor P., Georgi A., *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, 127, 1—9
- [ 24 ] Zhang L. T., Ye H., Zhao L. Z., Zhang L., Yao L. L., Zhang Y. Z., Li H., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(95), 16936—16939

## High Efficiency Synthesis of FeY Type Zeolite and Its Heterogeneous Fenton Catalytic Degradation<sup>†</sup>

ZHANG Wu<sup>1</sup>, JI Yanyan<sup>2,3\*</sup>, PENG Han<sup>2</sup>, DAI Shaoying<sup>2</sup>, LIU Ying<sup>2</sup>,  
ZHANG Jimei<sup>2</sup>, WANG Dongmei<sup>4</sup>

1. College of Marine and Environmental Science, Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin Marine Environmental Protection and Restoration Technology Engineering Center, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;
2. School of Environmental and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
3. Key Laboratory of Applied Chemistry of Zhejiang Province, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;
4. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Iron containing zeolite with FAU structure was synthesized *via* the wet-gel crystallization method to improve the traditional hydrothermal synthesis of zeolites. X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), Ultraviolet-visible(UV-Vis) spectroscopy, inductively coupled plasma(ICP) elemental analysis and X-ray photoelectron spectrometry(XPS) spectroscopy were used to study the structure, morphology and composition of the zeolites, which was compared with those of samples prepared by traditional hydrothermal synthetic method and direct ion exchanging method. FeY zeolites were employed into heterogeneous catalytic system based on Fenton reaction, which had good catalytic degradation performance against methylene blue. The effects on the degradation rate were evaluated, including initial pH value of solution, initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dosage of catalyst as well as different preparation methods. The optimum operation parameters for the Fenton oxidation were determined. Stabilities of the catalysts were also studied by successive recycling experiments.

**Keywords** Wet gel crystallization; Zeolite Y; Heterogeneous Fenton reaction; Catalytic degradation

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.51503148, 21403193, 51508384) and the Natural Science Foundation of Tianjin City, China(Nos.15JQNJC09000, 14JQNJC02500).