



移动扫码阅读

张怡妮,邹宇洲,杨欣,等.ZSM-5分子筛/玻璃纤维复合材料的制备及其吸附性能研究[J].能源环境保护, 2022,36(1):23-28.

ZHANG Yini,ZOU Yuzhou,YANG Xin,et al. Preparation and adsorption properties of ZSM-5 zeolite/glass fiber composites[J]. Energy Environmental Protection,2022,36(1):23-28.

ZSM-5分子筛/玻璃纤维复合材料的制备及其吸附性能研究

张怡妮,邹宇洲,杨欣,程庆霖,童霏*

(江苏理工学院 化学与环境工程学院,江苏 常州 213001)

摘要:以硅溶胶、硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、四丙基氢氧化铵(TPAOH)、NaOH为原料,采用水热法在玻璃纤维上合成ZSM-5分子筛。通过X射线衍射仪、红外光谱仪、扫描电镜对产物进行表征,考察了ZSM-5分子筛/玻璃纤维复合材料对含铜废水的处理效果。结果表明:在复合材料用量为0.8 g、180℃反应48 h、吸附液浓度为10 mg/L的条件下,未经过预处理的玻璃纤维负载ZSM-5分子筛后,吸附300 min后吸附率达到83.9%;经过NaOH预处理的玻璃纤维负载ZSM-5分子筛吸附420 min后的吸附率达到89.5%。

关键词:ZSM-5分子筛;玻璃纤维;吸附; Cu^{2+}

中图分类号:X733

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)01-0023-06

Preparation and adsorption properties of ZSM-5 zeolite/glass fiber composites

ZHANG Yini,ZOU Yuzhou,YANG Xin,CHENG Qinglin,TONG Fei*

(College of Chemical and Environmental Engineering,Jiangsu University of Technology,Changzhou 213001,China)

Abstract: The ZSM-5 zeolite was synthesized on glass fiber by hydrothermal method with silica sol, aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), tetrapropyl ammonium hydroxide (TPAOH) and NaOH as raw materials. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectrometer (IR) and scanning electron microscope (SEM). The treatment effect of ZSM-5 zeolite/glass fiber composite on copper-containing wastewater was investigated. The results showed that when the dosage of composite material was 0.8 g, the crystallization time was 48 h, the crystallization temperature was 180℃ and the concentration of adsorption solution was 10 mg/L, the adsorption rate of ZSM-5/untreated glass fiber reached 83.9% after 300 min, and the adsorption rate of ZSM-5/glass fiber pretreated by NaOH reached 89.5% after 420 min.

Key Words: ZSM-5 zeolite; Glass fiber; Adsorbent; Cu^{2+}

0 前言

各国工业的快速发展造成了环境的严重破坏和资源的过度开发。像冶炼、印染等行业废水中往往都包含重金属离子,如铅、铬、镍、铜等,而含铜废水最常见,这些离子严重威胁环境而且不能被自然降解^[1],基本都采用物理或化学方法处理,如化学沉淀法、物理吸附法等^[2],其中,吸附法最

为常用。应用于铜离子吸附的材料很多,如活性炭、沸石分子筛、粉煤灰等^[3-10]。沸石分子筛是具有自身特殊结构和化学性能的天然或人工合成的无机晶体材料,因其独特的孔道结构、良好的酸性质以及更高的水热稳定性能被广泛应用于催化、吸附等领域^[11]。

ZSM-5分子筛是一种新型含有机胺阳离子的沸石分子筛^[12],具有独特的孔道结构,极好的催

收稿日期:2021-09-08;责任编辑:蒋雯婷

第一作者简介:张怡妮(2001-),女,江苏镇江人,本科在读,主要研究方向为多孔复合材料的制备。E-mail:2301087280@qq.com

通讯作者简介:童霏(1987-),男,江苏淮安人,博士,副教授,主要研究方向为多孔复合材料的制备。E-mail:tongfei@jsut.edu.cn

化反应活性、热稳定性和酸碱的稳定性。它由尺寸为 $0.54\text{ nm} \times 0.56\text{ nm}$ 和 $0.52\text{ nm} \times 0.58\text{ nm}$ 的孔道交叉组成,孔道内部的空腔使 ZSM-5 分子筛具有较强的吸附能力,从而有效吸附有毒有害物质^[13]。玻璃纤维材料主要是一种无机非金属材料,其本身具有较好的绝缘性、耐热性、抗化学腐蚀性和较高的工业机械设计强度,但其性脆,耐磨性差^[14]。

本文采用水热合成法,以 SiO_2 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 为原料,TPAOH 为模板剂,NaOH 为碱源,配制 ZSM-5 分子筛原液,再以玻璃纤维为载体,将 ZSM-5 分子筛负载在玻璃纤维上,合成 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料。本文主要探究不同制备条件对 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料生长的影响,考察了 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料对不同浓度的含铜废液吸附性能的变化,确定最佳合成条件和吸附性能的工艺条件。

1 材料和方法

1.1 试验试剂与仪器

试剂:硅溶胶(AR,上海研臣实业有限公司),四丙基氢氧化铵(AR,国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠(AR,江苏强盛功能化学股份有限公司),硫酸铝(AR,永华化学科技(江苏)有限公司),硝酸(AR,江苏强盛功能化学股份有限公司),过氧化氢(AR,永华化学科技(江苏)有限公司),硫酸(AR,永华化学科技(江苏)有限公司),二水合氯化铜(AR,江苏强盛功能化学股份有限公司),三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:四联加热磁力搅拌器(CJJ-931,常州国宇仪器制造有限公司),鼓风干燥箱(101型,常州国宇仪器制造有限公司),电子天平(FA2004N,上海菁海仪器有限公司),超高压釜(YC-100,上海予英仪器有限公司),X射线衍射分析仪(XRD)(X'PERT POWDER,荷兰帕纳科有限公司),扫描电子显微镜(SEM)(S-3400N,日本日立有限公司),紫外可见分光光度计(TU-1810,北京普析通用仪器有限责任公司),红外光谱仪(IR200,赛默飞世尔科技公司),超声波清洗仪(ZQ5-120D,上海争巧科学仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 玻璃纤维预处理

称取三份一定质量的玻璃纤维,分别用1%的

NaOH 溶液、1%的 HNO_3 溶液、 H_2SO_4 和 H_2O_2 以 7 : 3 的体积比混合的 piranha 溶液^[15]进行预处理,在超声波清洗仪内以频率为 45 kHz 超声预处理 30 min 后用蒸馏水洗净,编号分别为①、②、③。

1.2.2 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的合成

采用水热法合成 ZSM-5 分子筛。首先按 $\text{TPAOH} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} : \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 10 : 8 : 881 : 0.4 : 0.6$ 的比例配制硅源和铝源,称取 0.462 g 质量比 40% SiO_2 与 0.556 g TPAOH 混合,并加入 24 g 去离子水配成硅源,称取 0.024 6 g NaOH 与 0.034 8 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合,加入 25 g 去离子水,配制成铝源,溶液总体积约为 49 mL。将硅源和铝源混合,倒入容积为 100 mL 的高压反应釜中。反应时间设置为 6、12、24、48 h,得到的反应产物即为无预处理的分子筛/玻璃纤维复合材料。为考察预处理方式对复合材料吸附率的影响,将玻璃纤维分别用 1.2.1 中预处理的方式进行修饰,再与分子筛合成液混合密封后在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中进行晶化反应,反应时间为 48 h,得到的反应产物即为经过预处理的分子筛/玻璃纤维复合材料。

1.2.3 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的性能表征

通过 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司 X'PERT POWDER)对不同条件下合成的样品进行晶体结构分析;通过红外光谱仪(赛默飞世尔科技公司 IR200)来对 ZSM-5 分子筛进行官能团结构表征;通过扫描电子显微镜(日本日立有限公司 S-3400N)对 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料进行形貌表征。

1.2.4 吸附剂性能研究

用电子天平称取约 0.8 g 分子筛/玻璃纤维复合材料,放入 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中,在室温环境下,用磁力搅拌器不停地进行磁力搅拌吸附实验,并分别在 5 min、15 min、30 min、1 h、2 h、5 h、7 h、9 h、11 h、12 h 时取样。为防止玻璃纤维干扰测样仪器,取样时取上层清液,用紫外可见分光光度法测定溶液吸光度,通过计算得到实时的 Cu^{2+} 浓度,分析吸附率与吸附时间之间的变化关系。

Cu^{2+} 的吸附率计算公式为:

$$q = \frac{C_{i0} - C_{it}}{C_{i0}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_{i0} 为溶液中初始离子浓度, mg/L; C_{it} 为反应 t 时溶液中的离子浓度, mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 样品性能表征

2.1.1 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的 XRD 图

分别对不同反应时间合成的 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。图中,a、b、c、d 四条曲线分别对应反应 6、12、24、48 h 合成的材料的 XRD 衍射谱图。可以发现,曲线 a 和曲线 b 中并没有 ZSM-5 分子筛的特征峰出现,说明当反应 6 h 和 12 h 时没有 ZSM-5 分子筛的生成。曲线 c 和曲线 d 分别是反应 24 h 和 48 h 合成的材料,在衍射角 2θ 为 8.39° 、 9.31° 、 23.57° 、 24.39° 、 24.92° 时,ZSM-5 分子筛的特征峰较为明显,说明有 ZSM-5 分子筛的生成,其中,曲线 d 比曲线 c 的特征峰更尖锐,说明反应 48 h 比反应 24 h 生长的 ZSM-5 分子筛结晶度更好。

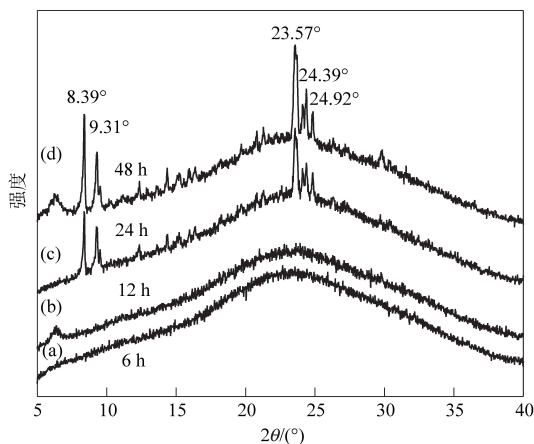


图 1 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of ZSM-5 zeolite/glass fiber composite

2.1.2 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的红外光谱图

将上述材料进行红外光谱分析,得到的结果如图 2 所示。曲线 A 是经过 HNO_3 预处理的玻璃纤维和硅铝源混合液在 180°C 下密闭反应 24 h 时脱落的晶体谱图,从曲线上未发现有 ZSM-5 分子筛的特征峰,说明没有 ZSM-5 分子筛生成。曲线 B、C、D 是经过 piranha 溶液预处理的玻璃纤维和硅铝源混合液在 180°C 下密闭反应 24 h 时脱落的晶体谱图,可以发现,在 590 cm^{-1} 附近,有一处吸收峰,与 ZSM-5 分子筛骨架的特征峰密切相关。另外,在 1090 cm^{-1} 为 $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 的内部四面体非对称拉伸振动, $440\sim 460\text{ cm}^{-1}$ 处可以分配到 T-O 弯曲模式, 790 cm^{-1} 处的谱带可归为 T-O-T 对称拉伸。可以证明,ZSM-5 分子筛可以在经 piranha

溶液处理后的玻璃纤维上生长,曲线 B、C、D 正是 ZSM-5 分子筛的红外光谱图。

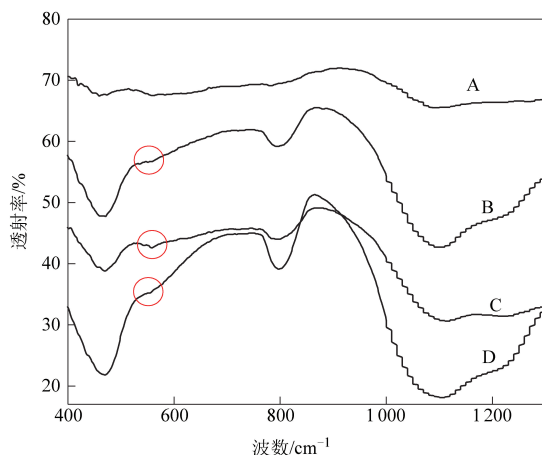


图 2 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrum of ZSM-5 zeolite/glass fiber composite

2.1.3 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的 SEM 图

将不同条件下合成的 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料进行 SEM 表征,得到结果如下。图 3 是放大 500 倍后的玻璃纤维 SEM 图,玻璃纤维呈棒状,表面光滑,直径大约为 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。

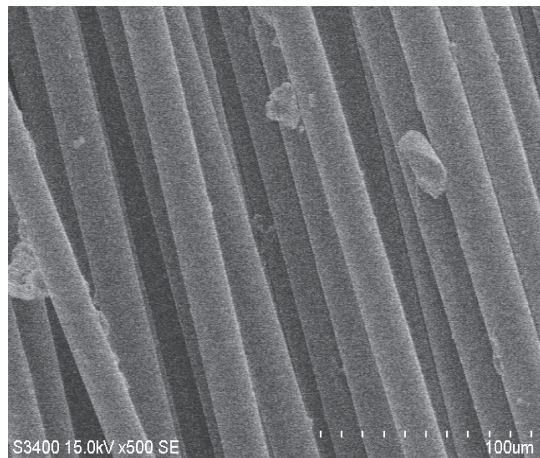


图 3 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的 SEM 图

Fig.3 SEM image of ZSM-5 zeolite/glass fiber composite

图 4 为在不同反应时间下合成的未经预处理的 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的 SEM 图,可以看到,玻璃纤维仍是棒状结构,表面有物质覆盖,图 4(a)是反应 6 h 后合成的样品,表面物质从形状来看是一层无定形硅,因此,反应 6 h 时间短,不足以使 ZSM-5 分子筛在玻璃纤维表面生长。图 4(b)是反应 12 h 后合成的样品,表面仍覆盖着一层无定形硅,没有棺材状的 ZSM-5 分子筛。图 4(c)是反应 24 h 后合成的样品,可以看到有少量棺材状的物质生成,即 ZSM-5 分子筛。图 4(d)

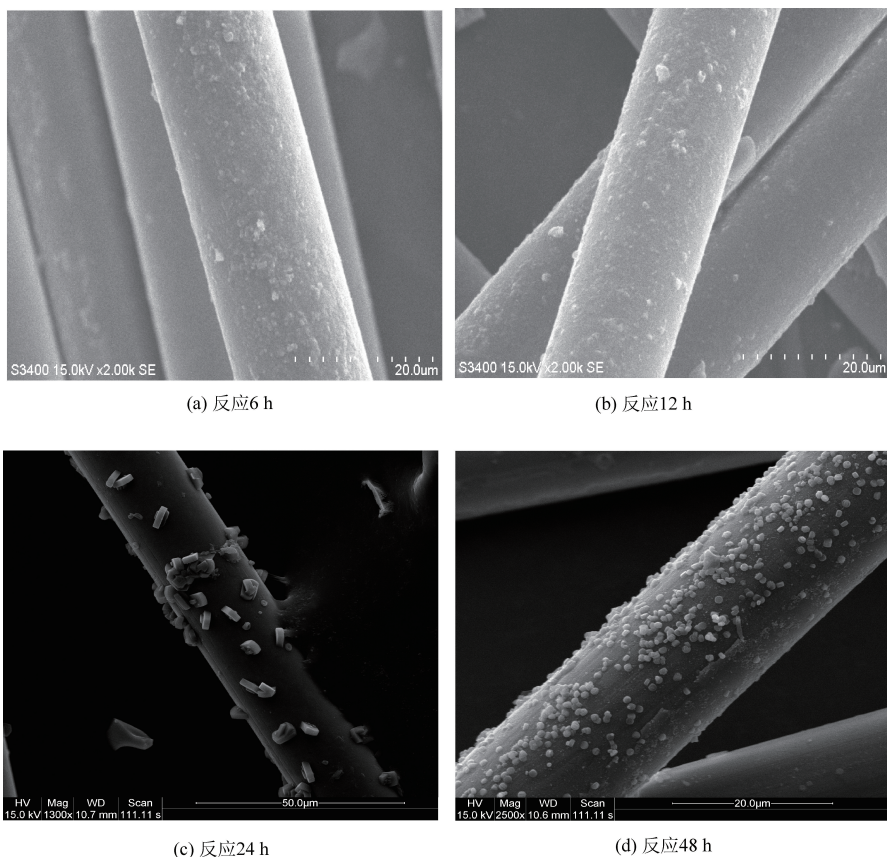


图 4 不同反应时间合成的无预处理 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of ZSM-5 zeolite/untreated glass fiber composites synthesized at different reaction time

是反应 48 h 后合成的样品,可以明显看到玻璃纤维上生长着许多棺材状的 ZSM-5 分子筛。

图 5 为在反应时间为 48 h 的情况下,分子筛在经过不同溶液预处理的玻璃纤维上生长情况。图 5(a) 是玻璃纤维用 NaOH 溶液预处理后的合成的材料,可以看到玻璃纤维表面生长了一层较密的棺材状的 ZSM-5 分子筛。图 5(b) 是玻璃纤维用 HNO_3 溶液预处理后的合成的材料,玻璃纤维表面很光滑,只有少量的无定形硅附着。图 5(c) 是玻璃纤维用 piranha 溶液预处理后合成的材料,可以看到表面生长着少量的棺材状的 ZSM-5 分子筛。

2.2 吸附试验结果分析

为考察所制得的 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的吸附性能,开展了相关吸附试验。称取一定量不同条件下制得的 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料吸附剂,从不同铜离子浓度的 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液体系中吸附 Cu^{2+} , $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度分别为 10、20、30、40、50 mg/L,在室温下进行磁力搅拌吸附实验。在此过程中,分别在 5 min、15 min、30 min、1 h、2 h、5 h、7 h、9 h、11 h、12 h 时取样。用

移液枪吸取上层清液,加入显色剂,稀释 50 倍后通过紫外可见分光光度计检测溶液的吸光度,再根据标准曲线计算得到铜离子的浓度,通过公式 (1) 计算得到铜离子的吸附率。

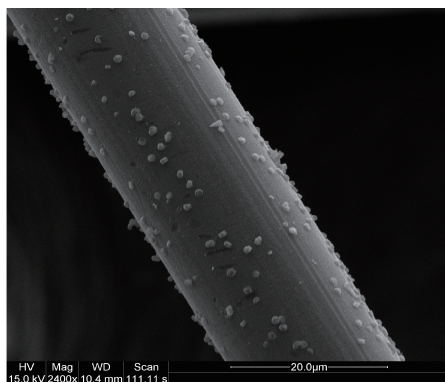
选取吸附剂质量 0.80 g,反应 48 h 以及经 NaOH 预处理后合成的材料考察其吸附性能,将这种材料在不同浓度中得到的吸附结果曲线分别进行对比,以下为 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料吸附实验结果测定对比数据。

2.2.1 标准曲线

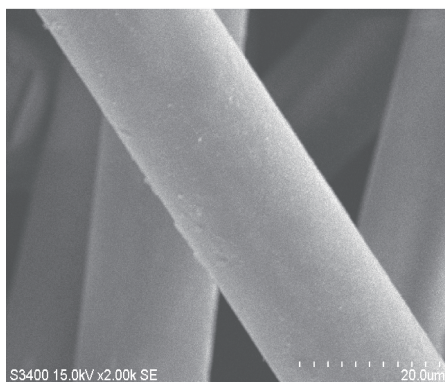
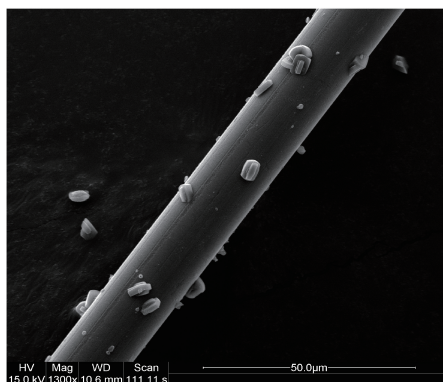
图 6 是以铜试剂为显色剂,在波长为 452 nm 处用紫外可见分光光度计测得的吸光度为纵坐标,铜离子浓度为横坐标绘制的铜离子标准曲线。

2.2.2 反应 48 h 合成的吸附剂吸附率

图 7 给出了反应 48 h 后合成的复合材料吸附剂在不同吸附液浓度下的吸附率随吸附时间的变化关系。可以看出,吸附开始后,吸附剂在五种不同浓度的吸附液内吸附均较快,120 min 后曲线变化缓慢,其中,吸附剂在 10 mg/L 的吸附液中的吸附效果最好,300 min 为最佳吸附时间,吸附率达到最大,为 83.9%,300 min 后曲线平稳,吸附饱和。



(a) NaOH溶液预处理

(b) HNO₃溶液预处理

(c) piranha溶液预处理

图 5 不同溶液预处理合成的 ZSM-5 分子筛/玻璃纤维复合材料的 SEM 图

Fig.5 SEM images of ZSM-5 zeolite/glass fiber composites pretreated by different solution

从另外四条曲线均可以看出吸附率随着吸附时间的增加先上升后下降,且下降趋势比较平缓。

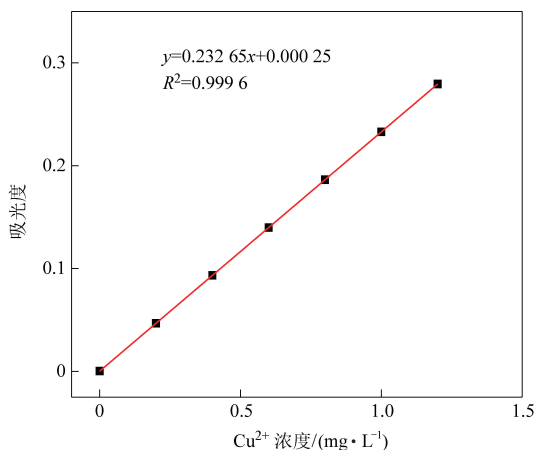


图 6 铜离子标准曲线

Fig.6 Standard curve of copper ion

2.2.3 经 NaOH 预处理后合成的吸附剂的吸附率

图 8 给出了经 NaOH 预处理后合成的材料在不同吸附液浓度下的吸附率随吸附时间的变化关系。可以看出,吸附率随着吸附时间的增加先上升后下降,吸附液浓度越小吸附效果越好。在吸附液浓度为 10 mg/L,吸附时间为 420 min 时,吸

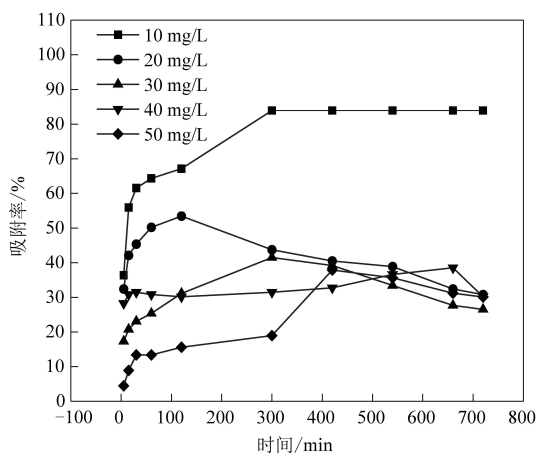


图 7 不同浓度下反应 48 h 合成的材料的吸附率随吸附时间的变化关系图

Fig.7 The relationship between the adsorption rate and the adsorption time at different concentrations for the composites synthesized after 48 h

附率达到最大,为 89.5%。吸附液浓度为 50 mg/L 时吸附效果最差,在 120 min 时吸附率最大,仅为 24.5%。

综上所述,图 7 和图 8 给出了通过水热合成法制备的吸附剂在不同 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度下对铜

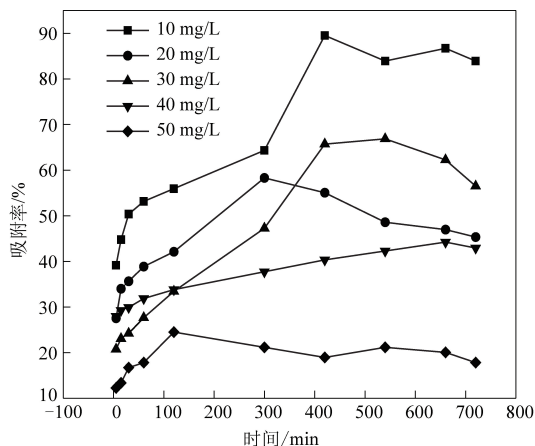


图8 不同浓度下经NaOH预处理后合成的材料的吸附率随吸附时间的变化关系图

Fig.8 The relationship between the adsorption rate and the adsorption time at different concentrations for the composites pretreated by NaOH

离子的吸附率。图中显示,两种条件下合成的材料,当 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 原液浓度为10 mg/L时的吸附率均最高,且随着吸附液浓度的增大,吸附率逐渐减小,说明了在一定浓度范围内,吸附剂吸附率与原液中铜离子浓度呈负相关。

3 结 论

本文以 SiO_2 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 为原料,TPAOH为模板剂,NaOH为碱源,在玻璃纤维上采用水热法合成ZSM-5分子筛/玻璃纤维复合材料,并考察了其对于含铜废水中铜离子吸附率的影响,得出结论如下:

(1)通过分析ZSM-5分子筛的红外光谱可以知道,在 590 cm^{-1} 处有ZSM-5分子筛的特征吸收峰;通过SEM图,可以看出棺材状的ZSM-5分子筛在未经过预处理的玻璃纤维上反应24 h能够生长出来,且反应时间越长,生长的晶体越多;在经NaOH和piranha溶液预处理的玻璃纤维上反应24 h也能够生长出来。

(2)选取吸附剂质量0.80 g,反应48 h以及玻璃纤维经NaOH预处理后合成的材料考察其吸附

性能,通过改变吸附液的浓度,可以发现,吸附液浓度越低,吸附效果越好,当吸附液浓度为10 mg/L时,材料的吸附率达到最高。

(3)在吸附液浓度为10 mg/L的条件下,未经过预处理的玻璃纤维负载ZSM-5分子筛后,吸附300 min后吸附率达到83.9%;经过NaOH预处理的玻璃纤维负载ZSM-5分子筛吸附420 min后的吸附率则达到89.5%。

参考文献

- [1] 陈俊,郑福辉,冯薪润,等. 废水中重金属离子脱除方法研究现状及展望[J]. 湘南学院学报, 2019, 40 (5): 21-28.
- [2] 王胜凡,梅立永,王磊,等. 重金属废水处理方法与比较[J]. 广东化工, 2017, 44 (22): 99-100.
- [3] 佟强. 改性沸石除废水中铜的研究[J]. 区域治理, 2019 (5): 298.
- [4] 黄晓丹,薛美香,李先学. 活性炭/粉煤灰处理含铜废水的研究[J]. 应用化工, 2015, 44 (6): 995-999.
- [5] 高玉红,魏蕊娣,任立伟. 改性粉煤灰吸附处理含铜废水的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2016, 2: 18-20.
- [6] 邱阳. 含铜废水处理法的研究进展[J]. 污染防治技术, 2015, 28 (3): 3.
- [7] 于家琳,杨阳, Kevin Li, 等. 粉煤灰合成沸石及其在重金属废水处理中的应用[J]. 粉煤灰综合利用, 2016, 2: 21-24.
- [8] 王倩. 纤蛇纹石表面改性及对铜离子吸附性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 7-8.
- [9] 王飞. 累托石复合材料的功能改性及其在废水处理中的应用[D]. 天津: 天津大学, 2016: 8-10.
- [10] 王彧. 重金属废水治理方法的研究进展[J]. 山西建筑, 2016, 24: 189-190.
- [11] 张明,施培俊. 沸石的结构特征及其在水处理中的应用[J]. 西南给排水, 2012, 34 (1): 31-36.
- [12] 李贵贤,孙烈东,季东,等. 多级孔道ZSM-5分子筛的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37 (4): 20-24.
- [13] 袁亚伟,李勇. ZSM-5分子筛吸附剂应用于污染治理的研究进展[J]. 无机盐工业, 2019, 51 (10): 18-21.
- [14] 宋传江,王虎. 玻璃纤维增强复合材料工程化应用进展[J]. 中国塑料, 2015, 3: 15-21.
- [15] 王鹏,杨珊. 食人鱼溶液对盖玻片亲水性处理方法研究[J]. 应用化工, 2016, 45 (7): 1296-1298.