

A 型分子筛/活性炭纤维复合材料的制备与吸附性能研究

张希望,李淑芳,王晓航,魏爱芳,武加峰,梁 鹏

(山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266590)

摘 要:为获得一种具有高效吸附性能的微孔吸附材料,以黏胶基活性炭纤维为基材,采用溶胶-凝胶水热合成法制备了 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料。通过 XRD、SEM、 N_2 吸附等测试方法对该材料的晶体结构、形貌和孔隙结构进行表征,通过复合材料对低浓度二氯甲烷气体的吸附研究,系统考察了晶化温度和晶化时间对复合材料吸附性能的影响。结果表明:与活性炭纤维基材相比,分子筛/活性炭纤维复合材料的吸附性能有所提高。晶化温度和晶化时间对复合材料的吸附性能影响显著,当晶化温度为 100 °C、晶化时间为 6 h 时,复合材料对二氯甲烷表现出最佳吸附性能。

关键词:活性炭纤维;A 型分子筛;吸附;复合材料;晶化

中图分类号: TQ342⁺.94

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2016)04-0074-06

Preparation and Adsorption Properties of Zeolite A/Activated Carbon Fiber Composite Materials

ZHANG Xiwang, LI Shufang, WANG Xiaohang, WEI Aifang, WU Jiafeng, LIANG Peng

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: In order to obtain a microporous adsorption material with excellent adsorption capacity, zeolite A/activated carbon fiber composite materials were prepared by sol-gel-hydrothermal method with rayon-based activated carbon fiber. XRD, SEM, N_2 adsorption techniques were employed to characterize the crystal structure, morphology and pore structure of the composite materials. The effect of crystallization temperature and crystallization time on adsorption properties of the composite materials was investigated by using low concentration methylene chloride waste gas as a pollutant. The results indicate that the adsorption properties of zeolite A/activated carbon fiber composite are improved compared with those of activated carbon fiber base material. Both crystallization temperature and crystallization time have significant influence on adsorption properties of composite materials. The optimal adsorption capacity for dichloromethane is achieved when the crystallization temperature is 100°C and the crystallization time is 6 h.

Key words: activated carbon fiber; zeolite A; adsorption capacity; composite material; crystallization

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)不仅会造成环境污染和资源浪费,长期接触也会给人体健康带来严重危害,因此控制 VOCs 的排放一直是研究者关注的热点^[1-3]。活性炭纤维(active carbon fiber, ACF)是一种新型、高效、多功能吸附材料,具有大比表面积(1 000~3 000 m²/g)和丰富的微孔,其吸

收稿日期: 2015-03-14

基金项目: 中国博士后基金项目(2013M541940);青岛开发区科技开发计划项目(2014-1-35)

作者简介:张希望(1991—),女,山东烟台人,硕士研究生,主要从事环境材料方面的研究。E-mail:muxuxiwang@163.com

梁 鹏(1976—),男,山西长治人,副教授,博士生导师,主要从事能源及环境材料方面的研究,本文通信作者。

E-mail:liangpeng202@hotmail.com

脱附速度快,再生能力强,在 VOCs 的吸附处理方面具有广阔的应用前景^[4-6]。但活性炭纤维具有孔径分布范围相对较宽,吸附过程中容易蓄热着火等缺点。与活性炭纤维相比,分子筛虽然比面积较小,但其具有孔径均一可控、耐高温、抗腐蚀等诸多优点,是实现分子水平上膜分离和膜催化反应的优良多孔材料^[7]。因此对活性炭纤维进行分子筛改性处理,制备出分子筛/活性炭纤维复合材料可望兼具活性炭纤维比表面积大、孔容大和分子筛孔径分布均匀的优点。

杨维慎等^[8]通过三次水热合成,在大孔载体表面合成了 A 型分子筛膜。王金渠等^[9]通过两步涂晶法在廉价大孔载体表面合成出致密的 MFI 分子筛膜。Gao 等^[10]以粉煤灰和锯末为原料、NaCO₃ 为活化剂,通过高温活化制备活性炭,然后再水热晶化得到分子筛-活性炭复合材料,实验表明该复合材料对金属离子和有机污染物具有吸附作用。Shukla 等^[11]发现活性炭/分子筛复合材料对污水中苯酚的吸附量远远高于单纯分子筛的吸附量,同时吸附量随着复合材料中碳含量的增加而提高。已有研究表明,分子筛/活性炭纤维复合材料在高性能吸附材料开发方面具有良好的应用前景。本研究通过溶胶-凝胶水热合成法制备了一种 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料,并以低浓度二氯甲烷废气吸附净化处理为应用背景,确定了优化的复合材料制备条件。

1 实验方法

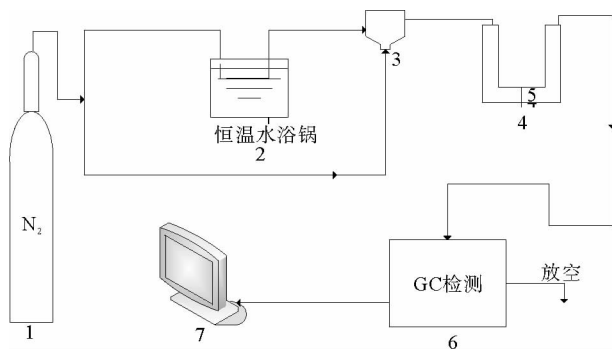
1.1 分子筛/活性炭纤维复合材料的制备与表征

量取一定量的去离子水置于三口烧瓶中加热至 80 °C,边搅拌边缓慢加入异丙醇铝,80 °C 下搅拌回流 1 h,再向三口烧瓶中加入一定量的硝酸,升温至 90 °C 搅拌回流 12 h,冷却得到稳定的氧化铝溶胶。将活性炭纤维毡浸渍到上述氧化铝溶胶中,5 min 后取出样品置于 80 °C 的烘箱中烘干。再将样品转入 500 °C 氮气气氛的管式炉中煅烧 4 h。将涂覆了氧化铝溶胶的活性炭纤维置于预先配制好的分子筛溶胶凝胶($n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1 : 2 : 240$)中,在特定的温度下晶化一段时间后,经冷却、洗涤、干燥,得到复合材料。

用比表面分析仪(ASAP2020, Micromeritics 公司)测定复合材料的比表面积和孔结构性质,热重分析仪(TGA/SDTA851e, MettlerToleda 公司)对复合材料的热性能进行表征,采用日本日立 S-4800 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察复合材料的微观形貌和结构,采用日本理学公司 D/Max 2500PC X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析复合材料的晶体结构。

1.2 实验装置及操作步骤

以低浓度二氯甲烷有机废气作为研究对象,以 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料为吸附剂,在图 1 所示吸附性能评价装置上进行实验。首先称取 0.1 g 的复合材料样品置于 U 形石英玻璃管中,以高纯氮气作为载气,采用 GC9790 型气相色谱仪进行吸附效率测试。氮气出来分为三路:一路作为脱附气,脱附气在吸附试验中放空;一路作为鼓泡气,进入有机溶剂的鼓泡罐中,得到有机溶剂的饱和蒸气;另一路作为稀释气,在混合器中与有机溶剂的饱和蒸气混合,混合后的气体进入色谱检测器,之后进入样品吸附装置进行吸附,最后再进入色谱检测器,根据吸附前后的信号差,得到样品的穿透曲线谱图。控制鼓泡温度和吸附温度为 12 °C,鼓泡气流量为 2.5 mL/min,稀释气流量为 26.8 mL/min,测定样品的吸附曲线。对于活性炭类微孔吸附材料而言,部分有机物在极微孔中吸附后难以脱附,因此实验所得的首次吸附容量偏高,这对于实际应用的意义不大,所以本研究所测定的



1—氮气瓶;2—有机溶剂鼓泡罐;3—混合器;4—石英管;
5—复合材料样品;6—气相色谱;7—计算机

图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment apparatus

吸附容量均为首次吸附再生后的吸附容量。

实验前对色谱进行标定,得出在实验条件下色谱对实验所用有机气体的响应值,及单位图谱面积对应的有机气体量。吸附过程中二氯甲烷废气浓度、流量及吸附温度保持不变,每个样品对二氯甲烷的吸附容量为

$$S = \int_0^{t_s} (H_{in} - H_{out}) dt \quad (1)$$

式中: S —样品吸附量对应的图谱积分面积; t_s —穿透时间, min; H_{in} —入口浓度 C_{in} 对应的毫伏信号, mV; H_{out} —出口浓度 C_{out} 对应的毫伏信号, mV。对穿透曲线进行积分,得到代表吸附容量的面积 S ,由标定的色谱响应值计算样品吸附容量: $n = S \times \Delta n$ 。样品吸附容量

$$X = \frac{n \times 1\,000\,M}{m} \quad (2)$$

式中: Δn —单位面积图谱面积代表的有机气体物质质量, $\text{mol} \cdot \text{mV}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; n —实验样品吸附的有机气体物质的量, mol; M —有机气体分子量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; m —样品测定样品使用量, g; X —样品吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征结果

2.1.1 SEM 分析

图 2(a)为原料 ACF 纤维表面的形貌结构,图 2(b)为 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料的形貌结构。由于未经改性的活性炭纤维表面光滑且官能团数量少,与基体的粘结性差^[12],直接在活性炭纤维上合成分子筛,很难实现与分子筛的粘结。对比图 2(a)和 2(b)可以发现,负载分子筛的复合材料的包裹性较好,在活性炭纤维丝表面都负载了少量分子筛。说明氧化铝涂层提供了分子筛的成核中心,为复合材料的成型创造了有利条件。

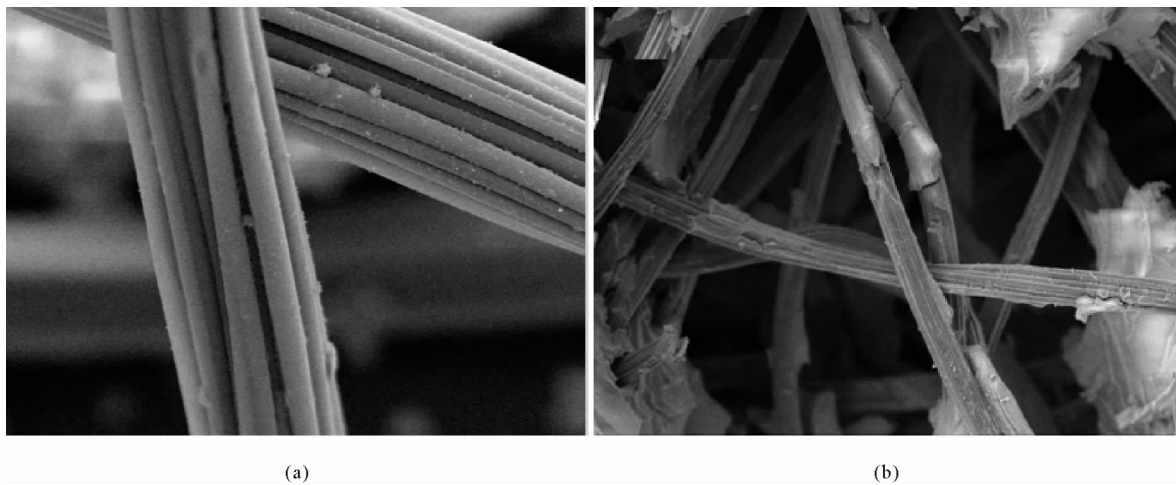


图 2 活性炭纤维(a)和 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料(b)SEM 图

Fig.2 SEM images of ACF (a) and compound material with coating Al_2O_3 (b)

2.1.2 XRD 分析

图 3 为晶化时间 6 h,在不同晶化温度合成的复合材料的 XRD 谱图。由图可知,A 型分子筛的结晶相与晶化温度有着密切联系。晶化温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,基本没有晶体产生,这是由于温度太低,样品中存在未参与反应的无定型硅。晶化温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 得到的晶体衍射峰强度较弱,且有杂峰出现,而在晶化温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的晶体衍射峰强度较强,在 2θ 为 $5^\circ\sim 17^\circ$ 之间有 4 个衍射峰, $20^\circ\sim 40^\circ$ 之间有 5 个强衍射峰,均为典型的 A 型分子筛的特征峰。而晶化温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品出现了大量的杂晶而且分子筛的特征峰强度减弱。A 型分子筛的结晶相与晶化温度有着密切的联系,温度是主要的动力学控制因素,影响合成体系中硅铝酸根的聚合反

应。升高温度可促进凝胶中固相溶解及液相浓度增加,从而加速生成晶核,进而生长成为分子筛晶体^[13]。

图 4 为晶化温度 100 °C、在不同晶化时间合成的复合材料的 XRD 谱图。从图中可以看出,晶化过程存在诱导期,约为 3 h,之后开始生成 A 型分子筛,随着晶化时间的延长,产物的相对结晶度逐渐增加,当晶化时间为 6 h 时,相对结晶度达到最大。但是并非时间越长晶化越好,继续延长晶化时间至 9 h 和 12 h,其相对结晶度反而下降,这是因为部分 A 型分子筛发生了转晶^[14]。因此,本实验最佳晶化时间确定为 6 h。

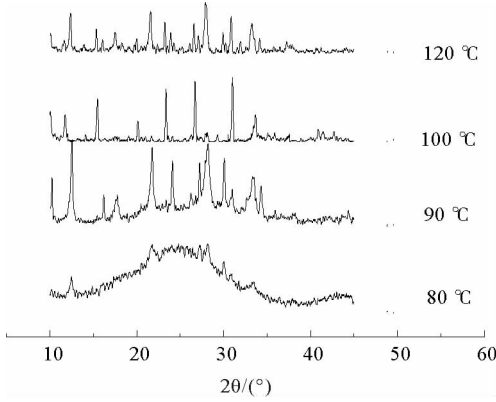


图 3 不同晶化温度下复合材料的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of obtained composite materials at different temperatures

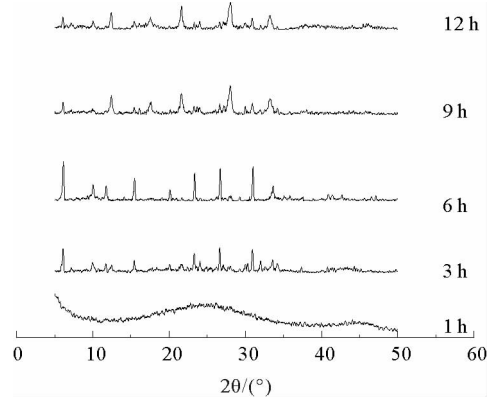


图 4 不同晶化时间下复合材料的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of obtained composite materials at different time

2.1.3 孔结构分析

为进一步分析复合材料的孔结构特征,表 1 对比了 ACF、A 型分子筛、A 型分子筛/活性炭纤维复合材料(晶化时间 6 h,晶化温度 100 °C)的孔结构参数。可见复合材料的比表面、孔容及微孔孔容比纯分子筛都有了显著提高。与活性炭纤维相比,复合材料总比表面和微孔孔容较低,从 905.54 m²/g 降低到 774.30 m²/g,这主要是由于掺入低比表面积和低微孔孔容的 A 型分子筛所致。需要指出的是,复合材料的总孔容和平均孔径均略高于 ACF,这可能是由于高温焙烧过程中 ACF 发生扩孔所致。

表 1 三种样品的孔结构参数

Tab. 1 Pore structure parameters of the three samples

样品	比表面积/(m ² /g)	总孔容/(cm ³ /g)	微孔孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
ACF	905.54	0.517	0.429	1.14
A 型分子筛	370.80	0.233	0.183	1.26
复合材料	774.30	0.537	0.355	1.45

图 5 和图 6 分别为复合材料在不同晶化温度和不同晶化时间时的氮吸附曲线,根据 IUAPC(international union of pure and applied chemistry,国际纯粹化学与应用化学联合会)对吸附等温线^[15]的分类,从图 5 和图 6 可以看出:吸附等温线均为 I 型等温线,较低分压时代表了复合材料的微孔吸附,在很短时间内就完成了。在 $p/p_0 < 0.1$ 时,曲线迅速达到吸附平台。等温线在较高分压下的吸附平台是由非微孔表面(中孔和大孔表面)的多层吸附所致^[17]。这说明复合材料主要是微孔结构,且存在少量的介孔。从图 5 和图 6 的吸附等温线还可以得知,晶化温度和晶化时间对复合材料的氮吸附具有很大的影响。晶化温度和晶化时间的适当提高有利于复合材料对氮气的吸附,由图可知,晶化温度 100 °C,晶化时间 6 h 制备的复合材料对氮气的吸附量最大,这与前面的 XRD 结果相吻合,从而可以推测在此条件下制备的复合材料对二氯甲烷的吸附性能最佳。

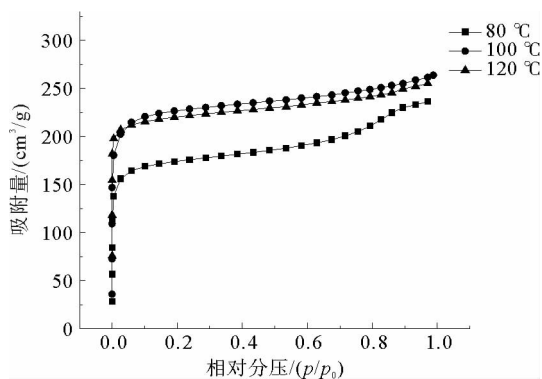


图 5 不同晶化温度下的氮吸附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption isotherms of samples synthesized under different temperatures

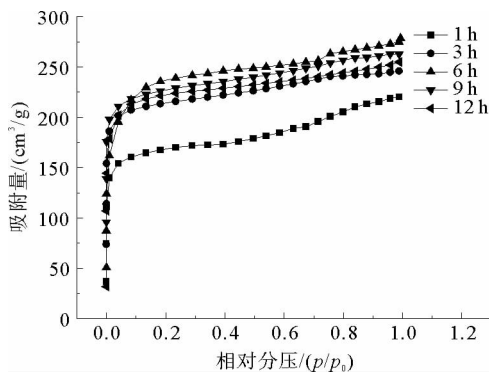


图 6 不同晶化时间的氮吸附曲线

Fig. 6 Nitrogen adsorption isotherms of samples synthesized in different time

2.2 分子筛/活性炭纤维复合材料的吸附性能

2.2.1 晶化时间对复合材料吸附性能的影响

图 7 为不同晶化时间下 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料对二氯甲烷的吸附容量。由图可见,分子筛的吸附容量最小,晶化温度一定时,随着晶化时间的延长,复合材料的吸附容量呈现先增加后下降的趋势,在晶化 6 h 时吸附容量达到最大值。当晶化时间不足 6 h 时,分子筛尚未形成或结晶度不高,由于晶种尺寸太小导致晶种进入到孔道内,堵塞了孔道^[18];晶化时间为 6 h 时,分子筛的相对结晶度最大,复合材料表现出最佳的吸附能力。

2.2.2 晶化温度对复合材料吸附性能的影响

图 8 显示了不同晶化温度下 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料对二氯甲烷的吸附容量,可见随着晶化温度的提高,复合材料的吸附性能先增加后下降,最大吸附容量可达到 460.74 mg/g。这是因为合成温度影响分子筛的成核速率和晶体成膜生长速率。根据结晶学理论^[19],较低的温度有利于晶体的成核,而较高的温度有利于晶体的长大,温度越高,分子筛的晶体生长速率越快,形成的分子筛的颗粒越大,结晶度越好,但成膜的程度越差。因此,要合理控制 A 型分子筛膜的合成温度。

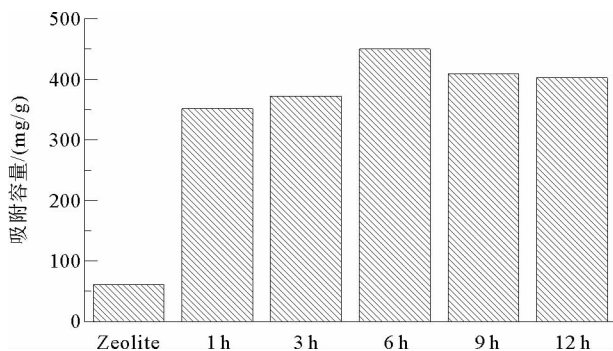


图 7 不同晶化时间下复合材料的吸附容量

Fig. 7 Adsorption capacity of samples in different crystallization time

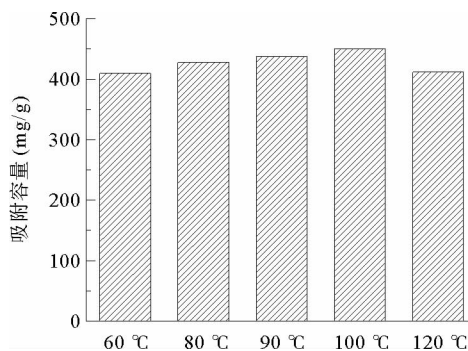


图 8 不同晶化温度下复合材料的吸附容量

Fig. 8 Adsorption capacity of samples under different crystallization temperature

3 结论

利用氧化铝溶胶实现了 A 型分子筛在 ACF 载体上的负载,显著改善了分子筛在活性炭纤维表面附着性差的问题。晶化时间和晶化温度对 A 型分子筛/活性炭纤维复合材料的晶型有显著影响,其中晶化时间 6 h、晶化温度 100 °C 时复合材料的相对结晶度最大。A 型分子筛/活性炭纤维复合材料以微孔为主,且复合材

料的比表面积远大于分子筛。最佳制备条件下得到的复合材料对二氯甲烷废气的吸附容量可达 460.74 mg/g。

参考文献:

- [1]INOUE K,OKANO H,YAMAGATA Y,et al. Performance tests of newly developed adsorption/plasma combined system for decomposition of volatile organic compounds under continuous flow condition[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011,23(1):139-144.
- [2]冯智星,余炳林,胡勇,等. 有机废气(VOC)处理技术[J]. 广东科技,2008(14):3-5.
FENG Zhixing, YU Binglin, HU Yong, et al. Volatile organic compounds treatment technology[J]. Guangdong Science & Technology, 2008 (14):3-5.
- [3]莫德清,叶代启. 活性碳纤维表面改性及其在气体净化中的应用[J]. 环境科学与技术,2008,31(9):77-81.
MO Deqing, YE Daiqi. Surface property modification of activated carbon fiber and its application to gas purification[J]. Environmental Science & Technology, 2008,31(9):77-81.
- [4]HUANG Z H, KANG F Y, LIANG K M, et al. Correlation of fractal pore-size distribution of activated carbon fiber with its adsorption for low concentration benzene vapor[J]. Science in China, 2002,45(5):475-480.
- [5]BEHIN J, KAZEMIAN H, ROHANI S. Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015,28:400-408.
- [6]于晓波,蒋巍,董薇,等. A型分子筛膜的合成与应用研究进展[J]. 吉林化工学院学报,2011,28(7):3-6.
YU Xiaobo, JIANG Wei, DONG Wei, et al. Study progress in preparation and application of A-type zeolite membrane[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2011,28(7):3-6.
- [7]WANG J Y, ZHAO F Y, HU Y Q, et al. Modification of activated carbon fiber by loading metals and their performance on SO₂ removal[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006,14(4):478-485.
- [8]陈晓波,杨维慎,林励吾. A型分子筛膜的研究进展[J]. 化学进展,2001,13(5):392-397.
CHEN Xiaobo, YANG Weishen, LIN Liwu, Progress in the research of zeolite A membranes[J]. Progress in Chemistry, 2001,13(5):392-397.
- [9]WANG C F, LI J S, WANG L J, et al. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,155(1/2):58-64.
- [10]GAO N F, KUME S, WATARI K. Zeolite-carbon composites prepared from industrial wastes; (I) Effects of processing parameters[J]. Materials Science & Engineering A, 2005,399(1):216-221.
- [11]SHUKLA P R, WANG S, ANG H M, et al. Synthesis, characterisation, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites[J]. Advanced Powder Technology, 2009,20(3):245-250.
- [12]YONG S K, AHN W S. Crystallization of zeolite L from Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system[J]. Powder Technology, 2004,145(1):10-19.
- [13]王春燕,周集体,何俊慷,等. A型分子筛的合成及其对镉离子的吸附性能[J]. 催化学报,2012,33(11):1862-1869.
WANG Chunyan, ZHOU Jiti, HE Junkang, et al. Synthesis of zeolite A and its application as a high-capacity cadmium ion exchanger[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012,33(11):1862-1869.
- [14]盛春光,杨建华,殷德宏,等. 采用两步晶种法在大孔 α -Al₂O₃ 载体上合成 NaA 沸石膜[J]. 石油化工,2011,40(8):820-824.
SHENG Chunguang, YANG Jianhua, YIN Dehong, et al. Preparation of NaA zeolite membrane on macroporous α -Al₂O₃ support by two-step-seeding method[J]. Petrochemical Technology, 2011,40(8):820-824.
- [15]王国庆,孙剑平,吴锋,等. 沸石分子筛对甲醛气体吸附性能的研究[J]. 北京理工大学学报,2006,26(7):643-646.
WANG Guoqing, SUN Jianping, WU Feng, et al. Adsorption behavior of formaldehyde on zeolites[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2006,26(7):643-646.
- [16]祝刚. ZSM-35 沸石复合膜的合成、表征及性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2006:45-49.
- [17]周志辉. NaA 分子筛膜及分子筛/炭复合膜的制备与应用[D]. 大连:大连理工大学,2008:56-64.
- [18]张引枝,汤忠. 由氮吸附等温线表征中孔型活性炭纤维的孔结构[J]. 离子交换与吸附,1997,13(2):113-119.
ZHANG Yinzhi, TANG Zhong. Characterizing the pore structure of mesoporous activated carbon fibers using nitrogen adsorption isotherms[J]. Ion Exchange and Adsorption, 1997,13(2):113-119.