

# 微波法离子交换改性 ZSM-5 分子筛富集乏风瓦斯研究

庞 宏<sup>1</sup>, 郭晋辉<sup>1</sup>, 赵 冬<sup>1</sup>, 毕文慧<sup>2,3</sup>, 刘 庆<sup>2,3</sup>, 梁 鹏<sup>2,3</sup>

(1. 山西潞安环保能源开发股份有限公司 技术中心, 山西 长治 046011;

2. 山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590;

3. 山东省煤炭分级转化与低碳利用重点实验室, 山东 青岛 266590)

**摘要:** 煤矿乏风是目前最大的工业甲烷排放源, 开展乏风瓦斯分离与富集技术研究是双碳背景下我国面临的紧迫任务。ZSM-5 沸石分子筛材料具有比表面积高、孔道均一、表面势能均匀等优势, 本研究采用微波法对 ZSM-5 分子筛进行快速离子交换改性, 通过调节分子筛空腔的表面吸附势能和孔道尺寸, 显著提高了乏风瓦斯富集性能。研究发现, ZSM-5 分子筛的  $\text{Na}^+$  离子具有较低的电负性, 不利于  $\text{CH}_4$  吸附; 通过离子交换引入二价碱土金属离子 ( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$ ), 可使孔径更接近  $\text{CH}_4$  的动力学直径。Sr 改性的吸附剂 (ZSM-5-Sr-0.10) 显示出最好的吸附富集效果, 可将甲烷浓度从 0.38% 浓缩至 0.97%, 是一种极具潜力的乏风瓦斯提浓吸附剂。

**关键词:** 乏风瓦斯富集; ZSM-5 分子筛; 离子交换; 微波法; 碱土金属

中图分类号: TD724; TN929.5

文献标志码: A

## Study on enrichment of ventilation air methane by microwave-assisted ion exchange modification of ZSM-5 zeolite

PANG Hong<sup>1</sup>, GUO Jinhui<sup>1</sup>, ZHAO Dong<sup>1</sup>, BI Wenhui<sup>2,3</sup>, LIU Qing<sup>2,3</sup>, LIANG Peng<sup>2,3</sup>

(1. Technology Center, Shanxi Lu'an Environmental Protection Energy Development Co., Ltd., Changzhi 046011, China;

2. College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

3. Shandong Key Laboratory of Coal Staged Conversion and Low Carbon Utilization, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** Coal mine ventilation air methane is currently the largest source of industrial methane emissions. In the context of the dual-carbon goals, to conduct studies on ventilation air methane separation and enrichment technologies becomes an urgent task for China. Given the advantages of ZSM-5 zeolite molecular sieve materials such as high specific surface area, uniform pore channels, and homogeneous surface potential, this study employs the microwave-assisted method to rapidly modify the ZSM-5 zeolite through ion exchange. By adjusting the surface adsorption potential and pore size of the zeolite cavities, the enrichment performance of ventilation air methane is enhanced. The study reveals that the  $\text{Na}^+$  ions in ZSM-5 zeolite possess relatively low electronegativity, which is unfavorable for  $\text{CH}_4$  adsorption. The introduction of divalent alkaline earth metal ions (such as  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , or  $\text{Ba}^{2+}$ ) via ion exchange can make the pore size closer to the kinetic diameter of  $\text{CH}_4$ . The Sr-modified adsorbent (ZSM-5-Sr-0.10) exhibits the best adsorption and enrichment performance, capable of increasing methane concentration from 0.38% to 0.97%, making it a highly potential adsorbent for ventilation air methane enrichment.

**Key words:** ventilation air methane enrichment; ZSM-5 zeolite; ion exchange; microwave-assisted method; alkaline earth metals

收稿日期: 2025-05-08

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2024MB150); 潞安化工集团公司科技计划项目(023AH702062A)

作者简介: 庞 宏(1981—), 男, 山西襄垣人, 硕士, 主要从事科技创新工作。

梁 鹏(1976—), 男, 山西长治人, 教授, 博士, 主要从事能源化工研究, 本文通信作者。

E-mail: liangpeng202@hotmail.com

煤层气(coalbed methane, CBM)是一种吸附在煤层中的天然气,其甲烷( $\text{CH}_4$ )浓度(体积分数)的高低决定了不同的应用类型。乏风瓦斯(ventilation air methane, VAM)的甲烷浓度低于 0.75%,目前仍缺乏高效实用的分离浓缩技术,直接利用难度大,通常直接排空,不仅造成了资源浪费,还造成了严重的环境危机<sup>[3]</sup>。乏风瓦斯成分主要包括  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  以及少量其他碳氢化合物,其中  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  理化性质相似,动力学直径非常接近(分别为 0.380 和 0.364 nm)<sup>[4]</sup>,常规的分离方法难以实现对  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的分离。目前分离煤层气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的主要工艺有低温精馏分离、膜分离、水合物分离和变压吸附分离。相较于其他方法,变压吸附法具有简单、经济的特点,变压吸附的关键在于选择适合的吸附剂<sup>[5]</sup>。

选择具有吸附量高、分离效果好、化学性质稳定且经济实用的吸附剂尤为重要<sup>[6]</sup>,而沸石分子筛作为具有不同骨架结构的硅铝材料,因其较高的比表面积和孔体积、均匀的孔径、良好的阳离子可交换性,被广泛地应用于吸附分离<sup>[7]</sup>。沸石分子筛依赖其骨架电场和平衡阳离子的极化效应实现气体分子的吸附,金属阳离子具有电荷和电负性的差异,通过离子交换的方式,可改变分子筛中平衡阳离子的类型,从而增强沸石分子筛与甲烷之间的相互作用;同时离子交换可以实现孔径分布的调整,使得吸附剂孔径更接近  $\text{CH}_4$  的动力学直径。目前应用于  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  分离的分子筛吸附剂主要有 ZK-5、X 沸石、Y 沸石、ZSM-5 等,其中 ZSM-5 属于 MFI 拓扑结构,由两种交叉的孔道系统组成:一种是直筒形孔道,尺寸为 0.51 nm × 0.55 nm;另一种是“Z”字形横向孔道,即弦 10 元环形通道,孔径 0.53 nm × 0.56 nm<sup>[8]</sup>。ZSM-5 沸石独特的交叉孔道结构为气体分子的吸附和扩散提供了理想的通道,在  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  气体分离方面具有一定的潜力。

ZSM-5 分子筛在  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  分离方面已有研究,例如 Couck 等<sup>[9]</sup>利用三维纤维沉积技术合成了具有开放和互连通道的开放式整体结构的 Na-ZSM-5 分子筛,在不同温度(283、291、302 和 309 K)下记录了  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的单组分吸附等温线,计算的吸附热表明:相较于  $\text{N}_2$ ,Na-ZSM-5 分子筛对  $\text{CH}_4$  具有更强的吸附效果。Qian 等<sup>[10]</sup>对 ZSM-5 的吸附分离能力进行了测试,结果表明  $\text{CH}_4$  的吸附量明显优于  $\text{N}_2$ ,通过多级真空变压吸附(vacuum pressure swing adsorption, VPSA)工艺,在 250 kPa 的压力和环境温度下将  $\text{CH}_4$  浓度从 30%~60% 提升至 99%,并且实现了连续生产,为甲烷的工业规模浓缩提供了一条可行的途径。尽管 ZSM-5 富集  $\text{CH}_4$  的工作已经取得了显著的进展,但是传统的离子交换改性策略依然存在一些不足,使用最广泛的水浴冷凝离子交换改性沸石分子筛不仅耗时长且操作复杂,而且该领域对低浓度  $\text{CH}_4$  分离富集的系统研究还相对较少。因此,本研究选用工业型体 ZSM-5 分子筛以及碱土金属盐为原料,采用微波法进行快速离子交换,制备 ZSM-5-M 分子筛,旨在提高 ZSM-5 分子筛对含低浓度  $\text{CH}_4$  的  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  混合气的分离能力。同时系统研究了离子交换度对 ZSM-5 分子筛的  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的吸附分离能力、ZSM-5 分子筛的结晶度、孔结构的影响,以期为变压吸附分离富集低浓度  $\text{CH}_4$  的工业应用提供必要的基础数据。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 仪器和试剂

ZSM-5 分子筛(硅铝摩尔比 25),青岛华世洁新材料科技股份有限公司;六水氯化镁、无水氯化钙、无水氯化锶、无水氯化钡,均为分析纯,中国上海麦克林生物化学有限公司;混合原料气( $\text{CH}_4$ , 0.38%;  $\text{N}_2$ , 99.62%),高纯氮气(>99.999%),高纯甲烷(>99.999%),青岛鸣欣悦特种气体有限公司;PTM600-FU- $\text{CH}_4$  便携式甲烷浓度分析仪,天津逸云天电子有限公司;Rigaku Utima IV X 射线衍射分析仪(X-ray diffraction analyzer, XRD),日本理学株式会社;JSM-6700F 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),日本电子株式会社;ASAP2460 全自动比表面积与孔隙度分析仪,美国麦克仪器公司;iCAP 6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES),美国赛默飞世尔科技公司;Nicolet 380 傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR),美国赛默飞世尔科技公司。

### 1.2 实验步骤

采用微波法对 ZSM-5 分子筛进行离子交换改性。先对 ZSM-5 进行氨化处理,即将其按照固液质量比 10:1 置于 0.1 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中,在微波炉中低火(功率为 300 W)条件下处理,以 15 min 为一个反

应周期,结束后搅拌并补加一定盐溶液,避免因分子筛沉降产生浓度梯度,保持固液比为10:1,累计重复8次,共计2 h。ZSM-5微波法离子交换改性与氨化过程参数相同,选用一定浓度的MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>和BaCl<sub>2</sub>溶液。反应结束后用去离子水洗涤,在60 °C烘箱中干燥过夜,并用马弗炉550 °C煅烧2 h,得到ZSM-5-m-n,其中m指金属离子(Mg, Ca, Sr, Ba),n指金属盐溶液摩尔浓度(分别为0.05、0.10、0.15 mol/L)。

作为对比,采用最常见的离子交换方式,即水浴冷凝法对ZSM-5分子筛进行离子交换改性。配置0.1 mol/L的MgCl<sub>2</sub>溶液,按照固液质量比10:1加入氨化后的硅铝比为25的商用ZSM-5分子筛60 g,在80 °C水浴冷凝6 h,重复两次实验操作,反应两次共计12 h,反应结束后用去离子水洗涤,在60 °C烘箱中干燥过夜,并用马弗炉550 °C煅烧2 h,得到ZSM-5-WB-Mg-0.10。

### 1.3 吸附性能测试

穿透实验在微型单级吸附床中进行,将5 g吸附剂(粒度0.425~0.850 mm)装入吸附柱中,吸附柱上下两端加入石英棉固定,防止吸附剂被吹入测试管路,常温下真空脱附10 min,接着通入乏风瓦斯原料气(CH<sub>4</sub>体积分数为0.38%)进行穿透实验,吸附压力为常压,吸附温度为室温,原料气流量为100 mL/min。吸附装置尾端接便携式甲烷浓度分析仪,所记录的开始穿透时间为扣除死体积及甲烷浓度分析仪响应时间后的结果,穿透曲线数据由甲烷浓度分析仪中不同时刻测得的CH<sub>4</sub>浓度绘图得到。

吸脱附性能评价在微型单级吸附床中进行,将50 g吸附剂装入吸附柱中,吸附柱上下两端加入石英棉固定,常温下真空脱附10 min,使吸附柱的真空度维持在-0.08 MPa,即完成吸附剂的再生。以500 mL/min流量通入乏风瓦斯原料气进行快速背压操作,待上升到一定压力(0.1、0.2、0.4、0.6 MPa)时停止通气,吸附温度为室温,10 min后进行泄压操作,用500 mL注射器多次收集脱附气并测量脱附气体积,利用甲烷浓度分析仪测试不同脱附阶段脱附气中CH<sub>4</sub>浓度;待压力为常压时,使用隔膜泵对吸附柱进行真空脱附,真空度维持在-0.08 MPa。隔膜泵尾端连接500 mL注射器,收集完成后进行浓度测定。

甲烷回收率的计算基于物料衡算,其基本公式为:

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{vac}} \cdot x_{\text{CH}_4}}{\sum V_i \cdot x_{\text{CH}_4} + V_{\text{vac}} \cdot x_{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:V<sub>vac</sub>为真空脱附阶段得到的脱附气体积,V<sub>i</sub>为分段式泄压气的体积(i表示分段式泄压段次),x<sub>CH<sub>4</sub></sub>为对应段次中CH<sub>4</sub>的体积分数,V<sub>vac</sub>·x<sub>CH<sub>4</sub></sub>表示真空脱附阶段得到的脱附气中CH<sub>4</sub>的总体积,ΣV<sub>i</sub>·x<sub>CH<sub>4</sub></sub>表示泄压阶段得到的气体中CH<sub>4</sub>的总体积,η<sub>CH<sub>4</sub></sub>表示甲烷回收率(体积分数)。进行吸脱附性能评价时为单塔单级间歇操作,因此认为真空脱附阶段得到的CH<sub>4</sub>总量为单次吸脱附实验得到的甲烷。

离子交换度计算式为:

$$\alpha = \frac{n_{M^{n+}}}{n_{\text{sum}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:n<sub>M<sup>n+</sup></sub>为交换的离子摩尔数,n<sub>sum</sub>为总交换位点摩尔数,α为离子交换度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 穿透曲线测定

为了评估微波法离子交换改性及平衡离子对乏风瓦斯吸附性能的影响,在常压下(0.1 MPa)进行穿透曲线测定。不同离子交换改性的ZSM-5分子筛穿透实验结果如图1所示,在盐溶液浓度相同的条件下,3种碱土金属离子Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>中,Sr<sup>2+</sup>展现出最佳性能,当原料气流量为50 mL/min时,ZSM-5-Sr-0.10穿透时间达105 s,未改性的ZSM-5原粉为80 s。继而对盐溶液浓度进行了探究,其中盐溶液的最佳浓度为0.1 mol/L,盐溶液浓度过高或过低时穿透时间均降低,盐溶液浓度为0.05和0.15 mol/L时穿透时间分别为55和65 s。经过离子交换改性的ZSM-5的开始穿透时间均延长,表明离子交换后ZSM-5分子筛的吸附容量得到了提高。

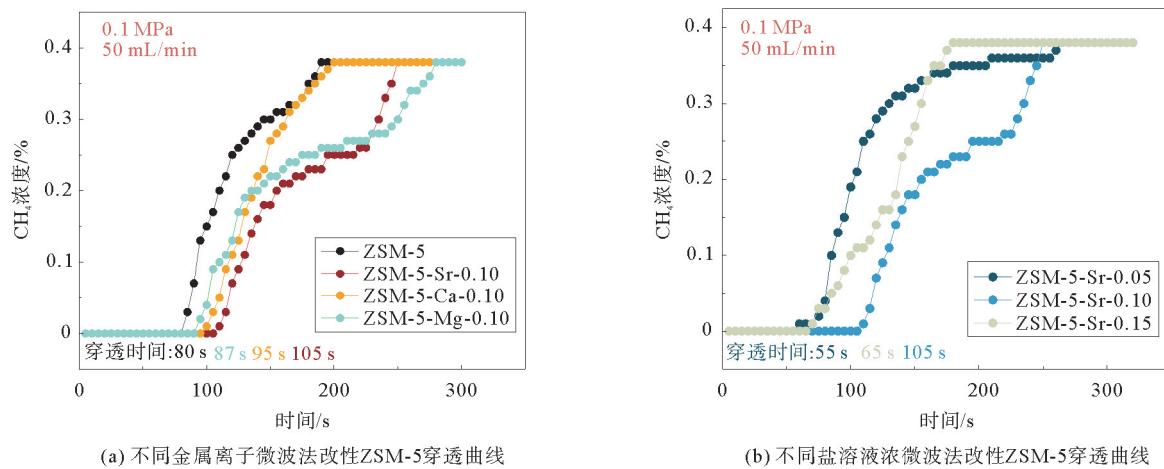


图 1 微波法离子交换改性 ZSM-5 穿透曲线

Fig. 1 Breakthrough curves of ion exchange modified ZSM-5 by microwave-assisted method

## 2.2 吸脱附性能评价

为了探究微波法离子交换改性及平衡离子对乏风瓦斯分离性能的影响,分别在压力 0.1、0.2、0.4 和 0.6 MPa 下进行吸脱附性能评价,微波法不同离子交换改性的 ZSM-5 分子筛单级吸脱附实验结果(数据为 CH<sub>4</sub> 的体积分数)如表 1 所示。随着压力的增大,分离性能增强,常压下进行吸脱附实验时对 CH<sub>4</sub> 基本无分离效果,该系列材料在 0.6 MPa 下展现出优异的 CH<sub>4</sub> 浓缩性能。以水浴冷凝离子交换方式作对比,在相同金属离子 Mg<sup>2+</sup> 交换条件下,微波法离子交换得到的 ZSM-5-Mg-0.10 能将甲烷浓度 0.38% 的原料气浓缩至 0.92%,远超过水浴冷凝离子交换产物 ZSM-5-WB-Mg-0.10 的 0.61% 浓缩性能。在盐溶液浓度相同的条件下,4 种碱土金属离子 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 中,Sr<sup>2+</sup> 依然展现出最佳性能,在 0.6 MPa 加压吸附和真空脱附的条件下能够将原料气浓缩至 0.97%,同时在更低的压力下(0.4 MPa),能将原料气浓缩至 0.87%。对盐溶液浓度的影响进行了探究,盐溶液浓度过高或过低时分离效果均降低,ZSM-5-Sr-0.05 和 ZSM-5-Sr-0.15 分别可以将原料气浓缩至 0.81% 和 0.84%。总体来看,微波法离子交换改性的 ZSM-5 分子筛对于乏风瓦斯分离具有一定优势,经过单级的加压吸脱附评价,能实现超低浓度 CH<sub>4</sub> 的浓缩,最佳性能可达到 0.97%(CH<sub>4</sub> 浓度)。

表 1 微波法离子交换改性 ZSM-5 单级吸脱附实验结果

Table 1 Single-stage adsorption and desorption experiment results of ion exchange modified ZSM-5 by microwave-assisted method

压强/MPa	脱附方式	ZSM-5	ZSM-5-WB-Mg-0.10	ZSM-5-Mg-0.10	ZSM-5-Ca-0.10	ZSM-5-Sr-0.10	ZSM-5-Ba-0.10	ZSM-5-Sr-0.05	ZSM-5-Sr-0.15	%
0.1	真空	0.25	0.30	0.38	0.39	0.39	0.38	0.37	0.36	
0.2	第一次泄压	0.37	0.34	0.29	0.27	0.22	0.33	0.33	0.32	
	真空	0.43	0.47	0.50	0.58	0.54	0.66	0.57	0.61	
0.4	第一次泄压	0.35	0.28	0.27	0.24	0.16	0.26	0.27	0.27	
	第二次泄压	0.41	0.38	0.36	0.36	0.33	0.44	0.34	0.43	
	真空	0.46	0.54	0.77	0.84	0.87	0.89	0.68	0.57	
0.6	第一次泄压	0.32	0.30	0.25	0.25	0.10	0.22	0.22	0.27	
	第二次泄压	0.38	0.39	0.27	0.27	0.20	0.31	0.34	0.34	
	第三次泄压	0.42	0.40	0.42	0.39	0.39	0.42	0.57	0.48	
	真空	0.48	0.61	0.92	0.93	0.97	0.96	0.81	0.84	

微波法离子交换改性 ZSM-5 吸附剂的甲烷回收率如图 2 所示,随着吸附压力的增大,甲烷回收率呈下降的趋势,其中未改性的 ZSM-5 分子筛在所有压力下都展现出较低的甲烷回收率,在 0.2 MPa 吸附条件下,甲烷回收率仅为 44.86%。而通过离子交换改性,甲烷回收率都有不同程度的提高,其中水浴冷凝法  $Mg^{2+}$  交换的 ZSM-5 的甲烷回收率略有提高,而微波法离子交换改性的 ZSM-5 的甲烷回收率提升明显。其中 ZSM-5-Sr-0.10 在相同吸附条件下展现出最高的甲烷回收率,在 0.2、0.4 和 0.6 MPa 的吸附压力下,ZSM-5-Sr-0.10 的甲烷回收率分别为 63.21%、55.41% 和 49.60%,其他离子交换改性的 ZSM-5 分子筛也展现出一定的优势,ZSM-5-Ca-0.10、ZSM-5-Ba-0.10、ZSM-5-Sr-0.05 和 ZSM-5-Sr-0.15 在甲烷回收率方面表现大致相同,略低于 ZSM-5-Sr-0.10。可见,离子交换改性有利于甲烷回收率的提高。

### 2.3 X 射线衍射表征

图 3 为离子交换改性 ZSM-5 的 X 射线衍射谱图,从图中可以看出衍射峰位置与未改性前的 ZSM-5 分子筛保持一致,在  $7.9^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $24.4^\circ$  附近均出现特征衍射峰,对应 ZSM-5 分子筛的(101)、(200)、(051)、(303) 和(133)晶面衍射特征峰<sup>[11]</sup>。说明微波法离子交换改性并未改变 ZSM-5 原有的结构。其中通过水浴冷凝法  $Mg^{2+}$  交换的 ZSM-5 分子筛峰强度略有降低,而微波法离子交换的分子筛未出现此情况,这也说明微波法离子交换更有利于保持分子筛的结晶度。

### 2.4 ICP-AES 分析

表 2 所示为利用 ICP-AES 所测的不同离子交换方式和不同浓度盐溶液交换后 ZSM-5 分子筛中对应元素的质量分数和计算所得的离子交换度。可以看出,无论是水浴冷凝法还是微波法都成功实现了离子交换,并且微波法离子交换得到的 ZSM-5 分子筛的离子交换度大于常规的水浴冷凝法。微波法离子交换的 ZSM-5 的离子交换度在 80%~100%,而使用水浴冷凝离子交换得到的分子筛的离子交换度在 75% 左右。推测原因为微波法体系( $100^\circ\text{C}$ )相较于水浴冷凝( $80^\circ\text{C}$ )温度更高,而温度是影响离子交换度的重要因素之一,这也是微波法离子交换得到的 ZSM-5 在吸脱附实验中展现出更强的乏风瓦斯提浓能力的原因。在相同的金属种类和溶液浓度的条件下,相较于水浴冷凝法来说,微波法改性的 ZSM-5 的离子交换度有较大的提高(由 75.10% 提高到 94.73%)。对不同的金属来说,离子交换度呈现出先升高后降低的趋势,其中 ZSM-5-Ba-0.10 离子交换度较低,这与吸脱附实验结论相对应,4 种碱土金属离子的电负性从大到小的顺序为:  $Mg(1.31) > Ca(1.00) > Sr(0.95) > Ba(0.89)$ <sup>[12]</sup>, 其中  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  的离子交换度相近,而 ZSM-5 分子筛骨架的电荷分布形成的电场可以与气体分子产生静电相互作用,当平衡离子交换为电荷密度更高的

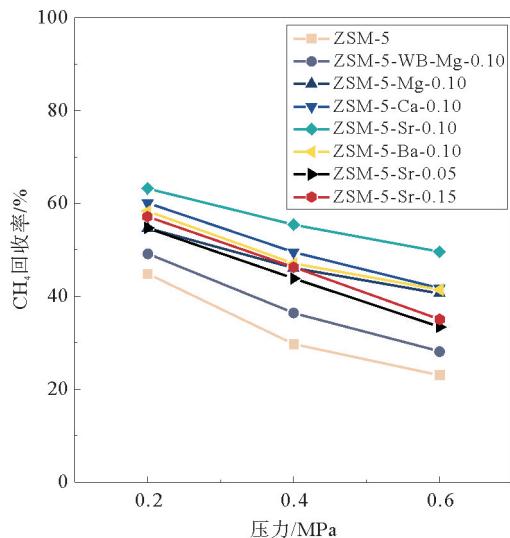


图 2 离子交换改性 ZSM-5 吸附剂的甲烷回收率

Fig. 2 Methane recovery rate of ion exchange modified ZSM-5 adsorbents

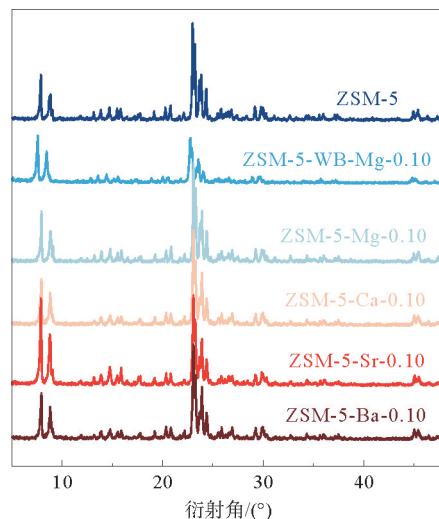


图 3 微波法离子交换改性 ZSM-5 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ion exchange modified ZSM-5 by microwave-assisted method

$Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  离子时,分子筛与  $CH_4$  之间的静电相互作用得以增强<sup>[13]</sup>,有效实现乏风瓦斯提浓,这与吸脱附性能相对应。ZSM-5-Sr-0.10 展现出最佳的分离效果。尽管  $Ba^{2+}$  电负性更小,但 ICP-AES 检测其离子交换度仅为 86.45%,相较于其他碱土金属的离子交换度仍有差距,认为是 ZSM-5 分子筛的微孔特性影响了金属离子孔内扩散的难易,虽然微波法在短时间内提供了较高的能量,使得 ZSM-5 的离子交换度较高,但  $Ba^{2+}$  离子半径较大,而且电荷密度较低,与分子筛骨架的静电吸引力较弱,因此存在离子交换度较低的情况。这也是 ZSM-5-Ba-0.10 相较于 ZSM-5-Sr-0.10 性能降低的原因。同时盐溶液浓度对离子交换度也有一定影响,盐溶液浓度过高或过低都不利于离子交换,ZSM-5-Sr-0.05 和 ZSM-5-Sr-0.15 的离子交换度都小于 ZSM-5-Sr-0.10,这与 ZSM-5-Sr-0.10 的甲烷浓缩性能高于 ZSM-5-Sr-0.05 和 ZSM-5-Sr-0.15 的规律相符。

表 2 离子交换改性沸石 ZSM-5 碱土金属元素含量和离子交换度

Table 2 Metal element content and ion exchange degree of ion exchange modified zeolite ZSM-5

微波法样品	ZSM-5-WB- $Mg\cdot 0.10$	ZSM-5- $Mg\cdot 0.10$	ZSM-5- $Ca\cdot 0.10$	ZSM-5- $Sr\cdot 0.10$	ZSM-5- $Ba\cdot 0.10$	ZSM-5- $Sr\cdot 0.05$	ZSM-5- $Sr\cdot 0.15$	%
碱土金属元素质量分数	0.052 7	0.070 3	0.101 3	0.215 9	0.357 7	0.202 0	0.205 2	
离子交换度	75.10	94.73	94.87	96.60	86.45	82.03	82.14	

## 2.5 FT-IR 分析

图 4 为离子交换改性 ZSM-5 的 FT-IR 谱图,1100  $cm^{-1}$  处的特征峰为 Si—O—Si 和 Si—O—Al 的不对称伸缩振动峰,在波数 800  $cm^{-1}$  处的特征峰为 Si—O—Al 的对称伸缩振动峰,在 550  $cm^{-1}$  处的特征峰为 Si—O—Si 的弯曲振动特征峰,以上 3 个特征峰是 ZSM-5 的骨架振动峰<sup>[14]</sup>。

3650  $cm^{-1}$  处孤立的硅羟基振动峰和 3400  $cm^{-1}$  处桥联羟基(Si—OH—Al)的吸收峰,以及 1628  $cm^{-1}$  处吸附水羟基弯曲振动峰均有出现<sup>[15]</sup>。1230  $cm^{-1}$  处的特征峰与分子筛骨架中的 C—O 键伸缩振动有关,这可能是与商用分子筛生产过程中有机模板剂的残留有关<sup>[16]</sup>。离子交换后 1100、800、550  $cm^{-1}$  处的特征峰并未出现强度降低或峰宽化的情况,而且离子交换后的样品与原样具有相同峰位的红外吸收峰,表明微波法离子交换并不会影响 ZSM-5 分子的骨架结构。

## 2.6 形貌分析

通过扫描电子显微镜(SEM)对样品微观形貌进行表征,由图 5(a)、图 5(b)可见,未改性的 ZSM-5 呈现典型的六方棱柱状晶体形貌,并且棱边清晰锐利,颗粒直径为 200~300 nm,结果对称性显著。由图 5(c)和图 5(d)可见,经过微波法离子交换改性后,ZSM-5-Sr-0.10 形貌未发生明显变化,晶体结构保持完整,粒径分布未发生显著变化,颗粒直径仍为 200~300 nm,表面粗糙度未见增加,说明离子交换过程并未破坏晶体表面完整性,改性后的 ZSM-5 仍保持规整的微孔孔道。

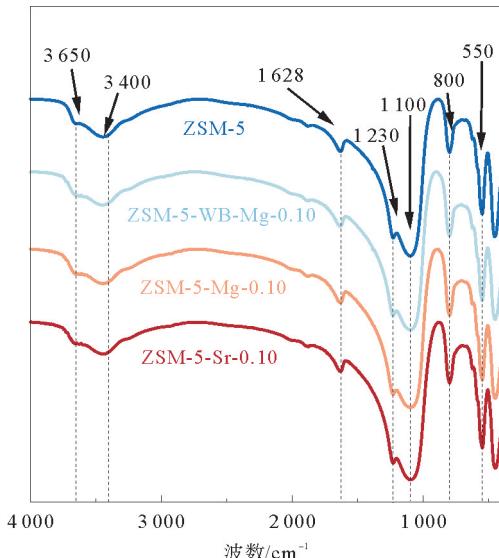


图 4 离子交换改性 ZSM-5 的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of ion exchange modified ZSM-5

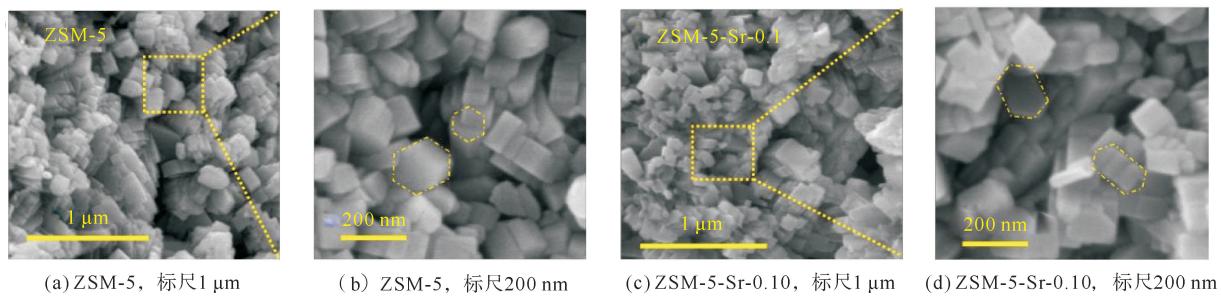


图 5 ZSM-以及 ZSM-5-Sr-0.10 的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of ZSM- and ZSM-5-Sr-0.10

## 2.7 N<sub>2</sub> 吸脱附分析

图 6(a)为微波法离子交换改性 ZSM-5 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线,样品的氮气吸脱附等温线为 I 和 IV 型复合等温线,所有材料在低压区都出现了明显的上升趋势,符合微孔材料的特征,证明了所有材料都具有大量的微孔。当  $p/p_0 > 0.45$  时( $p/p_0$  表示相对压力,其中  $p$  表示吸附质气体在体系中的实际分压,  $p_0$  表示相同温度下吸附质气体的饱和蒸气压),开始出现 H<sub>4</sub> 型回滞环<sup>[17]</sup>;当  $p/p_0 > 0.90$  时,等温线出现明显的突越,说明样品以微孔为主且含有少量的中孔和大孔,图 6(b)也证实了 ZSM-5 以微孔结构为主。离子交换改性的 ZSM-5 的比表面积、孔径分布、孔体积参数如表 3 所示,对于微波法离子交换改性, Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 和 Ba<sup>2+</sup> 交换改性后,总比表面积有了较大提升的同时微孔体积降低,这说明离子交换主要改变了微孔结构<sup>[18]</sup>。当高价态离子与分子筛中的一价阳离子进行交换时,由于高价阳离子电荷密度高,与骨架作用力强,会倾向于更紧密地靠近带负电的骨架铝位点,其有效占据的空间小于单价碱土金属,直接释放了部分被阳离子占据的孔道空间,显著增加了有效的微孔体积。此外,由于高价阳离子与带负电的骨架铝位点之间的静电吸引力显著增强,这种静电作用会导致骨架发生微小的局部收缩,使孔道更加规整。有效的微孔体积增加,并且微孔比例显著提升,直接影响了改性后材料吸附容量的提升。同时孔径分布集中在 1.7 nm (图 6(b)),接近 CH<sub>4</sub> 动力学直径的吸附剂孔径,提高了材料的分离效果。其中,ZSM-5-Sr-0.10 具有最小的微孔体积(0.091 cm<sup>3</sup>/g),且微孔占比较大,这与材料具有穿透时间长、表现最好的 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 分离效果相对应。

## 3 结论

采用微波法改性 ZSM-5 作为吸附剂进行煤矿乏风瓦斯富集。与耗时长、操作复杂的常规离子交换方式相比,微波法离子交换既可以得到高离子交换度,又大幅缩短了离子交换时间。碱土金属(Mg、Ca、Sr 或 Ba)离子交换后的 ZSM-5 显示出良好的乏风瓦斯提浓效果。平衡阳离子的价态和电负性对 ZSM-5 分子筛提浓乏风瓦斯的能力均有重要影响。碱土金属做平衡离子时,因其呈+2 价态,电荷密度更高,与 ZSM-5 的结合更加紧密,而且碱土金属离子有效占据空间小于碱金属离子,使微孔比例显著提高,实现 CH<sub>4</sub> 的有效吸附;并且随着金属电负性的降低,金属位点处形成了更强的局部静电场,使得分子筛极化甲烷的能力增强,更好地实现 CH<sub>4</sub> 的富集。在离子交换度为 96.60%,离子交换时间为 2 h 条件下制得的 ZSM-5-Sr-0.10 富集效果最佳,能将 CH<sub>4</sub> 浓度为 0.38% 的原料气浓缩至 0.97%。总之,微波法离子交换改性 ZSM-5 分子筛是实现乏风瓦斯富集的有效策略。

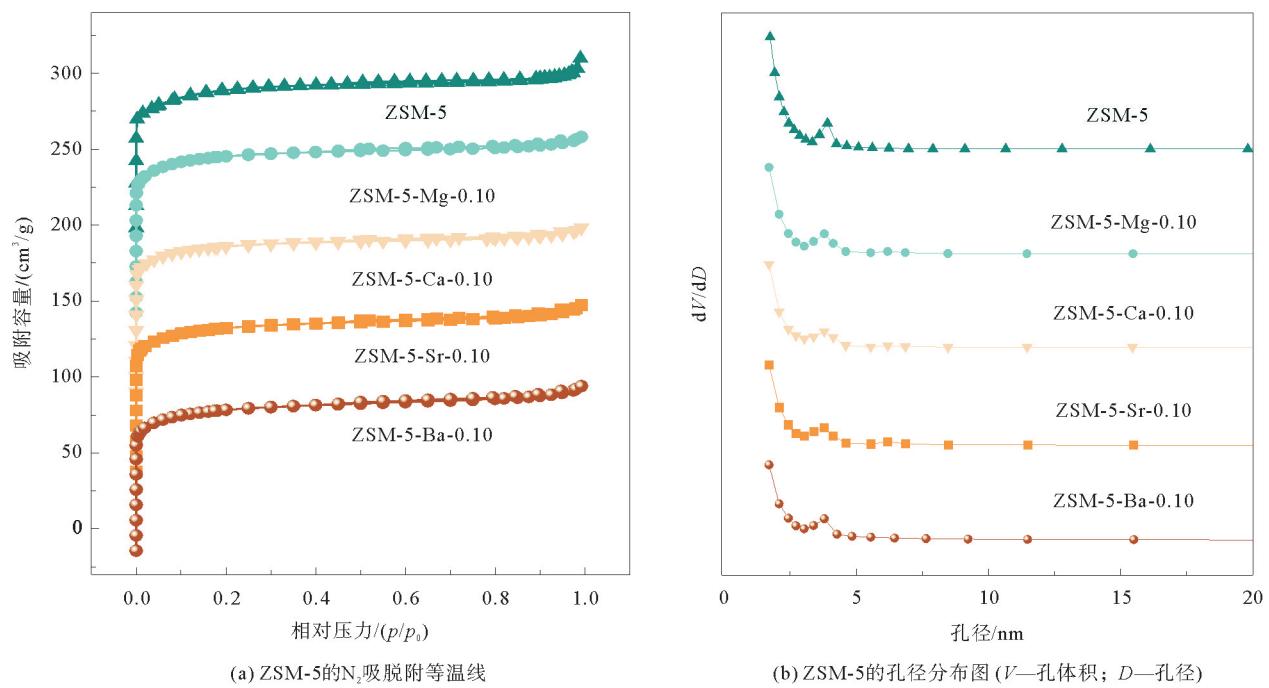
图 6 微波法离子交换改性 ZSM-5 的  $N_2$  吸脱附等温线及孔径分布图

Fig. 6  $N_2$  adsorption and desorption isotherms and pore size distribution of ion exchange modified ZSM-5 by microwave-assisted method

表 3 样品的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of the samples

样品	$S_{\text{BET}}/(m^2/g)$	$S_{\text{mic}}/(m^2/g)$	$S_{\text{ext}}/(m^2/g)$	$V_t/(cm^3/g)$	$V_{\text{mic}}/(cm^3/g)$
ZSM-5	318.28	227.43	90.85	0.177	0.122
ZSM-5-Mg-0.10	438.19	243.17	195.02	0.195	0.099
ZSM-5-Ca-0.10	408.25	242.26	165.98	0.182	0.098
ZSM-5-Sr-0.10	404.70	243.03	161.67	0.185	0.090
ZSM-5-Ba-0.10	397.63	242.28	155.35	0.183	0.097

注:  $S_{\text{BET}}$ — $N_2$  在  $-196.15^{\circ}\text{C}$  吸附数据根据 BET 方程计算的比表面积;  $S_{\text{mic}}$ — $N_2$  在  $-196.15^{\circ}\text{C}$  吸附数据根据  $t$ -plot 方程计算的微孔表面积;  $S_{\text{ext}}$ —采用总比表面积和微孔表面积差减得到的除微孔外的表面积;  $V_t$ —在  $-196.15^{\circ}\text{C}$  下, 根据  $N_2$  吸附数据由 Density Functional Theory(DFT) 模型计算孔隙大小;  $V_{\text{mic}}$ —在  $-196.15^{\circ}\text{C}$  下, 根据  $N_2$  吸附数据由 DFT 模型计算微孔孔隙大小。

### 参考文献:

- [1] 黄子君, 苏贺涛, 石景冬.  $\text{CO}_2$  对煤贫氧燃烧特性及动力学的影响研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2023, 42(4): 52-59.  
HUANG Zijun, SU Hetao, SHI Jingdong. Study on effect of  $\text{CO}_2$  on characteristics and kinetics of coal oxygen-lean combustion[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2023, 42(4):52-59.
- [2] 李松泽, 秦锡壮, 郝美鲁, 等. 先锋褐煤在热提质过程中的破碎特性[J]. 绿色矿山, 2024, 2(3):323-331.  
LI Songze, QIN Xizhuang, HAO Meilu, et al. Frangmentation characterisrics of Xianfeng lignite during thermal upgrading [J]. Journal of Green Mine, 2024, 2(3):323-331.
- [3] WU Y Q, YUAN D H, ZENG S, et al. Significant enhancement in  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  separation with amine-modified zeolite Y[J/

OL]. Fuel, 2021, 301. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121077.

[4] TANG X, WANG Y G, WEI M N, et al. Synthesis of nanosized IM-5 zeolite and its  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  adsorption and separation [J/OL]. Separation and Purification Technology, 2023, 318. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124003.

[5] HAO P X, SHI Y X, LI S, et al. Correlations between adsorbent characteristics and the performance of pressure swing adsorption separation process [J/OL]. Fuel, 2018, 230. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.030.

[6] 薛培, 祁攀文, 杨添麒, 等. 基于绝对吸附量的页岩吸附  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的热力学特征 [J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2019, 38(5): 21-30.

XUE Pei, QI Panwen, YANG Tianqi, et al. Adsorption thermodynamic property for  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  of shales based on absolute adsorption capacity [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2019, 38(5): 21-30.

[7] KENCANA K S, MIN J G, KEMP K C, et al. Nanocrystalline Ag-ZK-5 zeolite for selective  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  separation [J/OL]. Separation and Purification Technology, 2022, 282(Part B). DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120027.

[8] YANG N, FU T J, CAO C T, et al. Constructing hierarchical ZSM-5 coated with small ZSM-5 crystals via oriented-attachment and in situ assembly for methanol-to-aromatics reaction [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2024, 18(7): 76-89.

[9] COUCK S, LEFEVERE J, MULLENS S, et al.  $\text{CO}_2, \text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  separation with a 3DFD-printed ZSM-5 monolith [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 719-726.

[10] QIAN Z L, ZHOU Y W, YANG Y, et al.  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  adsorptive separation by a ZSM-5 zeolite packed multicolumn VPSA process with the SMB operation mode for high-purity methane production [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2023, 62(20): 7987-8001.

[11] ZHU C X, GAMLIEL D P, VALLA J A, et al. Fischer-tropsch synthesis in monolith catalysts coated with hierarchical ZSM-5 [J/OL]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119719.

[12] TANG Q J, SUN Z X, WANG P L, et al. Enhanced  $\text{CO}_2$  photocatalytic reduction performance on alkali and alkaline earth metal ion-exchanged hydrogen titanate nanotubes [J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 456-462.

[13] YIN H T, WANG W, LI Y X, et al. An eco-friendly method for the scale-up synthesis of ZSM-5 zeolite [J/OL]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 365. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112907.

[14] SHEN Y F, QIN Z X, ASAHIWA S, et al. The inner heterogeneity of ZSM-5 zeolite crystals [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(7): 4203-4212.

[15] YANG Y X, WANG X Q, LI X M, et al. Enhanced  $\text{CH}_4$  adsorption capacity and effective  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  separation in fully crystalline shaped silicalite-1 [J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160858.

[16] TU Y, ZHAN T Q, WU T, et al. Rapid synthesis of AlPO-18 molecular sieve for gas separation with dual-template agent [J/OL]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 327. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111436.

[17] CHEN H W, CAO D Q, XIE S J, et al. Graphitic armor: A natural molecular sieve for robust hydrogen electroxidation [J/OL]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(14). DOI: 10.1002/anie.202317922.

[18] CUI W L, TANG K, CHEN Y Q, et al. Regulating the particle sizes of NaA molecular sieves toward enhanced heavy metal ion adsorption [J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(17): 7863-7874.

(责任编辑: 吕海亮)