



(21) 申请号 202211493511.2

(22) 申请日 2022.11.25

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115710717 A

(43) 申请公布日 2023.02.24

(73) 专利权人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区北农路2号

(72) 发明人 王哲 郑力元 李柯蓉 王祥科

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理

有限公司 11562

专利代理师 许佳

(51) Int. Cl.

C25B 1/14 (2006.01)

C01B 39/14 (2006.01)

C25B 1/50 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 107337229 A, 2017.11.10

刘焱等. 沸石分子筛膜合成的新方法. 《膜科学与技术》. 2020, 第40卷(第3期), 145-150.

审查员 张芳

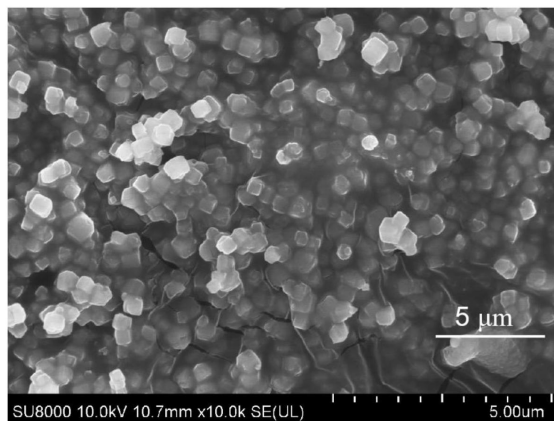
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,属于沸石分子筛合成技术领域。该方法包括以下步骤:将九水偏硅酸钠溶于超纯水中,得到溶液A,将偏铝酸钠和氢氧化钠溶于超纯水中,得到溶液B;将所述溶液B倒入溶液A中,得到初始凝胶,搅拌得到混合溶液;将所述混合溶液加入阳极反应器,并以微等离子体作为阳极,铂电极作为阴极进行电解处理;电解处理结束后,将混合溶液抽滤、洗涤和干燥,得到所述Na-A沸石分子筛。本发明用等离子体电极作为阳极,产生羟基自由基,加速Na-A沸石分子筛的合成,并且,制备得到的Na-A沸石分子筛可用于溶液中镍离子的去除,实现了对镍离子的高效吸附。



1. 一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - (1) 将九水偏硅酸钠溶于超纯水中,得到溶液A,将偏铝酸钠和氢氧化钠溶于超纯水中,得到溶液B;
  - (2) 将所述溶液B倒入溶液A中,得到初始凝胶,搅拌得到混合溶液;
  - (3) 将所述混合溶液加入阳极反应器,并以微等离子体作为阳极,铂电极作为阴极进行电解处理;
  - (4) 电解处理结束后,将混合溶液抽滤、洗涤和干燥,得到所述Na-A沸石分子筛;步骤(3)中,所述电解处理的时间为60min,所述电解处理中电流为20mA。
2. 根据权利要求1所述的微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,其特征在于,所述九水偏硅酸钠以 $\text{SiO}_2$ 计,所述偏铝酸钠以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计,二者摩尔比为4:3。
3. 根据权利要求1所述的微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述搅拌的时间为12h。
4. 根据权利要求1所述的微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述电解处理在空气中进行。
5. 一种权利要求1-4任一项所述的方法得到的Na-A沸石分子筛。
6. 一种去除水溶液中镍离子的方法,其特征在于,将权利要求5所述的Na-A沸石分子筛加入含镍离子的水溶液中,搅拌。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述Na-A沸石分子筛在镍离子的水溶液中的加入量为10mg-100mg/60mL,所述含镍离子的水溶液pH为3-7,镍离子浓度为10ppm-100ppm。

## 一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,属于沸石分子筛合成技术领域。

### 背景技术

[0002] 沸石分子筛是一族含水的碱或碱土金属架状结构的铝硅酸盐矿物的总称,一般化学式为 $A_m X_p O_{2p} \cdot nH_2O$ ,其中A为钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)、钡(Ba)、锶(Sr),X为硅(Si)、铝(Al)。随着环境问题日益严峻,人们对廉价、高性能污染物的处理材料的需求变得更为迫切,而沸石分子筛便是应对环境污染、解决环境问题的一类理想材料。沸石结构稳定,具有很高的分离选择性,在气体吸附、重金属的吸附和离子交换等领域有着广泛的用途,并且,沸石分子筛在生产过程中几乎不产生污染,在使用后容易再生。因此,沸石越来越受到人们的重视。

[0003] 沸石的主要来源可以分为天然源和人为源。其中天然沸石资源丰富,分布广泛,这些天然沸石主要应用在建材、轻工等领域。然而,天然沸石也存在许多问题,其成分极为复杂,沸石骨架外用于电荷平衡的离子众多,因此天然沸石难以直接被用于吸附离子交换领域。而人工合成的沸石分子筛比天然沸石具有更好的孔道均一性和离子交换性,且纯度高,结晶性好,因此人工合成沸石是目前研究的主要方向,有着更广泛的应用。但人工合成沸石分子筛还存在许多问题,例如需要额外使用模板、合成时间长、合成步骤繁琐等问题。

### 发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提出了一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,通过使用微等离子体放电,产生羟基自由基,快速合成沸石分子筛,该方法便宜、简单且高效。本发明获得的Na-A沸石分子筛可用于水中镍离子的去除,实现对镍离子的高效吸附。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0006] 本发明提出了一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将九水偏硅酸钠溶于超纯水中,得到溶液A,将偏铝酸钠和氢氧化钠溶于超纯水中,得到溶液B;

[0008] (2) 将所述溶液B倒入溶液A中,得到初始凝胶,搅拌得到混合溶液;

[0009] (3) 将所述混合溶液加入阳极反应器,然后在阳极和阴极反应器中分别加入超纯水,并以常压直流辉光放电产生的微等离子体作为阳极,铂电极作为阴极进行电解处理;

[0010] (4) 电解处理结束后,将混合溶液抽滤、洗涤、干燥,得到所述Na-A沸石分子筛。

[0011] 进一步地,所述九水偏硅酸钠以 $SiO_2$ 计,所述偏铝酸钠以 $Al_2O_3$ 计,二者摩尔比为4:3。

[0012] 进一步地,步骤(2)中,所述搅拌的时间为12h。

[0013] 进一步地,步骤(3)中,所述电解处理的时间为60min。

[0014] 进一步地,步骤(3)中,所述电解处理中电流为20mA。

[0015] 进一步地,步骤(3)中,所述电解处理在空气中进行。

[0016] 本发明还提供了一种上述方法制备得到的Na-A沸石分子筛。

[0017] 本发明还提供了一种去除水溶液中镍离子的方法,将上述的Na-A沸石分子筛加入含镍离子的水溶液中,搅拌3h。

[0018] 进一步地,所述Na-A沸石分子筛在镍离子的水溶液中的加入量为10mg-100mg/60mL,所述含镍离子的水溶液pH为3-7,镍离子浓度为10ppm-100ppm。

[0019] 本发明公开了以下技术效果:

[0020] 本发明提供了一种便宜、简单且迅速合成Na-A沸石分子筛的方法,在合成过程中,使用等离子体电极作为阳极,产生羟基自由基。通过等离子体向沸石分子筛合成体系中额外引入 $\cdot\text{OH}$ 自由基,能够显著加快沸石分子筛的成核,从而加速其晶化过程。并且,制备得到的Na-A沸石分子筛可用于溶液中镍离子的去除,实现了对镍离子的高效吸附,有望用于实际的水处理中。

### 附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0022] 图1为实施例1制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图;

[0023] 图2为实施例1制备得到的Na-A沸石分子筛的SEM图;

[0024] 图3为实施例1(等离子体做阳极)和对比例1(等离子体做阴极)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图;

[0025] 图4为实施例1(12h)和对比例2-4(2h、4h和6h)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图;

[0026] 图5为实施例1(20mA)和对比例5-6(15mA、18mA)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图;

[0027] 图6为实施例1(60min)和对比例7-9(30min、40min和50min)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图;

[0028] 图7为实施例1(air)和对比例10(Ar)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图;

[0029] 图8为实施例1(等离子体法)制备得到的Na-A沸石分子筛与水热法、商用的Na-A沸石分子筛的镍离子的去除性能测试结果图。

### 具体实施方式

[0030] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0031] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0032] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解相同含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与上述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0033] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0034] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0035] 本发明提出了一种微等离子体合成Na-A沸石分子筛的方法,包括以下步骤:

[0036] (1) 将九水偏硅酸钠溶于超纯水中,得到溶液A,将偏铝酸钠和氢氧化钠溶于超纯水中,得到溶液B;

[0037] (2) 将所述溶液B倒入溶液A中,得到初始凝胶,搅拌得到混合溶液;

[0038] (3) 将所述混合溶液加入阳极反应器,然后在阳极和阴极反应器中分别加入超纯水,并以常压直流辉光放电产生的微等离子体作为阳极,铂电极作为阴极进行电解处理;

[0039] (4) 电解处理结束后,将混合溶液抽滤、洗涤、干燥,得到所述Na-A沸石分子筛。

[0040] 在本发明一些实施例中,所述九水偏硅酸钠以 $\text{SiO}_2$ 计,所述偏铝酸钠以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计,二者摩尔比为4:3。

[0041] 在本发明一些实施例中,步骤(2)中,所述搅拌的时间为12h。搅拌时间过低,会导致混合溶液性质、结构不同,无法合成Na-A沸石分子筛。

[0042] 在本发明一些实施例中,步骤(3)中,所述电解处理的时间为60min。电解处理时间直接影响Na-A沸石分子筛的晶化时间,时间过长会浪费能源和时间,过短会导致Na-A沸石分子筛晶化时间不足,不能合成Na-A沸石分子筛或合成的Na-A沸石分子筛结晶度低,因此这里使用60min作为处理时间。

[0043] 在本发明一些实施例中,步骤(3)中,所述电解处理中电流为20mA。电解处理中电流对产生的活性粒子的量起到决定性作用。

[0044] 在本发明一些实施例中,步骤(3)中,环境中的氧气对合成Na-A沸石分子筛是有利的,因此所述电解处理在空气中进行。

[0045] 本发明还提供了一种上述方法制备得到的Na-A沸石分子筛。

[0046] 本发明还提供了一种去除水溶液中镍离子的方法,将上述的Na-A沸石分子筛加入含镍离子的水溶液中,搅拌3h。

[0047] 在本发明一些实施例中,所述Na-A沸石分子筛在含镍离子的水溶液中的加入量为10mg-100mg/60mL,所述含镍离子的水溶液pH为3-7,镍离子浓度为10ppm-100ppm。

[0048] 本发明实施例在室温下进行,室温下环境温度为25℃。

[0049] 以下通过实施例对本发明的技术方案做进一步说明。

[0050] 实施例1

[0051] (1) 将6.11g九水偏硅酸钠溶于20mL超纯水中,得到溶液A,将2.5g偏铝酸钠和4.7g氢氧化钠溶于20mL超纯水中,得到溶液B;

[0052] (2) 将所述溶液B迅速倒入溶液A中,得到初始凝胶,在25°C的温度下搅拌12h,得到混合溶液;

[0053] (3) 在空气环境中,将20mL混合溶液加入阳极反应器,然后在阳极和阴极反应器中分别加入20mL超纯水,并以常压直流辉光放电产生的微等离子体作为阳极,铂电极作为阴极进行电解处理,电流设置为20mA,处理时间为1h;

[0054] (4) 电解处理结束后,抽滤、洗涤、干燥,得到Na-A沸石分子筛。

[0055] 实施例1制备得到的Na-A沸石分子筛XRD图见图1,SEM图见图2,由图1中获得的XRD图与Na-A沸石分子筛的PDF卡片(#39-0222)对比,以及图2的SEM图中为立方体结构看出合成了Na-A型沸石分子筛。

[0056] 不同制备条件对Na-A沸石分子筛合成的影响

[0057] (1) 微等离子体作为阴、阳极对合成Na-A沸石分子筛的影响

[0058] 设置对比例1,与实施例1的区别仅在于,将微等离子体作为阴极,铂电极作为阳极进行电解处理。实施例1(等离子体做阳极)和对比例1(等离子体做阴极)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图见图3,由图3可以看出,等离子体作为阳极时可以合成Na-A沸石分子筛,而作为阴极时无Na-A沸石分子筛的特征峰,因此等离子体作为阳极利于Na-A沸石分子筛的合成。

[0059] (2) 搅拌时间对合成Na-A沸石分子筛的影响

[0060] 设置对比例2-4,与实施例1的区别仅在于,将步骤(2)中搅拌时间分别设置为2h、4h和6h,实施例1(12h)和对比例2-4(2h、4h和6h)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图见图4,由图4可以看出,初始混合溶液的性质随搅拌时间的增长会产生变化,因此搅拌时间增长利于Na-A沸石分子筛的合成。

[0061] (3) 不同电流大小对合成Na-A沸石分子筛的影响

[0062] 设置对比例5-6,与实施例1的区别仅在于,将步骤(3)中电流设置为15mA和18mA,实施例1(20mA)和对比例5-6(15mA、18mA)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图见图5,由图5可以看出,随着电流的增加,特征峰变高,结晶度高,因此增大电流有利于Na-A沸石分子筛的合成。

[0063] (4) 电解处理时间对合成Na-A沸石分子筛的影响

[0064] 设置对比例7-9,与实施例1的区别仅在于,将步骤(3)中电解处理时间设置为30min、40min和50min,实施例1(60min)和对比例7-9(30min、40min和50min)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图见图6,由图6可以看出,随着处理时间的增加,特征峰变高,结晶度高,因此延长通电时间有利于Na-A沸石分子筛的合成。

[0065] (5) 气体氛围对合成Na-A沸石分子筛的影响

[0066] 设置对比例10,与实施例1的区别仅在于,步骤(3)在氩气环境中进行,实施例1(air)和对比例10(Ar)制备得到的Na-A沸石分子筛的XRD图见图7,由图7可以看出,在空气中可以合成Na-A沸石分子筛而Ar气条件无法合成Na-A沸石分子筛,因此环境中的氧气对合成Na-A沸石分子筛是有利的。

[0067] 性能测试

[0068] 将60mg实施例1制备得到的Na-A沸石分子筛放入60mL镍离子浓度为25ppm、pH为5的水溶液中,搅拌3h,在此过程中,每隔一段时间取样一次,测量溶液中剩余镍离子的浓度,

检验制得的Na-A沸石分子筛对镍离子的去除性能。

[0069] 同时,在相同条件下,将水热法合成(具体合成步骤为:A溶液:称取0.3615g NaOH, 8.258g偏铝酸钠,加入40mL水溶解,B溶液:称取0.3615g NaOH,15.48g九水偏硅酸钠加入40mL水溶解,将B溶液加入A溶液,搅拌,100°C水热合成4h,将产物抽滤至中性,然后在真空干燥箱中干燥)以及市场购得(商用,厂家为润泽环保材料)的Na-A沸石分子筛进行镍离子的去除性能测试,结果见如8。由图8可以看出,使用本发明的等离子体电极得到的Na-A沸石分子筛在吸附镍离子中有明显的优势,有望用于废水中镍离子的去除。

[0070] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

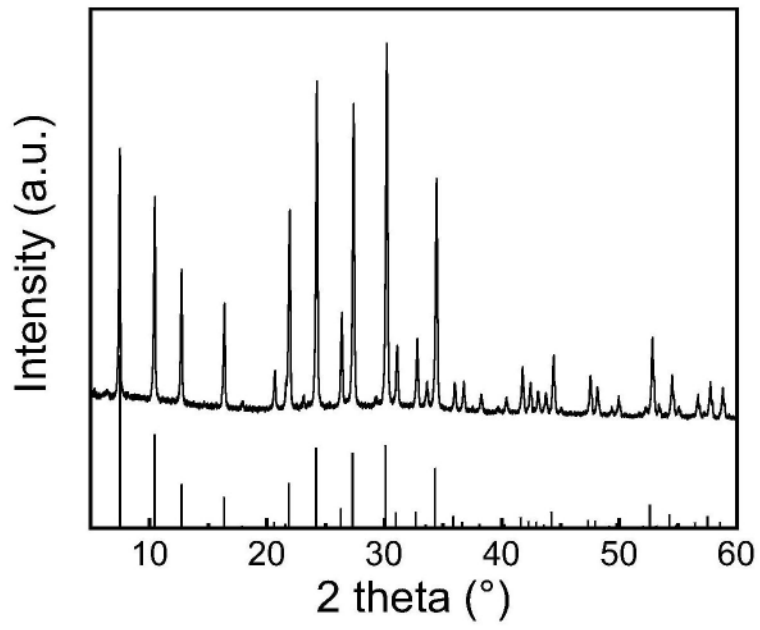


图1

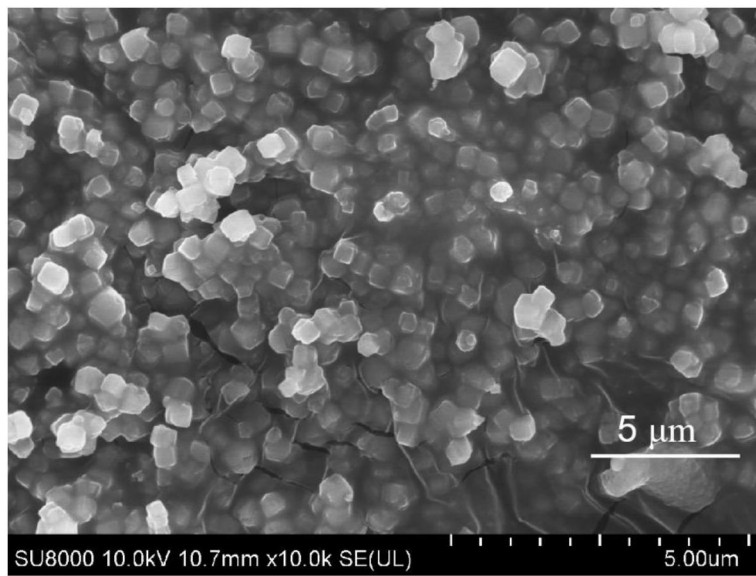


图2



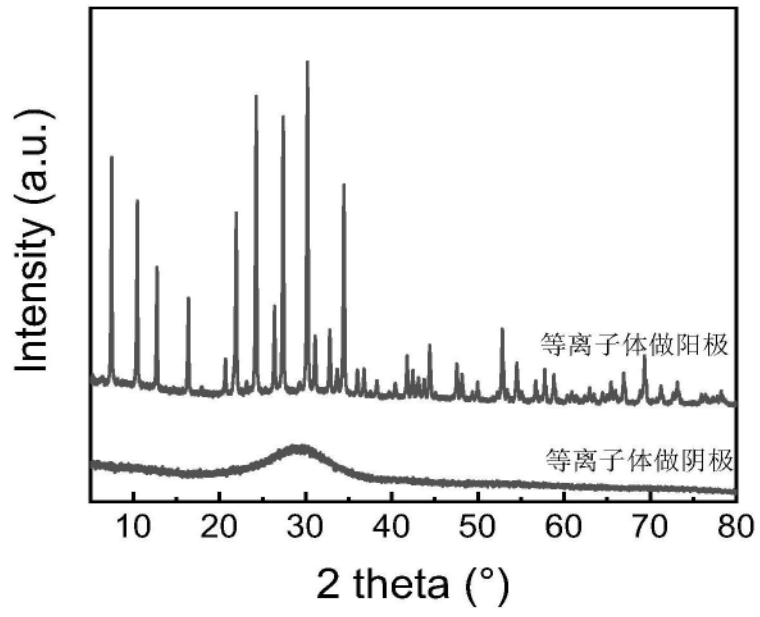


图3

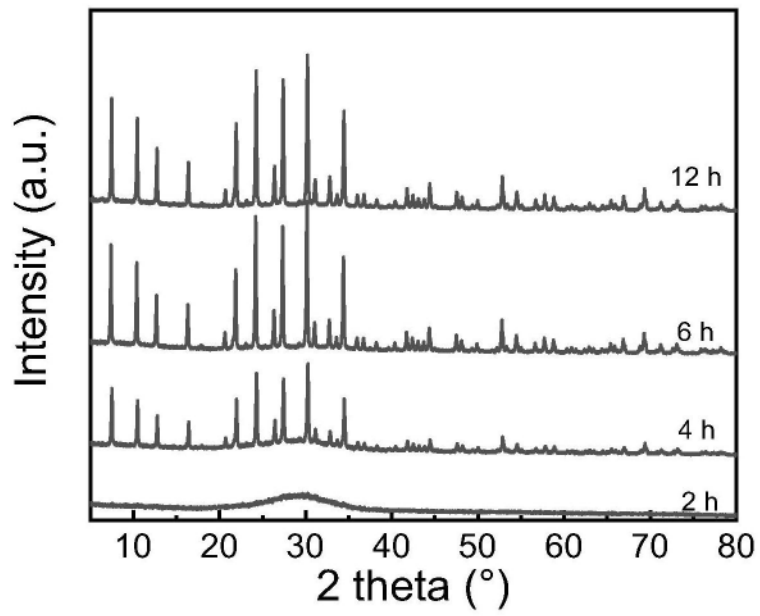


图4

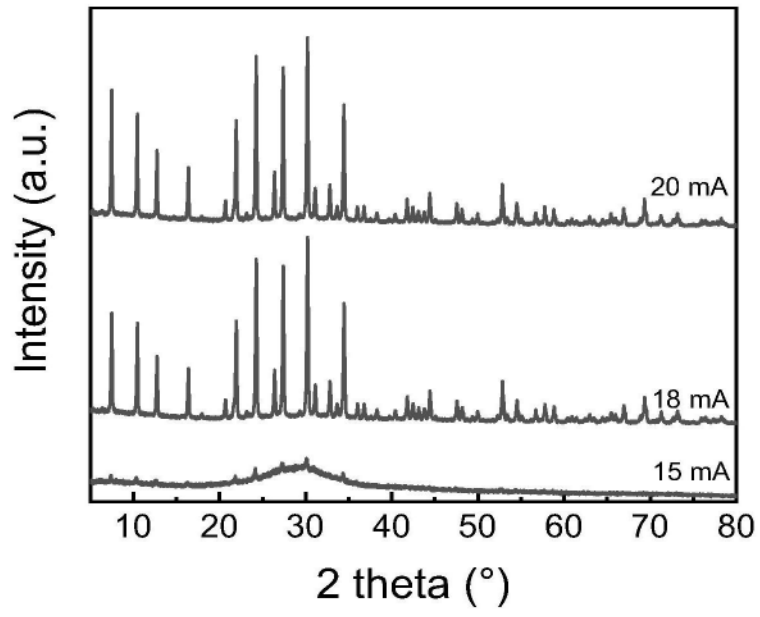


图5

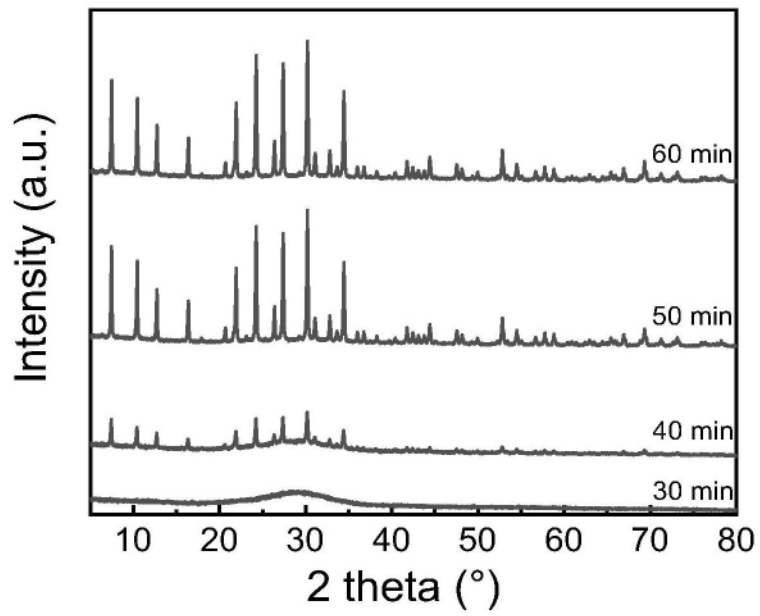


图6

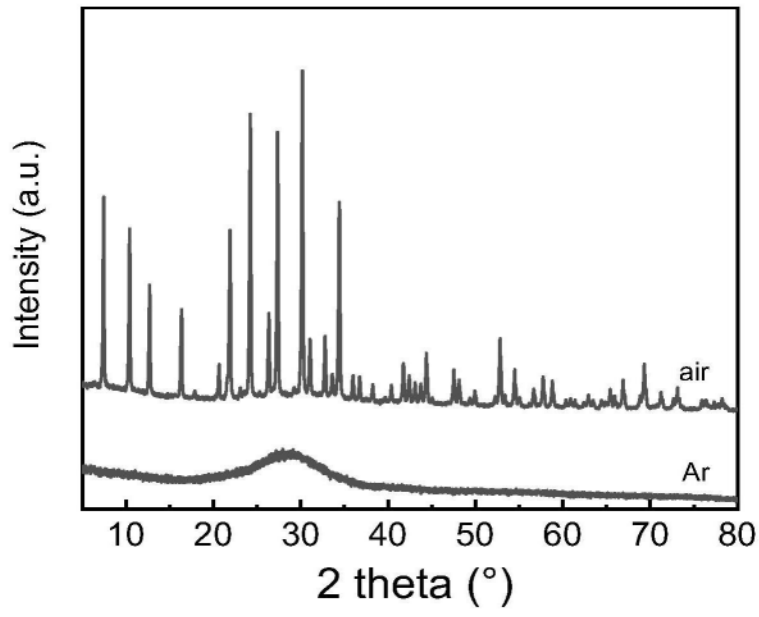


图7

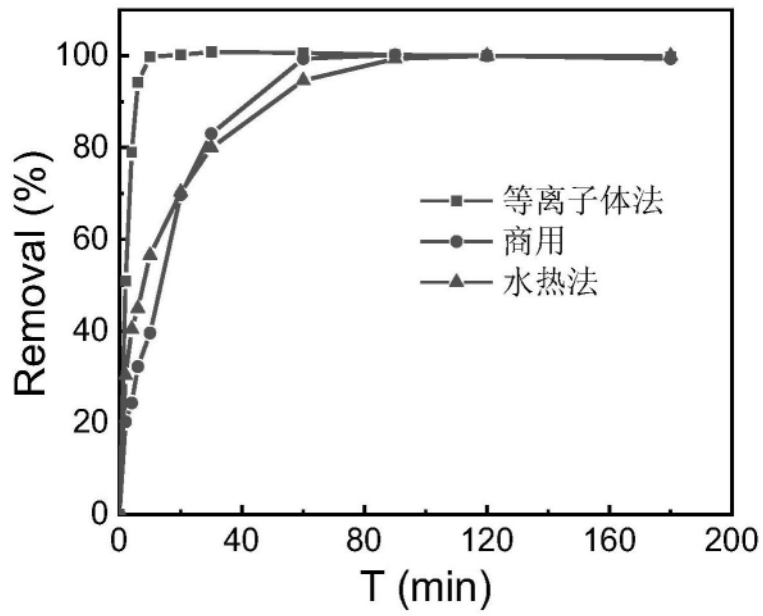


图8