第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200985

SUZ-4 分子筛的合成及其对亚甲基蓝的吸附

高 珊，刘颖慧

(太原理工大学环境科学与工程学院，太原 030024)

摘 要：以工业废渣硅灰为主要原料，加入少量粉煤灰以调节体系适合的硅铝比，可尽量减少体系中石英等杂相的残留，从而实现一步法合成分子筛。在无外加药剂原料条件下，通过调整凝胶配比、晶种胶添加量、晶化条件等参数，有效抑制杂相生成，得到较高纯度和高结晶度(96%)的低成本 SUZ-4 分子筛(C-SUZ-4)。吸附研究发现，C-SUZ-4 分子筛对水中亚甲基蓝(MB)具有较好的去除效果，且该吸附主要在分子筛的外表面上通过静电作用。分子筛中少量的杂质，对其吸附性能并无大影响。

关键词：SUZ-4 分子筛；粉煤灰；硅灰；吸附
中图分类号：X703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–2001–08
网络出版时间：2021–07–23



Synthesis of SUZ-4 zeolite and Its Adsorption for Methylene Blue

GAO Shan, *LIU Yinghui*
(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: SUZ-4 zeolite was synthesized by a one-step method with silica fume and coal fly ash as main raw materials. The effects of gel ratio, seed amount, crystallization parameter on the synthesis performance of SUZ-4 zeolite (C-SUZ-4) with a high crystallinity of 96 %were investigated. The adsorption of methylene blue (MB) by C-SUZ-4 zeolite is effective due to the electrostatic interaction on the external surface of the zeolite. The adsorption ability of C-SUZ-4 zeolite could be affected slightly by the impurities in the zeolite.

Keywords: SUZ-4 zeolite; coal fly ash; silica fume; adsorption

印染废水因其有机物含量高、排放量大、性质复杂等特点而难以处理，已成为威胁我国环境安全的重要难题[1]。当前对于该废水的处理方法主要包括：膜分离法、吸附法、生物法及高级氧化法等[2]。其中吸附法运行费用低、占地面积少、操作方法简便而受到研究者们的青睐[3]。与其它吸附材料相比，人工沸石材料由于其规则的有序孔道、大量的吸附位等优异性能而成为一种理想的处理印染废水的高效吸附剂[4–5]。然而，人工沸石若要在吸附工业上得到应用，面临的主要问题是，沸石较高制备成本与作为吸附剂较大消耗量之间的矛盾[6–7]。因此，探索一条成本低廉的分子筛合成技术路线是材料研究者的共同追求。

粉煤灰，燃煤电厂排放的粉末状固体废弃物，由于其主要化学成分为 SiO_2 与 Al_2O_3，而常被用作合成分子筛的硅、铝原料[8]。然而，据文献[9–10]报道，为得到高纯度高结晶度的分子筛，采用酸溶、碱熔等预处理手段提取粉煤灰中的硅、铝物种的步骤必不可少。这是由于，粉煤灰中含有热力学稳定的莫来石、石英等晶相，在水热条件下无法完全溶解，一步法合成的沸石会伴有杂相的生成。然而，上述预处理不仅使合成过程复杂，增加合成成本，而且消耗额外能量，对环境十分不友好。硅灰也叫微硅粉，是生产硅或硅铁合金时产生的工业冶炼副产物[11]，其主要化学成份为 SiO_2，质量含量约为 85%~98%。硅灰的资源化利用主要集中耐火材料、

收稿日期：2020–12–30。　修订日期：2021–02–14。
基金项目：山西省高等学校科技创新项目(2019L0209)资助。
第一作者：高 珊(1984—)，女，博士，讲师。

Received date: 2020–12–30.　**Revised date:** 2021–02–14.
First author: GAO Shan(1984–), female, Ph.D.
E-mail: gaoshan@tyut.edu.cn

外墙保温材料等建筑材料的掺杂。近年来，由于其较高的反应活性及丰富的二氧化硅含量，已成功用于多种沸石的合成[12]，为其高附加值利用提供了一条可靠途径。Li 等以硅灰作为硅源，采用碱法提纯-水热联合法制备了 MCM-41 分子筛[7]。Wang 等选用硅灰作为硅源，硫酸铝为铝源，采用一步法成功获得了 SSZ-13 分子筛[13]。然而，目前该路线合成硅铝分子筛所面临的“瓶颈”是，硅灰中所含铝量较少，需外加化工原料铝源以调节体系硅铝比。综上，笔者认为，尝试通过以硅灰为主要原料、加入少量粉煤灰(提供铝源及部分硅源)以调配适合的硅铝比范围，将是实现在不外加化工原料条件下，一步法合成分子筛的经济环保的有效途径。

SUZ-4 分子筛是一种新型的硅铝分子筛，其由八元环和十元环交叉组成的三维孔道结构与工业上广泛应用的 ZSM-5 分子筛较为相似。该分子筛由于具有较强的酸性和较好的水热稳定性，常被用于各种催化反应，如乙烯二聚反应、正丁烯异构化及选择性催化还原 NO_x(SCR)等[14]。在前期工作中[15]，以硅灰、铝片为硅、铝源，在模板剂作用下，采用一步水热法合成得到了高纯度高结晶度的 SUZ-4 硅铝分子筛，并初步探讨了该分子筛对水中亚甲基蓝的吸附效果。

在前期工作基础上，采用晶种胶法在不额外添加模板剂的情况下，拟以工业废渣完全替换化工原料合成低成本 SUZ-4 分子筛。不仅为 SUZ-4 分子筛的工业化生产提供了技术支持，也为其它类型分子筛的低成本合成奠定了理论基础。以亚甲基蓝染料为去除目标，对 SUZ-4 分子筛的吸附性能进行了系统性的评价。

1 实验

1.1 原料与试剂

粉煤灰(coal fly ash，CFA)和硅灰(silica fume, SF)，硅溶胶(SiO_2，30%)，铝片(99.9%)，氢氧化钾(KOH，≥85.0%)，氢氧化钠(NaOH，≥96.0%)，四乙基氢氧化铵(TEAOH，25%)，浓盐酸(HCl，0.1 M/L)，亚甲基蓝(MB，≥98.5%)。上述所用化学药剂均为分析纯。

1.2 SUZ-4 分子筛的制备

1.2.1 传统方法制备晶种胶及分子筛 为得到 SUZ-4 晶种胶，将 0.20 g 铝箔溶解在由 1.92 g KOH 和 10.00 g 蒸馏水的溶液中，并将该溶液逐滴加入到由 5.70 g 四乙基氢氧化铵、15.70 g 硅溶胶和 8.00 g 蒸馏水组成的溶液，并搅拌 60 min。将所得凝胶(7.9KOH:1.0Al_2O_3:2.6TEAOH:21.2SiO_2:498.6H_2O)转移到容量为 50 mL 的高压反应釜中，在 150 ℃条件下动态晶化 96 h(20 r/min)。由此获得的凝胶产物即为 SUZ-4 晶种胶(S_0)。若将该凝胶产物的固相从液相中分离、洗涤、干燥后置于马弗炉，在 500 ℃煅烧 3 h 所得白色粉末即为 T-SUZ-4 分子筛[16]。

1.2.2 低成本 SUZ-4 分子筛的制备 低成本 SUZ-4 分子筛的典型制备条件如下，称取一定量粉煤灰在 800 ℃条件下焙烧 2 h，以去除未完全燃烧碳及挥发化合物。将 1.92 g KOH、3.92 g 硅灰、7.42 g SUZ-4 晶种胶(S_0)、1.32 g 粉煤灰以及 29 mL 去离子水混合物置于 50 mL 的高压反应釜内，并于 150 ℃动态晶化 96 h。上述反应结束后，将固相从液相中分离、洗涤、干燥，最后于马弗炉中 500 ℃煅烧 3 h。所得最终产物命名为 C-SUZ-4 分子筛。为优化合成条件，考察了晶种添加量、凝胶组成以及晶化温度等参数对合成的影响。上述实验，除变量外其它参数参见典型制备条件。

1.3 样品表征

采用 UltimaⅣ型 X 射线衍射仪(XRD)分析原料及样品的物相结构。测试条件：管电压为 40 kV，管电流为 30 mA，Cu K_α靶，扫描速率 20(°)/min，扫描范围 5°~75°。采用 JSM-IT200 场发射扫描电子显微镜分析材料形貌特征，电压 10 kV。采用 ASAP2020C 仪器测试样品的比表面积、孔径和孔体积。测试之前，需对样品进行真空脱气，然后以 N_2 为吸附质在 77 K 的温度下进行吸附脱附测试。采用 Nicolet IS10 红外光谱分析仪对样品表面的官能团进行鉴别分析。KBr 压片支撑，波数范围 4 000~400 cm^{-1}。采用 SZ-100 型 Zeta 电位仪测试材料电势。以水为测试溶剂，25 ℃下，其黏度 η=0.887 2cP，介电常数 ε=78.5，折射率 n=1.33。采用的 Epsilon1 型 X 荧光光谱仪分析材料的化学成分。测试条件：电压为 50 kV，电流为 100 μA，Ag 靶。样品的差热热重分析在 Diamond 分析仪上进行。测试条件为，100 mL/min 的 O_2+N_2 混合气，以 10 ℃/min 的升温到 700 ℃。

对于合成样品 X，以传统方法合成的 T-SUZ-4 分子筛为标准样品，计算样品 X 中的 SUZ-4 分子筛相对结晶度。具体公式如下：

$$R_x = \frac{I_x}{I_S} \times 100\%$$

式中：R_x 为样品 X 中 SUZ-4 分子筛相对结晶度(%)；I_x 为样品 X 在 2θ=7.8°处的衍射峰强度；I_S 为标准

T-SUZ-4 分子筛在 2θ=7.8°处的衍射峰强度。

亚甲基蓝典型的吸附条件如下：将准确称量的 0.20 g C-SUZ-4 分子筛加入 100 mL 的锥形瓶中，再向其中加入 50 mL，200 mg/L，pH=7 的亚甲基蓝溶液。将上述锥形瓶置于恒温振荡器中，在 25 ℃，200 r/min 的条件下振荡 120 min。取上层清液在高速离心机上进行离心分离后，用 0.22 μm 针头式滤膜过滤吸附液，借助紫外-可见分光光度计测定滤液中亚甲基蓝的含量。采用吸附率 E 和吸附量 q 来评价其吸附性能，按照式(1)、式(2)进行计算：

$$E=\frac{c_0-c_e}{c_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$q=(c_0-c_e)\frac{V}{m} \tag{2}$$

式中：c_0 和 c_e 分别为亚甲基蓝的初始浓度(mg/L)以及吸附平衡时溶液中亚甲基蓝的浓度(mg/L)；m 为吸附剂的用量(mg)；V 为亚甲基蓝吸附液的体积(mL)；E 和 q 分别为吸附率(%)及吸附量(mg/g)。

2　结果与讨论

2.1　原料表征

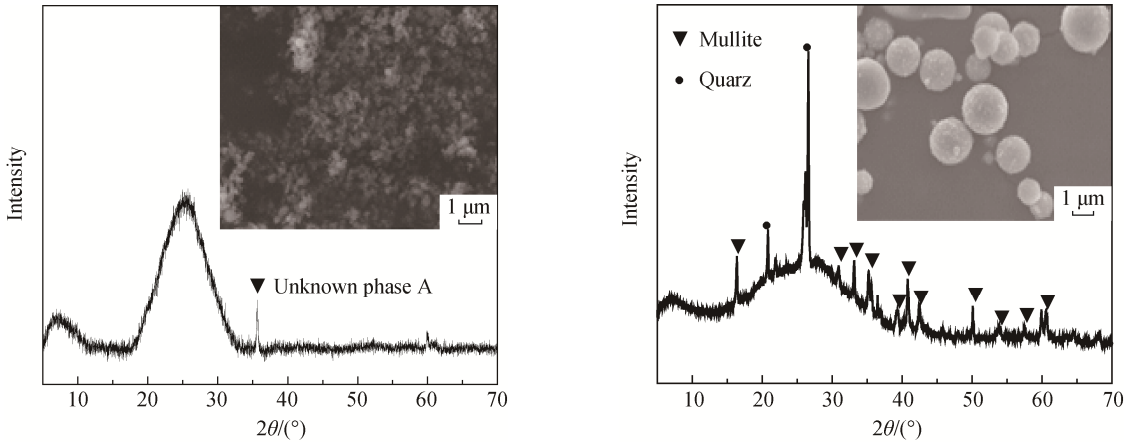
表 1 为硅灰与粉煤灰化学组成。由表 1 可见，SF 中硅源的含量约为 96.74%，CFA 中二氧化硅和氧化铝的含量分别为 53.98%和 31.28%。对 SF 和 AA 2 种原料进行了 XRD 和 SEM 表征。如图 1a 所示，SF 在 2θ=22°左右有 1 个明显的丘状峰，表明硅灰中的二氧化硅大部分以无定形的形式存在。此外，在 2θ=35.6°处有 1 个小的未知晶相。由 CFA 的 XRD 谱(图 1b)中可以看出，其晶相是由无定形的非晶态物质及莫来石和石英等晶体组成。由二者的 SEM 照片(见图 1 插图)可以看出，SF 和 CFA 均以圆球状形态存在。

表 1　硅灰和粉煤灰的化学组成成分

Table 1　Chemical compositions of SF and CFA　　*w*/%

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	LOI	Total
SF	96.74	0.32	0.08	0.11	0.10	0.09	0.33		2.19	99.96
CFA	53.98	31.28	4.16	4.01	0.78	0.36	1.96	1.13	2.29	99.95

w—Mass fraction.



(a) SF　　(b) AA

图 1　SF 和 CFA 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of SF and CFA

2.2　不同条件对 C-SUZ-4 分子筛合成的影响

2.2.1　晶种胶用量　　在不外加模板剂的条件下，体系中 SUZ-4 晶种胶(S_0)的加入量对 C-SUZ-4 分子筛合成的影响如图 2a 所示。当晶种胶添加量为 10%(质量分数)时，所得样品的杂峰较多，SUZ-4 分子筛特征峰(2θ=7.8°)结晶度仅为 53%。结合原料的 XRD 谱可以看出，样品中的杂峰来源于粉煤灰中莫来石和石英等晶体及某些未知晶相。当晶种添加量为 17%时，样品中杂相只剩下少量的石英晶相，而 SUZ-4 分子筛晶相含量增加，其相对结晶度可达 96%。当晶种添加量为 25%时，样品中石英晶相含量进一步减小，SUZ-4 分子筛的相对结晶度为 95%。综上，对于 C-SUZ-4 分子筛的合成，晶种可以有效替代有机模板剂四乙基氢氧化铵，在 25%时，样品中的杂相最少，但从经济方面分析，在后续的合成研究中采用 17%的晶种投加量更为合适。

2.2.2　凝胶组成　　在确认最佳晶种投加量后，通过调节硅灰和粉煤灰的添加量(7.9KOH:1.0Al_2O_3:

xSiO$_2$(x=16.2~31.2):498.6H$_2$O)，考察不同的 SiO$_2$/Al$_2$O$_3$ 比对合成 SUZ-4 分子筛的影响。所得样品的 XRD 谱如图 2b 所示，当体系中的硅铝比为 16.2 时，所得样品中 SUZ-4 分子筛的结晶度仅为 32%；当硅铝比增加到 21.2~26.2 时，所得产物中的杂相显著减少，SUZ-4 分子筛的相对结晶度均增加到 96%以上；当体系中硅铝比继续升高至 31.2 时，获得的样品中出现了新的未知竞争晶相，样品中的 SUZ-4 分子筛结晶度降低至 73%。由此可见，体系中硅灰的添加量对所得样品的晶相选择性及 SUZ-4 分子筛相对结晶度有着重要影响。

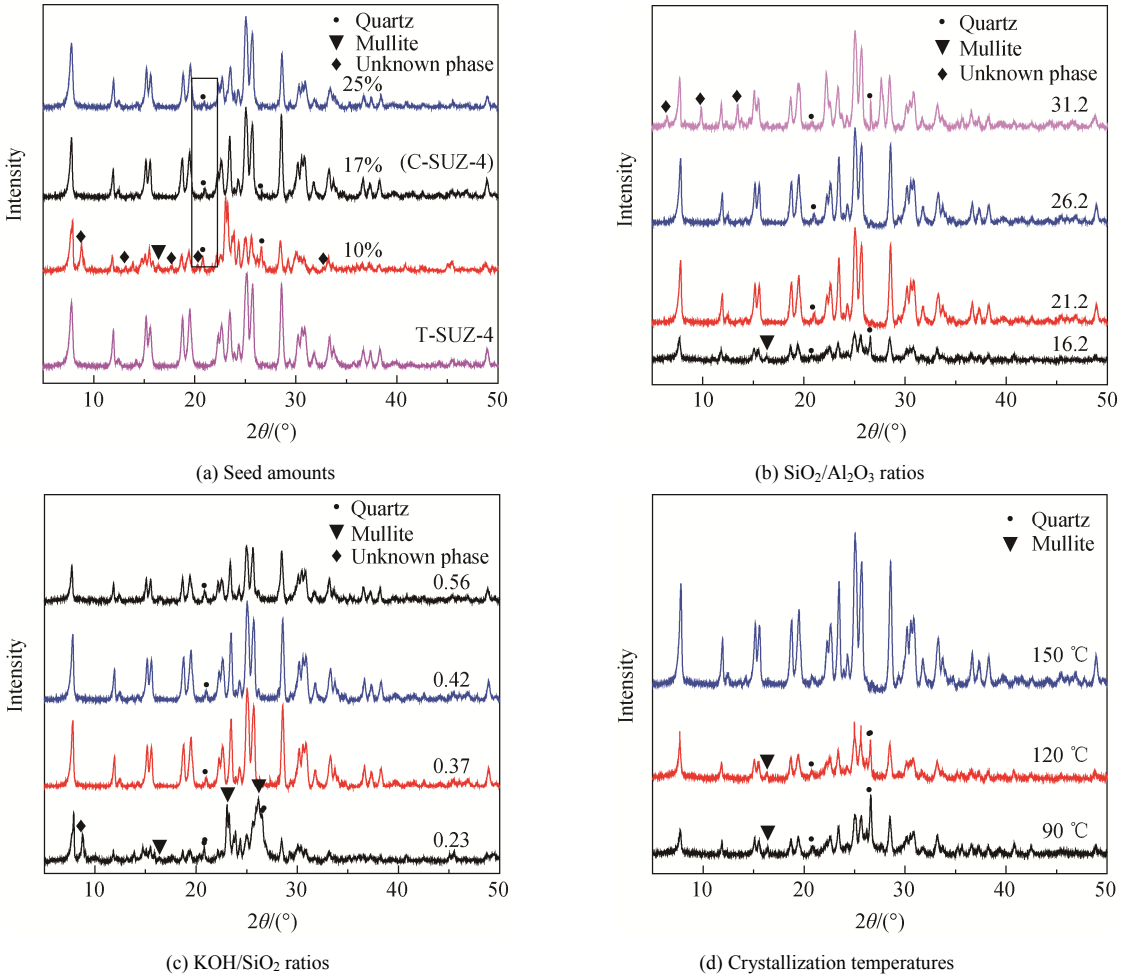


图 2 不同合成条件所得样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples obtained under different synthesis conditions

通过调节凝胶配方 yKOH(y=4.9~11.9):1.0Al$_2$O$_3$:21.2SiO$_2$:498.6H$_2$O，考察体系中不同碱度对 C-SUZ-4 分子筛合成的影响，其 XRD 结果如图 2c 所示。当 KOH/SiO$_2$ 为 0.23 时，所得样品为 SUZ-4 分子筛、莫来石、石英和大量未知晶相的混合物。这一方面是由于当碱量过低时，粉煤灰中的耐碱晶相尚未溶解，另一方面是某些未知晶相易在该碱性条件下生成。当 KOH/SiO$_2$ 增加至 0.37~0.42 时，获得样品中的 SUZ-4 分子筛纯度较高，结晶度均高于 95%；当体系中 KOH/SiO$_2$ 比继续增大至 0.56 时，所得样品中的 SUZ-4 分子筛仍能保持较高纯度，但其结晶度降至 43%，这可能是由于较强的碱性环境改变硅铝酸根离子的聚合平衡状态，从而导致 SUZ-4 分子筛的结晶度受损。因此，反应体系中较高或者较低的碱性环境均不利于 SUZ-4 分子筛的合成。

2.2.3 晶化温度 由图 2d 可以看出，结晶温度是决定 C-SUZ-4 分子筛合成的主要因素。在 90 ℃、120 ℃条件下，获得样品的 SUZ-4 分子筛结晶度分别为 21%与 46%，同时体系中存在未溶解的石英相和莫来石晶相，且杂相随着温度的升高而减少；当体系晶化温度达到 150 ℃时，杂相近一步减少，得到 SUZ-4 分子筛结晶度为 96%的样品。由此可见，提高晶化温度，有利于增加体系中粉煤灰和硅灰的

溶解度，快速释放出的硅铝物种能够满足晶体的生长，加快晶化进程，以达到较高结晶度。

2.3　SUZ-4 分子筛的表征

由 T-SUZ-4 分子筛和 C-SUZ-4 分子筛的 XRD 数据计算得出的晶胞参数如表 2 所示。与标准 SUZ-4 分子筛和 T-SUZ-4 分子筛相比，C-SUZ-4 分子筛的晶胞体积最小。这说明，以 SF 和 CFA 为原料合成的 C-SUZ-4 分子筛具有更紧密的晶体结构。

表 2　SUZ-4 分子筛的晶胞参数

Table 2　Lattice parameters of SUZ-4 zeolites

Samples	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	Volume/nm^3
Standard SUZ-4[b]	1.886 96	1.440 08	0.751 4	2.041 834 3
T-SUZ-4	1.887 97	1.419 54	0.740 6	1.984 844 2
C-SUZ-4	1.889 23	1.413 18	0.740 6	1.977 323 6

[a]$\alpha=\beta=\gamma=90.000°$ for the three samples; [b]Derived from the website of "Database of Zeolite Structures".

SF、CFA 以及 C-SUZ-4 分子筛的红外表征结果如图 3 所示。3 个样品中在 3 400 cm^{-1} 以及 1 600 cm^{-1} 左右均出现的宽光谱归于 Si—OH 基团的伸缩振动和水分子的 O—H 弯曲振动。在 1 070.00 cm^{-1} 左右出现的谱带可归属为 O—Si—O 或 O—Al—O 的不对称拉伸振动，说明 3 个样品中均含有 Si—O 或 Al—O 键。不同的是，从图 3 插图可以看出，C-SUZ-4 分子筛样品的红外中出现了位于 796.98 cm^{-1} 属于分子筛的 Si—O、Al—O 对称拉伸振动带，以及 583.64 cm^{-1} 和 646.87 cm^{-1} 处分别代表骨架的六元环以及硅氧四面体或氧化铝四面体的拉伸和弯曲 T—O(T—Si 或 Al)振动[13]。这与 T-SUZ-4 分子筛红外光谱基本一致。红外进一步证实了，以 SF 和 CFA 为原料，通过一步水热法能成功得到 SUZ-4 分子筛，且与传统方法制备的 T-SUZ-4 分子筛在骨架上无大差别。

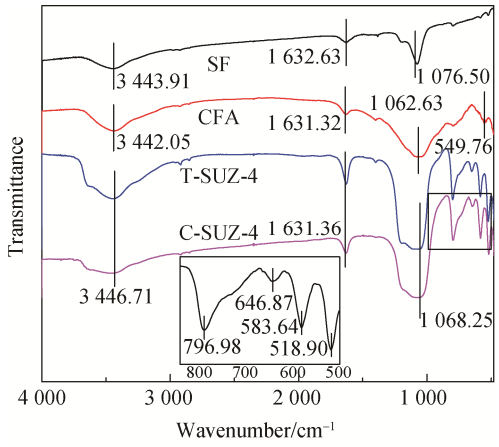
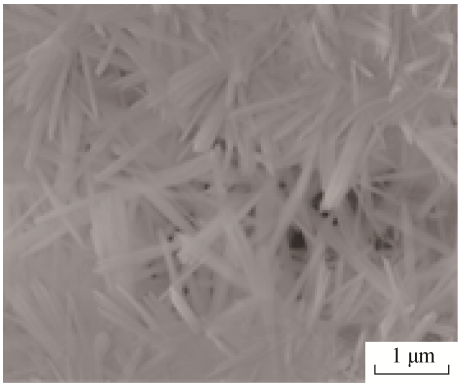


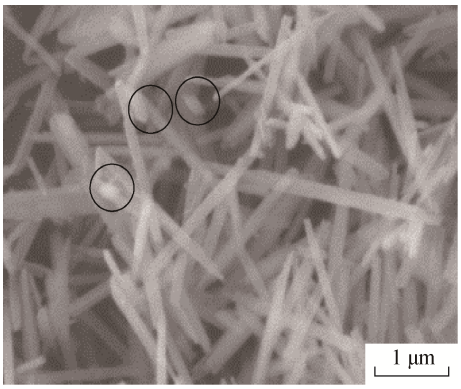
图 3　SF，CFA，T-SUZ-4 分子筛以及 C-SUZ-4 分子筛的红外谱

Fig. 3　FTIR spectra of SF, CFA, T-SUZ-4 zeolite and C-SUZ-4 zeolite.

采用 SEM 观察 C-SUZ-4 分子筛的晶体形貌，结果如图 4b 所示。由图 4b 可以看出，C-SUZ-4 分子筛晶体为棒状结构，与以化学药剂为原料合成 T-SUZ-4 分子筛(图 4a)具有相似的形貌结构。结合 XRD 结果，可知图 4b 黑色圆圈内所显示的少量块状晶体应为石英晶相。表 3 为 SUZ-4 分子筛的理化性质。由表 3 可以看出，由于受到少量杂相的影响，C-SUZ-4 分子筛的总比表面积及总孔体积比 T-SUZ-4 分子筛的略小，但其外表面积与 T-SUZ-4 分子筛的相差不大。



(a) T-SUZ-4 zeolite



(b) C-SUZ-4 zeolite

图 4　T-SUZ-4 与 C-SUZ-4 分子筛的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of T-SUZ-4 and C-SUZ-4 zeolites.

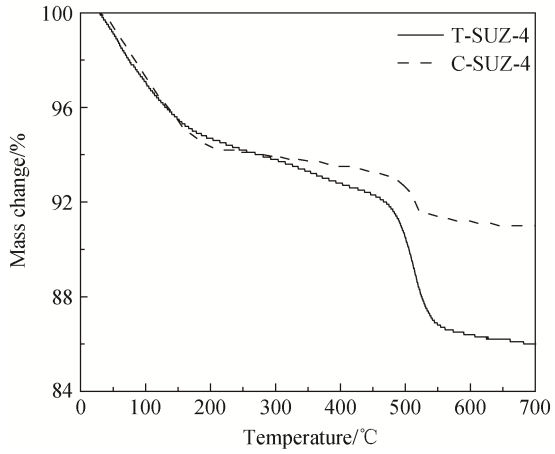
表 3　SUZ-4 分子筛的理化性质

Table 3　Physicalchemical parameters of SUZ-4 zeolites[a]

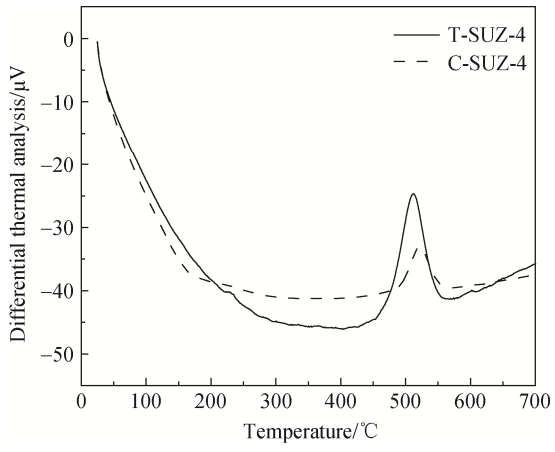
Samples	S_{BET}[a]/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{ex}[b]/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro}[b]/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{total}/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_{ad}/ nm
C-SUZ-4	301	46	0.15	0.16	9.21
T-SUZ-4	342	45	0.12	0.20	9.45

a is calculated by BET equation.; b is calculated by T-plot equation.

TG 曲线(图 5a)中，在 20~200 ℃的质量损失可归为分子筛孔道内水分子蒸发引起。在 470~550 ℃之间的质量损失可归因于分子筛孔道中有机模板剂的分解，T-SUZ-4 分子筛和 C-SUZ-4 分子筛的质量损失量分别为 6%和 2%，即，后者含有的 TEAOH 量为前者的 1/3。这说明，C-SUZ-4 分子筛晶体的生长是晶种胶中晶种和少量模板剂的共同作用。样品的 DTA 曲线(图 5b)也说明了同样问题。



(a) TG curves



(b) DTA curves

图 5　未煅烧的 T-SUZ-4 和 C-SUZ-4 分子筛的热重和差热谱

Fig. 5　TG and DTA analysis of uncalcined T-SUZ-4 and C-SUZ-4 zeolites

2.4　分子筛的吸附性能

2.4.1　不同材料吸附性能的对比　　为准确评估 C-SUZ-4 分子筛的吸附性能，选取 SF、CFA 及 T-SUZ-4 分子筛为对比材料做亚甲基蓝吸附实验。如图 6 所示。由图 6 可见，粉煤灰、硅灰的吸附效果较差，吸附率分别只有 34%及 45%。上述 2 种原料经水热处理后，所得的 C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝的去除效率增加至 82%，证明了该分子筛对亚甲基蓝的有效去除性能。此外，从图 6 还可以看出 C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝的去除效率与传统 T-SUZ-4 分子筛的(85%)相差无几。这可能是由于亚甲基蓝分子较大，在 SUZ-4 分子筛上的吸附主要集中在其外表面，而 C-SUZ-4 分子筛与 T-SUZ-4 分子筛的外比表面积相近，这说明，C-SUZ-4 分子筛中存在的少量杂质对其去除水中亚甲基蓝的性能并无大的影响。

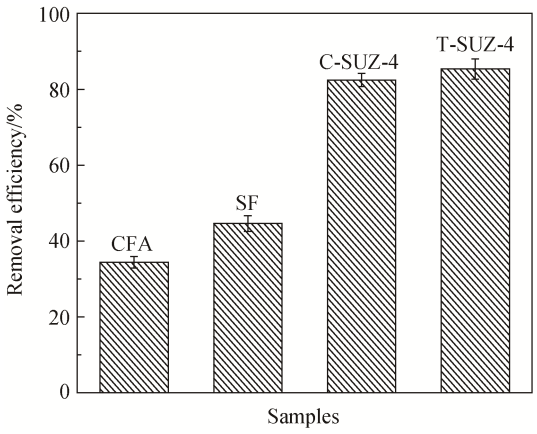


图 6　不同材料吸附亚甲基蓝能力对比

Fig. 6　Comparison in adsorption capacity of different materials for MB

2.4.2　吸附条件对 C-SUZ-4 分子筛吸附性能的影响　不同亚甲基蓝溶液初始浓度对 C-SUZ-4 分子筛吸附性能影响的结果如图 7a。由图 7a 可以看出，当亚甲基蓝的浓度由 100 mg/L 逐渐增大到 200 mg/L 时，C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝的去除率随着溶液初始浓度的增加而不断降低，从 98%降低至 85%，而吸附量则随之增加。当亚甲基蓝吸附液浓度继续增加至 220 mg/L 时，亚甲基蓝的去除率继续降至 75%，而吸附量基本保持不变，表明吸附已达到饱和。这是由于 C-SUZ-4 分子筛材料上的吸附活性位数量有限，亚甲基蓝浓度较低时，可用的吸附位较多，吸附量增长较快；随着亚甲基蓝浓度的增大，剩余的可用吸附位逐渐减少，同时，更多的亚甲基蓝分子也会导致竞争吸附，反映出的结果就是吸附量达到饱和以及吸附率的降低。

溶液 pH 值对亚甲基蓝吸附影响的结果见图 7b。由图 7b 可以看出，当溶液 pH 值从 3 上升到 7 时，C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝的吸附率增长较快，从 73%增加到 85%。当 pH 值继续升高，吸附速率的增长逐渐趋于平缓，在 pH=11 时去除效率达到本次实验条件下的最大值 89%。图 7b 插图为 C-SUZ-4 分子筛 Zeta 电位测试结果，在本次测试范围内(pH=2~8)，该材料的等电点并未出现，C-SUZ-4 分

子筛表面均呈现负电荷。这解释了本吸附实验的原理，即，处于碱性环境中的亚甲基蓝容易解离出阳离子，而吸附剂表面呈负电，有利于加强静电作用，促进吸附。因此，SUZ-4 分子筛更适合在碱性条件下去除染料废水中的亚甲基蓝。所配制的亚甲基蓝溶液自然 pH 值为 7，因此，在后续吸附实验中所采用的 pH 值均为 7。

不同接触时间对 C-SUZ-4 分子筛吸附亚甲基蓝吸附量的影响如图 7c 所示。在 0~30 min 内，吸附速率增加得较快；在 30~90 min 阶段内吸附速率的增长逐渐减缓，在 t=90 min 时，吸附速率可达 83%。随着时间的延长，在 90~120 min 阶段，吸附量虽有缓慢上升，但趋势已接近平稳，意味着该吸附已逐渐趋于饱和状态。在该吸附的初始阶段，吸附速率较快的原因可能是 SUZ-4 分子筛的外表面有大量可用的吸附空位，MB 在较短的时间内即可被吸附。随着接触时间的延长，吸附剂外表面吸附位被占，吸附速率变慢。

不同温度下，C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝吸附量的影响结果如图 7d 所示。当吸附液温度为 25 ℃时，C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝的吸附量最大。当吸附液温度由 25 ℃增加到 55 ℃时，C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝的去除率由 86%降低 77%。这表明 C-SUZ-4 分子筛对亚甲基蓝的吸附不适宜在较高的温度下进行，这可能是由于在相对较高的温度下，该材料对亚甲基蓝的解吸作用大于吸附作用。

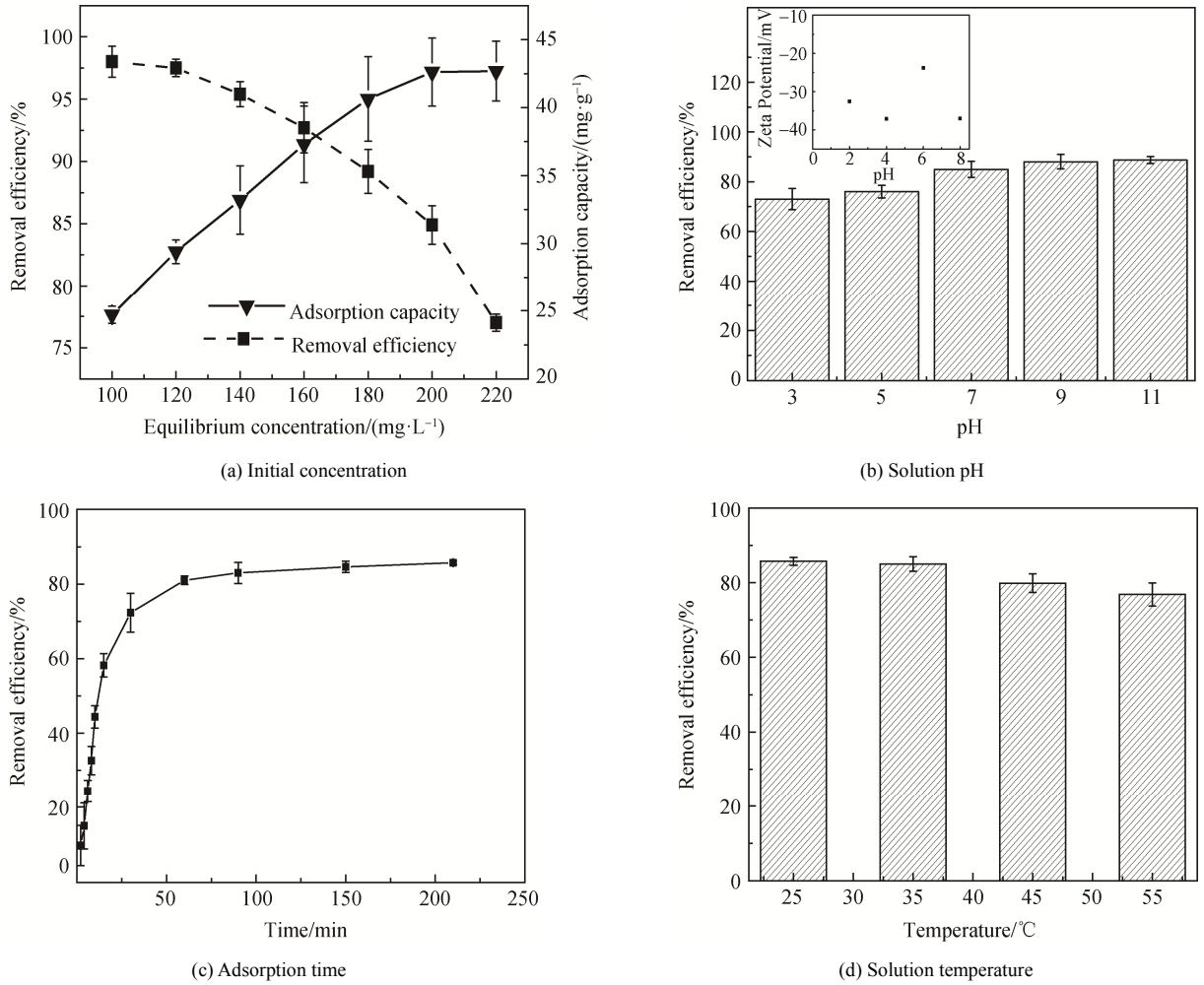


图 7　吸附条件对 C-SUZ-4 分子吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 7　Effect of adsorption conditions on the removal of MB on C-SUZ-4 zeolite

3　结论

以硅灰为主要原料，加入少量粉煤灰补充体系铝源及少量硅源，在不外加化学药剂条件下，一步水热法得到了高纯度高结晶度的 SUZ-4 分子筛，实现了该分子筛的低成本制备。

凝胶配比为 7.9KOH:1.0Al_2O_3:21.2 SiO_2:498.6H_2O，晶种添加量为 17%、晶化温度 150 ℃的

条件下，可以有效抑制杂相生成，得到较高纯度和高结晶度(96%)的 C-SUZ-4 分子筛。该技术路线适用于高硅铝比的凝胶合成体系，为其它类型分子筛的合成提供了理论基础和技术支持。

吸附实验结果表明，在溶液初始浓度为 100 mg/L、pH=11、*T*=25 ℃、*t*=120 min 条件下，C-SUZ-4 分子筛对水中亚甲基蓝的去除率可达到 88.74%。通过对比，C-SUZ-4 分子筛与 T-SUZ- 4 分子筛对亚甲基蓝的去除率分别为 82.46%和 85.36%，所得的 C-SUZ-4 分子筛中虽含有少量杂晶，二者的吸附能力相差无几。

参考文献:

[1] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2783–2792.
SHI Yueyue, SHAN Rui, YUAN Haoran. Environ Sci (in Chinese), 2019, 40(6), 2783–2792.

[2] 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 等. 污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1761–1769.
CHEN Liyuan, LI Dapeng, ZHU Wenjuan, et al. Environ Sci (in Chinese), 2020, 41(4): 1761–1769.

[3] 龚文朋, 田超强, 杜晓刚, 等. $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$/Zn(BDC)(Bipy)$_{0.5}$ 复合材料的合成、表征及对亚甲基蓝的吸附[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(09): 1596–1604.
GONG Wenpeng, TIAN Chaoqiang, DU Xiaogang, et al. Chem J Chin Univ(in Chinese)， 2016, 37(09): 1596–1604.

[4] SUPELANO G I, GOMEZ CUASPUD J A, CARLOS MORENO-ALDANA L, et al. Synthesis of magnetic zeolites from recycled fly ash for adsorption of methylene blue[J]. Fuel, 2020, 263.

[5] HUANG T, YAN M, HE K, et al. Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite[J]. J Colloid Interf Sci, 2019, 543: 43–51.

[6] PEREIRA P M, FERREIRA B F, OLIVEIRA N P, et al. Synthesis of zeolite a from metakaolin and its application in the adsorption of cationic dyes[J]. Appl Sci-Basel, 2018, 8(4).

[7] 李青翠, 韦美彩, 黄以军. 低成本制备 MCM-41 介孔分子筛及其对镉离子的吸附性能[J](Eng). 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 117–124.
LI Qingcui, WEI Meicai, HUANG Yijun, J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 117–124.

[8] 孙秀云, 马芳变, 施筱堃, 等. 粉煤灰合成介孔分子筛 SBA-15 对 Pb(Ⅱ)离子的吸附[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(11): 4093–4099.
SUN Xiuyun, MA Fangbian, SHI Xiaokun, et al. J Cent South U:Sci and Technol(in Chinese), 2014, 45(11): 4093–4099.

[9] CHEN Y, CONG S, WANG Q, et al. Optimization of crystal growth of sub-micron ZSM-5 zeolite prepared by using $Al(OH)_3$ extracted from fly ash as an aluminum source[J]. J Hazard Mater, 2018, 349: 18–26.

[10] EL-NAGGAR M R, EL-KAMASH A M, EL-DESSOUKY M I, et al. Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions[J]. J Hazard Mater, 2008, 154(1–3): 963–72.

[11] CHEN H, ZHANG Y J, HE P Y, et al. Cost-effective and facile one step synthesis of ZSM-5 from silica fume waste with the aid of metakaolin and its NOx removal performance[J]. Powder Technol, 2020, 367: 558–567.

[12] ZHU W, WU D, LI X, et al. Synthesis of mesoporous silica materials (MCM-41) using silica fume as the silica source in a binary surfactant system assisted by post-hydrothermal treatment and its Pb^{2+}removal properties[J]. Can J Chem Eng, 2017, 95(1): 46–54.

[13] WANG Y, CHEN J, LEI X, et al. Preparation of high silica microporous zeolite SSZ-13 using solid waste silica fume as silica source[J]. Adv Powder Technol, 2018, 29(5): 1112–1118.

[14] GAO S, WANG X, LI M, et al. Nanofibrous SUZ-4 loading Pt used for selective catalytic reduction of NOx by hydrogen[J]. Microp Mesop Mater, 2014, 183: 185–191.

[15] GAO S, SHANG J, ZHANG J, et al. Controlled fabrication of the dandelion-like SUZ-4 zeolite with the addition of ethyl acetate[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 105: 182–188.

[16] AMIT C. GUJAR G L P. Synthesis of SUZ-4 in the K^+/TEA^+ system[J]. Microp Mesop Mater, 2002, 54: 201–205.