

煤矸石基沸石分子筛的制备及其 CO₂ 捕集性能

全 翠¹, 王福栋², 郭爱军³, 杨天华², 李润东², 唐子谋¹, 高宁博¹

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 沈阳航空航天大学 能源与环境学院, 辽宁 沈阳 110136; 3. 国家能源集团 神东煤炭集团有限责任公司, 陕西 榆林 719300)

摘 要:煤矸石作为煤的伴生物, 存量日益增多, 严重威胁生态环境。由于 SiO₂ 和 Al₂O₃ 质量分数高, 因此利用煤矸石制备分子筛捕集 CO₂ 以实现煤矸石的高效资源化利用是一个有前景的技术。以煤矸石为原料, 采用水热晶化法制备沸石分子筛, 研究 KOH 添加量、煤半焦掺杂量对分子筛结构和性质的影响; 开展 CO₂ 气体的静态吸附测试, 研究煤矸石基沸石分子筛和胺改性分子筛的 CO₂ 捕集特性。分析结果表明, 当 KOH 与煤矸石质量比为 2 : 1 时, 所得分子筛的比表面积为 100.17 m²/g; 当煤半焦掺杂量为 40% 时, 制备的分子筛比表面积达 249.86 m²/g, 总孔容积为 0.249 cm³/g; 在最优制备条件下, 分子筛的 CO₂ 吸附量为 1.16 mmol/g; 胺负载改性能有效提升分子筛的 CO₂ 捕集能力, 但过量的聚乙烯亚胺会在分子筛孔隙内聚集堵塞孔道, 导致分子筛的物理吸附能力减弱。

关键词:煤矸石; 水热晶化; 沸石分子筛; CO₂ 捕集; 胺改性

中图分类号: TD849.5; TQ424 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)S1-0375-07

Synthesis of zeolite molecular sieve from coal gangue and its performance on CO₂ capture

QUAN Cui¹, WANG Fudong², GUO Aijun³, YANG Tianhua², LI Rundong², TANG Zimou¹, GAO Ningbo¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 3. Shendong Coal Group Co., Ltd., National Energy Group, Yulin 719300, China)

Abstract: Coal gangue, a by-product of coal mining, is accumulating rapidly and As a by-product of coal mining, the amount of coal gangue is increasing in stock, which poses a serious threat to the environment. Due to the high content of SiO₂ and Al₂O₃ mass fraction, the use of gangue to prepare molecular sieves to capture CO₂ in order to realize the efficient resource utilization of coal gangue is a promising technology. In this paper, zeolite molecular sieves are prepared by hydrothermal crystallization method with coal gangue as raw material, and the effects of KOH addition and coal semi-coke doping on the structure and properties of molecular sieves are investigated; static adsorption test of CO₂ is carried out to study the CO₂ capture characteristics of coal gangue-based zeolite molecular sieves and amine-modified molecular sieves. The results show that when the mass ratio of KOH to coal gangue is 2 : 1, the specific surface area of the molecular sieve is 100.17 m²/g. When the doping amount of coal semi-coke is 40%, the molecular sieve has a specific surface area of 249.86 m²/g, and the total pore volume is 0.249 cm³/g. Under the optimal preparation conditions, the CO₂ adsorption capa-

收稿日期: 2023-04-04 修回日期: 2023-06-05 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0436

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (52276211, 52376207); 陕西省技术创新引导计划资助项目 (2024QCY-KXJ-046)

作者简介: 全 翠 (1985—), 女, 广西罗城人, 副教授, 博士。E-mail: quancui@xjtu.edu.cn

通讯作者: 高宁博 (1978—), 男, 陕西礼泉人, 教授, 博士。E-mail: nbogao@xjtu.edu.cn

引用格式: 全翠, 王福栋, 郭爱军, 等. 煤矸石基沸石分子筛的制备及其 CO₂ 捕集性能[J]. 煤炭学报, 2024, 49(S1): 375-381.

QUAN Cui, WANG Fudong, GUO Aijun, et al. Synthesis of zeolite molecular sieve from coal gangue and its performance on CO₂ capture[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(S1): 375-381.



移动阅读

city of the molecular sieve is 1.16 mmol/g. Amine loading modification could effectively enhance the CO₂ capture capacity of the molecular sieves, but excessive polyethyleneimine will accumulate in the molecular sieve pores and block the pore channels, resulting in the weakening of the physical adsorption capacity of the molecular sieves.

Key words: coal gangue; hydrothermal crystallization; zeolite molecular sieve; CO₂ capture; amine modification

近年来,全球能源需求上涨,原煤产量逐年提高。作为煤炭开采和洗选过程中的伴生物,煤矸石产量也随之升高,污染环境风险增大。煤矸石的资源化利用成为近年来的研究热点,例如利用煤矸石制水泥、制砖以及制备吸波材料等^[1-4]。煤矸石中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的质量分数较高,可以成为制备分子筛的原材料。

水热法是制备分子筛复合材料最常用的方法^[5]。常见的水热法包括传统水热合成法、碱熔-水热合成法以及微波-水热合成法。LI 等^[6]以煤矸石为硅源和铝源,以竹子为碳源,经二氧化碳活化、水热处理后,合成了一种同时含有大量微孔、介孔和大孔的沸石活性炭复合材料,可用于水体中重金属离子和有机大分子污染物的快速吸附。杨程等^[7]以沥青和煤矸石为原料,通过水热晶化法合成了一种具有 4A 沸石典型立方结构的复合材料,在 0.45~0.60 nm 内出现微孔,并伴有少量的中孔和大孔。李萍等^[8]以煤矸石为原料,采用碱熔法制备出亚微米 4A 沸石,固体原料加碱熔融后,可使煤矸石充分活化,提高沸石产品的结晶度,且碱与固体原料中的硅、铝在高温下形成均匀的可溶性硅铝酸盐,有效地消除了原料颗粒度对合成沸石的影响,减小了沸石的晶粒度。与传统水热法相比,加碱熔融法合成 4A 沸石过程的原料煅烧活化温度降低,时间明显缩短。微波水热合成主要包括微波辐射和常规水热加热 2 个步骤,微波加热和水热加热相结合有助于提高沸石的结晶度和比表面积^[9-10]。XIA 等^[11]用微波-水热合成法在纯有机模板的体系中合成了具有高结晶度的 EMT 沸石,与传统水热合成法制备的沸石相比,该方法制备的沸石具有更高的结晶度和性能。

目前,研究者主要将以煤矸石为原料制备的分子筛应用在污水处理、重金属吸附、甲烷吸附等领域,将它用于 CO₂ 捕集的研究鲜有报道。为此,笔者以廉价的煤矸石为原料,采用水热晶化法制备沸石分子筛,并将它用于 CO₂ 捕集。制备过程中考查 KOH 添加量和煤半焦掺杂量对分子筛性能及其对 CO₂ 吸附性能的影响。使用聚乙烯亚胺 (Polyethyleneimine, PEI) 对所制备的分子筛进行胺改性处理,研究它对 CO₂ 吸附性能提升的作用机制和优化路径,探究利用煤矸石废物制备分子筛并用于 CO₂ 捕集的可行性。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用煤矸石来自国家能源集团神东煤炭集团有限责任公司,将煤矸石置于 105 °C 的烘箱中烘干后,使用粉碎机破碎,筛取粒径大于 120 目 (0.125 mm) 的粉末。将筛分后的煤矸石原料在 N₂ 气氛 800 °C 下活化 1 h,使煤矸石中的高岭土等结晶相组分发生脱水和分解,变成无定形的 SiO₂ 和 Al₂O₃,提高其反应活性^[12]。预处理后煤矸石的元素分析和 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析结果见表 1、2。可以看到,煤矸石经煅烧活化后,仍含有质量分数 6.10% 的碳元素, SiO₂ 的质量分数高达 53.81%, Al₂O₃ 的质量分数为 21.01%。

表 1 预处理后煤矸石的元素分析

Table 1 Ultimate analysis of coal gangue after pretreatment

元素组成	C	H	N	S
质量分数/%	6.10	0.50	0.44	1.04

表 2 预处理后煤矸石的 XRF 分析结果

Table 2 XRF analysis results of coal gangue after pretreatment

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
质量分数/%	53.81	21.01	5.50	3.49	3.15	2.17	1.60	1.12	1.00

1.2 煤矸石基沸石分子筛的制备

采用水热晶化法制备煤矸石基沸石分子筛的主要步骤:将 KOH 与活化煤矸石样品分别按质量比 1 : 1、1.5 : 1、2 : 1、3 : 1 进行混合,加入一定量的去离子水,在磁力搅拌器上搅拌 6 h 后置于 105 °C 的烘箱中干燥 24 h。随后将固体混合物在 N₂ 气氛下于管式炉中 800 °C 碱熔 2 h。冷却至室温,加入去离子水在磁力搅拌器中搅拌 2 h 后转移到含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中 90 °C 条件下水热晶化 72 h,取出冷却至室温后过滤,并用去离子水洗涤至中性,烘干后得到分子筛样品 x-AB,其中 x 为 KOH 与煤矸石的混合比。通过在煤矸石与 KOH 混合搅拌过程中加入适量的煤半焦制备得到活性炭-分子筛复合材料 y-Char/AB,其中 y 为煤半焦的质量分数,本研究中考察的煤半焦的掺杂量分别为 10%、20%、30% 和 40%。

1.3 胺负载分子筛的制备

因为胺基碱性基团对 CO₂ 具有亲和力, 将胺基引入到多孔材料中可以增强它对具有弱酸性 CO₂ 气体的吸附, 所以以 PEI 作为活性有机胺, 采用浸渍法对制备的煤矸石基沸石分子筛进行载胺改性。具体步骤: 将一定量的 PEI 溶解于乙醇中, 加入 40%–Char/AB 分子筛, 在磁力搅拌器中搅拌至乙醇完全挥发后将样品置于烘箱中在 80 °C 下干燥 12 h 得到改性分子筛 *z*-PEI/AB, 其中 *z* 为 PEI 的负载量 (15%、30%、45% 和 60%)。

1.4 分子筛的性质表征

采用比表面积及孔径分析仪 (北京精微高博 JW-BK200B) 测定所制备分子筛的比表面积和孔结构。测试前, 将样品在 300 °C 的真空条件下加热 12 h 去除样品中的水分和杂质, 随后将样品在 77 K 下进行 N₂ 吸附脱附测试。依据 Brunauer–Emmet–Teller (BET) 方程和 *t*-plot 法分别计算样品的比表面积和微孔容积, 介孔容积则通过计算总孔容积和微孔容积之差获得。使用元素分析仪 (德国 Vario EL cube) 测定煤矸石及制备所得分子筛样品中 C、H、N 和 S 等元素的质量分数。使用扫描电子显微镜 (德国蔡司 Gemini SEM 500) 在电压 5 kV 时测试分子筛 Char/AB 的形貌特征。

1.5 CO₂ 吸附性能评价

采用热重分析仪 (日本岛津 DTA-60) 测定制备的煤矸石基沸石分子筛和 PEI 改性分子筛对 CO₂ 的捕集能力。测定过程中使用纯 CO₂ 进行静态吸附测试。具体测试步骤: 每次称取约 10 mg 样品置于坩埚中, 在 N₂ 气氛下升温至 110 °C 保持 25 min, 以除去样品中的水分和已吸附气体。然后将温度降至 30 °C, 温度恒定后, 切换至 CO₂ 气氛 (50 mL/min), 在 30 °C 下吸附 30 min, 得到分子筛的质量随时间变化的动态曲线。吸附量 q_t 的计算式为

$$q_t = \frac{m_t - m_0}{M(\text{CO}_2)m_0} \quad (1)$$

式中, m_0 、 m_t 为吸附初始时刻和时间 t 时的样品质量, g; $M(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 的摩尔质量, g/mol。

2 结果讨论

2.1 煤矸石基沸石分子筛性能表征

2.1.1 比表面积和孔结构分析

(1) KOH 添加量的影响。不同 KOH 添加量下制备的煤矸石基沸石分子筛的 N₂ 吸附脱附曲线及孔径-孔径分布曲线如图 1 所示。由图 1(a) 可看出, 没有出现明显的饱和和吸附平台, 在 0~0.1 的较低相对压力下,

吸附量迅速上升, 曲线上凸, 根据 IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会) 的分类, 分子筛 AB 的吸脱附曲线属于典型的 II 型吸附等温线。同时脱附曲线表现出了较为明显的 H3 型回滞环, 这表明分子筛 AB 中存在介孔结构, 并且孔结构很不规整。由图 1(b) 可看出, 不同 KOH 添加量下制备的分子筛的孔径大都分布在 2~11 nm, 也表明分子筛 AB 为介孔分子筛。

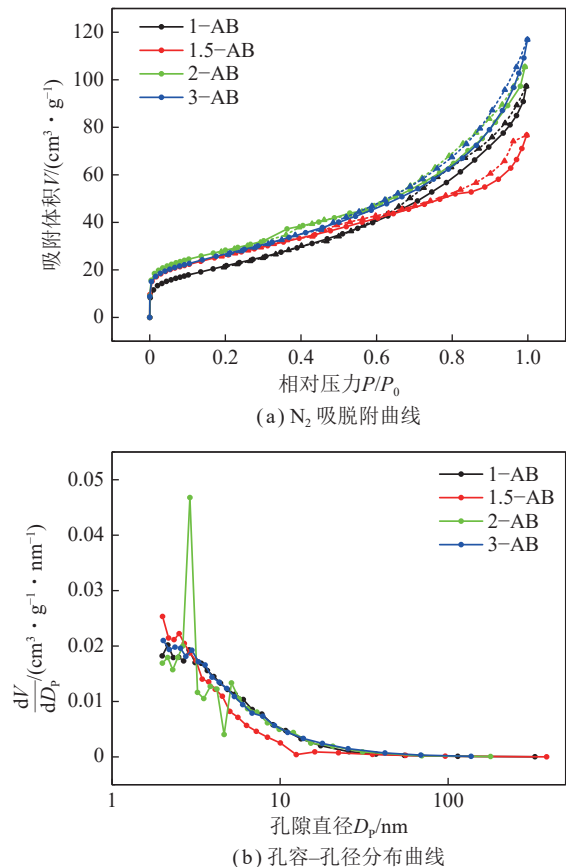


图 1 不同 KOH 添加量下制备分子筛 AB 的 N₂ 吸附脱附曲线和孔径-孔径分布曲线

Fig.1 N₂ adsorption and desorption curves and pore volume-pore size distribution curves of zeolite AB prepared at different KOH addition amounts

表 3 给出了不同 KOH 添加量下所得分子筛的性能参数。可以看出, 随着 KOH 的比例提高, 碱熔煅烧过程能更好地将 Si 提取出来, 所制备分子筛的比表面积呈现先增高后降低的趋势, 当 KOH 与煤矸石质量比从 1 增加到 2 时, 比表面积从 80.46 m²/g 提高到 100.17 m²/g, 但是当质量比进一步提高时, 比表面积出现降低的情况。孔容积则有不同的表现, 一直保持增大趋势, 当质量比从 1 增加到 3 时, 分子筛的总孔容积从 0.143 cm³/g 增大到 0.169 cm³/g, 说明 KOH 具有提高沸石分子筛孔容积的效果。不同 KOH 添加量下, 分子筛 AB 均没有检测到微孔结构, 平均孔径的大小

没有表现出明显的变化趋势。综合分子筛 AB 的孔径分布、性能参数和原料的消耗,选择 KOH:煤研石的质量比 2:1 为后续实验 KOH 添加量。

表 3 不同 KOH 添加量下制备的分子筛 AB 的性能参数

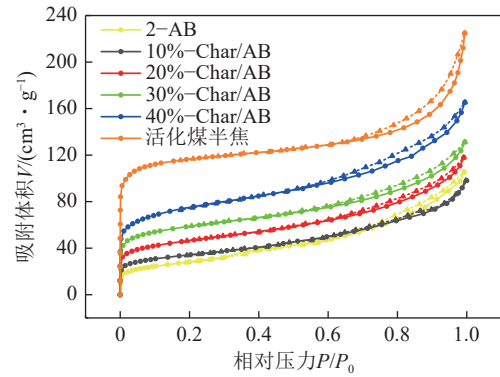
Table 3 Properties of molecular sieve AB prepared at different KOH addition amounts

分子筛	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		孔容积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			d_{ave}/nm	产率/%
	S_{BET}	$V_{\text{tot}}^{\text{①}}$	$V_{\text{mic}}^{\text{②}}$	$V_{\text{mes}}^{\text{③}}$	$d_{\text{ave}}^{\text{④}}$		
1-AB	80.46	0.143	0.143	7.10	75.0		
1.5-AB	93.07	0.114	0.114	4.88	64.8		
2-AB	100.17	0.160	0.160	6.40	83.1		
3-AB	96.00	0.169	0.169	7.30	62.0		

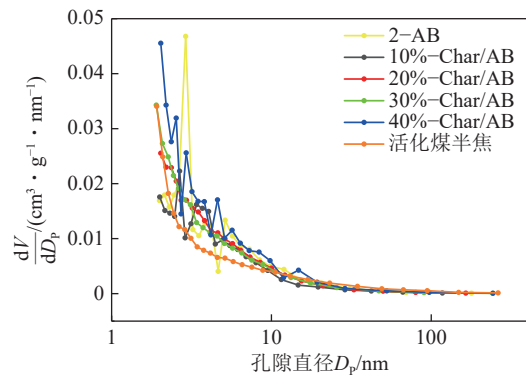
注:① V_{tot} (Total Pore Volume, 总孔容积): 材料内部所有孔隙的总容积, 包括微孔和介孔。② V_{mic} (Micropore Volume, 微孔容积): 指孔径小于 2 nm 的孔隙的总容积。③ V_{mes} (Mesopore Volume, 介孔容积): 指孔径在 2~50 nm 的孔隙的总容积。④ d_{ave} (Average Pore Diameter, 平均孔径): 指分子筛材料内部孔径的平均值。

(2) 煤半焦掺杂量的影响。图 2 给出了掺杂不同量煤半焦下制备的分子筛 Char/AB 的 N_2 吸脱附曲线与孔容-孔径分布曲线。由图 2(a) 可看出, 掺杂煤半焦后, 分子筛 Char/AB 的吸脱附曲线仍属于 II 型吸附等温线, 并且具有明显的 H3 型滞后环, 表示 Char/AB 分子筛中都存在介孔结构。随着煤半焦的加入, 分子筛的吸脱附性能得到了显著的提升。由图 2(b) 也可看出, 随着煤半焦掺杂量的提升, 制备出的分子筛复合材料的孔径分布也得到改善, 其中分子筛 2-AB 的最可几孔径为 2.91 nm, 而分子筛 20%-Char/AB、30%-Char/AB 和 40%-Char/AB 的最可几孔径均为 2.00~2.10 nm。

表 4 给出了掺杂不同煤半焦量制备的分子筛复合材料的性能参数。随着煤半焦掺杂量的增多, 分子筛的比表面积和总孔容积有了显著的提高。当煤半焦掺杂量从 10% 升高到 40% 时, 制备所得分子筛复合材料的比表面积从 $116.24 \text{ m}^2/\text{g}$ 升高到 $249.86 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容积从 $0.144 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.249 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。分子筛 40%-Char/AB 的比表面积和总孔容积约为分子筛 2-AB 的 2.5 倍与 1.6 倍。随着煤半焦掺杂比例的增大, 制备所得分子筛 Char/AB 产品中碳的质量分数逐步提高, 当掺杂量为 10%、20%、30% 与 40% 时, 分子筛 Char/AB 碳元素的质量分数分别为 4.17%、7.81%、12.18% 和 13.38%。在分子筛制备过程中, 当加入煤半焦时, KOH 与煤焦之间激烈的化学刻蚀反应会产生孔^[13]。同时煤半焦表面形成的孔也可以为分子筛成核提供反应位点, 促进分子筛的晶化。因此, 相较于分子筛 2-AB, 掺杂煤半焦后, 分子筛的比表面积和孔



(a) N_2 吸脱附曲线



(b) 孔容-孔径分布曲线

图 2 不同煤半焦掺杂量下制备的分子筛 Char/AB 的 N_2 吸脱附曲线和孔容-孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption and desorption curves and pore volume-pore size distribution curves of molecular sieve Char/AB prepared at different coal char doping content

容积提高, 其 N_2 吸附性能也能得到改善, 说明煤半焦中丰富的碳元素是碳-沸石分子筛复合材料的重要组分。分子筛孔径的平均直径也随着煤半焦掺杂量的增加呈现下降的趋势。相较于分子筛 AB, 分子筛 Char/AB 出现了一定量的微孔容积, 表明添加煤半焦有利于制备同时含有大量微孔和介孔的分级多孔结构的分子筛复合材料。

表 4 掺杂不同煤半焦量制备的分子筛 Char/AB 的性能参数

Table 4 Properties of molecular sieve Char/AB prepared at different coal char doping content

分子筛	比表面积 S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			d_{ave}/nm	产率/%
		V_{tot}	V_{mic}	V_{mes}		
10%-Char/AB	116.24	0.144	0.019	0.125	4.96	71.8
20%-Char/AB	155.90	0.181	0.035	0.146	4.64	70.5
30%-Char/AB	191.87	0.198	0.056	0.142	4.12	78.8
40%-Char/AB	249.86	0.249	0.071	0.178	3.99	72.8

2.1.2 表面形貌分析

分子筛 Char/AB 的 SEM 图像如图 3 所示。图 3(a)、

(b) 为分子筛 10%-Char/AB 的 SEM 图像, 可以观察到大小不一的分子筛颗粒, 不具有特定的表面结构和晶体, 表面的孔结构比较少。从图 3(c)、(d)、(g) 可以观察到密集的球形分子筛颗粒, 并且尺寸较为接近, 为 0.5~2.0 μm。随着煤半焦添加比例的提高, 分子筛 30%-Char/AB 的 SEM 图像呈现形状更加复杂的分子筛颗粒。同时, 随着碳质量分数的提高, 从图 3(f)、(h) 观察到了明显的骨架碳, 骨架碳上出现明显的裂纹和孔隙, 同时骨架碳上的分子筛颗粒出现团聚现象。SEM 结果表明, 通过水热晶化法制备的分子筛表现出了良好的孔结构, 在微观尺度上结晶生成分子筛颗粒。同时, 随着煤半焦掺杂量的提高, 可以观察到分子筛中碳和分子筛颗粒形成的复合结构, 制备的分子筛属于碳-沸石分子筛复合材料。

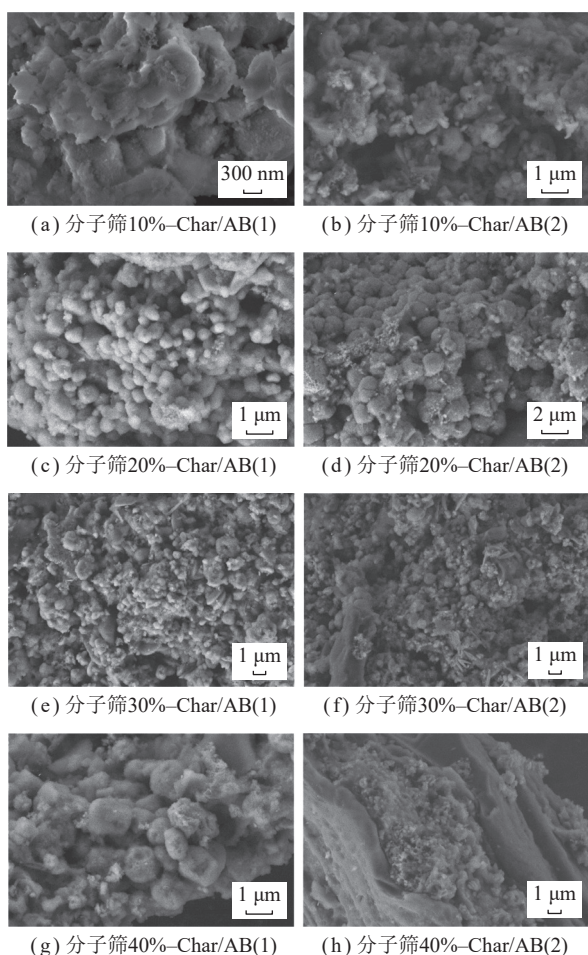


图 3 分子筛 Char/AB 的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of molecular sieve

2.2 煤矸石基沸石分子筛的 CO₂ 吸附性能研究

2.2.1 煤半焦掺杂量对 CO₂ 吸附性能的影响

通过热重分析仪测定得到的分子筛 Char/AB 的 CO₂ 吸附曲线如图 4 所示。吸附温度为 30 °C, 吸附时间为 30 min。由图 4 可知, 不同条件下制备的分子

筛的 CO₂ 捕集能力呈现相同的变化趋势: 在吸附的初始阶段, 分子筛样品的质量迅速增加, 对应的吸附量也随着升高, 将此阶段划分为快速吸附阶段, 快速吸附量的最大值定义为 q_k ; 之后, 样品的质量变化趋于平缓, 吸附逐渐达到饱和, 将饱和吸附量定义为 q_m 。

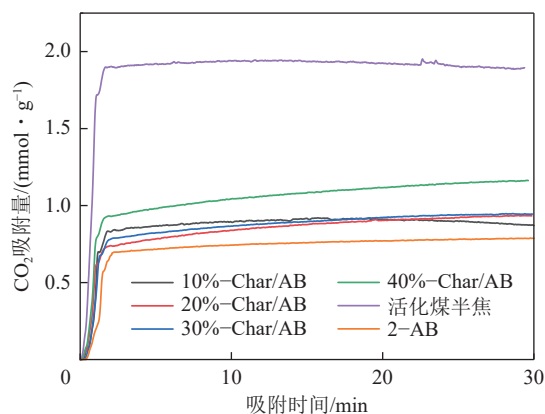


图 4 不同煤半焦掺杂量的分子筛的 CO₂ 吸附曲线

Fig.4 CO₂ adsorption curves of molecular sieve prepared at different coal char doping content

分析图 4 分子筛的 CO₂ 吸附曲线, 得到分子筛的快速吸附时间, 并通过式 (1) 计算得到快速吸附量 q_k 和饱和吸附量 q_m , 不同煤半焦掺杂量下制备得到的分子筛的 CO₂ 吸附性能参数数据见表 5。结合图 4 和表 5 数据分析可以看出, 在 30 min 的吸附时间内, 分子筛的快速吸附时间都在 1~2 min。当快速吸附阶段结束时, 大部分分子筛的吸附量都超过了饱和吸附量的 60%。分子筛 2-AB 的快速吸附阶段耗时较长, 为 1.70 min, 掺杂煤半焦后制备所得分子筛 Char/AB 的快速吸附时间在 1 min 左右, 且分子筛 Char/AB 的快速吸附量都超过了饱和吸附量的 60%。与没有掺杂煤半焦的分子筛 2-AB 相比, 分子筛 Char/AB 的吸附量得到了明显的提升, 具有更高的 CO₂ 捕集能力。研究表明, 在 KOH 活化过程中, 活性炭材料的多孔结

表 5 煤半焦掺杂量对分子筛 CO₂ 吸附性能的影响

Table 5 Effect of coal char doping content on CO₂ adsorption performance of molecular sieve

样品	快速吸附时间/min	吸附量/(mmol · g ⁻¹)		$\frac{q_k}{q_m}$
		q_k	q_m	
2-AB	1.70	0.68	0.79	0.86
10%-Char/AB	0.97	0.66	0.91	0.73
20%-Char/AB	0.93	0.60	0.93	0.65
30%-Char/AB	1.01	0.67	0.94	0.71
40%-Char/AB	0.97	0.78	1.16	0.67
活化煤半焦	1.03	1.70	1.94	0.88

构是通过碳原子与 KOH 间的刻蚀反应而产生的,而制备分子筛 Char/AB 的原料之一煤半焦中含有丰富的碳元素,能形成多孔结构,为水热晶化法合成分子筛的过程提供了丰富的成核位点,因此,证明孔结构对 CO₂ 的捕集有较大的影响。

由图 5 可看出,分子筛的比表面积与其饱和 CO₂ 吸附量呈正相关。相较于分子筛 2-AB,分子筛 Char/AB 和活化煤半焦中均具有一定的微孔结构,其中活化煤半焦的微孔容积达到了总孔容积的 46.7%,表明微孔结构在 CO₂ 捕集中起着至关重要的作用。ZHANG 等^[14]发现微孔在不同温度下对 CO₂ 的捕集起着重要作用。PRESSER 等^[15]还发现,在较低的压力下,较小的孔隙结构在 CO₂ 捕获过程中更有效。

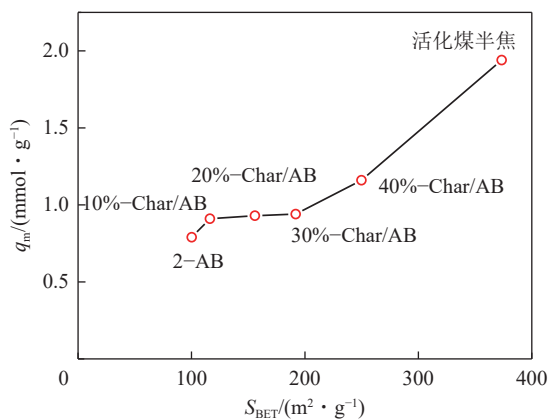


图 5 分子筛比表面积与其 CO₂ 吸附量的关联性

Fig.5 Correlation between specific surface area of molecular sieve and its CO₂ adsorption capacity

2.2.2 胺改性煤矸石基分子筛的 CO₂ 吸附性能评价

分子筛经过胺改性后,捕集 CO₂ 通过物理吸附和化学吸附的方式同时进行,其中发生的化学反应^[16-17]为



不同胺负载量下分子筛 PEI/AB 的 CO₂ 吸附曲线如图 6 所示,通过对数据进行处理,得到不同胺负载量下分子筛 PEI/AB 的 CO₂ 吸附性能参数见表 6。可以看出,当 PEI 的负载量为 15% 时,所制备的分子筛 15%-PEI/AB 的饱和吸附量最大,为 1.59 mmol/g,比未负载有机胺的分子筛 40%-Char/AB 提高了 37.1%。这是因为负载 PEI 后,氨基活性组分进入分子筛孔道内,发生了式 (2)~(5) 的化学反应,从而吸附更多的 CO₂。DU 等^[17]通过水热反应制备了一种具有 MCM-41

结构的介孔 SiO₂ 材料 (M-SiO₂), 负载乙二胺后比表面积和孔容积降低,也表明在负载过程中胺会进入分子筛孔道,分子筛的 CO₂ 吸附量从 0.22 mmol/g 提升到 1.90 mmol/g。而随着胺负载量的进一步增大,分子筛 30%-PEI/AB、45%-PEI/AB 和 60%-PEI/AB 的 CO₂ 吸附性能下降,甚至低于未负载有机胺的分子筛 40%-Char/AB,这是由于分子筛的孔容积和比表面积有限,过量的 PEI 会在分子筛的孔隙内聚集,使得孔道发生堵塞,降低了胺基的有效利用率,同时由于孔隙被填充,分子筛的物理吸附能力也被削弱,最终使得 CO₂ 饱和吸附量下降。

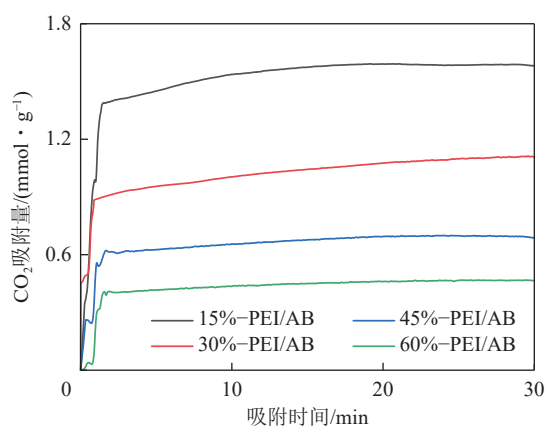


图 6 不同 PEI 负载量下分子筛的 CO₂ 吸附曲线

Fig.6 CO₂ adsorption curves of molecular sieve with different PEI loading amount

表 6 PEI 负载量对分子筛 CO₂ 吸附性能的影响

Table 6 Effect of PEI loading amount on CO₂ adsorption performance of molecular sieve

样品	快速吸附时间/min	吸附量/(mmol · g ⁻¹)		$\frac{q_k}{q_m}$
		q_k	q_m	
15%-PEI/AB	1.41	1.38	1.59	0.87
30%-PEI/AB	0.93	0.88	1.11	0.79
45%-PEI/AB	1.63	0.62	0.70	0.88
60%-PEI/AB	1.45	0.40	0.47	0.87

3 结 论

(1) KOH 添加量对煤矸石基分子筛 AB 的比表面积和孔结构有较大影响,当 KOH 与煤矸石质量比为 2 : 1 时,所得分子筛的比表面积为 100.17 m²/g;制备过程中,掺杂煤半焦能有效提升分子筛的比表面积和孔径结构,当煤半焦的掺杂量为 40% 时,分子筛 40%-Char/AB 的比表面积为 249.86 m²/g。

(2) 分子筛是典型的介孔材料,具有一定的 CO₂ 捕集能力,且吸附能力与其比表面积和孔容积呈正相

关。掺杂煤半焦有利于制备同时含有微孔和介孔的分级多孔结构的分子筛复合材料,提升分子筛的 CO₂ 吸附量。在 KOH 与煤矸石混合比为 2、煤半焦掺杂量为 40% 的条件下制备出的分子筛 40%-Char/AB 的 CO₂ 吸附量达到最高,为 1.16 mmol/g。

(3) 胺负载量对 CO₂ 的吸附有较大影响。CO₂ 的吸附量随着胺负载量的增加表现出先升高后降低的趋势,当 PEI 负载量为 15% 时,CO₂ 吸附量达到最大,为 1.59 mmol/g,吸附效能提升 37.1%。过量的 PEI 会在分子筛孔隙中聚集将孔隙填充,降低了氨基的有效利用率和分子筛的物理吸附能力,CO₂ 吸附量减少。

参考文献(References):

- [1] XU Z F, ZHANG M X, ZHU J B. Application of fly ash and coal gangue for preparing high-class solid insulating brick by roasting at low temperature conditions[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 446/447/448/449: 883–889.
- [2] BLAGODATSKAYA E, KUZYAKOV Y. Active microorganisms in soil: Critical review of estimation criteria and approaches[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 67: 192–211.
- [3] 王亚珂, 朱保顺, 力国民, 等. 利用固废煤矸石制备 Fe/C/Mullite-基陶粒复合型吸波材料[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(2): 238–246.
WANG Yake, ZHU Baoshun, LI Guomin, et al. Preparation of Fe/C/Mullite-based ceramicsite composite absorbing materials by recycling solid waste coal gangue[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(2): 238–246.
- [4] 田君儒, 王晓敏, 梁丽萍, 等. 利用煤矸石制备负载 Fe₃O₄ 的陶瓷复合材料及微波吸收性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(9): 1347–1353.
TIAN Junru, WANG Xiaomin, LIANG Liping, et al. Preparation and microwave absorption of Fe₃O₄ loaded ceramic composite by recycling of coal gangue[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(9): 1347–1353.
- [5] ABDULLAHI T, HARUN Z, OTHMAN M H D. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(8): 1827–1840.
- [6] LI H, LI M J, ZHENG F, et al. Efficient removal of water pollutants by hierarchical porous zeolite-activated carbon prepared from coal gangue and bamboo[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 325: 129322.
- [7] 杨程, 齐金山, 崔杏雨, 等. A 型沸石/活性炭复合材料的制备及甲烷/氮气吸附分离性能[J]. *应用化学*, 2018, 35(4): 462–468.
YANG Cheng, QI Jinshan, CUI Xingyu, et al. Synthesis of zeolite A/activated carbon composite and CH₄/N₂ adsorption separation performance[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(4): 462–468.
- [8] 李萍, 杨效益, 赵慧贤, 等. 煤矸石加碱熔融法制备亚微米 4A 沸石[J]. *石油化工*, 2010, 39(10): 1162–1165.
LI Ping, YANG Xiaoyi, ZHAO Huixian, et al. Preparation of sub-micron 4A zeolite from coal gangue by alkali-melting method[J]. *Petrochemical Technology*, 2010, 39(10): 1162–1165.
- [9] ZENG X J, HU X D, SONG H B, et al. Microwave synthesis of zeolites and their related applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 323: 111262.
- [10] 刘成龙, 夏举佩, 范辉, 等. 微波技术在煤矸石资源化应用的研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(9): 2246–2250.
LIU Chenglong, XIA Jupei, FAN Hui, et al. Research progress on applications of microwave technique in reclamation of coal gangue[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(9): 2246–2250.
- [11] XIA S Q, CHEN Y Y, XU H S, et al. Synthesis EMT-type zeolite by microwave and hydrothermal heating[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 278: 54–63.
- [12] 李惠娟, 孙晓南, 刘蓉, 等. 煤矸石热活化试验研究[J]. *砖瓦*, 2018(11): 44–47.
LI Huixian, SUN Xiaonan, LIU Rong, et al. Experimental study on thermal activation of coal gangue[J]. *Brick-Tile*, 2018(11): 44–47.
- [13] WILLIAMS N E, OBA O A, AYDINLIK N P. Modification, production, and methods of KOH-activated carbon[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2022, 9(2): 164–189.
- [14] ZHANG Z S, ZHOU J, XING W, et al. Critical role of small micropores in high CO₂ uptake[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(7): 2523–2529.
- [15] PRESSER V, MCDONOUGH J, YEON S H, et al. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 3059–3066.
- [16] GAN F L, WANG B D, JIN Z H, et al. From typical silicon-rich biomass to porous carbon-zeolite composite: A sustainable approach for efficient adsorption of CO₂[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768: 144529.
- [17] DU H, MA L, LIU X Y, et al. A novel mesoporous SiO₂ material with MCM-41 structure from coal gangue: Preparation, ethylenediamine modification, and adsorption properties for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 5374–5385.