

煤气化渣一步重构碳/P 沸石及其吸附结晶紫机制

吴玉花^{1,2,3}, 刘彩珠^{1,3}, 马玉龙^{1,2,3}, 孙永刚^{1,2,3}, 吉文欣^{1,2,3}, 朱 莉^{1,3}, 白红存^{1,2,3}

(1. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021; 2. 化学国家级实验教学示范中心, 宁夏 银川 750021;
3. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 煤气化渣的高效资源化利用是当前能源、环保和可持续发展领域亟待解决的关键问题。作为煤气化过程的主要副产物, 煤气化细渣的年排放量巨大。但其传统处理方法存在炭灰分离困难、原子利用率低、二次污染严重等技术瓶颈, 严重制约了其资源化利用效率。本研究创新性地开发了一种煤气化细渣原位活化一步法重构技术, 成功制备了碳/P 型沸石复合材料 (CPCMs), 实现了温和条件下细渣中硅、铝及碳元素的高效协同活化。复合材料具有花状多级孔结构, 比表面积为 $107 \text{ m}^2/\text{g}$, 以介孔为主。此外, 通过调控碱溶出时间与煅烧条件, CPCMs 中的 P 型沸石可定向转化为钠十字沸石。CPCMs 对水中结晶紫染料表现出优异吸附性能, 在 303 K 时最大吸附量为 454.6 mg/g 。其吸附行为符合准二级动力学模型, $R^2 > 0.995$, 表明化学吸附主导。等温吸附数据与 Langmuir 模型高度吻合, 证实单层均匀吸附特性。热力学分析显示, 吸附过程为自发吸热, $\Delta G < 0$, $\Delta H = 33.92 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S > 0$ 。机理研究表明, 吸附作用源于多机制耦合: P 型沸石的介孔限域效应和静电吸引, $\text{pH} > 7$ 时吸附量显著提升; 残碳组分的 π - π 共轭作用; 复合材料中金属离子与结晶紫阳离子的离子交换以及络合作用。值得注意的是, CPCMs 在宽盐度范围内保持稳定吸附性能, 展现出良好的抗干扰能力。该研究不仅实现了煤气化细渣的高值化资源利用, 还为工业废水处理提供了经济高效的吸附材料, 具有重要的环境与经济效益。

关键词: 煤气化细渣; 原位转化; 硅铝酸盐多聚体; 多孔材料; 动力学模型

中图分类号: X784 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2025)05-2658-13

One step reconstruction of carbon/P zeolite from coal gasification slag and its adsorption mechanism for crystal violet

WU Yuhua^{1,2,3}, LIU Caizhu^{1,3}, MA Yulong^{1,2,3}, SUN Yonggang^{1,2,3}, JI Wenxin^{1,2,3}, ZHU Li^{1,3}, BAI Hongcun^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Coal Efficient Utilization and Green Chemical Industry, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. National Experimental Teaching Demonstration Center of Chemistry, Yinchuan 750021, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The efficient resource utilization of coal gasification slag is a key issue that urgently needs to be addressed in the fields of energy, environmental protection, and sustainable development. As the main byproduct of the coal gasification process, the annual emissions of coal gasification fine slag are enormous. However, its traditional processing methods face technical bottlenecks such as difficulty in separating carbon ash, low atomic utilization rate, and severe secondary pollution, which seriously restrict its resource utilization efficiency. This study innovatively developed a one-step reconstruc-

收稿日期: 2024-05-24 策划编辑: 钱小静 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0579

基金项目: 宁夏自然科学基金资助项目 (2023AAC03020, 2022AAC01002)

作者简介: 吴玉花 (1982—), 女, 山西吕梁人, 高级实验师, 博士。E-mail: yuhua236@126.com

通讯作者: 马玉龙 (1965—), 男, 宁夏固原人, 教授, 博士。E-mail: yulongma796@sohu.com

引用格式: 吴玉花, 刘彩珠, 马玉龙, 等. 煤气化渣一步重构碳/P 沸石及其吸附结晶紫机制[J]. 煤炭学报, 2025, 50(5): 2658-2670.

WU Yuhua, LIU Caizhu, MA Yulong, et al. One step reconstruction of carbon/P zeolite from coal gasification slag and its adsorption mechanism for crystal violet[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(5): 2658-2670.



移动阅读

tion technology for in-situ activation of coal gasification fine slag, and successfully prepared carbon/P-type zeolite composite materials (CPCMs), achieving efficient synergistic activation of silicon, aluminum, and carbon elements in fine slag under mild conditions. The composite material has a flower shaped multi-level pore structure with a specific surface area of $107 \text{ m}^2/\text{g}$, mainly composed of mesopores. In addition, by regulating the alkaline leaching time and calcination conditions, P-type zeolite in CPCMs can be directionally converted into sodium cross zeolite. CPCMs exhibit excellent adsorption performance for crystal violet dye in water, with a maximum adsorption capacity of 454.6 mg/g at 303 K . Its adsorption behavior conforms to a quasi second order kinetic model, $R^2 > 0.995$, indicating that chemical adsorption is dominant. The isothermal adsorption data is highly consistent with the Langmuir model, confirming the uniform adsorption characteristics of the monolayer. Thermodynamic analysis shows that the adsorption process is spontaneous endothermic, $\Delta G < 0$, $\Delta H=33.92 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S > 0$. Mechanism studies have shown that adsorption is due to multi mechanism coupling: the mesoporous confinement effect and electrostatic attraction of P-type zeolite, and the adsorption capacity is significantly increased when $\text{pH} > 7$; $\pi - \pi$ conjugation of residual carbon components; Ionic exchange and complexation between metal ions and crystalline violet cations in composite materials. It is worth noting that CPCMs maintain stable adsorption performance over a wide salinity range and exhibit good anti-interference ability. This study not only achieved high-value resource utilization of coal gasification fine slag, but also provided economically efficient adsorption materials for industrial wastewater treatment, which has important environmental and economic benefits.

Key words: coal gasification slag; in situ conversion; silicoaluminate polymer; porous materials; dynamic model

0 引 言

煤气化细渣 (CGFRs) 的资源化利用是当前环境保护和资源循环利用领域的重大现实需求。煤气化细渣作为煤气化过程中产生的一种固体废弃物, 主要含有未反应的残碳组分以及煤中无机矿物质等灰组分^[1]。煤气化细渣的不当处理会导致土壤、水体和大气环境等污染, 通过资源化利用实现减量化可有效减少对环境的负面影响。另一方面, 煤气化细渣中含有一些有价值的组分, 通过资源化利用可以回收这些有价资源, 同步实现大宗工业废物的减量化和资源化^[2]。因此, 在碳达峰碳中和背景下, 针对煤气化细渣开展资源化利用具有重要的实际意义。

煤气化细渣来源于煤气化产生的飞灰, 粒度细, 经水洗絮凝沉淀脱水获得, 主要成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 等灰组分和残碳 (20%~40%)^[3-4]。煤气化细渣传统应用途径主要是作为建材原料、道路施工等, 面临碳组分影响施工强度、重金属二次污染、利用率相对较低、附加值不高等问题。目前煤气化细渣资源化利用方向之一是针对细渣中较高含量的残碳。为有效利用其中残碳组分, 将细渣与煤^[5]、生物质^[6]等进行掺烧, 或使用循环流化床预热改性实现高氧和高温条件下二次燃烧利用^[7]。然后对产生的灰额外处理。除直接掺烧外, 细渣也可通过浮选^[8]、重力分离^[9]、重力-浮选联合分离^[3]、化学分离^[10]等进行组分分离, 分别富集碳和灰。获得的碳组分可用于掺烧或作为碳基材料, 灰组分则用于建材或填埋。然而, 针对煤气

化细渣结构赋存的研究表明^[1,11], 细渣中炭和灰组分由于高温处理不仅化学活性较低, 而且炭灰微结构呈现高度互嵌的特征。这意味着细渣中炭灰组分高效分离难度较大, 且炭灰组分协调活化和同步转化难度加大。这是当前气化细渣炭灰分离实现资源化利用的最大制约。

随着外场强化分离、化学分级转化等新型技术不断进步, 煤气化细渣的材料化应用成为重要发展方向。应用气化细渣等煤基固废合成多孔材料并用于废水/废气治理不仅可以节约成本, 实现固废的“零”排放, 还可以实现“以废治废”。LIU 等^[12]对煤气化细渣进行筛分和酸处理, 接着高温除碳得到介孔二氧化硅微珠, BET 比表面积和孔容分别为 $364 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.339 \text{ cm}^3/\text{g}$, 该材料对于水中亚甲基蓝的最大吸附量为 141 mg/g 。MIAO 等^[13]通过浮选煤气化细渣, 接着酸浸得到残碳, 用氢氧化钾高温活化残碳, 酸浸除去活化剂后得到活性炭, BET 比表面积可达 $1246 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$, 对 CO_2 具有良好的捕获率。GAO 等^[10]通过盐酸和氢氟酸除去硅铝酸盐等得到的残碳具有良好的微波吸收特性。GU 等^[14]在惰性气氛下高温煅烧煤气化细渣和 KOH 的固体混合物, 接着酸浸从而得到介孔碳硅复合材料, BET 比表面积高达 $1347 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.44 nm , 孔容为 $0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。本研究团队前期应用煤气化细渣为原料先后合成了单一相 A 型沸石、X 型沸石、有序介孔 MCM-41 及碳/沸石复合材料等^[15-17]。然而, 这些工作多需要通过分离残碳和硅铝酸盐等实现碳材料和硅铝基多孔材料制备, 能耗高且工艺复杂。

若不进行分离,残碳则成为纯相沸石合成的重要制约因素。此外,我们提出了煤气化细渣通过酸洗结合低温碱溶出的二步法工艺,实现了煤气化细渣分级制备介孔 MCM-41 分子筛和碳/沸石复合材料^[16]。该方法虽然借助酸洗可以在一定程度上去除杂质元素从而利于制备孔道规则的沸石分子筛,但同时也去除了制备沸石中关键的铝元素,不利于原子经济性。

基于上述煤气化细渣制备多孔材料面临的关键问题,本研究立足细渣中丰富的硅铝酸盐和无定形残碳组分赋存特征,充分利用碳材料比表面积高、官能团丰富、孔隙发达,耦合沸石离子交换、带负电晶格的综合优势,发展简单高效的煤气化细渣一步原位重构合成碳/P 型沸石复合多孔材料方法。重点研究不同碱溶出时间对复合材料的固态物相、表面形貌、官能团结构的调控规律,以及不同煅烧温度下晶体的二次重构。还利用合成的碳/P 型沸石复合多孔材料研究了其对含有结晶紫废水的吸附动力学、吸附等温线及吸附热力学等机理过程,获得了接触时间、初始染料浓度、初始染料 pH 及离子强度对吸附性能和再生性能的影响。这些工作对于煤气化细渣制备多孔功能材料,实现资源化利用具有的现实的指导意义。

1 试验材料和方法

1.1 材料及试剂

煤气化细渣采集于宁夏宁东能源化工基地国能集团煤制油公司^[18]。样品于 110 °C 干燥 6 h,球磨机研磨 20 min,收集小于 165 μm 的粉末命名为 CGFRs,收率 85%。

氢氧化钠 (NaOH, AR)、乙醇 (C₂H₅OH, AR)、乙酸铵 (CH₃COONH₄, AR)、结晶紫 (AR) 购自中国医药集团化学试剂有限公司;溴化钾 (KBr, SP, 99%) 购自上海阿拉丁生化科技制药有限公司。蒸馏水自制。

1.2 材料制备

实验流程如图 1 所示。称取 CGFRs 样品 3 g 于 300 mL 烧杯中,直接加入 45 mL 的 NaOH 溶液 (2.5 mol/L),烧杯上覆保鲜膜密封,确保反应过程中不

会有挥发物质的损失。置于油浴锅中逐步从室温升至 95 °C,恒温下磁力搅拌反应 6 h。反应结束趁热直接抽滤,所得固体残渣留在滤纸上,用去离子水洗涤滤渣上的残留溶液,固体残渣于 80 °C 干燥 12 h。所得固体命名为碳/P 型沸石复合材料 (CPCMs)。其中滤液收集在试剂瓶中可直接用于制备 MCM-41,具体过程见本团队已报导的工作^[16],从而实现 CGFR 的综合应用,满足原子的经济性原则。复合材料的制备过程考察了不同碱溶出时间的影响;为探究复合物的热稳定性及晶型转变行为,还考察了不同煅烧温度 300、400、500 及 600 °C (煅烧时间 1 h、空气气氛、升温速率 2 °C/min) 的影响。

1.3 材料测试与表征

应用傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum Two) 分析表面官能团。综合热分析仪 (SETARAM SETSYS16) 进行热重分析法和差示扫描量热法的测量。应用物理吸附仪 (ASAP2020-HD88-3FLEX) 研究 BET 比表面积及孔径分布。利用 XRD 粉末衍射 (D8 ADVANCE A25) 分析物相组成。利用场发射扫描电镜 SEM (JSM-7500F) 分析形貌及能谱分析得到元素组成信息。X 射线反射荧光光谱仪 (XRF) 进行化学组分分析。重金属含量分析使用电感耦合等离子体发射质谱仪 ICP-MAS。水中结晶紫的浓度使用 UV-1 800 分光光度计测量。光学图片采用手机拍摄。

1.4 吸附试验

移取 5 mL 结晶紫溶液 (1 000 mg/L) 于 10 mL 离心管中,加入制备的 CPCMs 样品 0.02 g,在 303 K 下避光振荡一定时间 (0~120 min) (平行 3 次吸附实验),高速离心 (6 000 r/min 和 5 min),上清液过 0.22 μm 的水系滤膜,用分光光度计测定水中结晶紫的吸光度 ($\lambda_{\max}=585$ nm)。还研究了不同初始结晶紫质量浓度 (300~6 000 mg/L),不同振荡温度 (30, 35 和 40 °C)、初始 pH (3~11) 及 NaCl 质量浓度 (0~600 mg/L) 对吸附效果的影响,平衡吸附时间为 120 min^[19-21]。

结晶紫的标准曲线方程为 $y = 0.1168x - 0.0176$,相关系数 $R^2 = 0.9980$, x 为质量浓度,mg/L; y 为吸光

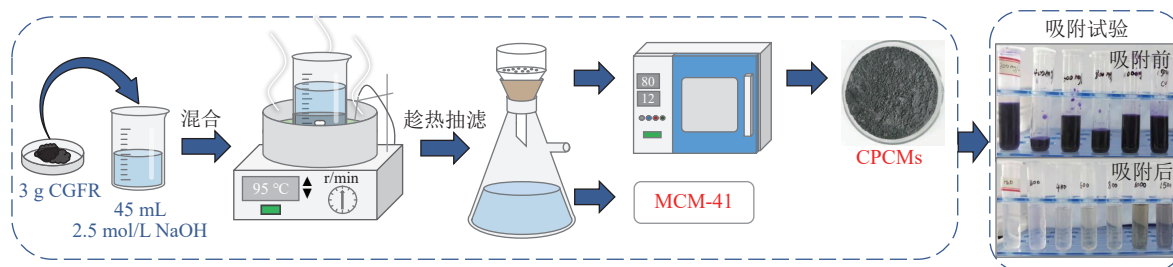


图 1 煤气化细渣一步重构制备碳/P 型沸石复合材料的试验流程

Fig.1 Experimental process for one-step reconstruction of CPCMs from CGFRs

度,根据测量的吸光度值得到水中结晶紫的质量浓度。复合物在一定时间对结晶紫的吸附量(q_t , mg/g)用式(1)计算。

$$q_t = v(c_0 - c_t)/1\ 000m \quad (1)$$

式中: c_0 为结晶紫溶液的初始质量浓度,mg/L; c_t 为吸附后结晶紫溶液的质量浓度,mg/L; v 为溶液体积,mL; m 为吸附剂质量,g; t 为时间。

结晶紫的去除率 R_e 用式(2)计算。

$$R_e = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_e 为结晶紫在平衡时的质量浓度,mg/L。

1.5 再生实验

将吸附平衡后得到的结晶紫负载的碳/P型沸石复合物与200 mL洗脱液混合,于303 K脱附24 h至平衡,以确保脱附彻底,洗脱剂分别为1 mol/L HCl、1 mol/L NH_4Cl 、1 mol/L HAc、1 mol/L NH_4Ac 、无水乙醇和无水乙醇/(1 mol/L) NH_4Ac (体积比为1:1)。负载的碳/P型沸石复合物,脱附平衡后以6 000 r/min离心5 min,得到再生的碳/P型沸石复合物,过滤膜收集滤液待分析。从负载的碳/P型沸石复合物进行脱附平衡后,结晶紫的平衡脱附量($d_{e(\text{desorption})}$, mg/g)由式(3)计算:

$$d_{e(\text{desorption})} = v c_e / 1\ 000 m \quad (3)$$

此外,用无水乙醇/(1 mol/L) NH_4Ac (体积比为1:1)洗脱液再生了负载结晶紫的碳/P型沸石复合物。对结晶紫在碳/P型沸石复合物上的吸附和解吸试验进行了3次重复,其中结晶紫初始浓度为1 000 mg/L^[22]。

2 试验结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 材料的物相分析

采用XRD对由煤气化细渣制备的不同CPCMs样品进行了物相表征。原料CGFRs使用NaOH溶液一步处理,经过不同碱溶出时间获得CPCMs样品的XRD如图2所示。当碱溶出时间为2 h时,获得样品的XRD物相结果与CGFRs原料基本一致,仅表现出石英、无定形硅铝酸盐和无定形碳的特征衍射峰。应用碳硫测定仪器分析试样可得碳元素含量较高,约为13.2%。当碱溶出时间为6 h时,获得样品的XRD测试结果 2θ 在 12.44° 、 17.68° 、 21.65° 、 28.13° 、 33.32° 和 46.07° 表现出主要特征峰。对这些特征衍射峰分析后发现,其对应物相为典型的NaP型沸石(PDF#44-0052),分子式可表达式为

$\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32.14}\text{H}_2\text{O}$ 。而碳的衍射峰并不是非常明显,在XRD图谱上显示为宽广的背景而非尖锐的峰,说明碳表现为无定形或非晶态的形式。随着时间的延长(≥ 20 h),样品XRD表征还出现了其它特征衍射峰,表明产生新的物相生成。因此,这里选取6 h为制备碳/P型沸石复合物的最佳时间。

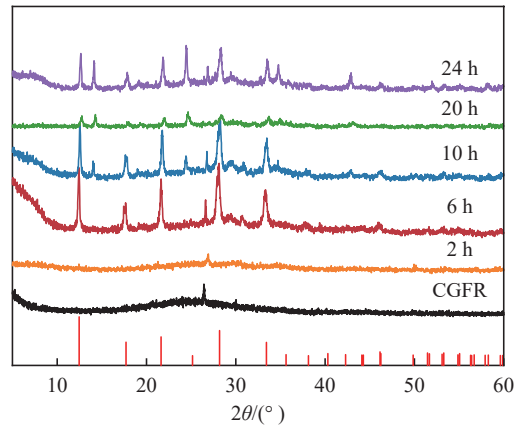


图2 不同碱溶出时间获得的CPCMs样品的XRD
Fig.2 XRD of CPCMs obtained with different alkali dissolution time

2.1.2 材料的化学组分与表面形貌分析

采用元素分析对碱液浸出6 h所制备的CPCMs样品进行化学组分分析。由表1可知,CPCMs样品中铁和钙元素富集明显,含量均高达17%。而相应的钠元素含量较低,仅约3.2%,较NaP型沸石中理论钠元素的含量明显较低。根据NaP型沸石的分子式表达式 $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32.14}\text{H}_2\text{O}$,可计算NaP型沸石中理论钠元素的含量为7.93%。该数值约为实验值的2.48倍。该结果证实了在形成P型沸石的过程中,不仅钠元素用于平衡电荷,铁和钙元素同时也对平衡电荷具有重要作用^[23]。镁元素含量及钾元素等相较于CGFRs原料呈现降低趋势,其原因可能在于在碱性环境中镁和钾元素容易被其它成分形成的固相组分包裹。由表1中质量分数换算后还可知,CGFRs原料中 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=6$,略大于5。而已报到的文献^[24]指出 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=5$ 对于P型沸石的制备是有利的条件。这也进一步印证了本工作中成功制备分子式为 $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32.14}\text{H}_2\text{O}$ 的NaP型沸石复合材料的合理性。

利用SEM结合EDS方法对合成的CPCMs表面形貌进行了分析。图3a为CGFRs的SEM图,可观察到无定形物质周围有絮状物。当进行碱溶出试验后絮状物消失,且明显观察到2种典型形貌。如图3b所示,其中一种为片状结构堆积成花团状的形貌特征,大小约为10 μm 。这是观察到的CPCMs中

表 1 CGFRs 和 CPCMs 中化学成分及平均质量分数

Table 1 Chemical compositions and average mass contents of CGFRs and CPCMs

/%

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	others	Total
CGFRs	48.2	13.0	12.0	10.6	5.3	—	1.6	3.7	5.3	99.7
CPCMs	40.6	12.9	17.8	17.5	1.3	3.2	2.4	0.9	3.4	100.0

P 型沸石组分的特征显微形貌。另一种形貌则主要是来源于细渣中的部分层状堆积的无定形残碳组分。图 3c 为碳组分的 EDS 分析。该结果进一步揭示了碳组分的存在及微观结构。从图中可明显观察到碳组分表面少量硅的存在,这也进一步证实了细渣中碳与硅铝酸盐以物理和化学并存的结合相连方式^[25]。图 3d 右上角嵌入图示为 P 型沸石形貌,可观察到如同盛开菊花的外观特征。EDS 分析表明,其主要化学组分是由细渣中硅铝酸盐结晶而成,仅存在少许残碳。上述结果表明,合成的 CPCMs 中碳与 P 型沸石两种组分同时存在,结构上相互结合依存。该结构特征可能归因于硅铝酸盐从残碳附近灰组分中溶出后仍然富集在无定形碳周围,后续在碳组分表面原位组装生成了 P 型沸石。基于分子筛合成的液相转变机理^[26], NaOH 的加入和高温下的反应条件可能导致硅铝酸盐的溶出、聚合和再组装,形成 P 型沸石的晶核,同时维持碳组分的存在和结构稳定性。这些凝胶可能在液相中形成晶核,随后在碳表面生长,最终形成观察到的 P 型沸石结构。CGFRs 首先在碱性作用下出现硅

铝酸盐多聚体的溶出,部分富集在碳组分周围,先后经水解和无序组装演变为硅铝酸盐凝胶,进而达到凝胶和液相平衡。随着反应时间的进行,CGFRs 中硅铝组分不断溶出导致浓度过饱和,根据图 2 中 XRD 的结果显示,在反应时间为 2~6 h 时,致使在液相或凝胶界面上形成晶核^[27-29]。晶核沉积在碳表面且不断生长,促使无定形凝胶溶解及液相中硅铝酸盐的持续消耗。当凝胶完全溶解形成 P 型沸石时,最终形成同时具有碳和沸石相的 CPCMs 结构。

2.1.3 材料的比表面积及孔径分布分析

如图 4a 为 77 K 下 CPCMs 的 N₂ 吸附脱附等温线。由图 4 可知,在低压力下样品对氮气吸附量极速上升,曲线上凸,这可归因于吸附质与吸附剂表面较强的相互作用。等温线中拐点处为达到临近单层吸附,然后随着相对压力继续增加,逐步形成多层吸附。合成的 CPCMs 样品在相对压力为 0.4~1.0 时,呈现 H3 型回滞环。这表明 CPCMs 样品的孔道可能是由片状粒子堆积形成的狭缝孔。图 4b 为基于 BJH 模型获得的吸附和脱附分支孔径分布。由图可知,CP-

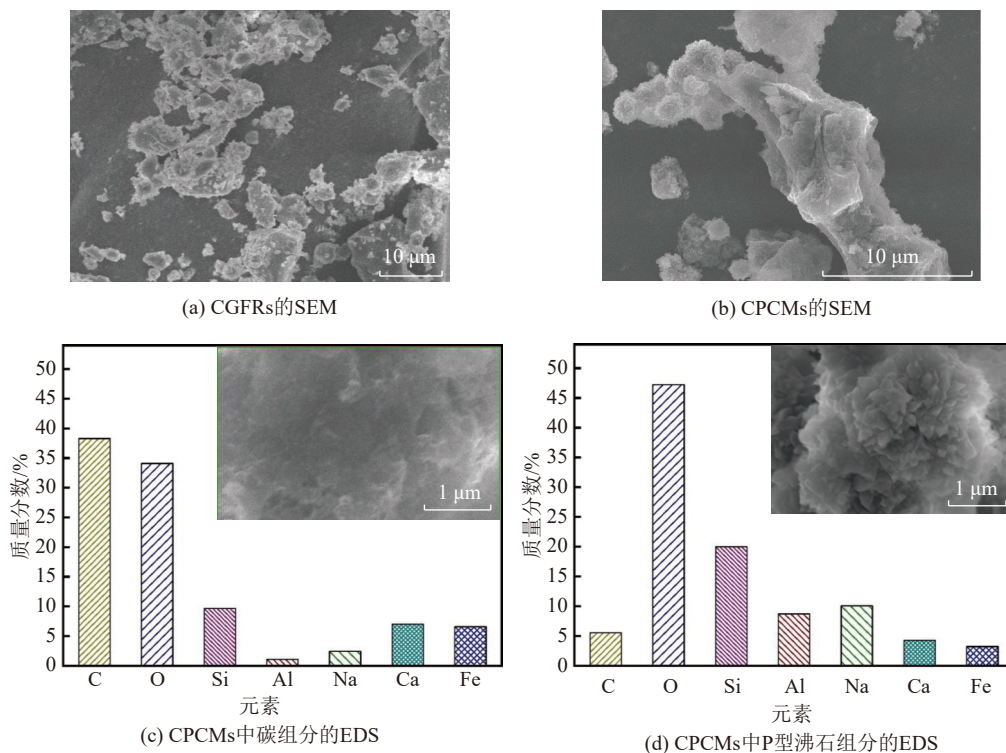


图 3 CGFRs 和 CPCMs 的 SEM 及 CPCMs 中碳组分和 P 型沸石组分的 EDS 图谱

Fig.3 SEM of CGFRs and CPCMs and EDS analysis of carbon components and P-type zeolite components in CPCMs

CMs 中孔径分布宽且不规则。CGFRs 原料和 CPCMs 产物的孔结构特征总结在表 2 中。由表可知, 经碱溶出制备的 CPCMs 产物的 BET 比表面积为 $107 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该结果相比 CGFRs 原料的比表面积 ($91 \text{ m}^2/\text{g}$) 明显增大 (17.6%)。由表中数据还可知, CPCMs 中微孔比表面积急剧下降 (由 19 降低至 $1 \text{ m}^2/\text{g}$),

而介孔的 t-plot 外表面积显著增加 (由 72 增加至 $106 \text{ m}^2/\text{g}$)。该变化可能归因于硅铝酸盐的溶出促使微孔发育为介孔, 同时硅铝酸盐组分组装还会形成部分新的介孔。由 BJH 模型计算获得 CPCMs 脱附平均孔径为 6.7 nm, 孔容为 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, 二者相较于 CGFRs 原料均显著增大。

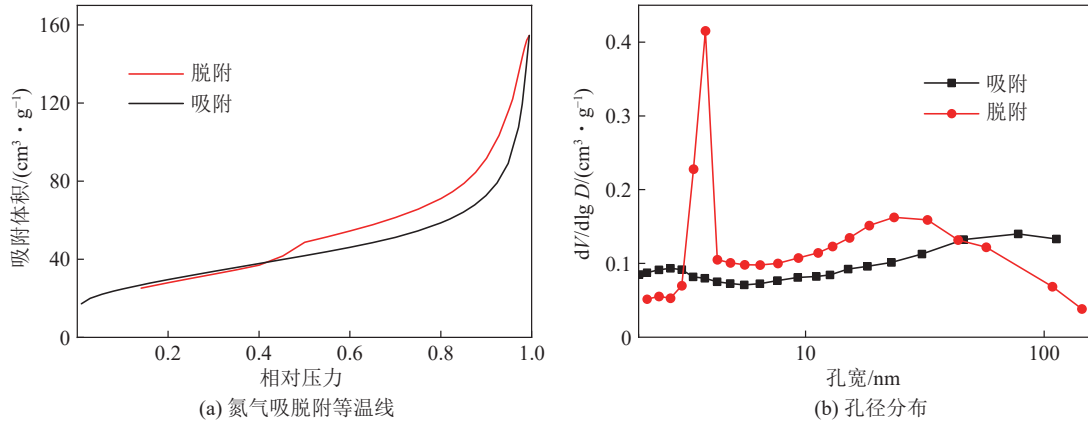


图 4 CPCMs 的氮气吸脱附等温线和孔径分布

Fig.4 N_2 adsorption and desorption isotherms and pore size distribution of CPCMs

表 2 CGFR 和碳/P 型沸石复合物的结构特征

Table 2 Structural characteristics of CGFR and carbon/P-type zeolite composite

样品	BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	t-plot微孔面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	t-plot外表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH脱附平均孔径/nm	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CGFR	91	19	72	4.6	0.09
复合材料	107	1	106	6.7	0.22

2.1.4 材料的表面官能团分析

CPCMs 的表面官能团可通过傅里叶变换红外光谱进行研究。如图 5 所示, 在高波长区域, 3430 cm^{-1} 附近的峰可归因于和 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 及 Ca^{2+} 等相连的—OH 基团及结晶水中—OH 振动^[30]。2975、2927

和 2858 cm^{-1} 附近的吸收峰归主要由无定形碳结构中 CH/CH₂ 的拉伸振动贡献^[31]。 1636 cm^{-1} 附近的吸收峰与碳结构中不饱和碳键或碎片芳香环, 以及吸附水的弯曲振动有关^[32]。位于 $1400 \sim 1504 \text{ cm}^{-1}$ 的平缓吸收峰区域可能归因于金属羧酸桥式配位结构的存在。位于约 985 cm^{-1} 的强宽吸收峰主要源于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ (M 为金属元素) 及 $\text{Si}-\text{OH}$ 的反对称伸缩振动^[33,34]。而位于 $420 \sim 811 \text{ cm}^{-1}$ 的频带则可归因于 CPCMs 样品中 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{M}-\text{O}$ 的弯曲振动^[23]。

2.1.5 基于 TG-DSC 的材料晶型转化分析

CPCMs 产物的 TG-DSC 测试结果如图 6a 所示。通过 TG 分析可知 CPCMs 在加热条件下的失重主要存在 3 个区间。其中, $25 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 失重对应吸附水的去除; $120 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 失重为硅醇基团羟基的脱水; $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 失重则主要为碳组分的烧失。分析 DSC 可以看出, $100 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间的峰主要归因于吸附水的脱附。DSC 曲线中 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 处斜率急剧变化, 而 TG 曲线在此区间没有明显变化, 这通常与材料的固态结构发生显著变化相关联, 标志着合成的多孔材料的晶

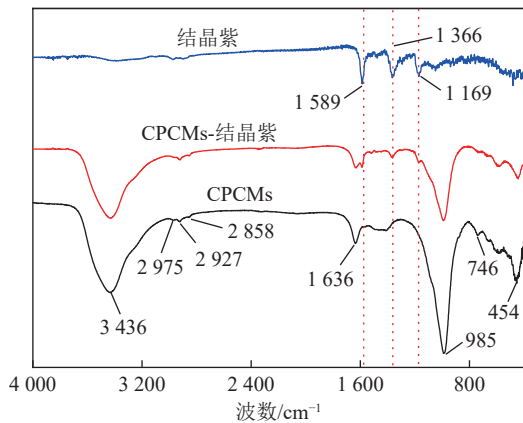


图 5 CPCMs、结晶紫、以及吸附结晶紫的 CPCMs 的 FT-IR 光谱

Fig.5 FT-IR spectra of CPCMs, crystal violet and CPCMs loaded with crystal violet

型从一种形式向另一种形式的过渡,即样品在此阶段发生了晶型转变^[35]。400~600 °C 区间的放热峰非常显著,主要是由碳组分燃烧释放出大量热量导致。其它个别吸热/放热峰则是由晶相转变引起的。图 6b 为 CPCMs 在不同温度下(300、400、500 和 600 °C)煅烧后样品的 XRD 结果。由图可见,煅烧后 P 型沸石相会消失,同时伴随 Phillipsite-Na(syn) 沸石,结构式为 $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{9.6}\text{O}_{32} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ 的产生。其特点是 XRD 在 13.4°、18.6°、23.0°、29.8°、33.1°和 36.6°出现特征峰的分布。结合 DSC 表明,CPCMs 产物中 P 型沸石组分在 300 °C 已经开始逐步出现晶型转变。Phillipsite-Na(syn) 沸石相在 300~600 °C 区间可稳定存在,且与石英相共存。根据 DYER 等^[36]研究结果,沸石亚稳态存在意味着矿物相转变可在一定条件甚至室温下发生,晶体内水损耗可能有助于促进结构转变。这与本工作由 CGFRs 合成 CPCMs 中 P 型沸石组分可在加热条件下通过晶相转变形成 Phillipsite-Na(syn) 沸石相结论相近。

2.2 CPCMs 对水中结晶紫的吸附

2.2.1 吸附动力学分析

准一级动力学模型和准二级动力学模型^[37-38]被

用来阐明吸附机制,计算表达式分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \tag{5}$$

其中, q_e 为吸附平衡时的理论吸附量, mg/g; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ 。由图 7a 可知,CPCMs 对结晶紫吸附在 30 min 内吸附量快速增加。其后随着时间延长,吸附量缓慢增加。为使吸附尽可能饱和,本工作选用 120 min 为平衡吸附时间。通过准一级动力学和准二级动力学拟合(表 3)可知,准二级动力学的相关系数(0.995 3)大于准一级动力学的相关系数(0.969 9)。同时,准二级动力学模型计算得到的平衡吸附量为 256.41 mg/g,更加接近真实值 230 mg/g。而准一级动力学模型计算得到的平衡吸附量 106.29 mg/g 仅约为真实值的一半。结合相关系数分析,以及预测理论平衡吸附量与实际平衡吸附量比较可知,准二级动力学更适合描述 CPCMs 对结晶紫的吸附过程。

2.2.2 吸附等温线分析

吸附平衡研究对于理解吸附质与吸附剂之间的作用至关重要。本工作采用 Freundlich 和 Langmuir

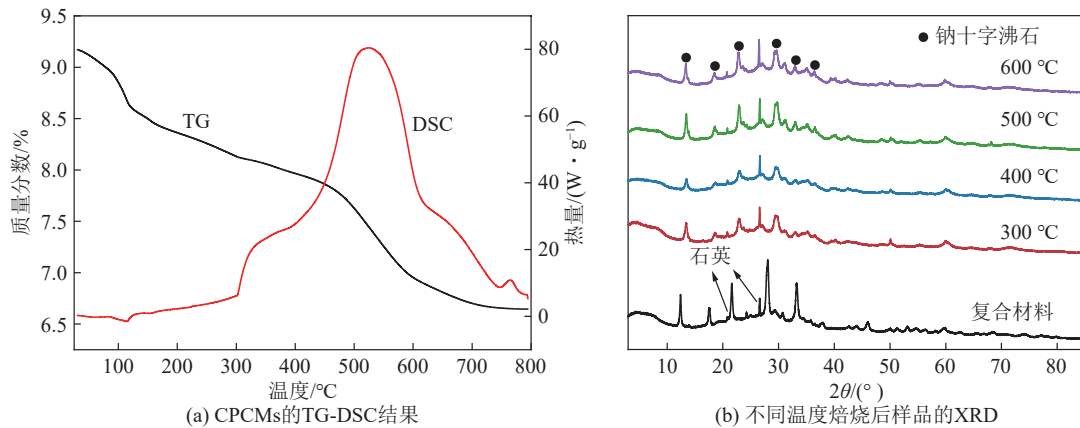


图 6 CPCMs 的 TG-DSC 结果以及不同温度焙烧后的样品的 XRD

Fig.6 TG-DSC and XRD after calcination at different temperature of CPCMs

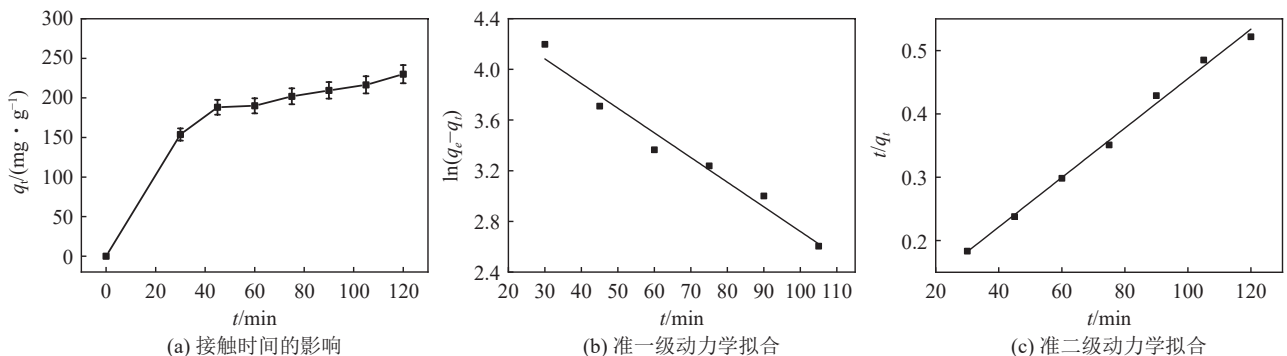


图 7 CPCMs 吸附结晶紫的动力学特性与模型拟合

Fig.7 Kinetic characteristics and model fitting of CPCMs adsorbing crystal violet

模型^[39]来描述吸附平衡过程。相应计算表达式为

$$\ln q_e = \ln k_F + 1/n \ln c_e \quad (6)$$

$$c_e/q_e = c_e/q_{\max} + 1/(k_L q_{\max}) \quad (7)$$

其中, 参数 k_F 和 n 为 Freundlich 常数, $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$, 分别与吸附容量和吸附强度相关。参数 k_L 和 q_{\max} 为 Langmuir 常数, L/mg , mg/g , 分别与结合位点亲和力和最大吸附量有关。由图 8a 所示, 当初始质量浓度不超过 1 000 mg/L 时, 吸附量随初始浓度增加而迅速上升, 表明复合物表面具有充足的活性吸附位点。随着初始浓度的进一步增加, 吸附量增长放

缓, 暗示吸附位点逐渐饱和。在初始质量浓度为 6 000 mg/L 时, 观察到吸附量下降, 这可能与染料分子间的强相互作用有关。

通过应用 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合, 得到的拟合结果分别展示在图 8b 和 8c 中, 拟合参数则汇总在表 4 中。通过比较不同温度下的相关系数 R^2 , 发现 Langmuir 模型的相关系数均高于 0.997, 表明其更能准确描述复合物对结晶紫的吸附行为。基于 Freundlich 模型拟合的相关系数相对而言不高 (< 0.7), 故不能很好地描述 CPCMs 对水中结晶紫的吸附。

表 3 CPCMs 吸附结晶紫的动力学参数

Table 3 Kinetic adsorption parameters of of crystal violet in water by CPCMs

准一级动力学				准二级动力学		
$q_e(\text{试验})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_e(\text{理论})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e(\text{理论})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
230	106.29	0.019 5	0.969 9	256.41	0.000 233	0.995 3

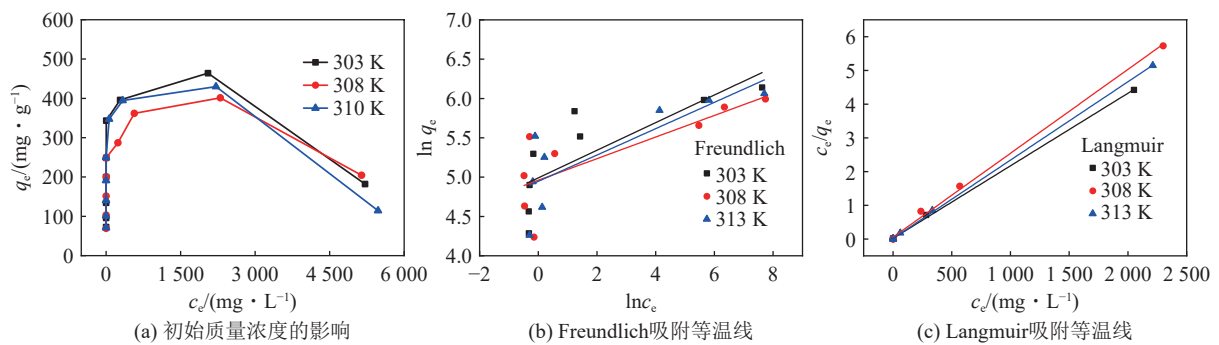


图 8 CPCMs 吸附结晶紫的质量浓度影响与等温线模型

Fig.8 Influence of CPCMs adsorption concentration on crystal violet and isotherm model

表 4 CPCMs 吸附结晶紫的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数

Table 4 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models for crystal violet adsorption by CPCMs

T/K	Freundlich			Langmuir		
	$k_F/(\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
303	146.99	0.2	0.634	454.55	0.12	0.999
308	142.68	0.1	0.619	400.00	0.05	0.998
313	140.70	0.2	0.664	434.78	0.13	0.999

在 303、308 和 313 K 的不同温度条件下, CPCMs 对水中结晶紫的最大吸附量分别为 454.55、400.00 和 434.78 mg/g 。吸附量随温度升高均有所下降, 这一现象在 308 K 时尤为明显, 可能是由于吸附质在复合物表面的活动性增强。然而, 当温度升至 313 K 时, 吸附量相比 308 K 有所增加, 尽管材料结构

未发生变化。这一现象可能归因于初始质量浓度高达 4 000 mg/L , 染料分子间的强作用力在温度升高时减弱, 从而促进了更多染料分子到达材料表面, 导致吸附量增加。

本研究中复合物对结晶紫的最大吸附量 (454.55 mg/g) 高于多数已报道的吸附剂, 如 ZSM-5 沸石 (141.8 mg/g)^[40]、 Fe_3O_4 -石墨烯-生物炭复合物 (436.68 mg/g) 及 CGFRs^[17]。尽管与本课题组已报道的 P 型沸石/碳复合物吸附性能相比 (625 mg/g)^[17], 本研究一步法制备的样品吸附性能确实有所降低, 但本研究中 CPCMs 样品制备过程避免了酸洗处理, 具有低污染、低成本的特点, 且工艺更简易, 这对煤气化细渣规模化利用及染料废水低成本处理具有重要的实际意义。

2.2.3 吸附热力学分析

吸附过程可能是非自发的、自发的、吸热的或放

热的,这些特性可以通过热力学状态函数来阐释。热力学状态方程表达为

$$\ln k_s = -\Delta H/RT + \Delta S/R' \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中: k_s 为热力学平衡常数, L/g; ΔG , ΔH 和 ΔS 分别为吉布斯自由能、焓变和熵变, kJ/mol。 R' 为通用气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为绝对温度, K。不同温度下的 k_s 值可用公式 $k_s = q_e/c_e$ 计算得到。因此, ΔH 与 ΔS 可由 $\ln k_s$ 和 $1/T$ 的关系图推导^[41]。

由表 5 可知, CPCMs 吸附结晶紫过程的吉布斯自由能 ΔG 为负值, 表明吸附过程是自发进行的。焓变 ΔH 为正值, 但随着温度的升高, 吸附量呈现先降低后增加的趋势, 这表明吸附过程是复杂的, 不能仅通过 ΔH 的正负值来判断吸附过程是吸热还是放热。 ΔH 约为 33.92 kJ/mol, 表明吸附作用可能涉及氢键和偶极间作用力, 以物理吸附为主。吸附过程中的熵变 ΔS 为正值, 表明体系的熵增加, 吸附质与吸附剂界面的混乱度提高。尽管复合物吸附结晶紫后, 结晶紫分子被束缚在复合材料表面导致熵减小, 但在吸附体系中, 结晶紫以水合阳离子形式存在于水溶液中, 而复合材料表面也存在水化层。当二者发生紧密接触时, 水化层中的水分子会发生挤压和变形, 从而导致熵的增加^[42]。

表 5 CPCMs 吸附结晶紫的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for adsorption of crystal violet onto CPCMs

T/K	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(kJ \cdot mol^{-1})$
303	-6.82		
308	-7.54	33.92	0.13
313	-8.16		

2.2.4 初始 pH 的影响

溶液 pH 对吸附质在溶液中的存在形态及吸附剂表面电荷分布具有显著影响^[43]。本试验研究了初始 pH 值对复合物吸附结晶紫能力的影响。如图 9 所示, 在初始质量浓度为 250 mg/L 时, pH 值为 3 时的去除率为 96%; 而在初始质量浓度为 1 000 mg/L 时, pH 为 4 时的去除率为 93%, 均低于较高 pH 条件下的 99% 去除率。这表明随着 pH 的增加, 结晶紫的去除率提高。在强酸性环境中, 复合物表面正电荷增多, 与以阳离子形态存在的结晶紫之间的斥力增强, 导致去除率降低。相反, 在弱酸性和碱性条件下, 复合材料表面负电荷增多, 与结晶紫的静电吸引力增强, 从

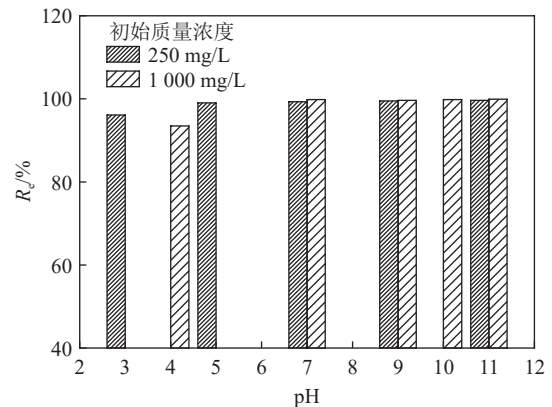


图 9 pH 对 CPCMs 吸附结晶紫的影响

Fig.9 Effect of pH on adsorption of crystal violet by CPCMs

而提高了去除率^[44]。

2.2.5 离子强度的影响

水环境中的离子种类和强度不同, 对吸附剂和吸附质之间的相互作用产生影响^[45]。研究离子强度对吸附过程的影响有助于预测复合物对结晶紫的吸附行为, 并推测可能的吸附机制。如图 10 所示, 当 NaCl 质量浓度从 0 增加到 600 mg/L 时, 复合物对结晶紫的吸附量变化不大, 表明离子强度对吸附过程影响不显著。仅在离子强度为 100 mg/L 时, 观察到吸附量略有增加, 这可能由于盐析效应增强了疏水有机物的活度系数, 降低了有机物的溶解性, 从而增强了复合物与结晶紫之间的疏水作用^[46]。当盐度增至 200 mg/L 时, 吸附量降至与无盐条件相当, 这可能是由于 Na^+ 与结晶紫阳离子在复合物表面离子交换位点发生吸附竞争, 导致结晶紫离子的吸附速率下降, 抵消了盐析效应。随着盐度的进一步增加, 吸附量保持稳定, 可能因为 Na^+ 的浓度已经足够高, 可以快速地占据表面的离子交换位点, 使得结晶紫阳离子难以吸附到复合物表面, 因此吸附量会降低到与无盐条件相当的水平。并且推测双电层压缩效应对吸附过程的影响

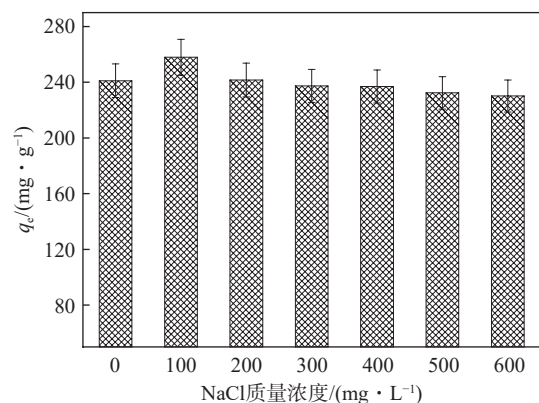


图 10 离子强度对 CPCMs 吸附结晶紫的影响

Fig.10 Effect of ion strength on adsorption of crystal violet by CPCMs

响可以忽略^[47]。

2.2.6 脱附研究及吸附机理探究

洗脱实验对于探究材料的再生能力和验证吸附机理具有重要意义。本试验应用 1 mol/L HCl、1 mol/L NH₄Cl、1 mol/L HAc、1 mol/L NH₄Ac、无水乙醇和无水乙醇/(1 mol/L) NH₄Ac(体积比为 1 : 1) 为脱附剂对吸附了结晶紫的碳/P 型沸石复合物进行洗脱。如图 11 所示,六种不同洗脱液的脱附量分别为: 0.6、31.2、94.7、50.4、118.4 和 140.3 mg/g。从脱附量与相应吸附量的比值也可以计算得出不同洗脱液的脱附百分率。这 6 种洗脱液的脱附率由高到低依次为: 无水乙醇/(1 mol/L)NH₄Ac (56.2%) > 无水乙醇 (47.4%) > 1 mol/L HAc (37.9%) > 1 mol/L NH₄Ac (20.2%) > 1 mol/L NH₄Cl (12.5%) > 1 mol/L HCl (0.2%)。结果表明,洗脱剂的酸碱性质、溶剂效应以及与被吸附分子的相互作用力度是影响脱附效果的重要因素。弱酸弱碱能够通过与被吸附分子形成较弱的相互作用来有效地将其从吸附位点上解吸出来,而不会破坏吸附材料本身。因此 1 mol/L HAc 和 1 mol/L NH₄Ac 表现出较高的脱附率(分别为 37.9% 和 20.2%)。相比之下,强酸在实验条件下的强酸性性质导致与被吸附分子之间形成过强的相互作用,使得结晶紫难以从吸附剂表面解吸出来,故 1 mol/L HCl 的脱附率非常低(0.2%)。而无水乙醇通过改变溶剂的极性,提高了与结晶紫分子的相互作用竞争力,从而促进了脱附过程的进行,故无水乙醇单独或者与 NH₄Ac 混合(体积比为 1 : 1) 的洗脱剂显示了较高的脱附效果(分别为 47.4% 和 56.2%)。在这些洗脱液中无水乙醇/NH₄Ac 混合液的脱附率最高为 56.2%,可以作为负载了结晶紫的碳/P 型沸石复合物再生的洗脱液。且经过 3 次循环使用,吸附量分别为 249、154 和 95 mg/g。吸附量的减少可能是由于复合物与结晶紫之间存在物理吸附和化学吸附的共同作用^[48]。简单的物理洗脱和离子交换只能去除部分结晶紫,循环使用后活性位点显著减少,表明存在其他作用力,如金属元素与结晶紫的络合作用等化学作用力^[49]。如图 5 所示,吸附后在 1 589、1 366 和 1 169 cm⁻¹ 处的峰明显,这些峰归因于结晶紫的物理吸附保留了其原有官能团。985、746 和 454 cm⁻¹ 处的峰却变弱,这可能是 CPCMs 表面 Fe、Ti 等金属离子与结晶紫分子中的氧原子、氮原子发生了配位反应,形成了稳定的络合物,导致 Si—O—M(M 为金属元素)反对称伸缩振动峰和 M—O 的弯曲振动峰变弱。尽管如此,该复合物的低成本和对染料分子的富集作用有助于减少重金属和染料的浸出,降低其在环境中的传播,从而减轻对生态环境的污染。

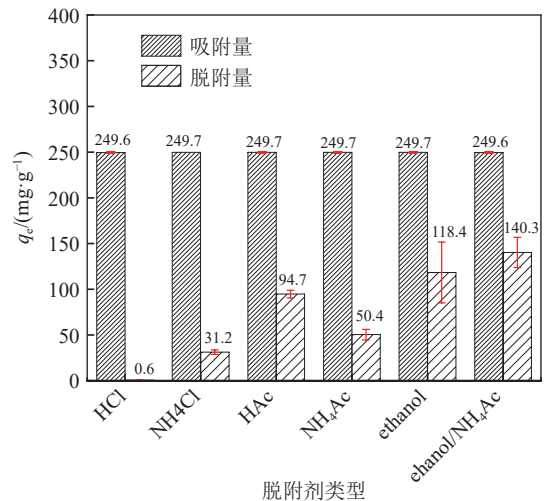


图 11 CPCMs 对结晶紫的吸附量及使用不同脱附剂进行脱附的脱附量

Fig.11 Adsorption capacity of CPCMs for crystal violet and desorption capacity using different desorption agents

图 12 给出了 CPCMs 对废水中结晶紫吸附的潜在微观过程和机理。可见, CPCMs 对废水中有机染料分子结晶紫的吸附是一个复杂的过程,涉及多种相互作用力。物理吸附中范德华作用是广泛存在的。结晶紫染料分子通过范德华力与多孔材料的表面进行初步的物理吸附^[49]。这种作用力是非共价的,主要来源于分子间的瞬时偶极相互作用。除范德华作用外,还包括重要的静电作用。特别是 CPCMs 表面因为硅铝酸盐组分带有电荷,材料通过静电力与染料分子上的相反电荷相互作用,这可以强化染料分子在多孔材料表面的吸附。离子交换也是重要的吸附作用方式, CPCMs 含有 Fe、Ca、K 或 Mg 等阳离子,多孔材料中这些阳离子可以与溶液中的染料阳离子发生交换。由于结晶紫分子中含有苯胺类官能团自身带有阳离子特性,可以通过离子交换机制被多孔材料捕获。根据图 10 中离子强度对 CPCMs 吸附结晶紫的影响可知吸附过程中发生了离子交换。此外, CPCMs 表面 Fe、Ti 等金属离子还可能与染料分子的某些官能团形成络合物,根据 CPCMs 吸附结晶紫前后的红外光谱变化可知吸附过程中发生了络合作用。除了物理作用力外,染料分子可能通过化学键(如氢键或共价键)与多孔材料表面发生更稳定的化学吸附。在实际的吸附过程中,物理吸附、静电作用、离子交换、络合作用和化学吸附可能同时发生,共同作用于结晶紫染料分子,导致其在 CPCMs 上的高效吸附。吸附过程中, CPCMs 不仅表面可以与结晶紫染料分子发生作用,沸石组分中开放的孔道结构可以为结晶紫染料分子提供空间限制,使得染料分子在开放孔道内部被捕获,

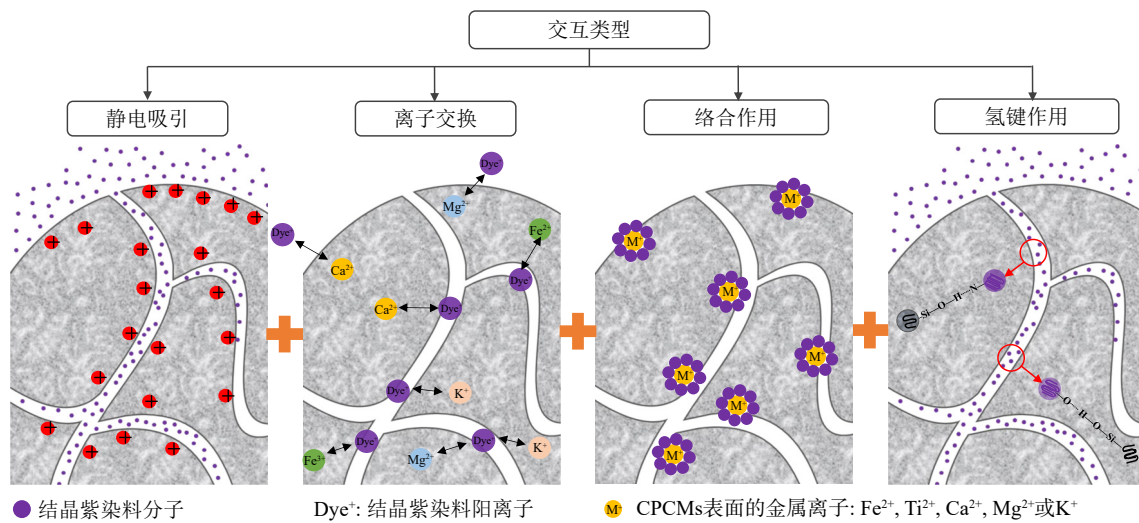


图 12 CPCMs 吸附结晶紫的微观机理

Fig.12 Microscopic mechanism of CPCMs adsorbing crystal violet

从而增加吸附量。随着吸附过程的进行, CPCMs 表面和孔道的活性吸附位点逐渐实现有效吸附进而达到饱和, 因此吸附速率也随之降低。这与上述吸附试验及影响因素的研究结果是相符合的。根据吸附动力学结果可知, 准二级动力学更适合描述 CPCMs 对结晶紫的吸附过程, 而这种模型描述了吸附过程中吸附速率与未被占据的活性位点浓度之间的关系, 通常适用于描述涉及化学反应或强化学相互作用的吸附系统, 例如离子交换、表面配位等^[50]。并且通过再生试验结果可知 6 种脱附剂的脱附率都较低, 表明吸附剂与吸附物之间的相互作用非常强烈, 导致吸附物难以从吸附剂表面完全脱附。这种情况下, 吸附可能是通过化学键或其他强力键结构实现的, 故从吸附剂表面脱附吸附物需要克服较大的能量障碍^[51]。综上所述, CPCMs 对结晶紫的吸附过程是多种不同机制耦合的吸附过程, 其中化学吸附起主要作用。

3 结 论

1) 发展了煤气化细渣原位活化一步法重构 CPCMs 的制备方法, 实现了温和条件下 CGFRs 中硅、铝及碳元素高效活化。制备获得的 CPCMs 中, P 型沸石组分呈现花状形貌, 多个晶粒聚集尺寸约为 10 μm , 比表面积为 107 m^2/g , 孔径分布以介孔为主。CPCMs 可以通过煅烧可控调节 P 型沸石晶相转化生成新的 Phillipsite-Na 相沸石。该方法具有工艺简易、低污染、条件可控等优点, 可为煤气化细渣规模化利用提供重要指导。

2) 揭示了 CPCMs 对水中结晶紫的吸附影响规律、吸附过程热力学行为、动力学特征以及微观机理。CPCMs 对水中结晶紫的吸附, 动力学模型符合准二级

动力学, 等温线模型符合 Langmuir 模型, 最大吸附量在 303 K 时达到 454.6 mg/g 。随着初始结晶紫 pH 的增加, 结晶紫的去除率增加, 在强酸性环境时, 不利于吸附的进行。NaCl 的质量浓度从 0~600 mg/L 对复合物吸附结晶紫的吸附量影响比较小。CPCMs 对结晶紫的吸附过程是多种不同机制耦合的吸附过程, 除主要的物理化学吸附外, 还包括静电作用、离子交换及络合作用等。可为 CPCMs 吸附去除水中有机污染物提供工艺方法和关键参数。

参考文献(References):

- [1] SHI X, CHU M, SUN X B, et al. Characteristics of particle size classification and classified separation for coal gasification fine slag[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2024, 46(1): 3097–3109.
- [2] 于伟, 王学斌, 刘莉君, 等. 高含碳煤气化细渣浮选行为研究[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(S1): 265–275.
YU Wei, WANG Xuebin, LIU Lijun, et al. Study on flotation behavior of high carbon coal gasification fine slag[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(S1): 265–275.
- [3] LV B, CHAI X M, DENG X W, et al. Recovery of residual carbon from coal gasification fine slag by a combined gravity separation-flotation process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 348: 119351.
- [4] 姚庭安, 田弛, 彭德强, 等. 煤气化渣的高附加值资源化利用研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2023, 45(11): 1583–1586.
YAO Ting'an, TIAN Chi, PENG Deqiang, et al. Research progress on high value-added resource utilization of coal gasification slag[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2023, 45(11): 1583–1586.
- [5] LI J W, FAN S B, ZHANG X Y, et al. Investigation on co-combustion of coal gasification fine ash and raw coal blends: Thermal conversion, gas pollutant emission and kinetic analyses[J]. *Energy*, 2022, 246: 123368.

- [6] GUO Y, GUO F H, ZHOU L, et al. Investigation on co-combustion of coal gasification fine slag residual carbon and sawdust char blends: Physicochemical properties, combustion characteristic and kinetic behavior[J]. *Fuel*, 2021, 292: 120387.
- [7] WANG W Y, LI W, CHEN L, et al. Decarburization and ash characteristics during melting combustion of fine ash from entrained-flow gasifier[J]. *Energy*, 2023, 263: 125676.
- [8] LI M J, LI P, WU J, et al. Directly application of waste cooking oil on the flotation of coal gasification fine slag[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125666.
- [9] LV B, ZHAO Z Y, DONG B B, et al. Enrichment of residual carbon from coal gasification fine slag in an inflatable-inclined liquid-solid fluidized bed[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 344: 131132.
- [10] GAO S T, ZHANG Y C, LI H X, et al. The microwave absorption properties of residual carbon from coal gasification fine slag[J]. *Fuel*, 2021, 290: 120050.
- [11] XU S Q, ZHOU Z J, GAO X X, et al. The gasification reactivity of unburned carbon present in gasification slag from entrained-flow gasifier[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(9): 1062–1070.
- [12] LIU S, CHEN X T, AI W D, et al. A new method to prepare mesoporous silica from coal gasification fine slag and its application in methylene blue adsorption[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 212: 1062–1071.
- [13] MIAO Z K, GUO Z K, QIU G F, et al. Synthesis of activated carbon from high-ash coal gasification fine slag and their application to CO₂ capture[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 50: 101585.
- [14] GU Y Y, QIAO X C. A carbon silica composite prepared from water slurry coal gasification slag[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 276: 303–307.
- [15] WU Y H, MA Y L, SUN Y G, et al. Effects of acid ionization on the formation mechanism of bimodal mesoporous Al-MCM-41s from coal gasification fine residue and evaluation of adsorption capabilities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126052.
- [16] WU Y H, MA Y L, SUN Y G, et al. Graded synthesis of highly ordered MCM-41 and carbon/zeolite composite from coal gasification fine residue for crystal violet removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123186.
- [17] WU Y H, XUE K, MA Q L, et al. Removal of hazardous crystal violet dye by low-cost P-type zeolite/carbon composite obtained from in situ conversion of coal gasification fine slag[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 312: 110742.
- [18] 张一昕, 郭晷, 王如梦, 等. 宁东煤气化细渣及其碳灰分离产物物理化学性质[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(S2): 1096–1104.
ZHANG Yixin, GUO Yang, WANG Rumeng, et al. Physicochemical properties of fine slag of Ningdong coal gasification and its carbon-ash separation products[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S2): 1096–1104.
- [19] FOROUTAN R, PEIGHAMBARDUST S J, HEMMATI S, et al. Preparation of clinoptilolite/starch/CoFe₂O₄ magnetic nanocomposite powder and its elimination properties for cationic dyes from water and wastewater[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 189: 432–442.
- [20] SAMSAMI S, MOHAMADIZANIANI M, SARRAFZADEH M H, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 143: 138–163.
- [21] ORTIZ-MONSALVE S, VALENTE P, POLL E, et al. Biodecolourization and biot detoxification of dye-containing wastewaters from leather dyeing by the native fungal strain *Trametes villosa* SCS-10[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 141: 19–28.
- [22] VASANTHARAJ S, SATHIYAVIMAL S, SENTHILKUMAR P, et al. Biosynthesis of iron oxide nanoparticles using leaf extract of *Ruellia tuberosa*: Antimicrobial properties and their applications in photocatalytic degradation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2019, 192: 74–82.
- [23] LATSHAW A M, CHANCE W M, MORRISON G, et al. Synthesis of a Ferrolite: A zeolitic all-iron framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13195–13199.
- [24] HUO Z P, XU X Y, LÜ Z, et al. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 158: 137–140.
- [25] MIAO Z K, WU J J, ZHANG Y X, et al. Chemical characterizations of different sized mineral-rich particles in fine slag from Entrained-flow gasification[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(9): 3715–3723.
- [26] ANGELL C L, FLANK W H. Mechanism of zeolite synthesis[M]. *Molecular sieves: II*. American Chemical Society, 1977.
- [27] 徐如人, 庞文琴, 霍启升. 分子筛与多孔材料化学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2015.
- [28] ZHDANOV S P. Some problems of zeolite crystallization[M]. *Molecular sieve zeolites-I*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1974.
- [29] BYRAPPA K, YOSHIMURA M. Handbook of hydrothermal technology[M]. 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew, 2013.
- [30] ANGELL C L, SCHAFFER P C. Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules. I. structural OH Groups¹[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1965, 69(10): 3463–3470.
- [31] WIERCIGROCH E, SZAFRANIEC E, CZAMARA K, et al. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 185: 317–335.
- [32] ZYGMUNT S A, MUELLER R M, CURTISS L A, et al. An assessment of density functional methods for studying molecular adsorption in cluster models of zeolites[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1998, 430: 9–16.
- [33] 张志华, 杜威, 段学志, 等. 表面改性未焙烧 TS-1 固载金催化丙烯氢氧环氧化反应性能研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(7): 3613–3625.
ZHANG Zhihua, DU Wei, DUAN Xuezhi, et al. Au nanoparticles immobilized on surface modified TS-1-B as high-efficiency bifunctional catalyst for propylene epoxidation with H₂ and O₂[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(7): 3613–3625.
- [34] 彭莉, 吴政奇, 王博轩, 等. TMCS 修饰 MFI 分子筛膜的制备及乙醇/水分离稳定性的研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(1): 569–577.
PENG Li, WU Zhengqi, WANG Boxuan, et al. Preparation and stability study of TMCS modified MFI zeolite for ethanol/water separation[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(1): 569–577.
- [35] ALHADID A, MOKRUSHINA L, MINCEVA M. Formation of

- glassy phases and polymorphism in deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 314: 113667.
- [36] DYER A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves[M]. London: John Wiley & Sons, 1988.
- [37] ZULFIQAR M, CHOWDHURY S, SUFIAN S, et al. Enhanced photocatalytic activity of Orange II in aqueous solution using solvent-based TiO₂ nanotubes: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 848–859.
- [38] JAIN S N, TAMBOLI S R, SUTAR D S, et al. Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: Kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 252: 119778.
- [39] NORTHCOTT K A, MIYAKAWA K, OSHIMA S, et al. The adsorption of divalent metal cations on mesoporous silicate MCM-41[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(1): 25–28.
- [40] BRIÃO G V, JAHN S L, FOLETTO E L, et al. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 508: 313–322.
- [41] GU X X, KANG H, LI H, et al. Adsorption removal of various nitrophenols in aqueous solution by aminopropyl-modified mesoporous MCM-48[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(9): 3606–3614.
- [42] DOS SANTOS A J, GARCIA-SEGURA S, DOSTA S, et al. A ceramic electrode of ZrO₂-Y₂O₃ for the generation of oxidant species in anodic oxidation. Assessment of the treatment of Acid Blue 29 dye in sulfate and chloride media[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 115747.
- [43] DOTTO J, FAGUNDES-KLEN M R, VEIT M T, et al. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 208: 656–665.
- [44] YU J, WANG Y Q, HE Y, et al. Calcium ion-sodium alginate double cross-linked graphene oxide nanofiltration membrane with enhanced stability for efficient separation of dyes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119348.
- [45] AHMAD A, MOHD-SETAPAR S H, CHUONG C S, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(39): 30801–30818.
- [46] PEI Y Y, JIANG Z W, YUAN L J. Facile synthesis of MCM-41/MgO for highly efficient adsorption of organic dye[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 581: 123816.
- [47] PASHAEI-FAKHRI S, PEIGHAMBARDUST S J, FOROUTAN R, et al. Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129419.
- [48] YI Y Q, TU G Q, YING G G, et al. Magnetic biochar derived from rice straw and stainless steel pickling waste liquor for highly efficient adsorption of crystal violet[J]. *Bioresource technology*, 2021, 341: 125743.
- [49] SHOUKAT S, BHATTI H N, IQBAL M, et al. Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 180–189.
- [50] CHENG X C, DUAN C Y, YANG P, et al. Effective adsorption of crystal violet onto magnetic nanoparticles decorated bacteria: Kinetic and site energy distribution analysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 173: 837–846.
- [51] ZHOU G, LI S L, MENG Q Z, et al. A new type of highly efficient fir sawdust-based super adsorbent: Remove cationic dyes from wastewater[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 36: 102637.