



煤矸石制备活性炭介孔硅复合材料及其过程物相转变

李宏伟 燕可洲 文朝璐 柳丹丹 郭彦霞 张圆圆

引用本文：

李宏伟, 燕可洲, 文朝璐, 等. 煤矸石制备活性炭介孔硅复合材料及其过程物相转变[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(9): 310–319.

LI Hongwei, YAN Kezhou, WEN Chaolu. Preparation of activated carbon–mesoporous silica composites from coal gangue and phase transformation during its preparation[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(9): 310–319.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1211>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤基活性炭定向制备：原理·方法·应用

Directional preparation of coal-based activated carbon: principles, approaches and applications
煤炭科学技术. 2021, 49(1): 100–127 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.01.006>

一步固相反应制备铝改性活性炭对矿井水中氟化物的超快去除

Ultrafast uptake of fluoride from coal mining water by aluminum modified activated carbon prepared through one-step solid phase reaction
煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 461–469 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-2076>

水处理用活性炭的多膛炉再生工艺与效果研究

Study on regeneration process and effect of activated carbon for water treatment in multiple hearth furnace
煤炭科学技术. 2019(12) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/fc37f382-910c-404a-81c4-c69b2be38dcd>

炭黑负载增加活性炭缺陷位点催化甲烷裂解制氢机理研究

Study on the mechanism of hydrogen production by methane decomposition catalyzed by activated carbon loaded by carbon black for increasing defect sites
煤炭科学技术. 2024, 52(3): 300–310 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0320>

煤矸石资源化利用现状与进展

Current situation and progress of coal gangue resource utilization
煤炭科学技术. 2024, 52(1): 380–390 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1917>

煤矸石原生菌溶磷效果分析及产酸性能优化

Analysis of phosphate dissolving effect and optimization of acid producing capacity of coal gangue protobacteria
煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 449–460 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1101>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李宏伟, 燕可洲, 文朝璐, 等. 煤矸石制备活性炭-介孔硅复合材料及其过程物相转变[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(9): 310-319.

LI Hongwei, YAN Kezhou, WEN Chaolu, et al. Preparation of activated carbon-mesoporous silica composites from coal gangue and phase transformation during its preparation[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(9): 310-319.

煤矸石制备活性炭-介孔硅复合材料及其过程物相转变

李宏伟¹, 燕可洲¹, 文朝璐¹, 柳丹丹², 郭彦霞¹, 张圆圆¹

(1. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006; 2. 太原科技大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 煤矸石是一种含碳、硅、铝的混合物, 将其用于制备复合材料, 可解决元素分离难、产品纯度低等问题, 显示出良好的应用前景。以煤矸石为原料, 通过碱熔、酸浸等过程制备活性炭-介孔硅复合材料(AC-SiO_2), 考察了不同反应条件对煤矸石基活性炭-介孔硅复合材料孔容和比表面积的影响规律, 并结合 XRD、FTIR 等方法研究了煤矸石基活性炭-介孔硅复合材料制备过程的物相转变。结果表明: 煤矸石基活性炭-介孔硅复合材料的孔容和比表面积受到碱熔条件和酸浸条件的影响, 其中尤以 KOH 浸渍液浓度、焙烧温度、HCl 酸浸浓度的影响最为显著; 当 KOH 浸渍液浓度大于 10.7 mol/L、焙烧温度高于 700 °C 时, 煤矸石中所含的高岭石、石英将转变为钾霞石和硅酸钾物相, 固相碳转变为活性炭, 再经超过 6.0 mol/L HCl 酸浸后, 可形成活性炭-介孔硅复合材料。在优化条件下, 煤矸石中碳、硅转化率高达 90.28%, 产率可达 40.2%, 制得产品颗粒表面分布有层状结构堆积形成的微孔和介孔(微孔和介孔各占近 1/2, 比表面积可达 $835.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 2.97 nm, 总孔容为 $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$), 其对分子量不同的甲基橙和罗丹明 B 均有明显的吸附作用, 吸附容量分别超过 99.01 mg/g 和 99.87 mg/g。

关键词: 煤矸石; 活性炭; 介孔硅; 复合材料; 物相转变

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2023)09-0310-10

Preparation of activated carbon-mesoporous silica composites from coal gangue and phase transformation during its preparation

LI Hongwei¹, YAN Kezhou¹, WEN Chaolu¹, LIU Dandan², GUO Yanxia¹, ZHANG Yuanyuan¹

(1. Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Coal gangue, as a mixture of carbon, silicon and aluminum, can be used for the preparation of composite materials. It shows a good prospect as the preparation of composite materials can avoid the difficulties of element separation and impurity interference. In this paper, activated carbon-mesoporous silica composite (AC-SiO_2) was prepared from coal gangue by alkali fusion, acid leaching and other processes. The effects of reaction conditions on the pore volume and specific surface area of coal gangue-based AC-SiO_2 were investigated; then the phase transformation during the preparation of coal gangue-based AC-SiO_2 was studied by means of X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that several experimental parameters of alkali fusion and acid leaching process were related to the pore volume and specific surface area of coal gangue-based AC-SiO_2 , among which the KOH-impregnated concentration, roasting temperature and HCl-leached concentration were the most important factors. The kaolinite and quartz in coal gangue would be transformed into potassium nepheline and potassium silicate phases, and the solid carbon would be transformed into activated carbon, when the KOH-impregnated concentration was $\geq 10.7 \text{ mol/L}$ and the roasting temperature was $\geq 700^\circ\text{C}$; AC-SiO_2 was further formed by acid leaching process, when HCl-leached concentration $\geq 6.0 \text{ mol/L}$. At the optimized conditions, the conversion ratio of carbon and silicon in coal gangue is 90.28%, and the yield can reach 40.2%. The micropore and mesopore of AC-SiO_2 were formed by

收稿日期: 2022-07-27 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-1211

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目(U21A20321); 国家自然科学基金青年基金资助项目(22008144, 21908138)

作者简介: 李宏伟(1997—), 男, 山西朔州人, 硕士研究生。E-mail: lhwdyx66@163.com

通讯作者: 燕可洲(1988—), 男, 山西晋中人, 副教授, 博士。E-mail: yankz@sxu.edu.com

the accumulation of lamellae (the micropores and mesopores account for 1/2, specific surface area was about $835.1\text{ m}^2/\text{g}$, average pore diameter was about 2.97 nm and total pore volume was about $0.62\text{ cm}^3/\text{g}$) was prepared. The prepared AC-SiO₂ had obvious adsorption on the different molecular weight pollutants of methyl orange and Rhodamine B, and the adsorption capacity of methyl orange and Rhodamine B were exceed 99.01 mg/g and 99.87 mg/g, respectively.

Key words: coal gangue; activated carbon; mesoporous silica; composite material; phase transformation

0 引言

煤矸石是煤炭开采和分选过程中产生的工业固体废弃物,其化学组成主要为碳 C (25%~30%)、硅 SiO₂ (40%~60%)、铝 Al₂O₃ (15%~40%)等^[1-2]。目前,针对煤矸石的资源化利用方式包括燃烧发电^[3]、充填筑路^[4]、建材生产^[5]、农业利用^[6]、元素回收^[7]、功能材料制备^[8]等。在这些利用过程中,对于煤矸石中无机灰分和有机质的资源化主要采用单独利用的方式,特别是在无机灰分的利用工艺中,通常也是先脱碳后利用,由此造成了碳排放量高、资源利用率低等的问题。而以煤矸石为原料,通过特定工艺制备碳-硅或碳-铝硅复合材料(如活性炭-介孔硅、活性炭-沸石等)是一种将煤矸石中无机质和有机碳耦合利用的高附加值利用方式。目前,关于煤矸石制备复合材料已有相关研究报道,如:崔明日等^[9]以 NaOH 为活化剂,在 Ar 气氛下对煤矸石碱熔活化,后经 NaOH 水热反应,制得晶型完好的活性炭-沸石复合材料,对 SO₂ 吸附量为 50.3 mg/g; ZHANG 等^[10]以 KOH 为活化剂,在 N₂ 气氛下对煤矸石进行酸浸-碱熔活化,得到多孔网状交联结构 C/SiO_x 复合材料,在 0.1 A/g 下具有 1175.8 mAh/g 的高可逆容量,库仑效率达 99.8%。LI 等^[11]以 NaOH 为活化剂,在 CO₂ 气氛下对煤矸石(辅以少量煤粉)碱熔活化,后经 NaOH 和 NaAlO₂ 水热反应制得比表面积为 669.4 m²/g 的活性炭-沸石复合材料,对 Cu²⁺ 和罗丹明 B 的吸附量分别可达 116.7 mg/g 和 32.8 mg/g; 石凯等^[12]以 ZnCl₂ 为活化剂,在 He 气氛下对煤矸石碱熔活化,后经 HCl 酸浸制得比表面积为 412.23 m²/g,平均孔径为 4.9 nm 的活性炭-介孔硅复合材料,对罗丹明 B 的平衡吸附量达到 49.81 mg/g。这些研究均证实了利用煤矸石制备复合材料的可行性;而且通过对比发现,以煤矸石为原料制备活性炭-介孔硅复合材料的工艺流程更为简单、产品性能更易调控。纵观现有研究,目前关于煤矸石制备活性炭-介孔硅复合材料的研究多侧重于制备工艺的建立和反应条件的探索,对于制备过程物相转变规律的认识尚不清晰,致使制备工艺的改进和优化方向难以确定,产品性能难以有效提升。

以煤矸石为主要原料,通过碱熔、酸浸等过程制备活性炭-介孔硅复合材料,考察了不同反应条件对煤矸石基活性炭-介孔硅复合材料孔容和比表面积的影响规律,并通过 XRD、FTIR 等分析方法研究了煤矸石基活性炭-介孔硅复合材料制备过程的物相转变机理,为煤矸石制备活性炭-介孔硅复合材料提供理论指导和技术支撑。

1 试验部分

1.1 原料与试剂

试验所用煤矸石取自山西省朔州市中煤平朔安太堡露天煤矿选煤厂,经颚式破碎、行星式球磨后,粒径控制在<80 μm; 粉磨样品于 105 °C 下烘干 24 h 后,贮于自封袋内保存备用。此外,试验所用其他化学试剂,如氢氧化钾(KOH)、盐酸(37% HCl)等,均为分析纯试剂。

采用 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》对煤矸石进行了工业分析,并通过 X 射线荧光光谱仪测定了煤矸石的灰分组成,结果见表 1。选用煤矸石原料的无机灰组成为: SiO₂ (35.16%)、Al₂O₃ (25.90%)、Fe₂O₃ (3.81%) 等, 固定碳含量为 13.04%。

表 1 煤矸石的工业分析及灰组成

Table 1 Industrial analysis and ash composition of coal gangue

$M_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	灰分组成及含量/%							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O		
1.33	16.81	13.04	35.16	25.90	3.81	1.34	0.20	0.67	0.67	1.07

1.2 试验过程

以煤矸石为主要原料,通过碱熔、酸浸等过程制备活性炭-介孔硅复合材料的工艺流程如图 1 所示:

将煤矸石按照固液质量比为 1:5 置于不同浓度(3.6~19.4 mol/L)KOH 溶液中,于室温下搅拌 24 h,经固液分离、干燥、研磨制得煤矸石浸渍样;在管式气氛滑轨炉(BTF-1200C-SC,安徽贝意克设备技术有限公司)中还原焙烧煤矸石浸渍样,焙烧气氛为 N₂ 气氛,焙烧温度为 500~900 °C,焙烧时间为 30~120 min;将煤矸石碱熔焙烧样按照固液质量比为

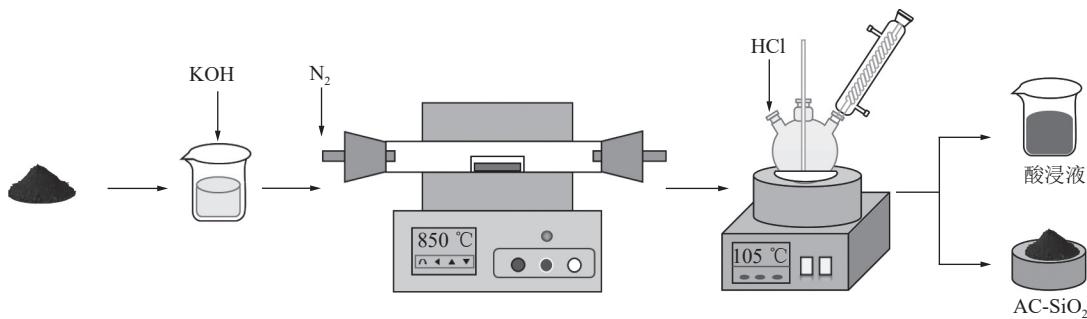


图 1 煤矸石制备活性炭-介孔硅复合材料的工艺流程

Fig.1 Preparation process of activated carbon-mesoporous silica composite from coal gangue

1:5置于不同浓度(1.4~7.8 mol/L)盐酸溶液中,在三口烧瓶中进行酸浸处理,酸浸温度为20~105 °C,酸浸时间为30~150 min;待到达反应设定时间后,将酸浸浆液进行固液分离,并用去离子水反复冲洗酸浸渣至中性,烘干所得样品即为活性炭-介孔硅复合材料(AC-SiO₂)。

1.3 分析表征

比表面积与孔结构:采用Micromeritics公司制造的ASAP2460物理吸附仪(Brunner Emmet Teller Measurement, BET),对制得样品的比表面积、孔容和孔径进行测定分析,测定条件:样品经120 °C真空预处理8 h后,于-196 °C下进行N₂吸脱附等温线测定,以相对压力范围为0.6~0.15的吸附等温线为基础,由相对压力为0.95时的液氮吸附值换算成液氮体积得到孔容V;通过Brunner Emmet Teller方法计算比表面积(S_{BET});基于非限定域密度泛函理论(NLDFT)计算样品微孔-介孔全范围分布^[13]。

物相组成和特征基团分析:采用D2 PHASER型X射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD),对制得样品物相组成进行测定分析,测试条件:光源Cu K α 靶,电压30 kV,电流10 mA,扫描范围10°~80°,扫描间隔0.02°,步长0.1 s^[14];采用Spectrum II傅里叶变换红外吸收光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR),对制得样品特征基团进行测定分析,测试条件:KBr压片法,激光功率1 mW,波长532 nm,扫描范围为4 000~500 cm⁻¹,分辨率≤2 cm⁻¹^[15]。

其他产品性能分析:采用JSM-7001F型热场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS),对制得样品的微观形貌和元素分布进行测定分析,测试条件:待测样品通过导电胶固定于载样台上,经喷金预处理后,以背散射电子或二次电子成像模式观察样品形貌及其元素分布,电压10.0 kV,电流84.6 μA^[16];

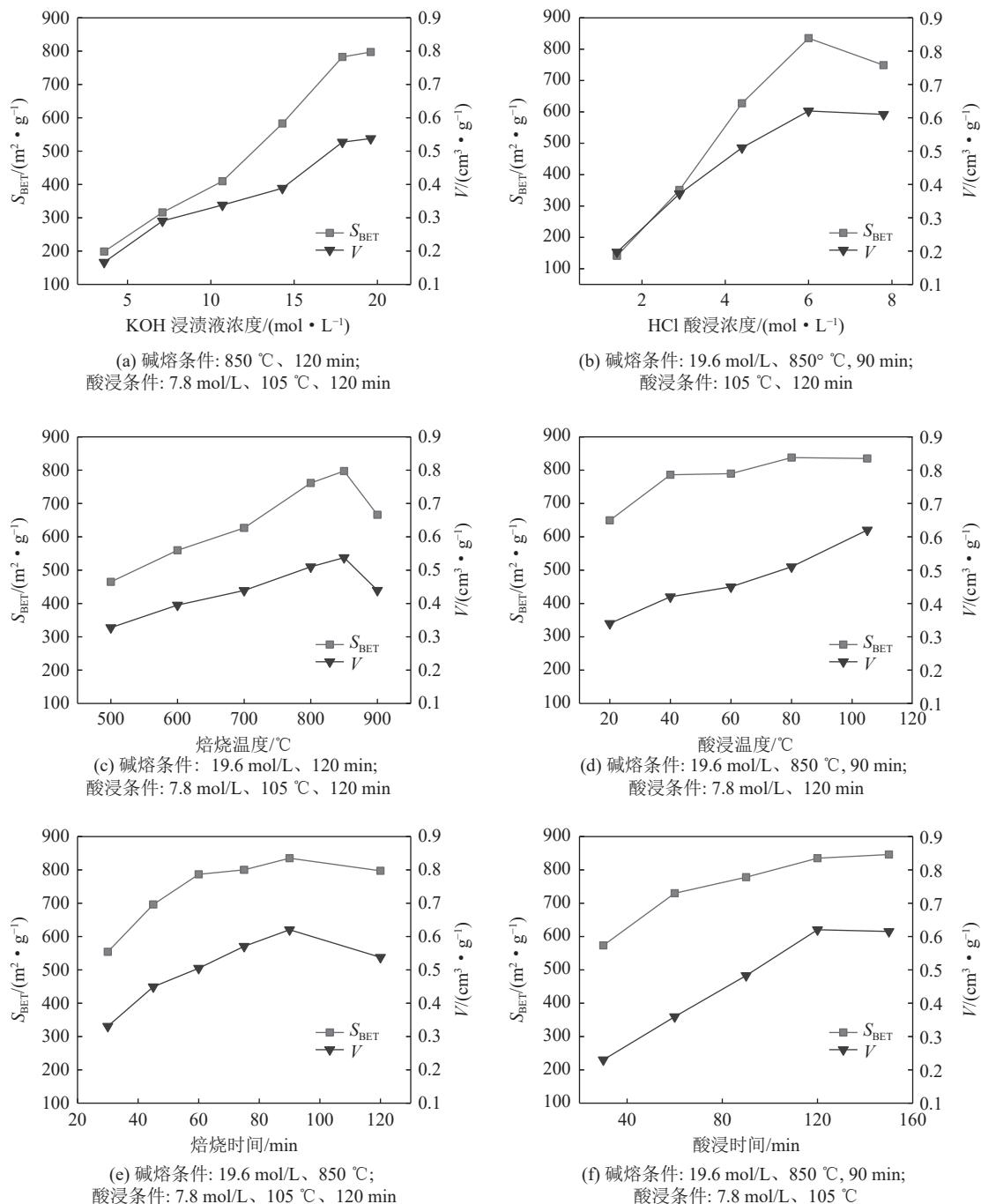
采用754PC型紫外分光光度计(UV spectrophotometer),通过测定样品吸附反应前后溶液中甲基橙和罗丹明B的吸光度变化,评价AC-SiO₂产品对不同分子量有机物的吸附性能,吸附条件:甲基橙或罗丹明B的初始质量浓度100 mg/L, pH=4,温度45 °C,吸附材料的投加量0.05 g/L^[17-18]。

2 结果与讨论

2.1 碱熔-酸浸条件对AC-SiO₂孔容和比表面积的影响

对不同制备条件下所得AC-SiO₂孔容和比表面积进行分析,结果如图2所示。

如图2所示,在碱熔过程中,随着KOH浸渍液浓度、焙烧温度、焙烧时间的增加,AC-SiO₂的孔容和比表面积整体呈现上升趋势。其中,KOH浸渍液浓度对孔容和比表面积的影响较大,当浓度从3.6 mol/L增加至17.9 mol/L,AC-SiO₂的比表面积由198.51 m²/g增加至782.1 m²/g,孔容由0.17 cm³/g增加至0.53 cm³/g;进一步提高浓度至19.6 mol/L,AC-SiO₂的孔容和比表面积均不发生明显变化。而焙烧温度超过850 °C或者焙烧时间超过90 min后,AC-SiO₂的孔容和比表面积均出现小幅下降,这可能与反应温度过高、反应时间过长导致样品发生熔融,导致孔道被堵塞有关。同样,在酸浸过程中,随着HCl酸浸浓度、酸浸温度、酸浸时间的增加,AC-SiO₂的孔容和比表面积整体也呈现上升趋势。其中,HCl酸浸浓度对孔容和比表面积的影响较大,当浓度从1.4 mol/L增加至4.4 mol/L,AC-SiO₂的比表面积由141.13 m²/g增加至627.40 m²/g,孔容由0.2 cm³/g增加至0.51 cm³/g;进一步提高浓度超过6.0 mol/L时,AC-SiO₂的孔容不发生明显变化,但比表面积出现一定程度下降,这可能与酸浸浓度过高导致溶出反应剧烈,介孔尺寸偏大有关。

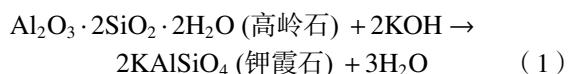
图 2 不同碱熔-酸浸条件下 AC-SiO₂ 的孔容和比表面积变化Fig.2 Changes of pore volume and specific surface area of AC-SiO₂ obtained from different conditions

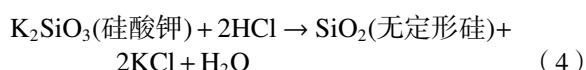
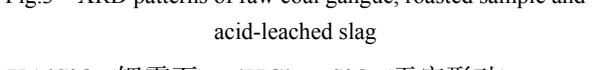
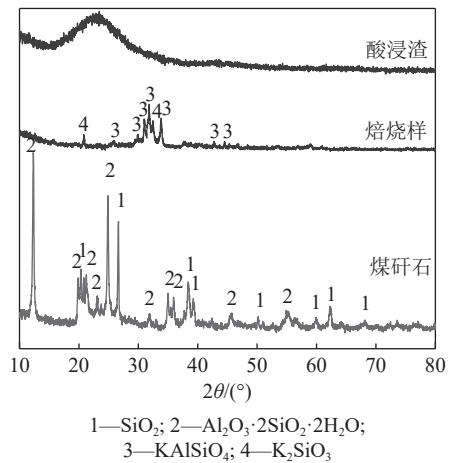
2.2 煤矸石碱熔-酸浸过程物相转变

采用 XRD 分析方法, 对煤矸石原料、焙烧样和酸浸渣进行物相组成测定, 结果如图 3 所示。

煤矸石原样的物相组成主要包括石英 (SiO_2)、高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等。经 KOH 浸渍后, 焙烧样的物相组成发生明显变化, 高岭石衍射峰消失, 而出现了钾霞石 (KAlSiO_4) 和硅酸钾 (K_2SiO_3) 衍射峰, 表明在此过程中发生了高岭石向钾霞石和硅酸钾物相的转变, 具体反应见式(1)—式(2)^[19]。焙烧

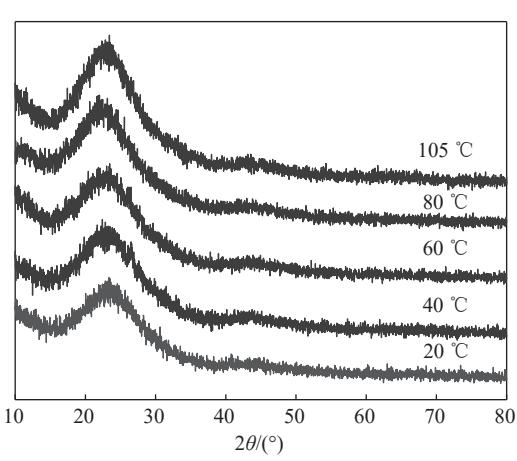
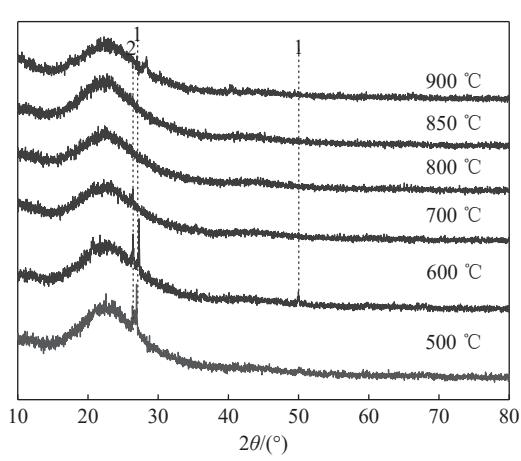
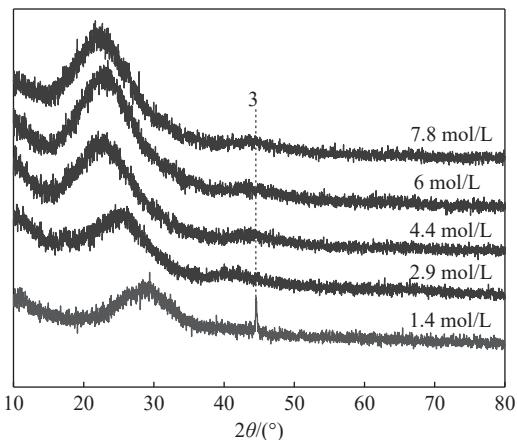
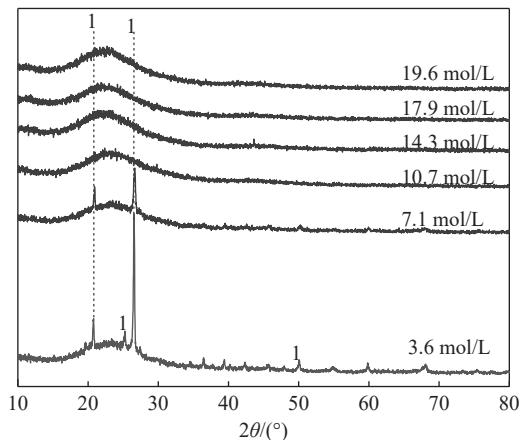
样再经 HCl 酸浸处理后, 钾霞石和硅酸钾物相溶解, 其中 KCl 和 AlCl_3 以离子形式存在于溶液, 而 SiO_2 则富集于酸浸渣, 形成多孔的 AC-SiO₂ 产品, 具体反应见式(3)—式(4)^[19]。另外, 酸浸渣的 XRD 图谱中, 仅呈现漫反射“鼓包”, 表明 AC-SiO₂ 产品主要以无定型形式存在^[20]。

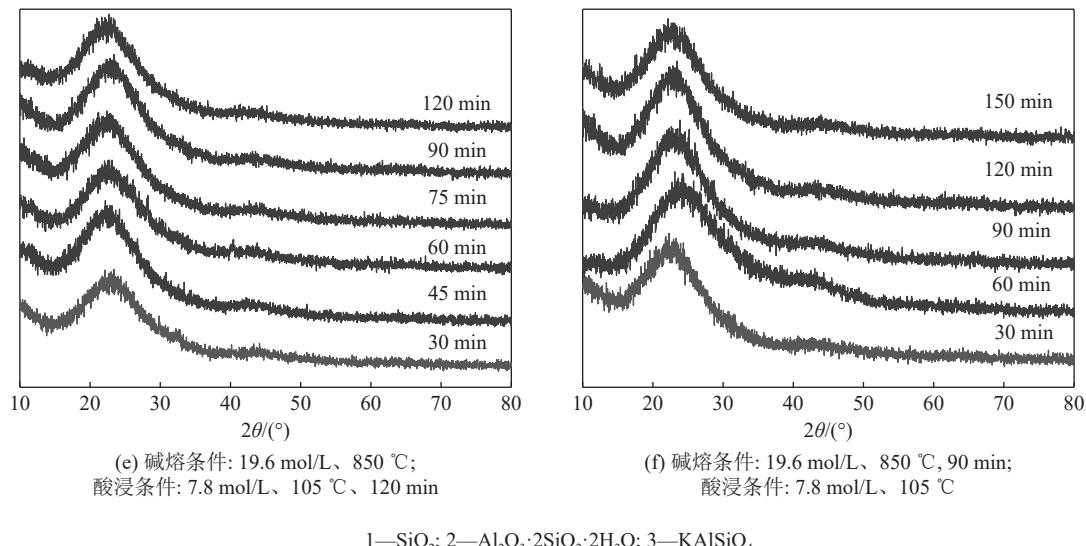




对不同碱熔-酸浸条件下制得AC-SiO₂产品的

物相组成进行分析,结果如图4所示。从图2和图4中可以看出,KOH浸渍液浓度和HCl酸浸浓度对AC-SiO₂产品的孔容、比表面积和物相组成影响较大。在KOH浸渍液浓度较低(≤7.1 mol/L)或HCl酸浸浓度较低(≤1.4 mol/L)时,XRD图谱中仍有明显的石英或钾霞石衍射峰(图4a,图4b),前者是由于较少的KOH未能将石英完全转化所致,而后者则是由于较少的HCl未能将钾霞石完全溶解所致。相应地,该条件下制得AC-SiO₂产品的孔容和比表面积均较小。当KOH浸渍液浓度超过10.7 mol/L,HCl酸浸浓度超过2.9 mol/L后,XRD图谱仅呈现无定形漫反射“鼓包”,说明原煤矸石经碱熔、酸浸处理后已转变为无定型结构;该条件下制得AC-SiO₂的孔容和比表面积有所提升,但提升幅度仍有限。进一步提高KOH浸渍液浓度或HCl酸浸浓度,XRD图谱中漫反射“鼓包”逐渐宽化。特别是,当HCl酸浸浓度超过6 mol/L时,漫反射“鼓包”由原本集中分布在29°左右变为广泛分布在15°~35°,这主要与AC-SiO₂产品中介孔硅占比逐渐提升有关。



图 4 不同条件下 AC-SiO₂ 的 XRD 衍射图谱Fig.4 XRD patterns of AC-SiO₂ obtained from different conditions

此外, 培烧温度也将对 AC-SiO₂ 产品的孔容、比表面积和物相组成造成影响。当培烧温度较低 (≤ 600 °C) 时, XRD 图谱中仍呈现较弱的高岭石和石英衍射峰(图 4c); 相应地, AC-SiO₂ 产品的孔容和比表面积均较小(图 2c)。而当培烧温度升高至 800 °C 后, 高岭石和石英的衍射峰消失, AC-SiO₂ 产品的孔容和比表面积也得到显著提升, 表明煤矸石中的铝硅酸盐矿物的转化程度影响着 AC-SiO₂ 产品的孔容和比表面积。与 KOH 浸渍液浓度、HCl 酸浸浓度和培烧温度相比, 培烧时间、酸浸温度和酸浸时间等因素对 AC-SiO₂ 产品的孔容、比表面积和物相组成影响则较小。该结果与图 2 中碱熔-酸浸条件对 AC-SiO₂ 产品的孔容和比表面积影响规律一致。

2.3 煤矸石碱熔-酸浸过程特征基团变化

采用 FT-IR 对煤矸石原料、培烧样和酸浸渣进行了分析, 结果如图 5 所示。煤矸石原样在 3 692、3 620 和 914 cm⁻¹ 处存在吸收峰, 是由煤矸石中高岭石矿物的羟基伸缩振动(外羟基、内羟基)和弯曲振动引起; 1 034、693 和 541 cm⁻¹ 处呈现吸收峰, 可归属于 Si—O—Si、Al—O—Si 或 Al—O—Al 的振动, 表明煤矸石中含有大量铝硅酸盐矿物相; 2 921、2 851 和 1 383 cm⁻¹ 处呈现吸收峰, 源自于煤矸石中固定碳表面的 C—H 键伸缩振动和弯曲振动; 而 3 432 和 1 623 cm⁻¹ 处吸收峰则是由于煤矸石样品中含有一定量的吸附水所导致的。KOH 浸渍样经过培烧处理后, 羟基的特征吸收峰消失, C—H 键的特征吸收峰变弱, 且原本归属于高岭石中铝硅特征基团的吸收峰发生变化, 这主要与培烧样中生成大量钾霞石和

硅酸钾(如 1 417、987、891 和 693 cm⁻¹)有关。培烧样再经 HCl 酸浸处理后, 钾霞石和硅酸钾的铝硅特征基团吸收峰消失, 主要呈现 1 094 和 964 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 反对称(对称)伸缩振动吸收峰和 800 cm⁻¹ 处 Si—OH 弯曲振动吸收峰, 表明 AC-SiO₂ 产品中出现大量介孔硅^[21]; 另外, 在 2 921、2 851 和 1 383 cm⁻¹ 处还保留有 C—H 键伸缩振动和弯曲振动的吸收峰, 表明 AC-SiO₂ 产品中也含有一定量的活性炭。

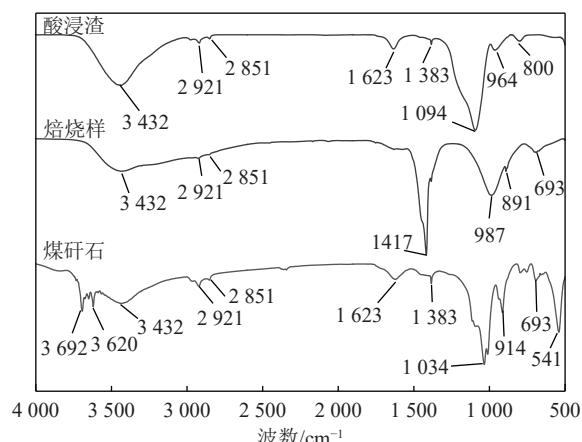


图 5 煤矸石原样、培烧样和酸浸渣的 FT-IR 图
Fig.5 FT-IR spectra of raw coal gangue, roasted sample and acid-leached slag

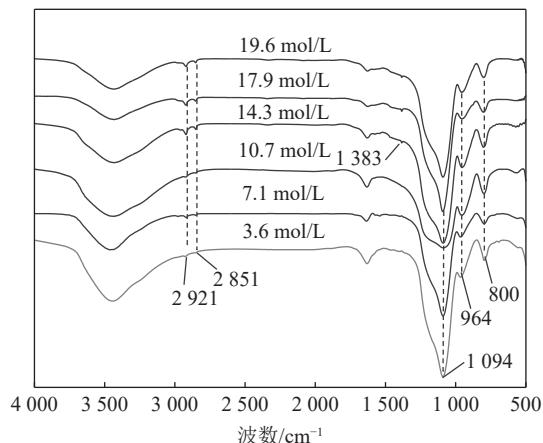
对不同碱熔-酸浸条件下制得 AC-SiO₂ 产品的特征基团进行分析, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, KOH 浸渍液浓度、培烧温度、培烧时间、酸浸温度、酸浸时间对 AC-SiO₂ 产品的 FT-IR 图谱影响不显著, 而不同 HCl 酸浸浓度下所得 AC-SiO₂ 产品的 FT-IR 图谱则呈现一定差异性。当 HCl 酸浸浓

度为 1.4 mol/L 时, 688 cm^{-1} 处呈现明显的吸收峰, 可归属于 Al—O 振动, 表明产品中尚存未被溶解的钾霞石; 继续升高浓度超过 2.9 mol/L 后, 则该吸收峰则消失。同时, 随着 HCl 酸浸浓度从 1.4 mol/L 增加至 4.4 mol/L, 1012 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 反对称伸缩振

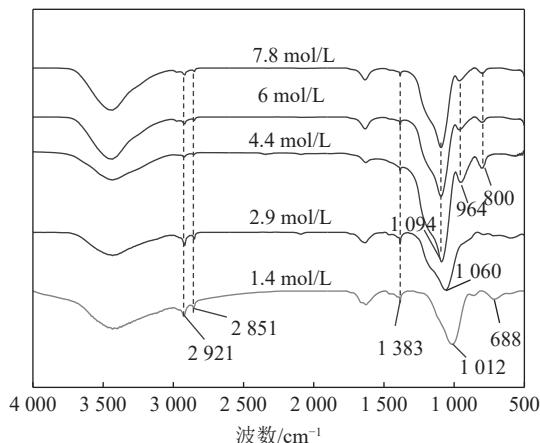
动吸收逐步偏移至 1094 cm^{-1} 处, 表明在此过程介孔硅的存在形态不断发生变化。该变化将导致 AC-SiO₂ 产品的孔容和比表面积不断增大(图 2b)。

2.4 产品性能

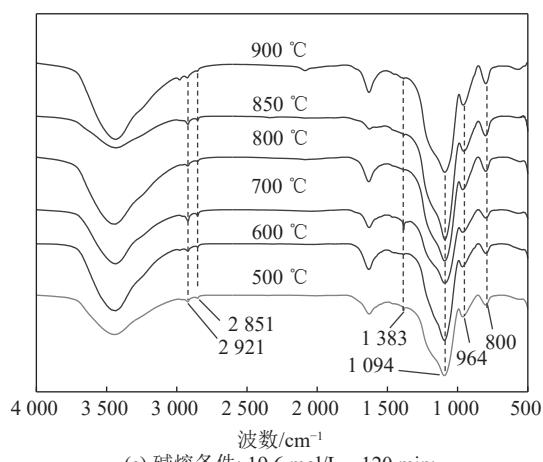
综合考虑不同碱熔-酸浸条件下 AC-SiO₂ 的孔



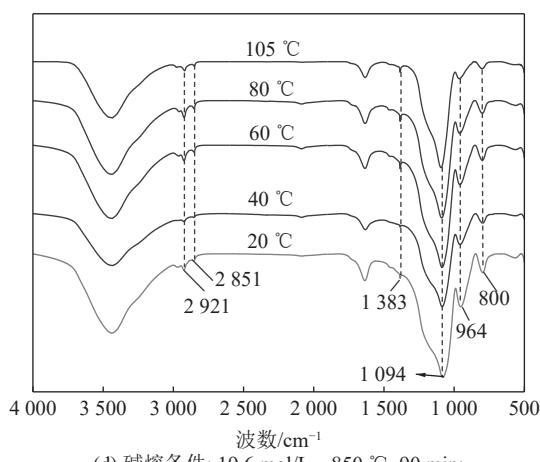
(a) 碱熔条件: 850 °C、120 min;
酸浸条件: 7.8 mol/L、105 °C、120 min



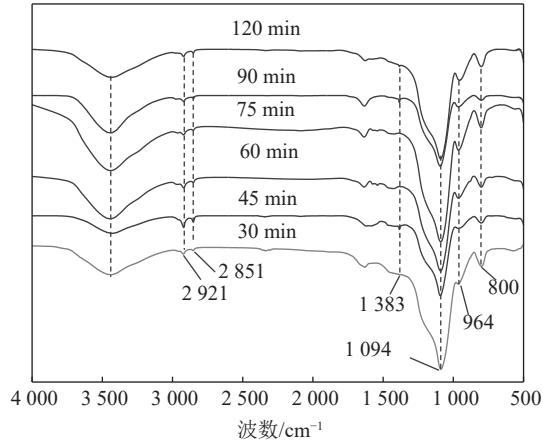
(b) 碱熔条件: 19.6 mol/L、850 °C, 90 min;
酸浸条件: 105 °C、120 min



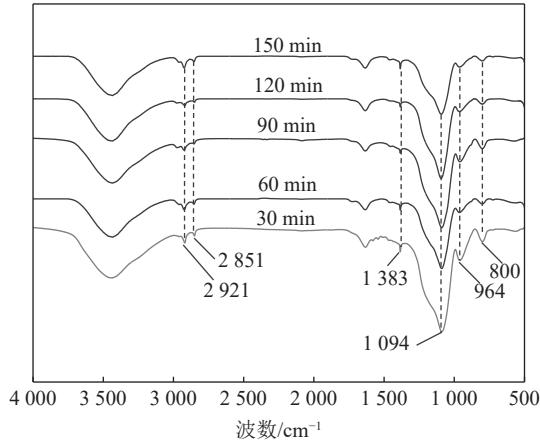
(c) 碱熔条件: 19.6 mol/L、120 min;
酸浸条件: 7.8 mol/L、105 °C、120 min



(d) 碱熔条件: 19.6 mol/L、850 °C, 90 min;
酸浸条件: 7.8 mol/L、120 min



(e) 碱熔条件: 19.6 mol/L、850 °C;
酸浸条件: 7.8 mol/L、105 °C、120 min



(f) 碱熔条件: 19.6 mol/L、850 °C, 90 min;
酸浸条件: 7.8 mol/L、105 °C

图 6 不同条件下 AC-SiO₂ 的 FT-IR 对比

Fig.6 FT-IR spectra of AC-SiO₂ obtained from different conditions

容和比表面积变化, 得出制备煤矸石基 AC-SiO₂ 的优化反应条件, 即: KOH 浸渍液浓度为 19.6 mol/L、焙烧温度为 850 °C、焙烧时间为 90 min、HCl 酸浸浓度为 6.0 mol/L、酸浸温度为 105 °C、酸浸时间为 120 min。在此条件下, 计算 AC-SiO₂ 产品得率, 即: 100 g 煤矸石浸渍后质量变为 156.5 g(主要源自负载的氢氧化钠), 浸渍样经焙烧处理后质量变为 113.07 g(主要源自煤矸石挥发分脱除、高岭石脱羟基以及氢氧化钠分解), 焙烧样再经酸浸处理后质量变为 40.2 g(主要源自酸浸过程中含铝物相的溶出)。在此过程中, 煤矸石中碳、硅组分基本无损失, 转化率高达 90.28%(少量损失主要源自碳受热分解); 相应地, 活性炭-介孔硅复合材料的产品得率与原煤矸石中碳、硅含量有关, 产率可达 40.2%。

对实验制得 AC-SiO₂ 复合材料进行组分分析列于表 2。从表 2 可以看出, AC-SiO₂ 中主要包括固定碳 16.89% 和灰分 71.35%, 其中灰分又以 SiO₂ 为主, 即 AC-SiO₂ 主要是由碳-硅组分构成。

表 2 AC-SiO₂ 复合材料的工业分析及灰组成
Table 2 Industrial analysis and ash composition of AC-SiO₂

$M_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$	灰分组成及含量/%						
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	
5.08	6.68	16.89	70.55	0.09	0.20	0.26	0.04	0.06	0.14

采用 SEM-EDS 考察了 AC-SiO₂ 的微观形貌以及碳、硅元素分布情况, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, AC-SiO₂ 为不规则状颗粒, 碳、硅元素在颗粒表面均匀分布, 且颗粒表面分布着大小不一的孔道。通过测定 AC-SiO₂ 的 N₂ 气吸脱附曲线, 发现所得吸脱附曲线为Ⅳ型标准曲线^[22], 并伴有因毛细凝

聚现象出现的 H4 回滞环, 证实了 AC-SiO₂ 表面孔道主要是由层状结构堆积形成(图 8a)。

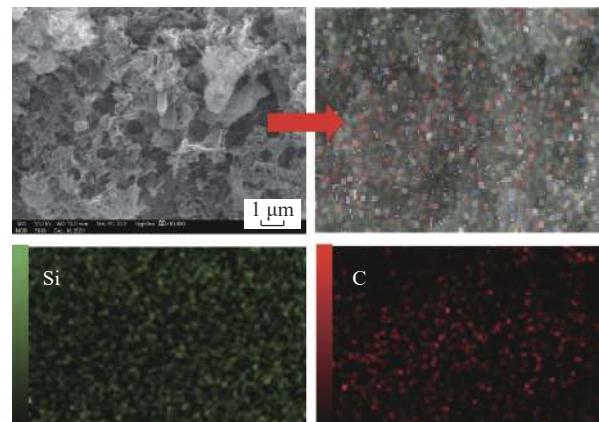
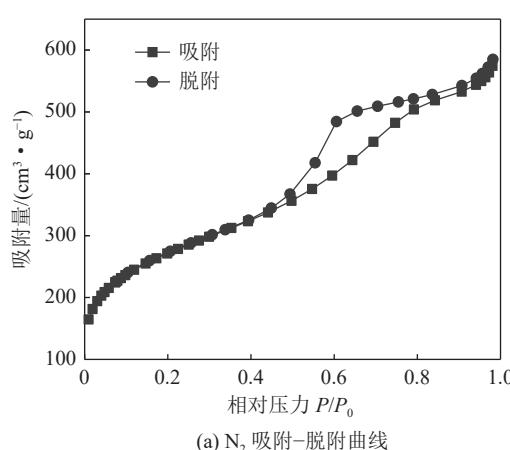


图 7 煤矸石基 AC-SiO₂ 的 SEM-EDS 图

Fig.7 SEM-EDS result of AC-SiO₂ from coal gangue

进一步考察了 AC-SiO₂ 的孔径分布, 结果如图 8 所示。由图 8 分析可知, 材料的比表面积可达 835.1 m²/g, 平均孔径为 2.97 nm, 总孔容为 0.62 cm³/g, 其中微孔和介孔各占近 1/2。相较于孔径单一的活性炭或者介孔硅材料而言, AC-SiO₂ 在吸附脱除多组分污染物方面的应用潜能更高。

选用分子量不同的甲基橙和罗丹明 B 作为目标污染物, 在优化吸附条件下考察了 AC-SiO₂ 的吸附性能, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 当初始浓度 100 mg/L、吸附剂投加量 50 mg、温度 45 °C、pH=4 时, AC-SiO₂ 对甲基橙和罗丹明 B 的吸附反应迅速进行, 并在 30 min 左右达到吸附平衡, 吸附容量分别为 99.01 mg/g 和 99.87 mg/g。这进一步证实了所制得的 AC-SiO₂ 为多级孔材料, 可用于吸附分子量不同的有机污染物。



(a) N₂ 吸附-脱附曲线

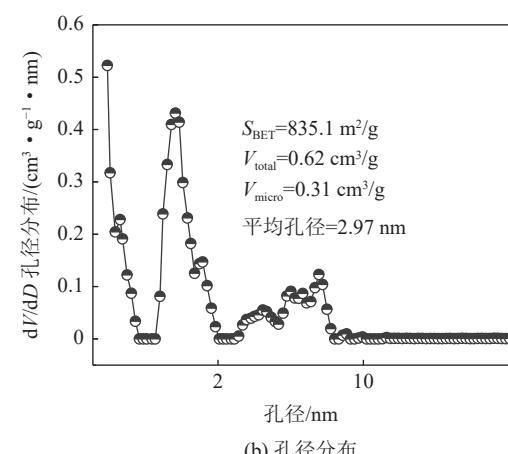
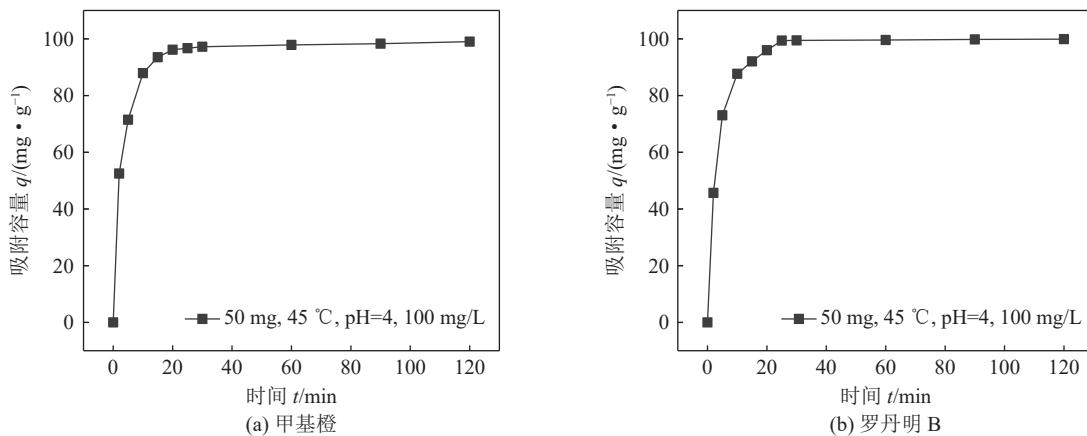


图 8 AC-SiO₂ 材料的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布

Fig.8 N₂ adsorption-desorption curve and pore size distribution of AC-SiO₂

图 9 AC-SiO₂ 材料的吸附性能Fig.9 Adsorption properties of AC-SiO₂ for methyl

3 结 论

1) 煤矸石基 AC-SiO₂ 制备过程中, 原料所含的高岭石、石英经碱熔焙烧后生成钾霞石和硅酸钾物相, 后在酸性溶液发生溶解, 形成无定型硅渣; 与此同时, 煤矸石中的碳经碱熔焙烧后生成活性炭, 同样保留于酸浸渣中。在此过程中, KOH 浸渍液浓度、焙烧温度和 HCl 酸浸浓度显著影响 AC-SiO₂ 产品品质, 当 KOH 浸渍液浓度低于 10.7 mol/L 或者焙烧温度低于 700 °C 时, 煤矸石中铝硅物相活化不完全, 将残留在 AC-SiO₂ 产品, 导致 AC-SiO₂ 产品的孔容和比表面积较低; 当 HCl 酸浸浓度低于 2.9 mol/L 时, 焙烧样中钾铝硅酸盐溶解不完全, 同样会对 AC-SiO₂ 产品的孔容和比表面积也将造成影响。

2) 煤矸石经适宜条件的碱熔、酸浸等过程处理后, 可制得 AC-SiO₂ 产品, 优化反应条件为: KOH 浸渍液浓度 19.6 mol/L、焙烧温度 850 °C、焙烧时间 90 min、HCl 酸浸浓度 6.0 mol/L、酸浸温度 105 °C、酸浸时间 120 min; 所制得的产品是由碳、硅为主要组分的复合材料, 颗粒表面分布有层状结构堆积形成的微孔和介孔, 比表面积可达 835.1 m²/g, 平均孔径为 2.97 nm, 总孔容为 0.62 cm³/g, 其中微孔和介孔各占近 1/2; 该材料可用于吸附分子量不同的有机污染物, 对甲基橙和罗丹明 B 的吸附容量分别超过 99.01 mg/g 和 99.87 mg/g。

参考文献(References):

- [1] GAO Weimin, ZHU Qiaohong, RAN Jing, et al. Overview of comprehensive utilization of coal gangue[J]. Advances in Environmental Protection, 2022, 12(1): 6.
- [2] 黄艳利, 王文峰, 卞正富. 新疆煤基固体废弃物处置与资源化利用研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 319–330.
- HUANG Yanli, WANG Wenfeng, BIAN Zhengfu, et al. Prospects of resource utilization and disposal of coal-based solid wastes in Xinjiang[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 319–330.
- [3] XU Changqing, HONG Jinglan, REN Yixin, et al. Approaches for controlling air pollutants and their environmental impacts generated from coal-based electricity generation in China[J]. Environment Science Pollution Research, 2015, 22: 12384–12395.
- [4] GUAN Xiao, CHEN Jixi, ZHU Mengyu, et al. Performance of microwave-activated coal gangue powder as auxiliary cementitious material[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 2799–2811.
- [5] WANG Aiguo, HAO Fajun, LIU Peng, et al. Separation of calcined coal gangue and its influence on the performance of cement-based materials[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 51: 104293.
- [6] WANG Bing, MA Yuena, LEE Xinqing, et al. Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer[J]. Science of the Total Environment, 2021, 758: 143664.
- [7] 张吉元, 柳丹丹, 郭晓方, 等. 赤泥-煤矸石协同还原焙烧回收Fe、Al有价元素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3306–3315.
- ZHANG Jiyuan, LIU Dandan, GUO Xiaofang, et al. Valuable element recovery of Fe and Al by reduction roasting of red mud and coal gangue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(10): 3306–3315.
- [8] KONG Deshun, JIANG Rongli. Preparation of NaA zeolite from high iron and quartz contents coal gangue by acid leaching—alkali melting activation and hydrothermal synthesis[J]. Crystals, 2021, 11(10): 1198.
- [9] 崔明日,甄强,布乃敬. 富含石英煤矸石制备13X型分子筛-活性炭及其对SO₂的吸附性能[J]. 功能材料, 2015, 46(17): 17123–17126.
- CHOE Myong il, ZHEN Qiang, BU Naijing, et al. Preparation of 13X zeolite/activated carbon composite from quartz abundant coal gangue and their adsorption capability on SO₂[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(17): 17123–17126.
- [10] ZHANG Shuai, ZHANG Ning, ZHAO Wei, et al. Green preparation of activated carbon from coal gangue[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(17): 17123–17126.

- tion of Hierarchical Porous C/SiO_x Composites from Coal Gangue as Anodes for Li-Ion Batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 371: 115772.
- [11] LI Hui, ZHENG Feng, WANG Jing, et al. Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124513.
- [12] 石凯, 李巧玲. 多孔煤矸石吸附剂的制备及其吸附热力学研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 79–84, 90.
SHI Kai, LI Qiaoling. Preparation and adsorption thermodynamics of porous coal gangue adsorbent[J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*, 2020, 41(1): 79–84, 90.
- [13] 陈潇晶, 张慧荣, 郭彦霞, 等. 氢氧化钾活化后焦粉的结构变化及其对铅吸附性能的影响[J]. *煤炭转化*, 2019, 42(6): 49–55.
CHEN Xiaojing, ZHANG Huirong, GUO Yanxia, et al. Structure change of coke powder after activation by potassium hydroxide and its effect on lead adsorption[J]. *Coal Conversion*, 2019, 42(6): 49–55.
- [14] 赵星星, 丁玉栋, 刘琪玮, 等. 富马酸铝微球吸附剂制备及其CO₂吸附特性[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(6): 152–158.
ZHAO Xingxing, DING Yudong, LIU Qiwei, et al. Preparation of aluminum fumarate microsphere (mAlFu) adsorbent and its CO₂ adsorption characteristic[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(6): 152–158.
- [15] 狄军贞, 李明伟, 王显军, 等. 改性褐煤吸附酸性矿山废水中Cu²⁺、Zn²⁺的试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(3): 301–307.
DI Junzhen, LI Mingwei, WANG Xianjun, et al. Experimental study on adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ in acid mine wastewater by modified lignite[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(3): 301–307.
- 301–307.
- [16] YAN Kezhou, GUO Yanxia, FANG Li, et al. Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 147: 90–96.
- [17] SHEN Rong, LIU Hongzhi. Construction of bimodal silsesquioxane-based porous materials from triphenylphosphine or triphenylphosphine oxide and their size-selective absorption for dye molecules[J]. *RSC advances*, 2016, 6: 37731–37739.
- [18] WANG Yanshan, LUO Shuai, LI Xiuzhen, et al. Insights into the highly efficient treatment of dyeing wastewater using algal bloom derived activated carbon with wide-range adaptability to solution pH and temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 349: 126883.
- [19] GUO Yanxia, YAN Kezhou, CUI Li, et al. Effect of Na₂CO₃ additive on the activation of coal gangue for alumina extraction[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 131: 51–57.
- [20] 刘成龙, 许爱华, 夏举佩, 等. 煤矸石浸渣制备白炭黑工艺优化及性能分析[J]. *精细化工*, 2019, 36(11): 2177–2184.
LIU Chenglong, XU Aihua, XIA Jupei, et al. Process optimization and performance analysis for preparation of silica from coal gangue leaching residue[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(11): 2177–2184.
- [21] LI Jiangfeng, LI Xiaoling, LI Junying, et al. Effects of incorporated vanadium and its chemical states on morphology and mesostructure of mesoporous bioactive glass particles[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 319: 111061.
- [22] SANTHAMOORTHY M, THIEUPATHI K, PERIYASAMY T, et al. Synthesis of bifunctional groups-integrated mesoporous silica hybrid adsorbent for simultaneous removal of Hg²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 29: 101808.