文章编号:1000-5854(2026)04-0407-13

煤气化细渣的酸-碱协同改性及其 CO_2 吸附特性与机理

王源源[1]，　李自恩[2]，　武东升[2]，　张　岭[2]，　薛新洲[1]，　杨　靖[1]

(1.西安工程大学 城市规划与市政工程学院,陕西 西安　710048;
2.陕煤集团榆林化学有限责任公司,陕西 榆林　719000)

摘　要:为解决煤气化细渣(coal gasification fine slag,CGFS)堆存造成的环境压力与资源浪费问题,通过CGFS的酸-碱协同改性制备出低成本、具有应用潜力的 CO_2 吸附材料(HKCGFS).采用热重-微分热重(TG-DTG)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、N_2 吸附-脱附、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱(EDS)等多种表征手段系统分析了改性前后材料的物化性质与孔结构演变规律.结果表明:CGFS具有良好的热稳定性,其物相以无定形组分为主,SiO_2 为主要特征晶相;酸-碱协同改性显著优化了材料的孔隙结构,HKCGFS的比表面积可达 208.95 m^2/g,平均孔径约为 4.92 nm,呈现出丰富的介孔特征.CO_2 吸附性能测试结果显示:HKCGFS的吸附行为受吸附时间、气体温度及气体压力的协同调控,吸附量随时间延长先增加后趋于平衡,随温度升高而减少,随压力升高而增加;在 25 ℃、100 kPa 条件下,60 min 内即可达到 0.47 mmol/g 的平衡吸附量,展现出良好的吸附速率与吸附容量.吸附动力学分析表明,该吸附过程符合伪一级动力学模型,等温吸附行为更符合 Freundlich 模型,表明 HKCGFS 对 CO_2 的吸附以物理吸附为主.

关键词:煤气化细渣; 酸-碱协同改性; CO_2 吸附; 机制

中图分类号:TQ 536.4　　**文献标志码**:A　　**DOI**:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202603005

Acid-base synergistic modification of coal gasification fine slag and its CO_2 adsorption performance and mechanism

Wang Yuanyuan[1]，　Li Zien[2]，　Wu Dongsheng[2]，　Zhang Ling[2]，　Xue Xinzhou[1]，　Yang Jing[1]

(1.School of Urban Planning and Municipal Engineering,Xi′an Polytechnic University,Xi′an Shaanxi　710048,China;
2.Shaanxi Coal Group Yulin Chemical Co.,Ltd.,Yulin Shaanxi　719000,China)

Abstract: To address the environmental pressure and resource waste caused by the storage of coal gasification fine slag(CGFS),the low-cost and promising CO_2 adsorption material(HKCGFS) was prepared by acid-base synergistic modification of CGFS.The physical and chemical properties,as well as the evolution of pore structure of the materials before and after modification,were systematically characterized by thermogravimetry-differential thermogravimetry(TG-DTG),Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR),X-ray diffraction(XRD),N_2 adsorption-desorption,scanning electron microscopy(SEM),and energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS).The results showed that CGFS exhibited good thermal stability,with amorphous components as the main phase and SiO_2 as the main characteristic crystalline phase.The acid-base synergistic modification significantly optimized the pore structure of the material.And the specific surface area of HKCGFS could reach 208.95 m^2/g,with an average pore diameter of

收稿日期:2025-10-08; **修回日期**:2025-11-17

基金项目:国家自然科学基金(21573171); 陕西省重点研发计划项目(2024GX-YBXM-491); 西安工程大学大学生创新创业训练计划项目(202510709002)

作者简介:王源源(2002-),女,陕西安康人,硕士研究生,研究方向为吸附与膜分离.

通信作者:杨　靖(1976-),女,教授,硕士生导师,研究方向为吸附与膜分离.E-mail:jingy76@163.com

approximately 4.92 nm, showing abundant mesoporous characteristics. The CO_2 adsorption performance tests indicated that the adsorption behavior of HKCGFS was synergistically regulated by adsorption time, gas temperature and gas pressure. The adsorption capacity gradually approached equilibrium with the extension of time, decreased with increasing temperature, but increased with increasing pressure. Under the conditions of 25 ℃ and 100 kPa, the equilibrium adsorption capacity of 0.47 mmol/g could be reached within 60 min, demonstrating the good adsorption rate and adsorption capacity. The adsorption kinetics analysis showed that the adsorption process conformed to the pseudo-first-order kinetic model, and the isothermal adsorption behavior was more consistent with the Freundlich model, revealing that the adsorption of CO_2 by HKCGFS was mainly physical adsorption.

Key words: coal gasification fine slag; acid-base synergistic modification; CO_2 adsorption; mechanism

在全球“双碳”目标持续推进、能源结构加速转型的背景下，煤气化技术作为煤炭清洁高效利用的核心途径，可将煤炭转化为合成气、化工原料等高效清洁能源与高附加值产品，广泛应用于化工、发电及能源供应等领域，并已实现规模化工业应用[1]. 然而，煤气化过程中会伴随产生大量固体废弃物煤气化细渣(coal gasification fine slag，CGFS). 2023 年统计数据显示，中国 CGFS 年产量已超过 3 000 万 t，且随着煤气化产业规模的持续扩张，其年产量仍呈逐年递增趋势[2]. 目前，CGFS 的处置方式仍以堆存与填埋为主，资源化利用率不足 10%[3]. 该处理方式不仅占用大量土地资源，还存在重金属溶出、粉尘扩散等环境风险，可能导致土壤、水体及大气的二次污染，同时造成细渣中残炭等有价组分的浪费，进一步增加企业的固废处置成本. 因此，研发 CGFS 的高价值资源化利用新路径，已成为破解煤气化固废处置难题、推动煤炭全产业链绿色可持续发展的关键研究方向.

与此同时，煤炭作为中国的主体能源，其大规模利用伴随的 CO_2 过量排放是加剧全球温室效应、制约“双碳”目标实现的核心挑战[4]. 开发高效、低成本的 CO_2 吸附材料，是工业烟气 CO_2 捕获与封存(CO_2 capture and storage，CCS)技术落地的核心需求. CGFS 主要由 SiO_2、残炭及 Al_2O_3、CaO、Fe_2O_3 等金属氧化物组成[5]，其中残炭组分具有发达的原始孔隙结构与较大的比表面积，整体结构特性与商业活性炭相似[6]. 若将 CGFS 改性制备为 CO_2 吸附剂，用于捕集燃煤过程产生的 CO_2，可同时实现固废减量化与温室气体减排，兼具显著的环境效益与资源效益.

目前，国内外学者围绕 CGFS 基吸附材料的制备已开展诸多研究，其中酸处理是常用的改性手段，用于脱除无定形无机物和优化孔隙结构. Liu 等[7]利用 HCl 浸渍处理 CGFS，成功制备出比表面积达 364 m^2/g、孔容为 0.339 cm^3/g 的炭/硅多孔复合介孔材料，该材料对亚甲基蓝表现出良好的吸附性能. Zhang 等[8]通过 HCl 改性构建 CGFS 分级孔结构，显著降低了吸附质的传质阻力，提升了材料的吸附效率. Du 等[9]通过对比 CH_3COOH 与 HCl 的改性效果，发现 2 种酸处理可分别使 CGFS 的比表面积提升 20 倍与 86 倍，证实了强酸对孔隙结构的优化作用更显著. 在碱改性研究中，KOH 作为典型的化学活化剂，可通过刻蚀残炭骨架进一步扩大孔径、增大孔容及比表面积. Igalavithana 等[10]研究发现，KOH 改性可使 CGFS 的比表面积提高约 4 倍. Miao 等[11]通过“高温气化-KOH 活化”2 步工艺，制备出多孔纳米级 CGFS 吸附材料，其 CO_2 捕集率高达 99.92%. 然而，现有研究多聚焦于单一酸或单一碱改性对 CGFS 物理孔隙结构的优化，对于酸-碱协同改性调控 CGFS 微观结构及其 CO_2 吸附性能的影响机制仍缺乏系统探讨. 一般而言，单一酸改性主要去除金属氧化物等杂质，而单一碱改性则侧重于刻蚀残炭骨架以构建微孔结构. 据此推测，通过酸-碱协同改性，有望通过顺序处理实现杂质的深度去除与孔隙的进一步优化，从而构建出优于单一改性的分级多孔结构，进一步提升 CO_2 吸附性能.

基于此，本文中，笔者在酸改性基础上引入碱改性，综合运用热重-微分热重(TG-DTG)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱(EDS)及孔结构分析等表征手段，系统研究酸-碱协同改性对 CGFS 物化性质及 CO_2 吸附性能与机理的影响，以期为工业烟气中 CO_2 的高效捕集提供理论支撑与材料设计依据.

1 实验部分

1.1 实验材料

HCl(分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司)；KOH(分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司)；

CH_3CH_2OH(分析纯,陕西国药集团化学试剂有限公司).CGFS 由陕煤集团榆林化学有限责任公司提供,其外观形貌如图 1 所示,化学组成见表 1.去离子水为实验室自制.



图 1　原始 CGFS 样品图

Fig.1　Image of raw CGFS sample

表 1　原始 CGFS 样品的化学组成

Tab.1　Chemical compositions of raw CGFS sample　%

成分	含量	成分	含量	成分	含量
SiO_2	40.61	CaO	6.49	TiO_2	0.64
残炭	25.89	K_2O	1.96	SO_3	0.35
Al_2O_3	12.87	MgO	1.64	P_2O_5	0.13
Fe_2O_3	7.57	Na_2O	1.25	其他	0.60

1.2　酸改性及酸-碱协同改性煤气化细渣的制备

将原始湿煤气化细渣置于 80 ℃恒温干燥箱中干燥至恒重,过 100 目筛,得到预处理样品,备用.称取 50 g 预处理后的 CGFS 置于 250 mL 锥形瓶中,并加入 150 mL 3 mol/L HCl 溶液,密封瓶口以防止 HCl 挥发.将锥形瓶置于磁力搅拌器上,在 60 ℃下以恒定转速搅拌反应 2 h.反应结束后,使用布氏漏斗进行抽滤,用去离子水反复洗涤滤饼至滤液呈中性(pH=7),再将滤饼置于 80 ℃恒温干燥箱中干燥,得到酸改性样品,记为 HCGFS,产率为 79.6%.

称取 100 g HCGFS 样品,加入 150 mL 2 mol/L KOH 溶液,按上述相同方法进行碱改性处理(60 ℃搅拌 2 h).反应结束后,经抽滤、去离子水洗涤至中性,再于 80 ℃下干燥,得到酸-碱协同改性样品,记为 HKCGFS,产率为 70.2%.

1.3　测试与表征

采用 STA2500 型热重分析仪(德国耐驰公司)对样品进行 TG-DTG 测试,N_2 气氛,升温速率 10 ℃/min,测试温度 25～800 ℃.利用 Nicolet iN10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)对样品的化学结构进行表征,采用 KBr 压片法制样,扫描波数 400～4 000 cm^{-1}.通过 Empyrean 型 X 射线衍射仪(荷兰 Malvern Panalytical 公司)进行物相结构分析,以 Cu K_α 为辐射源(40 kV,40 mA),扫描范围 5°～90°,扫描速率 8 (°)/min,测试温度 25 ℃.采用 ASAP 2020 Plus 型物理吸附分析仪(美国麦克公司)测定样品的比表面积与孔径分布.测试前,将样品在 90 ℃下脱水 10 min,并于 150 ℃真空条件下脱气 6 h,随后在 77 K 液氮温度下测得 N_2 吸附-脱附等温线.利用 QUANTA 450 型场发射扫描电镜(美国 FEI 公司)观察样品的形貌,并配合 X-MAX50 型能量色散 X 射线光谱仪进行元素组成分析.

1.4　CO_2 吸附量的测定

利用实验室自制的 CO_2 吸附装置(图 2)测定样品的 CO_2 吸附量,吸附腔为圆柱形不锈钢腔体,内径 40 cm,高度 25 cm,将高纯度(99.999%)CO_2 作为吸附气体.测试前,将样品置于 100 ℃真空干燥箱中预处理 3 h,以彻底去除其表面吸附的水分及其他气体杂质,随后冷却至室温,备用.称取预处理后的样品约 1 g 加入到样品舟中,并置于吸附腔内.首先在真空条件下保持 30 min,然后将腔内温度设定至目标值(25、40、50、60、70、80 ℃),并缓慢通入 CO_2 直至达到设定压力(20、40、60、80、100 kPa).在整个吸附过程中,通过装置中精度为 1 μg 的精密天平记录样品质量随吸附时间的变化,直至吸附平衡.根据吸附前后样品的质量差计算得到 CO_2 吸附量.样品的 CO_2 平衡吸附量计算公式为

$$q_e=\frac{m_2-m_1}{mM}\times 1\,000. \tag{1}$$

式中：q_e为 CO_2 平衡吸附量(mmol/g)；m 为初始样品的净质量(g)；m_1为吸附前样品舟与吸附材料的总质量(g)；m_2 为吸附平衡后样品舟与吸附材料的总质量(g)；M 为 CO_2 摩尔质量，取值为 44 g/mol.

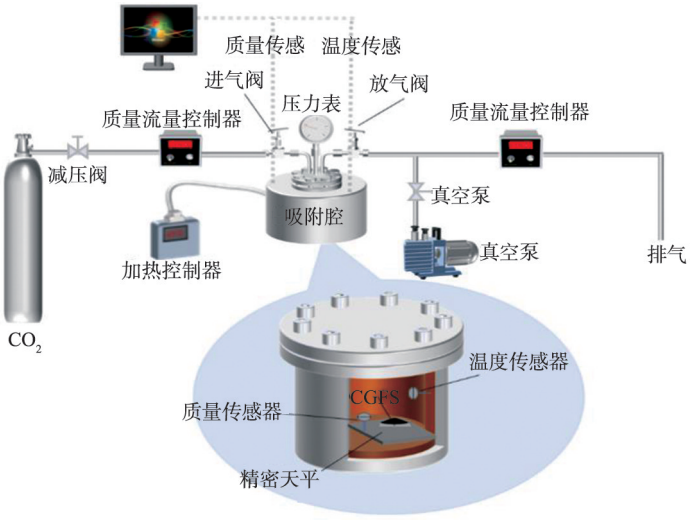


图 2　CO_2 吸附装置构造示意图

Fig.2　Schematic diagram of the CO_2 adsorption setup

2　结果与讨论

2.1　TG-DTG 分析

图 3 为 CGFS 及 HKCGFS 的 TG-DTG 曲线.由 TG 曲线可知，在 25～110 ℃，CGFS 和 HKCGFS 均出现明显失重，质量损失分别为 2.15%和 1.50%，该阶段的失重主要源于材料表面及孔隙中物理吸附水的脱除.在 400～710 ℃，CGFS 发生显著失重，质量损失约为 24.25%，主要归因于残炭的高温燃烧分解，同时部分碳酸盐、硫化物等组分的高温分解释气也会导致一定质量损失[12].相比之下，HKCGFS 的失重温度区间(400～620 ℃)向低温方向偏移，质量损失约为 23.38%，其主要失重来源同样为残炭燃烧分解.DTG 曲线显示，CGFS 在 595 ℃附近出现一个明显失重峰，而 HKCGFS 的失重峰则位于 550 ℃附近.在失重主阶段之后(温度分别高于 710、620 ℃)，CGFS 和 HKCGFS 的质量趋于稳定，表明残留物主要为热稳定性较高的无机矿物.总体而言，HKCGFS 的总质量损失低于 CGFS，且其主失重区间更为集中，说明酸-碱协同改性有效去除了材料中的部分无机杂质，并使残留组分的结构与反应活性更加均一.

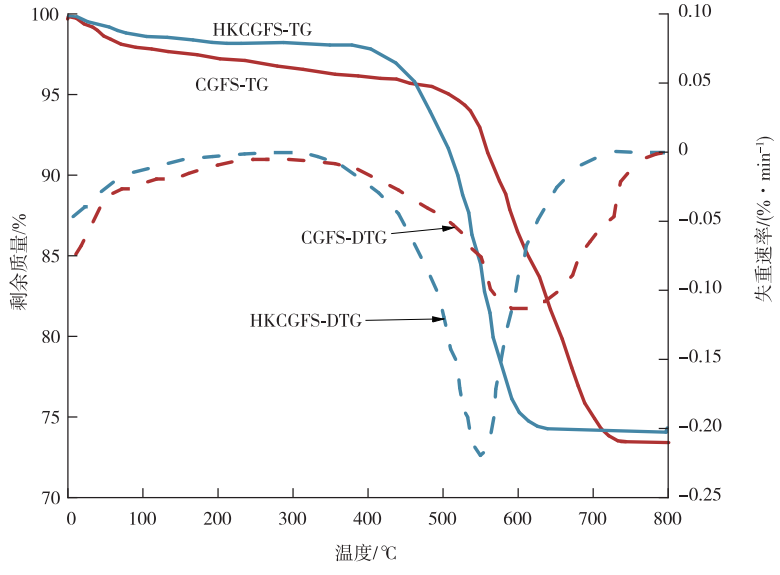


图 3　CGFS 和 HKCGFS 的 TG-DTG 曲线

Fig.3　TG-DTG curves of CGFS and HKCGFS

2.2 FTIR 与 XRD 分析

图 4a 为 CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 FTIR 谱图.可以看出,酸改性及酸-碱协同改性对材料化学结构的影响较小,主要官能团未发生明显变化,且 3 种材料的表面基团数量均较少,这与煤气化过程中细渣经历高温处理、表面基团发生分解有关.图中 3 440 cm^{-1}处的特征吸收峰归属于材料表面物理吸附水中 O—H 键的伸缩振动;2 940、2 850 cm^{-1}处的较弱吸收峰对应于残炭中 C—H 键的伸缩振动[13];1 090 cm^{-1}处的较强吸收峰则归因于 Si—O—M(M=Al、Fe、Ca)的不对称伸缩振动,与 CGFS 中所含的 SiO_2、Al_2O_3 等无机组分有关[14].与 CGFS 相比,改性样品 HCGFS 和 HKCGFS 中 Si—O—Si 振动峰的强度均有所降低,表明部分金属氧化物在改性过程中被溶解脱除.

CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 XRD 图谱(图 4b)显示,3 种样品在 $2\theta=22°\sim28°$内均出现宽缓的"馒头峰",表明材料中以非晶态成分为主,这是由于煤气化过程后的急速冷却抑制了晶体形成[15];在 26.3°附近均出现 SiO_2 的特征衍射峰,其为 CGFS 中最主要的晶相组分;改性后未出现新的特征衍射峰,说明未生成新物相.值得注意的是,HCGFS 和 HKCGFS 的 SiO_2 特征衍射峰强度较 CGFS 显著增强[16],其原因可能是 HCl 溶解了部分碱性及两性金属氧化物(如 Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、Na_2O 等),使化学稳定性较高的 SiO_2 相对富集,同时表面金属氧化物的溶出减少了孔隙堵塞,增大了比表面积,从而增强了 SiO_2 的衍射信号.

以上结果表明,酸-碱协同改性有效去除了 CGFS 中部分金属氧化物,进一步暴露出多孔残炭结构,为材料 CO_2 吸附性能的提升奠定了基础.

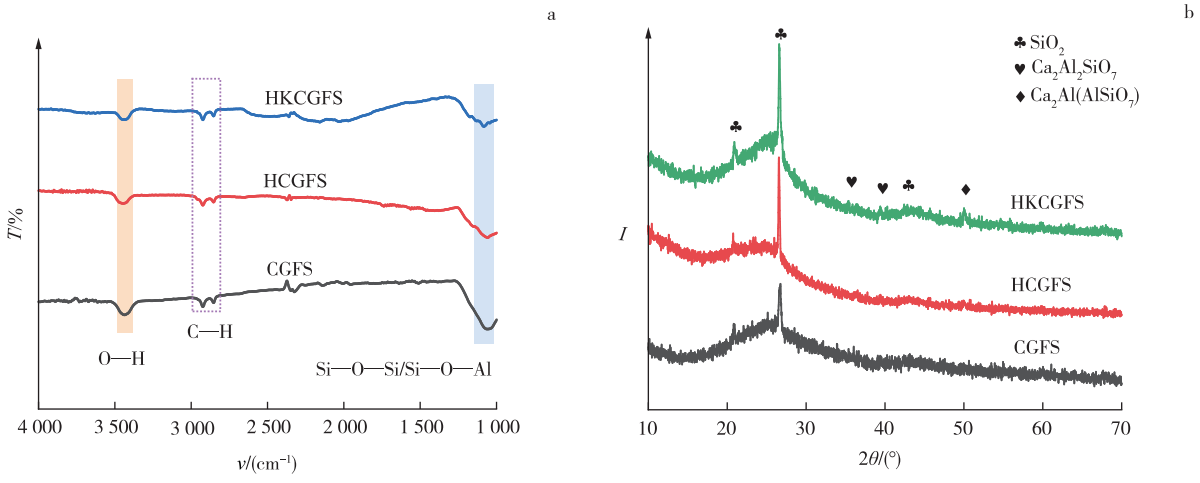


图 4 CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 FTIR 谱图(a)和 XRD 图谱(b)

Fig.4 FTIR spectra(a) and XRD patterns(b) of CGFS, HCGFS and HKCGFS

2.3 孔结构分析

CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 N_2 吸附-脱附等温线如图 5a 所示.由图可知,3 种样品的等温线均符合 IUPAC 分类中的Ⅳ型特征[17].在低压区($0.01\leqslant$相对压力(P/P_0)$\leqslant0.05$)内,N_2 吸附量随相对压力的增大而迅速增加,未出现迟滞现象;当 $0.4\leqslant P/P_0\leqslant1.0$ 时,吸附曲线与脱附曲线分离,并形成明显回滞环,表明材料中存在介孔结构[18].其中,HKCGFS 的回滞环面积较 CGFS 显著增大,说明介孔比例进一步提高.当 $P/P_0>0.8$时,N_2 吸附量急剧上升,说明 CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 中均存在大孔结构.这种多级孔道分布特征表明 CGFS 适合作为吸附材料载体.

从孔径分布曲线(图 5b)可以发现,CGFS 的孔径主要分布于 2～9 nm,属于典型的介孔材料;HKCGFS 仍以介孔结构为主,但孔径为 2～5 nm 的孔占比显著增加,表明酸-碱协同处理进一步丰富了材料的孔结构.此结构变化为 CO_2 在材料内部的扩散提供了更优通道,是 HKCGFS 表现出更快吸附动力学速率的主要原因.由表 2 可知,酸改性及酸-碱协同改性显著增大了材料的比表面积和总孔体积,同时平均孔径略有减小.其中,HKCGFS 表现出最优的孔隙特性,其比表面积由 CGFS 的 106.18 m^2/g 增大至 208.95 m^2/g,总孔

体积由 CGFS 的 0.109 cm^3/g 提高至 0.265 cm^3/g，平均孔径由 CGFS 的 5.78 nm 减小至 4.92 nm.这一变化可归因于酸-碱协同改性过程中，HCl 溶解了残炭表面及内部无机矿物中的金属氧化物，不仅疏通了原有堵塞孔道，还通过刻蚀作用生成新的精细孔隙，后续 KOH 进一步刻蚀残炭骨架，实现孔隙结构二次优化，从而全面优化了材料的孔结构.

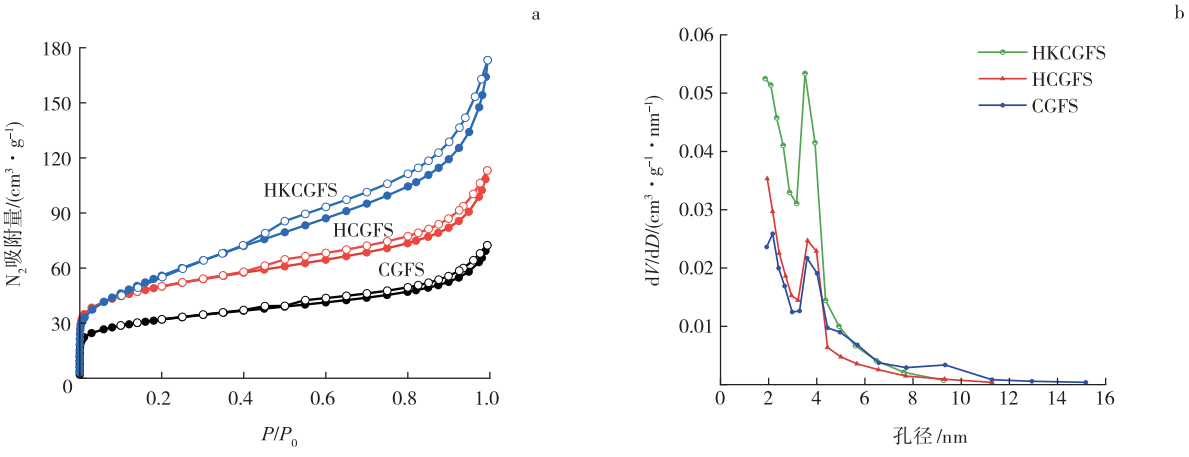


图 5　CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)及孔径分布曲线(b)

Fig.5　N_2 adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution curves(b) of CGFS, HCGFS and HKCGFS

表 2　CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的孔结构参数

Tab.2　Pore structural parameters of CGFS, HCGFS and HKCGFS

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm	总孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
CGFS	106.18	5.78	0.109
HCGFS	159.26	5.21	0.169
HKCGFS	208.95	4.92	0.265

2.4　SEM 与 EDS 分析

为深入探究酸改性及酸-碱协同改性对 CGFS 结构的影响，对 CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 进行 SEM 表征，结果如图 6 所示.由图 6a 可知，CGFS 主要由不规则絮状物及尺寸不一、形状规则的微球颗粒组成[19].微球表面光滑致密，絮状体则结构松散；不同尺寸的氧化物微球分布于絮状残炭表面及内部，部分被残炭包裹，赋予原渣一定的孔隙结构基础.图 6b 显示，酸改性后，部分微小颗粒被去除，HCGFS 表面粗糙度有所增加.经酸-碱协同改性后，HKCGFS 中的氧化物微球表面变得粗糙，并出现细小孔隙；残炭部分也呈现出更加发达的孔隙结构(图 6c).这些变化可归因于酸-碱处理过程中部分金属氧化物溶出以及对无机微球表面与残炭骨架的化学刻蚀作用，从而增加了孔隙数量，为 CO_2 吸附提供了更多物理吸附位点和扩散通道.

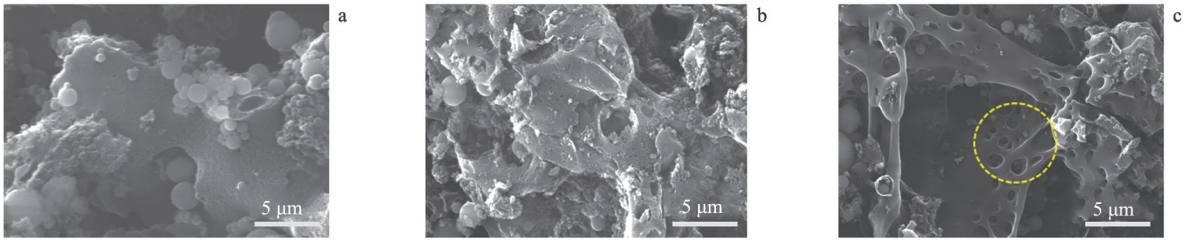


图 6　CGFS(a)、HCGFS(b)和 HKCGFS(c)的 SEM 图

Fig.6　SEM images of CGFS(a), HCGFS(b) and HKCGFS(c)

图 7 为 HKCGFS 的 EDS 元素分布图.可以看到,该材料由 C、O、Si、Al、Fe、K、Ca 元素组成,各元素含量见表 3.数据显示,C、O、Si 的含量较高,其原子百分比总和达 93.03%,这与表 1 中 CGFS 以 SiO_2(对应 Si、O 元素)、残炭(对应 C 元素)、Al_2O_3 为主要成分的特征一致,说明改性过程未改变其基本元素组成;C 原子百分比最高,达到 54.89%,质量分数(42.43%)远高于 CGFS,这是由酸-碱协同改性后无机物大量溶出导致残炭相对富集的结果,表明残炭在改性后仍为材料的主要组成;Si 元素含量低于 C,可能与碱处理过程中 KOH 与部分 SiO_2 发生反应有关;Al、Fe、K、Ca 各金属原子百分比较低,推测是由于酸-碱处理促使金属氧化物溶出,使其含量进一步降低.

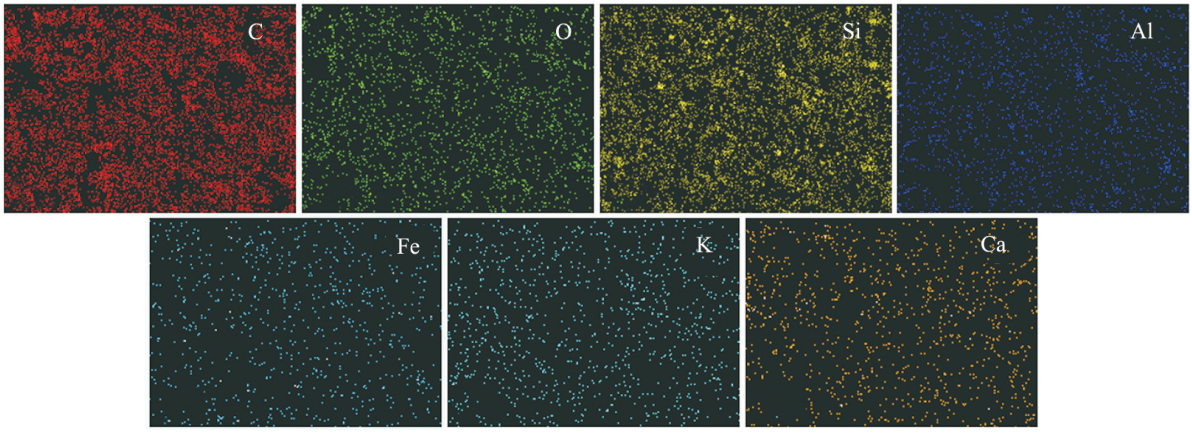


图 7　HKCGFS 的 EDS 元素分布图

Fig.7　EDS elemental mappings of HKCGFS

表 3　HKCGFS 的元素含量

Tab.3　Elemental compositions of HKCGFS　%

元素	质量分数	原子分数
C	42.43	54.89
O	28.26	29.74
Si	11.24	8.40
Al	7.39	3.46
Fe	4.21	1.04
K	3.45	1.49
Ca	3.02	0.98

2.5　CO_2 吸附性能

2.5.1　吸附时间对 CO_2 吸附量的影响

在 25 ℃、100 kPa 条件下,考察了 CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 CO_2 吸附量随吸附时间的变化,结果如图 8 所示.可以看到,3 种材料的 CO_2 吸附量均随时间的延长先迅速增加后逐渐趋于平衡.改性处理后,材料达到吸附平衡所需时间显著缩短,耗时顺序为 CGFS＞HCGFS＞HKCGFS.结合前述表征结果,这一现象可归因于酸改性及酸-碱协同改性增大了材料的比表面积与总孔体积,从而使材料的吸附位点增多.其中,HKCGFS 在 0～30 min 内吸附量快速增加,30 min 后逐渐达到平衡,60 min 时平衡吸附量为 0.47 mmol/g.在吸附初始阶段,CO_2 分子迅速扩散至材料表面并占据表面吸附位点,随着吸附时间的延长,表面与孔道内的可用位点逐渐饱和,导致吸附速率下降,最终达到吸附平衡.

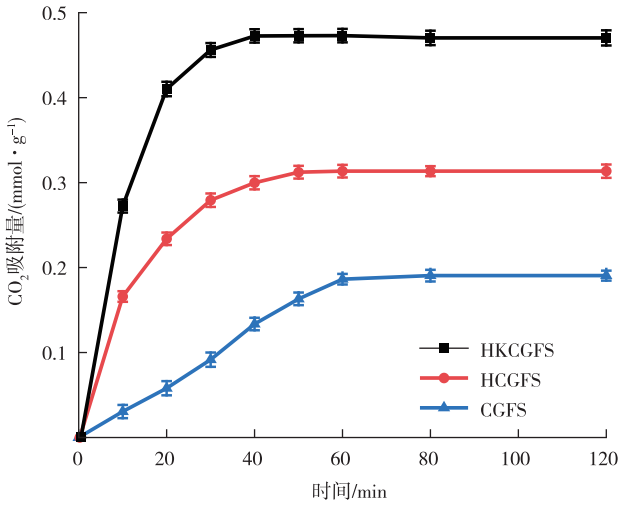


图 8　CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 CO_2 吸附量随吸附时间的变化

Fig.8　Variation of CO_2 adsorption capacity of CGFS, HCGFS and HKCGFS with adsorption time

2.5.2　气体温度对 CO_2 吸附量的影响

在 100 kPa、吸附时间为 60 min 条件下，进一步研究了气体温度对 CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 CO_2 吸附量的影响.由图 9 可知，在 25～80 ℃，CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 CO_2 吸附量均随温度升高而减少，表明该吸附过程不适合在高温条件下进行.当温度从 25 ℃升至 80 ℃时，HKCGFS 的 CO_2 吸附量由 0.47 mmol/g 显著下降至 0.26 mmol/g.这是因为 HKCGFS 对 CO_2 的吸附以物理吸附为主，其吸附机制主要依赖于范德华力作用，使 CO_2 分子附着于材料表面位点，结合能力较弱；而温度升高会加剧 CO_2 分子的热运动，促使其从吸附位点脱附，从而降低表观吸附容量.此外，HKCGFS 对 CO_2 的吸附为放热过程，升高温度有利于反应向解吸方向进行[20].尽管酸-碱协同改性通过优化孔道结构、增大比表面积与孔容提升了材料的吸附性能，但仍未改变其物理吸附占主导的本质特性，因此整体吸附能力随温度上升而下降.

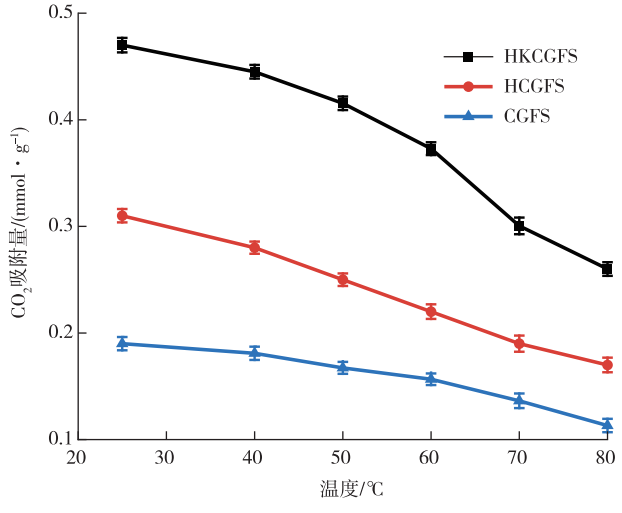


图 9　CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 CO_2 吸附量随气体温度的变化

Fig.9　Variation of CO_2 adsorption capacity of CGFS, HCGFS and HKCGFS with gas temperature

2.5.3　气体压力对 CO_2 吸附量的影响

图 10 给出了吸附时间为 60 min、温度为 25 ℃条件下，CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 CO_2 吸附量随气体压力的变化.由图可知，在 0～100 kPa，3 种材料的 CO_2 吸附量均随压力的增大而增加.其中，当压力由 20 kPa 上升至 100 kPa 时，HKCGFS 的 CO_2 吸附量由 0.22 mmol/g 增加到 0.47 mmol/g，显示出良好的压力响应特性.

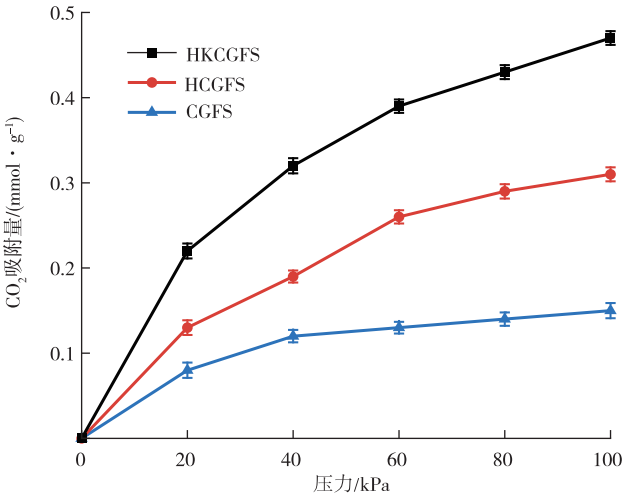


图 10　CGFS、HCGFS 和 HKCGFS 的 CO_2 吸附量随气体压力的变化

Fig.10　Variation of CO_2 adsorption capacity of CGFS, HCGFS and HKCGFS with gas pressure

2.5.4　HKCGFS 的 CO_2 吸附动力学分析

HKCGFS 凭借其发达的孔隙结构和丰富的吸附位点，表现出优于 CGFS 和 HCGFS 的 CO_2 吸附性能.为进一步探究其吸附机制，对 HKCGFS 进行了吸附动力学分析.采用伪一级[21]、伪二级[22]及 Avrami 3 种动力学模型对 HKCGFS 的 CO_2 吸附数据进行拟合分析，以揭示其吸附速率及作用机理.伪一级和伪二级模型分别适用于描述物理吸附和化学吸附主导的过程，而 Avrami 模型能够更好地反映包括多途径吸附在内的复杂吸附行为.

伪一级动力学模型：

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}). \tag{2}$$

伪二级动力学模型：

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}. \tag{3}$$

Avrami 动力学模型：

$$q_t = q_e[1 - \exp(-(k_a t)^{m_a})]. \tag{4}$$

式中：q_e为平衡吸附容量的拟合值(mmol/g)；q_t 为 t 时刻的吸附容量(mmol/g)；k_1为伪一级动力学吸附速率常数(min^{-1})；k_2 为伪二级动力学吸附速率常数(g/(mmol·min))；k_a和 m_a为 Avrami 动力学模型常数.

采用 3 种模型分别对 25 ℃下 HKCGFS 的 CO_2 吸附数据进行拟合，具体拟合参数见表 4，动力学拟合曲线如图 11 所示.从拟合优度来看，伪一级动力学模型的相关系数(R^2)大于 0.99，且优于伪二级动力学模型，与 Avrami 动力学模型相近，表明该模型适合描述 HKCGFS 对 CO_2 的吸附过程.根据伪一级动力学理论，该吸附行为以物理吸附为主[23]，主要作用力为材料表面与 CO_2 分子间的范德华力，吸附速率受 CO_2 分子在材料表面的扩散过程控制[24].

表 4　25 ℃下 HKCGFS 吸附 CO_2 的动力学模型拟合参数

Tab.4　Fitting parameters of kinetic models for CO_2 adsorption on HKCGFS at 25 ℃

动力学模型	拟合参数		
	q_e/(mmol·g^{-1})	常数	R^2
伪一级	0.49	0.086 37(k_1)	0.997 8
伪二级	0.61	0.136 8(k_2)	0.989 9
Avrami	0.49	0.087 15(k_a)，1.013 7(m_a)	0.997 6

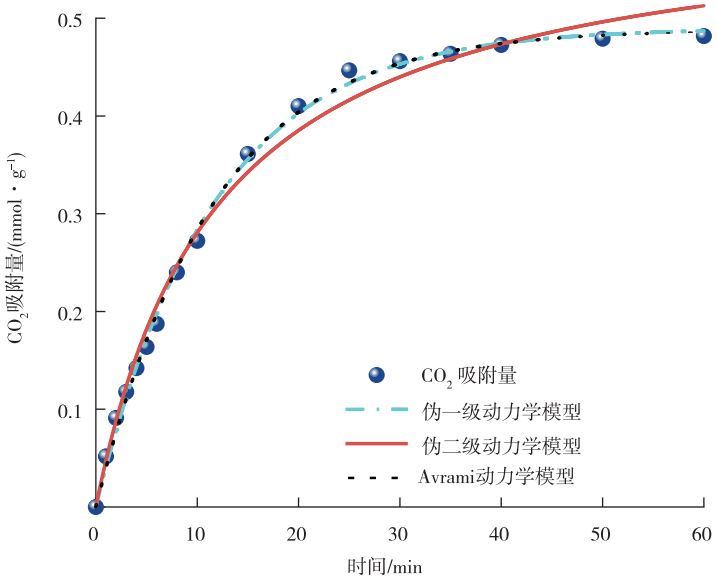


图 11　25 ℃下 HKCGFS 吸附 CO_2 的动力学拟合曲线

Fig.11　Kinetic fitting curves for CO_2 adsorption on HKCGFS at 25 ℃

2.5.5　HKCGFS 的 CO_2 吸附等温线分析

为探究 HKCGFS 与 CO_2 之间的吸附作用机制，采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 3 种吸附等温模型[25]对 CO_2 吸附行为进行拟合分析.Langmuir 模型适用于单分子层均匀吸附，Freundlich 模型适用于多层非均匀吸附，Temkin 模型则适用于反映吸附质与吸附剂之间的相互作用强度，若该模型拟合优度较高，则表明 CO_2 与 HKCGFS 之间存在显著的相互作用，且吸附热随表面覆盖度的变化不可忽略.

Langmuir 模型：

$$q_e = q_m \frac{K_L P}{1 + K_L P}. \tag{5}$$

式中：q_e和 q_m分别为吸附剂的平衡吸附量和最大吸附量(mmol/g)；P 为 CO_2 分压(kPa)；K_L表示 Langmuir 吸附常数.

Freundlich 模型：

$$q_e = K_F P^{\frac{1}{n}}. \tag{6}$$

式中：n 为吸附过程异质化程度；K_F为 Freundlich 常数.

Temkin 模型：

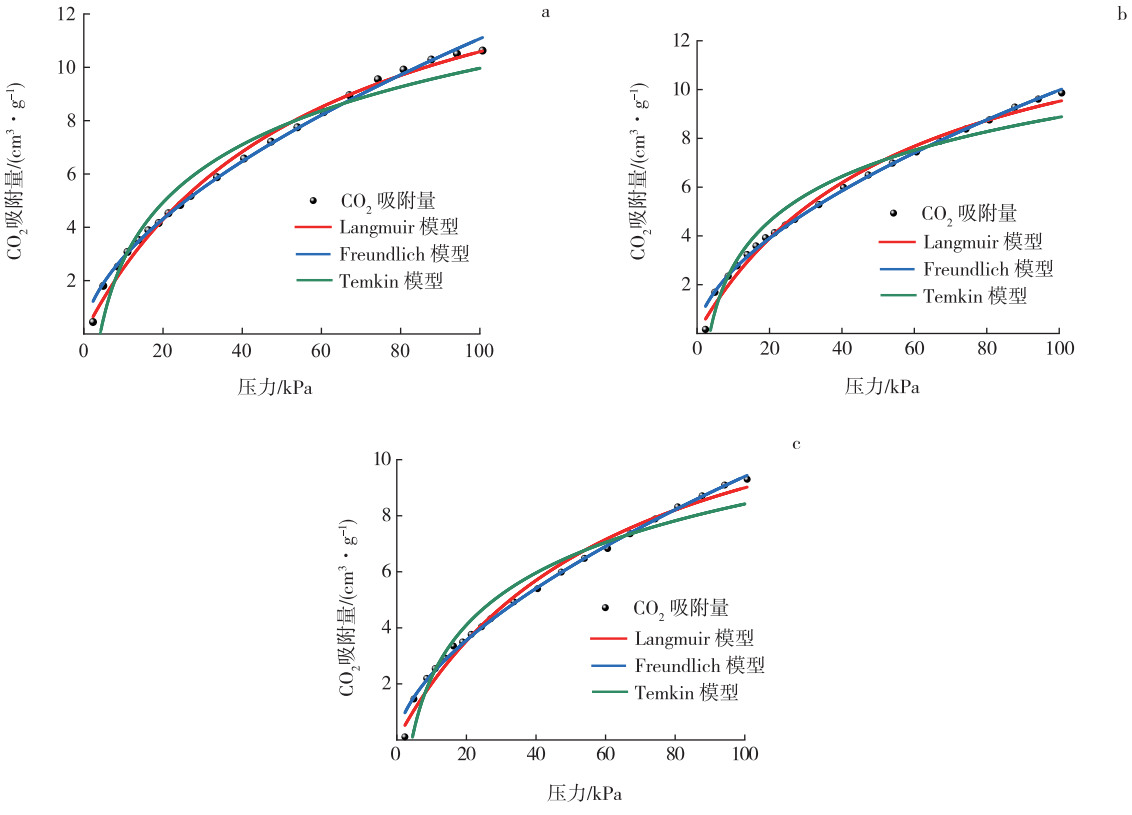
$$q_e = B\ln(K_T P), \tag{7}$$

其中

$$B = RT/b. \tag{8}$$

式中：B 为与吸附热有关的 Temkin 常数；K_T为平衡结合常数；R 为理想气体常数，取值为 8.314 J/(mol·K)；T 为绝对温度(K)；b 为与吸附热相关的常数.

图 12 给出了 HKCGFS 在 298.15、313.15、323.15 K 下的 CO_2 吸附等温线，3 种不同模型的具体拟合参数见表 5.结果显示，Freundlich 模型在 3 种温度下均表现出较高的拟合优度($R^2 > 0.99$)，表明该模型更适用于描述 HKCGFS 的 CO_2 吸附行为.进一步证实了 HKCGFS 对 CO_2 的吸附过程以物理吸附为主，符合多层吸附特征.此外，通过 Langmuir 模型拟合得出，在 298.15 K 下 HKCGFS 对 CO_2 的理论最大吸附量为16.70 cm^3/g，显示出该材料在 CO_2 捕集方面具有良好的应用潜力.



a.298.15 K；b.313.15 K；c.323.15 K.

图 12　HKCGFS 在不同温度下的 CO_2 吸附等温线

Fig.12　CO_2 adsorption isotherms of HKCGFS at different temperatures

表 5　HKCGFS 在不同温度下的 CO_2 吸附等温模型拟合参数

Tab.5　Fitting parameters of isotherm models for CO_2 adsorption on HKCGFS at different temperatures

等温线模型	参数	温度/K		
		298.15	313.15	323.15
Langmuir	K_L	0.017 3	0.017 7	0.015 8
	$q_m/(cm^3 \cdot g^{-1})$	16.70	14.89	14.68
	R^2	0.993 0	0.989 6	0.988 4
Freundlich	$1/n$	0.586 2	0.583 4	0.604 0
	K_F	0.744 5	0.679 5	0.582 3
	R^2	0.994 4	0.993 4	0.993 7
Temkin	B	0.221 7	0.283 5	0.230 4
	K_T	3.271 7	2.650 5	2.683 6
	R^2	0.970 0	0.946 6	0.933 4

3　结　论

通过酸-碱协同改性 CGFS，成功制备出一种可用于 CO_2 吸附的 HKCGFS 介孔材料，并系统研究了其微观结构、吸附性能与机理，主要结论如下：

1）CGFS 具有良好的热稳定性，酸-碱协同改性有效去除了其中的部分金属氧化物，改性前后的 CGFS 均以无定形成分为主，SiO_2 为其主要晶相.

2）酸-碱协同改性显著优化了 CGFS 的孔结构，增大了比表面积和孔容，HKCGFS 的比表面积高达 208.95 m^2/g，总孔体积提高至 0.265 cm^3/g，平均孔径约为 4.92 nm，表明其在 CO_2 吸附方面具有良好的应用潜力.

3）HKCGFS 的 CO_2 吸附量随吸附时间的延长先增加后趋于平衡，随气体温度升高而减小、随气体压力增大而增加，其在 25 ℃、100 kPa 条件下，60 min 时可达到 0.47 mmol/g 的平衡吸附量.

4）HKCGFS 对 CO_2 的吸附行为更符合伪一级动力学模型和 Freundlich 等温模型，表明该吸附过程以物理吸附为主，吸附机制涉及表面范德华力作用下的多层吸附.

参考文献：

[1] Qiao Q X，Tang B，Men X Y，et al.Synthesis of multifunctional porous carbon-silicon composites from coal gasification fine slag：adsorption of methylene blue and microwave-induced biomass catalytic pyrolysis[J].Journal of Cleaner Production，2024，435：140498.DOI：10.1016/j.jclepro.2023.140498.

[2] Zhang N N，Zhao F Q，Han R，et al.Resources recovery from coal gasification residue by combined hydrocyclone and vibrating screen and characterization of separated products[J].Process Safety and Environmental Protection，2024，184：1272-1281.DOI：10.1016/j.psep.2024.02.058.

[3] Zhang Y K，Zheng Z J，Zhang S，et al.A novel path for coal gasification fine slag high value-added utilization：preparation of high disorder level silica anode for Li^+ storage[J].Chemical Engineering Journal，2025，523：168632.DOI：10.1016/j.cej.2025.168632.

[4] Checchetto R，De Angelis M G，Minelli M.Exploring the membrane-based separation of CO_2/CO mixtures for CO_2 capture and utilisation processes：challenges and opportunities[J].Separation and Purification Technology，2024，346：127401.DOI：10.1016/j.seppur.2024.127401.

[5] Han R，Zhou A N，Zhang N N，et al.Structural properties of residual carbon in coal gasification fine slag and their influence on flotation separation and resource utilization：a review[J].International Journal of Minerals，Metallurgy and Materials，2024，31(2)：217-230.DOI：10.1007/s12613-023-2753-z.

[6] 王林涛，杨靖，夏嘉晨，等.煤气化细渣特性及其对不同染料的吸附性[J].纺织高校基础科学学报，2023，36(1)：26-35.DOI：10.13338/j.issn.1006-8341.2023.01.004.
Wang Lintao，Yang Jing，Xia Jiachen，et al.Characteristics of coal gasification fine slag and its adsorption properties for different dyes[J].Basic Sciences Journal of Textile Universities，2023，36(1)：26-35.

[7] 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.DOI：10.1016/j.jclepro.2018.12.060.

[8] Zhang J P，Zuo J，Ai W D，et al.Preparation of mesoporous coal-gasification fine slag adsorbent via amine modification and applications in CO_2 capture[J].Applied Surface Science，2021，537：147938.DOI：10.1016/j.apsusc.2020.147938.

[9] Du M J，Huang J J，Liu Z Y，et al.Reaction characteristics and evolution of constituents and structure of a gasification slag during acid treatment[J].Fuel，2018，224：178-185.DOI：10.1016/j.fuel.2018.03.073.

[10] Igalavithana A D，Choi S W，Dissanayake P D，et al.Gasification biochar from biowaste(food waste and wood waste) for effective CO_2 adsorption[J].Journal of Hazardous Materials，2020，391：121147.DOI：10.1016/j.jhazmat.2019.121147.

[11] 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 CO_2 capture[J].Journal of CO_2 Utilization，2021，50：101585.DOI：10.1016/j.jcou.2021.101585.

[12] Guo Y，Guo F H，Zhou L，et al.Investigation on co-combustion of coal gasification fine slag residual carbon and sawdust char blends：physiochemical properties，combustion characteristic and kinetic behavior[J].Fuel，2021，292：120387.DOI：10.1016/j.fuel.2021.120387.

[13] Godiya C B，Kumar S，Xiao Y H.Amine functionalized egg albumin hydrogel with enhanced adsorption potential for diclofenac sodium in water[J].Journal of Hazardous Materials，2020，393：122417.DOI：10.1016/j.jhazmat.2020.122417.

[14] Wei X F，Liu J，Yan H Y，et al.Synthesis of large mesoporous silica for efficient CO_2 adsorption using coal gasification fine slag[J].Separation and Purification Technology，2025，353：128348.DOI：10.1016/j.seppur.2024.128348.

[15] 张久朋.气化细渣制备介孔材料及在 CO_2 捕集与树脂补强、除味中的应用[D].长春：吉林大学，2022.DOI：10.27162/d.

cnki.gjlin.2022.000552.

Zhang Jiupeng.Preparation of mesoporous materials by gasification fine slag and its application in CO_2 capture,resin reinforcement and deodorizations[D].Changchun:Jilin University,2022.

[16] Qu J S,Zhang J B,Li H Q,et al.Coal gasification slag-derived highly reactive silica for high modulus sodium silicate synthesis:process and mechanism[J].Chemical Engineering Journal,2024,479:147771.DOI:10.1016/j.cej.2023.147771.

[17] Jagiello J,Kenvin J.NLDFT adsorption models for zeolite porosity analysis with particular focus on ultra-microporous zeolites using O_2 and H_2[J].Journal of Colloid and Interface Science,2022,625:178-186.DOI:10.1016/j.jcis.2022.06.044.

[18] Muttakin M,Mitra S,Thu K,et al.Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms[J].International Journal of Heat and Mass Transfer,2018,122:795-805.DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107.

[19] 宁永安,段一航,高宁博,等.煤气化渣组分回收与利用技术研究进展[J].洁净煤技术,2020,26(S1):14-19.DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19101501.

Ning Yongan,Duan Yihang,Gao Ningbo,et al.Progress of component recycling and utilization technology of coal gasification slag[J].Clean Coal Technology,2020,26(S1):14-19.

[20] Yan H Y,Zhang G J,Liu J,et al.Amine-functionalized disordered hierarchical porous silica derived from blast furnace slag with high adsorption capability and cyclic stability for CO_2 adsorption[J].Chemical Engineering Journal,2023,478:147480.DOI:10.1016/j.cej.2023.147480.

[21] Raganati F,Alfe M,Gargiulo V,et al.Kinetic study and breakthrough analysis of the hybrid physical/chemical CO_2 adsorption/desorption behavior of a magnetite-based sorbent[J].Chemical Engineering Journal,2019,372:526-535.DOI:10.1016/j.cej.2019.04.165.

[22] Liu M Y,Zhang X T,Li Z H,et al.Fabrication of zirconium(Ⅳ)-loaded chitosan/Fe_3O_4/graphene oxide for efficient removal of alizarin red from aqueous solution[J].Carbohydrate Polymers,2020,248:116792.DOI:10.1016/j.carbpol.2020.116792.

[23] Tripoonsuk C,Limahksohn M,Chalermsinsuwan B,et al.Direct air CO_2 capture in an internally circulating fluidized bed reactor:evaluating adsorption performance of Al_2O_3 and K_2CO_3/Al_2O_3 sorbents[J].Chemical Engineering Journal,2025,522:167473.DOI:10.1016/j.cej.2025.167473.

[24] Serna-Guerrero R,Sayari A.Modeling adsorption of CO_2 on amine-functionalized mesoporous silica. 2:kinetics and breakthrough curves[J].Chemical Engineering Journal,2010,161(1/2):182-190.DOI:10.1016/j.cej.2010.04.042.

[25] El Alouani M,Alehyen S,El Hadki H,et al.Synergetic influence between adsorption and photodegradation of Rhodamine B using synthesized fly ash based inorganic polymer[J].Surfaces and Interfaces,2021,24:101136.DOI:10.1016/j.surfin.2021.101136.

(责任编辑　张　会)