

功能材料

# 含钛渣制备多孔沸石分子筛吸附剂 及其 CO<sub>2</sub> 吸附性能

皇甫林<sup>1</sup>, 尚波<sup>2\*</sup>, 罗中秋<sup>1,2\*</sup>, 祖运<sup>2</sup>, 周新涛<sup>2</sup>

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000; 2. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南昆明 650500)

**摘要:** 以钒钛磁铁矿高炉冶炼产生的水淬渣为主要原料, 经“酸处理-碱熔-水热晶化”制备了多孔沸石分子筛吸附剂(简称吸附剂, 下同), 采用 XRD、SEM、FTIR 对吸附剂进行了表征, 考察了 NaAlO<sub>2</sub> 添加量对吸附剂结构的影响, 采用动态吸附法评价了吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附性能, 考察了预处理温度、吸附温度和 CO<sub>2</sub> 流量对吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响, 并利用动力学模型进行了数据拟合, 分析了其吸附行为。结果表明, 随着 NaAlO<sub>2</sub> 添加量的增加, 水热晶化产物依次完成了“无定形→初步结晶→FAU 型→LTA 型”沸石分子筛的结构转变; 制备的吸附剂(Z-4)经 350 °C 预处理, 在吸附温度 25 °C、CO<sub>2</sub> 流量分别为 1.4 mL/min(固定床反应装置)和 50 mL/min(同步热分析仪)的条件下, CO<sub>2</sub> 吸附效果最佳, 其 CO<sub>2</sub> 穿透与饱和吸附量为 2.16、3.39 mmol/g; 其 CO<sub>2</sub> 吸附行为符合拟二级动力学模型, 吸附过程由物理和化学吸附共同主导, 拟二级动力学模型吸附速率常数为 0.0785 mmol/(g·s); 经 5 次循环吸附/再生后, 其 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量保持率为 96.8%。

**关键词:** 含钛渣; 水热合成; 多孔沸石分子筛; CO<sub>2</sub> 吸附; 吸附动力学; 功能材料

中图分类号: X701; TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2024) 08-1726-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption performance of porous zeolite molecular sieve adsorbents using titanium-bearing slag

HUANGFU Lin<sup>1</sup>, SHANG Bo<sup>2\*</sup>, LUO Zhongqiu<sup>1,2\*</sup>, ZU Yun<sup>2</sup>, ZHOU Xintao<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China)

**Abstract:** Porous zeolite molecular sieve adsorbents were prepared by acid treatment-alkali melting-hydrothermal crystallization using titanium-containing blast furnace slag produced during smelting process of vanadium titanium magnetite concentrate as raw material, and characterized by XRD, SEM and FTIR, with the influence of NaAlO<sub>2</sub> addition on its structure analyzed. The CO<sub>2</sub> adsorption performance of the adsorbents obtained were evaluated via dynamic adsorption method, while the effects of pretreatment temperature, adsorption temperature and CO<sub>2</sub> flow rate on its CO<sub>2</sub> adsorption performance were further investigated and the adsorption behavior was analyzed by kinetic models. The results showed that, with the increase of NaAlO<sub>2</sub> addition, the hydrothermally crystallized product exhibited zeolite structure transforming from "amorphous → preliminary crystallization → FAU type → LTA type". The prepared adsorbent (Z-4) activated at 350 °C exhibited the best adsorption performance at adsorption temperature of 25 °C and CO<sub>2</sub> flow rate of 1.4 mL/min (fixed bed reactor) or 50 mL/min (simultaneous thermal analyzer),

收稿日期: 2023-09-21; 定用日期: 2023-11-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230795

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放课题(2022P4FZG03A); 云南省科技厅昆明理工大学“双一流”联合专项(202101BE070001-031); 昆明理工大学分析测试基金项目(2022T20160009)

作者简介: 皇甫林(1992—), 男, 博士, 工程师, E-mail: l\_huangfu@163.com。联系人: 尚波(1996—), 男, 硕士生, E-mail: bo1070159291@126.com; 罗中秋(1987—), 女, 博士, 副教授, E-mail: luozhongq@126.com。

with the CO<sub>2</sub> breakthrough and saturation adsorption capacities reaching 2.16 and 3.39 mmol/g, respectively. The CO<sub>2</sub> adsorption behavior conformed to the pseudo-second-order kinetic model, mainly dominated by physical and chemical adsorption, while the adsorption rate constant could reach 0.0785 mmol/(g·s). After 5 cycles of adsorption/regeneration, the retention rate of CO<sub>2</sub> saturation adsorption was 96.8%.

**Key words:** titanium-bearing slag; hydrothermal synthesis; porous zeolite molecular sieve; CO<sub>2</sub> adsorption; adsorption kinetics; functional materials

在中国全面高速发展的进程中, 冶金行业作为国民经济的重要基础工业, 为经济社会的发展作出了重要贡献, 但同时产生了大量的固体废弃物, 其中仅含钛高炉渣堆存量已达 7000 多万 t, 每年还以 380 多万 t 的速度增加<sup>[1]</sup>。堆积的废渣不仅占据大量的土地资源, 而且其中的金属元素流失会造成严重的环境污染, 其中一些有用元素也随之被浪费。因此, 如何实现含钛渣的资源化利用, 实现“双碳”背景下的良性循环, 已成为当下冶金行业亟待解决的重要问题。

传统含钛高炉渣的处理方法, 如制备水泥<sup>[2]</sup>、混凝土<sup>[3]</sup>、矿渣砖<sup>[4]</sup>及玻璃<sup>[5]</sup>等, 可以部分实现高炉渣的资源化利用, 但不能充分发挥其价值。因此, 研究者们开始致力于开发新的利用途径, 例如: 提取有价金属<sup>[6-7]</sup>、制备催化剂<sup>[8-9]</sup>和吸附剂<sup>[10-11]</sup>等, 以此来充分实现高炉渣的高价值化利用。当今各类环境污染问题日益严峻, 而每年超亿吨的 CO<sub>2</sub> 等温室气体排放引起的全球气候变暖更是雪上加霜, 这些都严重影响了人类的生活。在此背景下, 如何结合固废的资源化利用与 CO<sub>2</sub> 捕集来协同改善环境污染问题, 成为当前的研究热点。

沸石分子筛是一种含水的碱金属或碱土金属铝硅酸盐晶体, 具备均一可调的孔结构和良好的水热稳定性<sup>[12-13]</sup>, 其比表面积较大, 因此对废水中的污染物<sup>[14-16]</sup>和 CO<sub>2</sub> 等温室气体<sup>[17-19]</sup>均具有很好的吸附和捕获效果, 其中, 八面结构分子筛 (FAU)、丝光结构分子筛 (MOR)、五硅分子筛 (MFI)、立方结构分子筛 (LTA) 等多孔沸石分子筛及其改性材料是最为常见的 CO<sub>2</sub> 吸附剂<sup>[20]</sup>。贾贺<sup>[21]</sup>利用稻壳灰为硅源制备了不同富铝 ZSM-5 分子筛, CO<sub>2</sub> 饱和和吸附量最高为 2.39 mmol/g。而拥有八面体骨架结构的 X 型和立方体的 LTA 型沸石分子筛的 CO<sub>2</sub> 饱和和吸附量分别达 3.70 和 2.12 mmol/g<sup>[22]</sup>。为解决合成沸石分子筛过程中硅、铝源成本问题, 研究者们通过利用富含硅、铝组分的粉煤灰<sup>[23]</sup>、偏高岭土<sup>[24]</sup>、高炉渣<sup>[25]</sup>、煤矸石<sup>[26]</sup>等废弃物替代人工合成原料制备沸石分子筛, 这样既实现了固废的资源化利用, 同时可达到“以废治废”和“以污治污”的目的。CHEN 等<sup>[27]</sup>以粉煤灰为原料, 采用微波和超声协同活化的方法制备了结晶度和纯度较高的 K-MER 沸石分子筛, 其 CO<sub>2</sub> 饱和和吸附量最大为 2.12 mmol/g。KALVACHEV 等<sup>[28]</sup>采用沸石制取、熔融-水热处理的两级工艺, 用粉煤灰制备了 X 型沸石分子筛, 在

22 °C 下对 CO<sub>2</sub> 的饱和和吸附量达 1.36 mmol/g。VERRECCHIA 等<sup>[29]</sup>以粉煤灰为原料, 通过碱熔融联合水热法制备了 X 型沸石分子筛, 其 CO<sub>2</sub> 饱和和吸附量最大为 3.3 mmol/g。可见, 以固废为原料制备多孔沸石分子筛吸附剂, 具有良好的可行性和应用前景。然而, 目前以含钛渣为原料制备多孔沸石分子筛的研究鲜见文献报道。

本文拟以钒钛磁铁高炉冶炼产生的水淬渣为主要原料, 通过“酸处理-碱熔-水热晶化”策略来合成系列多孔沸石分子筛吸附剂, 重点考察原料配比对沸石分子筛结构类型的影响; 采用动态吸附法评价不同条件下吸附剂对 CO<sub>2</sub> 吸附性能, 并利用动力学模型进行数据拟合分析其吸附行为。以期对含钛渣的综合利用提供思路和参考。

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂与仪器

钒钛磁铁高炉冶炼产生的水淬渣 (简称含钛渣, TBFS), 四川某冶炼厂; NaOH、NaAlO<sub>2</sub>、盐酸 (浓度 5 mol/L), AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司。

TTR III 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Epsilon I 型 X 射线荧光光谱分析仪 (XRF), 英国 Malvern 公司; Qunanta 200 型扫描隧道电子显微镜 (SEM), 荷兰 FEI 公司; ASAP 2460 型物理吸附仪, 美国 Merck 公司; TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; TILON BMG-3 型气相在线过程质谱仪 (MS), Tilon GRP 科技有限公司; STA449 型同步热分析仪 (TGA), 德国 Netzsch 公司。

### 1.2 制备方法

以含钛渣为原料制备多孔沸石分子筛吸附剂的流程示意图如图 1 所示。

#### 1.2.1 含钛渣预处理

将含钛渣在 80 °C 干燥 24 h 后, 用球磨机粉磨 4 h 过 200 目筛制得 TBFS 粉末。经 XRF 测得 TBFS 主要化学组成为 CaO (质量分数 27.96%)、TiO<sub>2</sub> (质量分数 12.63%)、SiO<sub>2</sub> (质量分数 25.22%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (质量分数 12.19%)、MgO (质量分数 9.59%) 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (质量分数 8.59%) 等, 其中, SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以无定形态存在。

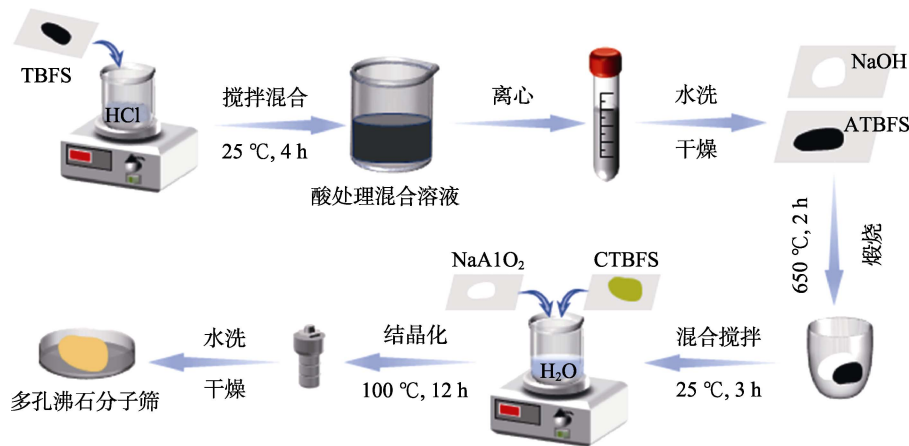


图 1 以含钛渣为原料制备多孔沸石分子筛吸附剂的流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of porous zeolite adsorbent prepared from titanium-bearing slag

### 1.2.2 多孔沸石分子筛的制备

以 TBFS 粉末为原料, 制备多孔沸石分子筛。具体步骤为: 按照固液比 (g : mL) 1 : 12, 称取 30 g TBFS 粉末, 加入到 360 mL 浓度为 5 mol/L 盐酸中, 室温下搅拌 4 h 后, 以 8000 r/min 的速率离心, 沉淀用去离子水洗至中性后, 在 100 °C 下干燥 12 h, 得到酸处理渣 (ATBFS); 随后, 按  $m(\text{NaOH}) : m(\text{ATBFS}) = 1.2 : 1.0$ , 称取 12 g (0.3 mol) NaOH 和 10 g 的 ATBFS 混合均匀后倒入坩埚中, 在 650 °C 下煅烧 2 h, 待冷却后用研钵研磨成粉 (样品累计粒度分布达到 10%、50% 和 90% 时所对应的粒径:  $D_{10} = 3.68 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 30.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 97.3 \mu\text{m}$ ), 得到煅烧样品 (CTBFS); 最后, 称取 12 g 的 CTBFS、一定量 (1.6、3.2、4.0、5.2、6.4、8.0 g)  $\text{NaAlO}_2$  和 72 mL 去离子水置于烧杯混合后, 将烧杯放置在磁力搅拌器上, 室温下搅拌反应 3 h 后, 转移到 100 mL 晶化反应釜中, 在 100 °C 下晶化 12 h, 反应结束后冷却至室温, 样品经过滤、去离子水洗涤后于 100 °C 下干燥 12 h, 制得粉末状多孔沸石分子筛吸附剂。根据加入的  $\text{NaAlO}_2$  质量, 样品名分别标记为 Z-1、Z-2、Z-3、Z-4、Z-5 和 Z-6。

### 1.3 样品表征

采用 XRD 表征样品的物相组成, 操作参数:  $\text{Cu K}\alpha$  辐射源 ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ), 管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $5^\circ \sim 90^\circ$ 。采用 XRF 测定样品化学元素组成。采用 SEM 表征样品表面的微观形貌变化。采用物理吸附仪测定样品的比表面积和孔体积, 样品在 350 °C 下抽真空预处理 4 h, 液氮冷却至  $-196^\circ\text{C}$ , 进行低温  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验, 并利用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算比表面积, HK (Horvath-Kawazoe) 法计算微孔的孔容和孔径分布, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法计算介孔的孔容和孔径分布。采用 FTIR

通过 KBr 压片法测定样品表面官能团结构变化, 扫描范围  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。

### 1.4 $\text{CO}_2$ 吸附性能评价

#### 1.4.1 不同 $\text{NaAlO}_2$ 添加量的影响

在固定床反应装置上进行  $\text{CO}_2$  动态吸附性能测试。首先, 将吸附剂样品进行压片、研磨、过筛 (40~60 目); 然后, 称取 0.5 g 吸附剂装入石英管 ( $6 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 40 \text{ cm}$ ) 中, 将系统温度升至 350 °C, 通入氩气 ( $20 \text{ mL/min}$ ), 保持 2 h, 以除去样品中的水分和系统其他气体; 待系统温度冷却至 25 °C, 通入  $\text{CO}_2/\text{Ar}$  混合气体 ( $\text{Ar} : 18.6 \text{ mL/min}$ ;  $\text{CO}_2 : 1.4 \text{ mL/min}$ ) 进行动态吸附实验, 通过气相在线过程质谱仪检测  $\text{CO}_2$  出口浓度, 待其  $< 1 \text{ mmol/L}$  时, 定义为穿透点, 此时的  $\text{CO}_2$  吸附量为穿透吸附量 ( $\text{mmol/g}$ ); 当出口浓度趋于入口浓度时, 表明吸附达饱和, 此时的  $\text{CO}_2$  吸附量为饱和吸附量 ( $\text{mmol/g}$ )。根据动态吸附曲线按公式 (1) 计算  $\text{CO}_2$  吸附量<sup>[30]</sup>:

$$q_t = \frac{v \int_0^t (\varphi_0 - \varphi) dt T_0}{m V_m T} \quad (1)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻  $\text{CO}_2$  吸附量,  $\text{mmol/g}$ ;  $m$  为吸附剂质量,  $\text{g}$ ;  $v$  为混合气体流量,  $\text{mL/min}$ ;  $\varphi_0$  和  $\varphi$  分别为  $\text{CO}_2$  的初始和出口处测定的体积分数, %;  $T$  为实验温度,  $\text{K}$ ;  $T_0$  为 273.15  $\text{K}$ ;  $V_m$  是标准摩尔体积,  $22.4 \text{ L/mol}$ ;  $t$  为吸附时间,  $\text{min}$ 。

#### 1.4.2 不同预处理温度的影响

经 1.4.1 节得到  $\text{CO}_2$  动态吸附性能最优的吸附剂, 按照 1.4.1 节步骤, 在吸附温度 25 °C、 $\text{CO}_2$  流量为  $50 \text{ mL/min}$  条件下, 考察不同预处理温度 (150、350、550 °C) 对  $\text{CO}_2$  吸附性能的影响。

#### 1.4.3 不同吸附温度的影响

经 1.4.1 节得到  $\text{CO}_2$  动态吸附性能最优吸附剂, 按照 1.4.1 节步骤, 固定预处理温度 350 °C、 $\text{CO}_2$

流量为 50 mL/min 条件下, 考察不同吸附温度 (25、50、75 °C) 对吸附剂 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响。

#### 1.4.4 循环性能

优异的循环再生能力是评价吸附剂性能的另一重要指标。为了探究利用含钛渣合成的多孔沸石分子筛吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的循环吸附稳定性, 经 1.4.2 节得到 CO<sub>2</sub> 动态吸附性能最优吸附剂, 采用同步热分析仪, 将吸附剂在 0.1 MPa、350 °C 及氩气气氛下 (50 mL/min) 预处理 2 h, 待系统温度冷却至 25 °C, 通入 CO<sub>2</sub> 气体 (50 mL/min) 进行吸附实验, 吸附过程在恒温下持续 2 h, 待吸附平衡后在氩气氛围下持续升温至 350 °C 脱气 2 h, 待系统冷却至 25 °C, 通入 CO<sub>2</sub> 持续吸附 2 h, 如此循环吸附 5 次。

#### 1.5 CO<sub>2</sub> 吸附动力学

为更好地描述所制备的多孔沸石分子筛吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附性能, 研究 CO<sub>2</sub> 吸附过程中的质量传递过程, 需对吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附过程进行动力学分析, 用于预测 CO<sub>2</sub> 吸附速率及为 CO<sub>2</sub> 吸附机制提供有价值的信息。

在环境压力下, 吸附动力学实验在同步热分析仪上进行。称取约 5~15 mg 样品放入致密氧化铝坩埚中。在实验前, 将吸附剂在 0.1 MPa、350 °C 及氩气气氛下 (50 mL/min) 预处理 2 h, 以除去样品中的水分和系统其他气体。然后, 待系统温度冷却至 25 °C, 通入 CO<sub>2</sub> 气体 (50 mL/min) 进行吸附实验, 吸附过程在恒温下持续 2 h。当观察到曲线不再继续上升, 趋于平缓状态, 说明吸附到达平衡。通过热重分析仪记录样品质量随时间变化的百分数 ( $w$ , %), 按公式 (2) 计算 CO<sub>2</sub> 吸附量<sup>[31]</sup>:

$$Q = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 1000 = 10w \quad (2)$$

式中:  $Q$  为 CO<sub>2</sub> 吸附量, mg/g;  $m_0$  为吸附剂的初始质量, mg;  $m_t$  为达到吸附平衡时吸附剂的质量, mg;  $w$  为整个吸附过程中吸附剂质量随时间变化的百分数, %。

基于上述实验结果, 采用拟一级和拟二级动力学模型分析 CO<sub>2</sub> 分子在多孔沸石分子筛吸附剂中的吸附行为。拟一级吸附动力学模型用于描述吸附质在吸附剂表面的吸附是物理吸附主导<sup>[32]</sup>, 其吸附速率与吸附位点数量之间成正比关系, 是目前最常用的吸附速率模型; 拟二级动力学模型主要用于描述化学吸附控制的吸附速率, 吸附活性中心的数量与吸附速率直接相关, 与该数量的平方成正比<sup>[32]</sup>。拟一级和拟二级吸附动力学模型如公式 (3)、(4) 所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中:  $q_t$  是  $t$  时的 CO<sub>2</sub> 吸附量, mmol/g;  $q_e$  是平衡时的 CO<sub>2</sub> 吸附量, mmol/g;  $k_1$  是准一级速率常数, s<sup>-1</sup>;  $k_2$  是准二级速率常数, mmol/(g·s)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂结构性质分析

图 2 为 TBFS、ATBFS 及 Z-1~Z-6 的 XRD 谱图。

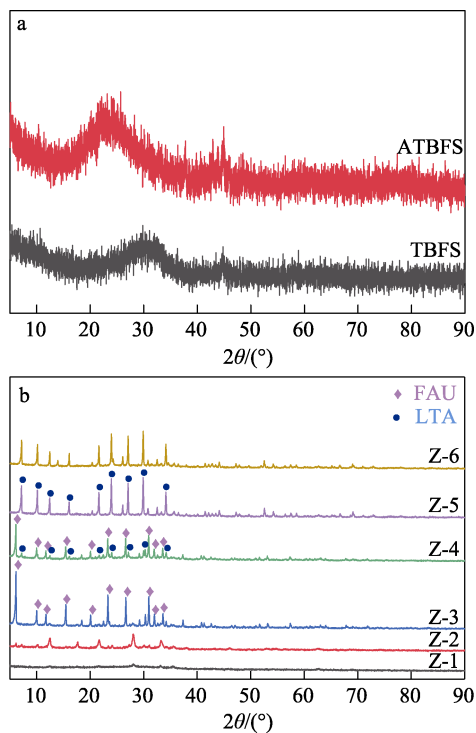


图 2 含钛渣和酸处理渣 (a) 及制备的多孔沸石分子筛吸附剂 (b) 的 XRD 谱图

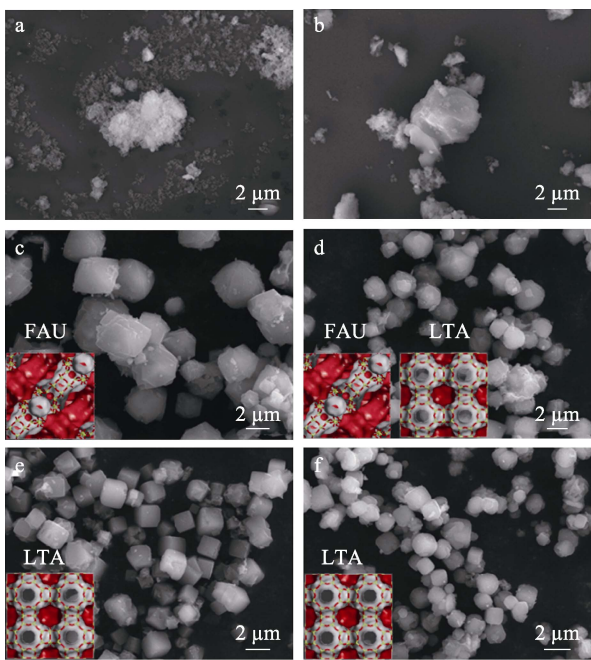
Fig. 2 XRD patterns of titanium-bearing slag and acid treatment slag (a) and zeolite molecular sieve adsorbents (b)

从图 2a 可以看出, TBFS 谱图中可以观察到  $2\theta=20^\circ\sim 40^\circ$  范围内的宽衍射峰, 其对应于含钛渣中的非晶相<sup>[33]</sup>; ATBFS 谱图中可以看到  $2\theta=15^\circ\sim 35^\circ$  范围内的宽衍射峰, 其与无定形的 SiO<sub>2</sub> 有关<sup>[34]</sup>, 这表明, 酸处理过程中, 含钛渣与盐酸反应后生成了无定形 SiO<sub>2</sub>, 这为后续合成沸石分子筛提供了优质的硅源。

从图 2b 可以看出, 当 NaAlO<sub>2</sub> 添加量较低时 (1.6 和 3.2 g) 制备的 Z-1 和 Z-2 并未出现明显的衍射峰信号, 这表明其材料还是以无定形为主。当 NaAlO<sub>2</sub> 添加量增至 4.0 g 时, 制备的 Z-3 在  $2\theta=6.1^\circ$ 、 $10.0^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $15.4^\circ$ 、 $20.1^\circ$ 、 $23.3^\circ$  和  $31.0^\circ$  等处出现了明显的衍射峰, 这归属于 FAU 型分子筛的典型特征衍射峰<sup>[35]</sup>, 表明该样品在水热合成过程中趋向于形成 FAU 型沸石分子筛结构; 当 NaAlO<sub>2</sub> 添加量增至 5.2 g

时,制备的 Z-4 仍然表现出 FAU 型沸石分子筛结构,但其衍射峰强度有所降低,且出现了少量归属于 LTA 型沸石分子筛的特征衍射峰( $2\theta=7.1^\circ$ 、 $10.1^\circ$ 、 $12.3^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $21.6^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $27.1^\circ$ 、 $29.9^\circ$ 和  $34.2^\circ$ )<sup>[36]</sup>,表明水热结晶过程中,Z-4 部分结构趋向转变为 LTA 型沸石分子筛,成为 FAU 型与 LTA 型分子筛的共晶结构;继续增加  $\text{NaAlO}_2$  添加量至 6.4 g,制备的 Z-5 的 XRD 谱图上仅出现与 LTA 型沸石分子筛相吻合的特征衍射峰,表明 Z-5 已彻底转变为 LTA 型沸石分子筛结构;当  $\text{NaAlO}_2$  添加量增至 8.0 g 时,制备的 Z-6 依旧表现为 LTA 型分子筛结构,但其衍射峰强度开始降低,表明过高  $\text{NaAlO}_2$  添加量不利于 LTA 型沸石结构的形成,这主要可能是由于合成体系的碱性环境过强。以上结果表明,TBFS 在经过“酸处理-碱熔-水热晶化”系列步骤处理后可制备不同结构的沸石分子筛吸附剂, $\text{NaAlO}_2$  添加量决定了沸石分子筛结构类型。

图 3 为 Z-1~Z-6 的 SEM 图。



a—Z-1; b—Z-2; c—Z-3; d—Z-4; e—Z-5; f—Z-6

图 3 不同多孔沸石分子筛吸附剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of different zeolite molecular sieve adsorbents

从图 3 可以看出,Z-1 样品颗粒堆积呈无规则形式(图 3a),说明其未产生特定规则的晶体形貌;Z-2 样品表现出光滑表面的大颗粒结晶体,并伴有少部分晶体生成(图 3b),但尚未转化为规则的沸石分子筛形貌,这与 XRD 表征的结果一致;Z-3 样品中可以明显地观察到一种八面体晶体结构(图 3c),这归属于 FAU 型沸石分子筛的特征形貌<sup>[37]</sup>,其晶粒尺寸约 2~3 μm;Z-4 样品表现出均匀的八面体结构,

晶粒较小,除此之外,还存在一些不规则的结构形貌,且有向立方体结构转变的趋势(图 3d),可能是由于存在 LTA 型分子筛共晶结构;Z-5 样品形貌结构表现为规则的立方体结构(图 3e),晶粒大小约 1~2 μm,这归属于 LTA 型沸石分子筛的特征形貌<sup>[38]</sup>;Z-6 样品立方体结构的棱边更圆滑(图 3f),这可能是过多  $\text{NaAlO}_2$  的添加导致硅铝比减小,阻碍了沸石分子筛的结晶,降低了其结晶度,这也与 XRD 表征结果相吻合。

图 4 为 Z-1~Z-6 的 FTIR 谱图。

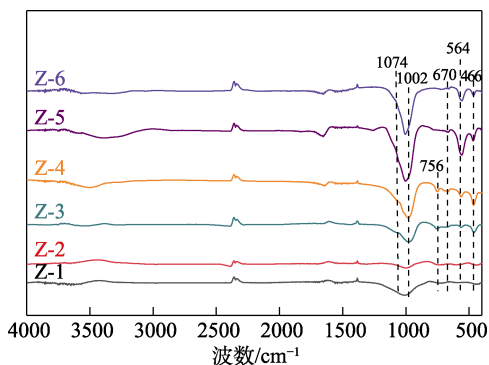


图 4 不同多孔沸石分子筛吸附剂的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of different zeolite molecular sieve adsorbents

从图 4 可以看出,Z-1 和 Z-2 样品仅出现  $1002\text{ cm}^{-1}$  处与 T—O—T (T=Al、Si) 结构相关的吸收峰,说明此两种样品未形成沸石分子筛的规则晶体结构,这与 XRD 和 SEM 结果相吻合;Z-3 样品中出现的  $1074$  和  $1002\text{ cm}^{-1}$ 、 $756$  和  $564\text{ cm}^{-1}$ 、 $466\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,分别对应于 T—O—T (T=Al、Si) 的对称拉伸振动、与方钠石( $\beta$ )笼的双六元环(D6R)连接相关的指纹峰、T—O 的弯曲振动峰<sup>[39]</sup>,以上吸收峰的出现说明 Z-3 样品为 FAU 型沸石分子筛;与 Z-3 样品不同的是,Z-4 样品还出现了  $670\text{ cm}^{-1}$  处归属于双四元环(D4R)结构中 T—O—T (T=Al、Si) 的对称拉伸振动峰<sup>[40]</sup>,说明该样品中存在 LTA 型结构的沸石分子筛,这与 XRD 结果相吻合;Z-5 和 Z-6 样品中  $756\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,同时伴随着  $564\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰偏移至  $550\text{ cm}^{-1}$  处,该峰与双四元环(D4R)结构中 T—O—T (T=Al、Si) 的对称拉伸振动相关<sup>[41]</sup>,说明在过高  $\text{NaAlO}_2$  添加量下,水热合成过程中次级结构单元更趋向于 D4R 结构,而形成 LTA 型沸石分子筛。

图 5 为  $\text{NaAlO}_2$  添加量不同条件下合成 Z-1~Z-6 过程示意图。从图 5 可以看出,路线 1 中,在低  $\text{NaAlO}_2$  添加量条件下,经水热合成及  $\text{Na}^+$  诱导,无定形硅铝  $\text{TO}_4$  (T=Al、Si) 四面体结构更容易形成

D6R 次级结构单元, 进而通过六元环用 6 个氧桥相互连接相邻的两个  $\beta$  笼, 随之 8 个  $\beta$  笼连接形成一个  $\alpha$  笼, 最后形成 FAU 型沸石分子筛。然而, 随着 NaAlO<sub>2</sub> 添加量的增加, 从路线 2 可以看出, 水热合成体系中的 pH 增大, Na<sup>+</sup> 质量分数增加 (表 1), 导致无定形硅铝 TO<sub>4</sub> 四面体结构更容易形成

D4R 次级结构单元, 随后通过四元环用 4 个氧桥相互连接相邻的两个  $\beta$  笼, 随之 8 个  $\beta$  笼连接形成立方晶系的 LTA 型沸石分子筛。

图 6 为 Z-1~Z-6 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线、HK 微孔孔径分布图及 BJH 介孔孔径分布图。表 1 为 Z-1~Z-6 的结构性质。

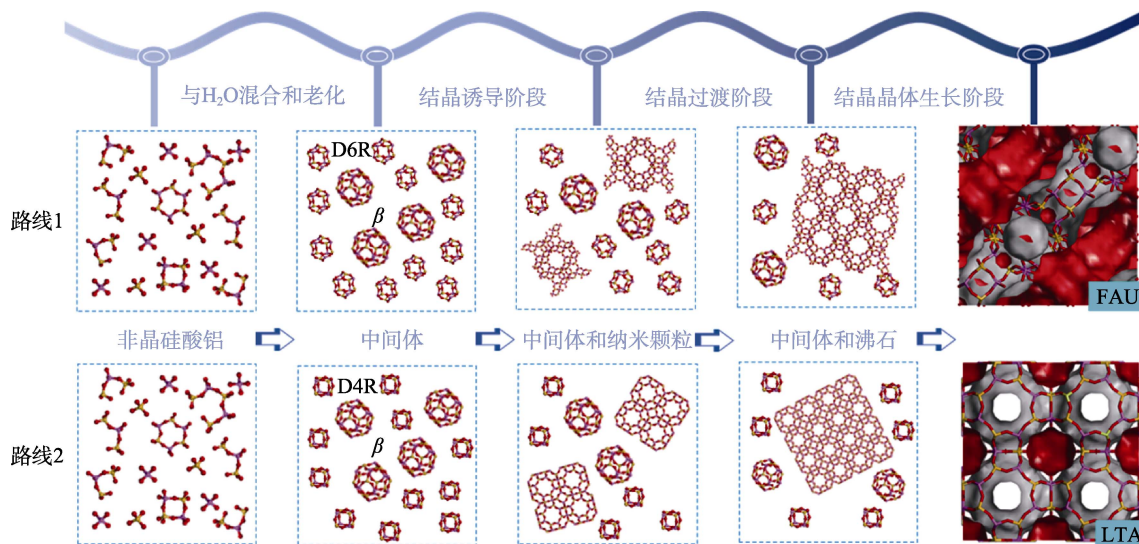


图 5 不同多孔沸石分子筛吸附剂合成过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of preparation process of different zeolite molecular sieve adsorbents

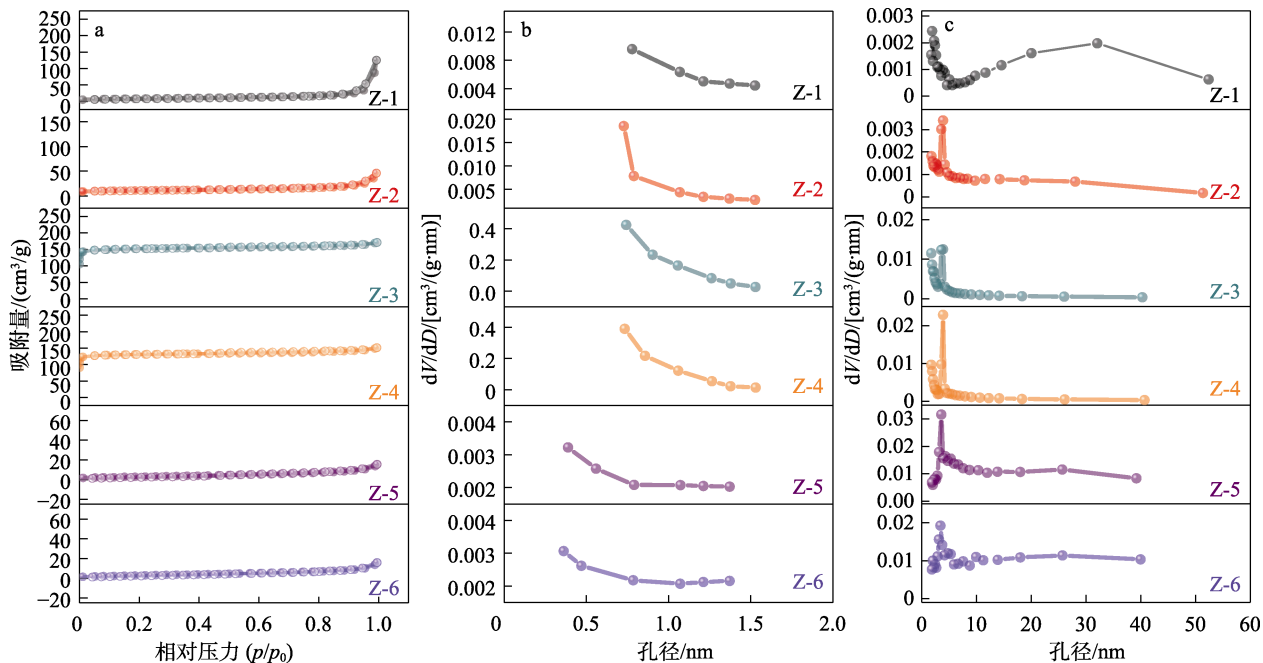


图 6 不同多孔沸石分子筛吸附剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (a)、HK 微孔孔径分布 (b) 及 BJH 介孔孔径分布 (c)

Fig. 6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a), HK microporous distribution (b), and BJH mesoporous distribution (c) of different zeolite molecular sieve adsorbents

从图 6a 可以看出, Z-1 和 Z-2 样品表现为 IV 型等温线<sup>[42]</sup>, 在较高的相对压力区域 (0.4 < p/p<sub>0</sub> < 1.0) 内出现明显的回滞环, 说明材料中存在介孔结构, 其介孔孔径分别约为 29.10、15.60 nm (图 6b、c,

表 1), 这是由于低 NaAlO<sub>2</sub> 添加量无法让 Z-1 和 Z-2 形成晶体, 材料依旧主要以 ATBFS 的介孔形式存在。随着 NaAlO<sub>2</sub> 添加量的增加, 制备的 Z-3 和 Z-4 样品对应微孔结构相关的 I 型吸附等温线 (图 6a)<sup>[38]</sup>, 它

们在非常低的相对压力下 ( $p/p_0 < 0.1$ )  $N_2$  吸附量显著增加, 而后随着相对压力缓慢上升 ( $0.4 < p/p_0 < 1.0$ ), 吸附曲线与脱附曲线几乎在同一位置, 表明 Z-3 和 Z-4 的吸附构型主要为物理吸附, 同时证实了微孔的存在, 微孔孔径约为 0.78 nm (图 6b), 符合 FAU 型分子筛十二元环孔结构特征<sup>[43]</sup>。由表 1 可知, Z-3 和 Z-4 微孔比表面积分别达到 576.3、492.3  $m^2/g$ 。当  $NaAlO_2$  添加量持续增加, 制备的 Z-5 和 Z-6 样品

BET 比表面积仅约为 11  $m^2/g$ , 这与 LTA 型分子筛的孔结构特征严重不符<sup>[44]</sup>。出现这种情况的原因是, LTA 型分子筛的孔径约为 0.36~0.38 nm (图 6b), 与  $N_2$  分子的直径 (0.36 nm) 非常接近, 所以  $N_2$  很难有效进入 LTA 型分子筛的孔内, 导致 LTA 型分子筛的吸脱附能力不足。这种情况可能也会影响 Z-5 和 Z-6 样品对  $CO_2$  (动力学直径为 0.34 nm) 的吸附能力。

表 1 不同多孔沸石分子筛吸附剂的结构性质  
Table 1 Structural properties of different zeolite molecular sieve adsorbents

吸附剂	$Na^+$ 质量分数/%	$n(Si)/n(Al)$	比表面积/ $(m^2/g)$	微孔比表面积/ $(m^2/g)$	总孔容/ $[cm^3/(g \cdot nm)]$	微孔孔容/ $[cm^3/(g \cdot nm)]$	介孔孔径/nm
Z-1	—	—	28.30	1.7	0.19	—	29.10
Z-2	—	—	40.50	24.0	0.07	0.009	15.60
Z-3	14.69	1.30	619.40	576.3	0.27	0.216	0.78
Z-4	15.57	1.17	531.20	492.3	0.23	0.184	0.78
Z-5	16.58	1.08	11.13	0.8	0.02	0.0004	0.38
Z-6	17.39	1.02	11.12	1.6	0.02	0.0009	0.36

注: “—” 表示无数据。

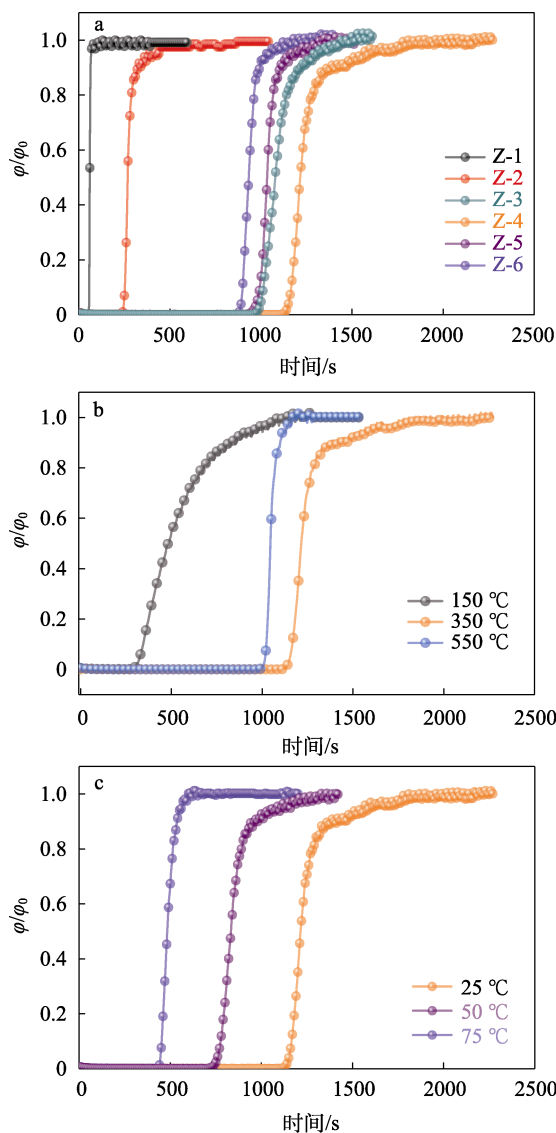
### 2.2 $CO_2$ 吸附性能分析

按 1.4.1 节进行  $CO_2$  吸附实验, 图 7a、d 为 Z-1~Z-6 的  $CO_2$  动态吸附穿透曲线和  $CO_2$  穿透和饱和吸附量。

从图 7a 可以看出, 随着  $NaAlO_2$  添加量的增加, Z-1~Z-6 对  $CO_2$  吸附性能呈先上升后下降的趋势, Z-1~Z-6 的  $CO_2$  吸附穿透点分别为 53、229、953、1094、912、860 s, 经公式 (1) 计算, 它们的  $CO_2$  穿透吸附量分别为 0.16、0.48、1.87、2.16、1.81、1.68  $mmol/g$ ,  $CO_2$  饱和吸附量分别为 0.45、0.72、3.20、3.39、2.41、2.16  $mmol/g$  (图 7d), Z-4 表现出最佳的  $CO_2$  吸附性能。结合表 1 分析, 这可能主要是因为, Z-4 主要为 FAU 型沸石分子筛, 且处在与  $CO_2$  接触的  $\alpha$  笼中  $Na^+$  吸附位数量高于其他吸附剂<sup>[43,45]</sup>。

图 7b、e 为不同预处理温度对 Z-4 样品  $CO_2$  动态吸附穿透曲线和  $CO_2$  穿透和饱和吸附量的影响结果。

从图 7b 可以看出, 随着 Z-4 样品活化温度 (150、350、550  $^{\circ}C$ ) 的增加, 在 25  $^{\circ}C$  时的  $CO_2$  穿透吸附时间呈先增长后下降趋势,  $CO_2$  吸附穿透点分别为 272、1094、1002 s。经公式 (1) 计算,  $CO_2$  穿透吸附量分别达到 0.52、2.16 和 1.91  $mmol/g$  (图 7e), 这是因为, 随着活化温度的增加, 样品中吸附的气体杂质和结晶水被脱除, 从而暴露出更多的吸附位点。相比之下, 样品经 350 和 550  $^{\circ}C$  活化后, 其  $CO_2$  穿透吸附量 (2.16 和 1.91  $mmol/g$ ) 相差不大, 这是因为样品中的气体杂质及结晶水在 350  $^{\circ}C$  时已经基本被脱除, 因此, 后续研究可选用 350  $^{\circ}C$  进行活化, 降低预处理能耗。



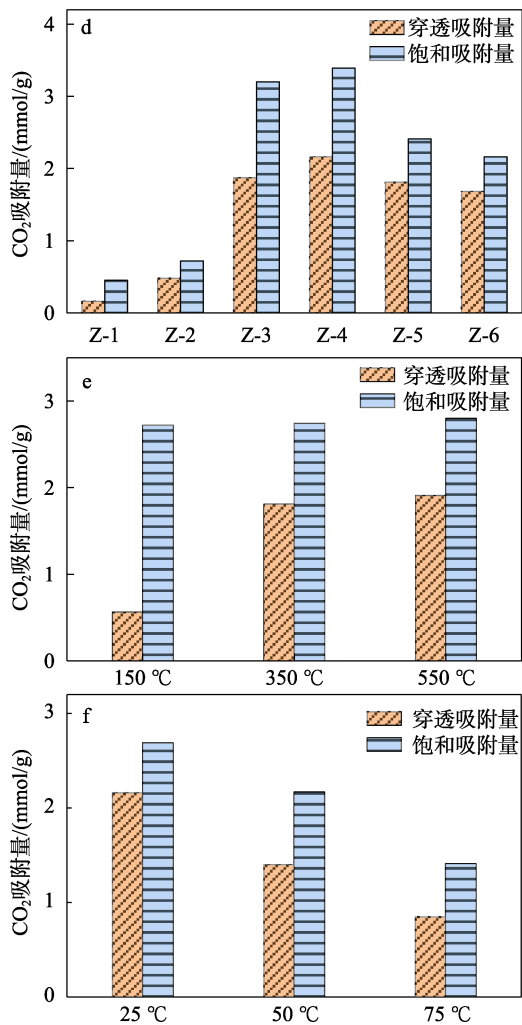


图 7 不同多孔沸石分子筛吸附剂的 CO<sub>2</sub> 动态吸附穿透曲线 (a) 及其相应的 CO<sub>2</sub> 穿透和饱和吸附量 (d); 不同预处理温度 (b、e) 和不同吸附温度 (c、f) 对 Z-4 的 CO<sub>2</sub> 动态吸附穿透曲线及其相应的 CO<sub>2</sub> 穿透和饱和吸附量的影响

Fig. 7 CO<sub>2</sub> dynamic adsorption penetration curves of different porous zeolite molecular sieve adsorbents (a) and their corresponding CO<sub>2</sub> penetration and saturation adsorption amounts (d); Effects of different pretreatment temperatures (b, e) and adsorption temperatures (c, f) on CO<sub>2</sub> dynamic adsorption penetration curves of Z-4 and their corresponding CO<sub>2</sub> penetration and saturation adsorption capacity

图 7c、f 为不同吸附温度对 Z-4 样品的 CO<sub>2</sub> 动态吸附穿透曲线和 CO<sub>2</sub> 穿透和饱和吸附量的影响结果。从图 7c 可以看出, 随着吸附温度 (25、50、75 °C) 升高, Z-4 的 CO<sub>2</sub> 穿透点分别为 1094、694、424 s。经公式 (1) 计算, Z-4 在 25 °C 的吸附温度下, CO<sub>2</sub> 穿透吸附量和饱和吸附量达到最大, 分别为 2.16、3.39 mmol/g (图 7f)。说明 Z-4 的最佳吸附温度为 25 °C。这是因为, Z-4 样品中主要吸附位点为 Na<sup>+</sup>, 与 CO<sub>2</sub> 间吸附作用力较弱, 所以过高温不利于 CO<sub>2</sub> 吸附, 但有利于 CO<sub>2</sub> 脱附, 可实现循环再生。

因此, 在后续实验中吸附剂吸附温度设定为 25 °C。

图 8 为 Z-4 的 CO<sub>2</sub> 吸附循环再生性能考察结果。

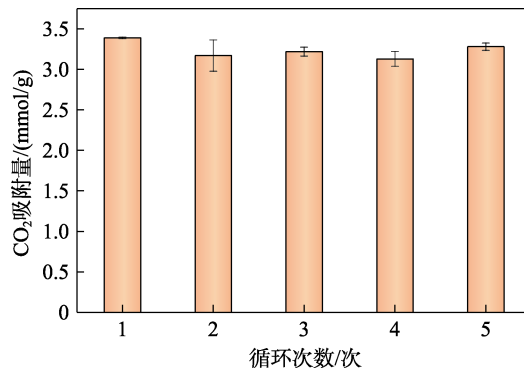


图 8 Z-4 的 CO<sub>2</sub> 吸附循环再生性能

Fig. 8 CO<sub>2</sub> adsorption and recycling performance of Z-4

从图 8 可以看出, 在第 1 次使用时, Z-4 的 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量为 3.39 mmol/g。经过 5 次吸附-脱附循环后, CO<sub>2</sub> 饱和吸附量为 3.28 mmol/g, CO<sub>2</sub> 饱和吸附量保持率为 96.8%, 这表明 Z-4 具备良好的循环稳定性。

将不同类型的多孔沸石分子筛吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能同本文 Z-4 的 FAU 和 LTA 共晶结构的样品对 CO<sub>2</sub> 吸附性能进行对比, 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 以含钛渣合成的多孔沸石分子筛吸附剂 Z-4 与文献报道合成的沸石分子筛 (如 NaX<sup>[29,46]</sup>、NaA<sup>[46]</sup>、LTA<sup>[47,49]</sup>、CFAZ/ZIF-8<sup>[48]</sup>、K-CHA<sup>[50]</sup>、CFAZ<sub>M3-1</sub><sup>[51]</sup>等) 对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能相当, 均表现出优异的吸附性能。

表 2 文献报道的多孔沸石分子筛吸附性能

Table 2 Adsorption properties of reported porous zeolites

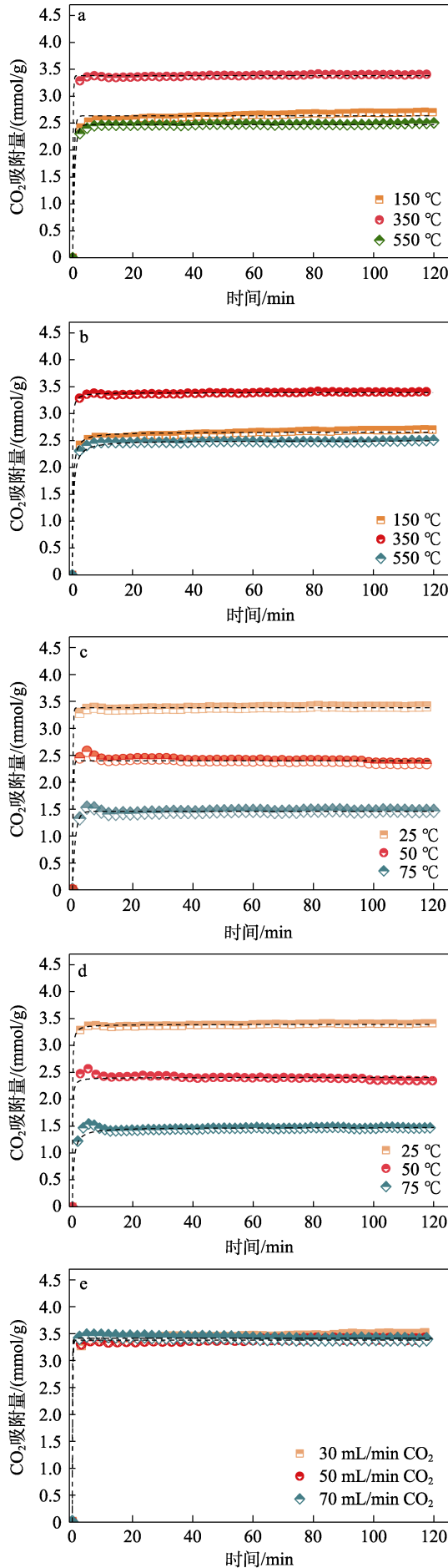
名称	吸附温度/°C	吸附量/(mmol/g)	参考文献
NaX	30	1.97	[46]
NaA	30	1.37	[46]
K-MZR	25	2.04	[27]
LTA	25	2.18	[47]
CFAZ/ZIF-8	25	2.83	[48]
NaX	25	3.30	[29]
LTA	25	3.30	[49]
K-CHA	25	3.80	[50]
CFAZ <sub>M3-1</sub>	0	3.21	[51]
Z-4	25	3.39	本文

注: CFAZ 中 CFA 代表粉煤灰, Z 代表分子筛。

### 2.3 CO<sub>2</sub> 吸附动力学分析

图 9 为不同预处理温度、吸附温度及 CO<sub>2</sub> 流量下, Z-4 的 CO<sub>2</sub> 动态吸附曲线。表 3 为拟一级动力学模型和拟二级动力学模型拟合结果。





a、c、e—拟一级动力学；b、d、f—拟二级动力学  
图 9 不同预处理温度 (a、b)、吸附温度 (c、d) 和 CO<sub>2</sub> 流量 (e、f) 对 Z-4 的 CO<sub>2</sub> 动态吸附曲线及动力学拟合结果的影响

Fig. 9 Effects of different pretreatment temperature (a, b), adsorption temperature (c, d) and CO<sub>2</sub> flow rate (e, f) on dynamic CO<sub>2</sub> adsorption curves and kinetic fitting results of Z-4

从图 9 和表 3 可以看出, 拟二级动力学模型能很好地拟合 Z-4 的 CO<sub>2</sub> 动态吸附曲线, 说明 Z-4 吸附 CO<sub>2</sub> 的过程同时存在物理吸附和化学吸附。如图 9a 和 b 所示, 在吸附温度 25 °C、CO<sub>2</sub> 流量 50 mL/min 条件下, 随着预处理温度的升高, Z-4 达到平衡吸附的时间缩短, 这是由于较高的预处理温度下, 吸附剂中的水分及杂质被脱除得又快又干净, 在通入 CO<sub>2</sub> 气体后, 能迅速地占据吸附位点, 完成吸附, 但其最终吸附量基本保持不变。Z-4 经 350 °C 预处理有利于加快 CO<sub>2</sub> 吸附, 其拟二级吸附速率常数  $k_2$  可以达到 0.0785 mmol/(g·s)。而 Z-4 经高温 (550 °C) 预处理后,  $k_2$  降至 0.0200 mmol/(g·s), 这可能是由于高温处理对材料结构造成了部分破坏, 从而影响了其吸附稳定性。

图 9c 和 d 为吸附剂 Z-4 在不同吸附温度下 (350 °C 预处理, 50 mL/min CO<sub>2</sub> 流量) 的动态 CO<sub>2</sub> 吸附曲线及其动力学拟合结果。从图 9c 和 d 可以看出, 随着吸附温度的升高, Z-4 的 CO<sub>2</sub> 吸附量显著下降, 由 25 °C 下的 3.39 mmol/g 降至 75 °C 下的 1.47 mmol/g, 降低了约 56.6%, 这表明吸附温度过高将不利于 CO<sub>2</sub> 的吸附, 原因可能是, Z-4 中 Na<sup>+</sup> 吸附位与 CO<sub>2</sub> 吸附作用力较弱<sup>[52]</sup>, 但可以加快其吸附速率, 50 °C 下  $k_2$  可达到 0.1031 mmol/(g·s)。

图 9e 和 f 为不同 CO<sub>2</sub> 流量 (350 °C 预处理、25 °C 吸附) 对 Z-4 的 CO<sub>2</sub> 动态吸附及其动力学拟合结果。从图 9e 和 f 可以看出, 50 mL/min 下饱和和吸附量最佳, 为 3.391 mmol/g, 而较高 (70 mL/min) 或较低 (30 mL/min) 的流量都不利于吸附的进行, 可能是因为在较高的流量下, CO<sub>2</sub> 分子与吸附活性位点之间的传递阻力减小, 吸附过程中 CO<sub>2</sub> 分子的停留时间缩短, 从而导致其饱和吸附量略微降低; 而较低 CO<sub>2</sub> 流量下, 分子扩散到吸附位点的速率降

低 [ $k_2$  为 0.0424 mmol/(g·s)], 导致大量的吸附位点未被占据, 从而导致吸附量有所降低, CO<sub>2</sub> 吸附达到最终的平衡点需要更长的时间。

图 10 为 Z-1~Z-6 经 350 °C 预处理后, 在 25 °C 吸附温度和 50 mL/min 的 CO<sub>2</sub> 流量下的 CO<sub>2</sub> 动态吸附曲线。表 4 为动力学模型拟合所得结果。

表 3 不同条件下, 不同动力学模型拟合 Z-4 的 CO<sub>2</sub> 动态吸附曲线结果

Table 3 Results of CO<sub>2</sub> dynamic adsorption curves of Z-4 fitted by different kinetic models under different conditions.

条件	拟一级动力学				拟二级动力学		
	$q_e$ /(mmol/g)	$k_1/s^{-1}$	$R^2$	$q_e$ /(mmol/g)	$k_2$ /[mmol/(g·s)]	$R^2$	
活化温度/°C	150	2.636	0.0391	0.832	2.659	0.0269	0.937
	350	3.382	0.1046	0.965	3.391	0.0785	0.987
	550	2.472	0.0242	0.892	2.510	0.0200	0.832
吸附温度/°C	25	3.382	0.1046	0.882	3.391	0.0785	0.987
	50	2.400	0.0725	0.836	2.405	0.1031	0.829
	75	1.457	0.0174	0.921	1.475	0.0267	0.823
CO <sub>2</sub> 流量/(mL/min)	30	3.451	0.0709	0.917	3.167	0.0424	0.977
	50	3.382	0.1046	0.965	3.391	0.0785	0.987
	70	3.417	0.1531	0.973	3.220	0.2133	0.968

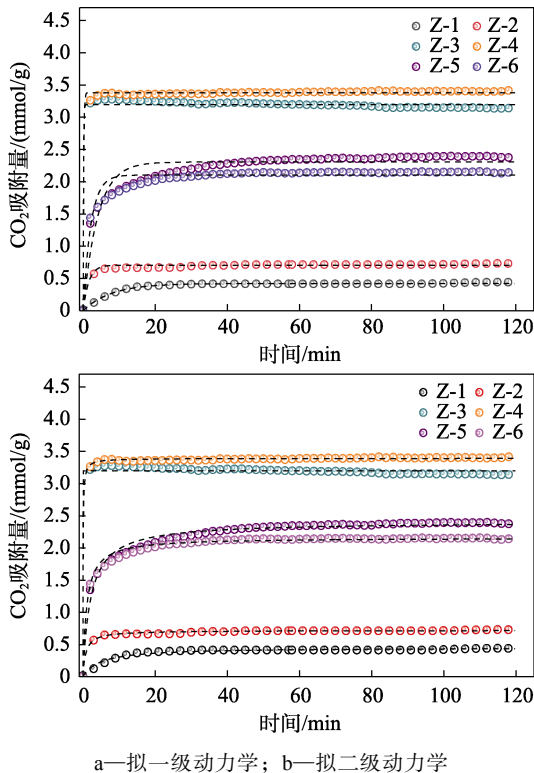


图 10 不同多孔沸石分子筛吸附剂的 CO<sub>2</sub> 动态吸附曲线及其动力学拟合结果

Fig. 10 CO<sub>2</sub> dynamic adsorption curves of different porous zeolite molecular sieve adsorbents and their kinetic fitting results

从图 10a、b 和表 4 可以看出, Z-1 的拟一级动力学模型相关系数  $R^2$  (0.987) 大于拟二级动力学模型 (0.954), 说明 Z-1 以物理吸附为主, 这与 XRD 展现的无定形物相符合; Z-2 则正好相反, 虽然它并没有形成规则的沸石, 但已经出现部分结晶体, 其吸附速率常数 [ $k_2 = 0.0285$  mmol/(g·s)] 远大于 Z-1 [ $k_2 = 0.0076$  mmol/(g·s)], 其拟二级动力学模型

相关系数  $R^2$  (0.951) 大于拟一级动力学模型 (0.822); Z-3 为结晶度良好的 FAU 型沸石分子筛, 其平衡吸附量 ( $q_e = 3.197$  mmol/g) 更接近实际测得的数值 (3.20 mmol/g), 且拟一级动力学模型相关系数  $R^2$  (0.910) 大于拟二级动力学模型 (0.898), 说明 Z-3 也以物理吸附为主; Z-4 是以 FAU 型分子筛为主的共晶结构, 与拟二级动力学模型拟合更好, 说明 Z-4 为物理吸附和化学吸附共同主导; Z-5 和 Z-6 的拟二级动力学模型相关系数  $R^2$  均约为 0.90, 都大于拟一级动力学模型, 因此 LTA 型的多孔沸石分子筛吸附剂对 CO<sub>2</sub> 吸附同样为物理和化学吸附共同作用。尽管 Z-5 和 Z-6 的 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量与 Z-3 和 Z-4 样品差不多, 但其拟二级动力学吸附速率显著偏低 [ $k_2$  分别为 0.0032、0.0073 mmol/(g·s)], 这主要归因于 LTA 型 Z-5 和 Z-6 的介孔孔径 (0.36~0.38 nm) 与 CO<sub>2</sub> 分子直径 (0.34 nm) 非常接近, 导致 CO<sub>2</sub> 分子进入孔道的扩散速率较缓慢。相比之下, FAU 型的 Z-3 和 Z-4 样品介孔孔径 (0.78 nm) 大于 CO<sub>2</sub> 分子的动力学直径, 加速了其 FAU 型沸石分子筛  $\alpha$  笼中 Na<sup>+</sup> 吸附位的接触, 进而提高了吸附速率。

表 4 不同多孔沸石分子筛吸附剂动力学模型拟合结果  
Table 4 Kinetic model fitting results of different zeolite molecular sieve adsorbents

吸附剂	拟一级动力学			拟二级动力学		
	$q_e$ /(mmol/g)	$k_1/s^{-1}$	$R^2$	$q_e$ /(mmol/g)	$k_2$ /[mmol/(g·s)]	$R^2$
Z-1	0.421	0.0021	0.987	0.454	0.0076	0.954
Z-2	0.705	0.0106	0.822	0.720	0.0285	0.951
Z-3	3.197	0.1581	0.910	3.196	0.0281	0.898
Z-4	3.382	0.1046	0.965	3.391	0.0785	0.987
Z-5	2.305	0.0041	0.684	2.407	0.0032	0.906
Z-6	2.104	0.0078	0.593	2.159	0.0073	0.866

### 3 结论

本文以含钛渣为原料,经“酸处理-碱熔-水热晶化”步骤水热制备了 9 系列具有 CO<sub>2</sub> 吸附性能的多孔沸石分子筛吸附剂。结论如下:

(1) NaAlO<sub>2</sub> 的添加量决定了多孔沸石分子筛吸附剂的结构类型,低 NaAlO<sub>2</sub> 添加量下,样品趋于形成 FAU 型分子筛结构;随着 NaAlO<sub>2</sub> 添加量的增加,样品更易于形成 LTA 型分子筛。

(2) CO<sub>2</sub> 吸附实验结果显示, Z-4 样品经 350 °C 预处理后,在吸附温度 25 °C、CO<sub>2</sub> 流量 50 mL/min 下,吸附效果最佳,其 CO<sub>2</sub> 穿透和饱和吸附量分别可达 2.16、3.39 mmol/g; Z-4 的 CO<sub>2</sub> 吸附行为符合拟二级动力学模型,以物理和化学吸附为主,其吸附速率常数  $k_2 = 0.0785 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{s})$ ;经 5 次循环吸附/再生后,其饱和吸附量基本保持不变,展现出良好的循环稳定性。

本文制备的多孔沸石分子筛吸附剂在为含钛渣资源化利用提供新思路的同时,还达到了“以废治废”的目的,具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

- JING J F (景建发), GUO Y F (郭宇峰), ZHENG F Q (郑富强), *et al.* Development status on comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Metal Mine (金属矿山)*, 2018(4): 185-194.
- SONG Y (宋洋), ZENG R (曾荣), TAO C X (陶从喜), *et al.* Study on application of titanium slag as cement mixture[J]. *Cement Technology (水泥技术)*, 2022, 224(2): 68-73.
- WANG S (王帅), LYU S Z (吕淑珍), ZHAO J (赵杰), *et al.* Preparation of mineral admixture for concrete with high titanium slag[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology (西南科技大学学报)*, 2021, 36(1): 28-34.
- XU Y (许莹), ZHANG X M (张晓蒙), SHI Z (施展). Study on non-autoclaved and unburnt bricks prepared by Ti-bearing blast furnace slag[J]. *New Building Materials (新型建筑材料)*, 2015, 42(8): 53-55.
- YOU H (尤皓), SUN H J (孙红娟), PENG T J (彭同江). Effects of sintering temperature on crystallization and microstructure of glass ceramics from slags after extracting titanium[J]. *Journal of Materials Science and Engineering (材料科学与工程学报)*, 2020, 38(3): 450-454, 465.
- LIU W Z (刘维燥), HE M Y (何民宇), LIU Q C (刘清才), *et al.* Study on the mechanism of rutile beneficiation by roasting titanium-bearing blast furnace slag with copperas[J]. *Conservation and Utilization of Mineral (矿产保护与利用)*, 2022, 42(3): 75-81.
- HAN J Q, ZHANG J, ZHANG J H, *et al.* Recovery of Fe, V and Ti in modified Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(1): 333-344.
- SONG Z Z (宋桢桢). Study on synthesis of titanium-bearing blast furnace slag based photocatalytic materials and degradation for tetracycline in water[D]. Wuhan: China University of Geosciences (中国地质大学), 2022.
- LIU R (刘荣), SHEN X Y (沈鑫宇), YANG X H (杨锡红), *et al.* Study on the photocatalytic performance of high titanium slag-based slag wool on formaldehyde[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2021, 52(7): 7052-7059.
- LEI X F, XUE X X. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by sulfate-modified titanium-bearing blast furnace slag[J]. *Journal of the Chinese Silicate Society*, 2008, 11: 1533-1541.
- DONG X H (董晓涵), TIAN Y (田月), SU Y (苏毅). Study on the preparation of composite adsorbent with titanium-containing blast furnace slag and chromium adsorption performance[J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0343.
- XU Y H (徐永辉), XIAO B H (肖宝华), FENG Y Y (冯艳艳), *et al.* Research progress of carbon dioxide capture materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1513-1521.
- MU J Q (慕佳琪), FANG Z H (方震华), ZHU H B (朱弘宝), *et al.* Research progress on solid adsorption materials for CO<sub>2</sub> capture in flue gas[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1857-1866, 1958.
- LIU P (刘磐), LIU Y J (刘永军), LIU X S (刘兴社), *et al.* Study on adsorption mechanism of natural zeolite to high concentration ammonium[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2023, 43(2): 68-75.
- VELARDE L, NABAVI M S, ESCALERA E, *et al.* Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138508.
- QIE Z P, JI Z Q, XIANG H, *et al.* Microwave-assisted post treatment to make hydrophobic zeolite beta for aromatics adsorption in aqueous systems[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124148.
- OKELLO F O, FIDELIS T T, AGUMBA J, *et al.* Towards estimation and mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption on zeolite adsorbents using molecular simulations and machine learning[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106594.
- CUI Y K, XING Y, TIAN J L, *et al.* Insights into the adsorption performance and separation mechanisms for CO<sub>2</sub> and CO on NaX and CaA zeolites by experiments and simulation[J]. *Fuel*, 2023, 337: 127179.
- YU Q, ZHANG W N, LI J J, *et al.* High-silica FAU zeolite through controllable framework modulation for VOCs adsorption under high humidity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 355: 112570.
- PENG Z H, LIU Z, GAO Y, *et al.* Synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption performance of high Si/Al ratio DDR zeolites prepared from silica fume[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110837.
- JIA H (贾贺). Study of green synthesis method and test of CO<sub>2</sub> adsorption performance of aluminum-rich ZSM-5[D]. Shenyang: Northeastern University (东北大学), 2019.
- MADHU J, RAMAKRISHNAN V M, SANTHANAMA A, *et al.* Comparison of three different structures of zeolites prepared by template-free hydrothermal method and its CO<sub>2</sub> adsorption properties [J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113949.
- YANG L Y, JIANG T, XIONG P F, *et al.* Green activating silica-alumina insoluble phase of fly ash to synthesize zeolite P with high adsorption capacity for Pb(II) in solution[J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(2): 103938.
- LUO H W, LAW W W, WU Y C, *et al.* Hydrothermal synthesis of needle-like nanocrystalline zeolites from metakaolin and their applications for efficient removal of organic pollutants and heavy metals[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 272: 8-15.
- LIU W Z, ALDAHRI T, REN S, *et al.* Solvent-free synthesis of hydroxycancrinite zeolite microspheres during the carbonation process of blast furnace slag[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 847: 156456.
- LYU B, DONG B B, ZHANG C X, *et al.* Effective adsorption of methylene blue from aqueous solution by coal gangue-based zeolite granules in a fluidized bed: Fluidization characteristics and continuous adsorption[J]. *Powder Technology*, 2022, 408: 117764.
- CHEN W T, SONG G Q, LIN Y Y, *et al.* A green and efficient strategy for utilizing of coal fly ash to synthesize K-MER zeolite as catalyst for cyanoethylation and adsorbent of CO<sub>2</sub>[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 326: 111353.