

基于煤气化渣特性的环境功能材料制备与应用研究进展

王对雨^{1,2} 陈要平^{1,2*} 杨科^{2,3} 张丽娜¹ 李昭静¹ 周家豪¹

(¹安徽理工大学地球与环境学院 淮南 232001; ²合肥综合性国家科学中心能源研究院 合肥 230000;

³安徽理工大学矿业工程学院 淮南 232001)

摘要 随着煤气化技术的兴起,煤气化渣(CGS)的产生量和堆存量越来越大,逐渐成为煤化工基地亟需解决的问题。CGS 是一种廉价易得的工业废物,因其富含 SiO₂、Al₂O₃、残余炭以及矿质营养成分,且具有比表面积大、孔隙发达等特点,使其在制备吸附剂(介孔二氧化硅、分子筛、陶瓷膜、混凝剂等)、土壤改良剂(土壤调节剂、堆肥、沙土改良等)、催化剂等领域存在天然优势。本文分析了 CGS 的粒度分布、孔隙结构、化学矿物以及元素组成,归纳了 CGS 基介孔二氧化硅、分子筛及其复合材料的制备方法,重点阐述了 CGS 基多孔材料对重金属、有机染料、氨氮等污染物的吸附性能,以及 CGS 应用于土壤调节剂、堆肥添加剂和沙土改良的研究进展。为提高经济效益,未来研究中,应加强 CGS 的分级利用,实现其各自利用效益的最大化。

关键词 煤气化渣 介孔二氧化硅 分子筛 水体修复 土壤改良 催化剂 吸附机理

Research Progress in the Preparation and Application of Environmental Functional Materials Based on the Properties of Coal Gasification Slag

Wang Duiyu^{1,2}, Chen Yaoping^{1,2*}, Yang Ke^{2,3}, Zhang Lina¹, Li Zhaojing¹, Zhou Jiahao¹

(¹ School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan, 232001;

² Energy Research Institute of Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei, 230000; ³ School of Mining Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, 232001)

Abstract With the increasing amount of coal gasification slag (CGS) being generated and stockpiled, it is gradually becoming an urgent problem for the coal chemical base. CGS is rich in SiO₂, Al₂O₃, residual carbon and mineral nutrients, and has a large specific surface area and well-developed pores, making it a natural advantage in the preparation of adsorbents (mesoporous silica, molecular sieves, ceramic membranes, coagulants, etc.), soil conditioners (soil conditioners, compost, sand improvement, etc.), catalysts, etc. The article analyzes the particle size distribution, pore structure, chemical mineral composition and elements composition of CGS, summarizes the preparation of CGS-based mesoporous silica, molecular sieves and their composites, and focuses on the adsorption performance of CGS-based porous materials for pollutants such as heavy metals, organic dyes, ammonia and nitrogen, and the progress of research on the application of CGS to soil conditioners, compost additives and sandy soil improvement. In order to improve the economic efficiency of enterprises, future research should enhance the graded utilization of CGS to maximize the benefits of their respective utilization.

Keywords Coal gasification slag, Mesoporous silica, Molecular sieve, Water remediation, Soil amendment, Catalyst, Adsorption mechanism

煤炭是我国重要的一次性能源,同时也是碳排放的主要来源,2021 年煤炭消费占能源消费总量的 56%^[1]。在全球能源转型的背景下,推进煤

炭的清洁利用,发展煤气化技术对实现“碳中和”“碳达峰”具有重要战略意义。如图 1 所示,煤气化是指煤、半焦或焦炭在一定温度压力下,与气

* 联系人,陈要平 男,博士,副教授,主要从事煤系废弃物综合利用,E-mail: chenyp@aust.edu.cn

中国工程院重大咨询项目(2020SX5)、合肥综合性国家科学中心能源研究院科研项目(21KZS217)和安徽高校协同创新项目(GXXT-2021-017)资助

剂发生反应,有机质转化为气态产物,矿物质和无机成分经破裂、团聚和熔融等最后形成炉渣的过程,炉渣即为煤气化渣(CGS)^[2,3]。随着煤气化技术的兴起,CGS的产生量剧增,2021年全国年产量已超过6000万吨^[4]。目前CGS的处理方式主要为堆存和填埋,堆积的CGS不但占用土地,而且还释放出一些含硫或含氮气体,污染空气。同时,在自然风化作用下,CGS中的Pb、Be、As和Se等重金属易发生富集,引发土壤和水体污染^[5,6]。因此,如何以经济环保的方式处理CGS,在减轻环境污染的同时实现资源化利用,是目前亟待解决的问题。

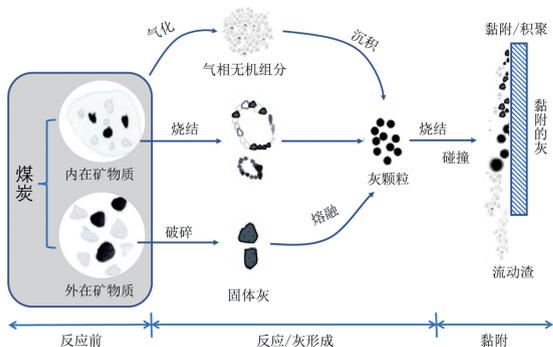


图1 煤气化渣的形成过程

Fig. 1 The formation process of coal gasification slag

CGS孔隙结构发达,其中富含的硅铝氧化物和残余碳为其资源化利用提供了可能^[7-9]。CGS的利用主要分为两种,一种是依据其本身特性直接应用,如用作混凝土或充填材料^[10,11];另外一种则是再加工利用,提取有价值的元素或制备附加值较高的产品,如沸石、氮化硅铝氧陶瓷等^[12,13]。相比于CGS,以粉煤灰制备的材料在污染物降解、重金属去除、恢复土壤肥力等领域已被广泛研究^[14-17]。但CGS的资源化尚未得到系统的解决,原因主要在于以下几个方面:(1)由于煤气化工艺的不同,各地CGS的物理化学性质存在差异,而CGS的回收利用主要依赖于其化学成分和矿物相,导致很难找到一种相对普遍的适用方法;(2)中国煤气化技术起步较晚,企业更注重设备运行的稳定性,对于研发成本高、二次污染小的资源型气化炉研发重视不够;(3)在固废资源化领域,CGS与其他大宗固废相比,缺乏竞争力,尚未实现规模化应用,且经济效益较低。

CGS的理化特性是实现其资源化利用的基础,本文分析了CGS的粒度分布、孔隙结构、化学矿物以及元素组成,阐述了其在制备环境功能材

料方面的研究进展,并根据功能材料的应用的主体进行分类,即吸附剂、土壤改良剂和其他材料。详细归纳了CGS基环境功能材料的制备方法、合成机理、功能特点及局限性,对其在污水治理与土壤改良的应用研究进行了总结。

1 煤气化渣理化特性

值得注意的是,CGS的组成很大程度上取决于原煤、助溶剂类型以及气化工艺等。因此,在考虑使用CGS制备环境功能性材料前,应该了解其物理化学属性,并谨慎看待研究报告中的数据。

1.1 粒度组成

CGS可分为粗渣(Coal gasification crude slag, CGCS)和细渣(Coal gasification fine slag, CGFS),由于气化的不完全性,炉渣中含有不同数量的残炭。一般来说,CGCS产量占CGS排放量的80%,粒度在1.13~5.16 mm,由于其在高温下停留的时间更长,反应更充分,导致粗渣中残余炭的含量低于细渣。而细渣的粒度大部分小于0.074 mm,残余炭含量在20%~40%。CGS的粒度组成受煤种、炉型、气化工艺等影响,但并无直接规律。比如多喷嘴对置式水煤浆气化炉产生的CGS,绝大部分的粗渣粒径大于0.25 mm,细渣粒径范围在0.075~0.5 mm。细渣中残余炭的含量,随粒径增大而增加,粗渣中的炭则主要分布在0.500~0.125 mm的粒径中^[18]。

1.2 孔隙结构

煤气化过程中,原煤表面的焦油和未碳化物质被腐蚀去除,形成孔隙结构,并且气化反应还会将原本封闭的孔隙打开或放大^[19]。虽然CGCS和CGFS表面均存在孔隙,但由于CGCS气化时间较长,孔隙被熔融物质堵塞,致使其比表面积较小^[20]。而CGFS表现出完全融化的状态,孔隙结构相对发达,且其孔隙和比表面积随粒度的增加,总体上呈现出先增加再减小的趋势^[21-23]。材料的孔隙影响着其吸附性能,孔隙越大,吸附容量越高。表1所示为CGFS各粒级孔隙结构的相关参数。

1.3 化学和矿物组成

由于煤的灰分、助溶剂类型和引入量以及气化工艺等因素的差异,CGS的成分和含量略有不同。CGS的衍射峰较少,晶体峰的面积小且平缓,其主要矿物相为与石英、方解石、莫来石等矿物混合的非晶态铝硅酸盐^[24,25]。实际上,CGS

表 1 CGFS 各粒级孔隙结构参数

Tab. 1 Pore structure parameters of size-segmented CGFS

CGFS 粒级/ μm	BET 比表面积/ (m^2/g)	总孔容/ (cm^3/g)	微孔孔容/ (cm^3/g)	平均孔径/ nm
<45	215.90	0.270	0.00015	4.95
45~75	239.41	0.220	0.015	3.64
75~125	427.27	0.400	0.015	3.71
125~250	562.22	0.430	0.065	3.06
250~500	331.53	0.230	0.580	2.81
>500	61.88	0.054	0.007	3.47

中的石英相并不是冷却过程中产生的,而是来源于参与气化反应时间不足的石英颗粒^[26]。同种工艺下产生的粗渣和细渣,在成分和组成上存在差异,不同炉型也同样如此。Texaco 炉渣矿相以石英、莫来石、方铁矿和方解石等为主,残余炭含量在 15.92% ~ 23.94% 之间,高于 GSP 炉渣^[27,28]。航天炉渣中残余炭含量可达 27.99%,

高于多喷嘴对置式炉渣。

尽管不同产地 CGS 成分有所不同,但均以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 和残余炭为主。化学成分为非晶态铝硅酸盐,其中夹杂着石英、方解石和其他矿相。CGS 的化学组成和矿物组成构成其资源化利用的基础,表 2 列出了中国不同地区不同炉型的 CGS 化学组成。

表 2 中国典型气化渣的化学组成

Tab. 2 Chemical composition of a typical Chinese gasification slag

产地	原料	炉型	主要化学组成/%						参考文献
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	
陕西	CGCS	多喷嘴对置式	35.75	8.71	14.19	15.87	1.76	2.91	[2]
	CGFS		14.86	7.72	8.73	8.16	1.55	1.55	
宁夏	CGCS	-	53.36	16.81	10.04	8.11	2.15	2.13	[2]
	CGFS		40.75	12.66	7.27	6.79	2.40	1.92	
内蒙古	CGCS	-	27.33	14.43	23.90	19.04	0.94	2.13	[2]
	CGFS		32.01	12.88	11.48	11.19	0.86	3.22	
茂名	CGCS	GE 炉	10.10	22.58	24.40	24.40	0.68	4.11	[29]
	CGFS		14.74	29.81	9.71	9.71	0.99	4.56	
山东	CGCS	航天炉	46.70	22.07	11.63	11.63	0.85	-	[29]
	CGFS		14.43	27.33	23.90	19.04	0.94	2.13	
天津	CGCS	两段炉	14.43	27.33	23.90	19.04	0.94	2.13	[30]
	CGFS		12.88	32.01	11.48	11.19	0.86	3.22	
岳阳	CGCS	SHELL 炉	12.21	24.19	9.14	13.60	1.19	1.36	[30]
	CGFS		15.38	26.21	4.84	4.85	0.80	1.50	
陕西	CGCS	Texaco 炉	41.12	12.72	-	12.88	1.23	1.49	[31]
	CGFS		32.20	8.87	-	4.33	0.69	0.54	

注:“-”:表示文献中未具体提及。

1.4 元素组成

如表 2 所示,CGS 的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和残余炭等。其中,酸性氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等)占无机组分的比例高于碱性氧化物(CaO 、 MgO 、 Na_2O 等)。无机组分中 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na 和 S 等元素浓度范围在 5~132 mg/g 之间,微量元素(Ti、Ba、Sr、Mn 等)的浓度较低,在 37~4063 $\mu\text{g}/\text{g}$ 之间,与粉煤灰和其他灰渣中的无机元素基本相似,具有改善盐碱土壤物理结构和化学性质的潜质^[32-34]。CGS 中的矿质营养元素(如 Na、K 等)和微量元素(如 Mn、Zn、Fe 等)是植物正常生长所必需的

元素,在植物的许多生理过程中发挥着重要的作用^[35,36]。除此之外,比表面积大、孔径分布宽、含碳量高等优良的物理性质,使得 CGFS 成为土壤改良剂或提升土壤肥力的理想候选^[37]。然而实际应用时,CGS 中的重金属可能对其资源化利用产生不利影响,需予以重视^[25]。

2 CGS 基吸附剂的制备及应用

CGS 中富含 SiO_2 、 Al_2O_3 和残炭,是制备硅吸附材料、碳吸附材料、碳硅复合材料以及聚合氯化铝等水处理剂的原料。根据 CGS 基材料的制备方法进行分类,就其制备原理、方法及其在水体修

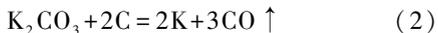
复方面的应用分述如下。

2.1 多孔材料的制备

2.1.1 介孔二氧化硅

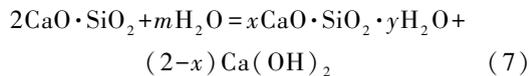
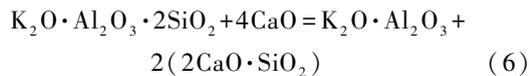
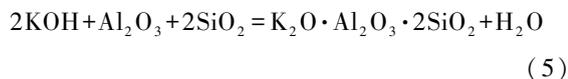
CGS 中的残余炭和铝硅氧化物具有很大的改性潜力,硅铝氧化物经改性后,部分元素溶出形成孔隙;经碱性活化后,残余炭形成活性炭。改性后的材料比表面积和孔隙率都有大幅度的提升,远超自然界中大部分材料^[38]。改性方法包括酸、碱和后处理改性。酸改性是通过酸浸溶出 CGS 中酸溶性金属,以增加材料孔隙度。经酸浸工艺处理后的 CGS,可制备出比表面积 364m²/g、孔容积 0.339cm³/g 的介孔二氧化硅材料^[39]。不同类型酸进行的酸浸,材料的成分结构也会发生不同程度的演变。当高浓度的醋酸作为酸浸液时,CGS 表面与之反应产生晶体微粒,且结晶度随醋酸浓度的增加而增加,而盐酸却表现出相反的结果。醋酸和盐酸处理后的材料比表面积最大分别为 105.9 和 450.3 m²/g^[40]。

除了酸浸法外,碱也可对 CGS 改性。碱改性在增加其孔隙度的同时,还可以将 CGS 中稳定的晶体转化为无定形 SiO₂、κ-Al₂O₃ 和无定形 Al₂O₃ 等非晶体。除此之外,碱与硅铝酸盐反应,可生成具有吸附能力的多孔材料^[41,42]。CGS 中的炭质成分在气化过程已完成炭化,仅需活化后即可形成活性炭。据报道,在 873K 的温度下,KOH 与 CGS 中的炭反应,生成 K₂CO₃、K₂O、H₂ 和 CO^[43],见式(1~3)。



刘冬雪等^[44]以浮选法分选出 CGS 中的炭,使用 KOH 为活化剂,当碱炭质量比为 2:1、活化温度为 800℃、活化时间为 1.5h 时,制备出的活性炭比表面积为 1226.8m²/g。值得一提的是,高温下,当 KOH 添加过量时,SiO₂ 和 Al₂O₃ 与 KOH 分别生成 KAlO₂ 和 KAlSiO₄,见式(4)和式(5)。形成的 KAlSiO₄ 又会与 CaO 反应生成更稳定的 Ca₂SiO₄(式(6))。部分 Ca₂SiO₄ 与水反应生成水合硅酸钙(CaO·SiO₂·yH₂O)和式(7)中的 Ca(OH)₂,然后 Ca(OH)₂ 与空气中的 CO₂ 反应生成方解石(CaCO₃)^[45]。碱熔使得稳定的晶体转化成无定形非晶体,配合酸的浸出,KAlO₂ 与其他含铝组分被去除,形成中孔;随着酸浸的进行,Ca₂SiO₄ 的 Si-O 四面体遭到破坏,最终形成介孔

SiO₂^[46]。酸浸的持续进行,Si-O 四面体断裂成 SiO₂ 碎片,形成中孔^[47]。在此基础上,制备出的碳硅材料的比表面积高达 2481m²/g,孔径分布在 1.2~3.8 nm^[48]。



后处理是通过嫁接、浸渍或侵蚀、重排或重整得到无序介孔,或生成新的表面基团,以此提高材料性能^[49]。韩芳^[50]以 CGS 为载体,利用等体积浸渍法制备的 V1/CGS₃ 催化剂,在 180~280℃ 的温度范围内,脱硝活性最佳;240~290℃ 范围内,V1/CGS₃ 催化剂脱硝率达 100%。负载了 Fe³⁺ 的 CGS 基活性炭在优化条件下对甲基橙的降解效率可达 97%^[51]。而以 CGS 制备的碳硅复合材料,经硫酸铵表面改性后,材料表面的含氧基团含量显著增加,比表面积下降为 474m²/g,复合材料对 Pb²⁺ 的平衡吸附量为 124mg/g,Pb²⁺ 去除率可达 98.2%。吸附过程以化学吸附为主,伴有物理吸附^[52]。

2.1.2 分子筛

自分子筛被制备以来,因其具备比表面积大、孔隙结构有序、表面基团丰富等特点,在吸附、催化、电化学和生物科学等领域得到了广泛的关注^[53-56]。酸浸可有效去除 CGS 中铁、铝等金属杂质,从而得到较为纯净的硅源。常规的制备方法是将 CGS 中的 SiO₂、Na₂O、B₂O₃ 熔融至玻璃态;无定形 SiO₂ 的反应活性较高,在温和的条件下,可与酸、碱溶液发生反应,在适当的条件下合成分子筛。

合成分子筛的方法有很多,如水热合成法、晶种合成法、碱熔辅助水热法、微波合成法等。水热合成法是将原料(硅源、铝源、模板剂等)与去离子水按照一定比例混合,置于反应釜中,特定时间和温度下陈化晶化,得到分子筛,其合成效果受投料比、模板剂及参数条件的影响。晶种合成法与水热合成法类似,即是原料与特定晶种混合,陈化晶化。与水热合成法相比,晶种合成法可有效加快晶体成长速度、控制晶体形貌等。碱熔辅助水热法则是在水热合成法的基础上进行改进,以

碱溶解原料中莫来石、石英、高岭石等,然后采用水热法制备分子筛^[57]。此方法可有效提高产品的纯度和产量,并且在相同参数条件下,碱熔辅助水热法制备的分子筛在产率、结晶度、离子交换量等方面优于水热法的产品^[13]。考虑到模板剂价格昂贵且可能存在污染,为实现经济、绿色的合成,在不添加模板剂的前提下,Zhang和Kamimura分别合成了具有良好结晶度的LEV-SDS型沸石和MTW型沸石^[58,59]。

分子筛的合成机理十分复杂,总体上可以描述为硅铝的溶解、可溶性硅铝酸盐的出现、地聚合物的形成以及晶体结构的产生。就目前而言,学术界普遍认可的有:固相合成机理、液相合成机理和双相转变机理。固相合成机理指的是硅酸盐在碱金属或羟基基团等离子的作用下,完成解聚缩聚重排,在没有凝胶固相溶解和

液相交换的情况下,通过水热晶化合成分子筛结构^[60]。McNicol等^[61]研究A型沸石时发现,液相组成未发生变化,证实了固相合成机理的真实性。液相合成机理则是晶体生长必须的硅酸根和铝酸根离子由溶液提供,分子筛的成核生长均在溶液中进行^[62-64]。双向转变机理即在合成分子筛的过程中固相、液相机理同时存在。Derouane等^[65]利用多种测试手段,证实了分子筛合成过程中,固相合成和液相合成分别或同时存在于同一或不同体系。

2.2 多孔材料的应用

伴随经济发展模式的转变,人们开始将废物作为原料直接或间接利用,最大限度的减少排放。以CGS制备的多孔材料多用于去除污水中的重金属、有机染料、氨氮、硝酸盐、磷酸盐等。表3为气化渣制备分子筛的类型及特性对比。

表3 气化渣分子筛类型及其吸附特征

Tab. 3 Comparison of preparation types and properties of molecular sieves for gasification residues

分子筛类型	材料特征				吸附特性		参考文献
	孔径/nm	晶体形状	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	吸附物质	吸附率	
P型	-	花簇形	189.3	0.24	MB	99.7%	[12]
NaP型	5.54	拓扑结构	161.06	0.0021	NH ₄ ⁺	92.67%	[13]
MCM-41	3.98		1347	0.83	-	-	[47]
ZSM-5	-	正六面体	299	0.067	MB	82.07%	[49]
FAU型	7.61	八面体	509.88	0.0776	NH ₄ ⁺	79.63%	[57]
A型	-	正六面体	311	0.38	NH ₄ ⁺	51.0%	[66]
SOD型	8.34	四面体	25.74	0.052	Pb ²⁺	96%	[67]
Y型	-	八面体	439.68	0.35	苯酚	54%	[68]

注:“-”表示文献中未具体提及。

2.2.1 吸附重金属

重金属一直是环境领域的研究热点,因为其具备显著的毒性和富集性,且难以在环境中降解。分子筛中的硅和铝的同构取代使得分子筛孔道中产生负电荷。负电荷对阳离子存在静电吸附作用,并且晶格中的阳离子能被其他阳离子交换代替,因此,以分子筛作为吸附剂,可实现水中污染物的去除^[69]。

Ji等^[13]合成的CGS基A型沸石分子筛能够有效去除模拟废水中的Pb²⁺和Cu²⁺,去除率达99%以上。相同条件下,Pb²⁺的去除率明显高于Cu²⁺,而当其共存时,Cu²⁺的去除率明显下降。这是因为Pb²⁺的水合比(水合半径与离子半径的比值)较低,其电吸附能力和选择性较强,并且分子筛的吸附主要源于范德华力,故两者共存时,Pb²⁺被优先去除^[70]。

与分子筛的吸附机理不同,碳硅复合材料对

Pb²⁺的吸附主要为化学吸附,即Pb²⁺与表面基团(羟基、羧基和羰基等)进行的离子交换^[71,72]。此过程分为两个阶段:第一阶段Pb²⁺通过静电引力,被含氧活性基团捕获在材料表面;第二阶段则是材料表面累积的Pb²⁺形成浓度较高的边界层后,被孔壁含氧基团、硅基表面的羟基和吸附碳层间的 π 电子吸附^[50]。伴随着吸附剂用量的增加,当到达一个临界值时,其表面的交换位增加,被吸附颗粒过于拥挤,交换位被掩盖,致使其吸附能力下降,但去除率仍处于上升状态^[69,73]。

2.2.2 吸附染料

染料被广泛应用于纺织印染等行业,因其具有生物累积性和致癌性等,已成为水中典型的污染物之一。去除水中染料的方法较多,吸附法因其适用性强、脱色效率高而成为最常用的处理方法之一^[74,75]。

Chai等^[76]制备的CGS基SBA-15分子筛和

X 型沸石/碳复合材料,在去除罗丹明 B (RhB) 方面性能较为优异,最大吸附量分别为 147.93mg/g 和 157.98mg/g。SBA-15 和 X 型沸石/碳复合材料对 RhB 的吸附以静电引力和氢键为主^[77,78]。此外,酸性条件下制备的多孔材料,表面氨基发生质子化,质子化的氨基 (-NH₃⁺) 与 RhB 上的 -COOH 之间可能存在脱水反应,生成酰胺键,增强

对 RhB 的吸附作用^[79],吸附机理如图 2 所示^[76]。pH 对 RhB 溶液的吸附行为存在较大的影响,由于 RhB 解离常数为 3,当 pH>3 时,RhB 在浓度相对较高的情况下,易形成二聚体,致使其难以进入吸附剂的孔隙中^[80]。同时,随着 pH 的升高,氨基与 RhB 之间的静电引力减弱,导致吸附性能下降。

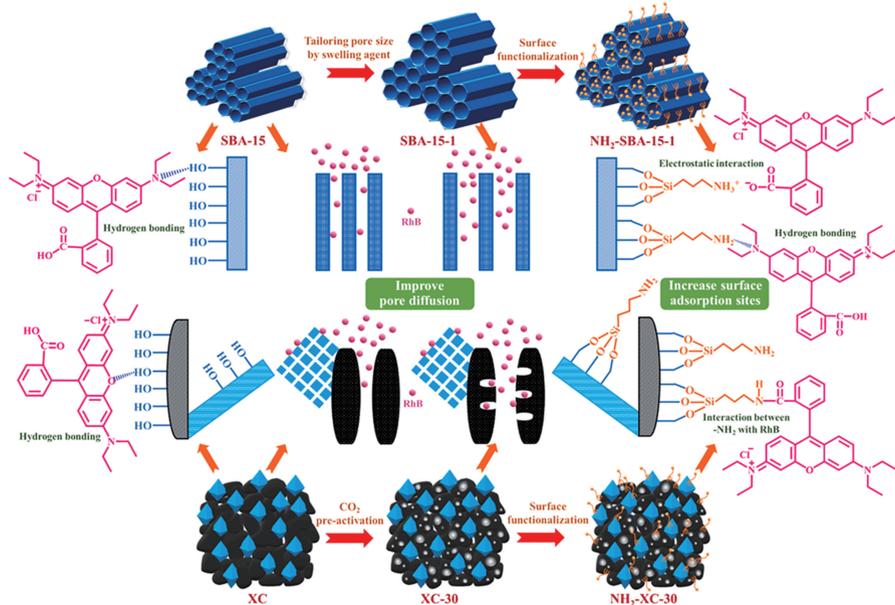


图 2 SBA-15 和 X 型沸石/碳复合材料对 RhB 的吸附机理^[76]

Fig. 2 Mechanism of PhB adsorption by SBA-15 and X-type zeolite/carbon composites^[76]

对于亚甲基蓝 (MB) 而言,其吸附量随着 pH 的升高而增加,尽管伴随着酸性的增强,离子斥力阻碍了 MB 的吸附,但仍表现出良好的吸附效果,这可能是材料表面的硅醇基团与 MB 中的氮原子之间形成氢键所致^[81]。孔雀石绿 (MG) 与 MB 虽然均为阳离子染料,但是 MG 的吸附主要是通过阳离子之间的交换相互作用以及 -OH 基团与 MG 之间的静电吸引和范德华力来实现的。Qiao 等^[82]以 CGFS 为原料,K₂CO₃ 为温和的化学添加剂,对 SiO₂ 和 Al₂O₃ 进行化学复合,制备的中孔复合材料具有均匀的多孔疏松结构,比表面积为 40.26 m²/g,孔径范围为 2~50 nm,在优化条件下其对 MG 吸附量高达 7218.31mg/g,当 pH≥6 时,去除率达到最佳状态。

2.2.3 吸附氨氮和硝酸盐氮

水体中的氨氮主要来源于生活污水、农业废水和工业废水,高浓度的氨氮和硝酸盐氮对生态环境和人体健康存在不利影响^[83]。分子筛作为一种多孔材料,与废水中的氨氮形成浓度差后,其

中的 Na⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 等可与 NH₄⁺ 发生离子交换,从而达到吸附去除的效果^[84,85]。张世越^[57]合成的 FAU 和 NaP 沸石对模拟废水中氨氮的去除效果优异,中性条件下去除效果最好,最佳去除率分别为 79.63% 和 92.45%,NaP 的最佳吸附量为 4.56mg/g。

介孔二氧化硅具备与分子筛相同的性能,除此之外,酸浸后的碳硅材料表面的 -OH 发生质子化,一定程度上提高了对 NO₃⁻ 的静电吸附能力,且吸附行为以化学吸附为主,并伴有物理吸附^[86]。NO₃⁻ 的吸附效果受溶液的酸碱性影响,以介孔二氧化硅复合材料 (CGFS-O) 为例,pH 较低时,CGFS-O 表面被 H⁺ 包围,增强了对 NO₃⁻ 的静电吸附;pH 较高时,在离子斥力的影响下,一定程度阻碍了 NO₃⁻ 的吸附^[84]。Langmuir 模型计算的 CGFS-O 对 NO₃⁻ 的最大吸附量为 11.45mg/g,被吸附的 NO₃⁻ 稳定性较好,不易解吸。

2.2.4 吸附磷酸盐

在健康的生态系统中,磷元素的含量是固定

且有限的。水体中的磷主要以磷酸盐存在,当其含量过多时,易引起水体营养化,而控制水体富营养化的关键在于去除水中的营养物质。

有研究显示,CGS基碳/沸石复合材料可有效吸附重金属、氨氮、染料等,但对磷酸盐的吸附能力有限。经铁盐、锆盐等改性后的材料,对磷的吸附能力得到了大幅度的提升。这是因为负载的铁在水中水解成 Fe-OH ,与 PO_4^{3-} 形成球内 Fe-O-P 配合物,可有效固定 PO_4^{3-} 。然而负载铁的碳/沸石复合材料(M-C/ZC)材料再生能力较差,这是因为M-C/ZC对磷酸盐的吸附主要来自于负载的铁,随着负载铁的数量减少,吸附能力也随之减弱^[87]。相比M-C/ZC材料,锆改性煤气化渣(CGCS-Zr)的可重复使用性较好,第四次循环的吸附量保持在 11.98mg/g ,并且CGCS-Zr具备较好耐酸性和较高吸附容量($14.08\sim 23.78\text{mg/g}$),当其用于实际废水处理时,废水体系中的总有机碳(TOC)和阳离子(Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 等)含量均存在不同程度的下降,磷酸盐被完全去除^[88]。吸附机制为质子化金属氧化物表面与磷酸阴离子之间的静电吸引,磷酸根离子与CGCS-Zr金属氧化物表面的羟基团之间的配体交换,以及生成内层配合物,包括单齿和双齿的配位化合物(见图3)。除了添加的锆以外,CGCS本身携带的铝和钙也参与磷酸盐的吸附。

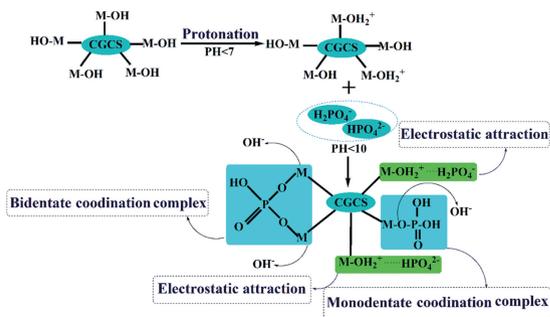


图3 CGCS-Zr 吸附磷酸根的机理^[88]

Fig. 3 Mechanism of phosphoric acid adsorption by CGCS-Zr^[88]

虽然多数研究表明,以CGS制备的吸附剂性能良好,但大部分研究仍处于实验室阶段,并且材料制备过程中产生的浸出废液和残渣的处理处置成为一个亟待解决的难题。并且,间歇式吸附实验并不能代表真实的吸附过程,实际废水中的污染物是复杂多样的,其他污染物对目标污染物的去除是否存在抑制作用,以及是否会产生二次污

染也尚未可知。

除优异的吸附性能外,再生性能对于吸附材料同样重要,而良好的热稳定性是保证其再生性能的基础。当外界温度在 300°C 以下时,分子筛的结构较为稳定,再生性能较好,高于 300°C 时,则反之。特别是对于碳/沸石复合材料而言,温度过高,材料中的碳被损耗,严重影响其结构以及性能。除此之外,随着循环次数的增加,复合材料的有效活化位点减少,吸附容量也随之下降。因此,未来研究中,应重点集中于复合材料的连续性应用,避免一次性产品的出现。与其他固废制备的多孔材料相比,CGS基吸附剂在水质净化领域具有相当大的发展潜力,但CGS基吸附剂在气相吸附领域研究较少,还有待深入挖掘。

3 土壤改良剂

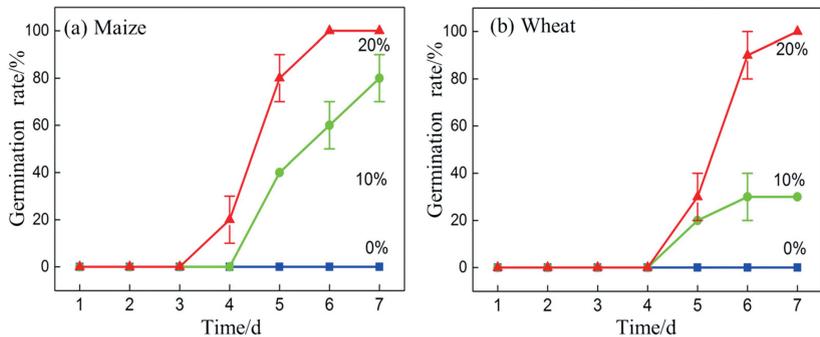
CGS富含微量元素,且孔隙结构发达,为其作为土壤改良剂使用提供了条件。CGS在土壤改良剂方面的应用,主要包括土壤调节剂、堆肥添加剂、沙漠治理等。

3.1 土壤调节剂

土壤容重是衡量土壤物理特性的重要指标之一,容重较小的土壤,其孔隙结构发达,持水保肥能力较好^[89]。土壤的pH、阳离子交换量和土壤有机质是评价土壤肥力的主要指标^[90]。通过向土壤中添加有机或无机改良剂,可有效改善土壤质量。

CGS是一种由残余炭和无机成分组成的多孔煤基固体废弃物,其孔隙属于楔形介孔;残余炭含量较高,增加土壤肥力和生物活性的同时,还减轻由化肥使用所引起的土壤板结。较高的孔隙率使土壤的透气性得到提升,对于细菌繁殖、丰富土壤腐殖质和植物生长具有促进作用。此外,CGS中富含作物所需微量元素以及N、P、K等,在一定程度上可提高农作物产量和品质^[91]。温室盆栽实验表明(见图4),当使用质量分数为20%的CGS时,土壤容重从 1.47g/cm^3 降低到 1.05g/cm^3 ,碳含量显著增加到 55.38g/kg ,保水能力提高,阳离子交换容量从 2.17cmol/kg 增加到 4.68cmol/kg ,并且玉米和小麦的发芽率也有所提高^[92]。

除此之外,CGS的物理性质与生物炭类似,多孔结构对磷酸根离子具有较好的吸附能力,饱和吸附量为 3.9984mg/g 。并且,CGS对磷酸根

图 4 气化细渣添加量对小麦和玉米发芽率的影响^[91]Fig. 4 Effect of gasification fine residue admixture on germination of wheat and maize^[91]

具有良好的解吸再吸附性能,5次解吸率达到92%,解吸后的CGS对磷酸根仍存在吸附^[93]。这意味着CGS可作为有机肥辅料,有望成为一种用于土壤改良的低成本、高效的腐殖酸缓释剂^[84]。

3.2 堆肥

天然肥料直接使用的效果相对较差,并且可能带有寄生虫卵等病原体,堆肥是一种处理和处置牲畜粪便的环保方法,不仅可有效杀灭有害物,还可以将天然肥料转变成植物可以直接利用的成分,提高肥料的利用率和安全性^[94]。堆肥时使用添加剂可提高产品质量、控制气味排放、钝化重金属以及减少氮肥损失等。

当CGFS作为添加剂参与堆肥时,肥料的阳离子交换能力得到显著提高,并且堆肥密度也有所降低。Liu等^[95]向猪粪中添加不同含量的CGFS进行堆肥,发现其不仅减少了氨氮、温室气体的排放和挥发性脂肪酸的积累,还缩短了堆肥的成熟期,提升了肥料使用的效果。

3.3 沙土改良

由于气化过程的高温和激冷作用,CGS呈现出比表面积大、多孔等特性,并且其含有丰富的微量元素,这些特性为CGS的荒漠化防治应用提供了可能^[96]。CGS对风沙土理化性质具有显著的改善作用,随着CGS掺入量的增加,土壤容重和砂粒含量均显著降低,粉粒、粘粒有所增加,风沙土的保水性得到提高^[97]。

CGS中的可溶性盐与有毒元素,限制了其在土地方面的利用。研究发现,CGS-沙土复配后苜蓿根系生物量增加了59.5%。复配土垂直剖面上的重金属含量存在向下淋溶的现象,且伴随着种植时间的变化,苜蓿的生物富集系数呈增加趋势^[98]。可考虑种植非食用植物,借此降低其重金属的生物有效性,同时达到固沙的目的。黑沙蒿

根系粗长,遇水吸湿胶结土壤并促进种子发芽,是良好的固沙植物之一。研究表明,可溶性有机质改性CGS不仅可促进黑沙蒿的生长,还可降低土壤中Pb、Ni、Co的生物有效性,并且CGS中的重金属可通过黑沙蒿根系分泌物降低其生物有效性^[99]。

4 其他环境功能材料

4.1 催化剂

焦化化工排放的氮氧化物不仅污染空气,还会危害人体健康。选择性催化还原(SCR)技术是去除烟气中NO_x的最有效技术。CGS具有与煤基活性炭相似的特性,可用于替代活性炭、活性焦等作为催化剂的载体,缓解催化剂使用过程中炭的烧蚀问题^[100]。

改性CGS基复合催化剂实现了改性CGS和金属氧化物的协同催化,多孔的改性CGS促进金属氧化物与污染物分子间的电子转移,并且可吸附降解副产物,从而避免二次污染^[101]。研究发现,负载了钒的V/CGS催化剂对NO还原率较高,但随着负载量的增加,催化剂活性明显下降。钒负载量为1%时,V/CGS催化效率最高^[102]。焦玉荣以改性后的CGFS为载体,通过液相还原法和溶胶-凝胶法,以钛酸丁酯为钛源,制备的CGFS-Ni@SiO₂/TiO₂复合光催化剂对MG的降解效率可达98.1%,催化活性优于TiO₂催化剂^[103]。这是因为Ni的掺杂扩展了TiO₂的光催化吸收区域,与此同时Ni@SiO₂/TiO₂催化剂在CGFS表面上形成了较好的负载,增大了与液面的接触面积。

尽管CGS在催化剂领域具备优势,但是催化剂的制备流程复杂,实验成本较高,且产生的部分废液对人体存在危害,需单独处置。多数研究中,CGS充当催化剂载体,其中的活性组分未能得到

合理应用。且催化剂在使用时,对光源要求相对较高,致使其难以实现工业化。另外,在实际应用过程中,催化剂掺杂的纳米金属是否会随晶体的坍塌而释放到环境中,尚未得到验证。

4.2 膜材料

CGS 中的 SiO_2 和 Al_2O_3 是制备陶瓷膜的常用原料。多孔陶瓷膜具有耐高温高压、耐酸碱腐蚀、寿命长等优点,可有效弥补有机滤膜的不足^[104]。

以 CGS 为原料,外加粘结剂,经预烧、酸洗,再经过混料、捏泥、陈化、真空练泥、挤压成型、干燥、烧结可制备成无机多孔陶瓷膜材料^[105]。陶粒内部呈蜂窝状,具备密度小、孔隙率高、化学热稳定性好等优点。CGS 基多孔陶瓷的平均孔径为 $5.96\mu\text{m}$,孔隙率为 49.2%,在 0.01MPa 压力下平均 N_2 通量可达 $2452.6\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,抗弯强度可达 8.96MPa ^[27]。除此之外,陶粒中的重金属多数被固化,只有 As 和 Cr 发生少量的浸出,但浸出量小于《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020-1993)阈值规定。废水处理中,CGS 基陶粒也可用作吸附剂,吸附氨氮^[106]。

4.3 混凝剂及絮凝剂

混凝剂和絮凝剂被广泛用于工业固液分离,CGS 中的铝、硅、铁、钙等成分,经预处理、酸碱改性、聚合等工艺能合成性能优良的混凝剂或絮凝剂。CGS 非晶态硅铝酸盐活性较高,铝组分浸出后可用于制备聚合氯化铝($\text{Al}_2\text{Cl}_n(\text{OH})_{6-n}$),它被视为是一种水溶性无机高分子聚合物^[107],具有吸附、凝聚、沉淀等性能^[108]。优化条件下制备的聚合氯化铝产品中氧化铝含量为 10%~11%,盐基度为 44%~50%,铅、铬、砷等重金属元素含量均符合工业废水处理采用的聚合氯化铝产品指标^[109]。尽管铁型混凝剂在去除生化需氧量、化学需氧量和重金属等方面更具备优势,但 Fe^{3+} 的残留会给后续处理带来麻烦,故本文中并未提及铁型絮凝剂^[110]。

虽然 CGS 中非晶态铝硅酸盐活性较高,可用于制备聚合氯化铝,但酸浸提取时,其他浸出杂质难以调控,且成本消耗较高。

5 结论与展望

随着煤气化技术的迅速发展,CGS 的年产量不断攀升,对其处理的需求也逐渐增高。迄今,CGS 可成功制备成多孔材料、土壤改良剂、絮凝

剂、催化剂等,并应用于水污染防治、土壤修复等领域。对 CGS 应用的研究应重点关注以下几各方面:

(1)CGS 中具有丰富的铝硅酸盐和残余炭,无定形含量高,并且孔隙结构发达,在制备多孔材料方面存在天然优势。然而,不同产地的 CGS 成分存在差异,可对不同产地、改性方法和不同制备条件下的 CGS 基吸附剂的理化特性及吸附性能进行归纳,并分析其是否存在相关性,寻找出一个相对较为适用的方法。

(2)CGS 具备制备分子筛和介孔二氧化硅及其复合材料的条件。然而其制备过程时易产生废液废渣,且 CGS 基复合金属材料应用时可能引起二次污染。应加强绿色合成分子筛的研究,并且探寻有效的非金属复合材料的制备方法。多数制备分子筛的研究中,未提及固液分离后碱溶液的处置方法,事实上,碱溶液中含有的硅酸钠是制备二氧化硅气凝胶的原材料,若废液得到合理运用,则可实现 CGS 的高效利用。

(3)CGS 基多孔材料对污染物的吸附机理主要为离子交换、静电引力等,在实际废水处理中,其他离子可能会产生竞争,对目标污染物的去除效果产生影响。可考虑与微生物负载,提高复合材料的综合处理能力;开发吸附-磁分离技术-解吸工艺,实现对 CGS 基复合材料的循环利用,进而提高效益。

(4)残余炭和特殊的孔隙结构,使得 CGS 可用于盐碱地改良、沙漠化防治和堆肥。然而,CGS 中存在有害物质,可在改良土壤上种植非食用植物,利用其富集作用进行固定或使用化学技术降低其生物有效性,避免二次污染。

(5)在了解 CGS 理化性质的基础上,可将粗渣、细渣、残余炭分级利用,分步提取碳、铁铝、硅等稀有元素,发挥其各自的最佳效益。除此之外,CGS 中的其他成分也可能表现出更有前途的价值,还有待进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 中国能源大数据报告(2022)-能源发展综述, https://www.sohu.com/a/562719265_121123711 .
- [2] 曲江山,张建波,孙志刚,等. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 184~193.
- [3] 李文,白进. 煤的灰化学. 北京: 科学出版社, 2013.
- [4] 李清波. 气流床煤气化渣利用和处置的团体标准发布实施, 中国科学报, https://www.cas.cn/cm/202111/t20211115_4813992.shtml.

- [5] 刘淑琴, 马伟平. 煤炭学报, 2020, 45(12): 4201~4208.
- [6] 刘淑琴, 牛茂斐, 齐凯丽, 等. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2618~2624.
- [7] 吴阳. 煤气化灰渣的分选加工利用研究. 西安科技大学硕士学位论文, 2017.
- [8] Zhang Y C, Li H X, Wu C L. Res. Chem. Intermed., 2019, 45(7): 3855~3864.
- [9] Montagnaro F, Brachi P, Salatino P. Energy Fuels, 2011, 25(8): 3671~3677.
- [10] Wu T, Gong M, Lester E, et al. Fuel, 2007, 86(7-8): 972~982.
- [11] 杨科, 赵新元, 何祥等. 山西煤炭, 2021, 41(4): 2~6.
- [12] Wu Y H, Xue K, Ma Q L, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2021, 312: 110742.
- [13] Ji W X, Feng N, Zhao P D, et al. ChemEngineering, 2020, 4(4): 65.
- [14] Kishor P, Ghosh A K, Kumar D. Asian J. Agric. Res., 2010, 4(1): 1~14.
- [15] Gadore V, Ahmaruzzaman M. Environ. Sci. Pollut. Res., 2021, 28(34): 46910~46933.
- [16] Boycheva S, Zgureva D, Lazarova H, et al. Manuf. Rev., 2020, 7: 22.
- [17] Miricioiu M G, Niculescu V C. Nanomaterials, 2020, 10(3): 474.
- [18] 宋瑞领, 李静, 付亮亮, 等. 洁净煤技术, 2018, 24(5): 43~49.
- [19] 商晓甫, 马建立, 张剑, 等. 环境工程技术学报, 2017, 7(6): 712~717.
- [20] Huo, W., Zhou Z J, Guo Q H, et al. Energy Fuels, 2015, 29(6): 3525~3531.
- [21] Kutchko B G, Kim A G. Fuel, 2006, 85(17-18): 2537~2544.
- [22] Zhao Y C, Zhang J Y, Tian C, L, et al. Energy Fuels, 2010, 24(2): 834~843.
- [23] 王学斌, 于伟, 张韬, 等. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 61~69.
- [24] 吴阳, 赵世永, 李博. 煤炭工程, 2017, 49(3): 115~118.
- [25] 杨科, 赵新元, 何祥, 等. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4201~4216.
- [26] Zhao Y, Kamiya K, Hashimoto K, et al. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(1): 110~113.
- [27] 赵永彬, 吴海骏, 张学斌, 等. 洁净煤技术, 2016, 22(5): 7~11.
- [28] 帅航, 尹洪峰, 袁蝴蝶, 等. 煤炭转化, 2015, 38(3): 44~48.
- [29] 范宁, 张逸群, 樊盼盼, 等. 洁净煤技术, 2022, 28(8): 145~154.
- [30] 杨宏泉, 孙志刚, 曲江山, 等. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 101~108.
- [31] 尹洪峰, 汤云, 任耘, 等. 煤炭转化, 2009, 32(4): 30~33.
- [32] Wu S Y, Huang S, Wu Y Q, et al. J. Energy Inst., 2015, 88(1): 93~103.
- [33] Dahl O, Nurmesniemi H, Pöykki R, et al. Fuel Process. Technol., 2009, 90(7-8): 871~878.
- [34] Goodarzi F. Fuel 2006, 85(10-11): 1418~1427.
- [35] Vamvuka D, Kakaras E. Fuel Process. Technol., 2011, 92(3): 570~581.
- [36] Liao C P, Wu C Z, Yan Y J. Fuel Process. Technol., 2007, 88: 149~156.
- [37] Tang Y, Yin R F, Ren Y, et al. J. Wuhan Univ. Technol. - Mater. Sci. Ed., 2010, 25(6): 1044~1046.
- [38] Chen Y P, Cheng J, Niu S P, et al. Desalinat. Water Treat., 2013, 51: 19~21.
- [39] Liu S, Chen X T, Ai W D, et al. J. Clean. Product., 2019, 212: 1062~1071.
- [40] Du M J, Huang J J, Liu Z Y, et al. Fuel, 2018, 224: 178~185.
- [41] 郭旭颖, 董艳荣, 狄军贞, 等. 非金属矿, 2017, 40(2): 83~87.
- [42] 卫兴, 叶明霞, 付婷, 等. 中国高科技, 2021, 11: 133~135.
- [43] 邢伟, 张明杰, 阎子峰. 物理化学学报, 2002, 4: 340~345.
- [44] 刘冬雪, 胡俊阳, 冯启明, 等. 煤炭转化, 2018, 5: 73~80.
- [45] Gu Y Y, Qiao X C. Micropor. Mesopor. Mater., 2019, 276: 303~307.
- [46] Su S Q, Ma H W, Chuan X Y, et al. Int. J. Mineral Proc., 2016, 155: 130~135.
- [47] Li C C, Qiao X C. Chem. Eng. J., 2016, 302: 388~394.
- [48] Xu Y T, Chai X L. Environ. Technol., 2018, 39(3): 382~391.
- [49] 颜欣. 多级孔 ZSM-5 分子筛的模板法合成及其催化应用. 华南理工大学硕士学位论文, 2019.
- [50] 韩芳. 煤气化渣负载金属氧化物脱除焦炉烟气中的 NO_x. 太原理工大学硕士学位论文, 2019.
- [51] 徐怡婷, 柴晓利. 山东化工, 2016, 45(22): 159~164.
- [52] 顾彧彦, 乔秀臣. 化工环保, 2019, 39(1): 87~93.
- [53] Li Z X, Barnes J C, Bosoy A, et al. Chem. Soc. Rev., 2012, 41(7): 2590~2605.
- [54] Knöfel C, Descarpentries J, Benzaouia A, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2007, 99(1-2): 79~85.
- [55] Singh B, Na J, Konarova M, Wakihara T, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn, 2020, 93(12): 1459~1496.
- [56] Hasanzadeh M, Shadjou N, Omidinia E, et al. Trends Anal. Chem., 2013, 45: 93~106.
- [57] 张世越. 煤气化粗渣制备 FAU 和 NaP 型沸石的绿色合成方法及应用研究. 宁夏大学硕士学位论文, 2020.
- [58] Zhang H Y, Yang C G, Zhu L F, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2012, 155: 1~7.
- [59] Kamimura Y, Itabashi K, Okubo T. Micropor. Mesopor. Mater., 2012, 147(1): 149~156.
- [60] Breck D W, Flanigen E M. Molecular Sieves. Society of

- Chemical Industry. London, UK, 1968: 47.
- [61] McNicol B D, Pott G T, Loos K R. *J. Phys. Chem.*, 1972, 76(23): 3388~3390.
- [62] Kerr G T. *J. Phys. Chem.*, 1966, 70(4): 1047~1050.
- [63] Zhdanov S P. *Molecular Sieves Zeolites-I*, vol. 101 of *Advances in Chemistry Series*, 1971, 101: 20~43.
- [64] Marui Y, Matsuoka M. *J. Chem. Eng. Jpn*, 2004, 37(5): 685~689.
- [65] Derouane E G, Detemmerie S, Gabelica Z, et al. *Appl. Catal.*, 1981, 1(3-4): 201~224.
- [66] 马超, 王兵, 樊盼盼, 等. *洁净煤技术*, 2021, 27(3): 109~115.
- [67] 黎康宁. 煤气化粗渣制备 SOD 沸石和无烧碱母液循环制备 ZSM-5 沸石的研究. 宁夏大学硕士学位论文, 2021.
- [68] Chai Z, Lv P, Bai Y H, et al. *RSC Adv.*, 2022, 12(11): 6715~6724.
- [69] Pahlavanzadeh H, Mahsa M. *J. Chem. Eng.*, 2019, 65(1): 185~197.
- [70] Li Y Z, Zhang C, Jiang Y P, et al. *Desalination*, 2016, 399: 171~177.
- [71] Wang X S, Hu H Q, Sun C. *Sep. Sci. Technol.*, 2007, 42(6): 1215~1230.
- [72] Soudani N, Souissi-najar S, Ouederni A. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2013, 21(12): 1425~1430.
- [73] Peng D Q, Zhang S Y, Wang K, et al. *Molecules*, 2022, 27(21): 7173.
- [74] Barragan B E, Costa C, Marquez M C. *Dyes Pigments*, 2007, 75(1): 73~81.
- [75] Haladu S A. *J. Mol. Liq.*, 2022, 357: 119115.
- [76] Chai Z, Liu B, Lv P, et al. *Fuel*, 2023, 333: 126318.
- [77] Song Y C, Yang L Y, Wang Y G, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, 125: 808~819.
- [78] Elwakeel K Z, Al-Bogami A S. *J. Hazard Mater.*, 2018, 342: 335~346.
- [79] Zhou Y Y, Wu X C, Zhang J, et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 433: 133843.
- [80] Bhattacharyya K G, SenGupta S G, Sarma G K. *Appl. Clay Sci.*, 2014, 99: 7~17.
- [81] Al-Ghouthi M A, Khraisheh M A M, Allen S J, et al. *J. Environ. Manag.*, 2003, 69: 229~238.
- [82] Qiao Q X, Zhou H M, Guo F Q, et al. *J. Clean. Product.*, 2022, 379(2): 134739.
- [83] Yang J, Li H, Zhang D, et al. *Sci. Total Environ.*, 2017, 592: 758~765.
- [84] Zhu D D, Zuo J, Jiang Y S, et al. *Sci. Total Environ.*, 2020, 707: 136102.
- [85] Kizito S, Wu S B, Kirui W K, et al. *Sci. Total Environ.*, 2015, 505: 102~112.
- [86] Bhatnagar A, Sillanpaa M. *Chem. Eng. J.*, 2011, 168(2): 493~504.
- [87] Ma X Y, Li Y X, Xu D F, et al. *J. Environ. Manag.*, 2022, 305: 114404.
- [88] Yang B G, Han F L, Xie Z M, et al. *RSC Adv.*, 2022, 12(27): 17147~17157.
- [89] 王湛, 李银坤, 徐志刚, 等. *土壤*, 2019, 51(5): 835~842.
- [90] 唐琨, 朱伟文, 周文新, 等. *作物研究*, 2013, 27(2): 207~212.
- [91] 魏召召. 一种掺有煤气化渣的有机肥及其制备方法: CN: 2016101536922. 2016-07-20.
- [92] Zhu D D, Miao S D, Xue B, et al. *Water Air Soil Pollut.*, 2019, 230(7): 1~11.
- [93] 刘大锐, 朱丹丹. *无机盐工业*, 2021, 53(2): 84~87.
- [94] Cáceres R, Malińska K, Marfà O. *Waste Manag.*, 2018, 72: 119~137.
- [95] Liu T, Awasthi M K, Awasthi S K, et al. *Bioresource Technol.*, 2020, 316: 123915.
- [96] 张海欧, 解建仓, 南海鹏, 等. *中国水土保持科学*, 2019, 17(6): 34~40.
- [97] 赵炜. 水煤浆气化渣对风沙土改良效果与作物生长响应研究. 内蒙古农业大学硕士学位论文, 2021.
- [98] 李强, 孙利鹏, 亢福仁, 等. 煤气化渣-沙土复配对毛乌素沙地苜蓿生长及重金属迁移的影响//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会 2019 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛论文集(四). 2019: 590~595.
- [99] 相玉琳, 焦玉荣, 王立鹏. *榆林学院学报*, 2019, 29(6): 1~3.
- [100] Wagner N J, Matjie R H, Slaghuis J H, et al. *Fuel*, 2008, 87(6): 683~691.
- [101] 王丹萍, 李巧玲, 费少雷, 等. *化工新型材料*, 2016, 44(1): 52~54.
- [102] Han F, Gao Y C, Huo Q H, et al. *Catalysts*, 2018, 8(8): 327.
- [103] 焦玉荣, 张翔瑞, 张亚, 等. *功能材料*, 2022, 53(2): 2156~2161.
- [104] 范丽, 田蒙奎, 张杰, 等. *硅酸盐通报*, 2018, 37(5): 1781~1787.
- [105] 秦建良, 田蒙奎, 陶文亮, 等. *中国陶瓷*, 2015, 51(6): 59~63.
- [106] 高雄. 煤气化细渣自烧结制备高性能陶粒研究. 宁夏大学硕士学位论文, 2022.
- [107] 张桂珍. *天津化工*, 1998, (2): 21~24.
- [108] 周梦福. *化工管理*, 2017(16): 196.
- [109] 胡文豪, 张建波, 李少鹏, 等. *洁净煤技术*, 2019, 25(1): 154~159.
- [110] Lal K H, Garg A. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7(5): 103204.