

固废源固态胺吸附剂用于 CO₂ 捕集研究进展沈雪华^{1,2}, 颜 枫^{1,2}, 谢 丰¹, 陈黑锦¹, 张作泰^{1,2}

(1. 南方科技大学环境科学与工程学院, 广东 深圳 518055;

2. 深圳市城市固体废弃物资源化技术与管理重点实验室, 广东 深圳 518055)

摘 要: 固态胺吸附剂在 CO₂ 捕集领域具有广阔应用前景, 但其所用基体材料多为有序介孔材料, 存在合成工艺复杂、成本昂贵、环境污染严重等问题, 制约了固态胺吸附剂的工业化应用。近年来, 固废源固态胺吸附剂因基体材料具有潜在的成本优势引起了国内外研究者的广泛关注。本文综述了近年来固废源基体材料在原料选取、基体材料合成和扩孔方面的研究进展, 以及固废源固态胺的制备方式、用于 CO₂ 捕集过程中吸附性能和循环稳定性的表现。最后, 探讨了固废源固态胺吸附剂当前存在的挑战, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词: 固废源固态胺吸附剂; 二氧化碳捕集; 固废源基体材料; 吸附性能; 循环稳定性

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2411-12

网络出版时间: 2023-06-14

Research Progress of Solid Amine Adsorbents Derived from Solid Waste for CO₂ CaptureSHEN Xuehua^{1,2}, YAN Feng^{1,2}, XIE Feng¹, CHEN Heijin¹, ZHANG Zuotai^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055,

Guangdong, China; 2. Key Laboratory of Municipal Solid Waste Recycling Technology and Management of Shenzhen City, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: Solid amine adsorbents have broad application prospects in CO₂ capture. However, most of solid amine adsorbent support materials are ordered mesoporous materials, which restrict the industrial application, due to their shortcomings (*i.e.*, complex synthesis process, high cost and great environmental pollution). In recent years, solid waste derived solid amine adsorbents have attracted extensive attention because of their potential cost advantage in support materials. This review summarized recent research progress on solid waste derived support materials in raw material selection, support material synthesis and pore expansion, as well as the preparation of solid waste derived solid amine adsorbents, their adsorption performance and cyclic stability applied in CO₂ capture. In addition, some challenges of solid waste derived solid amine adsorbents were also discussed, and their development trends were prospected as well.

Keywords: solid waste derived solid amine adsorbents; carbon dioxide capture; solid waste derived support materials; adsorption performance; cyclic stability

在过去的几十年里, 由于人口增长和经济的快速发展, 化石能源的消耗快速增长, 导致 CO₂ 排放急剧增加。大气中的 CO₂ 浓度已由 1975 年的 0.033% 增加到当前的 0.042%, 使得全球表面气温上升将近

1 °C^[1]。因此, 在全球范围内实施大规模 CO₂ 减排, 以降低全球气温上升速率是一项迫在眉睫的任务。然而, 化石燃料在当前仍然是占主导地位的能源, 且在未来几十年内不可能被大规模取代, 因此, 需

收稿日期: 2023-03-06。 修订日期: 2023-04-07。

基金项目: 国家杰出青年基金(52225407); 国自然重点研发计划(2018YFC1902904); 国家自然科学基金(22008104); 广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515010148); 深圳市技术攻关重点项目(JSGG20210713091810035)。

第一作者: 沈雪华(1992—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 张作泰(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-06. Revised date: 2023-04-07.

First author: SHEN Xuehua (1992—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shenxh@sustech.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Zuotai (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangzt@sustech.edu.cn

要在满足化石燃料需求的前提下发展先进的 CO₂ 减排技术^[2]。CO₂ 捕集与封存(CCS)技术被认为是实现化石能源低碳化利用的重要技术途径,尤其是燃煤发电、钢铁、水泥等难以减排行业实现净零排放的可行技术选择^[3–4]。

在 CCS 技术中,CO₂ 捕集阶段是关键环节,在过去几十年来,不同的 CO₂ 捕集技术相继被开发出来,主要包括液胺吸收法、固体物理吸附法、膜吸附法、碱金属/碱土金属吸附法和固态胺吸附法^[5]。液胺吸收法的吸收原理是碱性溶液吸收酸性 CO₂ 气体生成可分解的碳酸氢盐或氨基甲酸盐;固体物理吸附法是吸附剂通过弱 van der Waals 力将 CO₂ 气体分子吸附于孔隙中;膜分离法是依靠 CO₂ 在分离膜两侧的溶解度或扩散率的差异捕获 CO₂;碱金属/碱土金属吸附法是通过低温吸附 CO₂ 生成碳酸盐,而在高温分解生成金属氧化物和 CO₂;而固态胺吸附剂的吸附原理是通过吸附剂上的有机胺成分与 CO₂ 反应生成易分解的氨基甲酸酯^[6]。然而,液胺溶液存在腐蚀性强、再生过程水汽蒸发量大、再生能耗高等缺点;固体物理吸附法主要适用于高浓度和高压气体的 CO₂ 捕集,且容易受水汽毒害;膜分离法的渗透性和选择性之间的相互制约则阻碍了膜技术的大规模应用;碱金属/碱土金属吸附法的操作温度过高,导致设备投入成本和 CO₂ 捕集能耗居高不下,未来很难通过技术革新大规模降低 CO₂ 捕集成本^[7–8]。而固态胺吸附法尽管制备成本较为昂贵,但具有无腐蚀性、再生能耗低、水蒸气耐受性高以及贴合烟气排放温度的操作条件(30~180 °C)等优势,非常适合 CO₂ 浓度较低、水汽含量高的工业烟气 CO₂ 捕集过程^[9]。因此,未来通过技术革新,固态胺吸附法在燃煤发电、钢铁、水泥等难减排行业极具大规模应用潜力。

固态胺 CO₂ 吸附剂是将含有胺基基团的有机物,如 PEI(聚乙烯亚胺)、EDA(乙二胺)、TEPA(四乙烯五胺)等有机胺,负载到 SiO₂、Al₂O₃ 和有机树脂等多孔基体上,从而形成的一种固体复合吸附材料^[10–11]。通过对基体材料的微观形貌和孔隙结构的设计,合成出大比表面积(不小于 300 m²/g)、大孔体积(不小于 1.5 cm³/g)和合适孔径范围(2~50 nm)的基体材料可使固态胺吸附剂实现不小于 5.0 mmol/g 的 CO₂ 吸附容量^[12–13]。然而,为了合成大比表面积、大孔体积的基体材料,合成过程通常需加入 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)、P123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)等昂贵的

模板剂,使得基体材料合成成本昂贵、难以规模化生产,进而导致固态胺吸附剂的制备成本居高不下,难以工业化应用^[14]。为了降低基体材料生产成本,近年来,采用固体废弃物衍生材料作为基体制备固废源固态胺吸附剂成为一个研究热点,因为该方法不但有望降低固态胺吸附剂的生产成本,同时还可使固体废弃物实现资源化和高值化利用^[15–16]。然而目前针对固废源固态胺吸附剂的综述和讨论较少,缺少对固废源固态胺吸附剂全面、系统的评价。

本文针对不同固废源固态胺吸附剂的合成工艺、吸附性能和循环稳定性进行了全面总结和对比,并分析了固废源固态胺吸附剂在未来发展中存在的机遇与挑战。

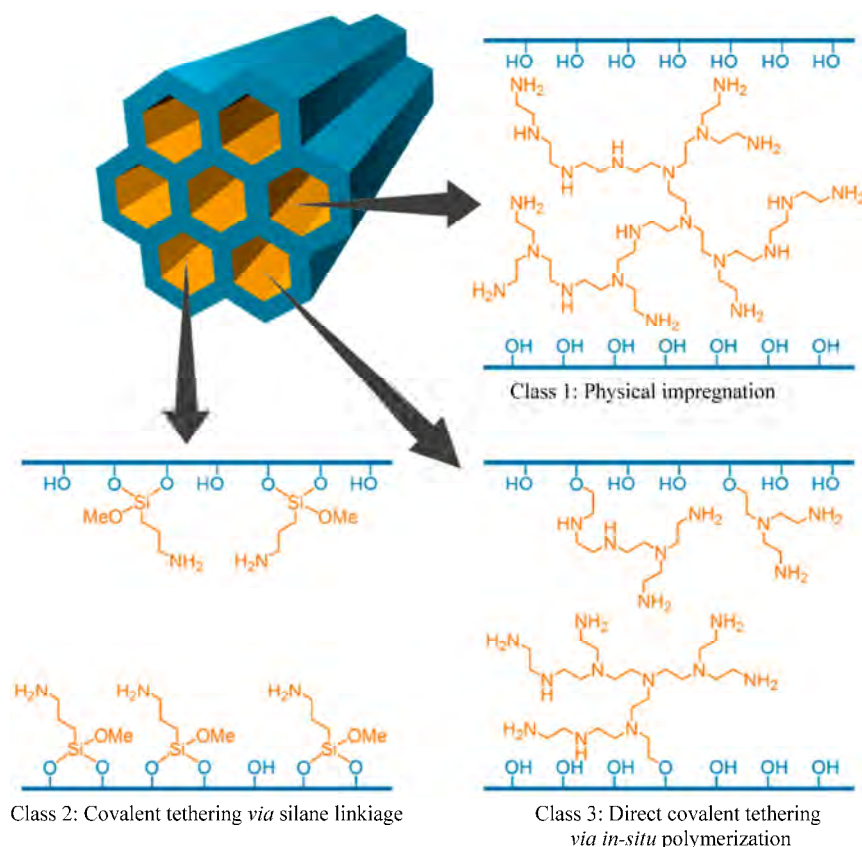
1 固态胺吸附剂材料特性

固态胺吸附剂的吸附性能和稳定性与吸附剂上的基体材料和有机胺的结合方式以及二者本身特有的性质关系密切,因此本节将从固态胺吸附剂的制备方式、有机胺种类和基体种类 3 方面进行介绍。

1.1 制备方式

根据制备工艺的不同,固态胺吸附剂可分为:

1) 嫁接法固态胺; 2) 原位共聚法固态胺; 3) 物理浸渍法,如图 1 所示^[17]。嫁接法是采用表面羟基丰富的多孔材料为基体,有机胺分子通过偶联剂嫁接到基体表面的羟基上,从而制备得到嫁接法固态胺吸附剂^[18]。原位共聚法以有机胺、基体材料或者基体的前驱体为单体,通过共聚反应形成超枝化聚合形态的固态胺吸附剂,如二甲亚胺单体与硅胶表面的硅羟基进行开环聚合反应形成超支化硅烷,超支化硅烷再通过 Si—O—C 键嫁接到硅胶基体上,从而制备得到原位共聚法固态胺吸附剂^[19]。物理浸渍法是 3 种方法中最简单的、也是目前最流行的方法,通常将有机胺配成水溶液或醇溶液,然后加入多孔基体材料,通过搅拌加热等方式缓慢蒸干溶剂,溶剂在蒸干过程中有机胺进入到基体材料孔隙中,从而制备得到浸渍法固态胺吸附剂^[9]。甚至可以将有机胺直接加入到多孔基体材料中,通过高速搅拌混合均匀制备得到固态胺吸附剂,省略了溶解和干燥步骤,进一步优化了浸渍法固态胺吸附剂的制备工艺^[20]。嫁接法和原位共聚法固态胺的制备工艺复杂、对基体材料性能要求较高(基体须孔隙结构均匀、规则且富含表面羟基),导致吸附剂制备成本高,且吸附剂上的胺基密度较低,吸附剂的 CO₂ 吸附容量通常不大于 3 mmol/g^[21–22]。而物理浸渍法具有工

图 1 3 类固态胺吸附剂示意图^[17]Fig. 1 Schematic diagram of three types of solid amine adsorbents^[17]

艺简单、基体材料来源广泛、CO₂ 吸附容量高等优势,是目前最广泛报道和研究的固态胺吸附剂制备技术。

1.2 有机胺种类

固态胺吸附剂是靠吸附剂上的有机胺吸附 CO₂, 因此胺基基团和有机胺种类对吸附剂的吸附性能产生最直观的影响。固态胺吸附剂的胺基基团根据 N 上的 H 原子个数由多到少分为伯胺、仲胺和叔胺, 其中伯胺最容易与 CO₂ 发生吸附反应, 仲胺次之, 而叔胺最不活泼^[23]。在干燥条件下, 只有伯胺和仲胺可以与 CO₂ 反应, 而叔胺不参与反应, 伯胺或仲胺和 CO₂ 分子以 2:1 的摩尔比反应生成氨基甲酸酯^[24]。这表明, 伯胺含量越高的有机胺制备得到的吸附剂拥有更高的吸附容量, 因此具备更优异的吸附性能, 如单乙醇胺(MEA)、乙二胺(EDA)、二乙烯三胺(DETA)等^[25]。然而研究发现, 用这类有机胺制备的固态胺材料吸附性能并不佳, 一方面这类有机胺分子太小, 难以在多孔基体材料的孔隙中有效固定下来, 导致有机胺的负载量有限; 另一方面, 这些小分子有机胺的热稳定性较弱, 在吸附和再生过程中都伴随着大量的胺流失^[26]。为此, 研究者对不同有机胺进行大量研究, 基于胺基密度、

CO₂ 吸附容量、热稳定性、吸脱附动力学等关键参数进行考察, 发现 PEI 和 TEPA 是 2 种较为适合制备固态胺吸附剂的有机胺^[27]。PEI 是脂肪族长链聚合物, 分子量在 300~750 000 Da 不等, 分为直链状、分支状 2 种结构^[28]。PEI 具有良好的热稳定性, 分解温度高达 200 °C 以上, 且 N 含量可达 32% 左右, 采用 PEI 制备的固态胺吸附剂 CO₂ 吸附容量可达 5.0 mmol/g 以上, 在惰性再生气氛下循环 50 次的衰减率不大于 5%^[29]。而 TEPA 的胺基密度更高, 其 N 含量达到了 37%, 其溶液黏度也更低, 具有更好的扩散性能, 制备的固态胺 CO₂ 吸附容量可达 6.0 mmol/g 以上, 甚至可达到 7 mmol/g, 但其稳定性不如 PEI, 50 次循环衰减率为 20% 左右^[30-31]。

1.3 基体种类

影响固态胺性能的另一重要因素是基体材料。基体材料的孔结构、微观形貌以及表面化学性质决定了有机胺的负载量、分散性以及 CO₂ 扩散到吸附剂材料内部的难易程度, 因此, 基体材料对吸附剂的 CO₂ 吸附性能具有重要影响, 同时基体材料也是目前固态胺领域最广泛研究的方向^[32]。常见的基体材料类型可以总结为 7 类, 如图 2 所示, 分别是沸

石、黏土、活性炭、金属有机框架结构(MOFs)、树脂聚合物、纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 [33]。尽管沸石和黏土原料来源广泛、制备成本低廉,但是合成的基体材料孔隙结构不够发达,孔体积往往不大于 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$,只能负载 20%~30%的有机胺, CO_2 吸附容量为 $1.0\sim 2.0 \text{ mmol/g}$ [34]。活性炭具有丰富的比表面积和发达的孔隙结构,孔体积往往可以达到 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上,然而孔隙尺寸太小,绝大部分孔隙直径小于 5 nm,并且活性炭表面性质表现为疏水性,有机胺不易附着上去,导致孔隙的利用率较低 [35–36]。MOFs 具有发达的孔隙结构,且材料的孔隙、形貌和化学性质均可精确调控,制备的吸附剂往往具有较好的吸附性能,然而昂贵的制备成本让这类材料工业化生产成为难题 [37]。纳米 Al_2O_3 也是固态胺吸附剂常用的基体材料之一,但常规方法制备的纳米 Al_2O_3 孔体积通常只有 $0.2\sim 0.6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径一般仅为 4~10 nm,导致铝基固态胺吸附剂的 CO_2 吸附容量一般为 $1.0\sim 2.0 \text{ mmol/g}$ [38–39]。在上述基体材料中,纳米 SiO_2 的来源广泛,在地壳成分中占比达 10%以上,是世界上储备量最大的材料之一。纳米 SiO_2 的合成工艺较为简单,且工艺成熟,价格低廉,是目前少数能商业化生产的基体材料之一,但商业 SiO_2 的孔体积一般为 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 左右,而要制备优秀固态胺吸附剂(CO_2 吸附容量 $\geq 4 \text{ mmol/g}$),要求基体材料孔体积不小于 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$,因此商业 SiO_2 很难满足优秀吸附剂的制备要求 [40]。通过加入 CTAB, P123 等模板剂以及三甲苯等扩孔剂,可调控基体材料的孔体积和孔形貌,制备出泡沫 SiO_2 、MCM-41、MCM-48、SBA-15 等一系列 SiO_2 基体材料,比表面积 $\geq 800 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积不小于 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$,这给提升固态胺吸附剂的 CO_2 吸附性能提供了更大的潜力 [41–42]。如文献[43]采用扩孔的大孔泡沫硅为基体负载 PEI 制备的固态胺吸附剂在 75°C 、100% CO_2 气氛中吸附 60 min 实现 5.8 mmol/g 的 CO_2 吸附容量。

尽管大孔体积的介孔 SiO_2 孔隙发达,制备的吸附剂性能优异,然而介孔 SiO_2 的制备过程过于复杂,需加入多种昂贵且有毒的模板剂、扩孔剂,制备成本昂贵,且会释放出有毒气体,污染环境 [44]; 另一方面,介孔 SiO_2 的硅源来源较为有限,绝大部分采用正硅酸乙酯为硅源,硅源价格较高 [45]。研究表明,固态胺吸附剂的基体材料成本占总制备成本的 90%以上 [46]。因此,寻求原料来源广泛、成本经济的基体材料合成方法成为固态胺吸附剂工业化发

展的瓶颈问题。

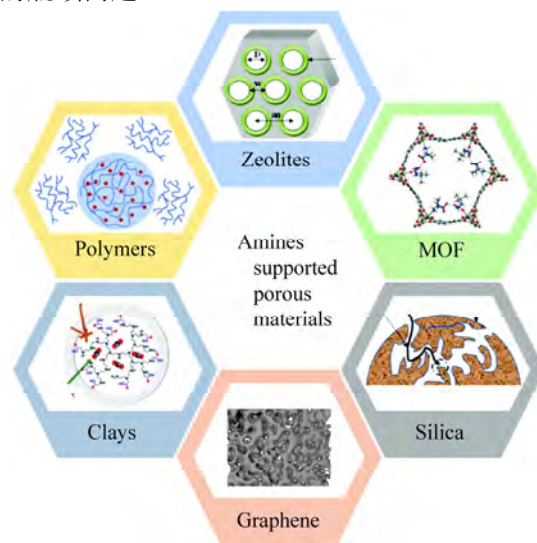


图2 固态胺吸附剂的基体种类 [33]

Fig. 2 Support types of solid amine adsorbents [33]

2 固废源固态胺吸附剂

近年来,用固体废弃物代替工业化学品作为基体材料的原料制备低成本固态胺吸附剂成为了研究热点,这些固体废弃物主要包括含碳固体废弃物如生物质废弃物,含硅固体废弃物如粉煤灰、稻壳灰、高炉炉渣等,和含铝固体废弃物如高铝粉煤灰等 [47]。根据固废源基体材料的种类,固废源固态胺吸附剂可分为:固废源固废基固态胺吸附剂、固废源碳基固态胺吸附剂、固废源硅基固态胺吸附剂和固废源铝基固态胺吸附剂。

2.1 固废源固废基固态胺吸附剂

当固体废弃物本身含有较多孔隙、或者经简单处理后含有较大孔体积时,则可以直接作基体材料负载有机胺制备固态胺吸附剂。煤气化渣是一种工业煤气化的副产品,由细渣(由气流释放)和粗渣(由锁料斗释放)组成,中国每年煤气化渣的产量已高达数亿吨 [48]。煤气化渣中的细渣具有较大的比表面积和孔体积,用于制备固态胺吸附剂是一种潜在的资源化途径 [49]。文献[10]对此进行了系统研究,采用硝酸对细渣进行浸出金属氧化物处理,得到的残渣比表面积和孔体积分别为 $541 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$,以此为基体分别浸渍 EDA、DETA、TETA (三乙烯四胺) 和 TEPA 制备固态胺吸附剂。基体材料浸渍 20% 的 TEPA 时,具有最佳的吸附性能,在常温下置于 5% CO_2 气氛中实现 1.32 mmol/g 的 CO_2 吸附容量,而置于 100% CO_2 气氛中则获得 1.63 mmol/g 的吸附容量。

火力发电厂产生的飞灰如粉煤灰、生物质灰等,

由于颗粒细、比表面积较大,经简单处理后也可作为固态胺的基体材料。Arenillas 等^[50]使用未完全燃烧的发电厂粉煤灰经 850 °C 活化处理,得到多孔材料用于负载 PEI 制备固态胺吸附剂,在 75 °C、100%CO₂ 气氛下吸附 120 min,获得了 1.14 mmol/g 的 CO₂ 吸附容量。文献[51]对生物质灰制备固态胺吸附剂展开了深入研究,以 5 种不同秸秆燃烧飞灰为原料,分别浸渍 TEPA、MEA、DEA、PEI 和 DETA 5 种有机胺用于 CO₂ 捕集,制备流程如图 3 所示。对不同吸附剂的吸附性能和再生效率展开了调查:首先,发现稻壳和小麦的燃烧飞灰负载 TEPA 的吸附性能和再生效率最好;其次,随着胺负载量从 15% 增加到 75%,吸附剂的 CO₂ 吸附容量先增大后减小,以 45% 的胺负载量为最佳,此时可达到 2.02 mmol/g

的最大 CO₂ 吸附容量;最后,采用生物质飞灰制备的固态胺吸附剂在 10 次循环吸附实验中,也被证明是可再生和稳定的,然而烟气中的酸性杂质如 SO₂ 和 NO₂ 的存在会对其吸附、再生和多次循环稳定性产生负面影响,这主要归因于暴露在酸性杂质中的吸附剂会形成副产物导致物理性能减弱、吸附位点减少。

固废源固废基固态胺吸附剂具有原料来源广泛、制备方式绿色经济的优势。然而,固体废弃物仅经简单处理其孔隙结构不够发达,吸附剂的 CO₂ 吸附容量仅为 1.0~2.0 mmol/g,与常规基体制备的固态胺吸附性能相差甚远。因此固废源固废基固态胺吸附剂的技术路线难以解决固态胺吸附剂的基体材料问题。



图 3 生物质灰作基体材料负载有机胺制备固态胺吸附剂示意图^[51]

Fig. 3 Schematic diagram of solid amine adsorbent using biomass ash as support material loading with organic amine^[51]

2.2 固废源碳基固态胺吸附剂

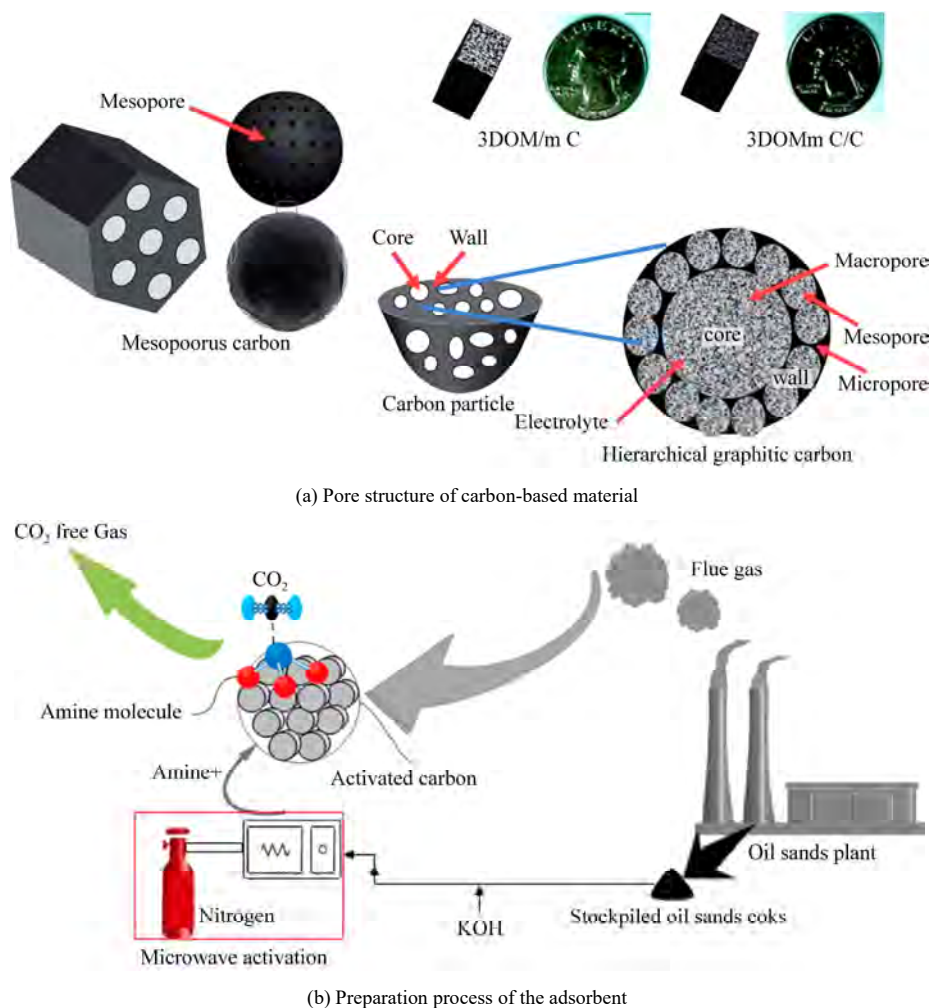
碳基材料具有表面积大和孔隙丰富的特点,但其孔隙通常为微孔结构,一般作为固体物理吸附剂用于分离提纯气体^[52]。而碳基材料可用蕴藏量丰富、可再生和低成本生物质进行制备,若将其制备成介孔材料,如图 4 所示,则可负载高含量的有机胺,有望解决固态胺基体材料昂贵的问题,因此,近年来许多研究者致力于以生物质为原料制备固废源碳基固态胺吸附剂^[52-53]。

文献[54]以椰子壳为原料合成活性炭浸渍有机胺制备固废源碳基固态胺吸附剂。合成的椰壳衍生活性炭的比表面积达 1 000 m²/g 以上,孔体积为 0.87 cm³/g,浸渍上 PEI 后在 20 °C、15%CO₂ 条件下获得了 1.5 mmol/g 的 CO₂ 吸附量。文献[55]以胡桃壳为原材料,先将其磨成粉,然后用 FeCl₃ 和 Mg(NO₃)₂ 进行处理,最后在 900 °C 热解得到生物质

炭,其比表面积达 744 m²/g,孔体积达 1.41 cm³/g,其中介孔体积为 1.23 cm³/g,占比高达 82.7%。用生物质碳浸渍 TEPA 后对 CO₂ 的吸附能力较好,在 60 °C、15%CO₂ 气氛中获得 2.82 mmol/g 的吸附容量,引入 10% 的水后吸附容量增加到 3.31 mmol/g。然而吸附剂的循环稳定性较差,在 100 °C 惰性再生气氛下循环 10 次吸附容量从 2.82 mmol/g 快速下降到 0.86 mmol/g。为了提高碳基固态胺吸附剂的 CO₂ 吸附容量,文献[36]对固废源碳基材料进行了扩孔研究。为避免使用有毒且昂贵的模板剂,以壳聚糖为原料、采用价格更经济的硅胶为硬模板剂合成出超大孔体积的介孔碳,其比表面积、孔体积和平均孔径分别达到了 871 m²/g、3.04 cm³/g 和 18.4 nm,且几乎不含微孔。该介孔碳浸渍上五乙烯六胺 (PEHA) 后在 100 °C 实现了 3.72 mmol/g 的吸附容量。尽管吸附容量较为可观,然而对比 SiO₂ 基体孔

体积 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上即可获得超 5.0 mmol/g 的 CO_2 吸附容量, 介孔碳基材料的孔体积利用率并不高,

且该吸附剂的循环稳定性能也较差, 在 10 次循环吸附过程中, 衰减率达到了 16.2%。



(b) Preparation process of the adsorbent

图 4 固废源碳基固态胺吸附剂^[52–53]

Fig. 4 Solid waste derived carbon-based solid amine adsorbent^[52–53]

同时, Das 等^[56]对固废源碳基固态胺的扩大实验展开了研究, 以椰子壳为原料制备的活性炭为基体浸渍 DEA 制备固态胺吸附剂, 随后采用四级流化床反应器吸附 CO_2 。在低气体流量(0.188 m/s)、高固体流量(4.12 kg/h)条件下, CO_2 的最大去除率为 80%。同时还对比了不同有机胺负载到活性炭上的 CO_2 去除率, 发现浸渍 MEA 时对 CO_2 的去除率最高, 在 CO_2 初始浓度为 0.3% 时, MEA 浸渍活性炭的 CO_2 去除率达到了 95%^[57]。有关扩大实验的研究证实了固废源碳基固态胺吸附剂规模化生产的可行性。

综上所述, 固废源碳基材料具有高比表面积、大孔体积、制备成本低廉的优势。然而, 碳基材料在制备过程中往往需要在高温($600 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$)进行裂解反应, 能耗较高, 且碳基固态胺吸附剂的孔体积

利用率和 CO_2 吸附容量较低、吸附速率较慢、循环稳定性较差^[58]。更为重要的是, 碳基材料在吸附剂失活后难以回收重复利用, 原因在于, 用焙烧法去除失活的有机胺会导致碳基材料也被焙烧掉, 而用洗涤法去除有机胺又会产生大量有机胺废水。

2.3 固废源硅基固态胺吸附剂

介孔 SiO_2 具有较高的比表面积、可调节的孔隙结构和表面化学性质, 其制备的固态胺吸附剂具有较高的 CO_2 吸附容量和稳定的循环性能^[59]。然而, 介孔 SiO_2 的原料来源单一、合成工艺复杂, 生产成本昂贵。为了拓宽介孔 SiO_2 的原料来源, 从硅酸盐固体废弃物中回收硅元素制备介孔 SiO_2 已成为近年来的研究热点。这些硅酸盐固废主要包括粉煤灰、薄膜晶体管液晶显示器废弃物(TFT-LCD)和稻壳灰^[47]。

粉煤灰是由燃煤电厂产生的灰色或灰黑色固体废弃物, 中国是粉煤灰产量大国, 每年产生量达 6 亿吨以上, 且每年净增 1.5 亿吨、存量超过 25 亿吨^[60]。粉煤灰中的 SiO₂ 含量为 18.6%~68.0%, 从粉煤灰中回收硅元素制备硅基固态胺是粉煤灰减量化、资源化和降低固态胺吸附剂制备成本的重要途径^[61]。Ahn 等^[62]从粉煤灰中提取硅源成功合成出 SBA-15, 浸渍 50%PEI 后, 在 75 °C、100%CO₂ 气氛下获得了 2.50 mmol/g 的 CO₂ 吸附容量, 仅比从正硅酸乙酯合成的 SBA-15 浸渍 PEI 后的 CO₂ 吸附容量低 8%, 证实了粉煤灰作为硅源合成有序介孔 SiO₂ 及用于制备固态胺吸附剂的可行性。研究人员进一步使用粉煤灰为原料、P123 为模板剂、三甲苯为扩孔剂成功制备出比表面积、孔体积和平均孔径分别达 363 m²/g、1.88 cm³/g 和 36.1 nm 的泡沫 SiO₂, 最高可负载 63.2% 的 PEI, 制备的吸附剂在 75 °C、100%CO₂ 下展现出 4.7 mmol/g 的超高吸附容量^[63]。Panek 等^[64]以粉煤灰为原料、CTAB 为模板剂成功合成出另一种有序介孔 SiO₂——MCM-41, 其比表面积和孔体积分别为 1 230 m²/g、1.19 cm³/g, 高于商业 MCM-41 的 991 m²/g、0.97 cm³/g。在负载上 PEI 后, 粉煤灰源 MCM-41 显示出比商业 MCM-41

更高的 CO₂ 吸附量, 饱和吸附量达到了 2.95 mmol/g。介于合成粉煤灰源 SiO₂ 过程中还是加入了昂贵的模板剂, 文献[65]提出了无模板剂法粉煤灰源纳米 SiO₂ 的合成方法, 即以粉煤灰中提取的硅酸钠溶液为硅源, 持续通入 CO₂ 微气泡进行辅助沉淀, 得到的纳米 SiO₂ 孔体积达到了 1.10 cm³/g, 负载上 40%PEI 后在 90 °C、40%CO₂ 气氛下得到了 3.0 mmol/g 的 CO₂ 吸附容量, 证实了制备无模板剂法粉煤灰源硅基固态胺吸附剂的可行性。

TFT-LCD 废弃物中的硅含量较高, 是一种回收 SiO₂ 的经济方法。文献[66]对此展开了系统研究, 与传统高温碱熔法从废料中提取硅再分步加入 CTAB 合成 MCM-41 的方法不同, 该研究提出直接一步式合成 MCM-41 的方法。如图 5 所示, 该方法具有快速、低能耗、总回收率高的优点, 制备的 MCM-41 具有高比表面积(788 m²/g)、有序介孔结构(4.5 nm)和大孔体积(1.1 cm³/g)的优势, 浸渍 TEPA 后实现了 2.73 mmol/g 的 CO₂ 吸附容量。尽管 MCM-41 的制备工艺得到了优化, 但昂贵的有机模板剂——CTAB 的使用还是会使得 SiO₂ 基体材料的合成成本较高。因此, 研究人员进一步开展了用无机试剂替代 CTAB 作模板剂的研究, 分别使用

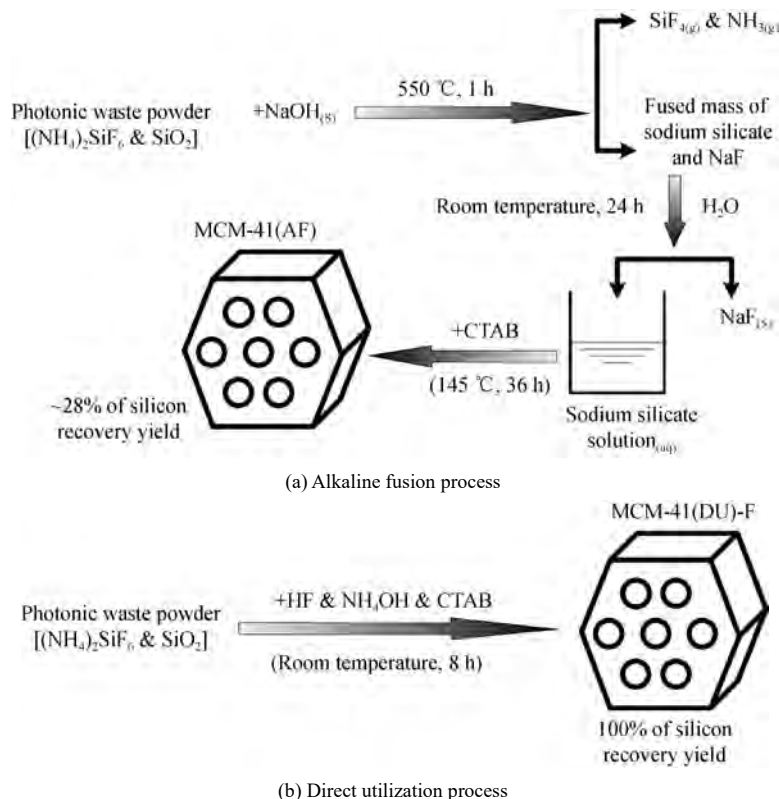


图 5 有序介孔 SiO₂ 合成工艺示意图: (a) 常规碱性融合工艺和 (b) 从 TFT-LCD 废粉中回收介孔二氧化硅的直接利用工艺^[66]
Fig. 5 Schematic diagram of ordered mesoporous SiO₂ synthesis process: (a) conventional alkaline fusion process (b) direct utilization process for the recovery of mesoporous silica from the TFT-LCD waste powder^[66]

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 HNO_3 和 HCl 为模板剂, 借助喷雾的方式合成介孔 SiO_2 , 制备的 SiO_2 基体孔体积达 $1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上, 负载有机胺后可获得 2.89 mmol/g 的 CO_2 吸附容量^[67–68]。

稻壳是世界上主要农业废弃物之一, 而稻壳灰也被认为是生产硅基材料的潜在原料之一。Bhagiyalakshmi 等^[69–70]采用稻壳灰为原料制备了 MCM-41, MCM-48 和 SBA-15 一系列有序介孔 SiO_2 , 并对这一系列硅基材料进行胺基嫁接制备固态胺吸附剂。然而由于嫁接法固态胺的胺基密度较小, 吸附剂在 25°C 、 $100\%\text{CO}_2$ 条件下的最大 CO_2 吸附容量仅为 1.89 mmol/g 。文献[59]以 CTAB 为模板剂, 从稻壳灰中成功合成出孔体积达 $1.92 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、介孔孔径分布为双峰(2.7 nm 和 24 nm)的 SiO_2 , 负载 TEPA 后实现了 3.93 mmol/g 的 CO_2 吸附量。Witoon 等^[46]则使用价格相对便宜的壳聚糖为模板剂合成了双峰(介孔和大孔) SiO_2 , 以此为基体制备的硅基固态胺吸附剂比单峰(介孔)硅基固态胺吸附剂具有更高的 CO_2 吸附量。其主要原因在于, 有机胺分子在基体上进行多层附着时, 通过单峰介孔通道扩散到基体孔隙内部的难度较大, 而双峰基体的大孔为有机胺分子扩散到介孔内部完成附着提高了便利条件, 且在 CO_2 吸附过程中, 大孔的存在也促进了 CO_2 的扩散, 从而提高了吸附剂的吸附性能。

尽管固废源介孔 SiO_2 的原料来源广泛, 然而绝大部分固体废弃物的 SiO_2 含量均低于 50% , 这导致在回收 Si 的过程需要使用大量强酸、强碱试剂, 含

酸、含碱废液的处理是个潜在麻烦。此外, 对于吸附性能优异的固废源硅基固态胺吸附剂, 其基体材料在合成过程中依然使用了 P123、三甲苯等昂贵的模板剂、扩孔剂, 成本较高, 且这些试剂毒性较强, 基体合成过程会产生有毒废水和废气。

2.4 固废源铝基固态胺吸附剂

某些工业固废还含有较高的 Al_2O_3 成分, 如内蒙古准格尔煤田产生的高铝粉煤灰 Al_2O_3 含量可达 $34.6\%\sim 50.7\%$, 因此从固废中提取 Al 元素合成固废源铝基固态胺吸附剂近年来也受到了广泛关注^[71]。颜枫等^[72]对 Al_2O_3 的回收工作做了系统研究, 高铝粉煤灰首先通过碱溶除硅后, 含铝残渣用石灰石进行烧结, 然后采用碳酸钠溶液溶解得到偏铝酸钠(NaAlO_2)溶液, 并用此为铝源成功合成出纳米 Al_2O_3 。

在此基础上, 沈雪华等^[73–75]对粉煤灰源纳米 Al_2O_3 基体的合成和粉煤灰源铝基固态胺吸附剂的制备做了系列探究。首先采用颜枫等提出的方法从粉煤灰中回收得到 NaAlO_2 溶液, 然后以 CO_2 为辅助沉淀剂合成出纳米 Al_2O_3 基体, 最后负载上 PEI 制备得到粉煤灰源铝基固态胺吸附剂, 其制备流程如图 6 所示^[73]。合成过程中不加模板剂和扩孔剂, 通过 NaAlO_2 浓度、合成温度等合成参数对纳米 Al_2O_3 孔隙结构进行调控, 成功合成出孔体积为 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的纳米 Al_2O_3 。其负载上 $50\%\text{PEI}$ 后, 在 90°C 、 $40\%\text{CO}_2$ 气氛下实现了 3.10 mmol/g 的 CO_2 吸附容量, 且铝基固态胺吸附剂的循环稳定性性能优

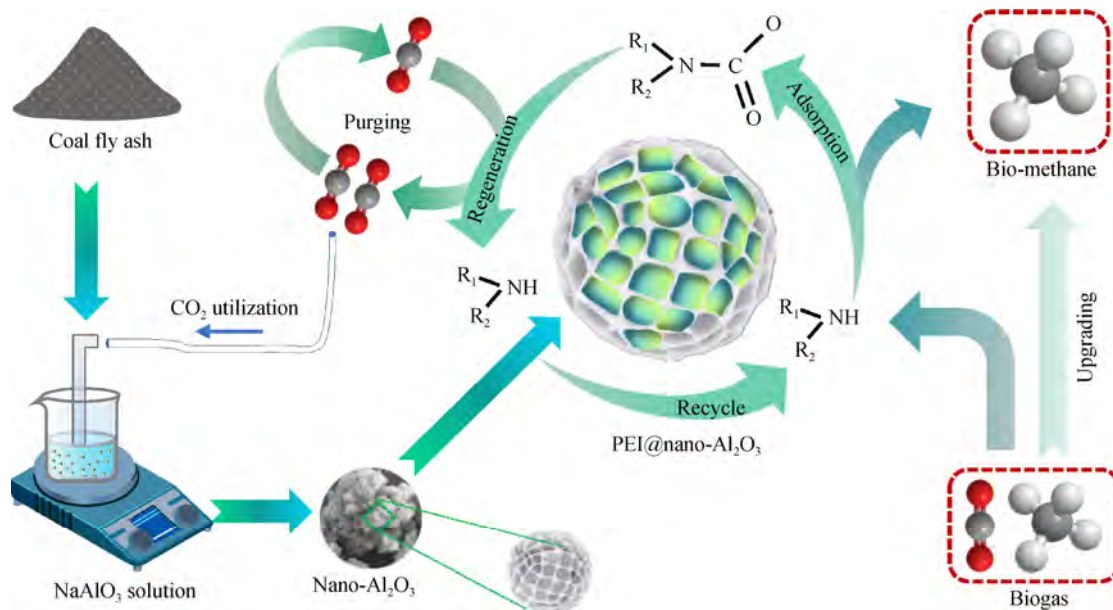


图 6 粉煤灰源铝基固态胺制备与应用示意图^[73]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation and application for coal fly ash derived aluminum-based solid amine^[73]

异, 在惰性再生气氛中循环吸附 10 次未见衰减^[73-74]。为进一步扩大纳米 Al₂O₃ 的孔体积, 从而提高铝基固态胺的吸附容量, 该作者进一步提出了共沸蒸馏扩孔工艺。将新生成的拟薄水铝石凝胶与丁醇混合共沸, 共沸蒸馏过程中表面张力较小的丁醇会取代水分子附着在拟薄水铝石表面上, 从而阻止晶粒团聚。合成的纳米 Al₂O₃ 孔体积成功扩充至 1.6 cm³/g 以上, 从而将粉煤灰源铝基固态胺吸附剂的 CO₂ 吸附容量提升至 4.5 mmol/g 以上^[75]。特别是, 铝基固态胺显示出良好的水热稳定性, 不会引起孔隙坍塌和胺浸出, 能保持稳定的循环吸附能力, 表明粉煤灰源铝基固态胺适用于含水蒸气场景如烟气、沼气的 CO₂ 捕集过程。

粉煤灰源铝基固态胺吸附剂具有吸附容量高、稳定性好的优势, 且待吸附剂失活后仍可通过焙烧去除失活的有机胺, 从而回收纳米 Al₂O₃ 基体继续使用, 这种高性能固废源固态胺吸附剂将成为该领域极具应用潜力的吸附剂材料之一。然而, 目前存在的主要问题是: 从高铝粉煤灰中回收 Al, 需在 1390 °C 高温条件下焙烧, 将粉煤灰中的 Al₂O₃ 转化成可溶于碳酸钠的七铝十二钙(Ca₁₂Al₁₄O₃₃), 这使得该过程的烧结能耗较高, 且产生较多的硅钙残渣固体废物^[71]。

3 结论与展望

固态胺吸附剂存在基体材料合成工艺复杂、生产成本昂贵、难以大规模生产的问题, 制约了其应用与发展。以固体废弃物为原料合成基体材料具有原料来源广泛、价格低廉的优势, 有望解决常规基体材料原料来源单一、价格昂贵的问题, 进而降低固态胺吸附剂的制备成本。通过优化合成工艺、扩大固废源基体材料孔体积, 制备的固废源固态胺吸附剂也具有较高的 CO₂ 吸附容量。但目前固废源固态胺吸附剂还存在以下几点挑战: 1) 固废源碳基材料具有超大的比表面积和孔体积, 但有机胺与材料表面难以形成相互作用, 固废源碳基固态胺的 CO₂ 吸附容量较低、循环稳定性较差; 2) 固废源基体材料在扩孔过程中, 主流方法还是采用 CTAB、P123、三甲苯等模板剂和扩孔剂, 基体材料合成成本下降幅度有限; 3) 固废源基体材料在合成过程中, 往往需要加入强酸、强碱和有毒试剂, 会产生较多的废物、废气和废水, 且需经过高温焙烧, 能耗较高; 4) 固废源固态胺吸附剂缺少实际气氛下的长期循环稳定性测评, O₂、H₂O、SO₂ 等杂质对吸附剂的

稳定性影响需要进一步评估。

因此, 固废源固态胺吸附剂的后续工作可从以下几方面进行深入研究: 1) 加强对固废源碳基材料的表面化学性质设计, 强化基体材料与有机胺分子的相互作用, 从而提高固废源碳基固态胺的吸附容量和循环稳定性; 2) 继续拓宽基体材料的扩孔方式, 寻求非模板剂(如共沸蒸馏)、廉价模板剂(无机模板剂、植物纤维模板剂)替代昂贵的有机模板剂(P123、CTAB 等)合成大孔固废源基体材料的新途径, 从而大幅度降低基体材料的合成成本; 3) 寻求更适合做基体材料的固废原料, 开发更绿色环保的基体材料合成方法, 规避高温、高压合成条件, 避免使用强酸、强碱和有毒试剂, 从而降低能耗, 减少废物、废气和废水的产生; 4) 深入探究固废源固态胺吸附剂在实际吸附气氛(含 O₂、H₂O、SO₂、NO₂、H₂S 等杂质)、不同再生气氛(惰性气氛、CO₂ 气氛、H₂O 气氛)下的循环稳定性, 为其工业化应用提供基础保障。

参考文献:

- [1] LASHAKI M J, KHIAMI S, SAYARI A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: a multifaceted puzzle[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48(12): 3320–3405.
- [2] BAKER R W, FREEMAN B, KNIEP J, et al. CO₂ capture from cement plants and steel Mills using membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(47): 15963–15970.
- [3] ZHANG Z E, LI Y F, ZHANG W X, et al. Effectiveness of amino acid salt solutions in capturing CO₂: A review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2018, 98: 179–188.
- [4] AZMI A A, AZIZ M A A. Mesoporous adsorbent for CO₂ capture application under mild condition: a review[J]. J Environ Chem Eng, 2019, 7(2): 103022.
- [5] SONG C F, LIU Q L, JI N, et al. Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes—a review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2018, 82: 215–231.
- [6] SINGH G, LEE J, KARAKOTI A, et al. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(13): 4360–4404.
- [7] 朱炫灿, 葛天舒, 吴俊晔, 等. 吸附法碳捕集技术的规模化应用和挑战[J]. 科学通报, 2021, 66(22): 2861–2877.
ZHU Xuancan, GE Tianshu, WU Junye, et al. Chin Sci Bull(in Chinese), 2021, 66(22): 2861–2877.
- [8] PARDAKHTI M, JAFARI T, TOBIN Z, et al. Trends in solid adsorbent materials development for CO₂ capture[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(38): 34533–34559.
- [9] ZHANG S C, DONG H, LIN A, et al. Design and optimization of solid amine CO₂ adsorbents assisted by machine learning[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, 10(39): 13185–13193.

- [10] ZHANG J P, ZUO J, AI W D, et al. Preparation of mesoporous coal-gasification fine slag adsorbent *via* amine modification and applications in CO₂ capture[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 537: 147938.
- [11] SIEGELMAN R L, MILNER P J, KIM E J, et al. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(7): 2161–2173.
- [12] CHEN C, XU H F, JIANG Q B, et al. Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO₂ adsorbents[J]. *Energy*, 2021, 214: 119093.
- [13] LIU X, ZHOU K X, FARNDON M, et al. Mesocellular silica foam supported polyamine adsorbents for dry CO₂ scrubbing: performance of single versus blended polyamines for impregnation[J]. *Appl Energy*, 2019, 255: 113643.
- [14] WEI L J, WEI W, XUE N, et al. One-step synthesis of solid-liquid composite microsphere for CO₂ capture[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(4): 5814–5822.
- [15] GUO Y F, TAN C, WANG P, et al. Kinetic study on CO₂ adsorption behaviors of amine-modified co-firing fly ash[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2019, 96: 374–381.
- [16] HENAO W, JARAMILLO L Y, LÓPEZ D, et al. Insights into the CO₂ capture over amine-functionalized mesoporous silica adsorbents derived from rice husk ash[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8(5): 104362.
- [17] DIDAS S A, CHOI S, CHAIKITTISILP W, et al. Amine-oxide hybrid materials for CO₂ capture from ambient air[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(10): 2680–2687.
- [18] ZHOU L Y, FAN J, CUI G K, et al. Highly efficient and reversible CO₂ adsorption by amine-grafted platelet SBA-15 with expanded pore diameters and short mesochannels[J]. *Green Chem*, 2014, 16(8): 4009–4016.
- [19] HICKS J C, DRESE J H, FAUTH D J, et al. Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(10): 2902–2903.
- [20] SHI L X, YUAN H L, WU F J, et al. Robust “dry amine” solid CO₂ sorbent synthesized by a facile, cost-effective and environmental friendly pathway[J]. *Chem Eng J*, 2021, 404: 126447.
- [21] LÁPEZ-ARANGUREN P, VEGA L F, DOMINGO C. A new method using compressed CO₂ for the *in situ* functionalization of mesoporous silica with hyperbranched polymers[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(100): 11776–11778.
- [22] LINNEEN N N, PFEFFER R, LIN Y S. CO₂ adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels[J]. *Chem Eng J*, 2014, 254: 190–197.
- [23] YANG C R, DU Z L, JIN J S, et al. Epoxide-functionalized tetraethylenepentamine encapsulated into porous copolymer spheres for CO₂ capture with superior stability[J]. *Appl Energy*, 2020, 260: 114265.
- [24] ZHANG G J, ZHAO P Y, HAO L X, et al. A novel amine double functionalized adsorbent for carbon dioxide capture using original mesoporous silica molecular sieves as support[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 209: 516–527.
- [25] WANG L D, YU S H, LI Q W, et al. Performance of sulfolane/DETA hybrids for CO₂ absorption: Phase splitting behavior, kinetics and thermodynamics[J]. *Appl Energy*, 2018, 228: 568–576.
- [26] LIU L B, CHEN H B, SHIKO E, et al. Low-cost DETA impregnation of acid-activated sepiolite for CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2018, 353: 940–948.
- [27] DUTCHER B, FAN M H, RUSSELL A G. Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013-a review[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(4): 2137–2148.
- [28] VARGHESE A M, KARANIKOLOS G N. CO₂ capture adsorbents functionalized by amine-bearing polymers: A review[J]. *Int J Greenh Gas Control*, 2020, 96: 103005.
- [29] SUBAGYONO D J N, LIANG Z J, KNOWLES G P, et al. Amine modified mesocellular siliceous foam (MCF) as a sorbent for CO₂[J]. *Chem Eng Res Des*, 2011, 89(9): 1647–1657.
- [30] WANG Y X, GUO T, HU X D, et al. Mechanism and kinetics of CO₂ adsorption for TEPA- impregnated hierarchical mesoporous carbon in the presence of water vapor[J]. *Powder Technol*, 2020, 368: 227–236.
- [31] RONG X, ETELAIE R, LISHCHUK S V, et al. Liquid marble-derived solid-liquid hybrid superparticles for CO₂ capture[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1854.
- [32] HAN Y, HWANG G, KIM H, et al. Amine-impregnated millimeter-sized spherical silica foams with hierarchical mesoporous-acroporous structure for CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2015, 259: 653–662.
- [33] GAO W L, LIANG S Y, WANG R J, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(23): 8584–8686.
- [34] WANG Y S, DU T, SONG Y L, et al. Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Solid State Sci*, 2017, 73: 27–35.
- [35] KELLER L, OHS B, LENHART J, et al. High capacity polyethylenimine impregnated microtubes made of carbon nanotubes for CO₂ capture[J]. *Carbon*, 2018, 126: 338–345.
- [36] PENG H L, ZHANG J B, ZHANG J Y, et al. Chitosan-derived mesoporous carbon with ultrahigh pore volume for amine impregnation and highly efficient CO₂ capture[J]. *Chem Eng J*, 2019, 359: 1159–1165.
- [37] ZHAO P Y, ZHANG G J, YAN H Y, et al. The latest development on amine functionalized solid adsorbents for post-combustion CO₂ capture: Analysis review[J]. *Chin J Chem Eng*, 2021, 35: 17–43.
- [38] BHOWMIK K, CHAKRAVARTY A, BYSAKH S, et al. γ -alumina nanorod/reduced graphene oxide as support for poly(ethylenimine) to capture carbon dioxide from flue gas[J]. *Energy Technol*, 2016, 4(11): 1409–1419.
- [39] CHEN C, AHN W S. CO₂ capture using mesoporous alumina prepared by a Sol-gel process[J]. *Chem Eng J*, 2011, 166(2): 646–651.
- [40] SUN Y, LIU X, SUN C G, et al. Synthesis and functionalisation of spherical meso-, hybrid meso/macro- and macro-porous cellular silica foam materials with regulated pore sizes for CO₂ capture[J]. *J Mater*

- Chem A, 2018, 6(46): 23587–23601.
- [41] Qian X C, Yang J H, Fei Z Y, et al. A simple strategy to improve pei dispersion on MCM-48 with long-alkyl chains template for efficient CO₂ adsorption[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58: 10975–10983.
- [42] LOU F J, ZHANG A F, ZHANG G H, et al. Enhanced kinetics for CO₂ sorption in amine-functionalized mesoporous silica nanosphere with inverted cone-shaped pore structure[J]. Appl Energy, 2020, 264: 114637.
- [43] QI G G, FU L L, CHOI B H, et al. Efficient CO₂ sorbents based on silica foam with ultra-large mesopores[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(6): 7368–7375.
- [44] SANZ-PÉREZ E S, DANTAS T C M, ARENCIBIA A, et al. Reuse and recycling of amine-functionalized silica materials for CO₂ adsorption[J]. Chem Eng J, 2017, 308: 1021–1033.
- [45] LIU Z L, TENG Y, ZHANG K, et al. CO₂ adsorption performance of different amine-based siliceous MCM-41 materials[J]. J Energy Chem, 2015, 24(3): 322–330.
- [46] WITOON T. Polyethyleneimine-loaded bimodal porous silica as low-cost and high-capacity sorbent for CO₂ capture[J]. Mater Chem Phys, 2012, 137(1): 235–245.
- [47] WANG J Y, YANG Y, JIA Q M, et al. Solid-waste-derived carbon dioxide-capturing materials[J]. ChemSusChem, 2019, 12(10): 2055–2082.
- [48] ZHAO X L, ZENG C, MAO Y Y, et al. The surface characteristics and reactivity of residual carbon in coal gasification slag[J]. Energy Fuels, 2010, 24(1): 91–94.
- [49] TANG Y, YIN H F, YUAN H D, et al. Phase and morphological transformation stages during carbothermal reduction nitridation process: from coal gasification slag wastes to Ca- α -SiAlON powders[J]. Adv Powder Technol, 2016, 27(5): 2232–2237.
- [50] ARENILLAS A, SMITH K M, DRAGE T C, et al. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials[J]. Fuel, 2005, 84(17): 2204–2210.
- [51] WANG P, GUO Y F, ZHAO C W, et al. Biomass derived wood ash with amine modification for post-combustion CO₂ capture[J]. Appl Energy, 2017, 201: 34–44.
- [52] DUTTA S, BHAUMIK A, WU K C W. Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(11): 3574–3592.
- [53] GHOLIDOUST A, ATKINSON J D, HASHISHO Z. Enhancing CO₂ adsorption via amine-impregnated activated carbon from oil sands coke[J]. Energy Fuels, 2017, 31(2): 1756–1763.
- [54] JI Y, XIE R Y, WU C, et al. Cost-effective carbon-based amine adsorbents for carbon capture: equilibrium, kinetics and selectivity[J]. J CO₂ Util, 2023, 69: 102422.
- [55] TIAN W G, WANG Y X, HAO J, et al. Amine-modified biochar for the efficient adsorption of carbon dioxide in flue gas[J]. Atmosphere, 2022, 13(4): 579.
- [56] DAS D, SAMAL D P, MEIKAP B C. Removal of CO₂ in a multistage fluidized bed reactor by diethanol amine impregnated activated carbon[J]. J Environ Sci Health A, 2016, 51(9): 769–775.
- [57] DAS D, MEIKAP B C. Comparison of adsorption capacity of mono-ethanolamine and di-ethanolamine impregnated activated carbon in a multi-staged fluidized bed reactor for carbon-dioxide capture[J]. Fuel, 2018, 224: 47–56.
- [58] HUANG K, LIU F J, FAN J P, et al. Open and hierarchical carbon framework with ultralarge pore volume for efficient capture of carbon dioxide[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(43): 36961–36968.
- [59] ZENG W T, BAI H. Swelling-agent-free synthesis of rice husk derived silica materials with large mesopores for efficient CO₂ capture[J]. Chem Eng J, 2014, 251: 1–9.
- [60] ZHANG L, YAN K Z, GAO J M, et al. Green industrial scale production of inorganic artificial stone from low calorific value coal ashes enhanced by physical resonant activation[J]. Constr Build Mater, 2023, 375: 130973.
- [61] JU T Y, HAN S Y, MENG Y, et al. High-end reclamation of coal fly ash focusing on elemental extraction and synthesis of porous materials[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(20): 6894–6911.
- [62] CHANDRASEKAR G, SON W J, AHN W S. Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO₂ adsorption[J]. J Porous Mater, 2009, 16(5): 545–551.
- [63] ZHANG S Q, RAVI S, LEE Y R, et al. Fly ash-derived mesoporous silica foams for CO₂ capture and aqueous Nd³⁺ adsorption[J]. J Ind Eng Chem, 2019, 72: 241–249.
- [64] PANEK R, WDOWIN M, FRANUS W, et al. Fly ash-derived MCM-41 as a low-cost silica support for polyethyleneimine in post-combustion CO₂ capture[J]. J CO₂ Util, 2017, 22: 81–90.
- [65] SHEN X H, YAN F, LI C Y, et al. A green synthesis of PEI@nano-SiO₂ adsorbent from coal fly ash: selective and efficient CO₂ adsorption from biogas[J]. Sustainable Energy Fuels, 2021, 5(4): 1014–1025.
- [66] LIN L Y, BAI H. Efficient method for recycling silica materials from waste powder of the photonic industry[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(9): 4636–4643.
- [67] LIN L Y, BAI H. Aerosol processing of low-cost mesoporous silica spherical particles from photonic industrial waste powder for CO₂ capture[J]. Chem Eng J, 2012, 197: 215–222.
- [68] LIN L Y, BAI H. Facile and surfactant-free route to mesoporous silica-based adsorbents from TFT-LCD industrial waste powder for CO₂ capture[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2013, 170: 266–273.
- [69] BHAGIYALAKSHMI M, YUN L, ANURADHA R, et al. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting[J]. J Hazard Mater, 2010, 175(1–3): 928–938.
- [70] BHAGIYALAKSHMI M, ANURADHA R, DO PARK S, et al. Octa(aminophenyl)silsesquioxane fabrication on chlorofunctionalized mesoporous SBA-15 for CO₂ adsorption[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2010, 131(1–3): 265–273.
- [71] 颜枫. 粉煤灰合成有序介孔硅铝材料及残渣吸附CO₂技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2018.
- YAN Feng. Study on synthesis of ordered mesoporous silica-alumina materials from fly ash and adsorption of CO₂ by (in Chinese,

dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2018.

- [72] YAN F, JIANG J G, LIU N, et al. Green synthesis of mesoporous γ - Al_2O_3 from coal fly ash with simultaneous on-site utilization of CO_2 [J]. J Hazard Mater, 2018, 359: 535–543.
- [73] SHEN X H, YAN F, LI C Y, et al. Biogas upgrading via cyclic CO_2 adsorption: application of highly regenerable PEI@nano- Al_2O_3 adsorbents with anti-urea properties[J]. Environ Sci Technol, 2021,

55(8): 5236–5247.

- [74] LI C Y, YAN F, SHEN X H, et al. Highly efficient and stable PEI@ Al_2O_3 adsorbents derived from coal fly ash for biogas upgrading[J]. Chem Eng J, 2021, 409: 128117.
- [75] SHEN X H, YAN F, LI C Y, et al. Amine-functionalized nano- Al_2O_3 adsorbent for CO_2 separation from biogas: Efficient CO_2 uptake and high anti-urea stability[J]. J Clean Prod, 2022, 332: 130078.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



沈雪华，副研究员，硕士生导师。主要从事固废资源化利用和 CO_2 捕集材料开发与应用研究，在 CO_2 捕集材料的结构设计、抗尿素形成机理方面取得系列创新成果，先后在 Environmental Science & Technology、Chemical Engineering Journal、科学通报等期刊发表论文 20 余篇，申请国际 PCT、美国发明专利和中国发明专利 15 项，授权 6 项。



张作泰，教授，博士生导师。国家杰出青年基金获得者，深圳职业技术大学副校长，深圳市固体废弃物资源化技术与管理重点实验室主任。兼任南方工业技术研究院(深圳)院长、Journal of Cleaner Production 副主编、《中国科学：技术科学》青年编委、中国硅酸盐协会固废分会副理事长等。主要研究方向为固废高效清洁利用和碳减排技术研究，先后主持国家优秀青年科学基金、国家重点研发计划课题、珠江学者特聘教授等 10 余项科技与人才项目，在 Nature Communications、Applied Catalysis B: Environmental 等期刊发表 SCI 论文 250 余篇，授权专利 30 余项。