

DBD 辅助制备粉煤灰基催化剂强化胺液 CO₂ 解吸

李超群¹, 杨佳文², 易浩凯², 高怡然², 王乐萌², 袁世通¹, 张盼²

(1. 中国大唐集团科技创新有限公司, 河北 雄安 071799;

2. 华北电力大学(保定) 环境科学与工程系, 河北 保定 071003)

摘要: 在全球积极应对气候变化的背景下, 发展高效的碳捕集技术对于实现“碳中和”目标至关重要。为研究利用介质阻挡放电(DBD)技术优化粉煤灰基催化剂结构的可行性, 进而提高其对单乙醇胺溶液 CO₂ 解吸的催化性能, 采用响应面法分析了电压、处理时间和 N₂ 流量对粉煤灰基催化剂催化性能的影响。结果表明, DBD 处理能显著优化催化剂的织构性质并优化活性位点。在电压 27 kV、处理时间 646 s 和 N₂ 流量 111 mL/min 的最优条件下制备的 Ni/FA-a-DBD (FA 和 a 分别代表粉煤灰和碱改性) 表现出较好的催化性能, 其平均 CO₂ 解吸量提升率为 16.53% (与 Ni/FA-a 相比)。

关键词: 介质阻挡放电; 粉煤灰基催化剂; CO₂ 解吸; 单乙醇胺溶液; 响应曲面法

中图分类号: TK6 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-11

DBD-assisted preparation of fly ash-based catalysts for enhancing CO₂ desorption from amine solution

LI Chaoqun¹, YANG Jiawen², YI Haokai², GAO Yiran², WANG Lemeng², YUAN Shitong¹, ZHANG Pan²

(1. China Datang Group Science and Technology Innovation Co., Ltd., Xiong'an 071799, Hebei, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University (Baoding), Baoding 071003, Hebei, China)

Abstract: In the context of global active response to climate change, the development of efficient carbon capture technologies is essential for achieving “carbon neutrality”. To explore the feasibility of optimizing the structures of fly ash-based catalysts via dielectric barrier discharge (DBD) technology and thereby enhancing their catalytic performances for CO₂ desorption from monoethanolamine solutions, response surface methodology was adopted to analyze the effects of voltages, treatment time and N₂ flow rates on the catalytic performances of fly ash-based catalysts. The results demonstrate that DBD treatment can significantly refine the textural properties of the catalysts and optimize their active sites. Ni/FA-a-DBD (FA and a represent fly ash and alkali modification, respectively) prepared under the optimal conditions of voltage of 27 kV, treatment time of 646 s and N₂ flow rate of 111 mL/min exhibits favorable catalytic performance, with average enhancement rate of 16.53% (compared with Ni/FA-a) for CO₂ desorption capacity.

Keywords: dielectric barrier discharge; fly ash-based catalysts; CO₂ desorption; mononethanolamine solution; response surface methodology

全球工业化进程中, 化石能源的大量消耗导致 CO₂ 等温室气体排放量急剧增大, 引发了严峻的能源与环境问题, 开发高效 CO₂ 减排技术确保可持续发展已成为全球共识^[1]。在众多碳捕集技术中, 化学吸收法因成熟度高、捕集效率稳定而应用广泛,

其中单乙醇胺(MEA)溶液是化学吸收法使用的典型吸收剂^[2]。然而, MEA 溶液存在再生能耗高、易降解流失等突出问题, 限制了其工业应用的可持续性, 因此亟需开发低再生能耗、高吸收性能的替代技术路径^[2]。催化剂辅助 CO₂ 吸收转化技术因其能

收稿日期: 2025-11-09; 修回日期: 2025-12-26。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52106009); 河北省自然科学基金面上项目(E2021502024); 华北电力大学环境科学与工程学院资源与环境系统优化教育部重点实验室课题(KLRE-KF 202309); 中央高校基本科研业务费专项资金(2024MS170, 2023MS142)。

第一作者: 李超群(1992—), 博士, 研究员, 研究方向为二氧化碳捕集利用与碳中和技术, E-mail: 1836928070@qq.com。

通信作者: 张盼(1986—), 博士, 副教授, 研究方向为碳捕集与利用, E-mail: zhangpan01@ncepu.edu.cn。

降低反应能垒和提升转化效率,成为碳捕集领域的研究热点。催化剂载体的选择可直接影响催化性能与成本,开发低成本、高活性的载体是实现催化剂辅助CO₂吸收转化技术规模化应用的关键。

粉煤灰(FA)作为燃煤燃烧过程产生的主要固体废弃物,年产量巨大。粉煤灰的高硅铝含量和多孔结构特点使其具备作为催化剂载体的潜力^[3]。在碳捕集催化体系中,Ni是常用活性组分,Ni负载于粉煤灰基载体后可具有较高的催化性能,其原因在于Ni容易形成Ni²⁺/Ni⁰氧化还原对,可作为电子转移媒介降低MEA-CO₂络合物的解离能垒,进而促进CO₂释放^[4]。同时,Ni与粉煤灰载体形成的Si-O-Al结构可产生协同作用,抑制活性组分团聚,提升催化剂稳定性^[5]。介质阻挡放电(DBD)技术是一种非热平衡等离子体技术,可在常温常压下通过高能电子轰击材料表面,显著增大其孔隙率和表面活性位点密度^[6]。研究人员应用DBD技术在催化剂改性和CO₂转化等方面已取得一定成果。如NING等^[6]发现DBD处理可有效增大催化剂表面氧空位数量,显著提升其催化性能。JIA等^[7]采用低温等离子体技术制备的Ni基催化剂在CO₂甲烷化反应中表现出优异的催化性能。蒯平宇^[8]采用DBD技术制备了CuO-ZnO催化剂,该催化剂在合成气一步制甲酸甲酯反应中展现出良好的催化性能。此外,DBD处理还能有效减小催化剂颗粒尺寸和增大催化剂比表面积,进而提升催化反应效率^[9-11]。如BO等^[11]制备了DBD改性Cu/Ti₃C₂T_xMXene催化剂,该催化剂在CO₂氢化反应中表现出良好的催化活性。NAVIK等^[12]发现等离子体处理可提高石墨烯基吸附剂的CO₂吸附性能。经过DBD技术处理的催化剂可具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积,在常温条件下其CO₂转化率最高可达37.76%^[8,13]。同时,DBD技术还能改善催化剂的抗积炭性能,这为解决催化反应中存在的积炭失活问题提供了新思路^[14]。SAVASTENKO等^[15]采

用DBD技术处理了CoTMPP基电催化剂,有效提升了其在燃料电池中的催化性能。高远等^[16]发现低温等离子体技术可在CO₂断键活化和表面偶联成键过程中发挥独特作用。邓丽丽^[17]证实采用低温等离子体技术处理电催化材料可修饰其表面性质,进而显著提升催化材料的电学活性。姜瑞婷等^[18]认为低温等离子体技术在碳材料改性中具有巨大潜力。

尽管研究人员已经取得了一定积极进展,但粉煤灰基催化剂在碳捕集工艺中的应用仍存在诸多关键问题亟待解决:其一,粉煤灰基催化剂的结构调控机制尚不明确,其表面官能团类型、孔隙结构参数等与CO₂吸收-解吸性能之间的构效关系有待系统研究,这限制了粉煤灰基催化剂催化性能的定向优化^[3];其二,DBD技术处理参数(如处理时间、功率和气氛)对粉煤灰基催化剂催化性能的影响有待系统量化,现有研究多聚焦于单一参数的优化^[9-10],缺乏多因素协同优化分析,且对处理过程中可能引发的碳沉积等问题未形成有效的控制策略^[19-20]。

本研究聚焦粉煤灰基催化剂在碳捕集工艺中的应用,采用响应曲面法设计三因素三水平实验,系统考察DBD处理条件(电压、处理时间和N₂流量)对催化性能的影响。在此基础上,研究DBD辅助制备催化剂在MEA溶液中对CO₂解吸过程的促进作用,从而筛选DBD辅助制备粉煤灰基催化剂的最佳工艺条件。同时,采用SEM、N₂吸/脱附等表征技术分析粉煤灰基催化剂的微观结构、织构性质等。该研究可为粉煤灰基催化剂制备和CO₂捕集工艺优化提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

本研究使用的主要实验试剂和仪器分别见表1和表2。

表1 主要实验试剂

Table 1 Main experimental reagents

试剂	分子式	规格	生产厂家
MEA	C ₂ H ₇ NO	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
去离子水	H ₂ O	电阻率大于15 MΩ·cm	自制
无水乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	分析纯	天津市华东试剂厂
乙酸镍	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
氮气	N ₂	高纯	河北省中宁气体化工有限公司
二氧化碳	CO ₂	高纯	河北省中宁气体化工有限公司

表2 主要实验仪器

Table 2 Main experimental instruments

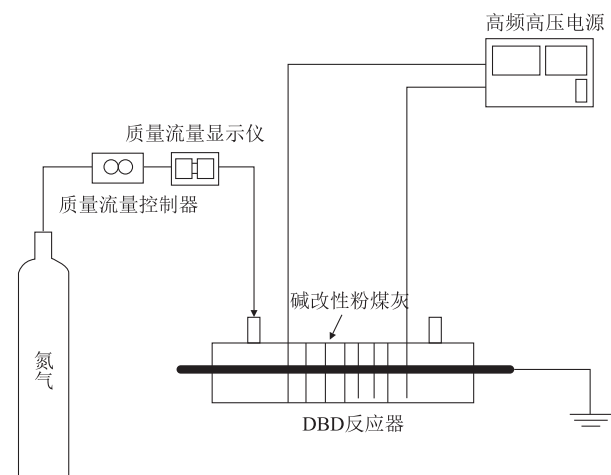
仪器	型号	生产厂家
DBD反应器	实验室定制	南京苏曼等离子体科技有限公司
高频交流电源	CTP-2000K型	南京苏曼等离子体科技有限公司
高压探头	P6015A型	Tektronix公司
质量流量控制器	D 07型	北京七星华创电子股份有限公司
质量流量显示器	D 08-4F型	北京七星华创电子股份有限公司
电子精密天平	FA2004B型	上海越平科学仪器制造有限公司
电热鼓风干燥箱	DGG9140BD型	上海森信实验仪器制造有限公司
马弗炉	XH4L-16型	上海鑫涵仪器设备有限公司
高速离心机	TG16.5型	上海卢湘仪离心机仪器有限公司
超声振荡仪	KQ-300DB型	昆山市超声仪器有限公司

1.2 催化剂制备

首先将4.0 g氢氧化钠溶于50 mL去离子水中配制成2 mol/L氢氧化钠溶液。在氢氧化钠溶液中加入25.0 g粉煤灰,室温下磁力搅拌24 h。反应结束后离心,沉淀物用去离子水洗涤后移入电热鼓风干燥箱中,在80 °C下干燥6 h,所得样品为碱改性粉煤灰,记作FA-a。

将2.0 g乙酸镍溶于16 mL去离子水中,然后加入6.0 g FA-a,超声分散1 h后磁力搅拌24 h。离心,沉淀物置于烘箱中在80 °C下干燥8 h得前驱体。将该前驱体研磨细化,然后置于马弗炉中进行焙烧,所得样品为碱改性粉煤灰催化剂,记作Ni/FA-a。

采用实验室自制DBD反应系统对Ni/FA-a进行DBD处理,DBD反应系统示意图见图1。



气源装置为高纯N₂气瓶+质量流量控制器+质量流量显示器,可实现N₂流量精准调控;供电装置选用高频高压电源,中心工作频率10 kHz(在5~20 kHz可调),输出电压0~50 kV,可通过高压探头实时监测放电电压;DBD反应器以直径15 mm、长度296 mm的不锈钢棒为中心接地电极,外围包裹直径25 mm、长度45 mm的不锈钢网为高压电极,两电极间通过内径20 mm的石英管隔离,形成均匀放电间隙(5 mm),有效放电区域长度45 mm。

图1 DBD反应系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of DBD reaction system

取0.2 g Ni/FA-a,均匀平铺于DBD反应器的放电区间,两端用石英棉固定,避免催化剂颗粒移动或掉落;随后开启N₂气瓶,调节流量至设定值,持续通气20 min,排除反应器内空气,以防止O₂干扰;然后启动高频高压电源,按照预设条件进行处理,处理过程中保持电源输出稳定。处理结束后,关闭电源和N₂气瓶,待反应器自然冷却至室温,所得样品记作Ni/FA-a-DBD。

1.3 催化剂表征

采用S7100型扫描电镜分析仪(Hitachi公司)在10 μm尺度下对催化剂的表面形貌进行分析。

采用ASAP 2420型吸附仪(Micromeritics公司)表征催化剂的织构性质。催化剂先在300 °C、真空下进行脱气预处理,然后在-196 °C下进行N₂吸/脱附测试。采用Brunauer-Emmet-Teller(BET)法计算比表面积,采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算孔径分布、孔体积和平均孔径。

采用Nicolet 380型吡啶红外分析仪(Thermo Fisher Scientific公司)表征催化剂的酸性。将催化剂置于不锈钢红外池中,在10 °C/min的升温速率下从40 °C升温至350 °C,保温1 h。降温至40 °C,记录相关信息,然后吸附吡啶30 min,常温脱附30 min。在10 °C/min的升温速率下升温至150 °C,保温1 h。降温至40 °C,测定并记录相关数据。在10 °C/min的升温速率下升温至350 °C,保温1 h。降温至40 °C,测定并记录相关数据。

1.4 催化剂催化性能评价

1.4.1 CO₂吸收和解吸实验

CO₂吸收和解吸实验共用一套集成化装置,主要包括配气系统、反应系统、温控系统和监测系统,各部分协同实现气体传输、反应控制和数据采集。配气系统由高纯CO₂气瓶和质量流量控制器组成,可精准调控CO₂进气流量(0~500 mL/min);反应系统核心为500 mL三颈烧瓶(作为反应容器)、球形冷凝管(防止吸收剂挥发)和磁力搅拌器(保证反应体系均匀混合);温控系统采用磁力搅拌恒温水浴锅,控温范围为25~100 °C,控温精度±0.5 °C;监测系统进出口均配备质量流量控制器,实时监测气体流量变化,数据采集间隔1 s,自动记录全程流量数据。

CO₂吸收实验前,先检查气路密封性,确保无漏气后开启CO₂气瓶,通过质量流量控制计调整进气流量为150 mL/min,保持该流量持续通气300 s,待示数稳定后,确认系统通气状态稳定;随后将恒温水浴锅温度升温至40 °C并维持稳定,调节磁力搅拌

速率至 1000 r/min, 迅速向三颈烧瓶中加入 200 mL 质量分数为 30% 的 MEA 溶液(实验组 MEA 溶液含 0.1 g 催化剂, 空白组 MEA 溶液不含催化剂), 立即连接冷凝管与气路, 开始 CO₂ 吸收反应; 未被吸收的 CO₂ 依次经冷凝、干燥后由出口质量流量计进行监测, 当出口流量恢复至 150 mL/min 并保持稳定 5 min 时认为 CO₂ 吸收达到饱和, 停止 CO₂ 吸收实验并记录 CO₂ 吸收过程数据。

CO₂ 解吸实验在 CO₂ 吸收实验结束后进行。保持三颈烧瓶与冷凝管、出口质量流量计的连接, 仅将恒温水浴锅温度切换至 90 °C, 待水浴锅温度升至 90 °C 并维持稳定后, 插入温度计监测 MEA 溶液温度, 确保液温达到 90 °C 后启动解吸实验; 解吸过程释放的 CO₂ 依次经冷凝、干燥后由出口质量流量计进行实时监测, 数据采集间隔 1 s; 当出口 CO₂ 流量稳定为 0 mL/min 并保持稳定 5 min 时认为 CO₂ 解吸完全, 停止 CO₂ 解吸实验并记录 CO₂ 解吸过程数据。

1.4.2 CO₂ 解吸量和 CO₂ 解吸速率计算方法

采用 CO₂ 解吸量和 CO₂ 解吸速率评价 MEA 溶液的 CO₂ 解吸性能。CO₂ 解吸量和 CO₂ 解吸速率(指

“瞬时速率”)的计算方法分别见式(1)和式(2)。

$$m_{ab} = \sum_0^{t_{ab}} \frac{F_{CO_2, out} \times M_{CO_2}}{40 \times V_m \times 60 \times 1000} \quad (1)$$

$$v_{de} = F_{CO_2, out} / 60 \quad (2)$$

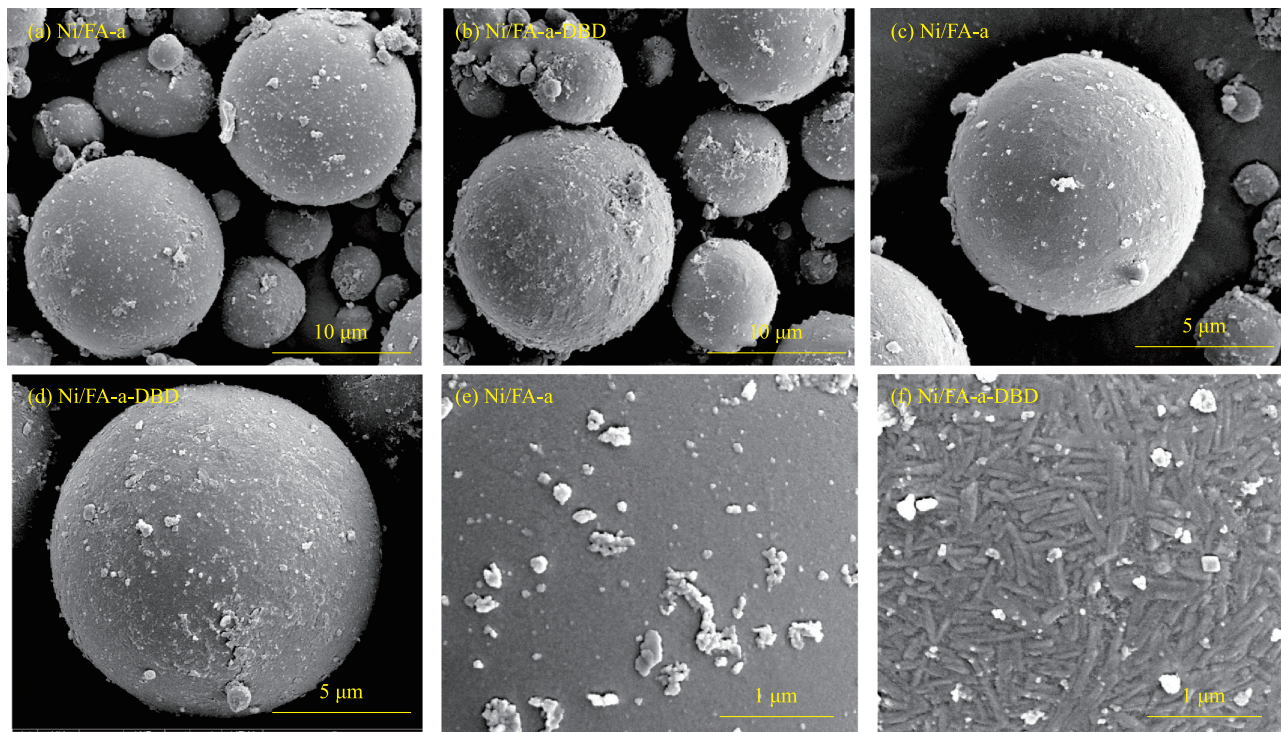
式中, m_{ab} 为 CO₂ 解吸量, g/g; t_{ab} 为 CO₂ 解吸时间, s; $F_{CO_2, out}$ 为 CO₂ 出口流量, mL/min; M_{CO_2} 为 CO₂ 摩尔质量, 44 g/mol; V_m 为标况下气体摩尔体积, 22.4 L/mol; v_{de} 为 CO₂ 解吸速率, mL/s。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果分析

2.1.1 表面形貌分析

Ni/FA-a 和 Ni/FA-a-DBD 的 SEM 照片见图 2。由图 2 可知, Ni/FA-a 和 Ni/FA-a-DBD 的表面形貌存在明显差异。Ni/FA-a 的表面较为光滑, 存在清晰的颗粒状物质及附着物, 未见明显裂纹或损伤; Ni/FA-a-DBD 的表面较为粗糙, 部分颗粒表面出现褶皱或微裂纹。其原因在于 DBD 处理增大了样品的比表面积, 这能够为 CO₂ 分子提供更多可接触位点, 同时表面形成的褶皱与微裂纹可作为气体扩散通道, 促进 CO₂ 分子向催化剂内部的传质^[21-22]。



无特别说明, Ni/FA-a-DBD 为电压 27 kV、处理时间 646 s 和 N₂ 流量 111 mL/min 下所得催化剂。

图 2 Ni/FA-a 和 Ni/FA-a-DBD 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Ni/FA-a and Ni/FA-a-DBD

2.1.2 结构性质分析

采用 N₂ 吸/脱附对 Ni/FA-a 和 Ni/FA-a-DBD 的结

构性质进行了表征, 结果见图 3 和表 3。由图 3 可知, Ni/FA-a 和 Ni/FA-a-DBD 的等温线均为典型的

IV型等温线,并在相对压力(p/p_0)为0.5~1.0下出现明显的H3型滞后环,表明样品中存在由片状颗粒堆积形成的狭缝状介孔结构^[21],这与粉煤灰的层状物结构特征相符。由表3可知,与Ni/FA-a相比,Ni/FA-a-DBD的比表面积由9.6 m²/g略微增大至10.3 m²/g,总孔容由0.0297 cm³/g减小至0.0230 cm³/g,

平均孔径从11.89 nm减小至10.70 nm。比表面积增大而孔容减小可能与DBD处理过程中高能粒子对孔道内表面的选择性刻蚀和结构重组有关^[24]。结合图3中滞后环形态变化分析,DBD处理后滞后环闭合点向低相对压力方向移动,进一步说明材料中孔径分布趋于集中,介孔尺寸有所减小^[25]。

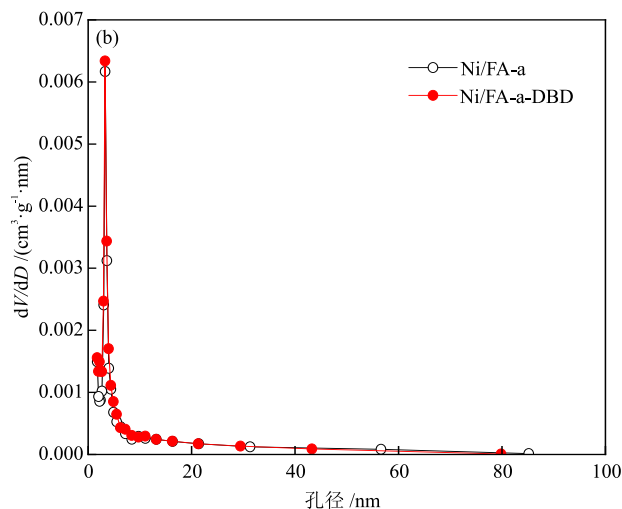
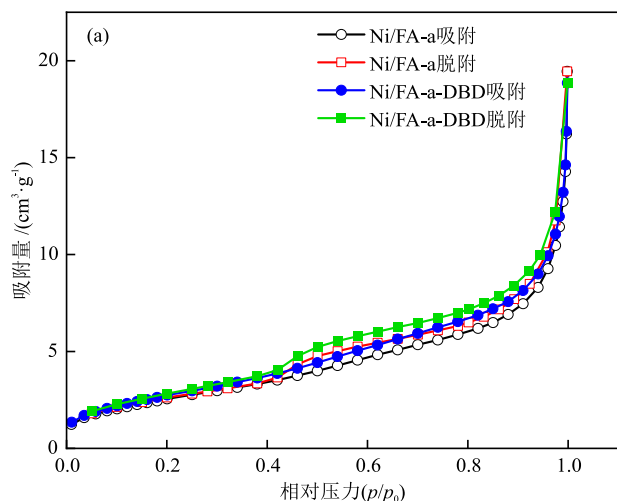


图3 Ni/FA-a和Ni/FA-a-DBD的N₂吸/脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig. 3 N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of Ni/FA-a and Ni/FA-a-DBD

表3 Ni/FA-a和Ni/FA-a-DBD的组构性质

Table 3 Textural properties of Ni/FA-a and Ni/FA-a-DBD

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
Ni/FA-a	9.6	0.0297	11.89
Ni/FA-a-DBD	10.3	0.0230	10.70

2.1.3 酸性分析

不同样品的PY-IR谱图见图4。由图4可知,位于1542 cm⁻¹、1488 cm⁻¹和1447 cm⁻¹处的特征吸收峰分别对应Brønsted酸性位点(B酸位点)、Brønsted-Lewis复合酸性位点(B+L酸位点)和Lewis酸性位点(L酸位点)^[26-27]。

通过PY-IR谱图中特征吸收峰面积对不同样品的酸量进行了半定量分析,结果见表4。由表4可知,FA、FA-a、Ni/FA-a和Ni/FA-a-DBD中均同时存在B酸和L酸位点,但酸量和 $\alpha_{B/L}$ 存在显著差异。其中,FA-a的B酸酸量和L酸酸量均较FA有所降低,说明碱处理过程中中和了部分表面酸性位点;Ni/FA-a的B酸和L酸酸量较FA均有所升高,且 $\alpha_{B/L}$ 较FA-AM(0.1939)略微降低,说明Ni的引入不仅提高了酸量,还优化了酸性位点分布^[28];Ni/FA-a-DBD的B酸酸量较FA有所降低,L酸酸量较FA有所升高, $\alpha_{B/L}$ 为0.1016,表明DBD处理对酸性位点的调控具有一定选择性。邱微等^[29]发现L酸位点的富集与CO₂解吸

效率的提升具有正相关关系,L酸位点可能会促进MEA-CO₂络合物解离。

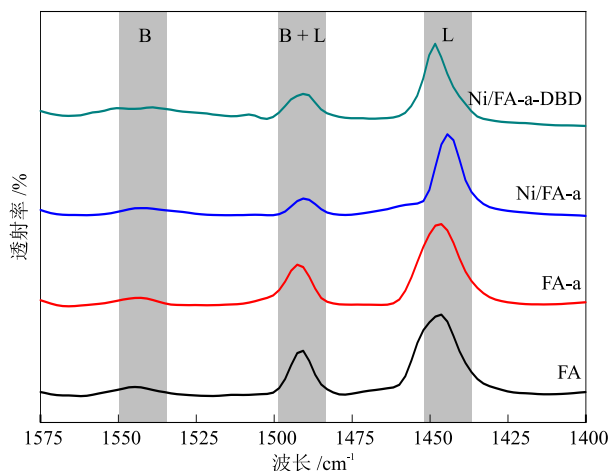


图4 不同样品的PY-IR谱图

Fig. 4 PY-IR spectra of different samples

表4 不同样品的酸量和 $\alpha_{B/L}$

Table 4 Acid amounts and $\alpha_{B/L}$ of different samples

样品	酸量/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			$\alpha_{B/L}$ ^①
	B	L	B+L	
FA	15.84	106.31	122.16	0.1490
FA-a	15.20	78.36	93.56	0.1939
Ni/FA-a	21.32	119.07	140.39	0.1790
Ni/FA-a-DBD	13.01	128.01	141.02	0.1016

注:① $\alpha_{B/L}$ 为B酸酸量与L酸酸量之比。

2.2 催化性能分析

2.2.1 DBD处理条件对催化性能的影响

在催化剂制备条件中,电压可决定放电强度与改性程度, N_2 流量可直接影响活性氮物种的生成与运输,处理时间能控制表面改性的累积效应。设置单因素实验条件(表5)进行催化剂制备。取0.1 g催化剂进行 CO_2 吸收和 CO_2 解吸实验,结果见图5。

表5 单因素实验条件

Table 5 Single-factor experimental conditions

单因素	变量		
电压 /kV	20	25	30
N_2 流量 /($mL \cdot min^{-1}$)	50	100	150
处理时间 /s	300	600	900

注:每组实验设置3次平行实验。

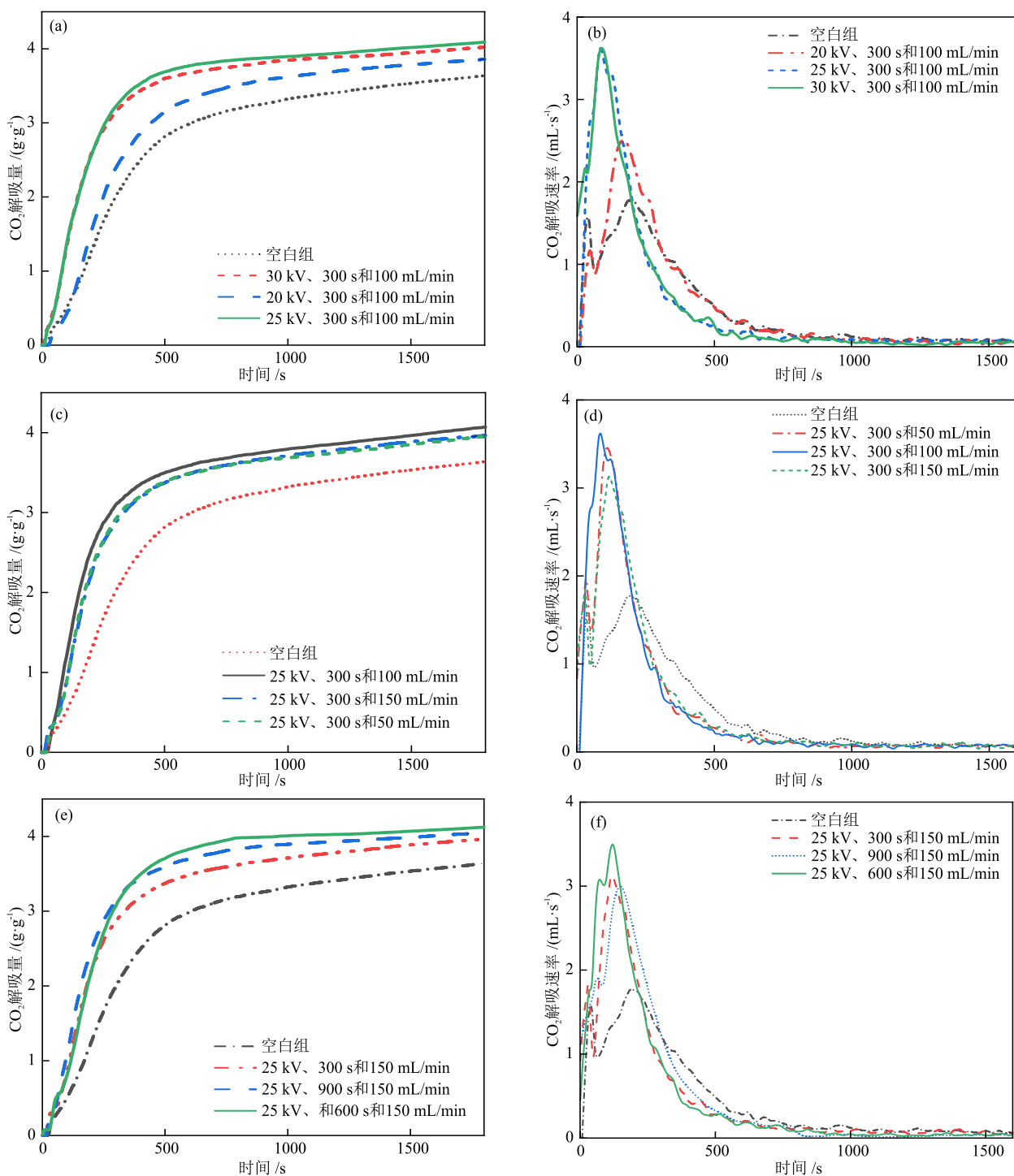


图5 不同电压、 N_2 流量和处理时间下所得催化剂的催化性能

Fig. 5 Catalytic performances of catalysts obtained under different voltages, N_2 flow rates and treatment time

由图5可知,保持处理时间和N₂流量不变、仅改变电压时,电压为25 kV时所得催化剂的催化性能最佳,其CO₂解吸量提升率达15.42%(与空白组相比,下同),CO₂最高解吸速率(解吸速率最大值)提升率达103.05%;保持处理时间和电压不变、仅改变N₂流量时,N₂流量为100 mL/min时催化剂催化性能最佳,其CO₂解吸量提升率为14.94%;保持N₂流量和电压不变、仅改变处理时间时,处理时间为600 s时催化剂催化性能最佳,其CO₂解吸量提升率达16.49%,CO₂最高解吸速率提升率达68.74%。

研究了Ni/FA-a和Ni/FA-a-DBD的CO₂解吸量,结果见图6。由图6可知,与Ni/FA-a相比,Ni/FA-a-DBD的CO₂解吸量提升率为7.88%,表明DBD处理有效提升了CO₂解吸性能。

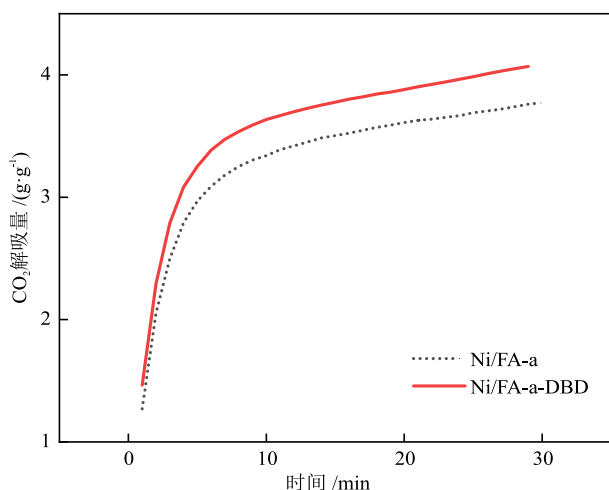


图6 Ni/FA-a和Ni/FA-a-DBD的CO₂解吸量

Fig. 6 CO₂ desorption capacities of Ni/FA-a and Ni/FA-a-DBD

2.2.2 DBD处理件优化与模型验证分析

为优化DBD处理条件并建立可靠的预测模型,本研究采用响应面法(RSM)进行了实验设计与分析。在多种RSM实验设计中,Box-Behnken设计(BBD)因其较高的效率、较少的实验次数和适用于三因素三水平优化等特点而被广泛采用^[30-31]。在Design-Expert13软件平台上构建了实验设计方案,系统考察了DBD处理条件对催化剂催化性能的影响。选取电压、处理时间和N₂流量分别作为因素A、因素B和因素C,CO₂解吸量提升率作为响应值,共进行了17组实验。RSM因素水平见表6,RSM方案设计和响应值见表7。

采用Design-Expert13软件对表7中所示实验数据进行多元回归拟合,获得可描述各因素与响应值之间定量关系的回归方程(式(3))。

表6 RSM因素水平

Table 6 RSM factors and levels

因素	水平		
	-1	0	1
电压/kV	20	25	30
处理时间/s	300	600	900
N ₂ 流量/(mL·min ⁻¹)	50	100	150

表7 RSM方案设计和响应值

Table 7 RSM scheme design and response values

标准序	随机序	电压/kV	处理时间/s	N ₂ 流量/(mL·min ⁻¹)	CO ₂ 解吸量提升率/%
12	1	25	900	150	14.42
16	2	25	600	100	16.49
4	3	30	900	100	14.21
11	4	25	300	150	12.03
10	5	25	900	50	12.00
9	6	25	300	50	11.56
5	7	20	600	50	10.09
6	8	30	600	50	13.05
1	9	20	300	100	9.02
15	10	25	600	100	16.17
14	11	25	600	100	16.80
7	12	20	600	150	11.07
17	13	25	600	100	15.48
2	14	30	300	100	13.60
3	15	20	900	100	10.54
13	16	25	600	100	16.71
8	17	30	600	150	14.56

$$Y = -69.72175 + 5.023A + 0.030458B + 0.1198C - 0.000152AB + 0.000530AC + 0.000033BC - 0.09595A^2 - 0.000023B^2 - 0.00696C^2 \quad (3)$$

该回归方程拟合统计量见表8。由表8可知,该回归方程的变异系数(CV)为3.60%,决定系数(R²)为0.9835,校正系数(R_{adj}²)为0.9622,决定系数预测值(R_{pred}²)为0.9027,预测精确度(A_{deq})为19.4801, A_{deq} > 4说明该回归方程可靠性较高,可用于DBD处理条件优化分析。

表8 回归方程拟合统计量

Table 8 Fit statistics of regression equation

标准差	平均值	CV/%	R ²	R _{adj} ²	R _{pred} ²	A _{deq}
0.4818	13.40	3.60	0.9835	0.9622	0.9027	19.4801

回归模型方差分析结果见表9。由表9可知,该模型的P值 < 0.0001,表明模型整体具有高度统计学显著性,能够有效反映各因素与响应值之间的内在关系。同时,失拟项的P值为0.4862 (> 0.05),表明模型拟合效果良好,不存在显著的系统性偏差,非实验因素对结果的干扰较小,这进一步验证了模型的可靠性与稳定性。在模型各项系数中,线性项中

因素A和交互项BC的 P 值均 < 0.01 ,属于极显著影响因素;二次项 A^2 和 B^2 的 P 值均 < 0.01 ,同样属于极显著影响因素;其他项均未呈现显著性(P 值 > 0.05)。进

一步通过 F 值分析了各因素的影响程度,发现因素A~因素C对 CO_2 解吸量提升率的作用由大到小排序为A、C和B。

表9 回归模型方差分析结果

Table 9 ANOVA results of regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值 ^①	P 值 ^②	显著性 ^③	方差来源	平方和	自由度	均方	F 值 ^①	P 值 ^②	显著性 ^③
模型	96.61	9	10.73	46.24	< 0.0001	**	A^2	24.23	1	24.23	104.35	< 0.0001	**
A	27.01	1	27.01	116.34	< 0.0001	**	B^2	18.37	1	18.37	79.12	< 0.0001	**
B	3.08	1	3.08	13.24	0.0083	**	C^2	12.73	1	12.73	54.83	0.0001	**
C	3.62	1	3.62	15.58	0.0055	**	残差	1.63	7	0.2322			
AB	0.2070	1	0.2070	0.8917	0.3765		失拟项	0.4862	3	0.1621	0.5692	0.6643	
AC	0.0702	1	0.0702	0.3025	0.5994		纯误差	1.14	4	0.2848			
BC	0.9506	1	0.9506	4.0900	0.0827		总变异	98.24	16				

注:① F 值为显著性差异水平值;② P 值为检验水平值;③*为差异显著(P 值 < 0.05);**为差异极显著(P 值 < 0.01)。

RSM分析中等高线形态和响应曲面特征均可用于判定因素效应。当等高线形态为明显的椭圆形时,说明因素间存在强交互作用;当等高线形态接近圆形时,说明因素间交互作用较弱。此外,响应曲面曲率越大或响应曲面颜色梯度变化越陡峭,均表示该因素对结果的影响越显著。为分析各因素之间交互作用对 CO_2 解吸量提升率的影响,采用Design-Expert 8.0.6绘制了响应面和等高线,结果见图7。由图7可知,随电压升高、 N_2 流量增大和处理时间延长, CO_2 解吸量提升率呈现先升高后降低的趋势,且响应曲面图均存在陡峭区域。其中,A与C、A与B的等高线呈圆形,结合方差分析结果可知,A与C、A与B之间交互作用较弱,对 CO_2 解吸量提升率影响不显著;B与C的等高线呈现椭圆形且存

在一个极大值点,说明B与C的交互作用对 CO_2 解吸量提升率有显著影响,其中B和C分别为600 s和100 mL/min时交互作用最强。

根据实验数据,采用Design-Expert 8.0.6绘制了预测值-实际值曲线,结果见图8。通过软件分析得到DBD处理的优化方案为:电压27 kV、处理时间646 s和 N_2 流量111 mL/min。该条件下 CO_2 解吸量提升率为16.81%左右。为验证模型预测的准确性,按照上述优化参数开展了3次平行验证实验,结果见图9。由图9可知,3次平行实验中 CO_2 解吸量提升率分别为16.51%、16.65%和16.44%,平均 CO_2 解吸量提升率为16.53%,该平均值与模型预测值(16.81%)的相对误差仅为1.62%($< 5\%$),表明本研究所得参数准确可靠,具有一定参考价值。

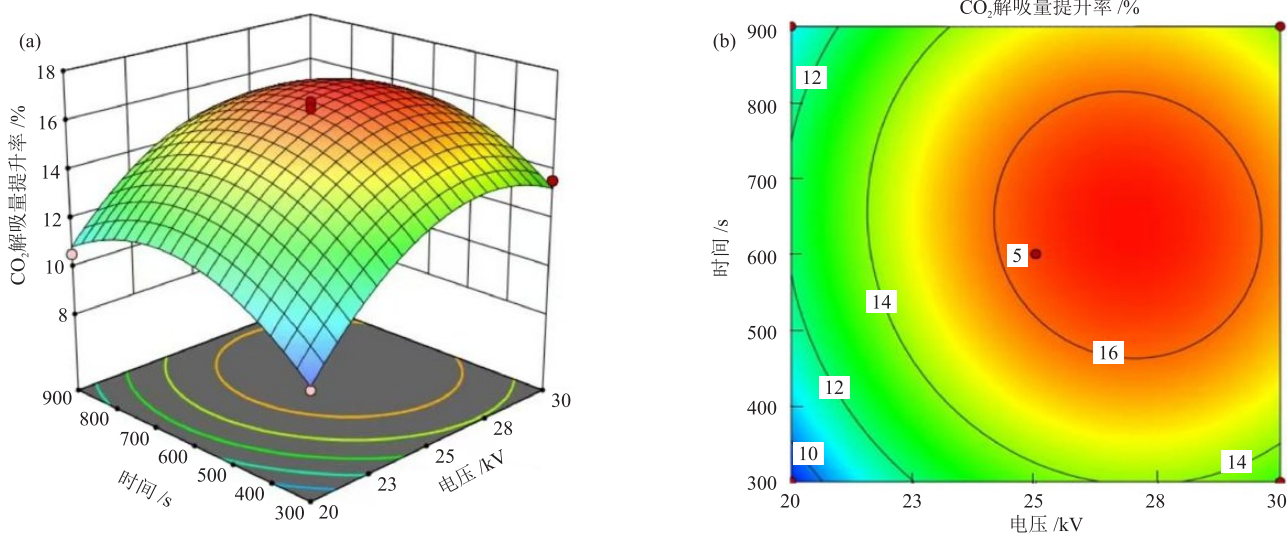


图7 不同因素交互作用的响应曲面和等高线

Fig. 7 Response surfaces and contour lines of interactions of different factors

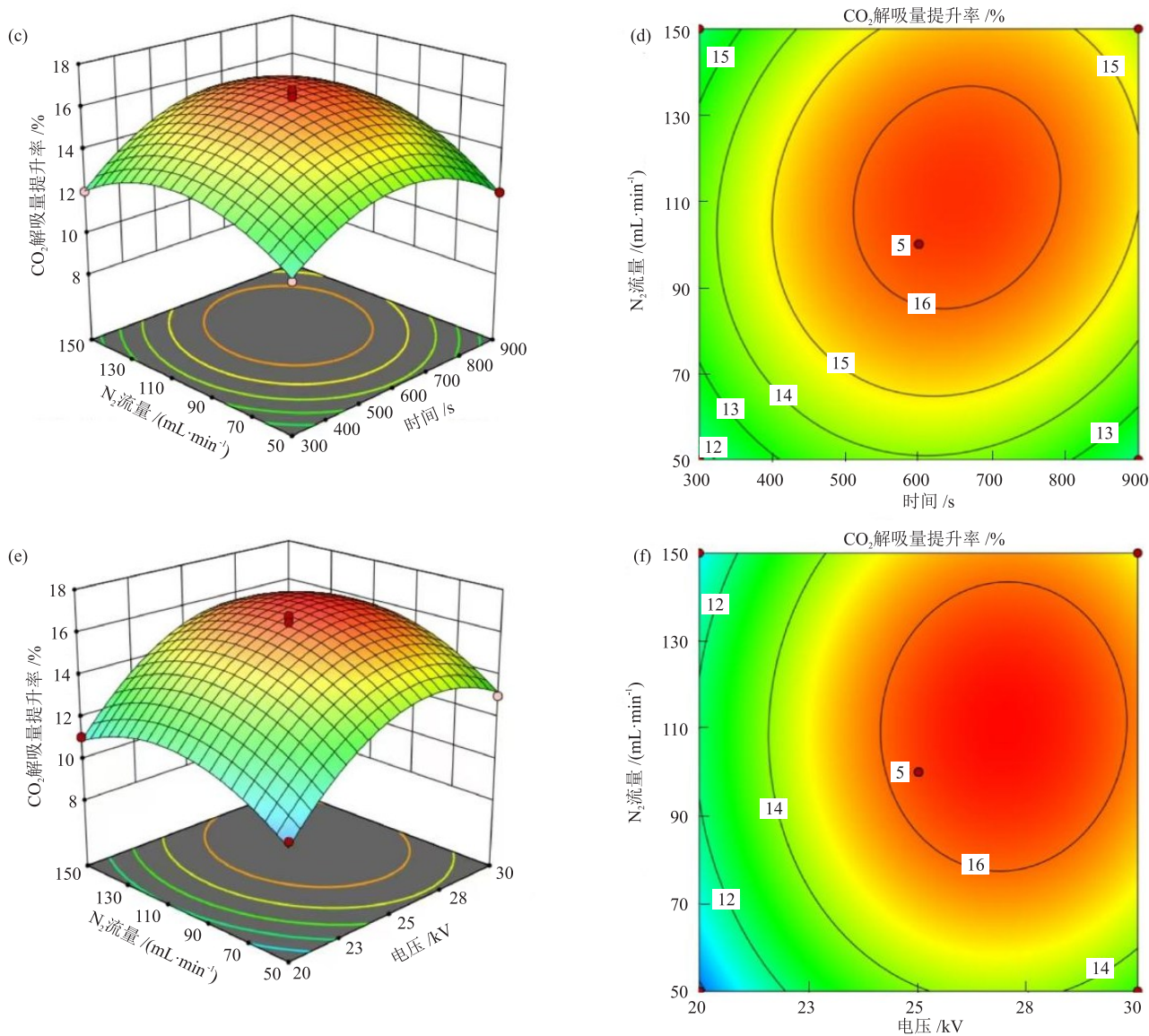


图7 不同因素交互作用的相应曲面和等高线(续)

Fig. 7 Response surfaces and contour lines of interactions of different factors (continued)

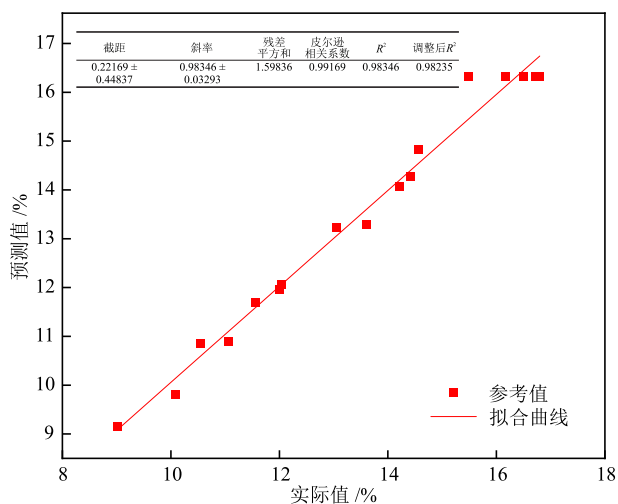


图8 预测值-实际值曲线

Fig. 8 Prediction value-real value curve

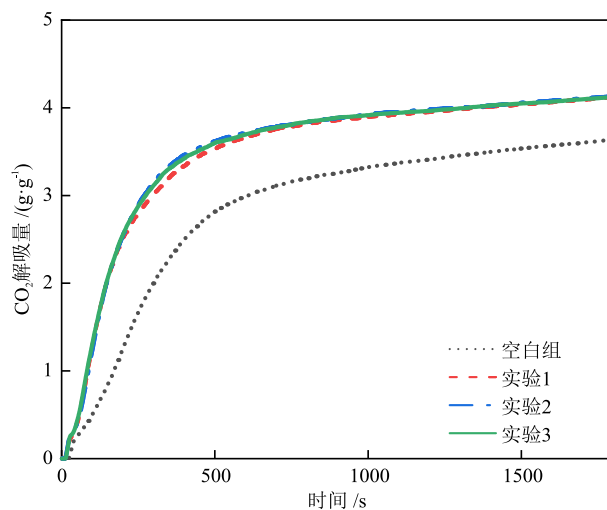


图9 平行实验结果

Fig. 9 Parallel experiment results

2.3 催化机理分析

DBD 辅助制备粉煤灰基催化剂对胺液 CO_2 解吸的强化作用,主要源于其在液相环境中建立的高效“传质-反应”协同机制。Ni/FA-a-DBD 强化胺液 CO_2 解吸机制示意图见图 10。强化过程的核心在于催化剂表面特性对液相环境中分子运输的优化及该表面特性与活性位点的耦合作用。在 MEA- CO_2 络合物溶液中, CO_2 解吸首先依赖于反应物(如氨基甲酸根离子(MEACOO^-))从溶液向催化剂表面活性位点的扩散。未经 DBD 处理的粉煤灰基催化剂表面相对致密,扩散路径曲折。DBD 处理后,高能粒子的选择性刻蚀作用使粉煤灰基催化剂表面形成了微裂纹并提高了粗糙度。这种微观结构重塑作用增大了催化剂与液相的接触面积,并降低了 MEACOO^- 在液相边界层内的扩散阻力,使其能快速运输至活性位点。

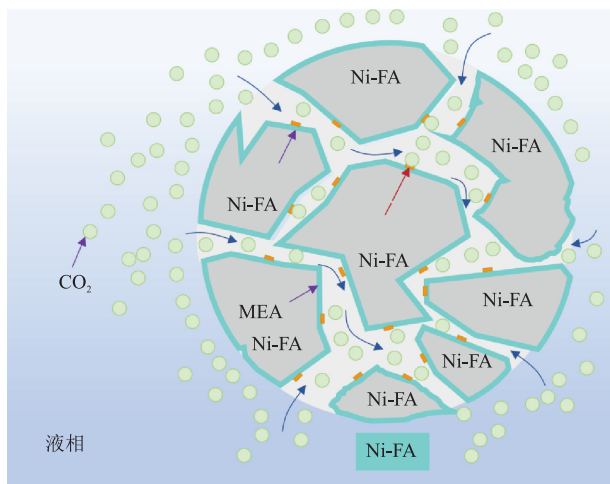


图 10 Ni/FA-a-DBD 强化胺液 CO_2 解吸机制示意图

Fig. 10 Schematic diagram of mechanism for enhancing CO_2 desorption from amine solution by Ni/FA-a-DBD

3 结论

本研究以燃煤固废粉煤灰为载体,经碱改性和 Ni 负载后,采用 DBD 技术进行表面改性,制备了粉煤灰基催化剂。采用响应面法优化了 DBD 处理条件并研究了催化剂对 MEA 溶液 CO_2 解吸过程的催化性能,得出如下结论。

(1)DBD 处理可改善粉煤灰基催化剂的织构性质并优化其活性位点。DBD 辅助制备粉煤灰基催化剂的最优条件为电压 27 kV、时间 646 s 和 N_2 流量 111 mL/min。在此条件下制备的催化剂平均 CO_2 解吸量提升率为 16.53%(与 Ni-FA-a 相比)。

(2)DBD 辅助制备所得粉煤灰基催化剂对胺液 CO_2 解吸的强化作用源于“结构-活性”协同效应。DBD 处理使催化剂表面粗糙度提高并重构优化了微观结构,从而改善了传质过程,而 L 酸位点的富集可提高催化剂催化活性。

参考文献

- [1] 曹开虎, 粟灵. 碳中和革命未来 40 年中国经济社会大变局 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2021.
CAO K H, SU L. Carbon neutrality revolution: The great transformation of China's economy and society in the next 40 years [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2021.
- [2] 杨菲, 王风, 陆诗建, 等. MEA 二元复合胺溶液对 CO_2 吸收的研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 156-163.
YANG F, WANG F, LU S J, et al. Research progress of CO_2 absorption by MEA binary complex amine solutions [J]. Low-Carbon Chemistry & Chemical Engineering, 2023, 48(1): 156-163.
- [3] 曾思琪, 朱佳敏, 王日昕, 等. 粉煤灰高值化利用研究进展 [J]. 江西科学, 2025, 43(4): 801-806.
ZENG S Q, ZHU J M, WANG R X, et al. Recent advances in the value-added utilization of fly Ash [J]. Jiangxi Science, 2025, 43(4): 801-806.
- [4] CAI W J, YE L, ZHANG L, et al. Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: The effect of anchoring [J]. Materials, 2014, 7(3): 2340-2355.
- [5] 陈攀攀. Ni/粉煤灰催化二氧化碳重整焦炉煤气制一氧化碳 [D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
CHEN P P. Catalytic production of carbon monoxide from coke oven gas by carbon dioxide reforming over Ni/fly ash catalysts [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.
- [6] NING Z Y, WEN L C, LI R R, et al. Oxygen vacancy-enriched Cu/CeO₂-ZrO₂ catalyst with highly dispersed CuO towards plasma catalytic advanced CO_2 utilization [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 442: 141010.
- [7] JIA X Y, ZHANG X S, RUI N, et al. Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO_2 methanation with enhanced activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 159-169.
- [8] 蒯平宇. 介质阻挡放电分解制备铜系催化剂 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
KUI P Y. Preparation of copper-based catalysts by dielectric barrier discharge decomposition [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [9] 冯勇强, 王洁茹, 王超娴, 等. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Ni、Fe、Cu 对介质阻挡放电等离子体转化 CO_2/CH_4 的影响 [J]. 化工进展, 2024, 43(5): 2705-2709.
FENG Y Q, WANG J R, WANG C X, et al. Influence of Ni, Fe, and Cu loaded on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in CO_2/CH_4 conversion via dielectric barrier discharge plasma [J]. Chemical Engineering

- Progress, 2024, 43(5): 2705-2709.
- [10] 王焕然, 于鸣赫, 李先春. 低温等离子体协同制备高分散性铁基催化剂催化还原NO性能研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2023, 46(6): 426-433.
WANG H R, YU M H, LI X C. Preparation of highly-dispersed iron based catalyst with low temperature plasma for NO catalytic reduction [J]. Journal of Liaoning University of Science and Technology, 2023, 46(6): 426-433.
- [11] BO Z, CAO M Y, WANG Y L, et al. Unlocking the potential of Cu/Ti₃C₂T_x MXene catalyst in plasma catalytic CO₂ hydrogenation [J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 115: 101648.
- [12] NAVIK R, WANG E Y, DING X, et al. Enhanced post-combustion CO₂ capture and direct air capture by plasma surface functionalization of graphene adsorbent [J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 100: 653-664.
- [13] 陶云明. 基于 DBD 等离子体的贵金属催化剂制备与再生研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
TAO Y M. Research on the preparation and regeneration of precious metal catalysts using DBD plasma [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.
- [14] YANG X L, ZHAO B R, LIU Y, et al. Dielectric barrier discharge plasma for preparation of Ni-based catalysts with enhanced coke resistance: Current status and perspective [J]. Catalysis Today, 2015, 256: 29-40.
- [15] SAVASTENKO N A, BRÜSER V, BRÜSER M, et al. Enhanced electrocatalytic activity of CoTMPP-based catalysts for PEMFCs by plasma treatment [J]. Journal of power sources, 2007, 165(1): 24-33.
- [16] 高远, 窦立广, 李江伟, 等. 低温等离子体-催化剂协同催化CO₂转化进展[J]. 高电压技术, 2022, 48(7): 1607-1619.
GAO Y, DOU L G, LI J W, et al. Recent advances in catalyzing CO₂ conversion by synergistic low-temperature plasma and catalysts [J]. High Voltage Technology, 2022, 48(7): 1607-1619.
- [17] 邓丽丽. 低温等离子体改性处理 Ir 掺杂 SrTiO₃ 及其电催化性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2022.
DWNG L L. Study on low-temperature plasma modification of Ir-doped SrTiO₃ and itselectrocatalytic performance [D]. Suzhou: Soochow University, 2022.
- [18] 姜瑞婷, 杨光, 张玥. 低温等离子体技术在碳材料表面改性中的应用[J]. 应用化工, 2024, 53(5): 1711-1715.
JIANG R T, YANG G, ZHANG Y. Application of plasma technology in surface modified carbon materials [J]. Applied Chemical Engineering, 2024,53(5): 1711-1715.
- [19] WANG B F, WANG N, SUN Y H, et al. Dielectric barrier discharge plasma modified Pt/CeO₂ catalysts for toluene oxidation: Effect of discharge time [J]. Applied Surface Science, 2023, 614: 156162.
- [20] WANG B F, CHEN B X, SUN Y H, et al. Effects of dielectric barrier discharge plasma on the catalytic activity of Pt/CeO₂ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238: 328-338.
- [21] ZHANG L F, SADANANDAM G, LIU X Y, et al. Carbon surface modifications by plasma for catalyst support and electrode materials applications [J]. Topics in Catalysis, 2017, 60(12): 823-830.
- [22] XIAO L S, BIAN M Q, YIN Z Q, et al. Combined effects of microstructural characteristics on anisotropic transport properties of gas diffusion layers for PEMFCs [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(89): 37978-37989.
- [23] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [24] 宋一嘉, 刘鹏飞, 杨琦, 等. 双源激励DBD表面改性PET薄膜电荷耗散及沿面闪络特性[J]. 高电压技术, 2022, 48(10): 4233-4241.
SONG Y J, LIU P F, YANG Q, et al. Charge dissipation and surface flashover characteristics of PET films modified by dual-source excited DBD [J]. High Voltage Technology, 2022, 48(10): 4233-4241.
- [25] SCHILLER P, WAHAB M, BIER T A, et al. Low pressure hysteresis in materials with narrow slit pores[J]. Colloids and Interfaces, 2018, 2(4): 62.
- [26] ZHU Z R, CHEN Q L, XIE Z K, et al. The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene [J]. Microporous and mesoporous materials, 2006, 88(1/2/3): 16-21.
- [27] ZHANG X W, LIU H L, LIANG Z W, et al. Reducing energy consumption of CO₂ desorption in CO₂-loaded aqueous amine solution using Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts [J]. Applied energy, 2018, 229: 562-576.
- [28] GAO B, GAO Y R, ZHAO Y, et al. Nickel and iron impregnated alkali-modified fly ash nanoparticle for improved CO₂ capture performance in MDEA aqueous solutions [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, 87: 182-196.
- [29] 邱微, 宁一睿, 赵澍, 等. 双金属负载 γ -Al₂O₃ 固体酸催化 CO₂ 有机胺富液解吸性能[J]. 低碳化学与化工, 2025, 50(7): 99-108.
QIU W, NING Y R, ZHAO S, et al. Catalytic performances of bimetal-loaded γ -Al₂O₃ solid acids for CO₂ desorption from rich amine solution [J]. Low-Carbon Chemistry & Chemical Engineering, 2025, 50(7): 99-108.
- [30] FERREIRA S L C, BRUNS R E, FERREIRA H S, et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597(2): 179-186.
- [31] NARUKULLA S, BOGADI S, TALLAPANENI V, et al. Comparative study between the full factorial, Box-Behnken, and central composite designs in the optimization of metronidazole immediate release tablet [J]. Microchemical Journal, 2024, 207: 111875.