

# 中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

作者姓名	郭亚飞	学号	BA142320 15	出生年月	1990.4	民族	汉
院系名称	火灾实验室	联系电话	15255176 539	毕业去向	高等院校		
指导教师	陆守香		获博士学位日期	本次申请			
一级学科名称	安全科学与工程		二级学科名称	安全科学与工程			
本科毕业院校	河南理工大学		硕士毕业院校	硕博连读			
承担主要社会工作	无						
获奖情况	2014 年度研究生国家奖学金 2015 年度中国科学技术大学科斯孚奖学金 2016 年度中国科学技术大学光华奖学金 2017 年度中国科学技术大学校级优秀毕业生						
学位论文题目	负载型碳酸钾吸收剂低温清除封闭空间低浓度 CO <sub>2</sub> 反应特性与机理研究						
学位论文研究方向	固体吸收剂脱除封闭空间 CO <sub>2</sub>						
学位论文评阅专家	程桦	卢平	孙金华	宋卫国	王昌建		
学位论文答辩专家	程桦	张和平	孙金华	宋卫国	胡源		
论文答辩日期	2017 年 5 月 27 日		论文答辩结果 (通过票数/不通过票数)		5/0		
学位论文中文摘要							
<b>摘 要</b>							
<p>近年来, 燃煤烟气 CO<sub>2</sub> 大规模排放引起的全球气候变暖问题备受关注。相比之下, 诸如潜艇和空间站等典型封闭空间内低浓度 CO<sub>2</sub> 累积造成的微环境空气质量下降问题并未引起足够重视。由于通风受限, 封闭空间内人员呼吸代谢、机械设备运转和材料氧化分解释放的 CO<sub>2</sub> 累积至一定浓度, 威胁人员健康与安全且影响长期任务执行度。因此, 低温条件下从封闭空间连续不断清除 CO<sub>2</sub>, 使其浓度维持在较低水平成为安全科学与工程领域一个极为重要的研究课题。</p> <p>适用于封闭空间低浓度 CO<sub>2</sub> 清除的技术需满足 CO<sub>2</sub> 清除效率高、再生性能好、能耗低、循环稳定性强、抗湿性能好、系统体积小、质量轻且安全可靠等要求。目前, 封闭空间低温低浓度 CO<sub>2</sub> 清除的主流技术包括基于 LiOH、碱石灰、液态胺和固态胺的化学吸附和分子筛的物理吸附。尽管这些主流技术在封闭空间低温低浓度 CO<sub>2</sub> 清除方面各具优势, 其在实际应用过程中也暴露出诸多缺陷, 如: LiOH 不可再生循环利用, 碱石灰脱碳性能易受湿气影响, 液态胺具有腐蚀设备、能耗高、系统质量和体积大等缺陷, 固态胺在循环脱碳过程中易损耗, 分子筛吸附效率易受空间湿度影响。</p> <p>近年来, 负载型碳酸钾吸收剂因具有脱碳和再生能力强、能耗低、成本低、循环稳定性好、对设备无腐蚀和无二次污染等优点, 被视作低温烟气 CO<sub>2</sub> 捕集极具发展前景的新技术。迄今为止, 其在封闭空间低温低浓度 CO<sub>2</sub> 清除方面的应用鲜见报道。相比而言, 封闭空间与电厂烟气环境存在差异, 其低温低浓度 CO<sub>2</sub> 清除目标与系统需求不尽相同。负载型碳酸钾吸收剂对封闭空间环境低浓度 CO<sub>2</sub> 清除的适用性有待论证, 其在实际应用过程中可能面临的诸多问题亟待解决。</p> <p>本文以活性炭(AC)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5A 分子筛、13X 分子筛和硅胶(SG)为载体制备不同负载型碳酸钾吸收剂。利用热重和固定床系统结合正交实验方法考察吸收剂在模拟封闭空间环境下的脱碳与再生性能, 优选性能最佳样品并优化反应条件。结合 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD、FESEM 和 FT-IR 等表征手段剖析其脱碳反应机理。基于优选样品, 深入分析其脱碳性能、再生性能、循环稳定性、抗磨损性能及动力学特性。揭示其在含 SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> 杂质气氛下失活反应机理与特性, 并提出抑制其在杂质气氛下失活的改性方法。</p>							

研究的主要工作和取得的结论如下:

### 1. 负载型碳酸钾吸收剂载体与反应条件优化

利用热重实验系统结合正交实验方法探究负载型碳酸钾吸收剂碳酸化和再生反应主要影响因素,并优化反应条件。在载体、温度、CO<sub>2</sub>浓度和H<sub>2</sub>O浓度等碳酸化性能影响因素和载体、再生终温和升温速率等再生性能影响因素中,载体是影响负载型碳酸钾吸收剂在模拟封闭空间环境下碳酸化和再生性能的主要因素。在K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/5A、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/13X和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SG中,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC碳酸化和再生性能最佳,其在最佳碳酸化反应工况下(20°C, 1.0%CO<sub>2</sub>+2.5%H<sub>2</sub>O)的碳酸化转化率和平均反应速率分别为81.1%和8.0%/min,在最佳再生反应工况下(200°C, 10°C/min)的再生转化率和平均反应速率分别为73.1%和17.6%/min。

利用固定床系统考察不同负载型碳酸钾吸收剂脱碳与再生能力,并优选最佳吸收剂样品。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>脱碳能力最高为1.18 mmol CO<sub>2</sub>/g,但其脱碳过程中易形成副产物KAl(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,再生能耗较高;K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/5A、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/13X和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SG脱碳能力不甚理想;相比而言,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC脱碳能力较高为0.87 mmol CO<sub>2</sub>/g,碳酸化转化率最高可达96.4%,其中低温即可实现完全再生,反应能耗低,为五种吸收剂中性能最佳样品。

### 2. 负载型碳酸钾吸收剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC 在低温低浓度 CO<sub>2</sub> 气氛下脱碳与再生反应机理和特性

利用理化表征技术,探究负载型碳酸钾吸收剂低温低浓度CO<sub>2</sub>脱除反应机理。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC低温低浓度CO<sub>2</sub>脱除主要依赖于活性组分K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的碳酸化过程和多孔载体的物理吸附作用。活性组分K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的碳酸化过程可分为两步:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O先发生水合反应生成中间产物K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O,随后中间产物与CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O发生碳酸化反应形成KHCO<sub>3</sub>。

考察了反应条件对负载型碳酸钾吸收剂脱碳与再生特性的影响机制,并考察样品多次循环稳定性和抗磨损性能。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC脱碳能力随K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>负载量、H<sub>2</sub>O预处理时间和反应气速提高呈现先增加后降低的趋势,随温度和粒径增大而降低,随水气比H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>增大而增加。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC再生能力随分解终温提高而增大,随升温速率提高稍有降低,反应气速对样品再生性能影响不大。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC在固定床中循环脱碳稳定性较好,样品平均粒径随循环时间延长呈现指数衰减规律。当K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>负载量较低或碳酸化温度较高或H<sub>2</sub>O浓度较低时,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC中K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>易转化为KHCO<sub>3</sub>;当K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>负载量较高或碳酸化温度较低或H<sub>2</sub>O浓度较高时,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>易转化为K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O;相比而言,CO<sub>2</sub>浓度对样品碳酸化反应机理影响不大,而相对湿度是影响其碳酸化机理的重要因素。

### 3. 负载型碳酸钾吸收剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC 在低温低浓度 CO<sub>2</sub> 气氛下脱碳与再生反应动力学特性

考察了负载型碳酸钾吸收剂脱碳的颗粒反应动力学特性。基于双指数模型,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC碳酸化过程可分为H<sub>2</sub>O扩散-水合反应和CO<sub>2</sub>扩散-碳酸化反应两个阶段,H<sub>2</sub>O扩散-水合反应为碳酸化过程的速率决定步骤。基于缩核模型,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC碳酸化过程可分为表面化学反应控制和内扩散控制两个阶段,内扩散是碳酸化反应的速率决定步骤。基于失活模型,样品脱碳初始反应速率和失活反应速率随温度、CO<sub>2</sub>浓度、H<sub>2</sub>O浓度、H<sub>2</sub>O预处理时间和反应空速的提高均呈现增大的趋势;随着K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>负载量提高,初始反应速率先增大后降低,失活反应速率先降低后增大;随着样品粒径增大,初始反应速率和失活反应速率均呈现降低趋势。

考察了负载型碳酸钾吸收剂脱碳的床层反应动力学特性。基于传质动力学模型,集总传质速率随温度提高呈现先增大后降低的趋势;随着CO<sub>2</sub>浓度、H<sub>2</sub>O浓度、H<sub>2</sub>O预处理时间和反应空速的提高,集总传质速率呈现增大的趋势。

考察了负载型碳酸钾吸收剂脱碳的物理吸附动力学特性和再生反应动力学特性。基于线性驱动力模型,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC对多组分混合体系的吸附量随温度升高而降低,其吸附速率随温度升高而增大;K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC对多组分混合体系的吸附能力随K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>负载量提高呈现先增大后降低的趋势。基于Avrami-Erofeev方程,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC再生表现活化能随升温速率提高而增大,随再生终温提高而降低。

### 4. 负载型碳酸钾吸收剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC 在含杂质气氛下脱碳失活特性与机理

考察了负载型碳酸钾吸收剂在典型杂质气氛下低温脱碳的失活机理与特性。痕量酸性杂质气体SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>的存在会加剧K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC失活,降低其脱碳和再生性能,同时影响其循环脱碳稳定性。SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>在水汽气氛下与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及不稳定中间产物K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O反应形成副产物K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>和KNO<sub>3</sub>,所形成的副产物稳定不可再生,累积在K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC表面和孔隙内,降低表面活性位数目并堵塞孔结构,降低K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>利用效率,造成K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC失活。

提出了抑制负载型碳酸钾吸收剂在杂质气氛下脱碳失活的改性方法,并剖析了其抑制失活的机理。H<sub>2</sub>O预处理、KOH添加和PEI修饰可抑制K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC杂质气氛下失活:适当的H<sub>2</sub>O预处理可提高相对湿度,通过水合反应使K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>转化为K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O,提高其抗SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>性能并提高K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>利用效率;适量的KOH和PEI添加改性,一方面通过竞争反应与SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>作用形成K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、KNO<sub>3</sub>和KNO<sub>2</sub>或SO<sub>2</sub>-胺加成物和硝基胺或亚硝胺,减缓K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC失活;另一方面KOH和PEI可提供大量碱性基团与CO<sub>2</sub>直接反应形成K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或氨基甲酸盐或质子化胺盐,提高其脱碳能力。

探究了不同改性方法对抑制负载型碳酸钾吸收剂在杂质气氛下脱碳失活的影响规律。随着 H<sub>2</sub>O 预处理时间延长、KOH 添加量和 PEI 负载量提高，改性样品的脱碳性能与抑制失活能力呈现先增强后减弱的趋势。相比于 KOH 和 PEI 添加修饰，H<sub>2</sub>O 预处理对应的改性样品在杂质气氛下循环脱碳稳定性强。在实际应用中，可在水汽气氛下对脱碳前样品预处理或在水汽气氛下对脱碳后样品再生，使活性组分 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或产物 KHCO<sub>3</sub> 转化为稳定物相 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O，以提高 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC 抗 SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> 失效性能并提高 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 利用效率，提高其脱碳性能。

攻读博士期间与博士学位论文相关的代表性成果（限列 10 项）

发表学术论文数		12	本人第一论文数 (含导师第一本人第二)		10	专利及其它成果数	
序号	成果名称	作者排名	期刊名称	发表时间	收录情况		
1	Application of PEI-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AC for capturing CO <sub>2</sub> from flue gas after combustion.	1/4	Applied Energy	2014	SCI 一区 IF 5.746		
2	CO <sub>2</sub> capture and sorbent regeneration performances of some wood ash materials	1/4	Applied Energy	2015	SCI 一区 IF 5.746		
3	CO <sub>2</sub> sorption and reaction kinetic performance of K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AC in low temperature and CO <sub>2</sub> concentration	1/4	Chemical Engineering Journal	2015	SCI 一区 IF 5.31		
4	Understanding the Deactivation of K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Activated Carbon for Low-concentration CO <sub>2</sub> Removal in the Presence of SO <sub>2</sub> and NO <sub>2</sub> .	1/4	Chemical Engineering Journal	2016	SCI 一区 IF 5.31		
5	Efficacious Means for Inhibiting the Deactivation of K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AC for Low-concentration CO <sub>2</sub> Removal in the Presence of SO <sub>2</sub> and NO <sub>2</sub>	1/4	Chemical Engineering Journal	2017	SCI 一区 IF 5.31		
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Modified Potassium Feldspar for CO <sub>2</sub> Capture from Post-combustion Flue Gas	1/4	Energy & Fuels	2015	SCI 二区 IF 2.835		
7	CO <sub>2</sub> Adsorption Kinetics of K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Activated Carbon for Low-Concentration CO <sub>2</sub> Removal from Confined Spaces	1/3	Chemical Engineering & Technology	2015	SCI 二区 IF 2.385		
8	Thermogravimetric analysis of carbonation behaviors of several potassium-based sorbents in low concentration CO <sub>2</sub>	1/3	Journal of Thermal Analysis and Calorimetry	2014	SCI 四区 IF 1.781		
9	Thermogravimetric analysis of kinetic characteristics of K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -impregnated mesoporous silicas in low-concentration CO <sub>2</sub>	1/3	Journal of Thermal Analysis and Calorimetry	2015	SCI 四区 IF 1.781		
10	Post-combustion CO <sub>2</sub> capture using wood ash promoted with tetraethylenepentamine	1/4	The 10 <sup>th</sup> Asia-Pacific Conference on Combustion	2015	EI		