

中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 05-0269-12
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.05.001



除尘脱硝一体化高温陶瓷过滤材料研究进展

薛友祥, 唐钰栋, 李福功, 张久美, 程之强, 赵世凯, 宋涛、马腾飞, 沈鹏
山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

摘要: 本文主要介绍了除尘脱硝一体化高温陶瓷膜材料的工作原理、不同膜材料催化剂的负载工艺及一体化膜材料市场应用情况, 分析了目前存在的问题, 并对今后的发展趋势进行了展望。

关键词: 陶瓷膜; 除尘; 脱硝; 应用

Research Progress of High-Temperature Ceramic Filter Materials for Integrated Dedusting and Denitration

XUE You-Xiang, TANG Yu-Dong, LI Fu-Gong, ZHANG Jiu-Mei, CHENG Zhi-Qiang,
ZHAO Shi-Kai, SONG Tao, MA Teng-Fei, SHEN Peng

Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd., Zibo 255000, China

Abstract: The working principle, the catalyst loading processing and the market applications of the high temperature ceramic membrane materials for integrated dedusting and denitration were introduced briefly in this paper. Further, the existing problems were analyzed and the future development trend was forecasted.

Key words: Ceramic membrane; Dedusting; Denitration; Application

严格的环境要求和高效的烟气净化技术将成为未来所有燃烧过程领域所面临的关键问题。由于具有很高的过滤效率、良好的热稳定性和化学稳定性, 陶瓷过滤元件在高温条件下去除气流中的细尘方面具有很强的应用潜力, 并被国际公认为是 21 世纪最具发展前景的一种高温气体 (烟气) 净化材料。

利用选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 技术可以有效地将气体中的氮氧化物

收稿日期: 2019-11-21

收到修改稿日期: 2020-08-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0310400)。

通讯作者: 薛友祥 (1965 -), 男, 山东平邑人, 教授级高工。E-mail: xyxgty@sina.com。

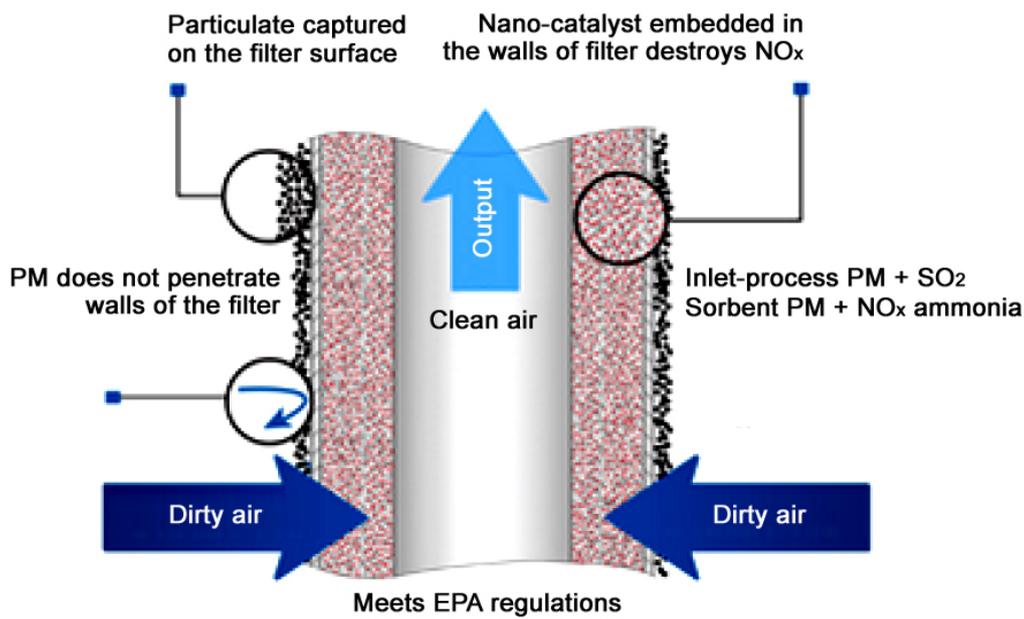


图 1 陶瓷催化过滤膜工作原理

Figure 1 Working principle ceramic catalytic filtration membrane

转化为 N_2 和 H_2O 。SCR 脱硝技术经过长时间发展, 也被证明是低温去除氮氧化物最有效的方法。由于 SCR 脱硝催化剂所固有的颗粒特性, 只有附着在高比表面催化剂载体上才能最大效率发挥其催化特性。传统的蜂窝状 SCR 催化剂常因气体中粉尘、碱金属含量较高而出现一些诸如催化剂堵塞、磨损、中毒、失效等系列难以克服的难题。基于此, 国际上本世纪初开发了一种除尘脱硝一体化的高温陶瓷催化膜过滤材料。这种膜过滤材料是以陶瓷膜材料做载体, 充分利用陶瓷膜材料的高效粉尘过滤性能和高孔隙结构的催化剂负载性能, 通过在膜材料微孔内部被覆高效纳米脱硝催化剂, 制成具有除尘与脱硝功能的高温气体过滤材料 (图 1)。这种膜过滤材料用于高温气体净化, 集高温烟尘净化与 SCR 脱硝、脱硫等于一体, 在同一装置内可完成高温烟气中除尘与脱硝同步进行, 解决了传统工艺中除尘与脱硝分步进行而导致的净化工艺流程长、设备占地面积大以及因粉尘、碱金属等因素造成的催化剂中毒、磨蚀等系列问题^[1,2], 可最大限度延长催化剂使用寿命, 降低脱硝成本。近年来, 随着除尘脱硝高效耦合一体化高温烟气净化技术的实施, 除尘脱硝一体化陶瓷膜材料研究更是引起研究学者的广泛关注^[3-5]。

1 研究进展

国外对除尘脱硝一体化陶瓷膜材料的研究始于 20 世纪 80 年代后期, 本世纪初取得突破性进展。美国、德国与韩国均已开发了相关的催化脱硝滤芯产品。由德国 Clear Edge 公司与丹麦 Haldor Topsoe A/S 公司合作开发的 Cerafil TopKat (CTK) 陶瓷滤芯代表了该技术的革命性发展。该滤芯是一种具有催化活性的陶瓷过滤元件, 滤芯中含有一种合成催化剂, 催化剂可与氨或尿素注射液结合, 用于氧化二噁英以及减少氮氧化物排放。

除尘脱硝一体化陶瓷膜材料制备工艺包括膜载体制备、纳米脱硝催化剂浆料制备及膜材料与纳米脱硝催化剂高效复合等。用于除尘脱硝一体化的陶瓷膜材料一般应具有良好的过滤外膜和集成催化剂的微孔结构。在膜载体材料选择上, 应保证滤芯不会使催化剂失活, 而有助于催化反应, 且滤芯结构不应在高温高腐蚀环境下发生变化。其次, 要求膜载体材料具有较高的孔隙结构, 有时为了

增加催化剂的负载面积、提高催化活性,需要在较大孔径支撑体孔隙表面涂敷一层高比表面催化活性层^[6,7],然后在通过真空浸渍等工艺在预先涂有高比表面催化活性层的膜材料上涂敷催化剂活性组分。因为所有的 SCR 催化剂都依赖于活性物质之间的电子交换,通过控制衬底和活性材料之间的形貌、结晶度可以提高电子交换的效率^[8],通过增加催化剂的有效表面积可以提高催化剂的单位质量效率。在所研究的多孔陶瓷材料中,诸如堇青石、莫来石、铝硅酸盐矿物通常表现出较好的催化剂负载性能,是较理想的脱硝催化剂载体材料。

文献报道的各种氨基脱硝催化剂,最常见的是基于 $V_2O_5-TiO_2$ 和 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 脱硝催化剂^[9,10],它们的性能非常好,而且选择性很强。最早的催化活性陶瓷过滤元件主要是在陶瓷滤芯上负载 V_2O_5 活性组分,但其较高的 V_2O_5 负载量 ($> 10 \text{ wt}\%$) 和催化剂涂覆量降低了脱硝选择性并且增加了压降。后来 Choi 等人^[11,12]优化了催化滤芯中脱硝催化剂的组成,发展了高温活性较好的 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 基陶瓷催化滤芯和低温抗硫性好的金属氧化物-铈基陶瓷催化滤芯。

制备具有高效催化功能陶瓷滤芯的关键是如何实现气体在短停留时间内通过陶瓷滤芯孔道内获得高脱硝效率,催化剂种类及在膜材料微孔内部涂覆结构、活性位分散均匀性对其脱硝性能和使用压降具有显著的影响。在膜材料上复合脱硝催化剂有多种工艺方法,其中采用包覆法在膜材料上制备的催化剂具有操作方便、压降小、催化剂利用效率高等优点,在商业上更具有吸引力。在催化剂与膜材料高效复合技术方面,Nacken 等人^[4]先后探索了浸渍法、溶胶-凝胶工艺、真空离心辅助涂覆法等不同的脱硝催化剂与陶瓷滤芯复合方法,以增加涂覆催化剂的稳定性和黏附强度,避免堵塞滤芯孔道,降低压降。

上世纪 90 年代,Saracco 等人^[13]首次报道了在氧化铝圆柱形管上制备 NO_x 或 VOC 脱除催化过滤器的研究结果。目前已开发的可用于脱硝、除尘功能的膜材料载体主要有碳化硅质、堇青石质、陶瓷纤维质、泡沫陶瓷材料等,催化剂活性组分主要为 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 系或稀土-金属氧化物体系。

1.1 碳化硅基除尘脱硝一体化陶瓷过滤材料

碳化硅质陶瓷膜材料通常是以碳化硅为主要原料,通过低温烧结、固相烧结、反应烧结或重结晶工艺制成的一种具有较高机械强度和热稳定性的陶瓷过滤材料,适合于高温、高压气体过滤,是一种性能优良的热气体净化材料^[14,15]。但是,构成碳化硅微孔结构的碳化硅颗粒表面氧化等会造成催化剂负载困难或催化剂结合性差。为提高碳化硅陶瓷膜材料对催化剂的负载性能,有时需要预先采用盐酸等对碳化硅陶瓷膜材料进行颗粒表面强化处理。

Heidenreich 等人^[16]以美国 Pall 公司生产的碳化硅陶瓷膜材料作载体,通过加压浸渍工艺,采用稳定 TiO_2 分散液预先在膜支撑体孔隙内被覆一层表面活性层,然后采用一定浓度、摩尔比的偏钒酸铵和钨酸铵混合溶液浸渍,经热处理,原位合成了一种含有 V_2O_5 和 WO_3 催化活性组分的催化陶瓷膜过滤元件。试验采用的陶瓷膜过滤元件具有 $50 \mu\text{m}$ 支撑体层和 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 的分离膜层。涂覆催化剂后的过滤元件在 $140^\circ\text{C} \sim 360^\circ\text{C}$ 温度范围内具有较高脱硝效率,在过滤风速为 $2 \text{ cm/s} \sim 4 \text{ cm/s}$ 、进口 NO_x 浓度为 500 ppm 时, $250^\circ\text{C} \sim 360^\circ\text{C}$ 温度范围内脱硝效率可以达到 80% 以上,在 320°C 最高脱硝效率可以达到 98% ,除尘效率均达到 99.99% 以上。即使在较高的 NO_x 浓度 (1720 ppm) 下, 300°C 下最高脱硝效率仍可达到 90% 以上,说明这种催化过滤元件具有较高的催化性能。采用该过滤元件在西班牙一个 3.5 MWh 生物质燃烧工厂进行烟气净化,结果表明:在工作温度为 300°C 、过滤速度为 2.5 cm/s 操作条件下,通过在上游的气体注入碳酸氢钠,过滤后 SO_x 的去除率可达 99% ,烟尘去除效率高于 99.9999% ,在 NH_3/NO_x 化学计量比为 0.87 时,可以实现 83.3% 的 NO_x 转化率,而当 NH_3/NO_x 比高于 1.1 时, NO_x 还原效率则可以达到 93% 以上。当然,由于额外的催化涂层,这

种压差超过了无涂层过滤元件的价值, 但它仍然是在一个可接受的范围内热气体过滤应用。

Kim 等人^[17]以 Dia-Shumalith 10-20 碳化硅陶瓷膜作载体, 采用 3 种不同的催化剂制备方法, 探讨了在 SiC 陶瓷膜过滤元件上负载 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的最有效方法。其中第一种方法是采用旋转喷涂工艺先在碳化硅支撑体内部被覆一层 TiO_2 催化活性层, 然后将二氧化钛涂层陶瓷滤芯在含有相应数量的催化剂组分的钒酸铵和偏钨酸铵水溶液中浸渍, 经室温下干燥、 $120^\circ C$ 下加热 12 h 后, 在 $450^\circ C$ 气流中煅烧 5 h 制成。第二种方法是采用湿法浸渍工艺制备 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 粉体型催化剂, 即通过在钒酸铵和偏钨酸铵水合溶液中缓慢加入 TiO_2 粉体, 在加热温度为 $50^\circ C$ 下搅拌 20 min, 然后在 $55^\circ C \sim 60^\circ C$ 缓慢蒸发直到液体消失, $120^\circ C$ 下干燥 12 h 后, 在 $450^\circ C$ 温度下处理 5 h 得到催化剂粉体。然后将煅烧后的催化剂粉体粉磨至 $56 \mu m$ 以下, 制成催化剂涂覆溶液, 并按与上述二氧化钛涂层相同的条件进行包覆和煅烧。第三种方法中, 几乎所有步骤都与方法二相同, 只是在湿溶液条件下使用球磨机对催化剂进行研磨。试验结果表明, 三种方法负载催化剂在 $240^\circ C \sim 340^\circ C$ 的宽温度窗口中均表现出了较好的 NO_x 转化性能。但采用第二方法在相同条件下获得的催化剂负载量相对较低, 原因可能是预成型催化剂在制备过程中发生了聚合, 煅烧过程中使颗粒变大, 使其不能扩散到滤芯的小孔中。而通过湿法研磨 (第三种方法) 才能降低催化剂的粒径, 使催化剂包覆液的分散性更好 (产生较高的催化表面积), 这有助于催化剂从 SiC 过滤器的孔内到孔外, 提高催化活性。实验再通过不同球磨时间制备了 $1.1 \mu m$ 、 $2.2 \mu m$ 、 $3.1 \mu m$ 不同粒径催化剂进行涂覆, 结果发现, 催化剂颗粒越大, 脱硝活性就越差, 说明包覆液中的大颗粒阻碍了高催化表面积的形成, 因为它们难以进入滤芯的小孔, 而小粒径的催化剂涂层会产生更高的催化剂加载和更高的表面积。

Choi 等人^[18]采用真空浸渍、 TiO_2 纳米粒子包覆技术制备碳化硅基催化陶瓷过滤元件。这种碳化硅陶瓷膜材料由 $100 \mu m$ 较大孔径支撑体和 $10 \mu m$ 膜分离层构成, 孔隙率 38%。催化剂负载工艺为: 膜载体经超声波水浴和 0.05 mol NaOH 清洗后, 采用真空辅助浸镀技术制备一层 TiO_2 涂层, 然后再通过共溶液法浸渍 Pt、Mn、V、W 等活性组分前驱体, 经热处理制备了 $MnO_x-V_2O_5-WO_3-TiO_2/SiC$ 、 $Pt-V_2O_5-WO_3-TiO_2/SiC$ 陶瓷催化过滤器。试验研究了 Pt 及 Mn 加入后对催化剂最佳脱硝温度、脱硝效率的影响。试验结果表明: MnO_x 加入可有效地拓宽催化过滤器的脱硝温度范围, 使其最佳脱硝温度由 $280^\circ C \sim 320^\circ C$ 拓宽到 $150^\circ C \sim 330^\circ C$, 而 Pt 的加入则可有效地降低催化剂的脱硝温度范围。Pt 用作氨选择性氧化氮的有效催化剂, 在低于 $200^\circ C$ 的低温条件下可以有效提升 NO_x 转化率、减少氨逃逸。在 TiO_2 负载量为 2.2 wt%、 V_2O_5 负载量为 1 wt%、Pt 负载量为 15 wt% 时, 制备得到的陶瓷催化滤芯在 $180^\circ C \sim 230^\circ C$ 范围内最高脱硝效率可达到 95% 以上。

1.2 堇青石基除尘脱硝一体化陶瓷膜过滤材料

堇青石多孔陶瓷材料具有体积密度小、孔隙率高、热稳定性好、吸附能力强等优点, 是一种优异的气体过滤材料和催化剂载体材料。其中以堇青石蜂窝陶瓷为载体的催化陶瓷过滤器已得到广泛的研究与应用^[19-21]。围绕高温烟气净化领域的应用, 以堇青石管式陶瓷膜为载体的除尘脱硝一体化材料研究近年来也得到较快发展。

Lee 等人^[12]以堇青石多孔陶瓷管作载体, 采用真空浸渍法制备了负载 V_2O_5 催化剂的陶瓷催化过滤元件, 用于高温烟气中尘粒子净化 and NO_x 去除, 研究了催化剂和过滤去除热废气中有害气体的效率和耐久性。试验采用的堇青石多孔陶瓷材料具有 60 mm 外径和 40 mm 内径, 长度为 1000 mm , 表观孔隙率为 61%, 机械强度为 12 MPa 。试验先后研究了酸处理对滤芯负载催化剂及催化活性影响。实验结果表明: 堇青石陶瓷滤芯在催化剂负载前, 先采用 50% 草酸溶液浸渍, 可以破坏堇青石硅酸盐结构, 使堇青石表面产生游离硅酸盐, 可以有效提高催化剂负载面积, 增加化剂负载活性。经测试, 未经酸洗的堇青石陶瓷滤芯在仅负载 V_2O_5 催化剂的情况下对 NO_x 去除效率为 80%, 而经酸处

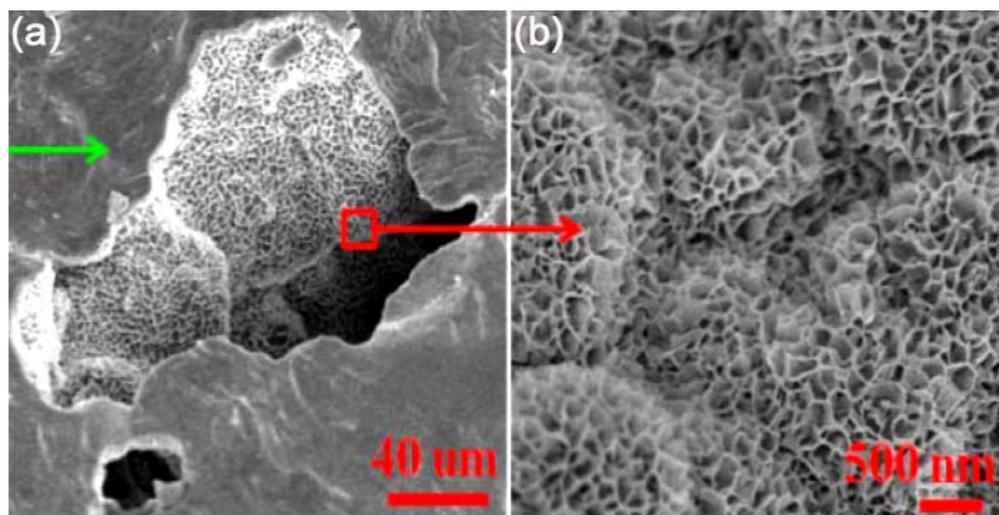


图 2 堇青石微孔表面水滑石层 (LDHs)
Figure 2 Hydrotalcite layers on cordierite microporous surface

理 (提高滤芯比表面积) 后则可提高到 90%。负载 V_2O_5 催化剂后, 堇青石滤芯在 340°C 、500 ppm 的气体条件下除尘效率约为 99.9%, 脱硝效率可达到 90%, 且长时间运行后没有观察到催化活性随时间而下降的现象, 也没有发现由反脉冲引起的热冲击或压力引起的裂纹。

余剑等人^[22]以堇青石陶瓷膜材料做载体, 探讨了一步法涂覆 TiO_2 和 V_2O_5 的可行性。实验采用的催化剂负载工艺为: 首先按一定比例配制偏钛酸、偏钒酸铵、偏钨酸铵及醋酸等混合液, 然后将陶瓷滤芯在上述混合液中进行浸渍、干燥、热处理得到负载有 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 的堇青石催化陶瓷滤芯。通过对其脱硝性能测试发现, 270°C 以下, 两步法制备的陶瓷催化滤芯脱硝效率优于一步法, 而在 270°C 高温以上, 一步法制备的脱硝滤芯脱硝活性高于两步法。这可能是两步法制备催化剂比表面积相对较低, 多聚态 VO_x 浓度更高, 因而具有更强的氧化性和更低的催化活性。相对来讲, 一步法合成负载催化剂的工艺相对简单。

为提高堇青石陶瓷膜材料的催化剂负载面积和结合性能, Zhang 等人^[6]采用大孔径堇青石陶瓷材料作载体, 结合水滑石层状材料特性, 通过在支撑体孔道结构表面原位生长水滑石膜层 (Layered Double Hydroxides, LDHs), 并引入 Cu、V、Fe、Zn 等脱硝活性元素及载体元素进入层板 (图 2), 构筑一类新型 LDHs-陶瓷滤芯脱硝除尘一体化复合材料。由于 LDHs 与陶瓷过滤材料以化学作用力结合, 结合紧密, 且超声不脱落, 可以将脱硝组分锚定于陶瓷表面, 且具有厚度、分散好、且结合力强的优势, 防止了 SCR 催化剂脱落及其对孔道的堵塞, 显著降低压降, 增加其脱硝除尘稳定性。通过对 Cu/Zn 比例调控, 实现了催化滤芯在 $200^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 温度范围内高于 80% 的脱硝效果。

山东工陶院也通过在堇青石陶瓷膜材料载体上被覆 Cu-Fe-Ce-Ti 环境友好型纳米脱硝催化剂构筑了一种中、低温范围具有较高脱硝活性的除尘脱硝一体化陶瓷膜元件 (图 3)。这种堇青石陶瓷膜过滤元件具有较大 ($80 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$) 的支撑体孔结构, 材料气孔率为 41%。为了抑制粉尘侵入, 在多孔陶瓷材料表面采用喷膜工艺制备了一层 $20 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 的滤膜层。催化剂负载工艺为: 膜材料预先经水洗、烘干后, 采用由太酸正丁酯、铜、铁、铈等硝酸盐、乙醇等混合搅拌制成的催化剂浆液进行真空浸渍、经烘干干燥后, 于 $450^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 热处理后制成一种在孔内原位合成 Ce-Ti-Fe-Cu 催化组分的除尘脱硝一体化膜材料。经测试, 在催化剂浆液浓度为 8 wt% 时, 经过一次浸渍后催化剂负载量可以达到 4 wt% 左右。负载催化剂后的过滤元件在 1 m/min 风速条件下、过滤阻力为 $200 \text{ Pa} \sim 300 \text{ Pa}$, 在 $180^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 之间脱硝效率达到 80% 以上, 最高可以达到 92%。试



图 3 堇青石质陶瓷催化过滤元件
Figure 3 Cordierite ceramic catalytic filter element

验还就膜表面封孔工艺对催化剂负载过程中膜表面微孔堵塞情况进行了研究分析, 最终结果表明: 堇青石陶瓷膜过滤元件由于具有较大孔道结构, 采用较低浓度 (< 10 wt%) 催化剂溶液一次性涂覆对其孔结构、孔径大小影响相对较小 (< 5%), 其气体过滤阻力增加相对较小 (50 Pa ~ 100 Pa)。

1.3. 陶瓷纤维基除尘脱硝一体化元件

陶瓷纤维过滤材料是以氧化铝纤维、硅酸铝纤维为主要原料, 以硅溶胶、铝溶胶、磷酸盐、水玻璃等作结合剂, 采用抽滤、缠绕、挤压等工艺制成的一种低阻力、耐高温热气体过滤元件^[23-25], 具有孔隙率高、热稳定性好、过滤阻力小等优点。陶瓷纤维过滤材料具有优异的催化剂负载特性, 在相同催化剂负载条件下, 陶瓷纤维过滤材料由于具有较大的比表面积和窄的孔径分布, 使催化剂负载分散更加均匀, 脱硝活性位和脱硝效率更高。

以陶瓷纤维过滤材料为载体的具有除尘脱硝等一体化功能的陶瓷膜材料引起人们普遍关注, 目前国际发展的除尘脱硝一体化陶瓷膜材料主要是陶瓷纤维基膜材料, 如美国 Tri-Mer、丹麦 Topsoes、德国 Clear Edge、台湾 FLKCAT 等催化陶瓷过滤元件等。图 4 所示为美国 Unifrax 公司与美国 Topsoe 公司联合开发的 TopFraxTM 催化过滤元件。

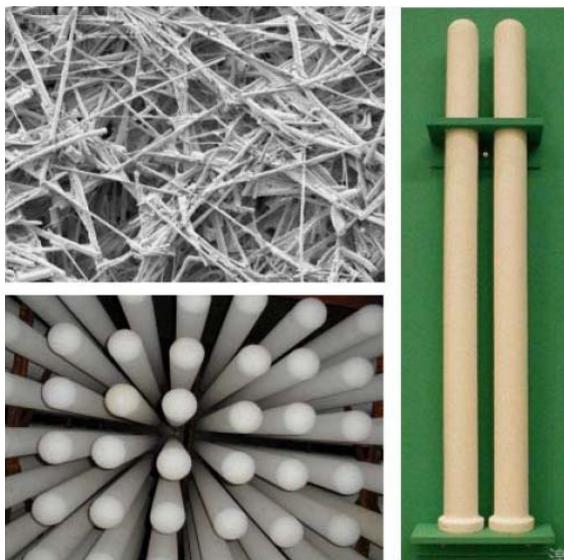


图 4 TopFraxTM 催化过滤元件
Figure 4 TopFraxTM catalytic filters

于超等人^[26]曾分别采用氧化铝纤维管、堇青石烧结管及硅铝酸盐纤维管三种基体进行脱硝催化剂负载试验, 研究了不同滤芯组成、结构与催化剂担载量、脱硝性能和使用压降之间的内在关联性。结果表明: 陶瓷滤芯的孔隙结构及催化剂在孔隙中的分散状态会显著影响滤芯的催化性能与压降。堇青石烧结管具有大的由颗粒堆积构成的孔道结构, 催化剂容易在孔道内聚集, 造成孔道堵塞, 过滤阻力较高。而纤维过滤材料 (尤其是氧化铝纤维过滤材料) 负载后催化剂均

匀分散在棒状纤维表面 (图 5), 对滤芯原始孔道结构改变较小, 过滤阻力增加相对较少, 且不含抑制催化活性的碱金属与碱土金属成分, 显示出最高的催化活性, 在 1 m/min 风速下, 220°C ~ 380°C 温度区间内 NO_x 转化率超过 90%。

Choi 等人^[27]采用硅酸铝纤维作原料, 采用硅、铝溶胶和淀粉做结合剂, 通过真空抽滤成型工艺制成硅酸铝纤维过滤元件做为载体, 制备了负载有 CuO 活性组分的陶瓷纤维催化过滤器, 用于去除热气体中粒子及 NO_x 物质。过滤元件直径为 50 mm, 厚度为 10 mm、气孔率为 82% ~ 86%。其催化剂负载工艺为: 将过滤元件先采用不同浓度 (5 wt% ~ 15 wt%) 的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶液浸渍, 然后烘干并在 600°C 温度下热处理, 制成一种兼具除尘、脱硫、脱硝一体化的陶瓷催化过滤元件。试验测试了不同 CuO 负载量对过滤元件孔径、透气阻力、脱硝、脱硫效率的影响。结果表明: 在负载量为 15%、过滤风速为 1 m/min 的条件下, 过滤元件过滤阻力仅为 100 Pa 左右, 在 300°C ~ 500°C 之间 SO₂ 去除效率达到 90% 以上, 350°C ~ 370°C 之间 NO_x 去除效率大于 90%; 并且随着 CuO 含量提高, SO₂ 去除效率增加, 而 NO_x 去除效率受温度影响更加明显。

Choi 等人^[28]以美国 DLC 公司发展的 PRD 陶瓷纤维膜材料作载体, 开展了脱硝催化陶瓷滤芯的试验研究工作。研究分析了 WO₃ 对基于 V₂O₅/TiO₂ 的催化过滤器活性的影响。实验采用的 PRD 纤维过滤材料是一种由玻璃纤维缠绕、经高温热处理形成的具有堇青石和莫来石相的高温陶瓷纤维过滤材料, 由 100 μm 支撑体层和 10 μm 过滤膜层组成, 孔隙率大于 60%, 膜材料中含有 Al₂O₃、SiO₂、MgO 等活性物质, 有利于提高催化剂的活性。催化剂负载工艺为: 膜材预先料经过 0.05 mol NaOH 水溶液超声波清洗及 110°C 干燥后, 采用离心和溶胶-凝胶工艺在膜材料支撑体微孔表面预涂敷一层稳定的 TiO₂ 活性层, 经 450°C 热处理后再分别在偏钒酸铵、偏钨酸铵的草酸溶液或混合溶液中浸渍、控制热处理温度分别制成 V₂O₅/TiO₂、WO₃/TiO₂、V₂O₅/WO₃/TiO₂ 等陶瓷催化过滤材料。试验研究分析了 WO₃ 加入对催化剂脱硝效率的影响以及 V/W/Ti 添加比例对脱硝效率影响规律 (图 6)。实验

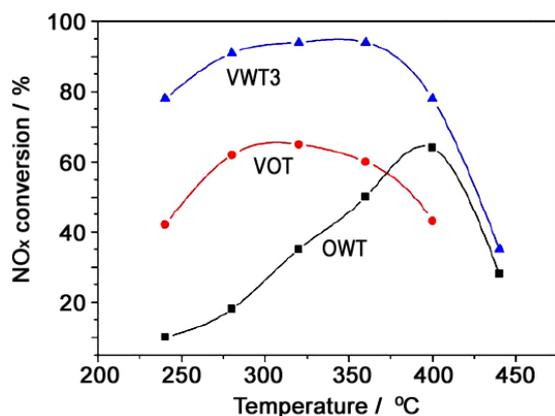


图 6 WO₃ 对 V₂O₅-TiO₂/PRD 催化活性影响
Figure 6 Effect of WO₃ on the catalytic activity of V₂O₅-TiO₂/PRD

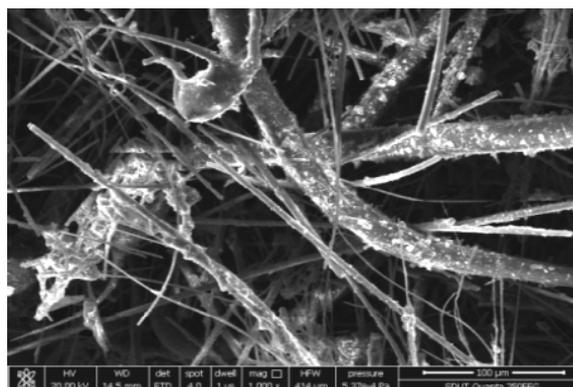


图 5 纤维表面催化剂负载显微结构
Figure 5 Microstructure of catalyst supported on the fiber surface

结果表明: 在 V₂O₅/WO₃/TiO₂ 相对于过滤元件负载比例分别为 0.47/3.8/3.1 wt%、过滤风速为 2 cm/s 条件下, 220°C ~ 380°C 温度范围内脱硝效率均达到 80% 以上, 最高可达到 95%。WO₃ 含量增加可显著提升低温段催化活性。

王响等人^[29]在研究不同载体 (堇青石、碳化硅、陶瓷纤维) 对脱硝催化剂脱硝性能影响的基础上, 重点开展了以缠绕工艺制备的陶瓷纤维膜材料为载体, 采用真空浸渍-原位生长法在陶瓷膜材料上面高效负载纳米脱硝催化剂的研究开发工作, 制备了脱硝除尘一体化陶瓷膜材料, 研究了催化剂浓度、浆料浸渍次数等负载工艺参数对不同膜材料的催化剂负载能力、脱硝效率的

影响以及过滤风速、工作温度、氮氧化物浓度、氨氮比等对膜材料脱硝效率的影响。试验采用的陶瓷纤维过滤材料主要由高硅氧纤维和莫来石纤维组成, 具有 70% 以上孔隙结构和 $40\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 孔径, 催化剂体系为 Cu-Fe-Ce-Ti。催化剂负载工艺为: 以乙醇作溶剂, 分别将酞酸酯正丁酯、铜、铁、铈的硝酸盐按一定配比溶于乙醇中制备催化剂浆液, 然后采用真空浸渍工艺一次性浸渍含有上述组分的催化剂浆液, 经干燥、 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 热处理制备中、低温度下具有较高脱硝效率的催化陶瓷过滤元件。测试结果表明: 通过催化剂组分调控, 在过滤风速为 $1\ \text{m}/\text{min}$ 、催化剂负载量为 8 wt%、氨氮比为 1:1 的条件下, 负载催化剂后过滤元件的初始阻力小于 $150\ \text{Pa}$, $180^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内脱硝效率均达到 80% 以上, 最高效率可以达到 96%。脱硝效率随着催化剂负载量增加而大幅提高, 如图 7 所示。

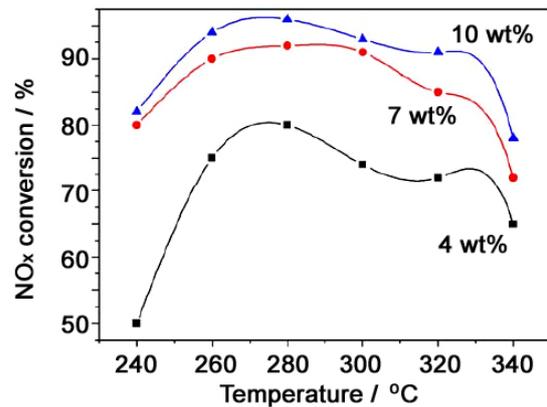


图 7 不同催化剂负载量的纤维膜脱硝效率
Figure 7 Catalytic efficiencies of fiber membranes with different catalyst amounts

2 市场应用

除尘脱硝一体化陶瓷膜材料集高温尘粒子过滤与 SCR 脱硝为一体, 用于高温烟气净化, 不仅对超细烟尘具有较高的去除效率 ($1\ \mu\text{m}$ 粒子去除率不低于 99.9%), 而且还可以最大限度地提高脱硝催化剂利用率, 防止催化剂中毒或磨损, 延长使用寿命以及最大限度减少设备占地面积、投资与运行成本, 提高余热利用效率, 减少高温有害气体排放。因此, 具有除尘脱硝一体化的高温陶瓷膜过滤材料在建材、冶炼、生物质气化、垃圾焚烧等许多领域具有广阔应用市场^[16,30,31]。

2.1 垃圾焚烧领域应用

垃圾焚烧时会产生大量的浓烟及有毒废气, 特别是容易产生二噁英等高毒性物质, 如不能对其进行有效净化将对环境产生严重的污染。垃圾成分的不稳定性及特殊垃圾成分的复杂性使的焚烧废气的性质也非常复杂, 垃圾焚烧尾气高效净化是一个关键性技术难题。

垃圾焚烧热气体净化通常采用干法净化技术, 一般高效过滤器为布袋收尘器。为避免滤袋烧蚀, 需要将烟气温度降到 230°C 以下使用。当烟气温度低于酸露点时, 结露所产生的酸液将腐蚀设备和在滤料上形成烟尘粘结, 同时后续脱硝效率及其他有害气体催化剂净化效率也会明显降低。此外, 温度降低也会造成致癌物质二噁英形成。高温陶瓷膜过滤技术由于具有使用温度高、耐介质腐蚀等特点, 在垃圾焚烧高温烟尘净化方面具有很多优越性。

早在上世纪 90 年代后期、国外就有垃圾焚烧厂采用高温陶瓷膜过滤技术进行烟气净化。

2003 年, 英国 Glosfum 公司在英国一家动物尸体焚烧炉上就安装了一套高温陶瓷过滤装置, 过滤器采用 $3\ \text{m}$ 长的陶瓷纤维过滤元件, 过滤器面积为 $912\ \text{m}^2$, 过滤器操作温度为 300°C , 高温烟尘处理量为 $60000\ \text{m}^3/\text{h}$ 。2008 年, 该公司又在斯洛文尼亚的一个市政垃圾焚烧炉上安装了一台高温陶瓷膜过滤器, 过滤器面积面积为 $912\ \text{m}^2$, 操作温度为 250°C 、烟气处理量为 $70589\ \text{m}^3/\text{h}$ 。以喷射碳酸氢钠和活性炭做吸收剂, 高温陶瓷膜过滤器过滤, 最终出口气体所能达到的技术指标如下: 尘粒子浓度 $0.8\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 、HC 含量 $6.5\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 SO_2 含量在 $1.8\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下、 NO_x 含量在 $200\ \text{mg}/\text{Nm}^3$

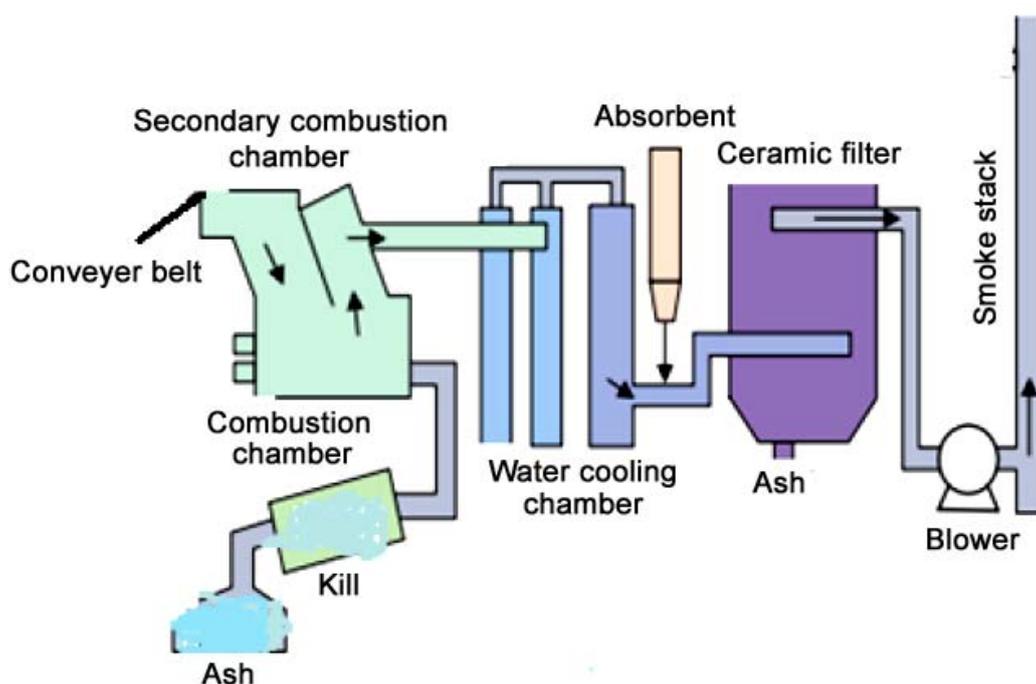


图 8 垃圾焚烧气体净化流程

Figure 8 Gas purification process for waste incineration

以下、二噁英含量在 0.05 ng/Nm^3 以下、重金属离子含量在 0.5 mg/Nm^3 以下，使用寿命均超过 3 年。

本世纪初，作为世界最大的陶瓷催化过滤系统供应商，美国 Tri-Mer 公司研制出载有纳米催化剂材料的陶瓷纤维过滤元件，先后在本土及日本本州岛等地方城市的垃圾焚烧厂上安装使用。图 8 为 Tri-Mer 催化陶瓷过滤器用于城市垃圾焚烧工艺烟气净化的工艺流程图。过滤元件直径 150 mm、长度 3000 mm，使用熟石灰和活性炭作吸收剂，在过滤风速 1.4 m/min 、 $260^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 温度条件下，对 PM_{2.5} 微粒过滤效率达到 99.9% 以上，出口气体杂质含量小于 2 mg/Nm^3 ， NO_x 浓度小于 120 ppm， SO_x 浓度小于 1 ppm。

2015 年，位于全球催化领域领先地位的美国 Topsoe 公司和在纤维过滤器制造和过滤方面有丰富经验的 Unifrax 公司宣布联合开发具有催化活性的陶瓷过滤元件 (CTK) 及催化活性陶瓷粉尘过滤器 (CADF)，以解决全球性的热气体排放技术难题，减少碳排放和节约能源。CTK 催化陶瓷过滤元件可以同时 在 $180^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 温度范围内有效除去杂质颗粒、二噁英、挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 及氮氧化物 (NO) 等，用于医用废物焚烧炉尾气净化，可将二噁英质量浓度从 75 ng/Nm^3 减少到 0.55 ng/Nm^3 。根据 NH_3 与 NO_x 摩尔比的不同，可将 NO_x 的质量浓度减少 70% ~ 97%，且催化陶瓷过滤元件具有极高的过滤效率，配合干式洗涤剂去除酸性气体效果良好。

2.2 玻璃窑炉高温烟气净化

玻璃窑炉烟气中的污染物是粉尘颗粒、硫氧化物和氮氧化物。现有成熟的技术可以单独或联合处理这些污染物，特别是静电除尘器、织物过滤器和选择性催化还原 (SCR)，但每种技术都有其局限性。陶瓷催化过滤技术是玻璃炉烟气净化的一项新兴技术，玻璃炉排放的主要污染物可以在单一设备中处理，且陶瓷滤芯效率极高，配合干式洗涤剂去除酸性气体效果良好。此外，过滤温度可保持在合适的水平，有利于 NO_x 的催化处理。因此，这项技术除了对环境效益有重大好处外，还可能在资金和空间利用方面节省大量开支，这对现有的玻璃制造厂来说是至关重要的。

针对玻璃窑炉高温烟气特点, 德国 Clear Edge 公司与催化剂专家丹麦 Haldor Topsoe A/S 公司合作开发的一种具有催化活性的陶瓷过滤元件已被用于玻璃窑炉的高温烟气净化。Tri-Mer UltraCat 催化过滤系统在玻璃窑炉方面应用也已有近十年历史, 没有出现过滤器失效现象。目前, 在世界范围内有很多加工平板玻璃、容器玻璃和餐具工厂在使用。

采用陶瓷催化过滤器代替电收尘、袋收尘和 SCR 装置的传统工艺, 不仅可以减少能耗及脱硫吸附剂的使用量, 还可以减少工艺流程、设备占地面积, 提高 PM、SO₂、NO_x 去除率。同传统工艺相比, 在一次性投资略微增加的情况下, 年运行成本可以降低 50% 左右, 在 350°C ~ 380°C 烟气温度范围内, 净化后烟尘浓度小于 30 mg/Nm³, NO_x 浓度小于 500 mg/Nm³, SO_x 浓度小于 50 mg/Nm³。

此外, 除尘脱硝一体化陶瓷膜材料在用水泥行业除尘和减少有机物污染、冶金、建材工业窑炉等高温烟气净化方面也有广阔应用前景。

3 问题与展望

除尘脱硝一体化是当今高温热气体净化技术发展方向, 除尘脱硝一体化陶瓷膜材料是热气净化用高温陶瓷膜材料的最新发展热点。膜材料性能与载体材料的材质、孔结构及催化剂种类和负载方式密切相关, 如何解决膜材料过滤阻力、除尘效率和脱硝效率之间的相互影响、构筑长期稳定的脱硝催化剂负载结构, 是制备高性能一体化膜材料需要解决的主要技术难题。

从陶瓷膜材料过滤原理和 SCR 脱硝机理上分析, 载体材料孔隙率、孔径及分布对其过滤效率、催化剂负载能力及脱硝效率影响较大, 催化剂的脱硝效率取决于活性材料的有效表面积, 因此选择合适的载体材料和涂层是获得高效脱硝催化剂的关键。

具有催化功能的陶瓷膜材料一般是由较大孔径的支撑体层 (50 μm ~ 100 μm) 和较小孔径的分离膜层 (5 μm ~ 30 μm) 构成, 特殊的孔结构保证了粉尘过滤效率都较高 (99% 以上)。问题是如何在保证膜材料保持较高过滤效率前提下, 同时具有较小过滤阻力和较高的催化剂负载量以及载体上面催化剂活性组分的均匀分散性, 是当前制备催化功能的陶瓷膜材料工艺过程中需重点考虑和解决的难题之一。从长远发展来看, 高强度、高孔隙率、高负载、低阻力、大尺寸、低成本除尘脱硝一体化高温陶瓷纤维复合膜材料将是今后的发展重点。

除尘脱硝一体化膜材料应用性能受多方面因素影响, 如工况条件 (温度、压力、介质情况等)、操作参数 (过滤风速、反吹周期等) 等。针对不同应用工况, 除考虑膜材料本身性能因素外, 还需要充分考虑过滤介质中碱金属、硫化物等对脱硝催化剂中毒等的影响, 合理优化操作工艺参数 (风速、再生周期等)。目前, 国内外在催化膜材料制备方面研究较多, 但在应用研究方面报道较少, 尤其是对陶瓷催化过滤元件的长期服役寿命评价、高效清洗再生工艺研究较少。膜材料推广应用还需要对膜材料长期运行经济型、稳定性、可靠性进行系统研究工作。

除尘脱硝高效耦合一体化技术是当今实现低成本、近零排放的一个主要高温烟气净化技术, 除尘脱硝一体化陶瓷膜材料的开发可为这一技术实施提供重要的材料及技术支持。国内开展一体化膜材料的研究开发单位目前仍然较少、产业化水平低, 缺乏典型工程业绩。制造成本偏高是影响其当前推广应用的一个主要原因。

今后, 随着一体化膜材料性能不断完善, 产业化水平与应用水平不断提高, 尤其是在国家对环保和新材料双重政策扶持, 具有高效、绿色化、多功能膜材料及气体净化技术的高温超细烟尘领域必定具有广阔的应用市场。

参考文献

- [1] 曹俊, 傅敏, 周林, 等. SCR 脱硝催化剂中毒的研究进展[J]. 应用化工, 2018, 42 (2): 380–385.
- [2] 崔皎. SCR 催化剂中毒因素实验研究[J]. 华北电力技术, 2015, (2): 40–44.
- [3] 安振, 牛国平, 谭增强, 等. 陶瓷催化过滤器制备及其脱硝性能研究[J]. 热力发电, 2017, 46 (2): 36–41.
- [4] NACKEN M, HEIDENREICH S, HACKEL M, et al. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO_x removal and VOC total oxidation [J]. Applied Catalysis B, 2007, 70: 370–376.
- [5] SARACCO G, SPECCHIA V. Catalytic filters based on V₂O₅/TiO₂ for the simultaneous removal of NO_x and fly ash [J]. Combustion, 1996, 50 (11–12): 423–430.
- [6] ZHANG YS, LI CM, YU C, et al. Synthesis, characterization and activity evaluation of Cu-based catalysts derived from layered double hydroxides (LDHs) for DeNO_x reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 1082–1090.
- [7] SARACCO G, MONTAMARO L. Catalytic ceramic filters for flue-gas cleaning: I, preparation and characterization [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34 (4): 1471–1479.
- [8] LIETTI L, FORZATTI P, BERTI F. Role of the redox properties in the SCR of NO by NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts [J]. Catalysis Letters, 1996, 41: 35–39.
- [9] KIM YA, CHOI JH, SCOTT J, et al. Preparation of high porous Pt-V₂O₅-WO₃/TiO₂/SiC filter for simultaneous removal of NO and particulates [J]. Powder Technology, 2008, 180: 79–85.
- [10] CHOI JH, KIM SK, HA SJ, et al. The preparation of V₂O₅/TiO₂ catalyst supported on the ceramic filter candle for selective reduction of NO [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18: 456–462.
- [11] LEE BW, CHO H, SHIN DW. Characterization and De-NO_x activity of binary V₂O₅/TiO₂ and WO₃/TiO₂, and ternary V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2007, 8: 203–207.
- [12] LEE JS, SHIN KH, SHIN MC, et al. Properties of catalytic filter for the hot gas cleaning [J]. Materials Science Forum, 2004, 449 (2): 1181–1184.
- [13] SARACCO G, SPECCHIA S, SPECCHIA V. Catalytically modified fly- ash filters for NO_x reduction with NH₃ [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51 (24): 5289–5297.
- [14] GOMEZ-MARTIN A, ORIHUELA MP, BECERRA JA, et al. Permeability and mechanical integrity of porous biomorphic SiC ceramics for application as hot-gas filters [J]. Materials and Design, 2016, 107: 450–460.
- [15] 曹俊昌, 薛友祥, 李小勇, 等. 碳化硅高温陶瓷膜材料在 SHELL 煤气化装置中的应用[J]. 现代技术陶瓷, 2013, 35 (1): 51–55.
- [16] HEIDENREICH S, NACKEN M, HACKEL M, et al. Catalytic filter elements for combined particle preparation and nitrogen oxides removal from gas streams [J]. Power Technology, 2008, 180: 86–90.
- [17] KIM JH, CHOI JH, PHULE AD. Development of high performance catalytic filter of V₂O₅-WO₃/TiO₂ supported-SiC for NO_x reduction [J]. Powder Technology, 2018, 327: 282–290.
- [18] CHOI JH, KIM JH, BAK YC, et al. Pt-V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalytic support on SiC filter for NO reduction at low temperature [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005, 22: 844–851.
- [19] LIU QY, HUANG ZG, XIE GY. A honeycomb catalyst for simultaneous NO and SO₂ removal from flue gas: preparation and evaluation [J]. Catalysis Today, 2004, 93–95: 833–837.
- [20] 程相春. W、Mn 和 Ce 改性 V-MCM-41/堇青石催化剂的制备及其脱硝性能[J]. 工业催化, 2011, 19 (7): 37–40.
- [21] 吴庆祝, 薛友祥, 孟宪谦, 等. 堇青石多孔陶瓷高温过滤材料的研究[J]. 现代技术陶瓷, 2003, (4): 9–12.
- [22] 张喻升, 李长明, 曾红, 于超, 等. 钒钨钛/堇青石基烟气脱硝催化陶瓷滤芯的研制[J]. 过程工程学报, 2017, 6: 1249–1253.
- [23] FISHER EM, SMITH RG. Performance of ceramic fiber composite hot gas filter [R]. No. 99/02762. The Third International Symposium and Exhibition on Gas Cleaning at High Temperature. Germany, Karlsruhe:

- University of Karlsruhe, 1996.
- [24] GENNRICH TJ. Evaluation of ceramic fiber filterbags in commercial [R]. No. 99/02752. The Third International Symposium and Exhibition on Gas Cleaning at High Temperature. Germany, Karlsruhe: University of Karlsruhe, 1996.
- [25] 崔元山, 刘威, 汤洁, 等. 陶瓷纤维过滤材料制备和性能[J]. 陶瓷学报, 2011, 32 (3): 425–429.
- [26] 于超, 李长明, 张喻升, 等. 典型陶瓷基体对催化滤芯中催化剂分散及脱硝活性的影响[J]. 化工学报, 2018, 69 (2): 682–689.
- [27] CHOI YJ, PARK MJ, HONG JS, et al. Study of catalytic ceramic fiber filter elements for hot gas filtration [J]. The Korean Journal of Ceramics, 1999, 5 (3): 284–287.
- [28] CHOI JH, KIM SK, BAK YC. The reactivity of V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 catalyst supported on a ceramic filter candle for selective reduction of NO [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, 18 (5): 719–724.
- [29] 王响, 薛友祥, 程之强等. 除尘脱硝一体化陶瓷膜材料研究[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40 (5): 345–353.
- [30] SIMEONE E, NACKEL M, HAAG W, et al. Filtration performance at high temperatures and analysis of ceramic filter elements during biomass gasification [J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35: S87–S104.
- [31] POULSEN K, MILLER SW. Catalytic ceramic filter reduces emission of organic air pollutants from a cement plant [R]. 2013 IEEE-IAS/PCA Cement Industry Technical Conference. USA, Orlando, 2013.