

材料研发

引文格式:陈宋璇,王昊,刘君,等. 尘硝噁一体化脱除材料 VMo/CeTi-PTFE 复合催化滤料的制备及性能研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(3): 91-103.

Chen Songxuan, Wang Hao, Liu Jun, et al. Preparation of VCe/MoTi-PTFE composite catalytic filter material and research on its dust, NO_x and dioxins synergistic removal performance[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 91-103.

尘硝噁一体化脱除材料 VMo/CeTi-PTFE 复合催化滤料的制备及性能研究

陈宋璇^{1,2}, 王 昊², 刘 君², 姚 亮², 吕瑞彤²

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 粉尘、氮氧化物(NO_x)、二噁英类污染物的排放值是垃圾焚烧发电领域烟气净化的重要考核指标,结合脱硝催化剂和除尘器的功能,寻求一种可实现粉尘、氮氧化物、二噁英协同一体化脱除的功能材料,将有效缩短烟气净化工艺流程。本文基于复合结构原则构建 VMo/CeTi 基低温脱硝催化剂与聚四氟乙烯(PTFE)滤料耦合的复合功能滤料,并考察了该滤料的低温 NH₃-SCR 催化性能、二噁英模型化合物(呋喃和 1,2-二氯苯)降解性能以及除尘效率,特别探究了其在含水含硫气氛条件下的稳定性。研究发现,复合功能滤料不仅表现出良好的低温 NH₃-SCR 催化和降解二噁英模型化合物的性能,还具有较好的水汽和 SO₂ 耐受性。表征分析发现,复合结构功能滤料上催化剂固载稳定性较好,喷吹 500 次脱落率为 0.2%;催化剂粉体分布均匀,易暴露更多活性位点,保留催化剂的脱硝和二噁英模型化合物的降解性能;NH₃-SCR 反应过程中活性组分表面价态循环变化所引发的电子转移、羟基自由基结构的消耗与再生以及水的生成,将促进二噁英模型化合物的水解开环,实现氮氧化物和二噁英的协同脱除;柔性 PTFE 滤料(PTFE 纤维)基体为催化剂粉体提供高分散度的同时依靠表面疏水性降低水汽对催化剂的干扰,进一步减少毒害物亚硫酸盐(硫酸盐)的生成,有利于改善复合结构功能滤料的抗水性能,提高材料使用寿命;此外,SO₂ 耐受性试验证明了 Ce 助剂添加可以有效抑制硝酸盐和硫酸盐类物质的形成,表现为较高的 SO₂ 耐受性。本文构建的尘硝噁一体化脱除复合功能滤料对于推动短流程烟气净化技术工业化应用意义重大。

[关键词] 垃圾焚烧发电; 粉尘; 氮氧化物(NO_x); 二噁英复合功能滤料; 尘硝噁一体化脱除; 耐水耐硫性; 短流程烟气净化技术

[中图分类号] TF805.3; X75 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0091-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.010

[收稿日期] 2024-12-28 [修订日期] 2025-02-01

[录用日期] 2025-02-05 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 陈宋璇(1987—),男,硕士,江西抚州人,正高级工程师,从事固废处理及大气污染防治方面的研究工作。

[通信作者] 王昊(1992—),男,博士,山西太原人,工程师,主要从事氮氧化物的催化治理及催化剂的研发。

[基金项目] 国家重点研发计划资助(2019YFC1904605)。

0 引言

在垃圾焚烧烟气净化过程中,粉尘、氮氧化物和二噁英等污染物是关键监测指标。传统上,烟气净化工艺依赖于多个串联单元来降低这些污染物的排放浓度,但这种方法往往伴随着昂贵的设备投资和运维成本。因此,开发低成本、流程简化的烟气净

化技术显得尤为重要,这种技术通过将多种净化功能集成到单一设备中来实现^[1-2]。复合功能滤袋,作为这种技术的代表,是将传统布袋除尘器与 SCR 催化剂相结合而制备的新型多功能材料^[3]。当烟气通过这些滤袋时,粉尘被拦截在滤袋外侧,而氮氧化物(NO_x)和二噁英则与滤袋上的脱硝催化剂发生反应,转化为无毒无害的氮气(N_2)、水(H_2O)和二氧化碳(CO_2)等。这种在同一净化单元内同时高效去除粉尘、氮氧化物和二噁英的方法,能够显著缩短净化流程、节省安装空间并减少设备投资。催化剂作为催化滤袋的核心组成部分,在烟气中 NO_x 和二噁英的去除过程中发挥着至关重要的作用^[4]。近年来,关于无机催化剂与有机纤维滤料高效复合方法的研究,已经引起了广泛的关注。

目前,研究中报道的催化剂与滤料复合的方法主要有三种。首先是原位针织法,该方法涉及将膨体聚四氟乙烯(ePTFE,即 PTFE 粉体颗粒)与催化剂粉体复合,通过热压和喷丝技术后,针织成具有针刺结构的催化滤料,这一技术由美国戈尔公司开发;其次是原位浸泡法,这种方法是在催化剂合成的前驱盐溶液中,将滤料原位浸泡以制备催化滤料;第三种是浸渍法,它包括将滤料浸入含有催化剂粉体和粘结剂的分散液中。目前,关于催化滤袋上催化剂的研究主要集中在 Mn 基催化剂的应用上。严烁等^[5]采用原位浸泡法,将 $\text{Mn}-\text{Ce}-\text{O}_x$ 前驱液通过浸轧负载到 PTFE 滤料上,在 200°C 时脱硝性能达 85%,除尘效率为 95%;聂孙建等^[6]采用原位浸泡法将铈基催化剂负载到 PTFE 滤料上,在 200°C 时脱硝性能达 85%,除尘效率为 99.87%,在引入 SO_2 后脱硝性能降至 50%,且活性不可恢复,喷吹测试后催化剂损失率达 1.1%;邱云顺等^[7]采用浸渍法将 $\text{Mn}-\text{Ce}-\text{Ni}-\text{O}_x$ 催化剂粉体挂载到聚苯硫醚(PPS)滤料上,结果表明当催化剂负载量达到 480 g/m^2 时,在 190°C 时脱硝活性可达到 98%,引入 SO_2 后活性会降至 80%,且活性不可恢复;杨波等^[8]通过引入杂原子 La 优化催化剂,采用浸渍法将 $\text{Mn}-\text{La}-\text{Ce}-\text{Ni}-\text{O}_x$ 催化剂粉体挂载到聚酰亚胺(P84)滤料上,结果指出,当催化剂负载量满足 250 g/m^2 以上时,在 200°C 脱硝活性达 98%,引入 SO_2 后性能下降明显,活性可少量恢复。锰基催化滤袋虽然具有较好的低温性能,但也存在两大问题:①Mn 基催化剂抗水和 SO_2 性能差,易中毒失活;②催化剂挂载强

度不足,易粉化脱落,稳定性差。钒基催化剂具有较好的催化活性和良好的抗硫抗水能力,已在大型发电厂实现了工业化应用,将钒基催化剂与滤料复合将会提高催化滤料使用稳定性。单良等^[3]采用浸渍法制备 $\text{VMoTi}/\text{玻璃纤维}$ 复合催化滤料,在通 SO_2 和 H_2O 的情况下,脱硝效率维持在 75% 以上;史玉婷等^[9]将 $\text{V}-\text{Mo}/\text{Ti}$ 催化剂浸渍到玻璃纤维滤袋上,在含水和 SO_2 条件下,脱硝性能稳定在 70% 左右,停止 SO_2 后活性可以恢复。因此,采用钒基催化剂作为涂层来制备催化滤袋,有望在实际烟气条件下实现污染物的高效去除。目前,研究中涉及的滤料载体多为表面惰性较弱的材料,这便于催化剂的负载,但在复杂烟气条件下,这些材料难以保证高效且稳定的性能。因此,以化学惰性较强的 PTFE 滤料为基材的催化滤袋开发,已成为研究的焦点,此外,当前的研究主要集中在氮氧化物和粉尘的一体化脱除上,关于协同脱除二噁英的研究则相对较少。

本研究采用循环超声-震荡涂覆技术,实现 VMo/CeTi 基低温脱硝催化剂与 PTFE 滤料的高效复合,制备出集除尘、脱硝、除二噁英于一体的 $\text{VMo}/\text{CeTi}-\text{PTFE}$ 功能滤料。研究着重于分析复合结构对低温 NH_3-SCR 催化活性、二噁英模型化合物(包括呋喃和 1,2-二氯苯)的降解效率以及除尘效果的影响。同时,考察了催化剂负载量等因素对催化滤料透气性、氮氧化物和二噁英去除性能的影响规律,深入探讨了催化滤料复合结构在提升抗水性和抗硫性方面的机制,旨在为催化滤袋的实际应用提供理论依据和实践指导。

1 试验介绍

1.1 样品制备

1) V/Ti 、 VMo/Ti 、 VMoCe/Ti 催化剂合成。先将一定量的偏钒酸铵加入至 60°C 下溶解于去离子水的草酸溶液中,搅拌至蓝色澄清溶液,加入适量磷酸铵调整溶液颜色,根据需要按比例添加钼酸铵和六水合硝酸铈,并搅拌至澄清溶液,随后加入一定量的纳米钛白载体(40 目, $350\text{ }\mu\text{m}$),超声浸渍 30 min 后得到凝胶态。按摩尔配比调整钒、钼和铈的含量,满足 V_2O_5 负载量为 3%, MoO_3 负载量为 0~10%, CeO_2 负载量为 0~5%,将凝胶态样品室温老化 24 h, 80°C 下干燥 6 h,然后移入马弗炉中在 550°C 下焙烧 6 h,得到催化剂粉体。

2) CeTi 载体制备。先将一定量的六水合硝酸铈加入至 60 ℃ 下溶解于去离子水中, 搅拌至溶解, 按比例添加纳米钛白载体 (40 目), 搅拌 15 min 后, 超声浸渍 30 min 后得到凝胶态。按质量配比调整钛和铈的含量, 满足 TiO_2 量为 97% ~ 99%, CeO_2 量为 1% ~ 3%, 将凝胶态样品室温老化 24 h, 80 ℃ 下干燥 6 h, 然后移入马弗炉中在 550 ℃ 下焙烧 6 h, 得到 CeTi 载体。

3) VMo/CeTi 催化剂合成。先将一定量的偏钒酸铵加入至 60 ℃ 下溶解于去离子水的草酸溶液中, 搅拌至蓝色澄清溶液, 加入适量磷酸铵调整溶液颜色, 按比例添加钼酸铵并搅拌至澄清溶液, 随后加入一定量的 CeTi 载体, 超声浸渍 30 min 后得到凝胶态。按摩尔配比调整钒和钼的含量, 满足 V_2O_5 负载量为 3%, MoO_3 负载量为 10%, 将凝胶态样品室温老化 24 h, 80 ℃ 下干燥 6 h, 然后移入马弗炉中在 550 ℃ 下焙烧 6 h, 得到 VMo/CeTi 催化剂粉体。

4) VMo/CeTi-PTFE 催化滤料制备。将过筛后的 VMo/CeTi 粉体催化剂分散在 PTFE 乳液粘结剂中, 搅拌 15 min 后形成分散良好的混合液, 将裁剪好的 PTFE 原布料浸入催化剂分散液中, 经循环超声-震荡涂覆后, 将催化剂协同粘结剂均匀分散到滤料表面, 干燥、焙烧后得到 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料。

1.2 催化剂表征

1) X 射线衍射仪 (XRD)。采用高能电子束轰击金属靶产生 X 射线, 由于 X 射线与晶体原子面间距相近, 会产生衍射效应, 通过分析衍射结果, 就能获得样品结构信息。将制备好的粉末样品采用 Bruker D8 衍射仪 [具有 Cu K α 射线和镍过滤器 ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$)] 进行晶体结构的表征分析。测量范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$, 步长为 0.1° , 步速为 1 s 。

2) X 射线荧光分析 (XRF)。采用 X 射线激发待测样品中原子, 产生次级 X 射线, 从而分析样品中元素组成。采用日本理学生产的型号 3271E 光谱仪确定所制备催化剂结构中各成分含量。

3) N_2 吸/脱附表征。依据体积替换原理, 通过测量不同压力条件下的吸附/脱附量来绘制吸脱/附曲线, 依据不同分析方法获得不同结构信息。采用康塔公司生产的型号 ASAP 2460 分析仪在 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行测定。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法对吸/脱附等温线进行分析计

算得到, 孔容和孔径尺寸采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法分析计算得到。测试前, 样品要在 300 ℃ 真空条件下进行 10 h 的脱气预处理。

4) 电镜表征。利用高能电子束与样品间的相互作用来获取相关物理信息。样品在高倍下的局部结构和晶面结构分析采用型号为 JEM-2100PLUS 的高分辨率透射电子显微镜进行表征。

5) 催化滤料分析。采用型号为 YG(B)461E 的数字式织物透气性能测定仪对所制备的催化滤料进行透气性测试, 测试压降为 200 Pa; 采用型号为 YG(B)026G-500 的万能材料试验机对催化滤料的拉伸强度进行测试; 采用马丁代尔的耐磨仪测试滤料的耐磨性能。

1.3 除尘、脱硝、除二噁英性能评价分析方法

采用外标法来测定 NH_3 -SCR 反应和二噁英模型化合物 (呋喃代表二苯并呋喃结构, 1,2-二氯苯代表多氯苯结构) 降解过程反应物及产物的浓度变化。通过对不同流量标准浓度气体的线性分析, 拟合出峰面积与浓度的线性关系, 进而分析实际反应过程中气体的浓度变化。根据浓度数据可以计算出反应过程中 NO 转化率、呋喃转化率以及 1,2-二氯苯产率, 计算公式见式 (1) ~ (4)。

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO}}^{\text{in}} - C_{\text{NO}}^{\text{out}}}{C_{\text{NO}}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{furan}} = \frac{C_{\text{furan}}^{\text{in}} - C_{\text{furan}}^{\text{out}}}{C_{\text{furan}}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_{\text{DCB}} = \frac{C_{\text{DCB}}^{\text{in}} - C_{\text{DCB}}^{\text{out}}}{C_{\text{DCB}}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta_{\text{dust}} = \frac{C_{\text{dust}}^{\text{in}} - C_{\text{dust}}^{\text{out}}}{C_{\text{dust}}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $C_{\text{NO}}^{\text{in}}$ 和 $C_{\text{NO}}^{\text{out}}$ 分别为 NO 入口浓度和出口浓度, ppm; $C_{\text{furan}}^{\text{in}}$ 和 $C_{\text{furan}}^{\text{out}}$ 分别为呋喃的入口和出口浓度, mg/L; $C_{\text{DCB}}^{\text{in}}$ 和 $C_{\text{DCB}}^{\text{out}}$ 分别为二氯苯的入口和出口浓度, mg/L; $C_{\text{dust}}^{\text{in}}$ 和 $C_{\text{dust}}^{\text{out}}$ 分别为粉尘的入口和出口含量, g/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 催化滤料脱硝性能评价结果分析

采用图 1 所示意的脱硝评价装置进行试验。将 V/Ti、VMo/Ti、VMoCe/Ti 及 VMo/CeTi 催化剂负载于 PTFE 滤料表面, 在体积比 8% O_2 、1 000 ppm

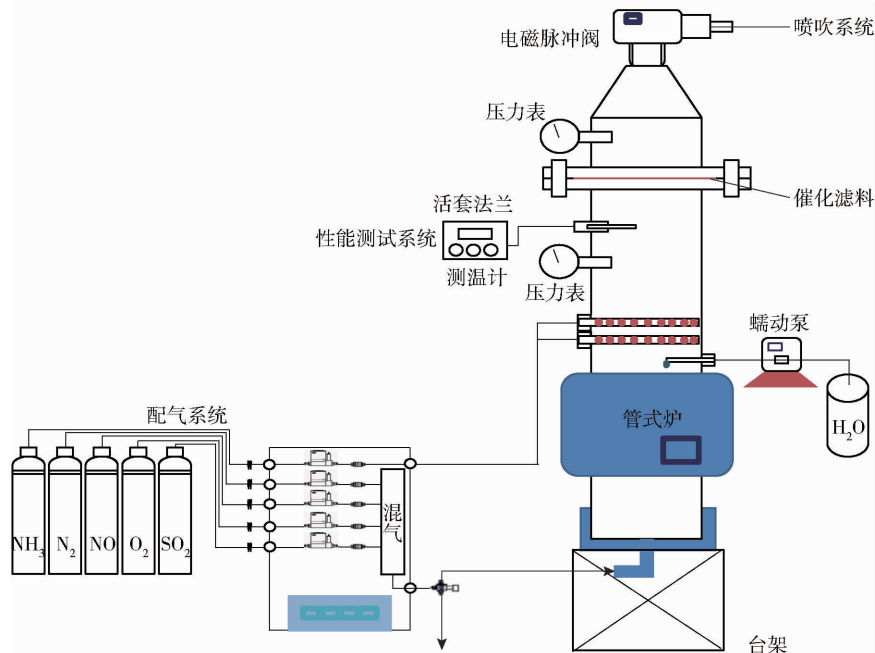


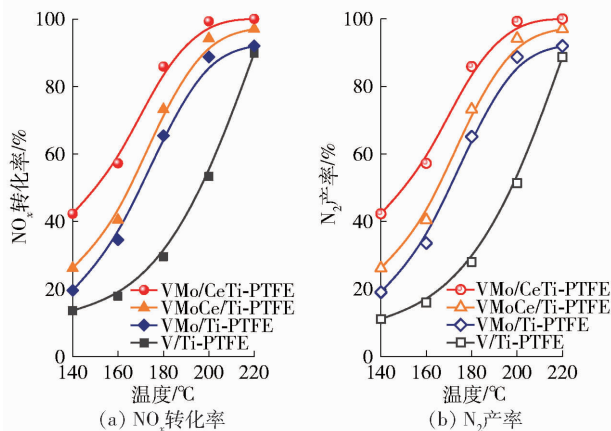
图1 脱硝评价装置示意

Fig.1 Schematic diagram of denitration evaluation device

(10^{-6} , 下同) NH_3 、1 000 ppm NO , 气速 0.8 m/min 的条件下进行 NH_3 -SCR 性能测试(通过除尘器布袋的常规气速为 1 m/min), 结果见图 2。从结果看出, $\text{V}\text{Mo}/\text{CeTi}$ 催化剂涂覆的催化滤料具有最佳的 NO_x 催化脱除性能, 在 180 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$ 可保持 80% 以上的 NO_x 转化率和 N_2 产率, 与同种催化剂粉体材料相比性能降低近 10%, 其中有铈助剂添加的催化滤料能保持较好性能, 特别是 CeTi 为载体的催化剂, 性能提升显著, 表明制浆涂覆过程会对催化剂结构或活性组分造成破坏, 降低催化性能, 铈助剂的存在有利于稳定活性组分从而表现出较好的催化性能。

通过改变催化剂负载量, 考察不同温度下 $\text{V}\text{Mo}/\text{CeTi}$ -PTFE 催化滤料的脱硝性能。结果如图 3 所示。结果表明, 催化剂的负载量对催化滤料的脱硝性能影响显著, 当负载量从 250 g/m^2 增加至 500 g/m^2 时, 低温脱硝性能显著提升, 180 $^{\circ}\text{C}$ 下 NO_x 转化率从 52% 提升至 83%。催化剂负载量的增加, 可为催化滤料提供更多的活性位点, 促进低温反应的进行。

随着催化剂负载量的增加, 过滤阻力也显著上升, 如图 4 所示, 当催化剂负载量超过 300 g/m^2 时, 阻力压差会呈现指数型增长。分析指出, 随着催化剂负载量的增加, 过多的粘结剂和催化剂粉体颗粒

图2 负载不同催化剂的催化滤料脱硝性能评价(1 000 ppm NO , 1 000 ppm NH_3 , 8% O_2)Fig.2 NH_3 -SCR results of catalytic filter materials with different catalyst (1 000 ppm NO , 1 000 ppm NH_3 , 8% O_2)

的堆积会导致滤料纤维间的孔道堵塞, 气体扩散受阻, 从而使压差急剧增大。进一步分析不同负载量催化滤料的透气性能, 发现其与压差呈现出明显的负相关性。在催化剂负载量达到 500 g/m^2 时, 透气率约为原滤料的 1/3, 尽管透气率降至 5.3 m/min, 但仍满足滤袋的使用条件。因此, 制备催化剂负载

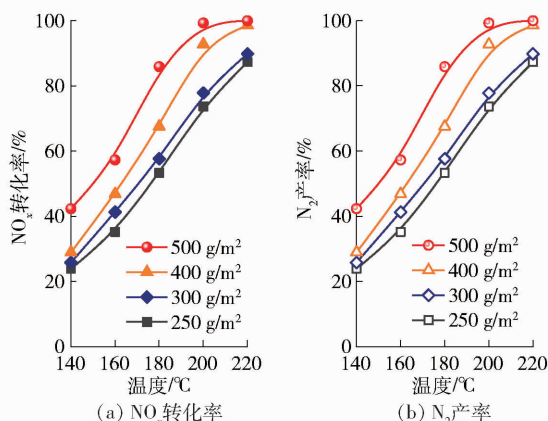


图3 不同催化剂负载量的催化滤料脱硝性能评价条件(1 000 ppmNO, 1 000 ppmNH₃, 8% O₂)

Fig. 3 NH₃-SCR results of catalytic filter materials with different catalyst loadings (1 000 ppm NO, 1 000 ppm NH₃, 8% O₂)

量为 500 g/m² 的催化滤袋具有实际应用价值。

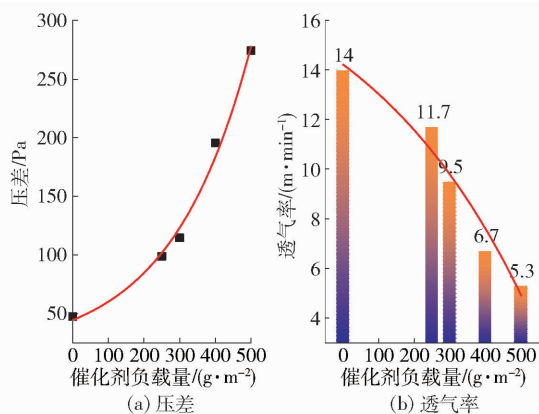


图4 不同催化剂负载量催化滤料的压差及透气率评价条件(200 Pa)

Fig. 4 Evaluation of pressure difference and permeability of catalytic filters with different catalyst loadings(200 Pa)

2.2 催化滤料降解二噁英模型化合物性能评价结果分析

在 150 ppm 呋喃和二氯苯的气氛条件下, 对不同 VMo/CeTi 催化剂负载量的催化滤料进行催化性能测试, 结果如图 5 所示。测试结果显示, 所有不同 VMo/CeTi 催化剂负载量的催化滤料对呋喃均表现出良好的催化降解效果。在 160 °C 条件下, 四种不同负载量的催化滤料均能实现超过 50% 的呋喃降

解率。特别是负载量为 500 g/m² 的催化滤料, 在 160 ~ 260 °C 的全温段范围内, 对呋喃的催化降解率稳定保持在 95% 以上, 显示出优异的呋喃低温催化降解性能。而其他三种负载量的催化滤料中, 只有负载量为 400 g/m² 的催化滤料达到了 80% 以上的呋喃催化降解率。

在温度测试区间内, 仅当负载量达到 500 g/m² 的催化滤料在 240 °C 以上条件下, 对二氯苯的降解效率能够超过 60%, 该现象表明涂覆后的催化剂对苯环脱氯有一定催化活性, 但需在 220 °C 以上温度时效果才会显著。Weber 等^[10] 报道称, 增加 V/Ti 系催化剂中钒含量会提高催化剂对于有机污染物的降解效率。本研究指出催化剂负载量提高时, 活性位点数量增加, 二噁英模型化合物的降解效率显著提升。除催化剂负载量外, 催化剂载体的结构也会影响催化性能。Zhao 等^[11] 研究指出, 载体较大的比表面积有利于 V₂O₅ 在催化剂载体表面的分布, 进而有利于 V—O—Ti 键活性位点的形成, 载体较小的孔容有利于氯苯的吸附, 进而提高氯苯的脱除效率。催化滤料制备过程中不可避免地对催化剂载体结构产生了影响, 从而导致催化滤料的二噁英模型降解性能降低。

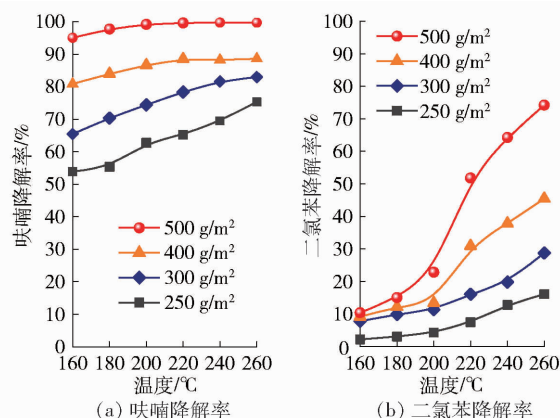


图5 不同催化剂负载量的催化滤料二噁英模型化合物性能评价条件 (150 ppm 呋喃或二氯苯)

Fig. 5 Degradation of dioxin model compounds on catalytic filter materials with different catalyst loadings (150 ppm Furan or Dichlorobenzene)

2.3 催化滤料除尘效果评价与分析

表 1 为不同负载量催化滤料的动态除尘效果数据, 从表中可以看出, 涂覆催化剂后滤料的动态除

尘效率变化不大,可稳定保持在 99.97% 以上,颗粒物排放浓度为达到 0.049 mg/m^3 ,满足工业烟尘排放浓度要求。负载催化剂后的滤料在一定程度上表现出比原有滤料更好的除尘效率,经分析指出,造成这种现象的原因可能为:①PTFE 纤维上负载的催化剂会使纤维间的孔隙减小,增加了粉尘的过滤性能;②堆积的催化剂颗粒会形成晶粒间介孔,满足透气性的同时优化过滤性能;③催化剂表面的官能团及电荷密度会对粉尘产生静电作用,从而降低粉尘的穿透性。

表 1 催化滤料动态除尘数据

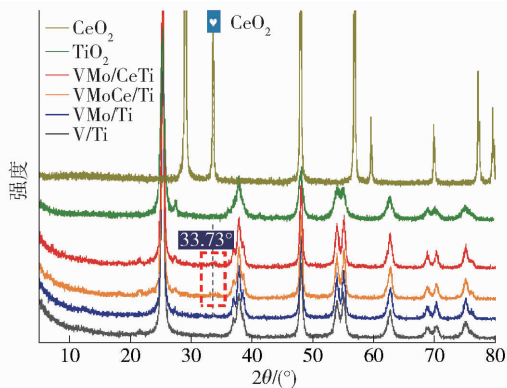
Table 1 Catalytic filter media dynamic dust removal data

催化剂负载量/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	动态除尘效率/ %	颗粒物排放浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
原滤料	99.97	0.144
250	99.97	0.141
300	99.99	0.049
400	99.97	0.142
500	99.98	0.09

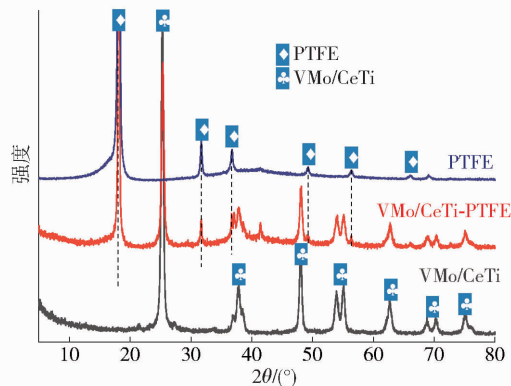
2.4 催化滤料理化性质表征结果与讨论

采用 XRD 表征技术对催化剂、PTFE 滤料和 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料的晶体结构进行分析如图 6 所示。结果表明催化剂样品的主衍射峰与锐钛矿型 TiO_2 完全吻合(图 6(a)),催化剂主体结构为 TiO_2 ,在 VMoCe/Ti 和 VMo/CeTi 催化剂的 33.73° 处观察到微弱的 CeO_2 特征衍射峰,证实催化剂中具有 CeO_2 晶体结构,但由于含量较少或者分散度较高,使得衍射角度过小,表现为强度较低的特征衍射峰。对比载体负载铈助剂与铈钛固溶体负载活性组分样品的骨架特征峰,没有观察到明显的差异,表明铈的不同引入方式对催化剂的晶体结构影响不大。

分析 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料的 XRD 结果(图 6(b)),可以观察到显著的 PTFE 和 TiO_2 特征峰,其中 PTFE 特征峰强度与原料相差不大,表明浸渍涂覆前后 PTFE 滤料结构未发生明显变化,反观 TiO_2 特征峰强度相较于粉体催化剂有所降低,分析指出,催化剂粉体在 PTFE 纤维表面均匀分布,形成催化剂“层”,使得衍射角度过小,表现为强度较低的特征衍射峰,该现象证明 VMo/CeTi 催化剂与 PTFE 滤料实现了有效复合。



(a) 不同 V/Ti 系催化剂



(b) 催化滤料

图 6 V/Ti 系催化剂和催化滤料的 XRD 图

Fig. 6 XRD results of V/Ti-based catalysts and catalytic filter materials

根据 Scherrer 方程,计算 TiO_2 、V/Ti、VMo/Ti、VMo/CeTi 催化剂和 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料的平均晶粒尺寸分别为 33 nm、33 nm、34 nm、36 nm、34 nm,晶粒尺寸按照 $\text{TiO}_2 = \text{V/Ti} < \text{VMo/Ti} = \text{VMo/CeTi} < \text{VMo/CeTi-PTFE}$ 的顺序递增,整体差异并不显著。随着 Ce 助剂的加入,衍射峰强度略有提升,表明晶体结晶度增强,晶体有长大趋势,但当负载于滤料表面后,催化剂衍射峰强度下降,该现象与晶粒尺寸结果相一致。对比分析 VMo/CeTi 催化剂与 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料的理化特性(表 2),研究发现,催化剂滤料的比表面积显著降低,孔隙体积略有增加,孔径则扩大明显;物相成分的数据揭示了催化剂涂覆量是决定催化滤料表面物相成分的主要因素,以 TiO_2 为基准进行换算, CeO_2 和 MoO_3 的含量损失较大,由此证明涂覆过程会造成助剂的损失,从而影响催化性能。

SEM 和 mapping 用于表征样品的形态、复合结构以及表面元素的分布情况。观察图示(图 7),

表 2 催化剂与催化滤料的理化特性

Table 2 Physicochemical properties of catalyst and catalytic filter materials

样品名称	比表面积 ^① / (m ² ·g ⁻¹)	孔容 ^② / (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径 ^③ / nm	分析方式	物相成分/% ^④			
					TiO ₂	CeO ₂	V ₂ O ₅	MoO ₃
VMo/CeTi	85.9	0.33	15.34	实测值	84.24	2.31	3.23	9.87
				折算值	35.22	0.76	1.29	3.83
VMo/CeTi-PTFE	61.1	0.35	21.83	实测值	84.24	1.82	3.08	9.16
				折算值	35.22	0.76	1.29	3.83

注: ① 氮气吸脱附 BET 法测定的比表面积; ② BJH 法测定的介孔容积; ③ BJH 法测定的孔径尺寸; ④ XRF 法测定的成分含量。

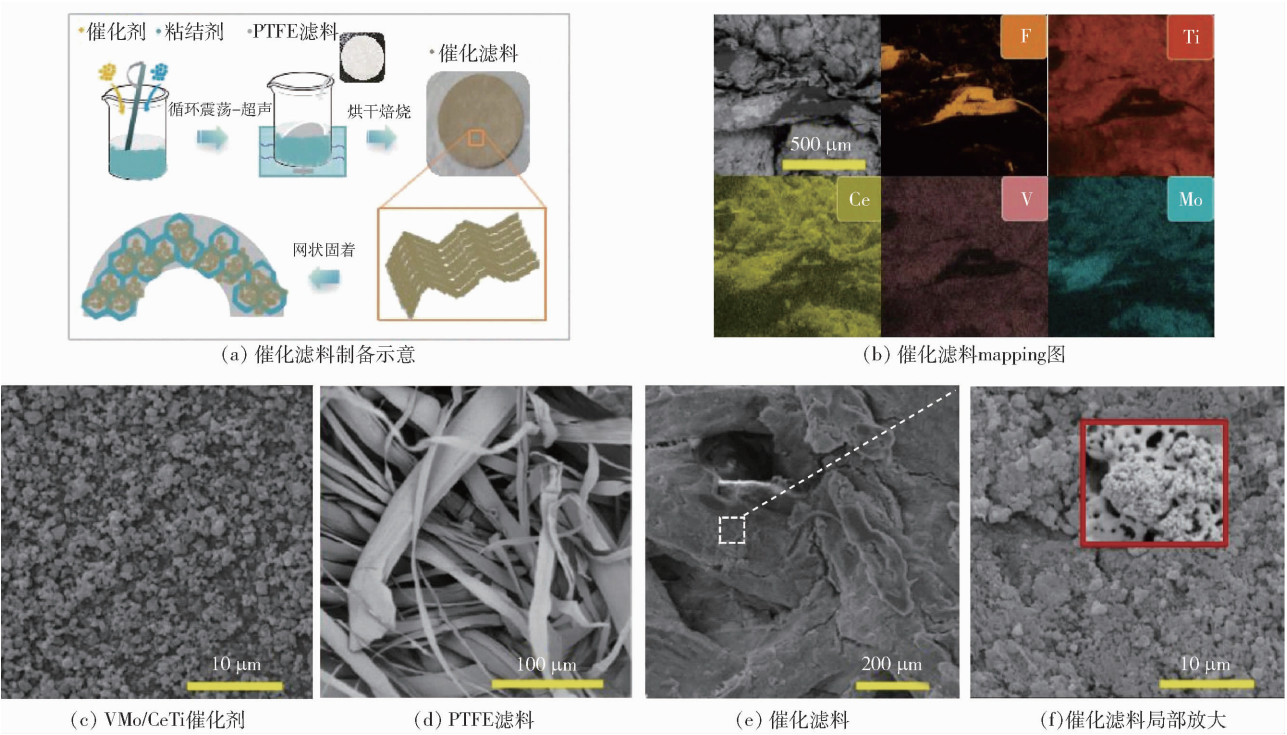


图 7 催化剂与催化滤料的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of samples (a) Schematic illustration of the catalytic filter materials

PTFE 滤料在经过催化剂浆液涂覆处理后,原本光滑的纤维表面被一层纳米颗粒状的催化剂所覆盖。通过 mapping 分析(图 7(b)),发现催化剂均匀地分布在 PTFE 纤维的表面,仅在未被覆盖的区域中观察到纤维内部的 F 元素。其中,Ti 元素呈现最深的颜色,V 元素的分布区域与 Ti 元素相似,而 Ce 和 Mo 的分布区域则相对较小。这表明 Ti 元素的含量最高且分布最为密集,V 元素虽然含量较少,但分布均匀。相比之下,Ce 和 Mo 的分布则显得不够理想。这一现象表明,VMo/CeTi 催化剂能够有效负载于 PTFE 纤维上,并且分布相对均匀。然而,Ce 和 Mo 元素的分布缺陷也显而易见。分析指出,浆液涂覆过程中的震荡和超声操作是导致催化剂上 Ce 和 Mo

元素脱落进入浆液的关键原因。结合催化滤料的性能低于粉体催化剂这一现象,推测助剂量的不足可能是造成活性下降的关键因素之一。通过分析不同循环操作次数对催化剂负载量的影响,发现循环次数过少会导致催化剂负载量不足,而次数过多则会造成元素分布缺陷增大。因此,控制有效循环次数在 3 至 4 次之间是最适宜的。

深入分析滤料纤维表面的催化剂层,可以观察到催化剂颗粒表面被一层网状结构所覆盖,检测表明该结构为粘结剂固化产物,在固化过程中可有效固着催化剂粉体,提高催化剂负载量和结构稳定性,同时所呈现的网状结构可使催化剂暴露更多活性位点,从而保证高效的催化性能。图 8 展示了在 0.5

MPa 压缩空气下,经过 500 次喷吹后,不同粘结剂添加量(含水)制备的 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料的质量变化情况。观察图表可知,当粘结剂占比超过 80% 时,500 次喷吹后催化滤料的损失率可控制 1% 以内,当粘结剂占比超过 85% 时,在喷吹前后催化滤料的质量变化微乎其微。此现象表明粘结剂的添加量对催化剂负载稳定性影响显著,所形成的网状结构也是降低催化剂损失率的关键。

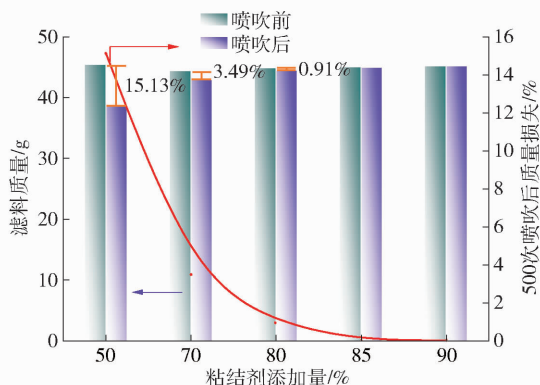
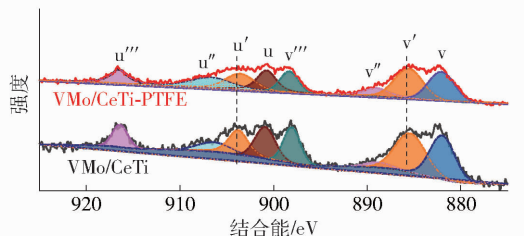


图 8 催化滤料经喷吹后的质量损失

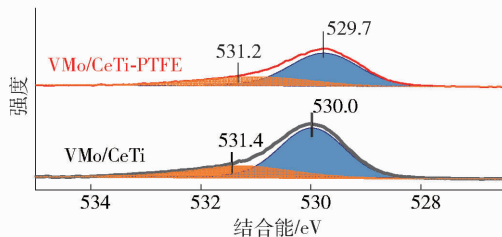
Fig. 8 Mass loss of catalytic filter material after blowing

VMo/CeTi 催化剂和 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料的表面性质可由 XPS 检测,结果如图 9(a)和图 9(b)所示。Ce 3d 的 XPS 谱图拟合成 4 个主要的 Ce 3d_{5/2}特征峰 882.4 (v)、885.7 (v')、889.1 (v'')、898.5 (v''') eV 和四个 Ce 3d_{3/2}特征峰 901.0 (u)、903.7 (u')、907.3 (u'')、916.8 (u''') eV。Ce 3d_{5/2}在 882.4 (v)、889.1 (v'')和 898.5 (v''') eV 的峰归属于 CeO₂化合物,在 885.7 (v') eV 的峰归属于 Ce₂O₃^[12]。同理,Ce 3d_{3/2}在 901.0 (u)、907.3 (u'')和 916.8 (u''') eV 特征峰归属于 CeO₂,在 903.7 (u') eV 的峰归属为 Ce₂O₃。因此,Ce 3d 光谱的形态和强度均揭示了铈处于不同的氧化态—即 Ce³⁺和 Ce⁴⁺。铈的价态变化伴随着电子的转移以及氧化还原反应的进行,这有利于催化反应的发生。从分析结果可以看出,VMo/CeTi 催化剂表面的 Ce 含量高于 VMo/CeTi-PTFE,这是由于在涂覆过程中,催化剂中的铈会随着粘结剂的流失而减少,导致表面元素中 Ce 的含量降低。此外,催化滤料表面的催化剂被粘结剂网格层覆盖,这使得 X 射线难以穿透至催化剂表面,因此检测到的 Ce 信号较弱。VMo/CeTi-PTFE 在 903.7 (u') eV 处的峰面积占比更高,这表明为了平

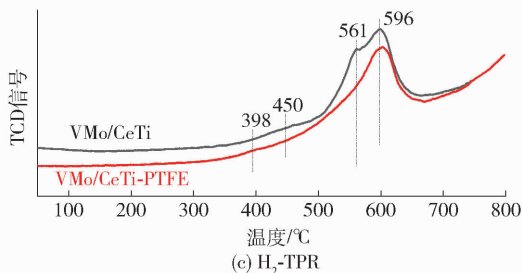
衡骨架价态,在催化剂表面形成了更多 Ce³⁺,进而促进更多氧空位的产生,有利于化学吸附氧的形成^[13-15]。



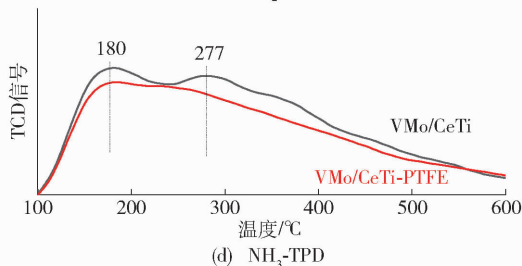
(a) Ce 3d 的 XPS 结果



(b) O 1s 的 XPS 结果



(c) H₂-TPR



(d) NH₃-TPD

图 9 VMo/CeTi 催化剂和 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料的表征结果

Fig. 9 Characterization results of VMo/CeTi catalyst and catalytic filter material

通过 O 1s XPS 分析(图 9(b)),观察到样品表面存在两种氧化物^[16]。其中,晶格氧 O²⁻的特征峰位于 529.7 ~ 530 eV 之间,表面氧缺陷或吸附在一 OH 基团上的原子氧/分子氧位于 531 ~ 531.4 eV 的肩峰。从图中数据可见,VMo/CeTi-PTFE 样品中晶格氧的含量较低,而表面缺陷氧空位或吸附氧化物种的比例较高,同时伴有晶格氧的结合能向低结合能方向偏移,这表明涂覆过程不仅导致铈的流失,还

破坏了晶格氧的结构,增加了氧空位的数量,这一现象与 XRD 分析结果相吻合。Shan^[17] 研究表明,表面吸附的氧物种具有较高迁移率,适量氧缺陷位点或吸附氧物种可以促进 SCR 反应。然而,过多的活性氧会导致 NH_3 过度氧化,并且会抑制 $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ 位点对二噁英的吸附和反应,影响二噁英的降解性能,因此需控制氧缺陷位点的量。现有结果中将氮氧化物和二噁英的协同反应融合在一起,保持良好的脱硝和二噁英降解性能。

采用 H_2 -TPR 对催化剂和催化滤料的氧化还原性能进行研究。研究结果显示,VMo/CeTi 和 VMo/CeTi-PTFE 催化剂的还原峰具有相似性,主要分布在 $350 \sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内。其中, $398\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的峰分别对应于 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}-\text{Ce}^{4+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}-\text{O}-\text{Ce}^{4+}$ 的还原峰,由于催化滤料表面存在较多的氧缺陷位点,其还原温度更低。 $561\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $596\text{ }^\circ\text{C}$ 的峰归属于不同价态钒的还原峰,受结构氧缺陷位点的影响,VMo/CeTi-PTFE 中高价态的钒离子含量减少,导致还原峰强度减弱。该结果说明 VMo/CeTi-PTFE 的氧化还原性能优于 VMo/CeTi 催化剂,但弱化了钒的氧化能力。

采用 NH_3 程序升温脱附法研究催化剂和催化滤料的酸性性能,结果表明,VMo/CeTi 和 VMo/CeTi-PTFE 催化剂的氨解吸峰相近,位于 $150 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的峰归属于弱酸吸附峰,位于 $240 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围的峰归属于中强酸吸附峰。涂覆处理后,尽管催化剂的酸强度未见显著变化,但总酸量有所下降,这表明在涂覆过程中,作为酸性位点的 Mo 有所损失,晶体结构中缺陷位点的增加导致中强酸性位点向低温区域偏移,这不利于高温下的反应过程。这些结果揭示了涂覆过程中损失的 Mo 和 Ce 会削弱催化剂的酸性,影响 NH_3 的吸附能力,从而降低催化性能。

2.5 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料脱硝除二噁英机理分析

催化剂优异的催化活性,取决于酸性和氧化还原特性的协同作用。根据 H_2 -TPR 结果可以证明涂覆处理会产生氧缺陷位点,改善样品的低温氧化还原性能,更确切地说, CeO_2 和 TiO_2 固溶体会形成 $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ti}$ 结构,铈价态的变化更利于电子转移,促进氧化还原反应发生,涂覆过程中 Ce 的流失导致缺陷位点的形成,这些不饱和配位结构可以增加表面氧的迁移,从而产生更多的表面吸附氧物种(XPS

结果验证),以此改善氧化还原性能。氮氧化物的脱除涉及 NO 和 NH_3 的氧化过程,二噁英中 $\text{C}-\text{O}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂也需要催化剂具有很好的氧化性能。结合文献报道分析 NH_3 -TPD 结果,指出催化剂中的 V、Ce、Mo 和 Ti 组分均能提供酸性位点,使催化剂表现为很宽的氨气解吸峰,酸性位点有助于吸附并稳定 NH_3 ,从而促进脱硝反应的进行,对于二噁英类物质,酸性位点同样可以促进气体分子的吸附和 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的水解脱氯反应,丰富的酸性位点对于脱硝及二噁英的降解至关重要。

VMo/CeTi-PTFE 催化剂的原位红外表征结果如图 10 所示,分析 NH_3 -SCR 反应的机理过程如下所述。

1) NH_3 的吸附。 NH_3 的吸附会形成 NH_4^+ 物种(在 DRIFTS 光谱中的峰位于 1452 cm^{-1} , 1689 cm^{-1})以及配位 NH_3 物种(位于 1215 cm^{-1}),涉及到的吸附位点见式(5)~(8)。

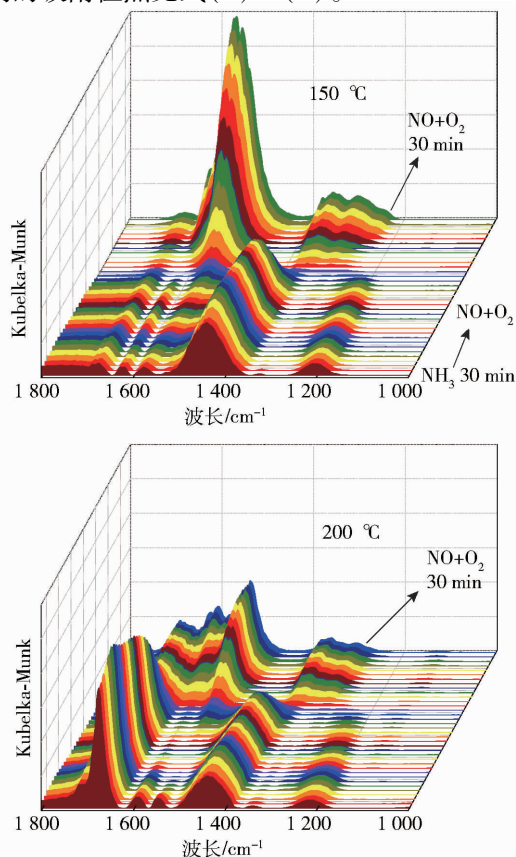
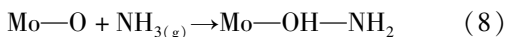
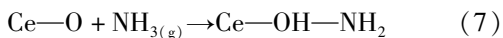
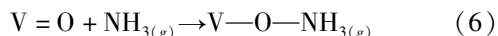
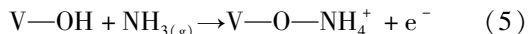
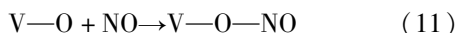
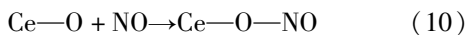
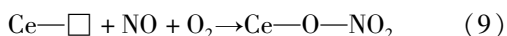


图 10 VMo/CeTi-PTFE 催化剂的原位红外光谱分析

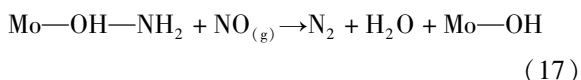
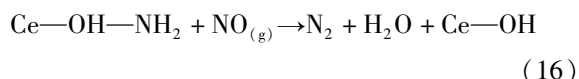
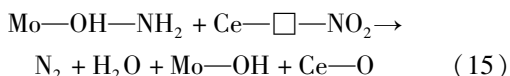
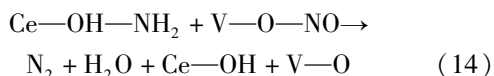
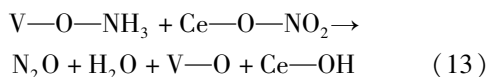
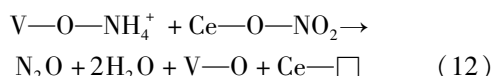
Fig. 10 In-situ DRIFTS of VMo/CeTi-PTFE catalyst



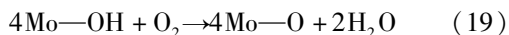
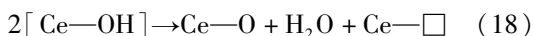
2) NO_x 的吸附。 NO_x 主要活性吸附物种为单配位硝酸盐和亚硝酸盐, 反应过程见式(9)~(11), 其中□表示氧空位。



3) NH_3 与 NO_x 反应。 NH_3 和 NO_x 的吸附活性中间物种之间发生反应, 产生单配位/桥式硝酸盐和亚硝化合物, 进一步分解为 N_2 和 H_2O , 反应过程见式(12)~(17)。



4) 活性位点转化。参与反应后的金属位点需发生氧化反应转化为活性位点, 参与下一轮反应, 见式(18)~(19)。



综合上述分析, NH_3 -SCR 反应机理可以概括如下: NH_3 首先吸附于催化剂表面并转化为 NH_4^+ , 在低温条件下, 其与单配位的亚硝酸盐(或硝酸盐)反应生成亚硝酸铵; 随着温度的提升, 酰胺成为反应的主要活性中间体, 并与 NO 气体反应形成 NH_2NO 中间物种; 随后, 该物种进一步分解, 最终生成 N_2 和 H_2O 。因此, V 、 Ce 、 Mo 和 Ti 的协同效应能够调节催化剂表面的反应中间物种变化, 从而促进整个反应过程的进行。

对二噁英模型化合物降解而言, 反应机理分析如下所述。

1) 二噁英类物质吸附于酸性位点, C—Cl 键逐一断裂, 氯原子被催化剂表面的羟基取代。鉴于二氯苯中的氯为亲电基团, 相较于 C—O 键和 C—C 键, C—Cl 键更易受到亲核物质的攻击; 此外, C—Cl 键的键能较弱, 因此在存在多个氯取代基时, 催化降解所需的活化能较低, 使得 C—Cl 键更易被表面羟基取代, 从而首先发生脱氯反应。

2) 当苯环上没有氯取代基时, 亲核取代反应难以发生, 取而代之的是 C—O 键或 C—C 键的断裂反应。由于 C—O 键和 C—C 键的键能较高, 反应所需的活化能也相应较大, 催化剂表面的氧化还原中心(V—O—Ti)能够促进氧物种与二噁英类物质的反应^[18], 从而实现苯环的开环和断键。

3) 断键后的中间物种进一步氧化, 生成 H_2O 和 CO_2 等。

综上所述, 氮氧化物和二噁英类物质可以在 VMO/CeTi -PTFE 催化滤料上发生反应。结合反应机理过程所涉及的活性位点及中间物种, 可以推测反应具有协同促进效应。氮氧化物的脱除过程涉及催化剂表面—OH 物种的变化, 这有助于促进二噁英类物质的脱氯反应; 同时, 二噁英类物质的开环氧化过程在一定程度上可以减弱活性位点的过氧化性, 从而避免副产物 N_2O 的生成。

2.6 催化滤料的抗水抗硫性能及长周期稳定性分析

在催化滤料的实际应用中, 抗水和抗 SO_2 中毒性能是评估其催化性能的关键指标。因此, 针对催化滤料的抗水和抗 SO_2 性能进行深入研究分析至关重要。在试验中, 通过在反应气中引入 200 ppm 的 SO_2 和 10% 的 H_2O , 测定了 200 °C 下催化滤料的氮氧化物转化率。如图 11 所示, 催化滤料展现了卓越的抗水和抗硫性能。在引入 200 ppm SO_2 和 10% H_2O 后, VMO/CeTi -PTFE 催化滤料的脱硝性能从 97% 逐渐降低至 86%。当停止供应 SO_2 和水后, 脱硝活性恢复至 89%, 并保持稳定。与 VMO/CeTi 催化剂相比, 活性恢复的幅度较小, 这主要是因为 SO_2 和水的引入导致硫酸盐物种的形成, 这些物种会占据活性位点, 从而降低反应活性。

掺杂 CeO_2 于催化剂中能显著提升其抗硫性能。这是因为 SO_2 倾向于与 CeO_2 反应, 形成硫酸铈, 从而抑制了其他硫酸盐的生成。通过原位红外光谱技术分析 SO_2 引入后的反应机制(图 12), 在 1 157 cm^{-1} 、1 193 cm^{-1} 和 1 208 cm^{-1} 处观察到 NH_3 在酸性

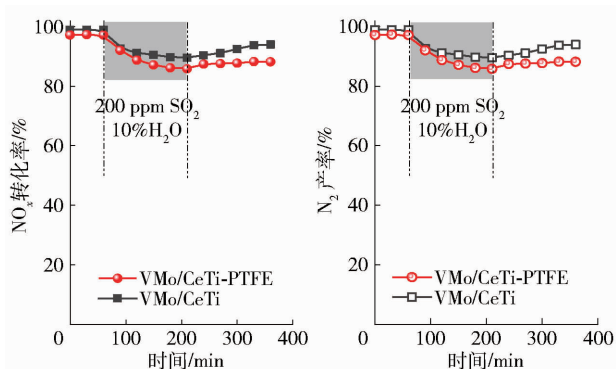


图 11 VMo/CeTi 催化剂和 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料在 200 °C 下的抗水抗硫长周期试验

Fig. 11 VMo/CeTi catalyst and VMo/CeTi-PTFE catalytic filter materials in long-term water and sulfur resistance experiments at 200 °C

位点上的吸收峰^[19],以及 1 270 cm^{-1} 处的硝酸盐物种峰^[20]。当引入 SO_2 后,硝酸盐物种峰迅速减弱直至消失,同时伴随着 SO_2 吸附峰的出现(1 297 cm^{-1} 、1 332 cm^{-1})^[21],此外,在 1 108 cm^{-1} 处可以观察到硫酸铈物种的微弱峰^[22]。在整个反应过程中,未发现其他硫酸盐物种峰,表明硫酸铈的存在有效抑制了其他硫酸盐的形成。因此, SO_2 与 CeO_2 优先反应生成硫酸铈,对催化活性起到了良好的保护作用,展现了出色的抗硫中毒性能。

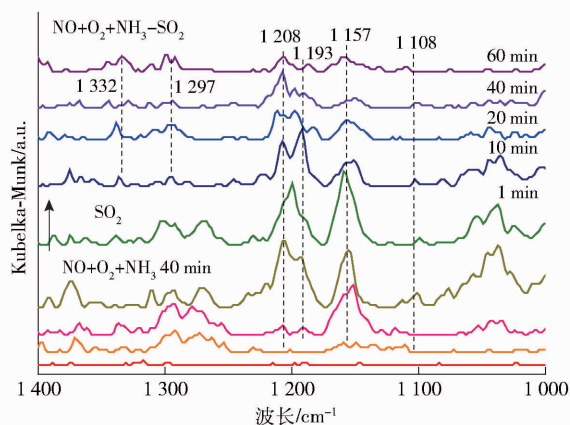


图 12 VMo/CeTi-PTFE 催化滤料在含 SO_2 气氛下的原位 DRIFTS 结果

Fig. 12 In-situ DRIFTS study over VMo/CeTi-PTFE catalytic filter material in SO_2 -containing atmosphere

3 结论

本论文以 V/Ti 系催化剂为核心,采用循环超声

-震荡涂覆法制备催化滤料,并进行了性能测试,结果表明该催化滤料展现出优异的脱硝、除尘和除二噁英性能,在含水含 SO_2 气氛下也能具有较好的稳定性。

1) 以 PTFE 乳液为核心的粘结剂可实现 PTFE 滤布上催化剂的稳定负载,采用循环超声-震荡涂覆法可将催化剂负载量提升至 500 mg/m^2 ,经 500 次动态喷吹后损失率为 0.2%,具有较好的负载稳定性。催化滤料在 200 °C 下氮氧化物脱除率达 98%、呋喃降解率达 99%、二氯苯降解率超 30%、动态除尘效率达 99.98%,具有优异的除尘、脱硝及除二噁英性能。

2) XRD、SEM、XPS、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 等表征技术揭示出催化剂稳定负载的关键在于网格状粘结剂的形成,将催化剂颗粒稳定包覆在 PTFE 纤维表面,网格孔隙为反应组分的迁移提供有效空间。催化剂颗粒在催化滤料上的堆积能够暴露更多的活性位点,展现出比粉体催化剂更优越的氧化还原特性。然而,由于助剂组分的流失,其酸性总量减少,导致整体催化性能相较于粉体催化剂有所下降。

3) 催化滤料脱硝和降解二噁英的机理涉及 NH_3 和二噁英类物质在酸性位点的吸附过程, NH_3 在催化剂的活性位点与 NO 发生反应,形成活性硝酸盐物种;而催化滤料降解二噁英类物质则经历脱氯取代反应,并进一步通过氧化作用断键开环。最终,该催化滤料的脱硝和降解二噁英反应生成产物为无害的 N_2 、 H_2O 、 CO_2 ,酸性位点与氧化还原中心的协同作用是催化反应顺利进行的关键。

4) SO_2 耐受性试验揭示了催化滤料展现出卓越的抗水和抗硫性能。即便在引入水和 SO_2 之后,其性能仅下降约 10%,并且能够维持稳定状态,与粉体催化剂的性能相当。通过原位红外光谱分析,发现掺杂在催化剂中 CeO_2 会优先与 SO_2 反应形成硫酸铈,有效抑制了其他硫酸盐物种的生成,这一过程显著保护了催化剂的活性位点,从而使其保持了较高的催化活性。

总结上述结论,VMo/CeTi-PTFE 催化滤料表现出了优异的脱硝、除尘和除二噁英性能,氧化还原性能与酸性的匹配是发挥污染物协同去除作用的关键;同时催化滤料表现出较好的抗水抗硫性能,为推动短流程烟气净化技术工业化应用提供了新思路。

[参考文献]

- [1] 吴静, 聂宜文, 宗井彬. 高温除尘脱硝一体化联合钠碱法脱硫工艺在锂冶炼转型窑烟气净化中的应用[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(6): 44–48.
WU Jing, ZHONG Jingbin, NIE Yiwen, et al. Discussion on process route of coke oven flue gas treatment [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(4): 27–30.
- [2] QIU Y, LIU B, DU J, et al. The monolithic cordierite supported V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalyst for NH_3 -SCR[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 264–272.
- [3] 单良, 尹荣强, 王慧, 等. $VMoTi$ /玻纤复合催化滤布制备及其除尘协同脱硝性能研究[J]. 化工学报, 2021, 72(9): 4892–4899.
SHAN Liang, YIN Rongqiang, WANG Hui, et al. Preparation of $VMoTi$ /glass fiber catalytic filter-cloth and research on its dust and NO_x synergistic removal performance[J]. CIESC Journal, 2021, 72(9): 4892–4899.
- [4] 侯海瑞. 催化滤袋在垃圾焚烧烟气多污染物去除中的应用[J]. 化工装备技术, 2022, 43(5): 11–14.
HOU Hairui. Application of catalytic filter bag in multi-pollutant removal from waste incineration flue gas[J]. Chemical Equipment Technology, 2022, 43(5): 11–14.
- [5] 严烁, 梁燕, 黄伟琪, 等. 基于 PTFE 针刺毡的除尘脱硝一体化滤料制备及其性能[J]. 纺织导报, 2021(11): 72–75.
YAN Shuo, LIANG Yan, HUANG Weiqi, et al. Preparation and properties of integrated filter material for dust removal and denitrification based on PTFE needled felt[J]. Textile Guide, 2021, 11(34): 72–75.
- [6] 聂孙建, 闫梦良, 梁燕, 等. 除尘脱硝一体化滤料的制备及其性能研究[J]. 安徽化工, 2024, 50(1): 124–128.
NIE Sunjian, YAN Mengliang, LIANG Yan, et al. Preparation and performance study of integrated filter material for dust removal and denitrification[J]. Anhui Chemical Industry, 2024, 50(1): 124–128.
- [7] 邱云顺, 沈岳松, 杨波, 等. $Mn-Ce-Ni-O_x$ /PPS 滤料低温脱硝影响因素研究[J]. 煤炭技术, 2015(2): 316–318.
QIU Yunshun, SHEN Yuesong, YANG Bo, et al. Study on influencing factors of low-temperature denitrification of $Mn-Ce-Ni-O_x$ /PPS filter material[J]. Coal Technology, 2015, (2): 316–318.
- [8] 杨波, 沈岳松, 邱云顺, 等. $Mn-La-Ce-Ni-O_x$ /P84 一体化滤布的低温脱硝影响因素[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6583–6587.
YANG Bo, SHEN Yuesong, QIU Yunshun, et al. Factors affecting denitrification of $Mn-La-Ce-Ni-O_x$ /P84 integrated filter cloth at low temperature [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6583–6587.
- [9] 史玉婷, 皇甫林, 李长明, 等. $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化滤袋的制备及中试应用[J]. 化工学报, 2021, 72(11): 5598–5606.
SHI Yuting, HUANG Fulin, LI Changming, et al. Preparation and pilotscale test of $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalytic filter bag[J]. CIESC Journal, 2021, 72(11): 5598–5606.
- [10] HAGENMAIER S H. Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO_2 -based $V_2O_5-WO_3$ catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 20(4): 249–256.
- [11] ZHAO R, JIN D, YANG H, et al. Low-temperature catalytic decomposition of 130 tetra- to octa- PCDD/Fs congeners over CuO_x and MnO_x modified V_2O_5/TiO_2 -CNTs with the assistance of O_3 [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(20): 11424–11432.
- [12] ROMEO M, BAK K, FALLAH E J, et al. XPS study of the reduction of cerium dioxide[J]. Surface and Interface Analysis, 1993, 20(6): 508–512.
- [13] LIAN Z, SHAN W, ZHANG Y, et al. Morphology-dependent catalytic performance of NbO_x/CeO_2 catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(38): 12736–12741.
- [14] CAMPBELL C T, PEDEN C H. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces[J]. Science, 2005, 309(5735): 713–714.
- [15] DUTTA P, PAL S, SEEHRA M, et al. Concentration of Ce^{3+} and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(21): 5144–5146.
- [16] WANG H, PENG B, ZHANG R, et al. Synergies of Mn oxidative ability and ZSM-5 acidity for 1, 2-dichloroethane catalytic elimination[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 276: 118922.
- [17] SHAN W, LIU F, HE H, et al. A superior $Ce-W-Ti$ mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115: 100–106.
- [18] 王秋麟. 钛基催化剂催化降解氯苯和二噁英的基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
WANG Qiulin. Basic research on catalytic degradation of chlorobenzene and dioxins with titanium-based catalysts [D]. Zhejiang University, 2015.
- [19] CHEN Y, WANG J, YAN Z, et al. Promoting effect of Nd on the reduction of NO with NH_3 over CeO_2 supported by activated semi-coke: an in situ DRIFTS study[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(4): 2251–2259.
- [20] XU L, LI X S, Crocker M, et al. A study of the mechanism of low-temperature SCR of NO with NH_3 on MNO_x/CeO_2 [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2013, 378: 82–90.
- [21] WU Q, GAO H, HE H. Conformational analysis of sulfate species on Ag/Al_2O_3 by means of theoretical and experimental vibration spectra[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(16): 8320–8324.
- [22] TUMULURI U, LI M, COOK B G, et al. Surface structure dependence of SO_2 interaction with ceria nanocrystals with well-

Preparation of VCe/MoTi-PTFE composite catalytic filter material and research on its dust, NO_x and dioxins synergistic removal performance

CHEN Songxuan^{1,2}, WANG Hao², LIU Jun², YAO Liang², LYU Ruitong²

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190;

2. China Enfi Engineering Corporation, Beijing 100038)

Abstract: The emission levels of dust, nitrogen oxides (NO_x), and dioxins serve as critical indicators for evaluating flue gas purification efficiency in waste incineration power generation. By integrating the capabilities of a *de*NO_x catalyst and a dust collector, the pursuit of a multifunctional material that can simultaneously and efficiently eliminate dust, NO_x, and dioxins can significantly streamline the flue gas purification process. Drawing upon the concept of composite structures, a novel composite functional filter material was developed, combining a VMo/CeTi-based low-temperature *de*NO_x catalyst with a PTFE filter cloth. This study investigated the impact of the composite structure on the catalytic performance of low-temperature NH₃-SCR, the degradation of dioxin model compounds such as furan and 1,2-dichlorobenzene, and the efficiency of dust removal. Particular attention was given to the material's stability in the presence of moisture and sulfur compounds. The findings reveal that the composite functional filter material exhibits excellent performance in low-temperature NH₃-SCR and the degradation of dioxin model compounds, along with a strong tolerance to water vapor and SO₂. Upon conducting a series of characterization analyses, it was determined that the catalyst supported on the functional filter material with a composite structure exhibited excellent stability. The catalyst's shedding rate was merely 0.2% following 500 injections, indicating a robust adherence to the substrate. Additionally, the catalyst powder was uniformly distributed, facilitating the exposure of more active sites. Consequently, the catalyst maintained its *de*NO_x performance and the degradation of dioxin model compounds. Simultaneously, the electron transfer, consumption, and regeneration of hydroxyl radical structures, along with the water generation resulting from the valence state cycling of active components during NH₃-SCR reactions, were found to enhance the hydrolysis and ring-opening of dioxin model compounds. This, in turn, achieved a synergistic elimination of NO_x and dioxins. The flexible PTFE filter cloth (PTFE fiber) matrix offers superior dispersion for catalyst powder while also leveraging its surface hydrophobicity to minimize the impact of water vapor on the catalyst. This reduction in turn decreases the production of toxic sulfites (sulfates), enhancing the water resistance of the composite structure functional filter media and extending the lifespan of the materials. Furthermore, experiments on SO₂ tolerance have demonstrated that the incorporation of Ce additives can effectively suppress the formation of nitrates and ammonium sulfates, exhibiting a high level of SO₂ tolerance. Hence, the development of advanced composite functional filter materials capable of removing dust, nitrates, and pollutants is crucial for advancing the market adoption of short-process flue gas purification technology.

Key words: waste incineration for power generation; dust; nitrogen oxides (NO_x); dioxin composite functional filter material; integrated removal of dust and nitrate; water and sulfur resistance; short process flue gas purification technology