

文章编号:1001-5132(2008)03-0423-05

陶瓷过滤器高温除尘技术的研究进展

陈武军, 杨国华

(宁波大学 海运学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:对陶瓷过滤元件及结构、滤饼的作用和架桥、过滤器故障安全(CPP)系统及陶瓷过滤器高温气体净化一体化技术等几个方面进行了评述,总结了陶瓷过滤器存在着过滤管破裂、清灰效率下降、管板和器壁的连接及脉冲阀的长期稳定性等几个问题,指出新型陶瓷材料的研究和陶瓷过滤器高温气体净化一体化技术是陶瓷过滤器今后的研究方向。

关键词:陶瓷过滤器;高温除尘;净化一体化

中图分类号:TQ174

文献标识码:A

高温除尘技术是能源利用和环境保护领域达到能源高效利用及低污染排放的一项核心技术。在化工及能源等领域中,很多工业炉窑的尾气温度波动很大,若采用布袋除尘,需要复杂的温控设备,余热利用率低;若采用湿法除尘,余热得不到利用,耗水量大,而且在降温过程中,易产生冷凝物和有害物质;若采用温度适应范围广的高温除尘器,保证高效除尘的同时,也提高了余热利用率,省去了其他辅助设备,降低了成本。目前,高温除尘器主要有布袋除尘器、移动床除尘器、陶瓷除尘器等,其中陶瓷除尘器具有出色的热稳定性和化学稳定性,除尘效率高,使用寿命长,因此,陶瓷过滤器已成为一项重要的高温除尘技术。

1 陶瓷过滤元件及结构

陶瓷过滤元件按陶瓷的微孔结构可分为均质陶瓷和复合膜层陶瓷,复合膜层结构包括双层和多层结构。双层结构是由微孔孔径较大的支撑层和

孔径相对较小的膜过滤层组成,这种结构克服了传统陶瓷过滤元件压力损失高、过滤效率低的问题,实现了表面过滤,是近些年来开发应用最为典型的一种结构形式。

按形状又可分为试管式和错流式片状2种结构,试管式过滤器是一种形如试管的陶瓷过滤管,工业上用多个试管式过滤元件组成多层试管式过滤器,如图1所示。含尘气体从下部进入过滤器,由管外部穿过陶瓷壁而实现过滤,捕集下来的颗粒落入灰斗中。当穿过陶瓷管的压降因粉尘粘在陶瓷管外壁而逐渐增加到一定值后,需用高压空气脉冲反吹,实现了在线清灰。试管式过滤器的管板与过滤器壁的连接涉及到密封、热膨胀等问题,因此管板上的布管必须考虑到管板强度、滤管之间的粉尘夹带和粉尘架桥等问题。

复合膜层结构中膜层的孔隙率、厚度及孔径大小对过滤元件的过滤性能有着重要的影响。通过重复喷涂可得到多层表面过滤薄膜,提高过滤效率,但是重复喷涂的热处理成本很高^[1]。文献[2]提

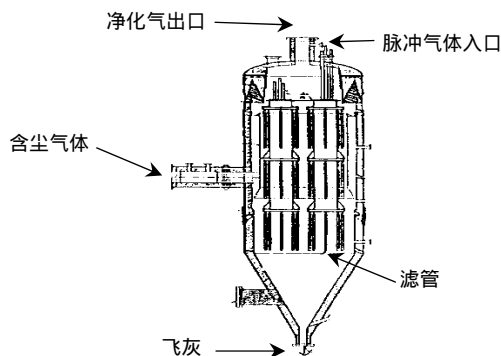


图1 多层试管式过滤器

出了一种混合烧结双分子层 α -氧化铝薄膜技术,试验结果显示这种薄膜具有更好、更稳定的渗透率,而且能够很好地承受高压脉冲。

由3M公司生产的CVI-SiC复合型过滤管由3层结构组成^[3]:外层过滤层、中间纤维层和构成过滤器支撑基体的纤维内层。在外层过滤层和中间纤维层内部沉积着约 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的碳化硅颗粒,而在内层纤维层沉积有约 $100\mu\text{m}$ 的碳化硅。

CVI-SiC的氧化稳定性和表面涂层的稳定性,及Nextel或Nicalon纤维在高温氧化性环境中的应用稳定性是纤维缠绕和纤维强化CVI-SiC或者SiC-SiC复合型试管式过滤元件存在的问题。

文献[4]关于多孔SiC基陶瓷过滤器除尘研究结果显示:该除尘器的除尘效率达99.99%;支撑层孔隙率越高,脉冲反吹清灰效率也越高;含有氧化铝添加剂的多孔过滤器管有更好的耐腐蚀性。碳化硅质过滤材料虽然强度和热稳定性较好,但存在高温介质氧化和腐蚀、层间接触面的稳定性等问题。

文献[5]对SiC质过滤管的稳定性做了研究,实验结果显示:高温、水蒸气和气态钠等不利因素会引起过滤器微观结构的改变,影响其机械强度,造成粘合剂的结晶化和SiC的氧化。在870℃高温条件下,水蒸气和气态钠会引起SiC颗粒的氧化和粘合剂的结晶化,这种微观结构上的改变降低了过滤器的机械强度。在实际的操作条件下,微观结构的改变所引起的热应力和机械应力的下降会导致机械强度的持续退化。

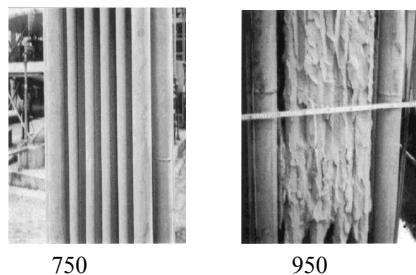
2 滤饼的研究

滤饼对陶瓷过滤器的过滤起着重要作用。含尘气流经过陶瓷孔隙时,在惯性碰撞、扩散和架桥等作用下,粉尘颗粒被陶瓷捕捉,在陶瓷表面逐渐形成一层由粉尘组成的滤饼。当气流的压力降因粉尘粘在陶瓷管外壁而逐渐增加到一定值后,需要进行清灰,使滤饼脱落。压降升高的原因主要有3条:(1)每次反吹清灰之后,陶瓷表面的残留粉尘会增加;(2)滤饼层的致密化和陶瓷过滤薄膜孔隙的孔体积下降及孔径的缩小;(3)由于粉尘和过滤器之间的化学反应和烧结等作用引起过滤介质中孔隙的堵塞。

Hurley认为在1000℃以上的高温条件下,玻璃质的硅酸盐化合物对粉尘沉积物的粘性起主要作用,但是在低温条件下,却是硫酸盐化合物起主要作用,尤其是在含钙量高的粉尘中^[6]。

文献[7]用2种不同的过滤器作了对比试验,结果表明:在400℃以上的高温情况下,由于粉尘中的碳被完全燃烧,增加了滤饼的孔隙率,降低了滤饼的抗拉强度;同时也引起了滤饼的局部烧结,增加了滤饼的抗拉强度。

文献[8]对滤饼在过滤器之间的架桥现象作了研究,分别在750℃和950℃条件下对滤饼作分析,发现在950℃时会在过滤器之间形成架桥,如图2所示,认为在950℃高温下,滤饼的烧结是产生架桥的主要原因,而钾钙硅铝酸盐对烧结起到重要作用。烧结现象的存在使得滤饼强度提高了一个数量级,使得滤饼难以脱落。

图2 750℃和950℃条件下过滤后的陶瓷过滤器^[9]

3 陶瓷过滤器安全系统

由于种种原因,陶瓷过滤管经常会破裂.一旦某一个过滤元件破裂,含尘气流就会进入过滤器清洁气室,从清洁气出口进入后续工艺,如燃气涡轮机等,影响后续工作.为了避免这种情况的发生,必须建立一套过滤器的安全系统.

文献[9,10]报道了一种故障安全保险技术(Coupled Pressure Pulse, CPP).图3为CPP技术原理图,图3(a)是传统的清灰装置,其通风管管口与过滤管保持一段距离,且管口径小.脉冲气流从通风管口进入过滤管,气流动能转化为静压,实现清灰.当过滤管破裂时,含尘气流直接进入清洁气室.

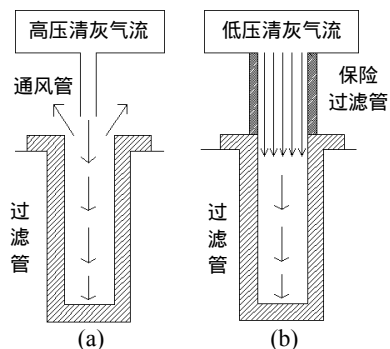


图3 传统脉冲喷射清灰技术与 CPP 技术的比较

清灰强度取决于脉冲气流速度、质量流量和反吹系统的结构尺寸.图3(b)是 CPP 技术,它的通风管直接与过滤管相连,省去了通风管口与过滤管的距离,同时保证通风管与过滤管的口径一致,而且将通风管设成多孔.当过滤管破裂时,多孔性通风管可以起到过滤管作用,阻止含尘气流进入清洁气室,成为保险过滤管.

图4为 CPP 技术在过滤器中的应用原理.在大型过滤设备里,每个过滤元件设一个保险过滤管,再把这些过滤管分组.过滤时,待过滤气流首先经过过滤管,再经过保险过滤管、液压阀,最后进入清洁气室.期间的压力损失比喷射脉冲要小.

如果过滤管破裂,含尘气流会以很高的表面速度通过保险过滤管.为了控制清洁气流的粉尘浓度,保险过滤管必须要有高除尘率.由于气流的高

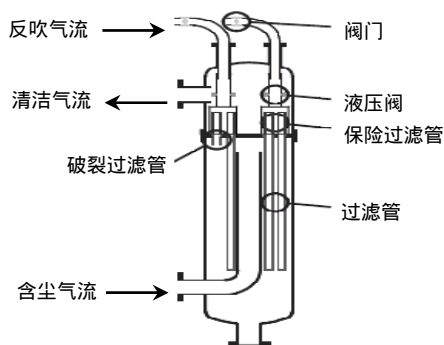


图4 CPP 技术在过滤器中的应用

表面速度,粉尘会渗透到过滤管很深处,保险过滤管很快就会被堵塞.为了避免在清灰时粉尘被再次扬起,需要用具有深层过滤特性的过滤元件.

文献[9]对这一技术进行了测试,在热解旋转炉上建立了一套试验性 CPP 过滤器,采用 DIA-Schumalith 10-20, $d=1\ 500\ \text{mm}$ 的过滤管,配备2组,每组3根过滤管.过滤器连续175 h 过滤了微米级石英玻璃粉尘,而清灰气流的压力只有0.05 MPa.试验还模拟了某一根过滤管破裂的情形.结果表明,陶瓷过滤器难以处理的黏性粉尘,可以用 CPP 过滤器安全地处理.

CPP 清灰技术与传统脉冲喷射清灰技术相比有明显的优点:清灰强度更高,而清灰气流压力只比系统压力高出0.05~0.2 MPa,对于危险性的黏性粉尘也能够稳定过滤,避免了因滤饼破裂而经常关闭系统.而且,系统的剩余压降也很低.因此,可以延长过滤周期,提高过滤速度,降低成本.

4 陶瓷过滤器高温气体净化技术

在传统工艺中,高温气体的除尘和脱硫脱氮是分开进行的,在选择性催化还原脱氮之前先除尘,或者在燃烧之后再脱硫.这种多步操作增加了成本,也浪费能源.因此,在陶瓷高温除尘器的基础上,高温气体净化一体化技术应运而生.

图5为催化性陶瓷过滤元件,即在陶瓷过滤器外表面涂一层过滤薄膜,在陶瓷内部加催化剂作为催化层.这种技术可用于脱氮脱硫、HCl 等潜在的

气态催化剂毒物的净化, 及催化氧化 VOC.

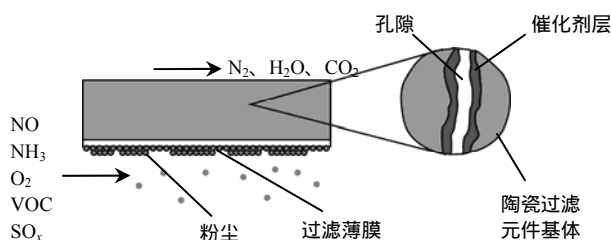


图5 催化性陶瓷过滤元件

催化剂和陶瓷过滤管的组合方式较多, 比较常用的方法有: (1) 在多孔支撑层表面涂一层催化剂涂层, 此法的催化剂层的厚度和结构变化的自由度很小, 而且制造也比较困难. (2) 在陶瓷过滤管制造过程中, 将催化剂混入陶瓷颗粒, 一起做成过滤元件, 这种方法催化剂的接触面损失比较大. (3) 在原来的陶瓷管上增加一根多孔内嵌管, 在内嵌管和支撑管之间形成一层催化剂颗粒层. 这种方法的优点是对催化性过滤器的潜在应用具有一定的灵活性, 相对催化剂薄膜制作时间少; 另外, 如果填充具有高表面积 of 催化剂颗粒, 就会提高催化能力. 文献[11]用第3种方法制作了一种催化性过滤器, 并装载焦油转化催化剂, 净化苯和萘.

运用一体化技术的首要条件就是在最佳的催化温度和过滤速度下, 催化能力要尽可能的高, 而压差要尽可能的低, 特别是高温气体. 加大过滤管的厚度, 延长气流在陶瓷内的停留时间, 可以提高过滤管的催化能力, 但是这样过滤管的压降也增大了. 所以, 要调整这两者的关系, 以最小的压降取得最佳的催化性能. 文献[12]利用纳米材料 TiO_2 作为催化剂的载体, 用特制的 TiO_2 溶胶, 通过溶胶凝胶过程, 制得 TiO_2 纳米材料. 在这个过程中, 可以使用乙酰丙酮和乙酸作为络合剂控制钛醇盐的水解和凝缩. 催化剂采用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 体系, 用浸渍法把催化剂整合到多孔陶瓷过滤元件上, 使其具有最高的比表面积和最低的孔隙堵塞机率. 试验结果表明, 在过滤速度为 $2\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 进气 NO 浓度为 5×10^{-4} , 300°C 的条件下, NO 的转化率达 96%, 而压降只有 21 mbar, 完全满足高温除尘的要求. 如果

用 SiO_2 代替 TiO_2 作为催化剂, 可以提高 NO 的转化率. 而添加 Pt 的 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 催化剂系统, 丙烯的氧化率达到了 100%.

文献[13]对催化性过滤器选择性催化氧化 NO_x 作了动力学分析, 得出了以下几个结论: (1) 温度在 250°C 及更高的条件下, 只要气流通过过滤器壁的时间合适, NO 的转化率可达到 60%~85%; (2) 温度的高低影响到 NH_3 的反应过程是按照所期望的选择性催化反应 ($4\text{NO}+4\text{NH}_3+\text{O}_2\rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$) 进行, 还是按照另一种不期望的氧化反应 ($4\text{NH}_3+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$) 进行; (3) 避免引起堵塞、压降升高的同时, 如何尽可能多的在陶瓷结构上装催化剂却又不过多地减少其孔隙率, 是一个关键问题.

文献[14]利用尿素法把 Ni(II) 渗入进陶瓷过滤管基体的孔隙中, 联合去除焦油和粉尘. SEM-EDX 特性显示, Ni(II) 在过滤管基体中的空间分布非常均匀. 试验发现, 尿素分解产物 NH_3 和 CO_2 会影响 Ni(II) 在基体中的分布. 另外, 尿素法同样可以把 Ca(II) 渗入到上述过滤管中. H_2S 对催化剂的失活作用的研究表明, 增加 Ca(II) 可以明显提高催化过滤管对硫的抵抗作用. 在 H_2S 浓度为 1×10^{-4} , 气流速度为 $4\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 900°C 的高温条件下, 该过滤管对苯的转化率可达 67%, 而只有 Ni(II) 过滤管在同样的条件下只有 28% 的转化率.

5 结语

陶瓷过滤器是目前高温除尘领域主要的除尘设备, 过滤元件多以双层结构试管式过滤管为主要形式, 在提高过滤效率的同时, 降低了压降. 表面过滤层薄膜是这种结构的主要部分, 它的过滤性能与化学、热稳定性等直接影响过滤元件的性能. 在一定压降范围内, 滤饼对过滤起主要作用, 当压降过大时就需要清灰. 由于滤饼和过滤膜的成分及高温的作用会引起烧结和架桥, 影响过滤器的正常运行, 甚至导致过滤管的破裂. CPP 技术可以很好

地保证过滤器在某个过滤管破裂的情况下也能正常工作,降低清灰气流压力的同时提高清灰效率.陶瓷过滤器高温气体净化一体化技术是今后陶瓷过滤器发展的一个重要方向.在陶瓷内部加催化剂作为催化层,不仅用于脱氮脱硫,还可以用于HCl等潜在的气态催化剂毒物的净化,及催化氧化VOC.

参考文献:

- [1] Burggraaf A J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1996.
- [2] Feng Jun, Fan Yiqun, Qi Hong. Co-sintering synthesis of tubular bilayer alumina membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 288:20-27.
- [3] Alvin M. A advanced ceramic materials for use in high-temperature particulate removal systems[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(10):3 384-3 398.
- [4] Lee Kee Sung, Han In Sub, Seo Doo Won. Hot gas filtration using porous silicon carbide filters[EB/OL]. [2007-05-12]. <http://www.azom.com/oars.asp>.
- [5] Pirio Pastila, Vesa Helanti, Nikkila Antti-Pekka. Environmental effects on microstructure and strength of SiC-based hot gas filters[J]. Journal of European Ceramic Society, 2001, 21:1 261-1 268.
- [6] Hurley J P. Strength development at low temperatures in coal ash deposits[J]. Prog Energy Combust Sci, 1998, 24:513-521.
- [7] John P Hurley, Biplab Mukherjee. Assessment of filter dust characteristics that cause filter failure during hot-gas filtration[J]. Energy & Fuels, 2006, 20:1 629-1 638.
- [8] Al-Otoom, Awni Y. Coal ash buildup on ceramic filters in a hot gas filtration system[J]. Energy & Fuels, 2003, 17: 316-320.
- [9] Robert Mai. Coupled pressure pulse (CPP) recleaning system for ceramic hot-gas filters with an integrated safety filter[J]. Chem Eng Technol, 2006, 26(5):577-579.
- [10] Steffen Heidenreich. Ceramic hot gas filter with integrated failsafe system[EB/OL]. [2002-10-12]. http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti_id=835847.
- [11] Manfred Nacken. Development of a tar reforming catalyst for integration in a ceramic filter element and use in hot gas cleaning[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(7):1 945-1 951.
- [12] Manfred Nacken. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO_x removal and VOC total oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70:370-376.
- [13] Schaub G. Kinetic analysis of selective catalytic NO_x reduction (SCR) in a catalytic filter[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42:365-371.
- [14] Draelants Dirk J. Preparation of catalytic filters by the urea method and its application for benzene cracking in H₂S-containing biomass gasification gas[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(15):3 309-3 316.

Research Progress in Ceramic Filters Used in Hot Gas Filtration

CHEN Wu-jun, YANG Guo-hua

(Faculty of Maritime, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This paper reviews the following aspects: the material and structure of the ceramic filter components, the function of the dust cake and bridging, the fail-safety system (coupled pressure pulse), the ceramic filter elements for combined particle separation, and NO_x and SO_x removal and VOC total oxidation. The filter element fracture, the reduction in recleaning efficiency, the connection between filter element and vessel wall, and the long term stability of the pulse valve are summarized as well. New ceramic material and the combination technology of particle separation, those removal and VOC total oxidation will be investigated in future work.

Key words: ceramic filters; hot gas filtration; combined removal technology

CLC number: TQ174

Document code: A

(责任编辑 史小丽)