

铜锰基催化剂浆液特性对其在堇青石载体上的负载量及粘附性的影响

左家玉¹, 刘应书¹, 张 璇¹, 侯环宇², 杨 雄¹, 张传钊³, 孙方舟², 李子宜¹

(1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100086; 2. 河钢集团战略研究院, 石家庄 050023; 3. 北京联合大学生物化学工程学院, 北京 100101)

摘 要: 随着大流量工业烟气净化对低气阻技术的迫切需求, 负载型催化剂备受关注, 然而涂敷浆液特性复杂、对负载的影响因素繁多, 使催化剂制备带来挑战。针对铜锰基催化剂在堇青石载体上的真空涂敷制备, 探究了固含量, 粘结剂种类, pH 值和粒径等浆液特性对催化剂负载量和粘附性的影响规律。结果表明: 固含量的升高使得催化剂颗粒可以与增稠剂和硅溶胶形成的网状结构更紧密结合, 提高了催化剂负载量和粘附性; 硅溶胶可有效增加浆液电负性, 使浆液内催化剂颗粒分散均匀; pH 值的增大使浆液 Zeta 电位减小, 减小浆液黏度并改善稳定性; 而球磨会破坏浆液均匀稳定的网状结构, 不利于催化剂粘附性。优选硅溶胶质量分数为 30%、pH 值为 7.3、固含量为 30% (质量分数) 的未球磨浆液, 得到负载量为 $216 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、脱落率为 0.6%, CO 催化效率大于 98% (7200 h^{-1} 、 120°C 、8% H_2O) 的负载型催化剂。

关键词: 负载型催化剂; 真空涂敷; 流变性; 黏度; Zeta 电位

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0966-09

网络出版时间: 2023-03-12



Effect of Slurry Characteristics of Copper-Manganese-Based Catalyst on Its Loading Mass and Adhesivity on Cordierite Substrate

ZUO Jiayu¹, LIU Yingshu¹, ZHANG Xuan¹, HOU Huanyu², YANG Xiong¹, ZHANG Chuanzhao³, SUN Fangzhou², LI Ziyi¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Strategic Research Institute of HBIS Group, Shijiazhuang 050023, China; 3. College of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing 100023, China)

Abstract: Coated catalysts have attracted much attention due to the urgent need of low-resistance technology for large-flow industrial flue gas purification. However, the complex characteristics of coating slurry and the factors influencing the loading for the catalyst preparation become a challenge. For the preparation of Cu-Mn based catalyst by vacuum coating on cordierite substrate, the influence of slurry characteristics (*i.e.*, solid content, binder type, pH value and particle size) on the loading mass and adhesivity of catalyst was investigated. The results show that the increase of solid content makes the catalyst particles more closely bound to the network structure formed by thickener and silica sol, and improves the loading mass and adhesivity of the catalyst. Silica sol can effectively increase the electronegativity on the surfaces of the particles in the slurry, thus leading to the dispersion of the catalyst particles in the slurry. The increase of pH value reduces the zeta potential on the particle surface, reduces the slurry viscosity and improves the slurry stability. Grinding can destroy the uniform and stable network structure of the slurry, affecting the catalyst adhesivity negatively. A coated catalyst with a loading mass of $216 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a shedding rate of 0.6%, and a catalytic CO efficiency of greater than 98% (7200 h^{-1} , 120°C , 8% H_2O) is obtained when an unground slurry with a silica sol content of 30% (in mass fraction), pH value of 7.3 and solid content of 30% (in mass fraction) is used.

Keywords: coated catalyst; vacuum coating; rheology; viscosity; Zeta potential

收稿日期: 2022-09-20。 修订日期: 2022-10-19。

基金项目: 河钢集团有限公司重点科技项目(HG2022144); 中央高校基本科研业务费(FRF-IDRY-GD21-002)。

第一作者: 左家玉(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李子宜(1990—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-20. Revised date: 2022-10-19.

First author: ZUO Jiayu (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 18860471283@163.com

Correspondent author: Li Ziyi (1990—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ziyili@ustb.edu.cn

随着中国工业大量烟气排放所造成的环境问题日益突出, 工业烟气高效净化在各行业已成为迫切需求。催化法是常见气体净化手段, 传统颗粒式催化剂存在压阻高、易磨损粉化、难以回收等缺陷^[1-2]。面向实际需求, 负载型催化剂因能保障与气流充分接触、达到催化效率的同时节约催化剂用量而备受青睐^[3-4], 在蓄热式热力焚化炉中已被广泛用于 VOCs 治理^[5]。

真空涂敷法作为一种负载型催化剂的制备方法, 其原理是将配制得到含催化剂的浆液涂敷到蜂窝载体上表面, 再用抽真空或正压吹扫的方式使浆液快速流进蜂窝载体内部并负载于孔道壁面, 同时对多余的流出浆液回收利用^[6], 该法可使催化剂多量且均匀稳定地涂敷在载体内部孔洞, 是具有高生产效率及制备重复性的工业首选制备方法^[7-8], 获取高负载量的同时保障粘附性是真空涂敷过程中的重要目标^[9-10]。而对载体预处理成本较高, 浆液固含量、黏结剂、pH 值和粒径等特性成为改善涂层条件关键因素, 浆液的流动性、保水性以及稳定性都会对涂层性能产生很大影响^[11-13], 然而黏结剂选用及其配方往往是相关商业机密, 较窄的浆液多因素特性适配范围, 使得涂敷法制备负载型催化剂面临浆液配方探索难度较大的挑战^[14-16]。因此, 掌握浆液特性对催化剂负载的影响规律及潜在机制^[17-18], 是快速精准获取浆液配方、提高负载型催化剂开发效率的关键^[19-20]。

Germani 等^[21]发现调整黏结剂种类可改变 γ - Al_2O_3 浆液黏度, 进而影响 γ - Al_2O_3 涂层负载量, 但并未对涂层粘附性产生影响。田久英等^[22]采用拟薄水铝石作为黏结剂制备堇青石蜂窝陶瓷载体涂层, 发现随着拟薄水铝石含量的增大, 胶粒之间的交联作用增强而引起浆液黏度增加, 胶粒聚集为网状交联体, 涂层的负载量增加但涂层脱落率变化不大。He 等^[23]在 γ - Al_2O_3 浆液体系中探究了 pH 值和 Zeta 电位对浆液流变特性和涂层附着力的影响, 结果表明, 随着 pH 值的增加, Zeta 电位逐渐降低, 浆液黏度明显升高, 脱落率由 13.82% 先降低至 0、后升至 21.1%。李莎莎等^[24]研究了 pH 值对氧化锆浆液稳定性的影响, 发现偏酸和偏碱环境均会使分散剂性能变差, 进而降低浆液稳定性。Agrafiotis 等^[16]发现固含量(质量分数)在 30%~45% 之间, 对于粒径较大的颗粒, 浆液黏度随固含量线性增加; 对于粒径较小的颗粒, 黏度随固含量呈指数变化, 固体含量增加 5% 浆液黏度提高 2 倍, 负载量提高 1 倍。

前人针对涂敷浆液的研究主要集中在单因素实验, 针对浆液理化特性对流变及负载性能影响的系统研究较少, 使得相应的涂敷机理分析欠缺依据。

本工作针对铜锰基催化剂在堇青石陶瓷蜂窝载体上的涂敷制备, 系统研究浆液固含量、黏结剂种类、pH 值和粒径等关键特性对浆液流变(流变曲线与黏度随时间变化)和负载(负载量和脱落率)性能的影响规律, 从浆液电负性和高分子网状结构 2 方面探讨了潜在的浆液性能对负载性能的影响。

1 实验

1.1 材料

铜锰基催化剂原粉购于中科汇智亿格材料(东莞)科技有限公司, 其成分如表 1 所示。堇青石载体(内孔径 200 目, 孔隙率 36%, 尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm), 用蒸馏水充分洗涤打磨, 置于 20% 的草酸溶液内以去除杂质, 于马弗炉中在 300 °C 焙烧 3 h 获得处理后的载体。

表 1 催化剂原粉成分含量

Table 1 Content of catalyst powder							w/%
MnO	CuO	K ₂ O	CaO	ZnO	MgO	SO ₃	SiO ₂
54.06	40.25	3.66	1.04	0.39	0.23	0.12	0.12

w is mass fraction.

1.2 浆液配制及涂敷方法

将催化剂原粉与黏结剂(硅溶胶、铝溶胶、拟薄水铝石、高岭土或凹凸棒土)、分散剂、增稠剂[均购于中科汇智亿格材料(东莞)科技有限公司]及去离子水混合, 通过添加柠檬酸和氨水来调整浆液 pH 值(6.75~8.00), 300 r/min 下搅拌 18 h, 得到 5%~30% 催化剂原粉质量分数(固含量)的浆液。采用米琪仪器球磨机(ZQM-4L)对浆液进行 0.5、2.0 h 和 18.0 h 不同时长湿球磨以获得不同物料粒径, 球磨机的转速为 140 r/min, 以直径为 5、10 mm 和 20 mm 混合的氧化锆球为研磨介质。后续浆液涂敷负载具体步骤为: 将搅拌了 18 h 后的浆液涂在固定于夹具中的堇青石载体表面, 堇青石底部空间与真空度为 50 kPa 的负压容器(负压由真空泵提供)通过阀门相连, 当开始负载时, 快速打开阀门, 载体上部浆液在负压抽力作用下快速进入堇青石孔道中并涂敷于内部孔壁, 负载后的样品经干燥、焙烧最终制得负载型催化剂样品。

1.3 浆液特性测试

浆液的流变特性通过黏度计(NDJ-8s, 上海力辰

邦西公司)测量浆液黏度及剪切应力与剪切速率之间关系,即流变曲线:

$$\tau = k\gamma^n (n > 0) \quad (1)$$

其中: τ 为剪切应力(Pa); γ 为剪切速率(s^{-1}); n 为流态特性指数; k 为黏度系数。当 $n=1$ 时, k 即动力黏度(Pa·s), 浆液为牛顿流体; 当 $0 < n < 1$ 时, 浆液剪切稀化, 表现为假塑性流动; 当 $n > 1$ 时浆液剪切稠化, 表现为胀塑性流动^[25]。本工作通过浆液黏度($9.08 s^{-1}$ 剪切速率下测得)随时间变化曲线(1、2、3、6、18 h), 来探究浆液稳定性, 流变曲线测试均在浆液搅拌 18 h 后测量。

浆液的保水性测试步骤如下: 在试模中装入质量为 m_1 的浆液, 在浆液表面由下至上依次覆盖 2 片医用棉纱、8 片质量为 m_2 的中速定性滤纸和不透水片和 2 kg 重物(2 kg 圆柱状砝码), 静置 3 min, 取出滤纸记质量为 m_3 , 计算浆液含水率为 α , 浆液保水率 W 为:

$$W = \left(1 - \frac{m_3 - m_2}{\alpha \cdot m_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

浆液 pH 值由 pH 计测得(pH838, 希玛仪表)。浆液的等电点, 即浆液中粒子的 Zeta 电位为零时的 pH 值, 由 Marvin Zetasizer Nano ZS90 测得。Zeta 电位仅与浆液扩散层中自由电荷的存在有关, 可以通过电动实验确定^[26]。采用 Marvin2000 激光粒度仪进行测试, 先用纯水测试仪器背景, 然后取约 50 mg 的样品, 加入到有 100 mL 水的样品池中, 超声震荡 5 min, 使样品完全分散后, 进行测量, 连续测 3 次, 取平均值。

1.4 负载特性测试

采用称重法基于如下公式计算负载型催化剂的催化活性组分负载量:

$$\frac{m_5 - m_4}{V} \times 100\% \quad (3)$$

其中: m_5 为焙烧后负载型催化剂质量(kg); m_4 为预处理后堇青石载体质量(kg); V 为催化剂体积(m^3)。

采用超声波振荡法测试负载型催化剂的负载稳定性, 即将催化剂置于超声波清洗机(JP-020PLUS, 深圳市洁盟清洗设备有限公司)中, 以 180 W 功率(超声波频率为 40 kHz)持续振荡 60 min, 取出样品放入烘箱干燥 6 h, 干燥后称重, 并计算其脱落率:

$$\frac{m_5 - m_6}{m_5 - m_4} \times 100\% \quad (4)$$

其中: m_6 为超声震荡后负载型催化剂的质量(kg)。负载型催化剂的负载量和脱落率基于 10 个相同制备条件样品取平均。

负载型催化剂的微观形貌采用日本日立公司的 S-4800 型场发射电子显微镜(SEM)进行观测, 取适量样品分散在去离子水中, 超声 5 min 后用 2 mL 的胶头吸管吸取适量的试样均匀滴在硅片上, 自然晾干, 将样品贴在 5 cm×5 cm SEM 样品台上待测。在 3.0 kV 加速电压, 电流 10.0 μ A, 工作距离 8.0 mm 的条件采集试样的二次电子信号图像。

2 结果与讨论

2.1 固含量对浆液黏度及负载性能影响规律

基于不同固含量的浆液黏度随搅拌时间的变化曲线以及对应的负载量与脱落率如图 1 所示。5%、10%和 15%固含量的浆液黏度均低于 100 mPa·s 且保持稳定, 当固含量达到 20%时浆液黏度随固含量的增加而显著增大, 且浆液黏度随搅拌时间的下降趋势显著。负载量、脱落率与固含量分别呈非线性正、负相关, 特别地, 当固含量从 25%增至 30%时负载提高了 1 倍, 固含量从 5%增至 10%时, 脱落率降低了近 3 倍。

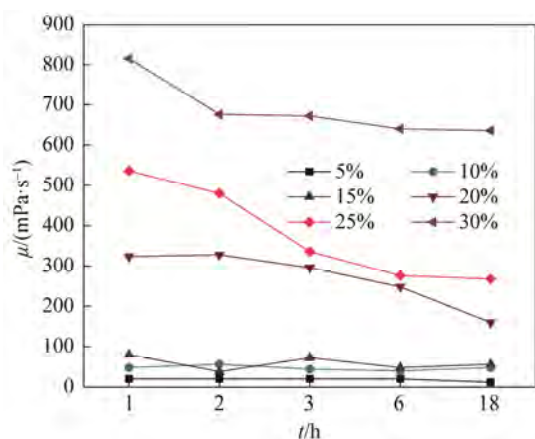
$$\text{根据 Woodcock 公式}^{[32]}: \frac{h}{d} = \left(\frac{1}{3\pi\phi} + \frac{5}{6}\right)^{1/2} - 1$$

(其中: h 为浆液内颗粒间距; d 为颗粒直径)可知, 随着固含量的增大, 颗粒间的距离减小, 固相体积分数 ϕ 变大。固含量的增加提高了颗粒间相互作用, 浆液内由聚合物形成的网状结构更致密, 表现为浆液流动阻力增加, 即黏度增大^[33], 根据 Quemada

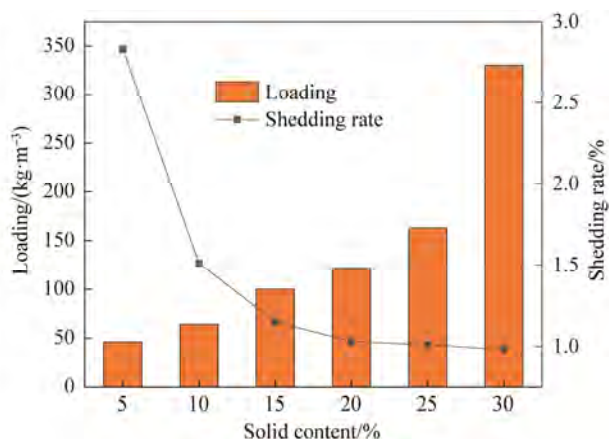
模型^[34]: $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$ (其中: ϕ 可视为定值; ϕ_m

为固相颗粒的最大体积分数, 其值与粒子形状有关, 在 0.50~0.75 之间), 可知浆液表观黏度 η_r 增大。从 Woodcock 公式可知, 随固相体积分数变小, 颗粒间距增大, 相互作用力很小, 颗粒间碰撞几率变小, 浆液黏度更易于稳定; 由 Quemada 模型的幂律函数可以发现, 当固含量较低时, η_r 变化率很小, 这与上述 5%~15%低固含量结果一致。

从图 2 可以看出, 浆液保水性随固含量增加而增加, 增长趋势与与负载量增幅相似, 在涂敷过程中, 保水性越高代表浆体中自由水体积越少, 滞化水增加^[35], 浆液流动性更强, 反之, 保水性降低会引起浆液干化, 涂层不均匀且易干裂。另外, 浆料中连续相体积也越小, 分散相体积越大, 浆液中由增稠剂大分子形成的网状结构更紧密, 因此, 高固含量浆液即有着高负载量, 同时由于催化剂颗粒与大分子长链紧密结合^[28], 粘附性得以提高^[36]。



(a) Viscosity with solid content and stirring time



(b) Loading and shedding rate with solid content

Solid content—Percentage of catalyst mass to total grout mass.

图 1 浆液及负载特性随固含量变化关系

Fig. 1 Relationship between slurry and loading characteristics with solid content

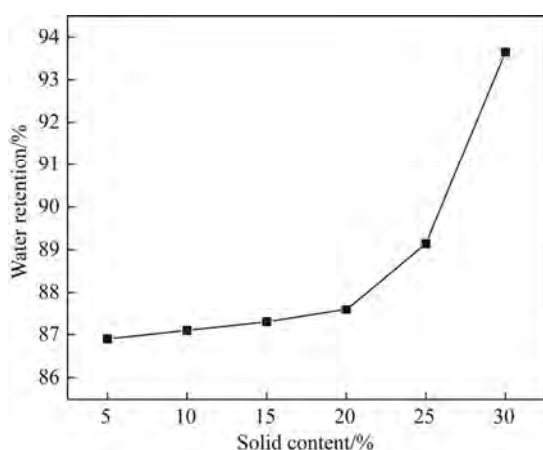
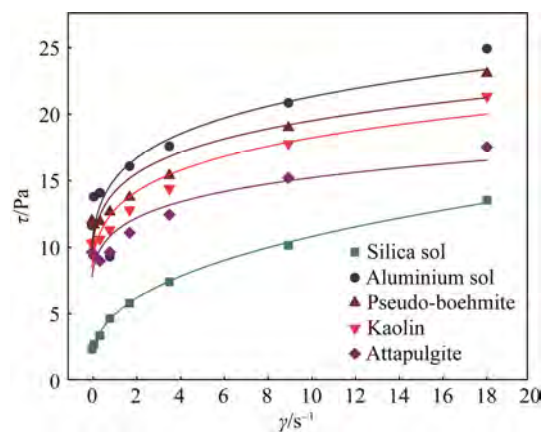


图 2 不同固含量浆液的保水性

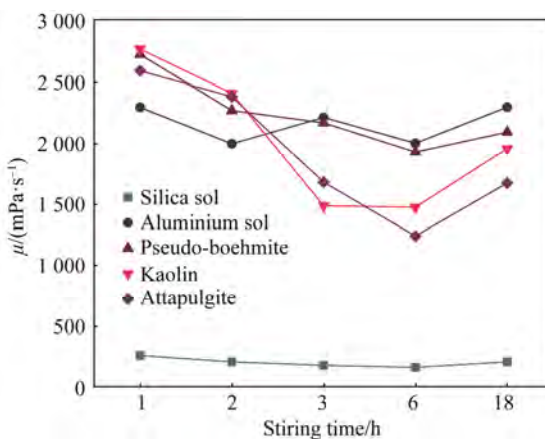
Fig. 2 Water retention of slurries with different solid content

2.2 黏结剂种类对浆液流变特性和粘附性的影响规律

基于 5 种不同黏结剂配制得到的浆液流变曲线和黏度随搅拌时间的变化关系如图 3 所示, 流变特性参数和负载量如表 2 所示。由图 3a 可见, τ 随着 γ 增加而减小, 浆液为剪切稀化非牛顿流体, 这是由于静态时高分子增稠剂的支链和部分缠绕的主链处于理想无序状态而使体系呈现高黏性, 随着外力的增加, 剪切速率梯度的增大, 分子平行于流动方向作有序的排列, 易于相互滑动, 表现为体系黏度下降^[25]。硅溶胶浆液 n 值最大, 说明硅溶胶相较于其余黏结剂呈现较弱的浆液剪切稀化作用, 结合图 3b 的黏度随时间变化曲线, 硅溶胶作为黏结剂的浆液黏度随浆液搅拌时间基本保持不变, 表明浆液最稳定, 其余 4 种黏结剂对应的浆液黏度则不稳定, 其中铝溶胶浆液在 18 h 后的黏度最大。



(a) Rheological curves of different binders



(b) Viscosity with binders and stirring time

图 3 浆液及负载特性随黏结剂变化关系

Fig. 3 Relationship between slurry and loading characteristics with binders

图 4 为负载所得负载型催化剂脱落率与不同黏结剂浆液在 pH=7.85 时 Zeta 电位的关系图。由图 4 可见, 二者呈现较强的正相关性(线性相关系数达

表 2 基于不同粘结剂的浆液流变特性参数

Table 2 Slurry rheological parameters based on different binders

Binder	k	n	$\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1})$	Stability	Water retention/%	Loading/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Silica sol	4.63 ± 0.09	0.362 ± 0.01	200	Yes	92.1	240
Aluminium sol	14.72 ± 1.00	0.158 ± 0.03	2288	No	91.8	194
Pseudo-boehmite	13.81 ± 0.59	0.147 ± 0.02	2083	No	89.5	247
Kaolin	12.45 ± 0.48	0.162 ± 0.02	1948	No	93.2	195
Attapulgate	10.87 ± 0.45	0.142 ± 0.02	1663	No	91.5	189

Shear rate $\dot{\gamma}=9.08\text{ s}^{-1}$.

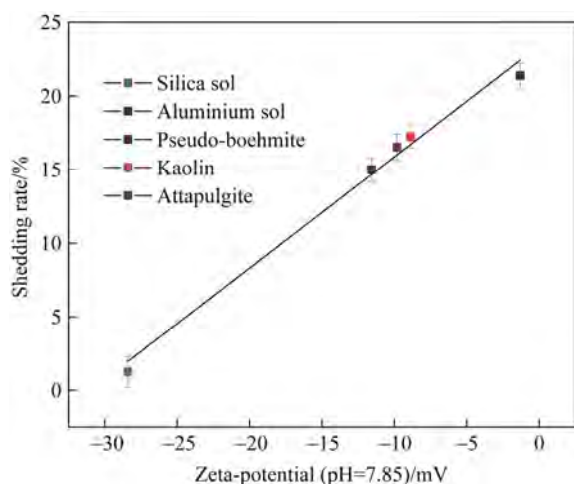


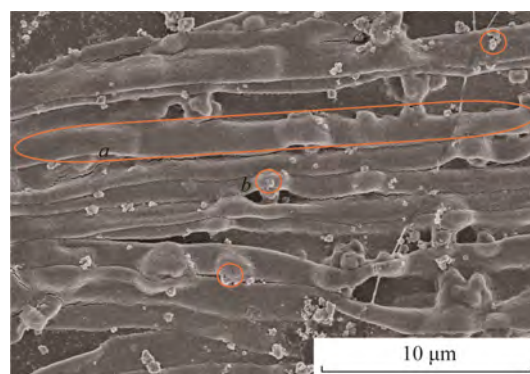
图4 催化剂脱落率与基于不同粘结剂浆液 Zeta 电位的关系 (pH=7.85)

Fig. 4 Relationship between catalyst shedding rate and Zeta potential based on different binder slurries (pH=7.85)

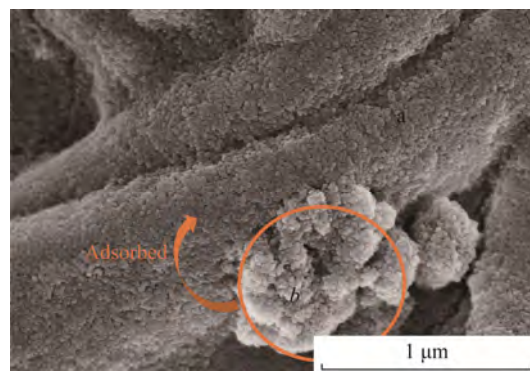
0.990 7), 以硅溶胶为粘结剂的浆液的脱落率最低 (1.26%), 铝溶胶最高 (21.39%)。其原因在于 Zeta 电位越小, 浆液催化剂颗粒间排斥力越大^[27], 浆液分散性越好, 催化剂颗粒与粘结剂结合均匀性越佳, 涂敷得到的催化剂涂层越稳定。图 5 为硅溶胶体系下的浆液取样 SEM 照片, 可以看出催化剂颗粒均匀稳定地附着在增稠剂大分子长链上, 粘结剂可能进一步增加长链之间缠绕, 促进负载^[23, 28]。由表 2 可知, 相较其他粘结剂, 硅溶胶亦呈现较佳的保水性和负载量。综上, 选择硅溶胶作为粘结剂配置系列浆液, 开展后续实验探究。

2.3 pH 值对浆液黏度和电位及负载量和粘附性的影响规律

图 6 为不同 pH 值的浆液黏度曲线, 以及催化剂的负载量和脱落率随 pH 值变化关系。随着 pH 值的升高, 黏度降低, 且随时间波动减小, 整体负载量呈下降趋势。pH 值从 6.75 到 6.95, 脱落率急剧下降后, 呈现稳定趋势。随着 pH 值的增加, 浆液中的负电荷增加, 催化剂颗粒之间的排斥力增大, 相互作用引起的摩擦阻力减小, 使浆液的黏度降低,



(a) Thickener polymer and silica sol



(b) Catalyst particles

图 5 浆液(粘结剂: 硅溶胶)取样 SEM 照片

Fig. 5 SEM of slurry (binder: silica sol) sampling

由于催化剂颗粒分散较好, 浆液的稳定性增加。当 pH 值低至 6.75 时, 浆液分散度低, 使催化剂颗粒在涂敷过程中容易结块沉降, 同时也提高了负载能力。但在涂敷过程中, 浆液在载体内壁上的分布并不均匀, 导致脱落率较大^[29–30]。

当 pH 值为 6.75~7.85 (小于原始浆液 pH 值 7.85) 时, 浆液的分散性和稳定性显著改善, 脱落率大幅降低; 由于此时浆液的黏度大于原始浆液黏度, 其负载量也较原浆液有所增加, 当 pH=7.3 时负载量最大, 这说明弱酸环境下浆液能同时实现低脱落率和高负载量的需求。

当 pH 值大于 7.85 时, 浆液的黏度和负载量均小于原始浆液, 脱落率随 pH 值的增加略有增加, 这与浆体稳定性减弱有关^[29–31]。

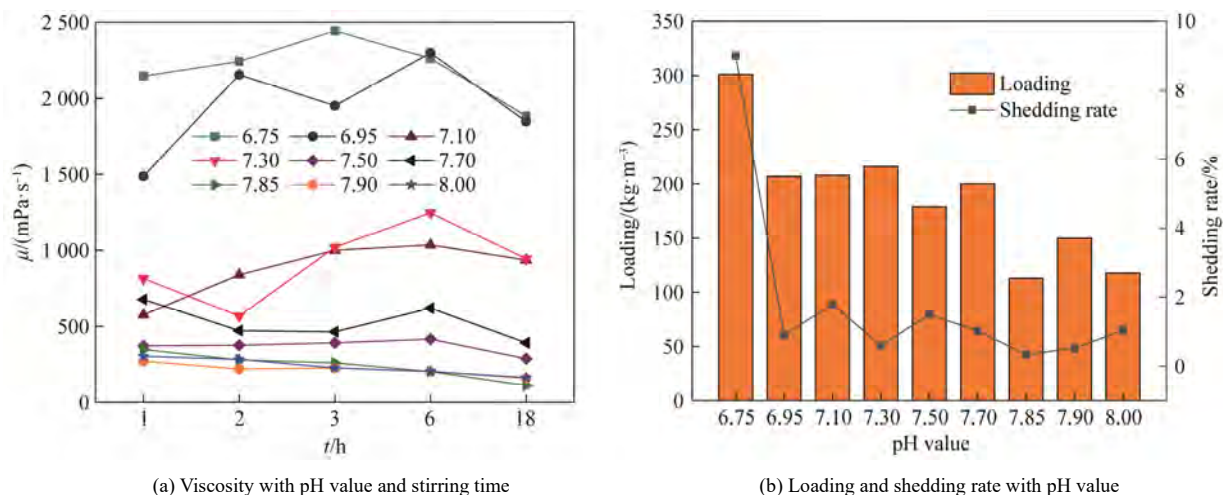


图 6 浆液及负载特性随 pH 值变化关系
Fig. 6 Relationship between slurry and loading characteristics with pH value

浆液流变及负载特性受 pH 值影响源于浆液 Zeta 电位的变化,而浆液中不同物质对 Zeta 电位的贡献也不尽相同。图 7 为未添加硅溶胶、未添加增稠剂、未添加分散剂以及完整浆液的搅拌 18 h 后 Zeta 电位图随 pH 值的变化曲线,由图 7 可见,4 种体系下的浆液 Zeta 电位均随 pH 值增大而降低,等电点依次为 5.0、2.2、0.5 和 1.8。当 pH 值小于等电点时,浆液内催化剂颗粒表面带正电, Zeta 电位为正,但电位值不高;随着 pH 值增大,颗粒表面逐渐显示出负电性, Zeta 电位绝对值增加,浆液内催化剂颗粒间排斥力越强,即分散越均匀。当浆液 pH=7.8 (原始浆液)时,浆液 Zeta 电位依次为-6.0、-18.0、-21.0 mV 和-28.3 mV,表明各物质的添加均增加浆液 Zeta 电位、利于浆液稳定性和负载型催化剂粘附性的提高,其中硅溶胶的贡献最大^[29]。

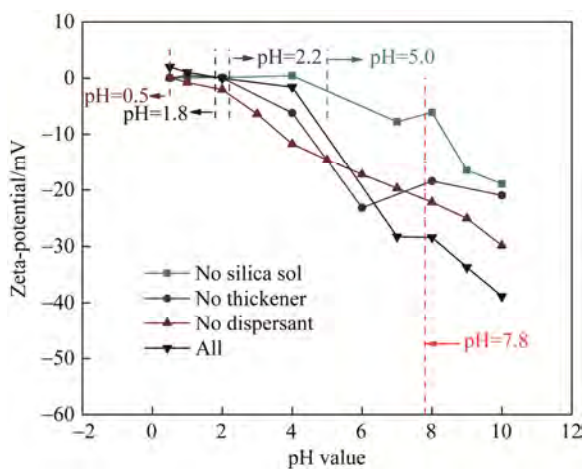


图 7 不同添加剂的浆液搅拌 18 h 后的 Zeta 电位
Fig. 7 Zeta potential of slurries with different additives after stirring for 18 h

2.4 浆液湿球磨后粒径对浆液流变特性及负载量和粘附性的影响规律

图 8 为以硅溶胶作为粘结剂、30%固含量、pH 值为 7.3 的经湿球磨后浆液内颗粒粒径分布随球磨时间的变化关系。各球磨时间对应的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 如表 3 所示。由表 3 可知,随着球磨时间增加,平均粒径降低。图 8 中每条曲线均有 2 个峰值,其中

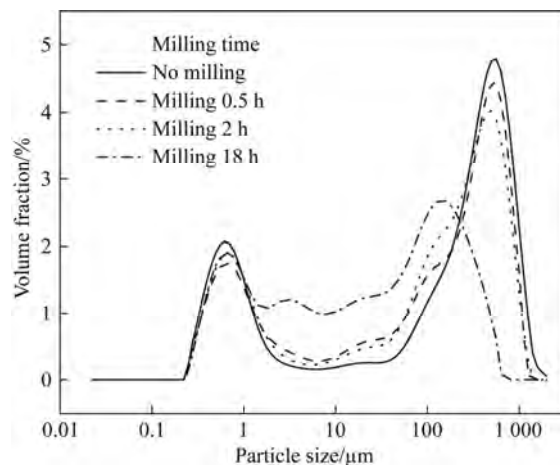


图 8 催化剂粒径分布随球磨时间的变化关系
Fig. 8 Variation of catalyst particle size distribution with milling time

表 3 不同湿球磨时间下浆液内粒径分布
Table 3 Particle size distribution in slurry under different wet milling time

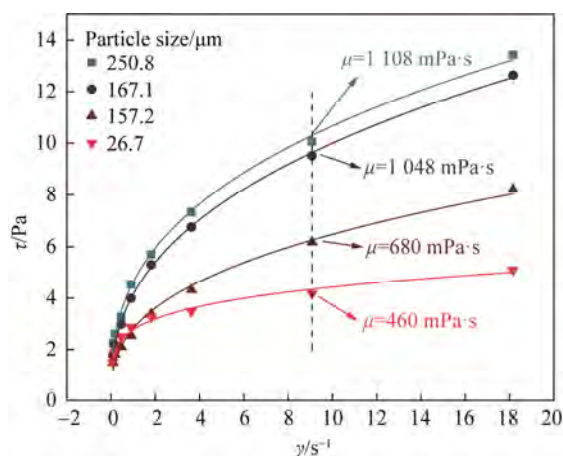
Milling time/h	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
0	0.560	250.770	761.180
0.5	0.620	167.110	657.700
2.0	0.610	157.180	636.630
18.0	0.605	26.716	248.316

较小的峰值在 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 对应催化剂颗粒尺寸, 较大的峰值在 $800\ \mu\text{m}$ 左右, 对应了聚合物网状结构。随着球磨时间的增加, 较小粒径的峰值变化不大, 较大粒径的峰值强度有下降趋势, 球磨 18 h 较未球磨的峰值粒径明显减小($\sim 180\ \mu\text{m}$), 同时粒径在 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 区间的颗粒增多。

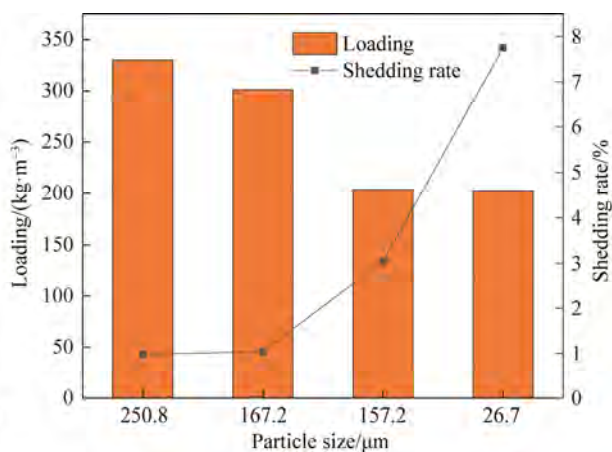
图 9 为不同粒径对应的浆液流变曲线和黏度以及负载型催化剂负载量脱落率。由图 9 可见, 随着粒径的降低, 浆液黏度降低, 浆液剪切稀化程度提高。随着粒径减少, 负载量、脱落率分别减少、增加; 球磨 0.5 h 粒径从 $250.8\ \mu\text{m}$ 下降至 $167.2\ \mu\text{m}$, 但对脱落率几乎无影响, 球磨 2 h 得到的粒径 $157.2\ \mu\text{m}$ 和球磨 18 h 得到的粒径 $26.7\ \mu\text{m}$ 对应的负

载量几乎一致。以上结果可解释为, 湿球磨并不会降低催化剂颗粒原始尺寸, 反而会促使大分子网状结构发生断裂, 可能弱化分子间的相互缠结作用, 与图 9a 对应, 随着浆液内网状结构被破坏, 大小不均匀的团聚物被分散开, 黏度下降, 同时团聚物之间易碰撞沉降, 当浆液受到剪切力时, 浆液剪切变稀现象更显著。由于不均匀团聚物会破坏浆液稳定性, 涂层中催化剂颗粒间的连锁作用变弱^[23], 导致最终粘附性下降(图 9b)。

在本研究以增稠剂大分子和硅溶胶共存的浆液体系中, 湿法球磨对负载型催化剂的负载带来不利影响。图 10 为硅溶胶体系下未球磨和经过不同球磨时间后的负载型催化剂 SEM 照片, 未球磨的催化剂



(a) Rheological curve with milling time



(b) Loading and shedding rate with milling time

图 9 浆液及负载特性随球磨时间变化关系

Fig. 9 Relationship between slurry and loading characteristics with milling time

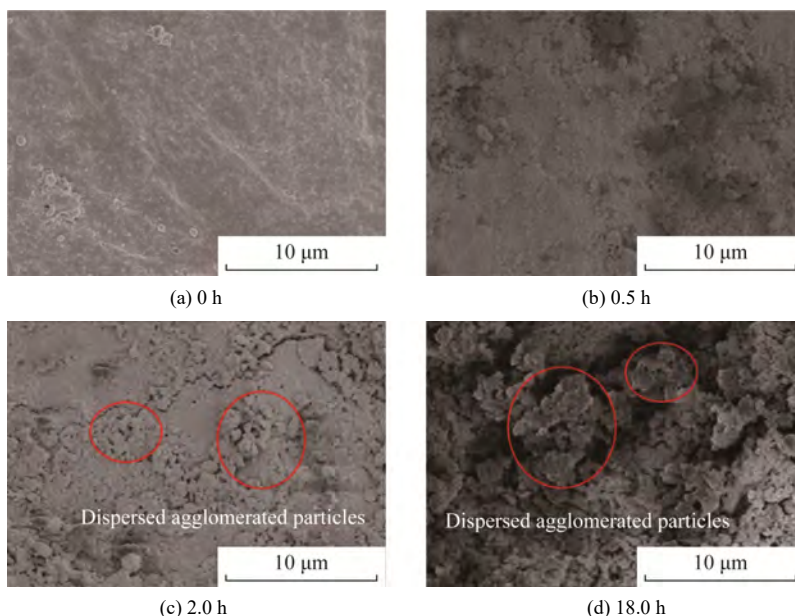


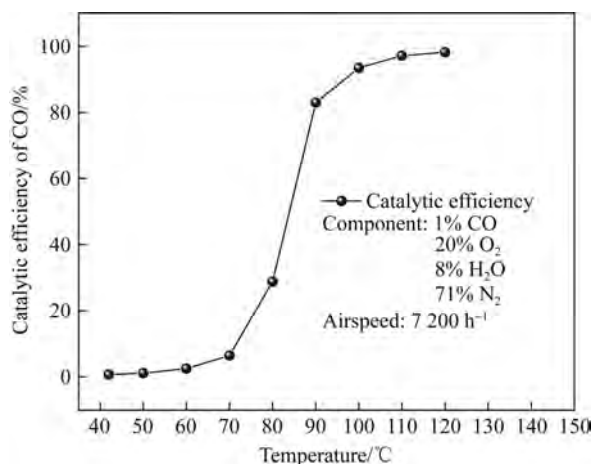
图 10 球磨 0、0.5、2.0、18.0 h 下的负载型催化剂扫描电子显微镜照片

Fig. 10 SEM images of coated catalyst under milling 0, 0.5, 2.0, 18.0 h

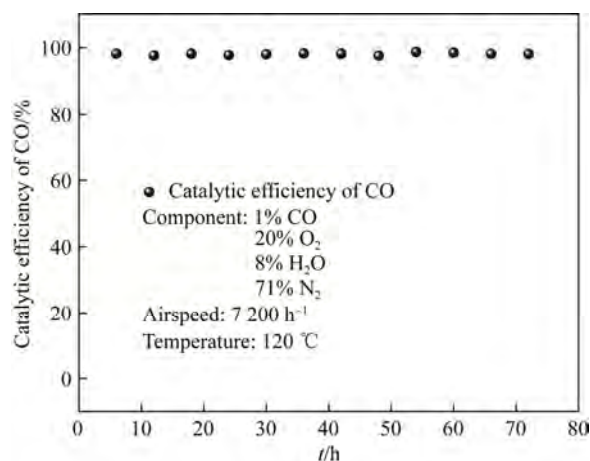
颗粒与颗粒之间的结合良好, 催化剂颗粒密集、均匀附着, 有助于形成较高的催化剂涂层粘附性。然而, 随着球磨时间的增加, 催化剂颗粒大小分散性变差, 催化剂颗粒团聚现象越发显著, 催化剂颗粒间结合致密度变差。

2.5 催化效率及稳定性测试

如图 11a 所示, 以 30% 固含量、硅溶胶作为粘结剂、浆液 pH 值为 7.3 的未湿球磨负载型催化剂作为优选样品进行 CO 催化效率测试, 采用实际工业烟气潮湿气氛: 1% CO, 20% O₂, 8% H₂O, 71% N₂, 空速为 7 200 h⁻¹, 在该条件下测试了 CO 的催化效率, 在 110 °C 下 CO 催化效率可达 99.28%, 表现出良好的催化性能和抗水性能。图 11b 为 120 °C 温度下 72 h 内的催化效率随时间的变化关系, CO 催化效率始终保持在 98% 以上, 具备一定的工业应用前景。



(a) Relationship between catalytic efficiency and temperature of CO



(b) Catalytic efficiency stability of CO

图 11 CO 催化效率及稳定性随稳定和时间变化关系
Fig. 11 Relationship of catalytic efficiency and stability of CO with stability and time

3 结论

采用真空涂敷法在堇青石载体上制备负载型铜锰基催化剂, 研究了浆液特性对催化剂负载性能的影响规律及潜在机制, 结果表明: 固含量的升高提高了浆液黏度, 增加了浆液内由增稠剂和硅溶胶缠结形成的网状结构, 有效地增加了催化剂负载量和涂层粘附性; 硅溶胶作为粘结剂其自身的负电荷强力吸引催化剂颗粒, 可有效地增强涂层的附着力; 浆液 pH 值通过 Zeta 电位影响浆液特性, pH 值越大, Zeta 电位越小, 浆液分散越均匀稳定性越高, 但过高的 pH 值并不会带来更优的负载效果; 球磨会破坏浆液内均匀稳定的网状结构, 大大降低了浆液黏度和稳定性, 同时也为催化剂的负载量和粘附性带来了不利影响。优选硅溶胶质量分数为 30%、pH 值为 7.3、固含量为 30% 的未球磨浆液, 得到负载量为 216 kg·m⁻³、脱落率为 0.6%, CO 催化效率大于 98% (7 200 h⁻¹、120 °C、8% H₂O) 的负载型催化剂。

参考文献:

- [1] MURRT M, GAVRIILIDIS A. Catalytic combustion of methane[J]. Fuel Processing Technol 2003, 42(2/3): 339-359.
- [2] NISHLAN Govender. Controlling factors in the selective conversion of *n*-butane over promoted VPO catalysts at low temperature[J]. Catal Today, 2004, 97(4): 315-324.
- [3] ZHANG, Zhixiang, ZHENG Jiang. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review[J]. Catal Today, 2016, 264: 270-278.
- [4] 唐晓龙, 郝吉明, 易红宏, 等. 活性炭改性整体催化剂上低温选择性还原 NO_x[J]. 中国环境科学 2007, 27(6): 6.
TANG Xiaolong, HAO Jiming, YI Honghong, et al. J Environ Sci (in Chinese), 2007, 27(6): 6.
- [5] 麦荣坚, 李永峰, 余林, 等. VOCs 催化燃烧整体式催化剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010(8): 4.
MAI Rongjian, LI Yongfeng, YU Lin, et al. New J Chem (in Chinese), 2010(8): 4.
- [6] 麦荣坚, 李永峰, 余林, 等. 堇青石蜂窝陶瓷上真空抽提法涂覆氧化铝涂层的研究[J]. 材料导报 2010, 24(S1): 207-209, 219.
MAI Rongjian, LI Yongfeng, YU Lin, et al. Mater Rev (in Chinese), 2010, 24(S1): 207-209, 219.
- [7] ALEXANDER Nijhuis T. Preparation of monolithic catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2001, 43(4): 345-380.
- [8] 赵阳, 郑亚峰, 辛峰. 整体式催化剂性能及应用的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(4): 6.
ZHAO Yang, ZHENG Yafeng, XIN Feng. React Chem Eng (in Chinese), 2004, 20(4): 6.
- [9] MEILLE V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces[J]. Appl Catal A-Gen, 2006, 315: 1-17.
- [10] 韩文, 唐晓龙, 李建新, 等. 堇青石整体式催化剂涂层制备及研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(6): 43-48.
HAN Wen, TANG Xiaolong, LI Jianxin, et al. New Chem Mater (in Chinese), 2020, 48(6): 43-48.

- Chinese), 2020, 48(6): 43–48.
- [11] DUAN R. DeNO_x performance of Cu–Mn composite catalysts prepared by the slurry coating method[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2014, 111(1): 235–245
- [12] LUCKHAM, P F. The rheology of aqueous alumina suspensions in the presence of hydroxyethylcellulose as binder[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19(15): 2605–2612.
- [13] AVILA P. Monolithic reactors for environmental applications a review on preparation technologies[J]. *Chem Eng J*, 2005, 109(1–3): 11–36.
- [14] LIN Y S. Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol–gel methods[J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(3): 715–720.
- [15] MITRA B, KUNZRU D. Washcoating of different zeolites on cordierite monoliths[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 91(1): 64–70.
- [16] AGRAFIOTIS C, TSETSEKOU A. The effect of processing parameters on the properties of γ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs[J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(4): 951–960.
- [17] PALMQVIST L, LYCKFELDT O. Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2006, 274(1–3): 100–109.
- [18] SONG S X, YIN J, ZHU Y Z, et al. Optical coating on C/SiC composites via aqueous slurry painting and reaction bonding[J]. *J Inorg Mater*, 2017, 32(2): 210–214.
- [19] ZASPALIS V T, PRAG W V, KEIZER K, et al. Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes[J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(4): 1023–1035.
- [20] BINNER J G P, MCDERMOTT. Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions[J]. *Ceram Int*, 2006, 32(7): 803–810.
- [21] GERMANI G, STEFANESCU A, SCHUURMAN Y, et al. Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels[J]. *Chem Eng Sci*, 2007, 62(18): 5084–5091.
- [22] 田久英, 卢菊生, 吴宏. 堇青石蜂窝陶瓷载体涂层的制备研究[J]. *徐州师范大学学报(自然科学版)*, 2008, 26(4): 68–71.
TIAN Jiuying, LU Jusheng, WU Hong. *J X Univ Technol (in Chinese)*, 2008, 26(4): 68–71.
- [23] HE L, FAN Y, LUO L, et al. Preparation of Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst coating in microreactors for catalytic methane combustion[J]. *Chem Eng J*, 2019, 380: 122424.
- [24] 李莎莎, 李林, 贺智勇, 等. 高固含量氧化锆水系料浆的制备[J]. *耐火材料*, 2018, 52(4): 268–272.
LI Shasha, LI Lin, HE Zhiyong, et al. *Refract (in Chinese)*, 2018, 52(4): 268–272.
- [25] HARRIS J. Rheology and Non-Newtonian Flow[M]. *Engineering Applications*, 1977.
- [26] ADEGBITE S. Coating of catalyst supports-links between slurry characteristics, coating process and final coating quality[D]. 2010.
- [27] KENDALL K. Effect of ionic strength on the adsorption of cationic polyelectrolytes onto alumina studied using electroacoustic measurements[J]. *Powder Technol*, 2000, 113(1/2): 148–157.
- [28] DAN L, YAO X, YONG Y, et al. Rheological Properties of SiC–ZrB₂ Composite Suspensions[J]. *J Inorg Mater*, 2013, 28(5): 566–570.
- [29] RAO A S. Effect of the surface active agents on the rheology of aqueous alumina slips[J]. *Ceram Int*, 1988, 14(1): 17–25.
- [30] BIRDI E S. Handbook of Surface and Colloid Chemistry[M]. 世界图书出版公司, 1999.
- [31] VELAMAKANNI B V, CHANG J C, LANGE F F, et al. New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces[J]. *Langmuir*, 2002, 6(7): 1323–1325.
- [32] 王浚, 高濂. 高固含量 Y-TZP 悬浮液的流变学特性[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(4): 651–651.
WANG Jun, GAO Lian. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 1999, 14(4): 651–651.
- [33] LI X, ZHONG H, ZHANG J, et al. Powder characteristics on the rheological performance of resin-based zirconia suspension for stereolithography[J]. *J Inorg Mater*, 2020, 35(2): 5.
- [34] MARON S, PIERCE P. Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles[J]. *J Colloid Sci*, 1956, 11(1): 80–95.
- [35] 戴民, 魏征, 李秀. 聚合物砂浆保水性研究[J]. *混凝土*, 2015(7): 128–130.
DAI Min, WEI Zheng, LI Xiu. *Concrete (in Chinese)*, 2015(7): 128–130.
- [36] FAN Z, CHEN J Y. Modelling of rheological behaviour of semisolid metal slurries Part 2-Steady state behaviour[J]. *Mater Sci Technol*, 2013, 18(3): 243–249.