

基于纳米纤维覆层的除尘滤料制备

郭颖赫, 赫伟东, 田新娇, 柳静献

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用静电纺丝技术制备了用于除尘领域的涤纶纳米纤维膜, 利用扫描电子显微镜对纤维膜微观形貌进行表征, 确定了最佳纺丝条件, 并将该条件下制得的纳米纤维膜附着在除尘滤料表面, 对其进行阻力特性、分级计数效率及动态过滤性能测试。结果表明, 15 kV 纺丝电压、21 cm 接收距离、18% 纺丝液质量分数为最佳纺丝条件, 在该条件下制备的纳米纤维过滤材料阻力较低, 清灰性能良好, 对 3 μm 以下的微细粒子过滤效率达到 99.99% 以上, 效率提升明显, 能有效控制微细颗粒物。

关 键 词: 静电纺丝; 纳米纤维; 过滤材料; 纺丝参数; 过滤效率

中图分类号: X 513 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)06-0881-05

Preparation of Dust Removal Felt Filter with Nanofibers Membrane

GUO Ying-he, HE Wei-dong, TIAN Xin-jiao, LIU Jing-xian

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Jing-xian, E-mail: 82003@126.com)

Abstract: The polyester nanofiber membrane used in the field of dust removal was prepared by electrospinning. The fiber membrane microstructures were characterized by scanning electron microscopy. The optimum spinning conditions were determined. The nanofiber membrane under the optimum spinning conditions was attached to the filter surface, and the resistance characteristics test, the classification efficiency test and dynamic filtration performance test were applied to the nanofiber membrane filter. The results indicated that 15 kV spinning voltage, 21 cm receiving distance and 18% spinning solution concentration are the optimum spinning conditions. The nanofiber filter prepared under the optimum spinning conditions has low resistance and good cleaning performance. The filtration efficiency of fine particles below 3 μm is over 99.99%, the filtration efficiency is improved obviously, which can effectively control the fine particles.

Key words: electrospinning; nanofibers; filter; spinning parameters; filter efficiency

在现代工业经济高速发展的今天,环境问题正日益严重。以 PM_{2.5} 为主的雾霾是近年来主要的大气环境问题^[1-2]。研究表明,颗粒物越小对人体的危害越大^[3-4]。袋式除尘是去除微细颗粒物的有效途径,滤袋是其最核心的部分^[5-6]。目前,在 5 mg/m³ 的高排放要求下,袋式除尘过滤材料对于超细粒子的过滤效率有很大的提升空间。静电纺纤维膜因具有孔径小、高孔隙率、纤维均一性好等优点,使其在过滤领域备受关注^[7-8]。美国康奈尔大学的 Li 等^[9]制备了静电纺聚酰胺 6 纤维,发现其空气过滤性能明显高于传统空气过滤材

料;Kim 等^[10]制备的用于机车空调过滤器的静电纺聚碳酸酯(PC),其对 0.3 μm 颗粒的过滤效率可达 99.98% 以上。国内外学者对纳米纤维膜性能的研究和应用涉及能源、环境、生物医学等众多行业,但用于烟气除尘滤料的研究尚未见报道。

涤纶滤料是用量最多的过滤材料,在工业除尘中占据重要地位。涤纶的基本组成物质是聚对苯二甲酸乙二醇酯,简称 PET。本文利用静电纺丝技术制备涤纶纳米纤维膜,得出了最佳纺丝实验参数,并将制备的纳米纤维膜覆在除尘滤料表面,系统研究了其过滤性能,发现其微细颗粒捕集效

率显著提高,且过滤性能优于常用覆膜滤料.

1 静电纺丝制备纳米过滤材料

1.1 实 验

1.1.1 原料及设备

实验原料为涤纶树脂颗粒及有机溶剂. 溶剂由质量比为 4:1 的三氟乙酸(TFA)和二氯甲烷(DCM)混合组成. 实验设备为静电纺丝机.

1.1.2 纳米纤维膜的制备

定量的涤纶树脂颗粒置于溶剂中搅拌 4 h 后静置 2 h,配置成纺丝液待用. 实验装置喷丝头直径 0.6 mm,溶液推进速度 1 mL/h,环境温度 20 ℃,环境湿度 60%.

为了研究纺丝电压、纺丝液质量分数、纺丝接收距离对制备纳米纤维膜的影响,采用控制变量法获得单因素对样品参数的影响规律,通过比较 PET 纳米纤维膜的性能,确定最佳纺丝参数.

1.1.3 测试与表征

制备的纳米纤维膜采用 Ultra Plus 型场发射分析扫描电镜表征其形貌,结合 ImageJ 图像处理软件,随机测量纤维的直径,每个样本随机测量

100 根.

1.2 最佳参数的选取

1.2.1 纺丝电压

固定纺丝接收距离为 21 cm,纺丝液质量分数为 12%,纺丝电压在 5,10,15,20,25 kV 间变换进行实验.

电压为 5 kV 时不能收集到纤维,且纺丝过程喷丝头不断滴出纺丝液体. 将电压升高到 10 kV 后接收装置可以收集到纤维膜,因此,5 kV 电压并没有达到纺丝的临界电压. 电压由 10 kV 逐渐增大到 25 kV 时,纤维直径不断减小,纤维平均直径由 91.79 nm 降低至 78.31 nm. 如图 1 所示,当电压为 10 kV 时,纤维膜出现珠粒现象,这是因为溶液质量分数和黏度较低,分子间缠结较差,分子链在取向过程中断裂收缩形成珠粒. 电压为 20 和 25 kV 时,纤维膜均出现纤维粘连及不均匀现象,电压的升高增加了射流的不稳定性,影响了纤维的均匀性,同时电压过高使得小液滴在电场中的运动时间减少,溶剂不能得到充分的蒸发,溶剂落到纤维膜上发生纤维粘连现象. 因此确定 15 kV 为最佳纺丝电压.

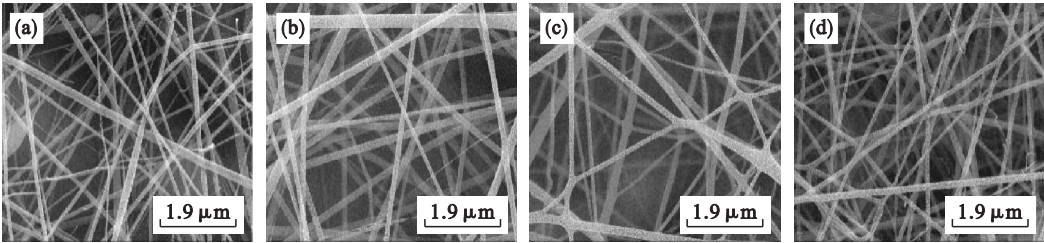


图 1 不同电压下纳米纤维膜扫描电镜图像
Fig. 1 SEM image of nanofiber membrane under different voltage
(a)—10 kV; (b)—15 kV; (c)—20 kV; (d)—25 kV.

1.2.2 纺丝液质量分数

固定纺丝接收距离为 21 cm,纺丝电压为 15 kV,纺丝液质量分数在 12%,5%,18%,20% 间变换时,纤维直径随着质量分数增加而增大,纤维直径平均值由 89.54 nm 增长到 509.54 nm. 如图 2 所示,当纺丝液质量分数为 12% 和 15% 时,纤

维膜均出现不同程度的粘连,这是因为聚合物溶液受力拉伸,溶液浓度较低,分子链缠结不足,不能有效抵抗外力作用发生断裂,聚合物分子链的黏弹性趋于收缩,形成不规则纤维. 当质量分数为 18% 及 20% 时,纤维膜形貌均较良好,但 20% 的纤维直径较大,因此确定 18% 为最佳纺丝液质量分数.

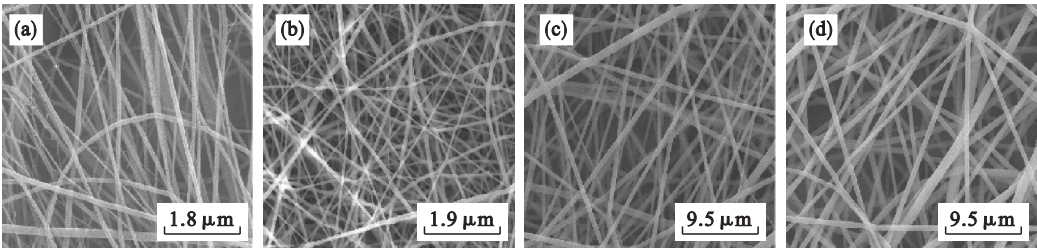


图 2 不同纺丝液质量分数下纳米纤维膜扫描电镜图像
Fig. 2 SEM image of nanofiber membrane under different spinning concentration
(a)—12%; (b)—15%; (c)—18%; (d)—20%.

1.2.3 纺丝接收距离

固定纺丝液质量分数为18%，纺丝电压为15 kV，纺丝距离在8,15,21,30 cm间变换.如图3所示,当接收距离在8~21 cm范围时,纤维直径随着距离增加而减小;当接收距离为8和15 cm时,均出现了纤维粘连;当距离为21 cm时,纤维直径达到最小值,纤维膜整体形貌良好;当接收距离在21~30 cm范围时,纤维直径开始逐渐增加,

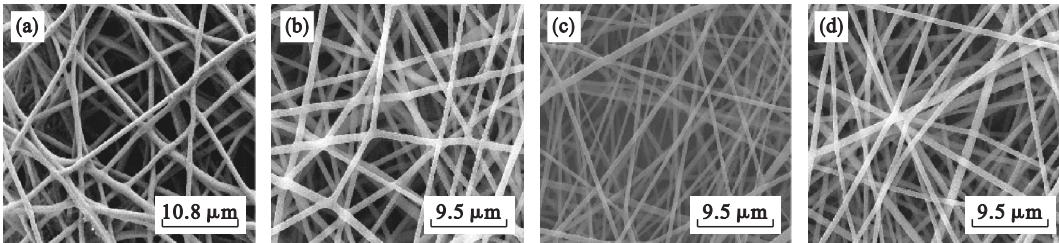


图3 不同接收距离下纳米纤维膜扫描电镜图像
Fig.3 SEM image of nanofiber membrane under different receiving distance
(a)—8 cm; (b)—15 cm; (c)—21 cm; (d)—30 cm.

以上确定最佳纺丝参数为接收距离21 cm, 纺丝液质量分数18%, 纺丝电压15 kV,在该参数下制备纳米纤维过滤材料.

1.3 过滤材料的制备

利用除尘用针刺毡滤料作为基本样品,分别在滤料表面覆以纳米纤维膜制成复合滤料,与常用的常规针刺毡滤料、覆膜滤料进行对比实验,研究其阻力特性、分级计数效率及动态过滤性能.

纳米纤维膜采用两种方式附着,一种是将纺好的纳米纤维膜后覆于针刺毡滤料上,另一种是将针刺毡滤料作为接收基材,直接将纳米纤维膜纺于其上.

膜的厚度是影响过滤性能的重要因素,为了排除膜厚度对实验结果的影响,本文纺制的纳米纤维膜(NM)与覆膜滤料的聚四氟乙烯薄膜(PTFE)厚度基本一致,分别为23.654,23.712 μm.

2 过滤测试

2.1 设备

1) 分级计数效率装置:使用TSI 9306型粒子计数器,测试的粒径范围:≤0.3,0.3~0.5,0.5~1,1~3,3~5,5~10 μm;测试粉尘为大气尘,测试风速为1.42 m/min,采样流量为2.84 L/min.

2) 动态过滤测试装置:采用由东北大学滤料检测中心研发的符合“GB/T 6719—2009 袋式除尘器技术要求”以及ISO 11057—2011的测试装置进行.该装置模拟袋式除尘器的实际运行状态,研究滤料在过滤中随着被捕集粉尘在其表面的附

纤维膜出现轻微粘连,纤维膜形貌变差.接收距离对纳米纤维具有双重影响:距离过短时,电场强度增大,射流加速,射流飞行时间缩短,收集的纤维存在大量溶剂,将导致纤维粘连;距离过大时,电场强度减弱,射流加速度减小,拉伸作用减弱,将会导致纤维直径增大.由此确定最佳纺丝距离为21 cm.

着,其阻力增长的情况以及效率参数,通过控制喷吹压力、喷吹时间、粉尘浓度等实验条件,进行动态过滤性能测试.测试装置如图4所示.

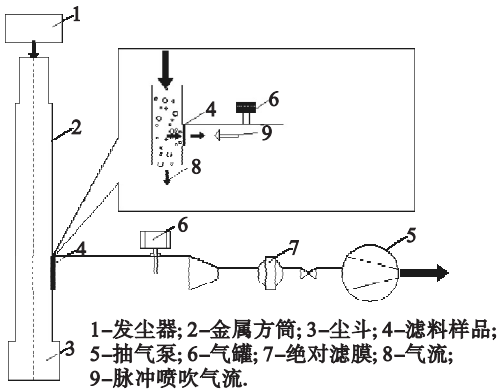


图4 动态过滤性能测试装置
Fig.4 Experimental setup of overall efficiency test

动态过滤性能测试采用的粉尘为氧化铝(Al_2O_3)粉尘,中位径为6.2 μm,过滤风速为3 m/min,过滤面积为165.05 cm^2 ,入口粉尘质量浓度为5 g/m^3 .阻力达到500 Pa 喷吹清灰为一个周期,定压清灰周期为10次.

2.2 过滤性能测试

针刺毡滤料是目前工业上应用最为广泛的滤料,但对于超细颗粒的过滤效率仍有提升空间,覆膜滤料是在针刺毡表面覆以双向拉伸的聚四氟乙烯(PTFE)薄膜,具有很高的过滤效率和良好的清灰性能,但由于覆膜很薄且脆弱,工业应用中容易破损而失效,业界正在寻找各种替代途径.

本实验研究四种典型样品的性能,分别为1号:常规针刺毡.

2 号:将纺制好的纳米纤维膜后覆于常规针刺毡,即后处理纳米纤维膜滤料.

3 号:将常规针刺毡作为接收基材,直接将纳米纤维膜纺于滤料,即纺制纳米纤维膜滤料.

4 号:覆以 PTFE 膜的针刺毡,即覆膜针刺毡滤料.

四种样品的阻力特性如图 5 所示.

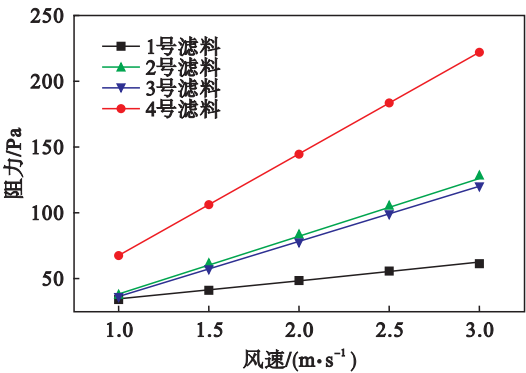


图 5 四种过滤材料阻力特性曲线

Fig. 5 Resistance characteristic curve of different felt filters

可以看出,1 号阻力最低,4 号阻力最高.两种方式制备的纳米纤维膜滤料阻力特性相差不大,2 号略大于 3 号.

四种样品的分级效率如图 6 所示.

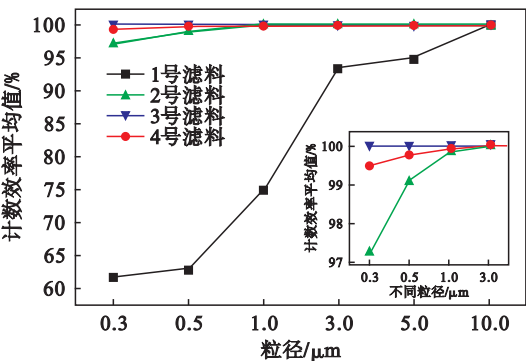


图 6 滤料分级计数效率

Fig. 6 Classification efficiency of felt filters

1 号滤料对粒径为 0.3 ~ 1 μm 的粒子过滤效率集中在 60% ~ 75% 之间,对于 1 ~ 10 μm (不含 10 μm) 的粒子计数效率 < 100%. 2 号、3 号、4 号滤料对粒径为 3 μm 以上的粒子计数效率均为 100%;对粒径为 0.3 ~ 3 μm 范围的粒子的计数效率,2 号 > 97%, 3 号 > 99.99%, 4 号 > 99.4%.

对比几种样品,3 号滤料效率高于其他三种滤料,纳米纤维孔径尺寸小,孔隙率高,单位面积内纤维数量多,这是其过滤效率高的主要原因;另一方面,纤维直径减小,纤维比表面积增大,增强了纤维的吸附效应,同时增加了颗粒物与纤维的接触几率,特别是对于常规滤料无法捕集的微细

颗粒. 2 号滤料虽然为相同的纳米纤维膜,但因覆膜方法的不同使得纤维膜不能很好地与滤料紧密结合,且在覆膜过程中纳米纤维膜易损坏. 4 号滤料效率也较高,但其阻力是 3 号滤料的 2 倍. 在阻力方面,3 号滤料阻力最小,这是因为虽然纳米纤维膜的孔径小,但其孔隙率高. 因此将针刺毡滤料作为接收基材,将纳米纤维层纺于其上制备本文滤料的最好方式,制备的滤料对于 3 μm 以下微细颗粒物的过滤效率可达到 99.99% 以上,对滤料效率的提升有重要意义.

动态过滤性能测试:

1) 第一过滤周期比较. 四种滤料第一个周期滤料阻力如图 7 所示.

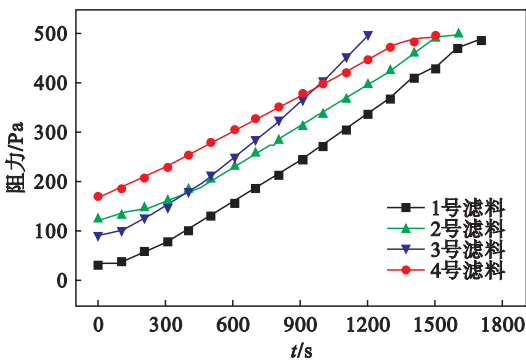


图 7 四种滤料第一个周期阻力变化

Fig. 7 Filtration resistances of felt filter

由图 7 可知,对初始阻力而言,4 号滤料最高,1 号最低,2 号和 3 号滤料介于两者之间.

到达 500 Pa 所需要的时间,1 号滤料最长,3 号滤料最短. 1 号滤料由于孔隙和纤维直径尺寸大,粉尘穿透率高,因此阻力增长缓慢;对于三种覆膜滤料,粉尘积聚在膜表面,因此阻力增长速度较快.

2) 10 个过滤周期比较. 四种滤料 10 个周期需要的时间如图 8 所示.

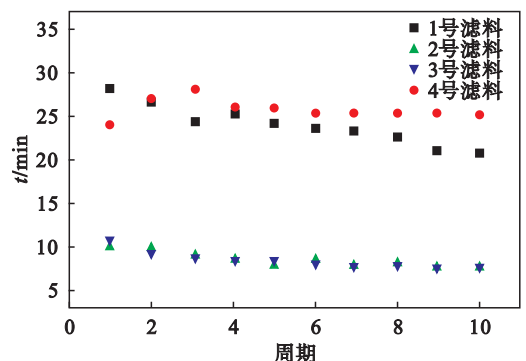


图 8 四种滤料 10 个周期需要的时间

Fig. 8 Time required for 10 cycles of felt filter

由图 8 周期间隔变化趋势可知,随着实验时间推移、清灰次数增加,1 号滤料喷吹周期的时间

间隔不断缩短,而覆膜滤料在清灰的后期阶段时间变化幅度不大.1号滤料由于气流中的粉尘进入了滤料内部,喷吹难以使粉尘脱落,因此虽然前期喷吹周期间隔较长,但后期阻力增长迅速,到达相同阻力需要的时间减少.覆膜后,粉尘渗透减少,喷吹后附着在膜表面的粉尘掉落,因此达到相同阻力需要的时间减少幅度较小.2号和3号样品变化基本一致,时间变化幅度均较小.

3) 10个周期的残余阻力.10个周期的残余阻力如图9所示.由图9可知,随着清灰周期的增加,各周期的残余阻力随着过滤时间的延长而增大.2号和3号滤料残余阻力增长均小于4号滤料,尤其是3号滤料残余阻力增长缓慢.

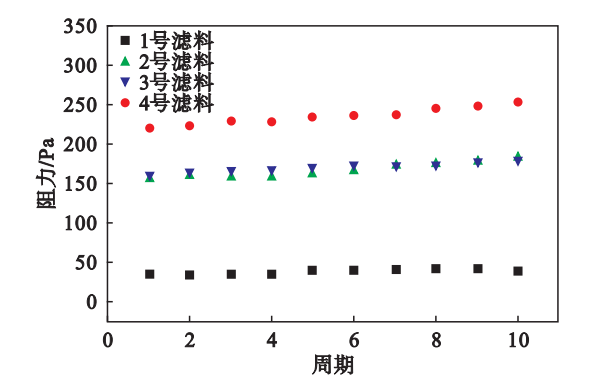


图9 四种滤料10个周期残余阻力

Fig. 9 Residual resistance of felt filter for 10 cycles

综上所述,3号滤料过滤效率最高,残余阻力低,清灰周期均匀平稳,在经大量喷吹振打后纳米纤维滤料仍能保持良好性能,优势明显.

3 结 论

1) 通过对实验条件及设备的调整优化,成功制备了涤纶纳米纤维膜,确定了最佳工艺参数.

2) 纺丝电压、纺丝液浓度、纺丝接收距离是影响纤维尺寸的重要参数,纺丝电压在10~25 kV时,涤纶纤维直径随着纺丝电压的增加而减小;纺丝液质量分数在12%~20%时,涤纶纤维直径随着纺丝液浓度的增加而增大;当纺丝接收距离在8~30 cm时,涤纶纤维直径随着距离增加先减小后增加.

3) 覆膜会导致滤料阻力升高,覆膜针刺毡滤料以及本文制备的纳米纤维膜滤料相比较,两种纳米纤维滤料阻力均小于覆膜针刺毡滤料.

4) 四种样品的分级效率表明,常规针刺毡滤料对粒径为0.3~1 μm的微细粒子效率较低,本

文制备的纳米纤维膜滤料对微细粒子分级效率的提高效果显著.

5) 本文制备的纳米纤维过滤材料,阻力较低,清灰性良好,对3 μm以下的微细粒子过滤效率均可达到99.99%以上,解决了过滤材料对微细颗粒捕集效率不高的问题.

参考文献:

[1] Wang J L, Zhang Y H, Shao M, et al. Quantitative relationship between visibility and mass concentration of PM_{2.5} in Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006,18(3):475-481.

[2] 吴兑. 近十年中国灰霾天气研究综述[J]. *环境科学学报*, 2012,32(2):257-269.

(Wu Dui. Hazy weather research in China in the last decade: A review[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012,32(2):257-269.)

[3] Buhre B J P, Hinkley J T. Fine ash formation during combustion of pulverized coal-coal property impacts[J]. *Fuel*, 2006,85(2):185-193.

[4] 王金波,孙熙,柳静献,等. 袋式除尘器滤料及配件手册[M]. 2版. 沈阳:东北大学出版社,2007:1-20.

(Wang Jin-bo, Sun Xi, Liu Jing-xian, et al. Handbook of filter and fittings for bag house[M]. 2nd ed. Shenyang: Northeastern University Press, 2007:1-20.)

[5] 柳静献,张海燕,常德强,等. NO₂对烟气除尘用聚苯硫醚滤料机械性能的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2010,31(7):1030-1034.

(Liu Jing-xian, Zhang Hai-yan, Chang De-qiang, et al. Effect of NO₂ on mechanical properties of polyphenylene[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2010,31(7):1030-1034.)

[6] Liu J X, Pui D Y H, Wang J. Removal of airborne nano particles by membrane coated filters[J]. *Science of the Total Environment*, 2011,409(22):4868-4874.

[7] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotake M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003,63(15):2223-2253.

[8] Holzelstelster A, Rudisile M, Greiner A, et al. Structurally and chemically heterogeneous nanofibrous nonwovens via electrospinning[J]. *European Polymer Journal*, 2007,43(12):4859-4867.

[9] Li L, Frey M W, Green T B. Modification of air filter media with nylon-6 nanofibers[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2006,1(1):1-22.

[10] Kim S, Nam Y, Rhee D, et al. Preparation and characterization of antimicrobial polycarbonate nanofibrous membrane[J]. *European Polymer Journal*, 2007,43(8):3146-3152.