

纳米纤维膜对滤料性能影响的实验研究

郭颖赫, 赫伟东, 柳静献

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用静电纺丝的方法制备了“三明治”结构的纳米涤纶滤料, 并对增加纳米膜前后的涤纶滤料进行动态性能测试. 结果表明: 在洁净过滤阶段初期, 纳米涤纶滤料阻力增长较快, 随着过程的推进, 阻力增长逐渐缓慢, 完成每个周期需要的时间大于涤纶滤料, 纳米涤纶滤料粉尘剥离率为 96.9%. 老化阶段纳米涤纶滤料阻力增长了 81.9 Pa, 涤纶滤料增长了 112.3 Pa. 稳定过滤阶段纳米涤纶滤料阻力增长缓慢, 完成周期时间长, 粉尘剥离率为 99.89%. 纳米涤纶滤料的阻力性能明显优于涤纶滤料.

关 键 词: 滤料; 静电纺丝; 涤纶; 袋式除尘; 阻力; 纳米涤纶滤料

中图分类号: X 513 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)11-1662-05

Experimental Study on the Influence of Nanofiber Membrane on the Performance of Filter Media

GUO Ying-he, HE Wei-dong, 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 nano-polyester filter with “sandwich” structure was prepared by electrospinning method. The dynamic performance of the polyester filter with or without the nanofiber membrane was tested. The results indicate that at the beginning of fresh filter stage, the resistance of nano-polyester filter increase rapidly. As the process progresses, the resistance grows slowly and the time required to complete each cycle is longer than polyester filter, the dust stripping rate of nano-polyester filter is 96.9%. At the aged stage, nano-polyester filter resistance increases by 81.9 Pa and polyester filter increases by 112.3 Pa. At the stabilized stage, the dust stripping rate of nano-polyester is 99.89% with the resistance growth slowly and long-time filtration cycle. The performance of nano-polyester filter is obviously better than that of polyester filter.

Key words: filter; electrospinning; polyester; baghouse; resistance; nano-polyester filter

近年来,随着工业的快速发展,我国的空气质量日益恶化.雾霾问题几乎覆盖了我国的大部分地区,PM_{2.5}等环境问题已经成为大众关注的焦点^[1-3].随着我国环保标准的提高,袋式除尘技术已经成为除尘发展的必然趋势,滤料是袋式除尘器的核心,其性能直接决定了除尘效果^[4-5].理论和研究表明,过滤材料的过滤效率随着纤维直径的减小而显著提高,因此,减小过滤材料的纤维直径是改善滤料性能的有效手段^[6-7].静电纺丝技术是制造纳米纤维的主要技术手段,其制备的纳

米纤维膜具有孔径小,孔隙率高、纤维均一性好等优点^[8],在空气过滤、防护服、传感器、创伤包敷、工程支架等领域得到广泛关注^[9-10].静电纺纳米纤维膜与传统滤料相比,拥有更高的过滤效率和更好的性能,可有效过滤微细粒子,因此得到广泛关注.Li等^[11]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;Nakata等^[12]制备出高耐热空气过滤器,对电纺膜聚醚砜(PES)进行了评价.Kim等^[13]通过静电纺丝所制聚碳酸酯纤维膜对微细颗粒的过滤效率高

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家“十三五”重大专项(2017YFC0211801, 2016YFC0801704, 2016YFC0203701, 2016YFC0801605, 2017YFC0211800); 国家“十二五”科技支撑项目(2015BAK40B00)

作者简介: 郭颖赫(1992-),女,内蒙古赤峰人,东北大学博士研究生;柳静献(1966-),男,河北元氏人,东北大学教授,博士生导师.

达 99.98% .

纳米膜用于一次性、不可再生的空气净化材料表面加强层的研究已有报道^[11-12],但把纳米膜粘附于袋式除尘用针刺毡滤料,耐受高强度的反吹气流进行强制再生、长期使用的研究尚未见报道.

涤纶的基本组成物质是聚对苯二甲酸乙二醇酯,它是世界上产量最大、应用最广泛的合成纤维.涤纶广泛应用于工业除尘滤料中,涤纶布袋除具有孔隙率高、透气性好、集尘效率高、使用寿命长等优点外,还具有非常好的耐酸碱性及耐磨性,因此它是使用量最为广泛的滤料之一.^[14-15].

本文以涤纶针刺毡滤料为基材,热熔型布用胶膜为胶粘层,通过静电纺丝将涤纶纳米纤维均匀地纺制在布用胶上,通过热压的方式将涤纶纳米纤维膜与涤纶针刺毡滤料紧密地结合,制得复合纳米涤纶针刺毡滤料.对复合材料进行动态性能测试,对比了涤纶针刺毡滤料和纳米涤纶针刺毡滤料的动态性能,探索了改进滤料性能的新方法.

1 实验方案

1.1 实验原料及装置

纺丝实验原料为涤纶树脂颗粒及有机溶剂.溶剂由质量浓度比为 4:1 的三氟乙酸(TFA)和二氯甲烷(DCM)混合组成.接收基材使用涤纶针刺毡,在涤纶针刺毡上覆盖一层布用胶,用来牢固粘结涤纶针刺毡和涤纶纳米纤维膜.纳米级二氧化硅为德国赢创德固赛生产,原生粒子平均粒径为 12 nm.实验设备为静电纺丝机,其原理图如图 1 所示.

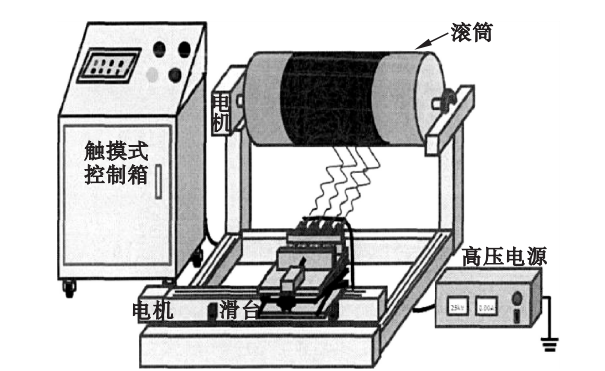


图 1 静电纺丝原理图
Fig. 1 Schematic of electrospinning

1.2 样品制备

定量的涤纶树脂颗粒置于溶剂中搅拌 4 h 后静置 2 h,将一定质量的二氧化硅纳米颗粒放入溶

液中,配置涤纶树脂质量分数为 18%、二氧化硅质量分数为 4% 的纺丝液待用.实验过程纺丝电压为 15 kV,接收距离为 21 cm,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 22 ℃,环境湿度 50% . 纺丝时间为 3 h.

将涤纶针刺毡滤料固定在滚筒上作为接收基材,在滤料上放置一层布用胶,将涤纶纳米纤维膜纺制在布用胶上,制备成 3 层结构的复合滤料,纺丝 3 h 后取下样品,通过热压的方式将涤纶纳米纤维膜和涤纶针刺毡紧密地粘在一起,形成涤纶纳米纤维针刺毡滤料.样品示意图如图 2 所示.

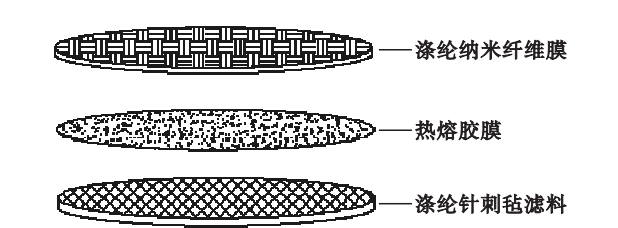


图 2 样品示意图
Fig. 2 Schematic of sample

1.3 动态过滤测试

实验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 Air quality—Test method for filtration characterization of cleanable filter media”的测试装置.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、粉尘质量浓度等实验条件,进行动态过滤性能测试,滤料动态性能测试装置如图 3 所示.

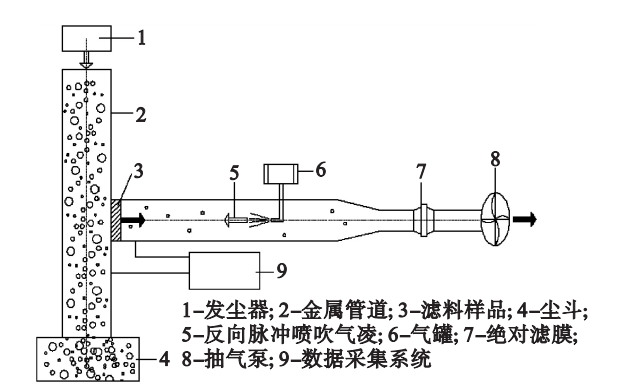


图 3 测试装置
Fig. 3 Test experiment

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 $6.2\text{ }\mu\text{m}$,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 .

粉尘由发生器按照设定量供给,通过气流进

入到金属竖管,待测的滤料样品夹持在竖直的金属方筒与水平管交汇处,气流在泵的抽吸作用下通过滤料时粉尘被夹持的滤料捕集,随着过程的进行,滤料两侧的压差逐渐增大,当压差达到一定数值时,系统控制脉冲阀启动,高压空气从净气侧

喷出,粉尘层在高压气体作用下掉落,绝对滤膜用以测试滤料的过滤效率,滤料压差记录和脉冲清灰控制由计算机完成.

涤纶纳米纤维膜的平均直径为 437 nm,纳米涤纶滤料和涤纶滤料的具体参数如表 1 所示.

表 1 两种滤料的参数
Table 1 Parameters of two filters

滤料	面密度/(g·m ⁻²)	厚度/μm	透气性/(m ³ ·m ⁻² ·min ⁻¹)
纳米纤维膜 + 涤纶滤料	566.87	1 766.68	4.25
涤纶滤料	549.89	1 745.39	6.87

实验分为 4 个过程:

过程 A 洁净过滤阶段. 洁净滤料初阻较低,随着实验过程的进行,阻力不断增加,当阻力达到 1 kPa,高压空气瞬间喷出清灰,阻力急剧下降,进入下一次过滤周期,如此反复 30 次之后进入 B 过程.

过程 B 老化喷吹阶段. 程序控制脉冲阀进行连续 10 000 次喷吹清灰,喷吹间隔 5 s,喷吹脉宽 30 ms,此过程真空泵抽风照常进行,连续喷吹加剧了滤料的老化,该过程持续大约 14 h,之后进入 C 过程.

过程 C 恢复阶段. 进行定压喷吹 10 次,参数同 A 过程. 该过程为稳定恢复阶段,数据不做参考,随后进入 D 过程.

过程 D 稳定过滤阶段. 测试过程与 A 完全相同,代表着滤料在现场使用时的常规状态.

2 结果与讨论

2.1 洁净过滤过程

滤料在初始阶段阻力一般较低,随着过滤与清灰过程的进行,部分粉尘进入到滤料的内部,导致阻力上升. 由于处理工艺不同,不同滤料的阻力增长速度也不相同. 图 4 为纳米涤纶滤料和普通涤纶滤料第一个过滤周期阻力曲线.

纳米涤纶滤料的初始阻力高于涤纶滤料,且纳米涤纶滤料第一个周期的阻力增长速度明显高于普通涤纶滤料. 普通涤纶滤料由于孔隙和纤维直径尺寸大,粉尘容易进入滤料内部,逐渐充实内部的较大空隙,因此阻力增长较为缓慢;对于纳米涤纶滤料,表面的纳米膜更加密实、孔隙小,近似于表面过滤,且纳米纤维膜表面通过高压电的处理,表面存在残余电荷,对粉尘具有一定的吸附作用,粉尘在纳米膜表面容易形成粉尘层,因此阻力增长速度较快.

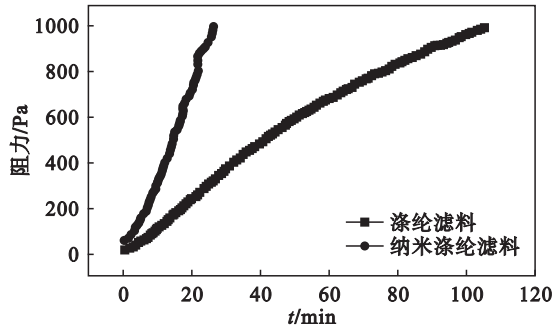


图 4 洁净滤料阻力曲线
Fig. 4 Resistance curves of fresh filter

图 5 为 A 过程两种滤料 30 个周期的残余阻力. 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. 纳米涤纶滤料初始阶段阻力增长较快,随着过程的进行,残余阻力增长趋势变缓. 粉尘剥离率用来描述滤料脉冲清灰的效果,可用喷吹前后阻力变化率来表征:

$$b = \frac{P_b - P_r}{P_b - P_o}.$$

其中: b 为粉尘剥离率; P_b 为定压喷吹设定的压力值,即 1 kPa; P_r 为测试结束后滤料的残余阻力,Pa; P_o 为测试开始时滤料的残余阻力,Pa.

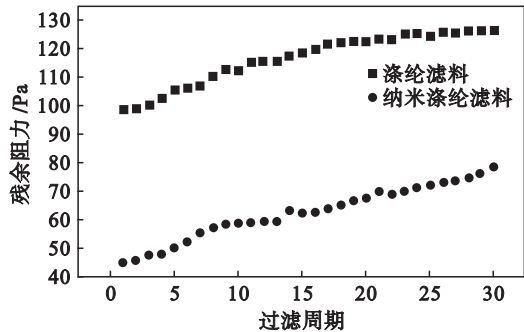


图 5 洁净滤料 30 个周期残余阻力
Fig. 5 Residual resistance of fresh filter for 30 cycles

纳米涤纶滤料的粉尘剥离率为 96.9%,涤纶滤料的粉尘剥离率为 93.8%,由此,纳米涤纶滤料的清灰性能较涤纶滤料有所提高是由纳米膜表

面密实所致.

图 6 为滤料 A 过程达到 30 个周期(阻力达到 1 kPa)对应需要的时间. 随着过程的进行,涤纶滤料需要的时间急剧减少,且第一个周期和最后一个周期需要的时间相差 6 倍,而纳米涤纶滤料 30 个周期需要的时间减少幅度缓慢. 第 15 个周期前涤纶滤料需要的时间大于纳米涤纶滤料,而第 15 个周期后,纳米涤纶滤料需要的时间大于涤纶滤料. 纳米涤纶滤料 A 过程 30 个周期过滤状态稳定性较涤纶滤料有所提升.

A 过程纳米膜滤料过滤效率为 99.98%,普通涤纶滤料过滤效率为 99.08%. 纳米膜效率明显高于涤纶滤料.

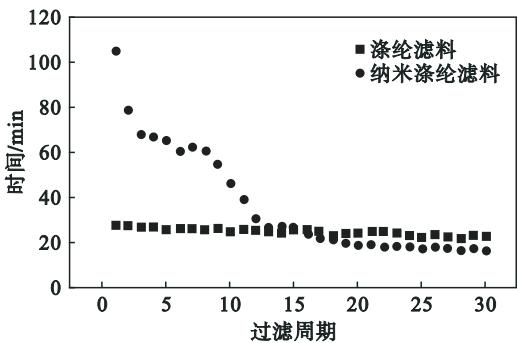


图 6 洁净过程 30 个周期所需的时间
Fig. 6 Time required for 30 cycles of fresh stage

2.2 老化过程

滤料的老化过程通过脉冲清灰处理实现,整个过程 10 000 次喷吹,时长约 14 h. 两种滤料老化过程阻力曲线如图 7 所示,老化过程前,纳米涤纶滤料阻力为 123.2 Pa,涤纶滤料阻力为 65.3 Pa,老化过程后,纳米涤纶滤料阻力为 205.1 Pa,涤纶滤料阻力为 177.6 Pa,纳米涤纶滤料阻力增长了 81.9 Pa,与初始阻力相比增长了 66.4%,涤纶滤料阻力增长了 112.3 Pa,与初始阻力相比增长了 172.0%. 老化过程中,涤纶滤料阻力增长程度明显高于纳米涤纶滤料.

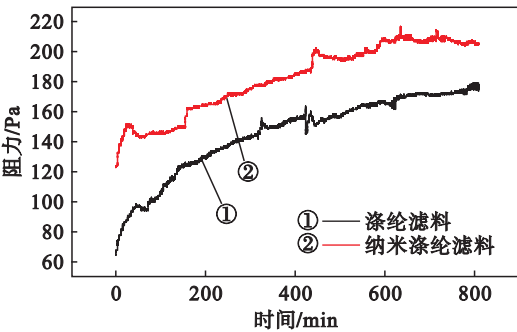


图 7 滤料老化过程阻力曲线
Fig. 7 Resistance curves of filter in aging process

2.3 稳定过滤过程

针刺毡滤料应用中,会经历从洁净时的深层过滤向使用一段时间后的表面过滤过渡,实际上滤料在几年的使用周期中,经过初期几个月的老化后,其余大部分时间都处于稳定过滤阶段,因此稳定过滤阶段的测试数据是评价滤料好坏的重要指标.

稳定过滤阶段第一个周期的阻力曲线如图 8 所示,涤纶滤料的初始阻力略高于纳米涤纶滤料,而第一个周期阻力增长速度远远高于涤纶纳米滤料,涤纶滤料需要 11.7 min 完成第一个周期,纳米涤纶滤料需要 19.2 min 完成第一个周期,时间相差将近一倍.

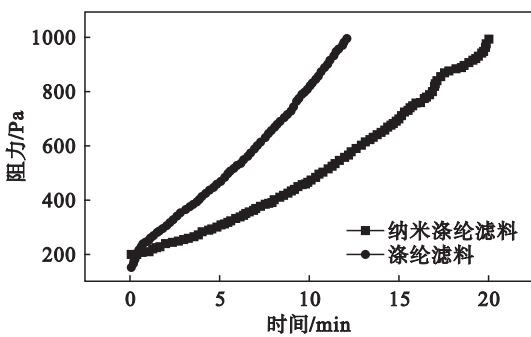


图 8 稳定过滤第一个周期阻力曲线
Fig. 8 Resistance curves in the first cycle of stabilized stage

稳定过滤阶段 30 个周期残余阻力如图 9 所示. 随着过滤周期的增加,纳米涤纶滤料的残余阻力变化幅度不大,基本趋于稳定,涤纶滤料的残余阻力仍呈增长趋势. 稳定阶段纳米涤纶滤料的粉尘剥离率为 99.89%,涤纶滤料的粉尘剥离率为 98.57%.

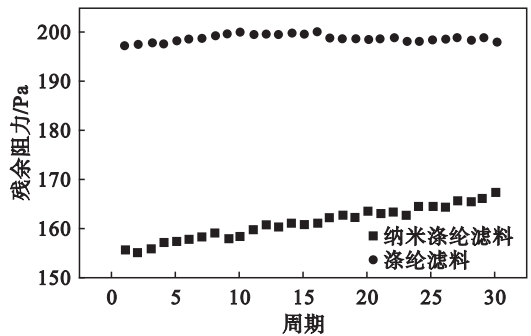


图 9 稳定过滤 30 个周期的残余阻力
Fig. 9 Residual resistance of 30 cycles in stabilized stage

图 10 为稳定过滤过程完成 30 个周期对应需要的时间. 纳米涤纶滤料需要的时间远大于涤纶滤料,对于各个周期的时间,纳米涤纶滤料 30 个周期呈稳定趋势,而涤纶滤料 30 个周期呈现明显

下降趋势。

经过老化阶段脉冲喷吹,纳米涤纶滤料残余阻力与完成 30 个过滤周期需要的时间基本恒定,降低了喷吹清灰的能耗和对滤料的机械损伤,延长了使用寿命,与涤纶滤料相比,表现出优异的过滤性能。

D 过程纳米膜滤料过滤效率为 100%,普通涤纶滤料过滤效率为 99.81%。纳米涤纶滤料效率明显高于涤纶滤料。

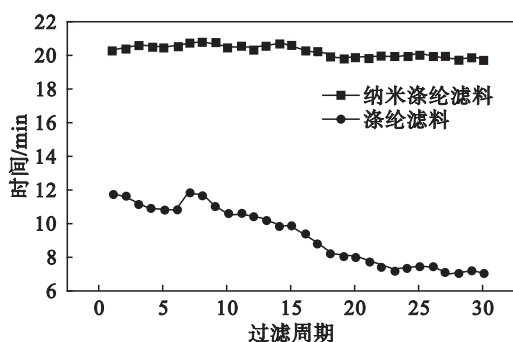


图 10 稳定过滤各周期需要的时间

Fig. 10 Cycling time required for stabilization stage

3 结 论

1) 通过静电纺丝的方法,将涤纶纳米纤维膜纺制于涤纶滤料上,在涤纶滤料与纳米纤维膜之间加入无纺布胶,经过热压处理,成功制备了“三明治”结构的纳米涤纶滤料。

2) 洁净过滤阶段,纳米膜虽然增加了滤料的初始阻力,但由于纳米膜致密且带有静电,对颗粒物具有吸附作用,容易形成粉尘层,使得前 15 个周期阻力增长较快,且纳米涤纶滤料完成各个周期需要的时间少于涤纶滤料;后 15 个周期纳米涤纶滤料过滤性能趋于稳定,阻力增长逐渐平稳,且完成各个周期需要的时间大于涤纶滤料。

3) 老化阶段纳米涤纶滤料的老化程度小于涤纶滤料,此阶段纳米涤纶滤料和普通涤纶滤料阻力分别增长了 81.9 Pa 和 112.3 Pa,增长率分别为 66.4% 和 172.0%。

4) 稳定过滤阶段,涤纶滤料的阻力高于纳米涤纶滤料。纳米涤纶滤料的残余阻力以及完成 30 个周期需要的时间基本趋于稳定,与涤纶滤料相比,阻力增长缓慢,残余阻力稳定,降低了喷吹清灰的能耗以及对滤料的机械损伤,具有良好的过滤性能。

5) 无论是洁净过滤阶段还是稳定过滤阶段,纳米涤纶滤料的粉尘剥离率均高于涤纶滤料,过滤性能良好。

参考文献:

- [1] Mage D, Ozolins G, Peterson P, et al. Urban air pollution in megacities of the world[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 30(5): 681–686.
- [2] 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.
- [3] Chana C K, Yao X. Air pollution in megacities in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(1): 1–42.
- [4] 柳静献, 毛宁, 常德强, 等. 高密面层结构对针刺毡滤料性能影响的实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(1): 1030–1034.
(Liu Jing-xian, Mao Ning, Chang De-qiang, et al. Experimental study on the effect of high-density surfaces structure on filtration performance of needle-punched felt[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2011, 32(1): 129–132.
- [5] Liu J X, Pu D Y H, Wang J. Removal of airborne nanoparticles by membrane coated filters[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(22): 4868–4874.
- [6] Barhate R, Ramakrishna S. Nanofibrous filtering media: filtration problems and solutions from tiny materials[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 296(1/2): 1–8.
- [7] Podgorski A, Balazy A, Gradon L. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(20): 6804–6815.
- [8] Subbiah T, Bhat G S, Tock R W, et al. Electrospinning of nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(2): 557–569.
- [9] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science & Technology*, 2003, 63(15): 2223–2253.
- [10] Lu P, Ding B. Applications of electrospun fibers[J]. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2008, 2(3): 169–182.
- [11] 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.
- [12] Nakata K, Kim S H, Ohkoshi Y, et al. Electrospinning of poly(ether sulfone) and evaluation of the filtration efficiency[J]. *Fiber*, 2007, 63(12): 307–312.
- [13] Kim S J, Nam Y S, Rhee D M, et al. Preparation and characterization of antimicrobial polycarbonate nanofibrous membrane[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3146–3152.
- [14] Morrow C J, Wallace J S. Enzyme catalyzed synthesis of polyesters[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(10): 949–981.
- [15] Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(6): 576–602.