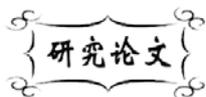


中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 05-0303-09  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.05.004



# 高温气体净化用陶瓷纤维过滤材料的制备及性能

唐钰栋, 程之强, 薛友祥, 赵世凯, 张久美, 沈 鹏,  
徐传伟, 马腾飞, 李小勇, 李 杰

山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

**摘 要:** 本文采用真空旋转抽滤成型工艺, 以莫来石纤维为主要原料制备了高温气体净化用陶瓷纤维过滤材料, 研究了纤维浆料搅拌时间和烧结温度对纤维膜材料性能的影响, 评价其过滤及热震性能。实验结果表明: 当纤维膜浆料搅拌 2 h 时, 在 1000°C 下烧结可以制备出抗压强度为 4.75 MPa、透气阻力 95 Pa、气孔率为 85%、平均孔径为 70  $\mu\text{m}$ 、显微结构均匀的纤维膜材料, 其除尘效率可达 99.99%, 且具有良好的热震性能。

**关键词:** 陶瓷纤维膜材料; 高温气体净化; 陶瓷膜; 真空抽滤

## Preparation and Performance of Ceramic Fiber Filtration Material for High Temperature Gas Purification

TANG Yu-Dong, CHENG Zhi-Qiang, XUE You-Xiang, ZHAO Shi-Kai,  
ZHANG Jiu-Mei, SHEN Peng, XU Chuan-Wei, MA Teng-Fei, LI Xiao-Yong, LI Jie  
*Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd, Zibo 255000, China*

**Abstract:** In this paper, the ceramic fiber filtration material for high temperature gas purification was prepared by vacuum rotary filtration molding process. Mullite fiber was used as the main raw material. The experimental results show that, when the fiber membrane slurry was stirred for 2 h and the green body was sintered at 1000°C, the fiber membrane material with compressive strength of 4.75 MPa, air permeability resistance of 95 Pa, porosity of 85%, average pore diameter of 70  $\mu\text{m}$  and uniform microstructure was prepared. Its dust removal efficiency can reach 99.99%, and it has good thermal shock performance.

**Keywords:** Ceramic fiber membrane material; High temperature gas filtration; Ceramic membrane; Vacuum suction filter

收稿日期: 2019-11-21

第一作者: 唐钰栋 (1987-), 男, 甘肃天水人, 工程师。E-mail: tanyudon@126.com。

通讯作者: 程之强 (1968-), 男, 山东东营人, 教授级高工。E-mail: tianshui10@qq.com。

多孔陶瓷膜材料由于具有优异的过滤效率、容易再生、热稳定性好等优点, 在热气体净化领域具有广阔的应用前景。目前已经发展出来的高温陶瓷膜材料主要包括陶瓷骨料 (碳化硅、堇青石、莫来石等) 堆积的高强度陶瓷膜材料以及低密度陶瓷纤维 (莫来石纤维、硅酸铝纤维等) 膜材料<sup>[1-5]</sup>, 其中陶瓷纤维膜过滤材料具有体密小、过滤阻力低、热稳定性好等优点, 是目前一种最理想的高温烟气净化材料。由于具有较高的气孔率 (高达 90%), 陶瓷纤维膜过滤材料同时也是一种较优的催化剂载体<sup>[6-8]</sup>, 可广泛应用于冶炼、垃圾焚烧、建材等领域, 具有较大的应用市场。

围绕陶瓷纤维膜材料的开发, 国外已发展了多种制备工艺<sup>[9,10]</sup>, 主要包括短纤维抽滤成型工艺、连续纤维编织和缠绕工艺。其中连续纤维编织和缠绕工艺受制于连续纤维的种类和价格的影响, 制造成本相对较高, 大面积推广有一定难度。短纤维抽滤成型制品具有孔隙率高、过滤阻力小、成本低、制备工艺简单、便于大尺寸生产等优点, 是目前国内外主要发展的一种纤维膜材料制备工艺。目前国内研发的高温陶瓷过滤材料主要是以高密度刚性过滤材料为主, 存在产品阻力大、成本高等问题, 制约了产品应用推广。在陶瓷纤维过滤材料方面也存在产品的均一性及产品在使用过程中出现断裂、使用寿命短等一系列问题, 这是影响其在国内大面积推广应用主要原因之一。国内目前应用的陶瓷纤维膜材料主要依赖进口。

本文以莫来石短切纤维为主要原料, 采用旋转真空抽滤成型工艺, 开展了高温陶瓷纤维膜材料的制备工艺研究, 探讨了浆料搅拌时间和烧结温度对纤维膜材料性能的影响, 确定了较优的工艺参数, 并对其过滤及热稳定性进行了评价。

表 1 实验原料  
Table 1 Experimental materials

Raw material	Manufacturers	Purity
Mullite fibre	Zhe jiang hong da crystal fiber co. LTD	98%
Boric acid	Tian jin jiang tian chemical technology co. LTD	Analysis pure
Silica sol	Tianjin jiangtian chemical technology co. LTD	Analysis pure
Cupric nitrate	Tianjin yantong plastic auxiliary chemical co. LTD	Industrial pure
Carboxymethyl cellulose	Shanghai heng xin chemical reagent co. LTD	Industrial pure

表 2 主要实验设备  
Table 2 Instruments for experiments

Instrument	Model	Manufacturers
Electronic scale	TCS-YH-A 100 kg	Jiangsu yingheng weighing equipment manufacturing co. LTD
Vertical mixing and dispersing machine	EBJ	Shanghai yi le electromechanical equipment co. LTD
Aperture analyzer	BSD-PB	Beiside instrument technology (Beijing) co., LTD
Rotary viscosimeter	NDJ-5s	Shanghai precision instrument co. LTD
Electronic balance	PL-203	Mettler Toledo
Electronic universal testing machine	CMT4304	Mester industrial systems (China) co., LTD
X ray diffractometer	D/max2500v/pc	Rigaku, Japan
Scanning electron microscope	Model S-4800	Hitachi, Japan
Vacuum pump	RA0063F	Wuxi Lyman vacuum equipment co. LTD
Filter forming device	Homemade	/

## 1 实验

### 1.1 原料及设备

以多晶莫来石纤维为主要原料、硅溶胶 (固相含量为 30 wt%)、硼酸及羧甲基纤维素分别为结合剂和成型助剂、硝酸铜为固化剂, 采用旋转真空抽滤工艺制备陶瓷纤维膜材料。表 1 列出了本研究所用的原料, 表 2 列出了浆料控制、陶瓷纤维膜材料制备及性能测试过程中所用的设备及装置。

### 1.2 实验过程

首先将 50 kg 硅溶胶、15 kg 硼酸、60 g 六水硝酸铜、600 g 羧甲基纤维素加入 50 kg 水中搅拌均匀, 然后加入 2 kg 短切莫来石纤维, 通过控制纤维高速搅拌 (速度为 600 rpm) 时间, 制成不同搅拌时间 (0.5 h、1 h、1.5 h、2 h) 均匀分散的纤维膜浆料; 将浆料注入旋转的真空抽滤成型装置中, 控制模腔的旋转转速为 50 rpm ~ 60 rpm, 真空抽滤压力为 -0.06 MPa, 成型坯体达到所需厚度后连同模芯一块经 80°C 烘干 24 h 后脱模, 经 800°C 热处理 (保温时间 5 h), 获得所需的陶瓷纤维膜样品。

分别对纤维的长径比和试样抗压强度、孔径分布及显微结构进行表征, 确定较为合适的纤维浆料搅拌时间和合理的烧结工艺, 测试其过滤性能和热稳定性能。

### 1.3 性能测试

采用电子万能试验机进行抗压强度测试; 采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max2500v/pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析; 采用日本 Hitachi 公司的 Model S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纤维的长径比、样品断面的微观形貌; 采用贝士德仪器科技 (北京) 有限公司 BSD-PB 型孔径分析仪测试试样孔径分布; 委托淄博市某环保检测公司在研发的高温陶瓷膜材料综合性能测试平台上对纤维膜材料除尘效率进行评价。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浆料搅拌时间对纤维膜材料性能的影响

纤维的长径比是影响纤维膜材料性能的主要影响因素之一。纤维的长径比可以通过控制纤维浆料的搅拌时间来实现。本文研究了在搅拌速度为 600 rpm 条件下, 不同纤维搅拌时间 (0.5 h、1 h、1.5 h、2 h) 对纤维长径比的影响, 并对搅拌时间分别为 0.5 h 和 2 h 条件下制得的纤维膜材料抗压强度、孔径分布及显微结构进行了对比分析。

图 1 为莫来石纤维的 SEM 图片。由图 1 (a) 可以确定莫来石纤维的直径主要分布在 8  $\mu\text{m}$  ~ 14  $\mu\text{m}$  之间。图 1 (b)、(c)、(d)、(e) 分别是搅拌时间为 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h 条件下得到的纤维浆料 SEM 照片。可以看出, 随着搅拌时间的延长, 纤维的长度逐渐减小, 短纤维的比例逐渐增大, 其纤维的长径比分布范围分别为 147 ~ 66、117 ~ 67、110 ~ 61、75 ~ 52。也就是说, 随着搅拌时间的延长, 纤维的长径比分布范围变窄。

图 2 为采用不同搅拌时间 (0.5 h、2 h) 浆料制备的膜材料微观结构图片。由图 2 可知, 不同搅拌时间浆料成型的纤维膜材料显微结构均匀, 均存在大量孔隙。其中搅拌 2 h 成型的纤维膜材料纤维结点处结合剂较多, 纤维搭接的孔道直径较小。相比之下, 搅拌 0.5 h 成型的纤维膜材料中结点较少, 结点处结合剂明显减少, 纤维搭接的孔道直径较大。这一结果表明, 当搅拌时间延长时, 纤维的长径比减小, 纤维间搭接的孔道偏小, 在相同的抽吸压力下, 停留在孔道内的结合剂会增多, 即

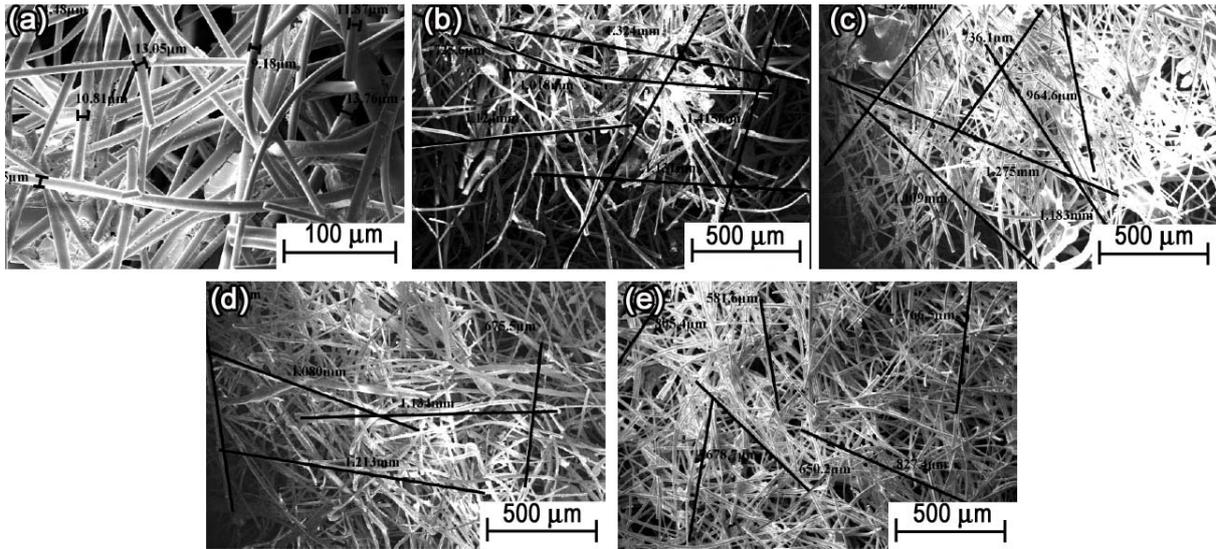


图 1 莫来石纤维 SEM 图片  
Figure 1 SEM images of mullite fiber

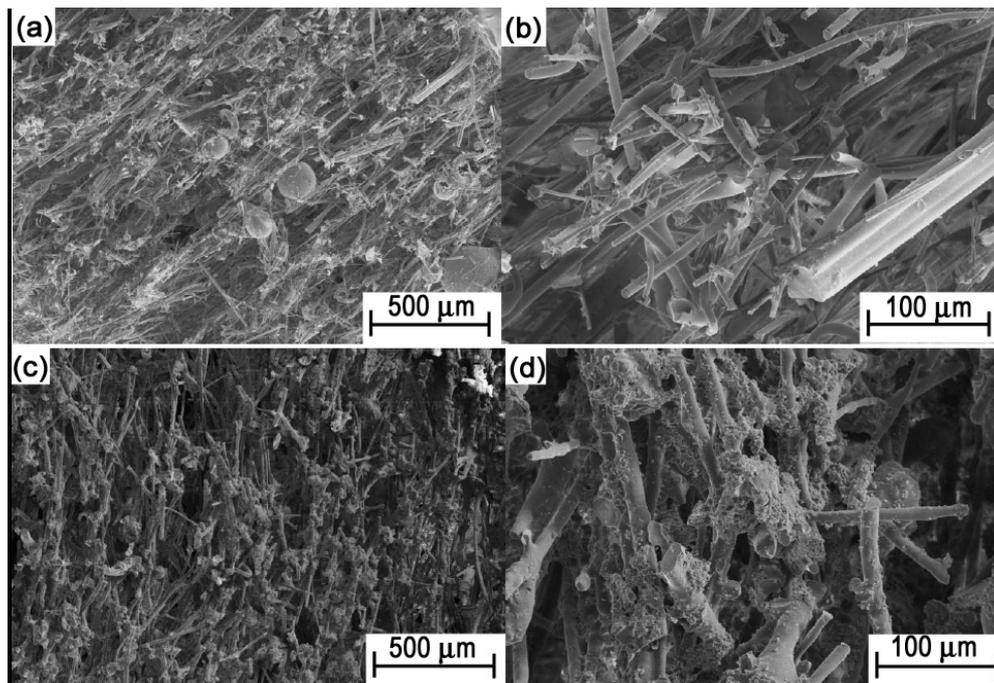


图 2 不同搅拌时间浆料成型的纤维膜材料: (a,b) 0.5 h; (c,d) 2 h  
Figure 2 Fiber membrane materials formed by slurry with different stirring time: (a,b) 0.5 h; (c,d) 2 h

纤维结点处的结合剂较多。

图 3 为不同搅拌时间 (0.5 h、2 h) 浆料成型的纤维膜材料孔径分布。可以明显看出, 搅拌时间对纤维膜材料的孔径分布有显著影响。搅拌时间为 0.5 h 时, 纤维膜材料孔径分布范围较宽 (47 μm ~ 123 μm), 孔径较大 (最可几孔径为 90 μm); 搅拌时间延长至 2 h 后, 材料的孔径分布范围变窄 (36 μm ~ 103 μm), 孔径变小 (最可几孔径为 50 μm)。推测其根本原因是因为搅拌时间明显改变了纤维的长径比分布范围 (即纤维的长径比变小、分布较窄), 其搭接的孔道会较小且均匀。

纤维的长径比对膜材料的机械强度也有显著影响。当搅拌时间为 0.5 h 时, 纤维膜材料的抗压强

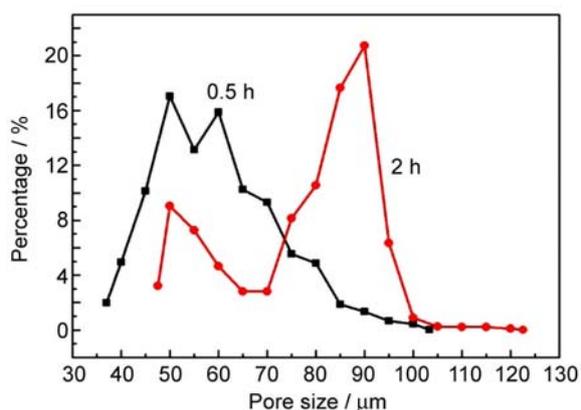


图 3 不同搅拌时间下试样的孔径分布曲线  
Figure 3 pore size distribution curves of samples under different stirring time

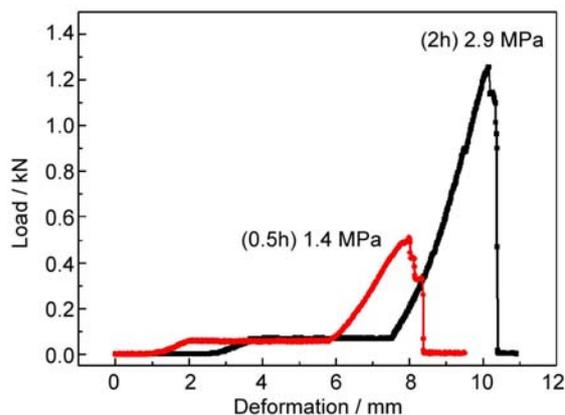


图 4 不同搅拌时间下试样的应力-应变曲线  
Figure 4 the Stress-strain curves of the samples under different stirring time

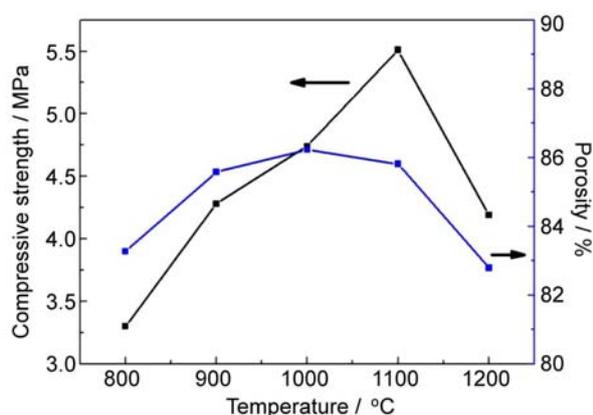


图 5 不同温度烧结得到的材料抗压强度和气孔率  
Figure 5 compressive strength and porosity of samples sintered at different temperatures

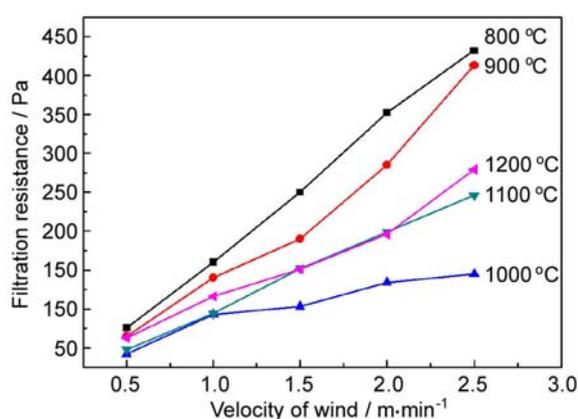


图 6 不同温度烧结得到的纤维膜材料透气阻力  
Figure 6 Air permeability resistance of fibrous membrane material sintered at different temperatures

度为 1.4 MPa；当搅拌时间延长至 2 h 时，纤维膜材料的抗压强度提升至 2.9 MPa (图 4)。

## 2.2 烧结温度对纤维膜材料性能的影响

图 5 为不同温度 (800°C、900°C、1000°C、1100°C、1200°C) 下烧结得到的纤维膜材料抗压强度和气孔率变化曲线。可以看出，随着烧结温度的升高，纤维膜材料气孔率呈现先升高后降低趋势。当烧结温度为 1000°C 时，材料的气孔率最大，为 85.5%，此后逐渐降低。材料的抗压强度随烧结温度升高也呈先增加后减小趋势：烧结温度为 800°C 时，纤维膜材料的抗压强度达到最高，为 5.5 MPa；此后随着烧结温度继续升高至 1200°C，纤维膜材料的抗压强度则降低至 4.1 MPa。烧结温度在 1000°C ~ 1100°C 范围内所得到的纤维膜材料抗压强度和气孔率较优。

从图 6 给出的不同温度烧结的纤维膜材料透气阻力可以看出，烧结温度对纤维膜材料透气阻力的影响尤为明显。对于 800°C 和 900°C 烧结的材料，在过滤风速为 1 m/min 条件下，过滤阻力分别为 165 Pa 和 145 Pa，而 1000°C 烧结的材料透气阻力则为 95 Pa。随着烧结温度继续升高，材料的透气阻力逐渐升高，如烧结温度为 1100°C 和 1200°C 时，过滤阻力分别为 97 Pa 和 120 Pa。也就是说，在过滤风速为 1 m/min 时，纤维膜材料的透气阻力呈先减小后再增加的趋势。烧结温度为 1000°C 时，

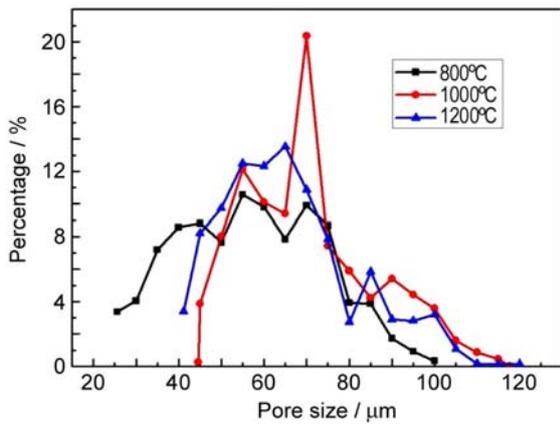


图 7 不同温度烧结的试样孔径分布  
Figure 7 Pore size distributions of samples sintered at different temperatures

风速对透气阻力的影响最小, 风速为 1 m/min 时的透气阻力也最小 (95 Pa)。

图 7 为不同温度 (800°C、1000°C、1200°C) 烧结的纤维膜材料孔径分布曲线。可以看出烧结温度对纤维膜材料的孔径分布有显著影响。烧结温度为 800°C 时, 纤维膜材料的孔径主要分布在 25  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  之间, 最可几孔径为 55  $\mu\text{m}$ , 峰值为 10%; 烧结温度升高至 1000°C 时, 纤维膜材料的孔径略有增大, 分布范围为 44  $\mu\text{m}$  ~ 117  $\mu\text{m}$ , 最可几孔径为 70  $\mu\text{m}$ , 峰值为 20%; 当烧结温度继续升高至 1200°C 时, 纤维膜材料的孔径范围为 40  $\mu\text{m}$  ~ 120  $\mu\text{m}$ , 最可几孔径略有减小, 为 55  $\mu\text{m}$ 。这一结果表明, 随着烧结温度的

升高, 纤维膜材料的可几孔径呈先增大后减小趋势, 烧结温度为 1000°C 时孔径分布较为均匀。

图 8 为不同温度烧结的纤维膜材料显微结构。可以看出, 烧结温度对纤维膜材料显微结构有较大影响。烧结温度为 800°C 时, 膜材料的纤维结构均匀性较差, 纤维间结点处有较多的气孔; 当烧

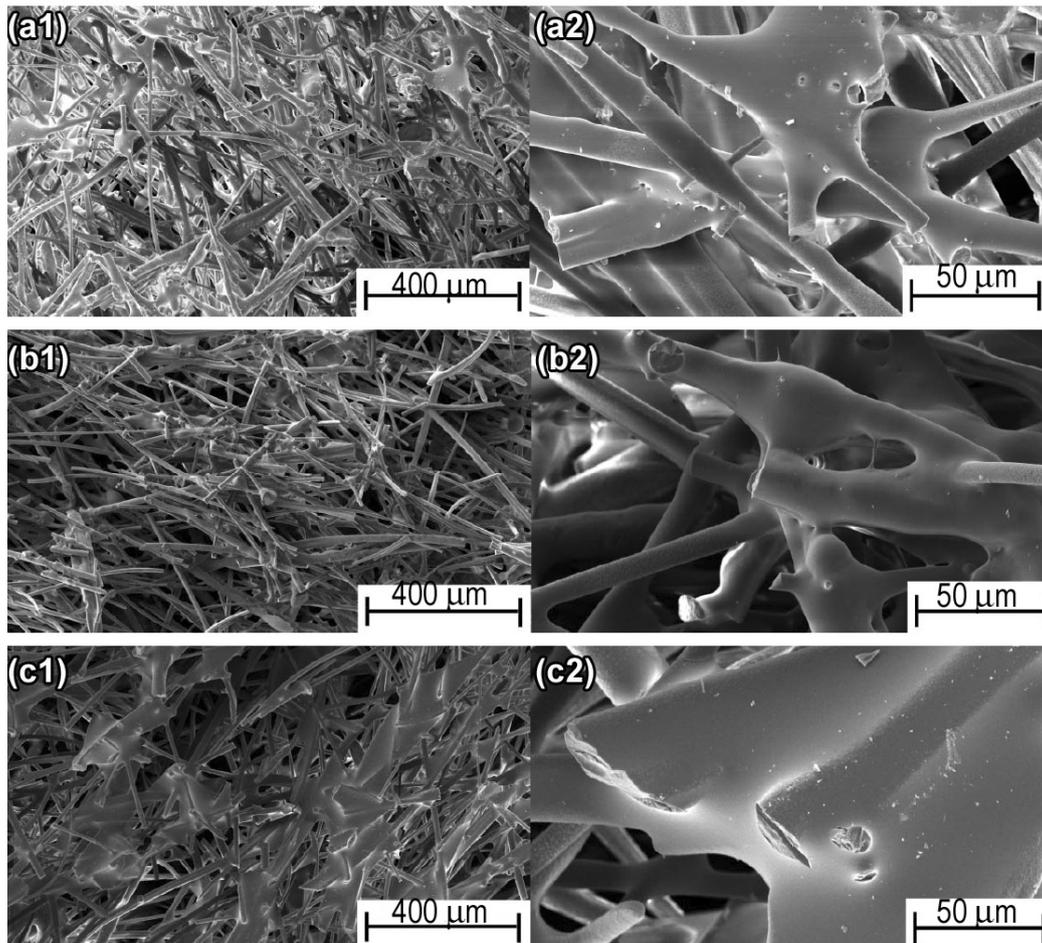


图 8 不同温度烧结的纤维膜材料 SEM 图片  
Figure 8 SEM micrographs of fibrous membrane materials sintered at different temperatures

结温度为 1000℃ 时, 材料中孔隙明显增多, 孔道直径略有增大, 纤维间结点较为光滑, 在结点处存在少量的小气孔; 经过 1200℃ 烧结后, 纤维间结点处光滑, 无气孔存在, 当存在较多纤维结点的区域, 部分孔道被结合剂堵塞, 孔道结构不均匀。这一结果表明, 随着烧结温度的升高, 纤维结合剂从部分熔融到完全熔融, 导致纤维膜材料发生明显变化。烧结温度为 1000℃ 时, 纤维膜材料结构均匀, 结点较小, 结合剂熔融状态较为合适。

图 9 为纤维膜材料在不同烧结温度 (800、1000、1200℃) 的 XRD 图谱, 也可以看出, 在 800~1200℃ 结构内都存在明显的莫来石 (JCPDS 15-0776) 和二氧化硅 (JCPDS 12-0708 和 JCPDS 11-0252) 的衍射峰, 在 20~30 之间存硅硼玻璃的馒头衍射峰, 但衍射峰强度较低, 随着烧结温度的升高, 非晶态二氧化硅的衍射峰强度逐渐减低, 在 1200℃ 时, 非晶态二氧化硅的衍射峰基本消失。由 XRD 图谱表明, 在 800℃ 就已经形成硼硅玻璃, 随着烧结温度升高非晶态二氧化硅逐渐转化成高石英。

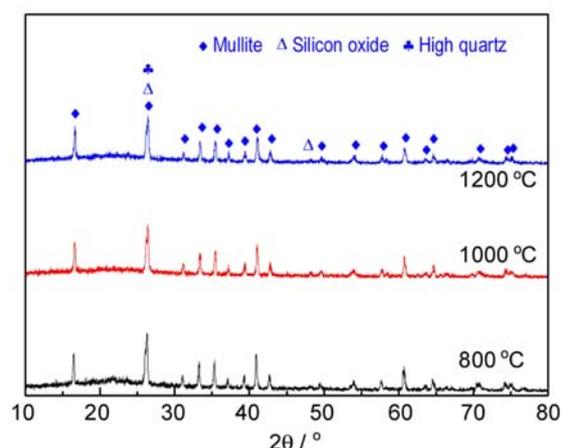


图 9 不同温度烧结的纤维膜材料 XRD 图谱  
Figure 9 XRD patterns of fiber membrane materials sintered at different temperatures

表 3 纤维膜材料除尘效率

Table 3 Dust removal efficiency of fibrous membrane materials

Smoke temperature / °C	147	147	148
Concentration of imported particulate matter / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	27938	27075	9426
Concentration of exported particulate matter / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.2	1.4	1.3
Removal efficiency / %	99.99	99.99	99.98

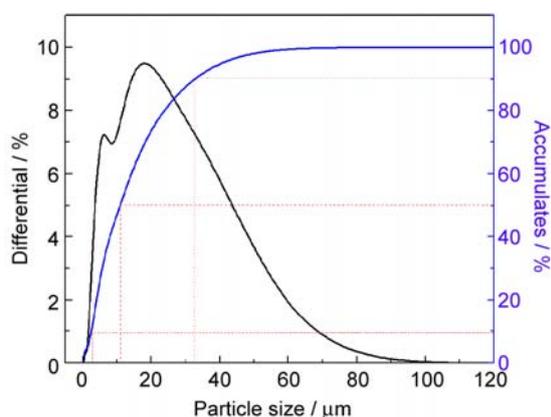


图 10 粉煤灰粒径分布  
Figure 10 Particle size distribution of fly ash

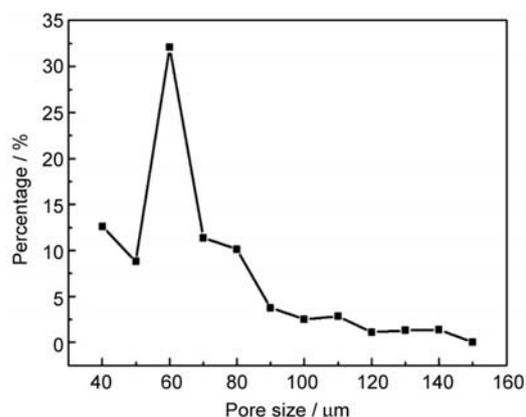


图 11 纤维膜材料孔径分布曲线  
Figure 11 Pore size distribution of fiber membrane material



图 12 除尘效率测试平台

Figure 12 Test platform for dust removal efficiency

### 2.3 过滤性能

表 3 为委托淄博市某环保检测公司在其研发的高温陶瓷膜材料综合性能测试平台上对本研究制备的纤维膜材料除尘效率进行测试所得到的结果。实验选用可几孔径为  $60\ \mu\text{m}$  的纤维膜材料 (孔径分布如图 11 所示), 以空气为过滤介质、煤灰做粉尘 (颗粒尺寸分布如图 10 所示,  $D_{10}$  为  $2.475\ \mu\text{m}$ 、 $D_{50}$  为  $10.812\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}$  为  $32.332\ \mu\text{m}$ ), 在  $200^\circ\text{C}$ 、风速  $1.5\ \text{m/min}$  条件下进行过滤实验。实验结果显示陶瓷滤芯具有较高的除尘效率, 除尘效率可到  $99.99\%$ 。

### 2.4 热稳定性能

图 13 给出了纤维膜材料在  $500^\circ\text{C}$  风冷十次前后的应力-应变曲线。从图中可见, 在  $500^\circ\text{C}$  经 10 次风冷后, 纤维膜材料的应力-应变曲线并未发生明显变化, 抗压强度也未发生明显变化。由此表明, 纤维膜材料在室温至  $500^\circ\text{C}$  这一温度范围内具有较好的热震性能。

## 3 结 论

通过研究纤维浆料搅拌时间及烧结制度对陶瓷纤维膜材料性能的影响发现: 纤维膜浆的搅拌时间的延长会导致纤维长径比逐渐减小, 分布范围变窄; 采用旋转真空抽滤成型工艺获得的纤维膜材料膜材料气孔率、透气阻力、可几孔径、抗压强度在  $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  烧结温度范围内均呈现先增大后减小的趋势。采用纤维膜浆料搅拌时间  $2\ \text{h}$ 、烧结温度为  $1000^\circ\text{C}$  可以制备出抗压强度为  $4.75\ \text{MPa}$ 、透气阻力为  $95\ \text{Pa}$ , 气孔率为  $85\%$ 、平均孔径为  $70\ \mu\text{m}$  且显微结构均匀的纤维膜材料, 其在室温至  $500^\circ\text{C}$  温度范围具有较好的热震性能。纤维膜材料经第三方检测, 除尘效率可达  $99.99\%$ , 具有较佳的除尘效果。

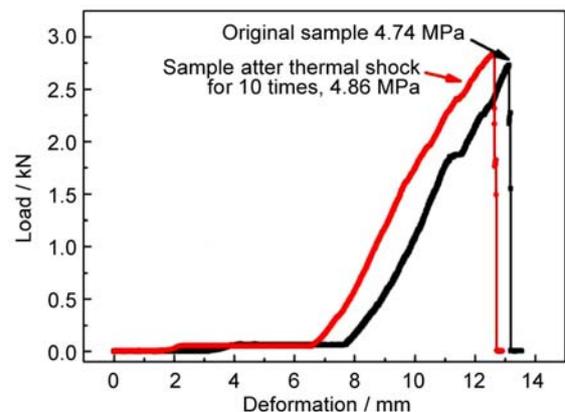


图 13 纤维膜材料热震前后的应力-应变曲线  
Figure 13 Stress-strain curves of fibrous membrane material before and after thermal shock

## 参考文献

- [1] 胡动力, 曾令可, 刘平安, 等. 陶瓷纤维过滤器的应用[J]. 陶瓷, 2007, (9): 4-6.
- [2] 王耀明, 薛友祥, 孟宪谦, 等. 孔梯度陶瓷纤维复合膜管的性能研究[J]. 陶瓷, 2006, (10): 36-38.
- [3] 许珂敬, 孟凡涛, 李国昌, 等. 陶瓷过滤器材料及其制备技术进展[J]. 山东工程学院学报, 2002, 16 (3): 62-67.
- [4] 徐超, 徐艺冬, 金江. 高温气体净化用纤维过滤材料的性能[J]. 硅酸盐通报, 2004, (6): 1314-1318.
- [5] 梁振江, 邓辉, 张杰, 等. 陶瓷纤维在高温烟气过滤中的应用[J]. 山东纺织科技, 2016, (6): 44-46.
- [6] 王响, 薛友祥, 程之强, 等. 除尘脱硝一体化陶瓷膜材料的研究[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40 (5): 345-353.
- [7] 李歌, 王宝冬, 马子然, 等. 烟气多污染物协同处理催化陶瓷过滤管的研究进展[J], 化工进展, 10.16085/j.issn.1000-6613.2019-1732.
- [8] 唐飞翔, 廖达琛, 郑俊杰, 等. 用于水泥行业的脱硝除尘一体化技术与中试研究[J]. 节能技术与产品, 2019, (9): 778-781.
- [9] ALVIN MA. Advanced second generation ceramic candle filters [R]. DOE/NETL AC21-94MC31147. USA: Siemens Westinghouse Power Corporation, 2002.
- [10] WITHERS CJ, WEAT AA, TWIGG AN, et al. Improvement in the performance of ceramic media for filtration of hot gases [J]. Filtration & Separation, 1990, 27 (1): 32-34,36-37.