

中图分类号: TN304  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2021) 03-0202-07  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2021.03.006



# 非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料的制备与性能

沈忠华

福建龙净环保股份有限公司, 福建 龙岩 364000

**摘 要:** 采用真空抽滤成型和非烧结低温固化工艺, 以硅酸铝陶瓷纤维、硅溶胶、羧甲基纤维素为主要原料, 制备了陶瓷纤维多孔过滤材料。研究了原料配比和工艺参数对材料性能的影响。结果表明: 最佳配方比例为陶瓷纤维 2.5wt%, 硅溶胶 50wt%, 水 47wt%, 羧甲基纤维素 0.5wt%, 在抽滤时间为 5 min, 固化温度为 150℃ 的条件下, 可获得非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料, 其气孔率、抗折强度和压降分别为 80.22%、1.83 MPa 和 130 Pa。该制备方法为工业化生产高温烟气过滤材料提供了新的选择。

**关键词:** 过滤材料; 陶瓷纤维; 高温除尘; 非烧结

## Preparation and Properties of Non-sintered Ceramic Fiber Porous Filtration Materials

SHEN Zhong-Hua

Fujian Longking Co., Ltd, Longyan 364000, China

**Abstract:** Ceramic fiber porous filtration materials were prepared by vacuum filtration forming and low-temperature non-sintered solification, with aluminum silicate ceramic fiber, colloidal silica and carboxymethyl cellulose as main raw materials. The effects of raw material formulation and technological parameters on the properties of porous filter materials were studied. The results showed that the optimal formulation ratio was 2.5wt% of ceramic fiber, 50wt% of colloidal silica, 47wt% of water and 0.5wt% of carboxymethyl cellulose. The non-sinter ceramic fiber porous filtration materials prepared by the optimum parameters of 5 min filtration time and 150℃ solification temperature exhibit the porosity of 80.22%, flexural strength of 1.83 MPa and pressure drop of 130 Pa. This method can provide a new choice for industrial production of high temperature flue gas filter materials.

**Key words:** filtration material; ceramic fiber; high temperature dust removal; non-sintered

我国“多煤少油缺气”的能源现状,决定了我国对煤炭资源的依赖。随着建筑、钢铁、化工及电力等行业对煤炭资源的消耗,大量的高温含尘废气随之排放,不但造成了能源浪费,还引发雾霾等大气污染,严重危害着人们的身体健康<sup>[1, 2]</sup>。因此,高温含尘烟气净化技术已成为工业生产中,实现“节能减排”要求的重要攻关项目。

高温含尘烟气净化的关键在于除尘设备,而除尘过滤材料是除尘设备的核心,其性能直接决定了除尘设备的除尘效果<sup>[3, 4]</sup>。受过滤材料的影响,普通烟气除尘设备难以在高温条件下连续工作,这就需要对其降温后,才能正常运行。一方面,烟气降温浪费热能,降低能源利用率,另一方面对于特殊净化工艺,需要进行烟气的二次升温,增加了烟气治理成本。因此,如何获得合适的高温烟气过滤材料是锅炉烟气治理的核心问题。

目前,国内对高温烟气过滤材料已进行了一些研究<sup>[5-10]</sup>,通常采用烧结工艺来制备多孔过滤材料,在获得足够强度的同时牺牲一部分孔隙率,进而影响多孔材料的过滤性能。采用高温烧结工艺制备多孔过滤材料,不仅需要消耗大量的能源,增加制造成本,还会增加制作工序,降低生产效率。因此,本研究拟采用真空抽滤成型和非烧结低温固化工艺,以硅酸铝陶瓷纤维为主要原料,来制备陶瓷纤维多孔过滤材料。同时,研究了原料配方含量和关键工艺参数对多孔过滤材料性能的影响,对多孔过滤材料进行了显微形貌和物理性能分析,以期望该方法能够制备出能满足工业应用要求的高温烟气过滤材料。

## 1 实验

### 1.1 材料

本研究所用的原材料主要包括硅酸铝陶瓷纤维( $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ ,驻马店恒瑞高温节能材料有限公司),硅溶胶( $\text{SiO}_2$ ,固含量30%,型号WR-30,临沂市科翰硅制品有限公司),羧甲基纤维素(CMC,型号IH9,泰安瑞泰纤维素有限公司)。

### 1.2 多孔过滤材料的制备

按一定质量比例先将羧甲基纤维素溶解于水中,然后加入一定量的硅溶胶,搅拌混合均匀,形成混合液。根据配方称取一定量的硅酸铝陶瓷纤维,在高速搅拌的条件下,将陶瓷纤维加入到混合液中,搅拌分散均匀,制得成型浆料。将制备好的成型浆料加入真空抽滤装置中,进行真空抽滤成型。样品脱模后放入鼓风干燥箱(DHG-9146A,上海精宏实验设备有限公司)中进行干燥固化,固化后进行外形修整,即获得非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料。

### 1.3 多孔过滤材料的性能表征

采用阿基米德排水法进行气孔率测试<sup>[11]</sup>。在1 m/min的过滤风速条件下,采用多孔过滤材料内外两侧压差即压降,来表征其透气性能。将制得多孔过滤材料切割成长120 mm、宽50 mm的测试样品,在400℃热处理2 h,以去除CMC,采用万能试验机(CMT5504,上海新三思企业发展有限公司)进行三点抗折强度测试。采用扫描电镜(SEM, Phenom pure plus, 上海复纳科学仪器有限公司)进行样品显微形貌观察,测试前对样品进行喷金处理,测试电压15 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅溶胶配方含量对多孔过滤材料性能的影响

配方选取陶瓷纤维用量为2.5 wt%, CMC用量为0.5 wt%, 硅溶胶和水的总用量为97 wt%, 通过调整硅溶胶和水的用量比例,研究硅溶胶配方含量对过滤材料性能的影响。将制得的浆液在-80 kPa

的真空负压条件下抽离浆料水分,真空抽滤时间为 5 min。成型脱模后在 150℃下干燥固化12 h,即获得非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料样品。

不同硅溶胶配方含量对多孔过滤材料抗折强度、气孔率和压降的影响如图 1 所示。随着硅溶胶含量的增加,固化后硅溶胶对陶瓷纤维的粘结程度提高,因此强度呈上升趋势,气孔率呈下降趋势,而压降则随之增加。当硅溶胶含量进一步增加,在满足陶瓷纤维粘结的同时,多余的硅溶胶则填充在基体孔隙中,造成气孔率进一步降低,压降增大,同时抗折强度呈现较大的提升。当硅溶胶含量大于 50%时,气孔率、抗折强度和压降的变化幅度均较小,体系达到平衡。这是由于样品采用真空抽滤成型,多余的硅溶胶会随着体系中水分的抽离而被带走,因此硅溶胶含量的增加对气孔率的影响程度减小。在抗折强度满足应用的条件下,为确保多孔过滤材料具有良好的过滤性能,以及出于成本方面考虑,硅溶胶配方含量为 50wt%较为合适。

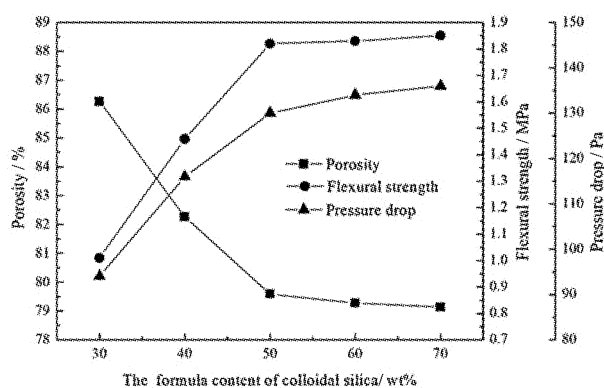


图 1 硅溶胶配方含量对多孔过滤材料性能的影响

Figure 1 Influence of colloidal silica content on the properties of porous filtration materials

## 2.2 CMC 配方含量对多孔过滤材料性能的影响

配方选取陶瓷纤维用量为 2.5wt%,硅溶胶用量为 50wt%,CMC 和水的总用量为 47.5wt%。通过调整 CMC 和水的质量比,以研究不同 CMC 含量对样品抗折强度、气孔率和压降的影响。浆料按比例混合好后,在 -80 kPa 的真空负压条件下进行抽滤成型,抽滤时间为 9 min。成型脱模后在 150℃下干燥固化 12 h,然后进行外形切割修整以及性能测试。

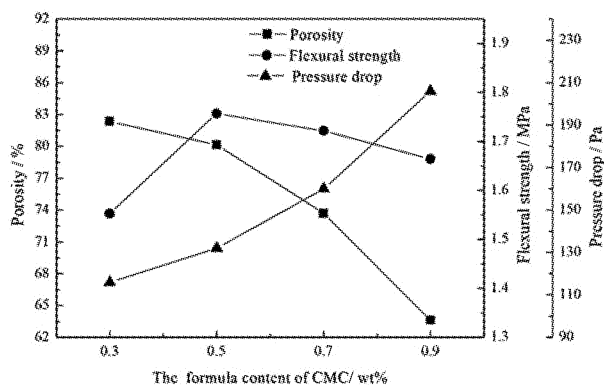


图 2 CMC 配方含量对多孔过滤材料性能的影响

Figure 2 Influence of CMC content on the properties of porous filtration materials

CMC 配方含量对陶瓷纤维多孔过滤材料性能的影响如图 2 所示。随着 CMC 含量的增加,抗折强度先增加后减小,孔隙率呈下降趋势,压降相应增大。这是由于随着 CMC 含量的增加,浆料粘度增大,对陶瓷纤维的黏附能力增强,能够保留更多的硅溶胶,因此随着粘结程度的改善以及硅溶胶对纤维孔隙的填充,气孔率降低,压降呈现上升趋势,同时在一定浓度范围内,抗折强度有所增加。但是,随着 CMC 含量的进一步增大,多余 CMC 吸附在陶瓷纤维表面和硅溶胶固化体中,经热处理后,烧失形成孔洞或裂纹,降低了样品的抗折强度。同时,随着 CMC 含量增加,粘度增大,浆料流动性变差,陶瓷纤维不易分散,抽滤时由于浆料浓度较高,抽离水分所需时间增加,不利生产工艺控制。因此,CMC 配方含量为 0.5wt% 时较为合适。

### 2.3 真空抽滤时间对多孔过滤材料性能的影响

选取陶瓷纤维用量为 2.5wt%、硅溶胶用量为 50wt%、水用量为 47wt%、CMC 用量为 0.5wt%,进行浆料配制,在 -80 kPa 的真空负压条件下对浆料进行抽滤成型,真空抽滤时间分别为 3、5、7 和 9 min,然后脱模放入 150 °C 的鼓风干燥箱中干燥固化 12 h,经外形切割修整后测试其气孔率。

真空抽滤时间对陶瓷纤维多孔过滤材料性能的影响如图 3 所示。当真空抽滤时间为 3 min 时,相较于真空抽滤时间更长的样品,样品脱模后较软,容易变形,水分含量较高。原因在于,真空抽滤时间较短,未能充分滤除多余水分,纤维与纤维之间还未形成紧密交织结构,在高水分环境下,样品较为疏松,容易变形,从而造成气孔率较高。当真空抽滤时间为 5 min 时,制得样品气孔率为 79.92%,此时大量富余水分被滤除,基体达到密实状态,纤维与纤维之间形成紧密交织状态,因此气孔率有所下降。当纤维紧密交织结构形成后,真空抽滤时间对其结构的影响减弱,进一步增加真空抽滤时间,只能在一定程度上滤除填充在样品孔隙中的多余浆料及水分,因此气孔率呈现上升趋势。真空抽滤时间大于 5 min 时,进一步延长真空抽滤时间对材料气孔率的贡献较小,反而会增加生产周期时间,影响生产效率以及浪费胶粘原料,因此,真空抽滤时间以 5 min 为宜。

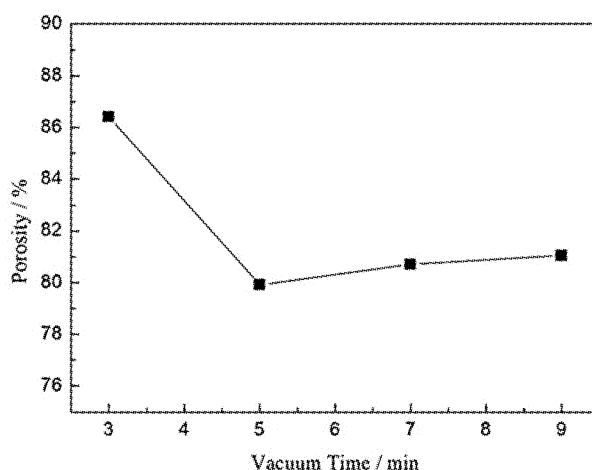


图 3 真空抽滤时间对多孔过滤材料气孔率的影响

Figure 3 Influence of vacuum time on porosity of porous filtration materials

### 2.4 固化温度对多孔过滤材料性能的影响

选取陶瓷纤维用量为 2.5wt%、硅溶胶用量为 50wt%、水用量为 47 wt%、CMC 用量为 0.5wt%,进行浆料配制,在 -80 kPa 的真空负压条件下对浆料进行抽滤成型,抽滤时间为 5 min。成型脱模后,分别在 110°C、130°C、150°C 和 170°C 温度条件下进行 12 h 干燥固化,然后进行外形修整并测试其抗折强度。

固化温度对陶瓷纤维多孔过滤材料抗折强度的影响如图 4 所示。从图中可以看出,随着固化温



度的提高,样品抗折强度呈上升趋势。当温度高于 150℃时,抗折强度变化不大。

硅溶胶中的水分主要分为自由水、吸附水和结构水,自由水在 110℃之前失去,吸附水需要加热到 140~220℃时才能去除,而结构水需要加热到 400℃以上才能脱除<sup>[12]</sup>。硅溶胶在干燥过程中,随着水分的蒸发,发生胶凝反应,胶粒之间相互联结,逐步形成空间交联网络。当交联网络形成骨架时,凝胶开始建立强度,并随着失水程度的增加,交联骨架不断发育完善,强度不断提高。硅溶胶的胶凝过程失去的主要是自由水,吸附水则主要在 140℃以上失去<sup>[12]</sup>。在凝胶过程中,随着胶核中的 Si-O-Si 硅醚键相互联结,原胶粒中的部分吸附水在交联结合过程中会析出成为自由水,一部分容存于胶粒空间网络中,另一部分则通过空间网络的间隙向空气中蒸发<sup>[12]</sup>。若干燥不充分,则网络骨架中会容存较多自由水,容易造成凝胶回溶,降低凝胶的稳定性,影响强度。固化温度低于 140℃时,受吸附水析出的影响,强度较 150℃时低。而固化温度高于 140℃时,吸附水基本脱除,强度对温度的敏感性降低,因此强度变化较小。因此,实际生产中,非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料的固化温度应大于 140℃。

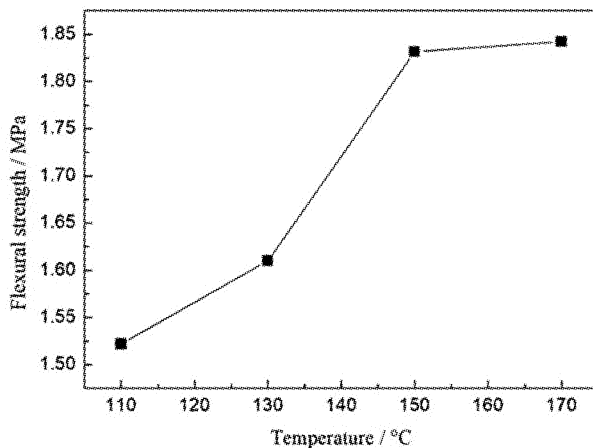


图 4 固化温度对多孔过滤材料抗折强度的影响

Figure 4 Influence of solification temperature on the flexural strength of porous filtration materials

## 2.5 非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料的性能分析

(1)非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料的显微结构:陶瓷纤维多孔过滤材料重量轻、气孔率高、透气性好、压力损失小,比传统陶瓷颗粒过滤单元更适合于工业高温烟气过滤<sup>[13]</sup>。其微观结构、强度、气孔率和过滤阻力对除尘效果的发挥具有重要意义,一定程度上决定了产品性能的好坏。

选取陶瓷纤维用量为 2.5wt%、硅溶胶用量为 50wt%、水用量为 47wt%、CMC 用量为 0.5wt%,进行浆料配制,在 -80 kPa 的真空负压条件下对浆料进行真空抽滤成型,抽滤时间为 5 min。成型脱模后,在 150℃温度条件下进行 12 h 干燥固化,然后进行外形修整,观察其显微形貌,如图 5 所示。从图中可看出,陶瓷纤维相互交错,纤维之间清晰可见干燥固化后的硅溶胶胶凝产物。陶瓷纤维特殊的三维交织结构,赋予了多孔过滤材料独特的孔洞连通特性,进而获得良好的高温烟气过滤性能。

(2)非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料的物理性能:薛友祥<sup>[14]</sup>等指出,真空抽滤成型工艺作为陶瓷纤维制品常用的成型技术,用于陶瓷纤维复合微滤膜的成型具有设备简单、成型速度快、膜层厚度容易控制以及膜层干燥快等优点。本研究采用真空抽滤成型结合非烧结低温固化工艺,在真空抽滤成型优势的基础上,进一步缩短多孔过滤材料制备周期,节约烧结成本;通过对配方中 CMC 用量的研究,减少硅溶胶在抽滤过程中随水分被抽离,提高了原料利用率,对多孔过滤材料强度的提高起到促进作用。

多孔过滤材料气孔率是评价其过滤性能的重要指标之一,直接影响多孔过滤材料的透气率。常规制备方法往往采用高温烧结工艺,制得过滤材料由于烧成收缩等因素的影响,通常无法获得较高的

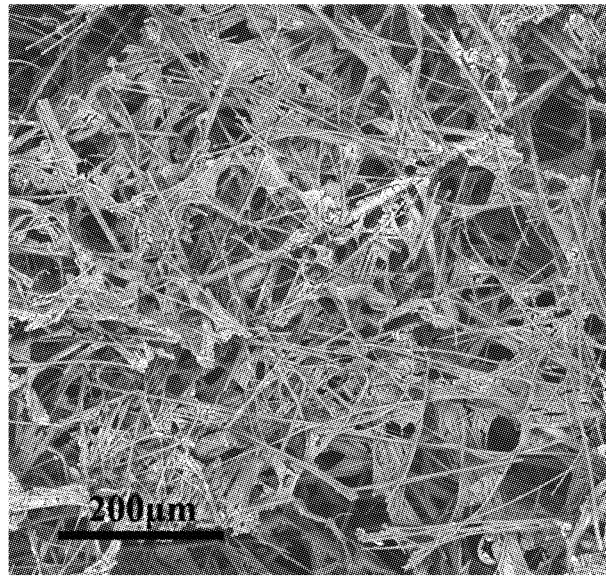


图 5 非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料的 SEM 纤维形貌图

Figure 5 SEM micrograph of the non-sintered ceramic fibers porous filtration material

气孔率。吴诚<sup>[9]</sup>、李维亮<sup>[15]</sup>分别以堇青石和氧化铝纤维为主要原料,通过半干法成型工艺,在 1100℃ 以及更高的温度下进行造孔剂烧失和产品烧结,以获得多孔过滤材料,其气孔率均低于 60%,不利于多孔过滤材料性能的发挥。相比真空抽滤制得的多孔过滤材料,薛友祥<sup>[5]</sup>以连续高硅氧纤维和莫来石纤维为主要原料,采用纤维缠绕成型工艺,在烧成温度为 850℃ 的条件下,制得陶瓷纤维过滤材料,其孔隙率不低于 70%。徐超<sup>[16]</sup>以多晶莫来石和硅酸铝两种纤维为原料,在 800℃ 条件下,获得纤维过滤材料孔隙率为 72.35%;刘威<sup>[17]</sup>采用氧化铝陶瓷纤维及硅灰石纤维为原料,在烧结温度为 1000℃ 的条件下,获得气孔率为 78% 的纤维多孔陶瓷材料。

本研究采用陶瓷纤维真空抽滤成型结合非烧结低温固化工艺,可获得较高的孔隙率,有利于提高多孔过滤材料的透气性能。按陶瓷纤维 2.5wt%、硅溶胶 50wt%、水 47wt%、CMC 为 0.5wt% 的优化配方进行浆料制备,在 150℃ 的温度条件下干燥固化获得多孔过滤材料,其孔隙率可达 80.22%,强度和压降则分别为 1.83 MPa 和 130 Pa,可满足 400℃ 以下的高温烟气除尘需求,负载催化剂后还可制备成除尘脱硝一体化高温烟气过滤材料。

### 3 结论

本研究采用真空抽滤成型结合非烧结低温固化工艺,对多孔过滤材料配方和工艺参数进行了优化,按陶瓷纤维 2.5wt%、硅溶胶 50wt%、水 47wt%、CMC 为 0.5wt% 的优化配比配制浆料,在 -80 kPa 的真空负压条件下进行真空抽滤成型,抽滤时间为 5 min,然后进行 150℃ 低温固化,可制得非烧结陶瓷纤维多孔过滤材料,其气孔率、抗折强度和压降分别为 80.22%、1.83 MPa 和 130 Pa。

### 参考文献

- [1] GUO H, MORAWSKA L, HE C, et al. Characterization of particle number concentrations and PM<sub>2.5</sub> in a school: influence of outdoor air pollution on indoor air [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17(6): 1268-1278.
- [2] FENG SL, GAO D, LIAO F, et al. The health effects of ambient PM<sub>2.5</sub> and potential mechanisms [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2016, 128(JUN): 67-74.
- [3] HEIDENREICH S. Hot gas filtration - A review [J]. Fuel, 2013, 104(FEB.): 83-94.

- [4] 贺超,田贵山,魏春城,等. 高温烟气陶瓷过滤材料研究进展 [J]. 现代技术陶瓷, 2012, (2): 18-22.
- [5] 薛友祥,王响,张久美,等. 连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料制备工艺研究 [J]. 现代技术陶瓷, 2019, (6): 432-440.
- [6] 朱玉君,赵慧粉. 高温烟气过滤陶瓷材料的研制 [J]. 中国陶瓷, 2019, 55(12): 48-53.
- [7] 刘侃,赵毅. 高温除尘无机滤料国内外进展综述 [J]. 环境工程, 2017, 35(06): 69-72.
- [8] 徐泽丰,崔荣,金江. 超高温烟尘过滤陶瓷滤料的制备 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(04): 1951-1955.
- [9] 吴诚,张勇林,税安泽,等. 高温烟气过滤陶瓷的制备与性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(09): 1930-1935.
- [10] 王耀明,薛友祥,朱姝,等. 高温烟尘净化用孔梯度陶瓷膜材料的设计与制备 [J]. 硅酸盐通报, 2006, (06): 199-203.
- [11] SHEN ZH, YU T, YE JD. Microstructure and properties of alendronate-loaded calcium phosphate cement [J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 42: 303-311.
- [12] 许云祥,鲁蕊,李磊. 硅溶胶的胶团结构和干燥胶凝过程——对硅溶胶型壳的几点认识之一 [J]. 特种铸造及有色合金, 2004, (2): 52-54.
- [13] 向晓东,柯了英,杨振兴,等. 高温烟尘陶瓷纤维过滤技术特性及其应用评述 [J]. 发电与空调, 2008, (1): 78-82.
- [14] 薛友祥,李拯,王耀明,等. 陶瓷纤维复合微滤膜制备工艺及性能表征 [J]. 硅酸盐通报, 2004, (03): 10-13.
- [15] 李维亮,吕相南,张华,等. 高温烟气过滤用多孔陶瓷材料的研制 [J]. 硅酸盐通报, 2017, (5): 111-115.
- [16] 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, 2014, 33(6): 1314-1318.
- [17] 刘威,崔元山,金江. 高温烟气净化用陶瓷纤维管的制备与性能 [J]. 环境工程学报, 2012, (09): 340-344.