PAN 预氧化纤维复合滤料的制备及过滤性能研究

于 宾 黄海涛 石文英 张显华

(河南工程学院纺织学院,郑州 450007)

摘 要 为制备低成本、高性能耐高温纤维滤料,通过针刺工艺制备了两侧为聚丙烯腈预氧化纤维/芳纶纤维功能层,中间为玻璃纤维基布增强层的复合滤料。采用扫描电子显微镜对复合滤料形貌进行观察并进行了拉伸性能、孔径尺寸、分级过滤性能和动态过滤性能测试。结果表明:随着芳纶纤维质量分数的增加,复合滤料致密性提高,孔径减小,刺针钩刺带动的纤维更多,分担了部分刺针对基布的冲击力,基布损伤减少,复合滤料拉伸断裂强力提高,所制备的复合滤料纵向拉伸断裂强力大于 800N,横向拉伸断裂强力大于 1000N;随着芳纶纤维质量分数的增加,复合滤料对不同粒径微粒的过滤效率均明显提高,对于粒径≥2.5μm 微粒的过滤效率高达 99.67%。动态过滤性能测试表明,添加芳纶纤维后,复合滤料稳定阶段清灰周期相对较长,有利于延长其寿命。

关键词 聚丙烯腈预氧化纤维,复合滤料,过滤性能,拉伸性能

Preparation and filtration performance of pre-oxidized PAN fiber composite filter

Yu Bin Huang Haitao Shi Wenying Zhang Xianhua

(School of Textiles, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007)

Abstract In order to obtain low cost, high performances and high temperature resistance filter media, a series of composite filters were prepared through needling, which included two layers of mixture with pre-oxidized PAN fiber and aramid fiber as functional layer, and a enhancement layer between two functional layers based on glass fiber plain woven. Morphological structure of composite was characterized by SEM. Tensile properties, pore size, stage filtration performance and dynamic filtration performance were also characterized. The results indicated that with increasing of weight percentage of aramid fiber, the compactness of composite increased, and the pore size decreased. In addition, the amount of fibers captured by needle barbs increased, and a part of needle impact force was counteracted. As a result, the damage of plain woven decreased and the breaking strength of filters increased. The breaking strength in machine direction and cross direction were greater than 800N and 1000N, respectively. With increasing of the weight percentage of aramid fiber, the filtration efficiency of the composite filters for particles with different size improved significantly. For the particles with a diameter greater than 2.5μm, the filtration efficiency of the filters was high as 99.67%. The dynamic filtration performance test indicated that the filters with aramid fiber had a longer ash cleaning period in stabilization stage, which was beneficial to improving the filter life.

Key words pre-oxidized PAN fiber, composite filter, filtration performance, tensile performance

随着工业发展和城镇化进程的快速推进,燃煤电厂、水泥工业、钢铁工业和垃圾焚烧时排放的大量废气,很大程度上增加了空气中悬浮颗粒的浓度,使空气污染问题日益严重[1]。使用纤维滤料对污染大气进行过滤,以此捕获空气中的悬浮颗粒物来净化空气,是一种经济、高效、易操作的方法[2]。非织造材料是常用的纤维滤料[3-4],具有成本低、多孔性、高效率、低能耗、结构简单及清灰性能好的特点。目前,耐高温滤料常用的纤维主要包括聚苯硫醚纤维、聚四氟乙烯纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚酰亚胺纤维、玻璃纤维和玄武岩纤维等[5-7]。其中,玻璃纤维和玄武岩纤维刚性大,在加工过程中易断裂,不利于梳理成网等工序的进行;而其他纤维价格较高,不利于纤维滤料的推广使用。

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(17B540003);2018 年度中国纺织工业联合会科技指导性项目计划(2018010)

作者简介:于宾(1988-),男,博士,讲师,研究方向为纤维过滤材料。

聚丙烯腈(PAN)预氧化纤维是 PAN 基碳纤维制备过程中的中间产物,具有成本低、热稳定性能优良的特点,是较理想的耐高温滤料用纤维原料。为了弥补 PAN 预氧化纤维强力低和缠结性能差的不足,Yu 等[8]分析了针刺工艺参数对 PAN 预氧化纤维非织造材料性能的影响并优化了工艺参数,通过混入高性能纤维来制备复合滤料以提高其强力和过滤性能[9-10]。本研究以玻璃纤维基布作为增强层,PAN 预氧化纤维/芳纶纤维作为功能层制备复合滤料来提高滤料强力,以期制备低成本、高性能耐高温纤维滤料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PAN 预氧化纤维(线密度 1.67dtex,长度 51mm),江苏常熟市翔熠特种纤维有限公司;间位芳纶(线密度 1.67dtex,长度 51mm),泰和新材料股份有限公司;玻璃纤维基布(纵向断裂强力 1905.4N、断裂伸长率 2.57%,横向断裂强力 1919.6N、断裂伸长率 2.66%),唯多维科技(天津)有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,TM-1000 型),日本日立有限公司;全自动透气量仪(YG461H 型),宁波纺织仪器有限公司;万能材料试验机(YG028 型),温州方圆仪器有限公司;孔径测定仪(TOPAS PSM-165 型),德国 Bruker 公司;粉尘过滤测试系统,德国 FilTEq 公司;滤料综合性能测试台(LZC-K1 型),苏州华达实验仪器有限公司。

1.2 复合滤料的制备

复合滤料由 PAN 预氧化纤维、芳纶纤维和玻璃纤维基布经针刺加固制得。制备过程如下:将 PAN 预氧化纤维和芳纶纤维按照一定质量比(100∶0、90∶10、80∶20、70∶30 和 60∶40)混合,经开松、梳理制成纤网,作为过滤功能层,以玻璃纤维基布作为增强层,夹在 2 层纤网之间经针刺加固工艺制备出复合滤料。根据 PAN 预氧化纤维与芳纶纤维质量比,制备的复合滤料样品分别记作 P-0、P-10、P-20、P-30 和 P-40。

1.3 测试与表征

经干燥和喷金处理后,使用扫描电子显微镜对复合滤料样品的表面及截面形貌进行观察。

根据 GB/T 5453—1997《纺织品 织物透气性的测定》,使用全自动透气量仪测试复合滤料样品的透气性能。压差为 200Pa,每个样品测试 5 个试样,取平均值。

根据 GB/T 24218.3—2010《纺织品 非织造布试验方法 第 3 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定》,采用万能材料试验机对复合滤料样品进行拉伸性能测试。测试条件:试样尺寸 200mm×50mm,夹持距离 100mm,定速拉伸,拉伸速度 100mm/min,每个样品测试 5 个试样,取平均值。

采用孔径测定仪测试复合滤料样品的孔径分布,测试面积为 0.95cm^2。

采用滤料综合性能测试台测试复合滤料样品的过滤性能。测试面积为 100cm^2,流量为 32L/min,过滤效率主要考察的粒径范围为≥0.3μm、≥0.5μm、≥1.0μm、≥2.5μm。

根据德国 VDI/DIN 3926—2004《评价可清洁滤料的标准测试方法》,采用粉尘过滤测试系统对复合滤料样品进行动态过滤性能测试,测试的粉尘为 Al_2O_3,其平均质量粒径分布为 4μm,质量浓度为 5g/m^3,气体流速为 1.85m^3/h。测试过程主要分为 4 个阶段:(1)初始阶段,30 次定压滤尘-清灰,阻力阈值为 1000Pa;(2)人工老化阶段,10000 次间隔为 5s 的脉冲清灰;(3)稳定化处理,10 次定压滤尘-清灰,阻力阈值为 1000Pa;(4)稳定阶段,测试步骤同初始阶段。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

复合滤料样品的表面及截面 SEM 图见图 1。由图 1(a)—图 1(c)可知,复合滤料样品中纤维呈单根状分布,彼此互相交错、搭接,形成孔径结构,有利于气流通过,随机杂乱排列的纤维增加了气流中悬浮颗粒物被截留的概率。与 P-0 相比,P-20 和 P-40 的纤维结合体显得更加致密,这是因为纤维在针刺加工过程中发生缠结而被压缩变致密,芳纶纤维相较于 PAN 预氧化纤维具有更加优良的缠结性能,随着芳纶纤维质量分数的增加,纤维整体缠结性能提升[9]。这一点可以从表 1 复合滤料样品的厚度、面密度和透气性数据得到证明,在面密度相近的情况下,随着芳纶纤维质量分数的增加,复合滤料样品的厚度和透气性呈减小趋势。与 P-0 相比,P-40 的厚度和透气性分别下降了 26.4%和 18.9%。由图 1(d)可知,在刺针作用下,纤维在纤网厚度方向发生转移,一侧的纤维穿透玻璃纤维基布进入另一侧,形成一个个销钉状纤维束,将 2 层纤网和基布牢牢地结合在一起,形成复合滤料。

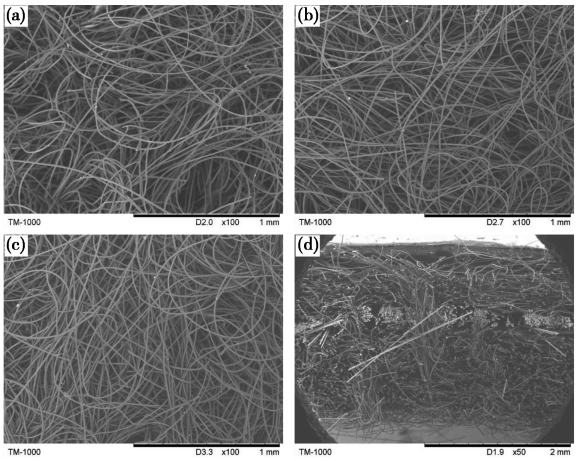

图 1　复合滤料样品的表面及截面 SEM 图

[(a)P-0 表面形貌;(b)P-20 表面形貌;(c)P-40 表面形貌;(d)P-20 截面形貌]

表 1　复合滤料样品的厚度、面密度及透气性能

样品	厚度/mm	面密度/(g·m^{-2})	透气性/(mm·s^{-1})
P-0	2.92	616.8	130.4
P-10	2.49	619.5	115.4
P-20	2.31	610.7	108.8
P-30	2.14	613.7	106.6
P-40	2.15	625.4	105.8

2.2　芳纶纤维质量分数对复合滤料拉伸性能的影响

芳纶纤维质量分数对复合滤料拉伸性能的影响见图 2。由图 2(a)可知,复合滤料的纵向和横向最大拉伸断裂强力分别为 942.0N 和 1302.0N,均小于玻璃纤维基布的纵向和横向拉伸断裂强力(纵向、横向拉伸断裂强力分别为 1905.4N、1919.6N)。这是因为在针刺加工过程中,刺针在复合滤料厚度方向上的运动导致部分玻璃纤维断裂,造成基布损伤,强力下降。随着芳纶纤维质量分数的增加,复合滤料纵向和横向拉伸断裂强力均有增加的趋势,与芳纶纤维质量分数为 10%的复合滤料相比,芳纶纤维质量分数为 40%时,复合滤料的纵向和横向拉伸断裂强力分别提高了 16.44%和 11.57%。与 PAN 预氧化纤维相比,芳纶纤维强力较高,缠结性能好,不易损伤,随着芳纶纤维质量分数的增加,刺针移动过程中,其钩刺带动的纤维更多,分担了部分刺针在针板带动下产生的冲击力,一定程度上减小了刺针对玻璃纤维基布的损伤。添加芳纶纤维后所制备的复合滤料纵向拉伸断裂强力大于 800N,横向拉伸断裂强力大于 1000N,满足标准 HJ/T 324—2006 对袋式除尘器用滤料断裂强力的要求[11]。由图 2(b)可知,随着芳纶纤维质量分数的增加,纤维缠结程度提高,复合滤料拉伸断裂伸长率略有上升趋势。与芳纶纤维质量分数为 10%的复合滤料相比,芳纶纤维质量分数为 40%时,复合滤料的纵向和横向拉伸断裂伸长率分别提高了 14.75%和 7.55%。

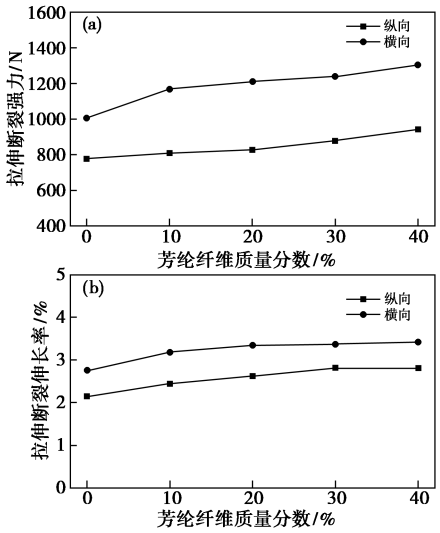

图 2　芳纶纤维质量分数对复合滤料拉伸性能的影响

[(a)拉伸断裂强力;(b)拉伸断裂伸长率]

2.3　孔径尺寸分析

复合滤料样品的孔径尺寸见表 2。由表可知,随着芳纶纤维质量分数的增加,复合滤料样品的最小孔径、最大孔径和平均孔径均呈减小趋势。随着芳纶纤维质量分数的增加,纤维缠结程度提高,纤网紧密度增加,复合滤料孔径减小[12]。芳纶纤维质量分数小于 10%时,由于纤网紧密程度提高有限,复合滤料样品孔径尺寸减小不明显,与 P-0 相比,P-10 的平均孔径仅减小了 3.04%。芳纶纤维质量分数为 20%时,复合滤料样品平均孔径减小最为明显,与 P-0 相比,P-20 平均孔径减小了 17.71%。芳纶纤维质量分数大于 20%时,随着芳纶纤维质量分数的提高,复合滤料样品孔径减小趋势明显减弱。相较于 P-20,P-30 和 P-40 平均孔径分别减小了 7.40%和 9.35%。随着芳纶纤维质量分数的增加,复合滤料样品紧密性提高,紧密性达到一定程度后,受纤维直径等因素影响,其孔径尺寸减小趋势不再

表 2　复合滤料样品的孔径尺寸

样品	最小孔径/μm	最大孔径/μm	平均孔径/μm
P-0	4.57	42.76	23.66
P-10	4.48	38.18	22.94
P-20	2.19	33.67	19.47
P-30	2.36	31.45	18.03
P-40	1.60	28.13	17.65

明显，此结论与文献[9]的结论吻合。复合滤料孔径越小，越有利于截留气流中的悬浮颗粒物，复合滤料的过滤效率越高。

2.4 芳纶纤维质量分数对复合滤料分级过滤性能的影响

芳纶纤维质量分数对复合滤料分级过滤性能的影响见图 3。由图 3(a)可知，对于粒径不同的微粒，复合滤料的过滤效率不同；芳纶纤维质量分数为 40%时，复合滤料对于粒径≥0.3μm 微粒的过滤效率仅为 40.71%，而对于粒径≥2.5μm 微粒过滤效率高达 99.67%。粒径较大的微粒在运动过程中更容易在范德华力作用下被黏住而沉积在纤维表面，因此复合滤料的过滤效率较高。对于粒径相同的微粒，随着芳纶纤维质量分数的增加，复合滤料过滤效率有所提高。与未添加芳纶纤维的复合滤料相比，芳纶纤维质量分数为 30%时，复合滤料对粒径≥0.5μm 微粒的过滤效率提高了 38.91%。随着芳纶纤维质量分数的增加，复合滤料孔径减小，微粒被拦截的概率提高，因此过滤效率提高。由图 3(b)可知：随着芳纶纤维质量分数的增加，复合滤料过滤阻力提高；与未添加芳纶纤维的复合滤料相比，芳纶纤维质量分数为 40%时，复合滤料的过滤阻力提高了 37.86%。这是因为随着芳纶纤维质量分数的增加，复合滤料致密性提高，因此透气性降低。

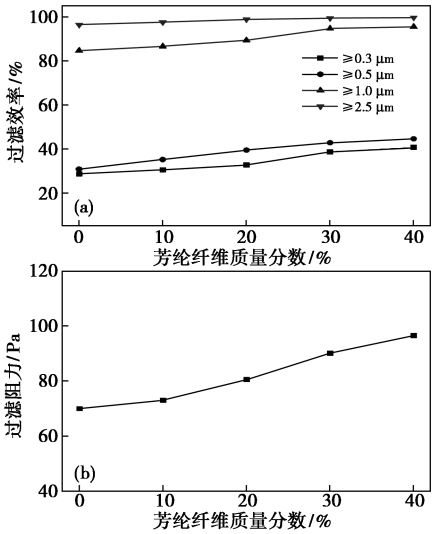

图 3 芳纶纤维质量分数对复合滤料分级过滤性能的影响

[(a)过滤效率；(b)过滤阻力]

2.5 动态过滤性能研究

图 4 为复合滤料样品初始阶段残余阻力和清灰周期随清灰次数变化的曲线图。由图可知，复合滤料样品残余阻力随清灰次数的增加而提高，清灰周期则随着清灰次数的增加而缩短。残余阻力小表明复合滤料清灰性能好；清灰周期长，说明复合滤料过滤阻力上升慢[13]。初始阶段，粉尘不断进入复合滤料内部，堵塞纤维间的空隙，过滤阻力增大，表现为残余阻力增大，清灰周期缩短。P-0 和 P-20 平均残余阻力分别为 84.6Pa 和 90.0Pa，平均清灰周期分别为 426.9s 和 358.0s。与 P-0 相比，P-20 结构致密，孔径小，透气性差，过滤阻力大，残余阻力大，过滤阻力升高得快，清灰周期较短。

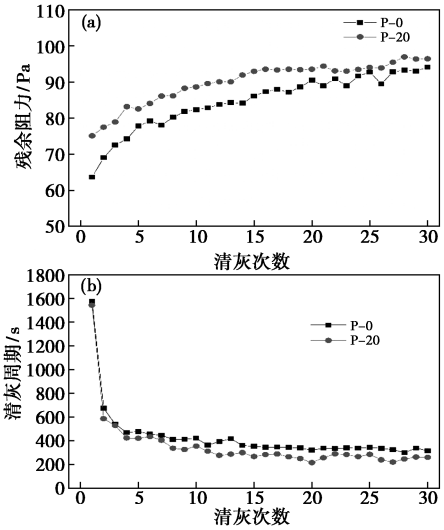

图 4 复合滤料样品初始阶段残余阻力(a)和清灰周期(b)随清灰次数变化的曲线图

图 5 为复合滤料样品稳定阶段残余阻力和清灰周期随清灰次数变化的曲线图。由图可以看出，经过人工老化处理后，复合滤料样品的容尘状态基本处于饱和，随着清灰次数的增加，复合滤料样品的残

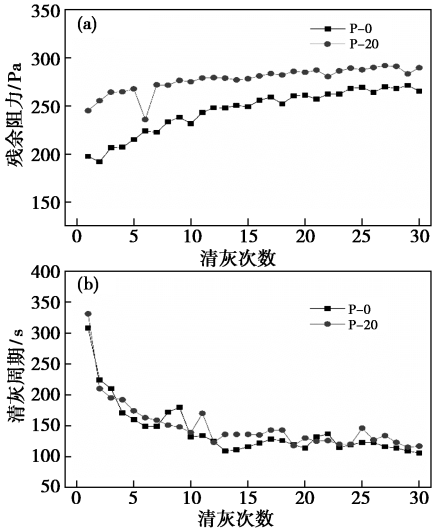

图 5 复合滤料样品稳定阶段残余阻力(a)和清灰周期(b)随清灰次数变化的曲线图

余阻力和清灰周期变化相较于初始阶段不再明显,有逐渐趋于稳定的趋势。P-0 和 P-20 的平均残余阻力分别为 245.1Pa 和 277.2Pa,平均清灰周期分别为 141.8s 和 148.3s。与初始阶段相比,P-20 的残余阻力提高较明显,P-0 的清灰周期缩短较明显。人工老化处理后,粉尘在复合滤料中堆积严重,P-20 结构致密,孔隙率小,粉尘与纤维接触面积较大,在脉冲清灰过程中不易被清除,因此残余阻力较大。P-20 平均清灰周期稍长于 P-0,相同条件下清灰周期长会减少清灰次数,对复合滤料造成的清灰损失小,因此复合滤料使用寿命长。

3　结论

(1)以玻璃纤维基布为增强层,PAN 预氧化纤维/芳纶纤维为功能层制备了复合滤料,分析了芳纶纤维质量分数对复合滤料拉伸断裂强力和过滤性能的影响。

(2)随着芳纶纤维质量分数的增加,刺针钩刺带动的纤维更多,分担了部分刺针对基布的冲击力,减少了基布的损伤,复合滤料拉伸断裂强力提高;添加芳纶纤维后所制备的复合滤料纵向拉伸断裂强力大于 800N,横向拉伸断裂强力大于 1000N,可满足袋式除尘器用滤料对拉伸断裂强力的要求。

(3)随着芳纶纤维质量分数的增加,复合滤料致密性提高,孔径减小,对不同粒径微粒的过滤效率均明显提高,对于粒径≥2.5μm 微粒的过滤效率高达 99.67%。滤料动态过滤性能测试表明,添加芳纶纤维后,复合滤料透气性降低,初始阶段清灰周期较短,而稳定阶段清灰周期相对较长,有利于延长复合滤料的寿命。

参考文献

[1] Yu Bin, Zhao Xiaoming. Fabrication and characterization of pre-oxidized PAN composite filters[J]. Journal of the Textile Institute, 2018, 109(10): 1-7.

[2] Bortolassi A C C, Guerra V G, Aguiar M L. Characterization and evaluate the efficiency of different filter media in removing nanoparticles[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 175: 79-86.

[3] 胡敏,仲兆祥,邢卫红.纳米纤维膜在空气净化中的应用研究进展[J].化工进展,2018,37(4):1305-1313.

[4] 于宾,赵晓明,孙天.基于纤维取向的纳米纤维滤料设计及其性能[J].化工进展,2018,37(10):3966-3973.

[5] 张恒,甄琪,王俊楠,等.梯度结构耐高温纤维过滤材料的结构与性能[J].纺织学报,2016,37(5):17-22.

[6] Manzo G M, Wu Y, Chase G G, et al. Comparison of nonwoven glass and stainless steel microfiber media in aerosol coalescence filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 162: 14-19.

[7] Wang Q, Bai Y, Xie J, et al. Synthesis and filtration properties of polyimide nanofiber membrane/carbon woven fabric sandwiched hot gas filters for removal of PM 2.5 particles[J]. Powder Technology, 2016, 292: 54-63.

[8] Yu Bin, Zhao Xiaoming, Zeng Yuening, et al. The influence of process parameters on needle punched nonwovens investigated using image analysis[J]. RSC Advances, 2017, 7(9): 5183-5188.

[9] 于宾,赵晓明,漆东岳.腈纶预氧化丝/芳纶针刺滤材的性能[J].纺织学报,2018,39(3):61-66.

[10] 于宾,曾月宁,赵晓明,等.PAN 预氧化纤维针刺复合滤料制备与性能研究[J].化工新型材料,2017,45(10):106-108.

[11] 国家环境保护总局.HJ/T 324—2006 环境保护产品技术要求袋式除尘器用滤料[S].2006.

[12] 吴夏雯,陆茵.不同过滤介质对 PM2.5 过滤性能与效果[J].环境工程学报,2016,10(4):1933-1938.

[13] 聂雪丽,沈恒根,薛婷婷,等.织物特性对聚苯硫醚滤料动态过滤性能的影响[J].环境工程,2015,33(4):86-91.

收稿日期:2018-11-20
修稿日期:2019-12-25

(上接第 92 页)

[14] Fan X Y, Lai K R, Wang L C, et al. Efficient photocatalytic dechlorination of chlorophenols over a nonlinear optical material $Na_3VO_2B_6O_{11}$ under UV-visible light irradiation[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(23): 12179-12187.

[15] Fan X Y, Liu J, Lai K R, et al. $K_3MB_5O_{10}$ (M=Zn and Cd) with d^{10} configuration: efficient and reusable catalysts for dehalogenation of halophenols[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 599-607.

[16] Yang D F, Cong R H, Gao W L, et al. Boric acid flux synthesis, structure and magnetic property of $MB_{12}O_{14}(OH)_{10}$ (M=Mn, Fe and Zn)[J]. J Solid State Chem, 2013, 201: 29-34.

[17] Dursun S, Kaya I C, Kalem V, et al. UV/visible light active $CuCrO_2$ nanoparticle-SnO_2 nanofiber p-n hetero-structured photo-catalysts for photo-catalytic applications[J]. Dalton Trans, 2018, 47: 14662-14678.

[18] Kashyap J, Ashraf S Mand Riaz U. Highly efficient photocatalytic degradation of amido black 10B dye using poly-carbazole decorated TiO_2 nano-hybrids[J]. ACS Omega, 2017, 2(11): 8354-8365.

[19] Wang K, Zhang G K, Li J, et al. 0D/2D Z-scheme heterojunctions of bismuth tantalate quantum dots/ultrathin g-C_3N_4 Nanosheets for highly efficient visible light photo-catalytic degradation of antibiotics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 43704-43715.

[20] Cai R Q, Zhang B G, Shi J X, et al. Rapid photo-catalytic decolorization of methyl orange under visible light using VS_4/carbon powder nanocomposites[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(9): 7690-7699.

[21] Li B S, Lai C, Zeng G M, et al. Facile hydrothermal synthesis of z-scheme $Bi_2Fe_4O_9/Bi_2WO_6$ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(22): 18824-18836.

收稿日期:2018-12-26
修稿日期:2019-02-26