

The characterization of electrospun fibers and its gas-liquid filtration performance

Qiangqiang QI^{1,3}, Xiaolin WU^{1,3}, Feng CHEN^{2,3}, Zhongli JI^{2,3*}

1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

2. College of Mechanical and Transportation Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

3. Beijing Key Laboratory of Process Fluid Filtration and Separation, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract: 3-Layers composite filters with glass fiber/polyacrylonitrile fiber/glass fiber structure were constructed by electrospinning the solutions prepared by polyacrylonitrile and dimethylformamide. The effects of electrospinning parameters such as solution concentration and spinning voltage on fiber morphology and the filtration performance were investigated. The results showed that nanofibers of different morphologies can be prepared by controlling the concentration of spinning solution, and the larger the fiber size with increasing the solution concentration. The spinning voltage had little effect on fiber morphology, but increasing spinning voltage can reduce the pore size of the electrospun fiber layer. Compared with glass fiber filter, the filtration efficiency of composite filters were improved significantly. The maximum steady-state efficiency can be increased by 21%, and the efficiency of most penetrate particles size can be increased by 39%. However, when the pore size of composite filter was small, the process pressure drop showed a jump stage where the liquid film is formed on the surface of the nanofiber layer, leading to an increase in the steady-state pressure drop.

Key words: electrospinning; polyacrylonitrile; nanofiber; composite filter; gas-liquid filtration

静电纺丝纤维滤材表征及其气液过滤性能

齐强强^{1,3}, 吴小林^{1,3}, 陈锋^{2,3}, 姬忠礼^{2,3*}

1. 中国石油大学(北京)化学工程学院, 北京 102249

2. 中国石油大学(北京)机械与储运工程学院, 北京 102249

3. 中国石油大学(北京)过程流体过滤与分离技术北京市重点实验室, 北京 102249

摘要: 以聚丙烯腈与二甲基甲酰胺为原料配制纺丝溶液, 采用静电纺丝技术制备玻璃纤维/聚丙烯腈纤维/玻璃纤维三层复合滤材, 研究了纺丝溶液浓度与纺丝电压等参数对纤维形貌及尺寸的影响, 分析了复合滤材的过滤性能。结果表明, 控制不同纺丝溶液浓度可得形貌不同的纤维, 且溶液浓度越大纤维尺寸越大; 纺丝电压对纤维形貌的影响较小, 但增加纺丝电压使静电纺纤维层的孔径减小。相比玻璃纤维滤材, 复合滤材过滤效率明显提升, 稳态效率最大可提升 21%, 最易穿透粒径效率最大可提升 39%, 但复合滤材孔径较小时, 过程压降增加了一段跳跃阶段, 纳米纤维层表面形成液膜, 使复合滤材稳态压降升高。

关键词: 静电纺丝; 聚丙烯腈; 纳米纤维; 复合滤材; 气液过滤

中图分类号: TE832; TS102.5

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)04-0799-10

1 前言

损坏气体输送的管道及仪器仪表, 影响设备机组长期稳定运行^[1,2]。纤维滤材是目前除去气体中小液滴的压缩空气与天然气等气体中往往存在小液滴, 容易

收稿: 2017-11-02, 修回: 2017-12-04, 网络发表: 2018-05-19, Received: 2017-11-02, Revised: 2017-12-04, Published online: 2018-05-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51474229)

作者简介: 齐强强(1993-), 男, 河北省邯郸市人, 硕士研究生, 化工过程机械专业, E-mail: qiqiangq@foxmail.com; 姬忠礼, 通讯联系人, E-mail: jizhongli63@vip.sina.com.

引用格式: 齐强强, 吴小林, 陈锋, 等. 静电纺丝纤维滤材表征及其气液过滤性能. 过程工程学报, 2018, 18(4): 799-808.

Qi Q Q, Wu X L, Chen F, et al. The characterization of electrospun fibers and its gas-liquid filtration performance (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 799-808, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217381.

最有效的方法之一, 滤材孔径和纤维尺寸越小, 过滤效率越高^[3-5]。纳米纤维具有尺寸小、比表面积大等特点, 作为过滤材料可有效降低滤材孔径和纤维尺寸^[6]。静电纺丝技术可制备不同形态的纳米纤维, 但由于纳米纤维强度较低, 需结合支撑基材形成复合过滤材料。研究^[7-9]表明, 调整纺丝溶液浓度、纺丝电压和纺丝时间等参数可得到不同形态的纳米纤维, 与微米级纤维滤材复合, 可有效捕集微纳米尺度的固体颗粒。但液滴与固体颗粒物理性质不同, 其过滤机理与固体颗粒差异较大, 已进行了一系列模拟与实验^[10-14], 系统研究了影响微米级纤维滤材气液过滤性能的因素, 并建立了压降与效率的计算模型。

目前对静电纺纤维用作气液过滤材料研究较少。Patel 等^[15]将静电纺尼龙纤维与玻璃纤维混合, 通过控制溶液浓度得到不同尺寸的尼龙纤维, 尺寸越小, 滤材的过滤性能越好; Hajra 等^[16]在玻璃纤维表面复合不同质量的聚酰胺纤维, 结果表明聚酰胺纤维层质量越大, 复合滤材的过滤性能越好。上述研究均针对单一纺丝参数, 而静电纺丝参数之间相互影响^[17,18], 因此实际应用中需精确控制不同纺丝工艺参数之间的匹配, 从而获得具有最佳过滤效果的静电纺纤维复合滤材。

静电纺聚丙烯腈纤维的气固过滤效果良好^[6-9], 但应用尚需进一步研究。本工作以聚丙烯腈与二甲基甲酰胺为原料, 通过控制纺丝溶液浓度、纺丝时间和给液速度等参数, 在玻璃纤维滤材上复合相同质量的聚丙烯腈纤维, 得到了不同形态的微纳米纤维, 采用滤材过滤性能实验装置测定了复合滤材过滤参数, 分析了不同纺丝参数下聚丙烯腈纤维对复合滤材过滤性能的影响。

2 实验

2.1 实验材料

玻璃纤维滤纸(美国 H&V 公司), 聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN, 相对分子质量 150 000, 美国 Sigma Aldrich 公司), N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF, 纯度 99.5%, 上海阿拉丁试剂公司), 癸二酸二辛酯(Dioctyl Sebacate, DEHS, 密度 912 kg/m³, 动力黏度 0.023 Pa·s, 通辽市威宁化工有限责任公司), 实验用水均为去离子水。

2.2 实验装置

2.2.1 静电纺丝实验装置

静电纺丝是带电荷的高分子熔体或溶液在高压静电场中喷射、拉伸、劈裂、固化或溶剂挥发, 最终形成纤维状物质^[19]。图 1 为静电纺丝装置示意图。纺丝时, 用注射器抽取一定量搅拌均匀的聚丙烯腈溶液, 固定在

可左右匀速移动的推注平台上。将高压直流正电源与不锈钢针头(内径 0.4 mm)相连, 负电源与接收辊相连, 以保证针头与接收辊之间形成高压区。玻璃纤维滤材缠绕在接收辊上, 作为聚丙烯腈纤维接收基底, 接收辊转速为 40 r/min, 距针头 20 cm。打开控制面板电源开关, 调节正负极电压强度与蠕动泵推注速度, 使聚合物溶液产生稳定射流。纺丝结束后, 在静电纺纤维层上覆盖一层玻璃纤维滤材, 作为纳米纤维保护层和粗过滤层^[15,19], 形成如图 2 所示的中间夹带静电纺纤维的复合滤材。

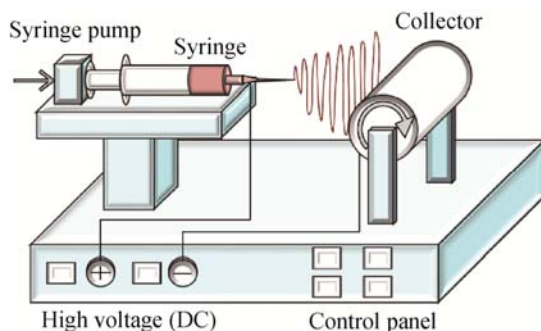


图1 静电纺丝装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrospinning apparatus

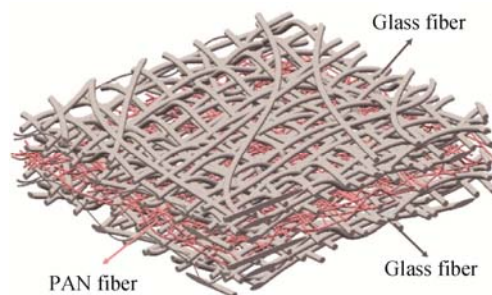


图2 复合滤材结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of the composite filter Structure

2.2.2 滤材过滤性能实验装置

根据中国、美国和欧洲相关测试标准^[20-22], 建立滤材过滤性能实验装置, 如图 3 所示。用 9306 A 型气溶胶发生器[所用油为癸二酸二辛酯(DEHS), 美国 TSI 公司]产生雾化液滴, 与洁净空气混合后通过直径 150 mm 的圆盘形滤材, 为防止滤材破裂, 滤材出气侧设置不锈钢网。滤材两侧的差压由 EJX-110A 型差压变送器[横河电机(中国)有限公司]实时记录。滤材前后分别设置一个等动采样口, 用美国 TSI 公司生产的 3936 型扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS)和 3321 型空气动力学粒径谱仪(APS)在线检测管道中气溶胶的浓度, 用 MCR 500 slpm 质量流量控制器(美国 Alicat Scientific 公司)保持过滤速度为 0.12 m/s。

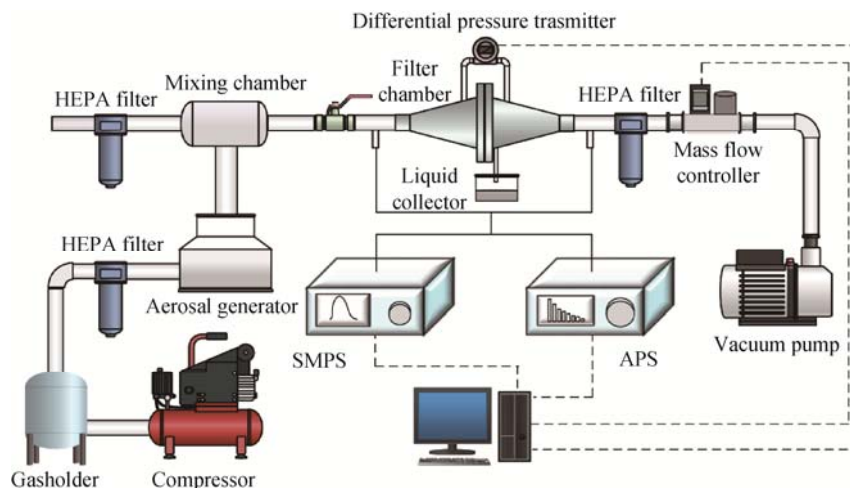


图 3 气液过滤实验装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of experimental setup for filtration performance test

2.3 实验方法

2.3.1 复合滤材制备

PAN 粉末和 DMF 溶剂以一定质量体积比混合, 充分搅拌 12 h 后, 得到浓度分别为 0.08, 0.10, 0.12 和 0.14 g/mL 的纺丝溶液, 其物性参数见表 1。溶液黏度由 NDJ-1 指针式粘度计(常州三丰仪器科技有限公司)测量, 表面张力由 Attension 光学接触角仪(瑞典 BiolinScientific 公司)测量, 电导率由 DDS-11A 电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)测量。

表 1 纺丝溶液的物性参数

Table 1 Property parameters of polymer solution

Spinning solution concentration/(g/mL)	Viscosity/(mPa·s)	Surface tension/(mN/m)	Conductivity/(μS/m)
0.08	85	37.9	57.5
0.10	170	37.0	64.4
0.12	360	36.5	68.4
0.14	590	34.3	77.0

在环境温度 25~30℃、湿度 23%~28%的条件下, 以 2 kV 为电压梯度, 在 8~20 kV 范围内设置 8, 10, 12, 14, 16, 18 和 20 kV 共 7 种纺丝电压。在其它纺丝条件一定时, 纺丝电压越大, 针头处射流速度越快, 射流越不稳定。为获得不同电压下的稳定射流, 需适当增加蠕动泵(北京永康乐业公司)的推注速度^[17,18]。本实验确定 7 种电压对应的蠕动泵推注速度分别为 0.05, 0.08, 0.11, 0.14, 0.17, 0.20 和 0.23 mm/min。此外, 为获得相同质量的纤维层, 需确保 3 个纺丝变量(溶液浓度、给液速度和纺丝时间)的乘积为定值。以溶液浓度 0.10 g/mL、给液速度 0.11 mm/min(纺丝电压为 12 kV)为基准, 设定纺丝时间为 30 min, 得到的纳米纤维层质量为 0.67±0.08 g/m², 其它参数下的纺丝时间可计算得出。

2.3.2 滤材表征

用 SU8010 型冷场发射扫描电镜(SEM, 日本日立公司)观察聚丙烯腈纤维形貌, 用 Image pro plus 软件分析纤维尺寸分布, 用 CFP-1200 多孔材料孔径测试分析仪(AEF, 美国 PMI 公司)分析复合滤材的孔径分布。

2.3.3 气液过滤实验

利用滤材过滤性能实验装置, 每种滤材过滤 200 min, 上游气溶胶浓度与粒径分布保持稳定。用 SMPS 和 APS 测定上游和下游气溶胶的计数浓度, 计算滤材的过滤效率 $E(\%)$:

$$E=(1-C_0/C_1)\times 100\%,$$

式中, C_0 , C_1 分别为上游和下游气溶胶计数浓度(个/cm³)。

复合滤材过滤性能主要由压降和过滤效率决定, 利用品质因子公式进行综合分析^[7-10]:

$$Q=-\frac{\ln(1-E)}{\Delta p},$$

式中, Q 为品质因子(kPa⁻¹), Δp 为滤材两端压差(kPa)。

3 结果与讨论

3.1 复合滤材表征

3.1.1 静电纺纤维形态

在纺丝环境一定时, 受聚合物分子间黏结力与溶液表面张力影响, 静电纺丝可得到不同形貌的聚丙烯腈纤维^[6,8]。图 4 为 4 种纺丝溶液浓度下所得串珠纤维、均匀圆柱纤维和双链纤维的 SEM 照片。溶液浓度为 0.08 g/mL 时, 黏度较小, 聚合物分子间不易缠结, 因此在溶液表面张力的作用下, 聚合物分子聚结成球形, 形成图 4(a)所示的串珠形貌, 且改变纺丝电压串珠不会消失。

增加溶液浓度可提高分子间黏结力，降低溶液表面张力，使串珠消失，在溶液浓度为 0.10 g/mL 时生成了均匀圆柱纤维[图 4(b)]。溶液浓度为 0.12 g/mL 时，聚合物分子间黏结力较大，形成双链形态纤维[图 4(d)]，但此浓度下纺丝电压较小时(8~10 kV)，电场力对纤维的拉伸作用不足以克服溶液的表面张力，因此纤维依旧呈圆柱

形[图 4(c)]。溶液浓度为 0.14 g/mL 时，纤维在不同纺丝电压下均呈双链结构，即 2 根纤维缠结构成 1 根纤维[图 4(e)]，且随纺丝电压增加，电场力的拉伸作用加强，双链结构愈明显[图 4(f)]。因此，改变溶液浓度，可得到不同形貌的纳米纤维。

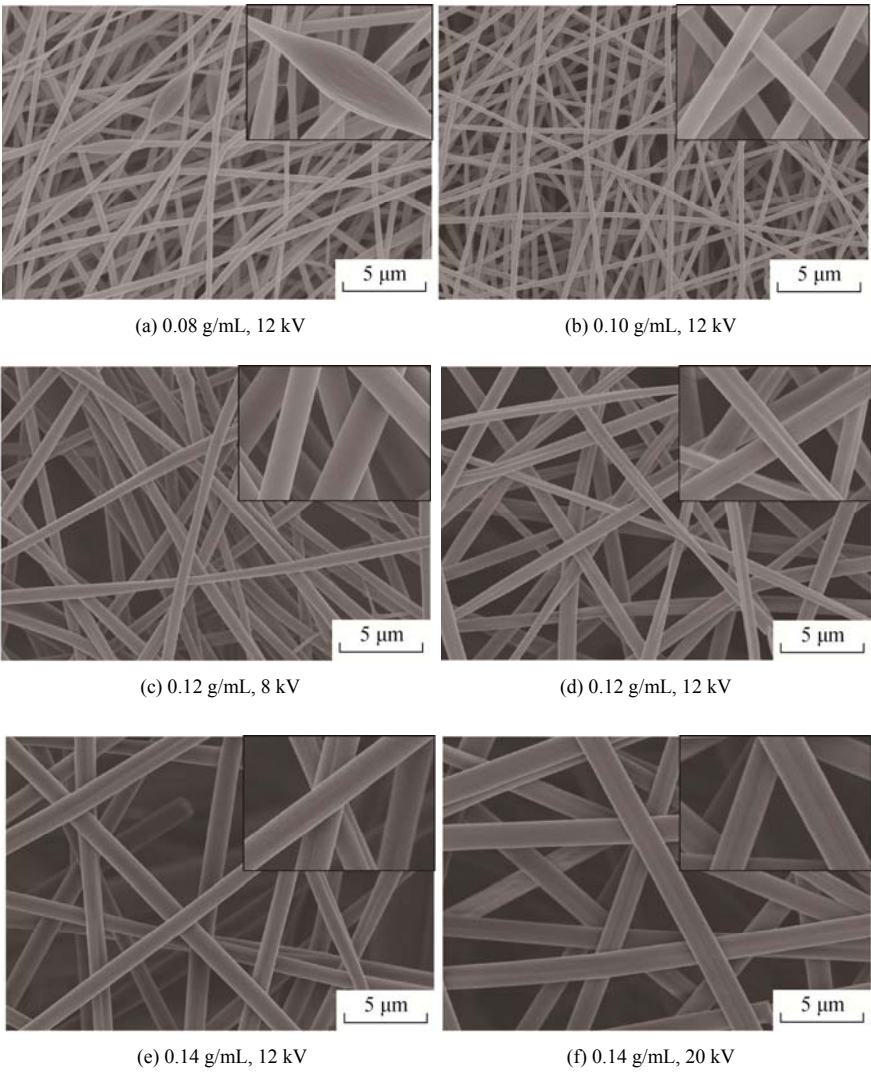


图 4 不同电压不同纺丝浓度下纳米纤维层的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of nanofibers prepared from PAN solution with different spinning concentrations and voltages

3.1.2 静电纺纤维尺寸

表 2 列出了玻璃纤维与 4 种不同纺丝溶液浓度下所得纤维的特征。纤维呈圆柱形时，以纤维直径代表纤维尺寸；纤维呈双链时，以纤维表面宽度代表纤维尺寸。由表 3 可以看出，改变溶液浓度不仅改变纤维形貌，还使纤维尺寸发生较大变化。

为分析溶液浓度对纤维尺寸的影响，对比了 20 kV 时 4 种溶液浓度下的聚丙烯腈纤维尺寸，如图 5 所示，以纤维尺寸分布占比最大时的尺寸作为纤维的平均尺

寸。可以看出，4 种溶液浓度下所得平均纤维尺寸逐渐

表 2 纤维滤材的特征
Table 2 The properties of fibres

Material	Concentration/(g/mL)	Fiber morphology	Fiber size/nm
Glass fiber	0	Cylindrical fiber	Diameter 1000~8000
PAN/DMF	0.08	Bead (Diameter 407~1500 nm)	Diameter 100~500
PAN/DMF	0.10	Cylindrical fiber	Diameter 180~500
PAN/DMF	0.12	Double chain	Width 400~1400
PAN/DMF	0.14	Double chain	Width 800~2600

增大, 分别为 250, 275, 850 和 1700 nm. 溶液浓度为 0.12 和 0.14 g/mL 时, 聚合物分子间黏结力较大, 分子链缠结作用较强, 生成的纤维尺寸较大, 为微米级纤维;

当溶液浓度为 0.08 和 0.10 g/mL 时, 聚合物分子间黏结力较小, 生成的纤维尺寸为纳米级. 因此, 调整溶液浓度可有效改变纤维尺寸.

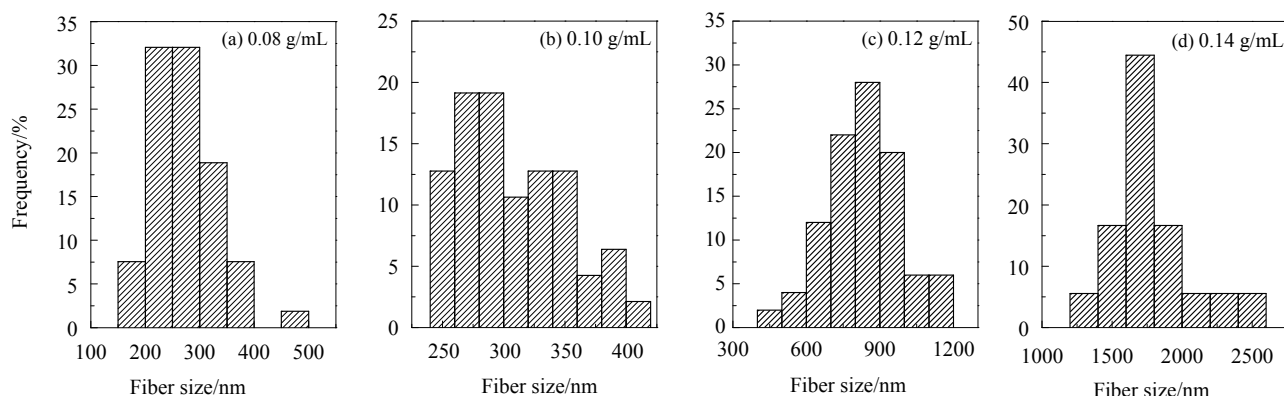


图 5 不同纺丝浓度下纳米纤维的尺寸分布(电压 20 kV)

Fig.5 Fiber size distribution of nanofibers with different spinning concentrations (Voltage 20 kV)

为分析纺丝电压对纤维尺寸的影响, 需比较相同纺丝浓度、不同电压下的纤维尺寸. 图 6 为 4 种纺丝溶液浓度下纤维平均尺寸随纺丝电压的变化. 可以看出, 溶液浓度为 0.08 和 0.10 g/mL 时, 纤维平均尺寸随电压变化不明显, 稳定在 200~300 nm, 为纳米级纤维, 这是因为在较低溶液浓度下, 聚合物分子链间缠结作用较弱, 单根纤维质量较小, 不易拉伸和劈裂. 溶液浓度为 0.12 和 0.14 g/mL 时, 电场力对纤维尺寸的影响主要有两种方式: 电场力对纤维的拉伸作用使纤维尺寸先减小^[23]; 电场力越强, 纤维在电场中的停留时间越短, 劈裂次数越少, 又使纤维尺寸增加^[24]. 当溶液浓度为 0.12 g/mL、纺丝电压为 8~10 kV 时, 纤维呈圆柱形, 平均尺寸较小, 纺丝电压为 12~20 kV 时的纤维呈双链形态, 其宽度较大, 因此电压由 8 kV 增至 12 kV 时纤维尺寸增加.

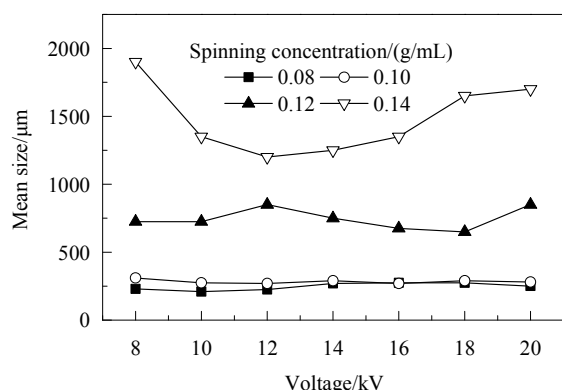


图 6 纤维平均直径与纺丝参数的关系

Fig.6 Relationship between average size with spinning parameters

3.1.3 复合滤材孔径分布

不同的纺丝参数下获得的纤维具有不同的形貌或尺寸, 因此由这些纤维排列组成的纤维层具有不同的孔径分布. 为比较纺丝溶液浓度对滤材孔径的影响, 对比了纺丝电压为 20 kV 时复合滤材的孔径分布, 结果如图 7 所示. 可以看出, 溶液浓度为 0.08, 0.10, 0.12 和 0.14 g/mL 时, 复合滤材的平均孔径分别为 2.10, 1.69, 4.77 和 5.01 μm , 两层玻璃纤维滤材的孔径为 5.60 μm . 溶液浓度为 0.08 和 0.10 g/mL 时, 纳米纤维尺寸相差不大, 但较大尺寸的串珠影响了纳米纤维层的孔径分布, 0.08 g/mL 时复合滤材的平均孔径变大. 溶液浓度为 0.12 和 0.14 g/mL 时生成的双链纤维尺寸较大, 因此相同质量聚合物生成的纤维较少, 导致复合滤材孔径变大, 接近玻璃纤维滤材的孔径. 可见, 改变溶液浓度可改变纤维的尺寸和形貌, 进而改变滤材的孔径分布.

为分析纺丝电压对复合滤材孔径的影响, 比较了相同纺丝溶液浓度、不同电压下滤材的孔径, 结果见图 8. 可以看出, 溶液浓度为 0.08 和 0.10 g/mL 时, 纺丝电压由 8 kV 增至 16 kV, 复合滤材平均孔径由 4 μm 降至约 2 μm . 这是因为纺丝溶液浓度一定时, 随纺丝电压增大, 所需给液速度增大, 相同时间内生成的纤维增多, 形成相同质量的纳米纤维层所需时间变短, 减小了纤维堆叠重合的概率, 使每根纤维能有效分割孔径, 形成具有更小孔径的纤维层. 但溶液浓度为 0.12 和 0.14 g/mL 时, 纤维尺寸较大, 相同质量的聚合物生成的纤维较少, 因此纤维堆叠重合的概率较小, 复合滤材孔径基本与纤维尺寸正相关. 所以, 溶液浓度较大时, 改变纺丝电压可改变纤维尺寸, 间接影响复合滤材的孔径.

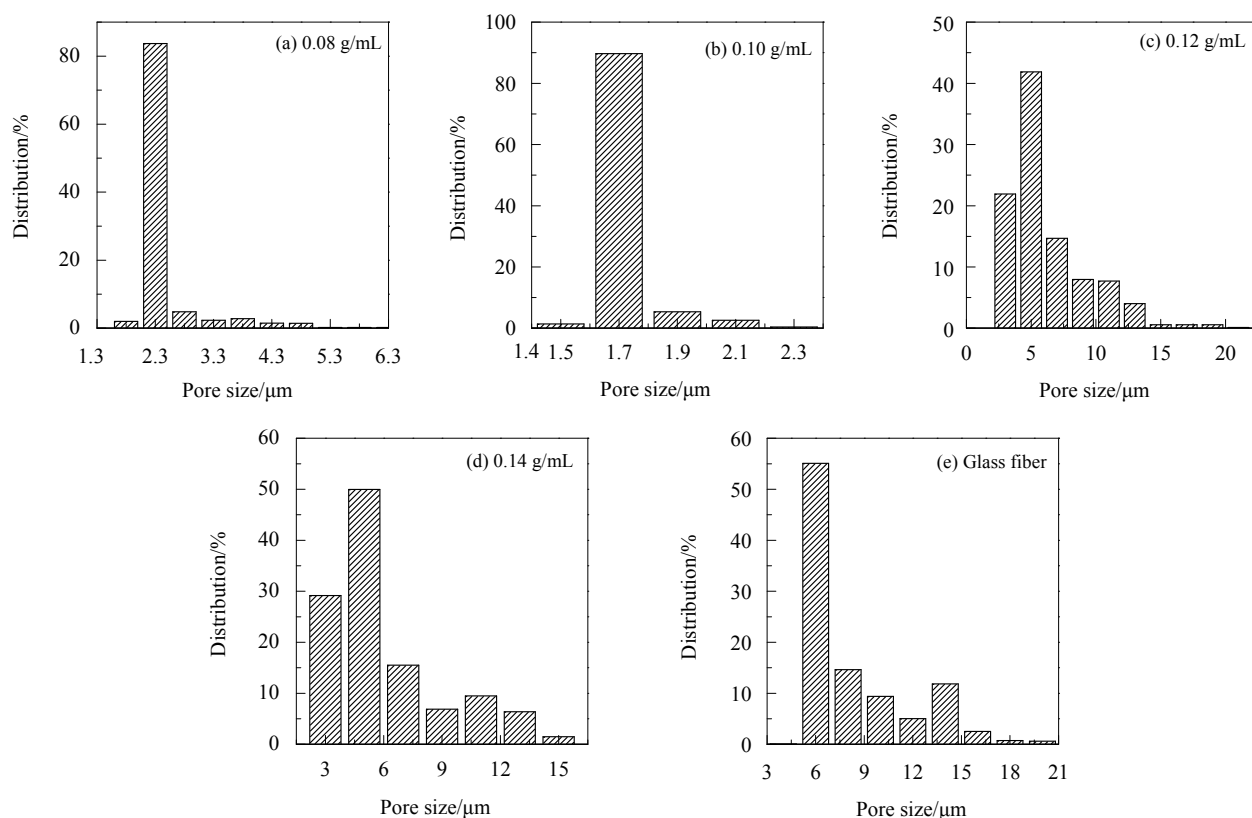


图7 不同纺丝浓度下所得复合滤材的孔径分布(电压 20 kV)

Fig.7 Pore size distribution of composite filter prepared with different spinning concentrations (Voltage 20 kV)

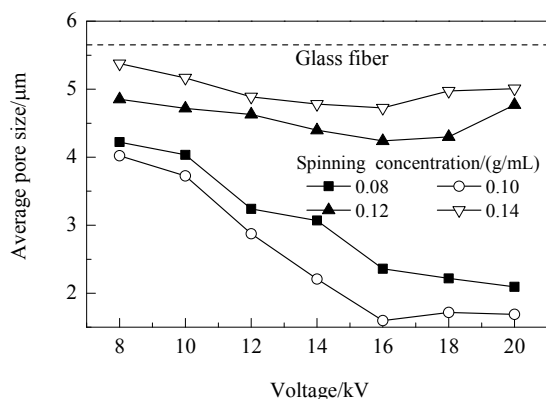


图8 复合滤材平均孔径随纺丝参数的变化

Fig.8 Relationship between average pore size of composite filter with spinning parameters

3.2 复合滤材过滤性能

3.2.1 初始过滤阶段

初始过滤阶段是洁净滤材的过滤阶段, 初始压降 Δp_{dy} 为洁净滤材在设定洁净空气流速下的压降, 过滤条件相同时, 复合滤材孔径越大, 气流越易通过, 滤材两端的压差越小。图 9(a) 为复合滤材在洁净空气流速 0.12 m/s 下初始压降随纺丝电压的变化, 可见复合滤材初始压降随电压增大先增加后降低, 与平均孔径分布变化趋

势(图 8)相反。图 9(b) 为滤材的初始压降随平均孔径的变化曲线, 可知随滤材孔径增加, 初始压降基本呈线性降低。

3.2.2 稳态过滤阶段

随过滤进行, 滤材的压降和穿透率稳定在一定值时, 滤材进入稳态过滤阶段。工业用滤芯长期处于此阶段, 一般用此阶段的性能衡量滤材的优劣。图 10 为复合滤材的稳态压降随纺丝电压和平均孔径的变化。可以看出, 溶液浓度为 0.08 和 0.10 g/mL 时, 稳态压降在纺丝电压为 16~20 kV 时快速增大, 而纤维尺寸基本不变(图 6), 可见纤维尺寸对稳态压降的影响较小, 滤材的孔径是决定其稳态压降的关键因素。

为方便分析, 根据滤材孔径及其稳态压降, 将其分为 A、B 和 C 区。图 11 为稳态时纳米纤维层上的液体分布, 其中黑色部分为滤材, 白色部分为液体, 横竖线为支撑网痕迹(在图中标出)。可以看出 C 区纳米纤维层上液体呈片状分布, 形成一层液膜, 阻碍气体通过, 使稳态压降大幅升高, 而其它区域滤材上的液体基本为点状分布, 稳态压降较低。孔径较小是 C 区滤材形成液膜的主要原因, 滤材孔径越小, 液体运移的阻力越大, 当滤材孔径减小至一定值时, 液体不能及时随气流移到出气

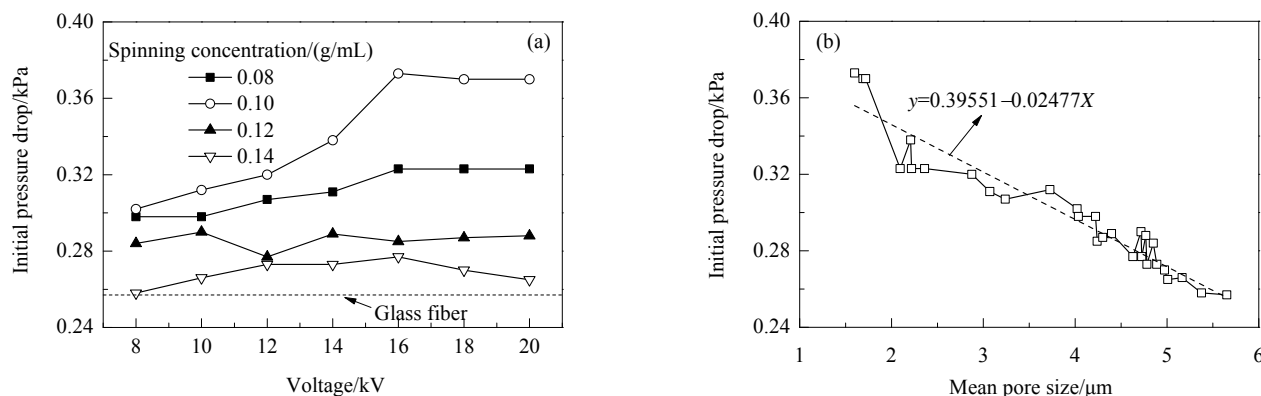


图 9 滤材初始压降随纺丝参数与平均孔径的变化

Fig.9 Change of initial pressure drop of composite filters with spinning parameters and average pore size

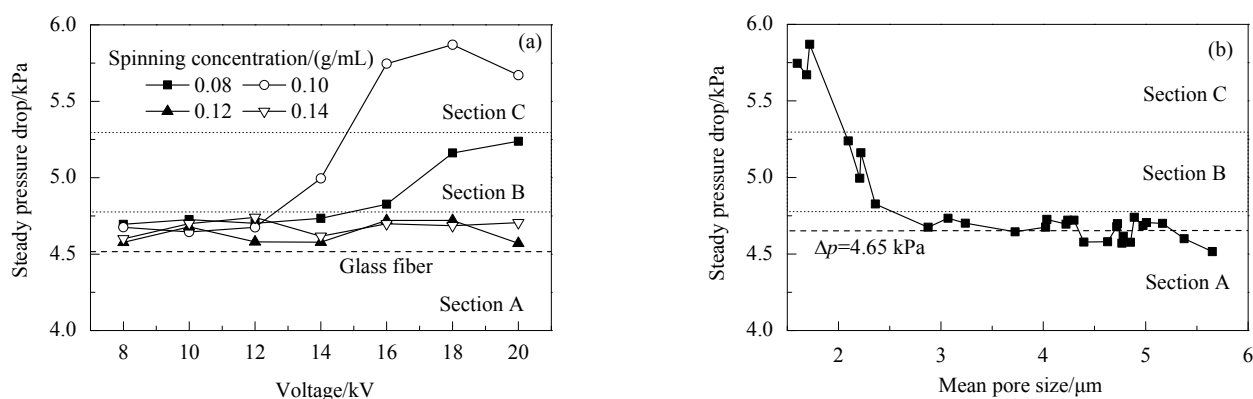


图 10 滤材的稳态压降随纺丝参数与平均孔径的变化

Fig.10 Change of steady pressure drop of composite filters with spinning parameters and average pore size

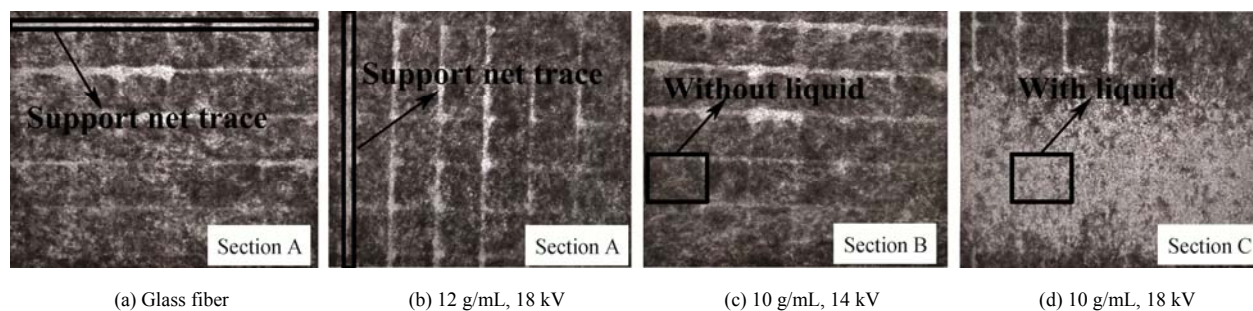


图 11 稳态时聚丙烯腈纤维层上液体分布

Fig.11 The liquid distribution on PAN fiber layers in steady state filtration

侧, 部分液滴被阻挡形成液膜。

性能优良的滤材具有压降低、寿命长和过滤效率高等优点, 在需要高度洁净气体的场合, 尤其要关注滤材的稳态过滤效率。图 12 为稳态时各滤材的稳态效率和品质因子随纺丝参数的变化。由图 12(a)可见, 玻璃纤维过滤效率为 68.1%, 而复合滤材效率均在 80.8%以上, 表明静电纺纤维可有效提高纤维的过滤效率。此外, 溶液浓度 0.10 g/mL 所得滤材的孔径最小, 其过滤效率最高。由图 12(b)可知, 稳态时复合滤材的综合性能比玻璃

纤维材料有较大提高, 但随复合滤材孔径增加, 稳态压降增大, 品质因子减小, 所以在过滤精度要求不高的场合, 可适当选用较大孔径的复合滤材。

在液滴粒径为 0.1~0.5 μm 之间的某一粒径处纤维滤材存在最低过滤效率, 称此粒径为最易穿透粒径 (MPPS)。图 13 为滤材的 MPPS 效率和 MPPS 品质因子随纺丝参数的变化。由图 13(a)可以看出, 复合滤材的 MPPS 效率比两层玻璃纤维滤材提高了 23%以上, 表明静电纺纤维可有效提高滤材的 MPPS 过滤效率。图

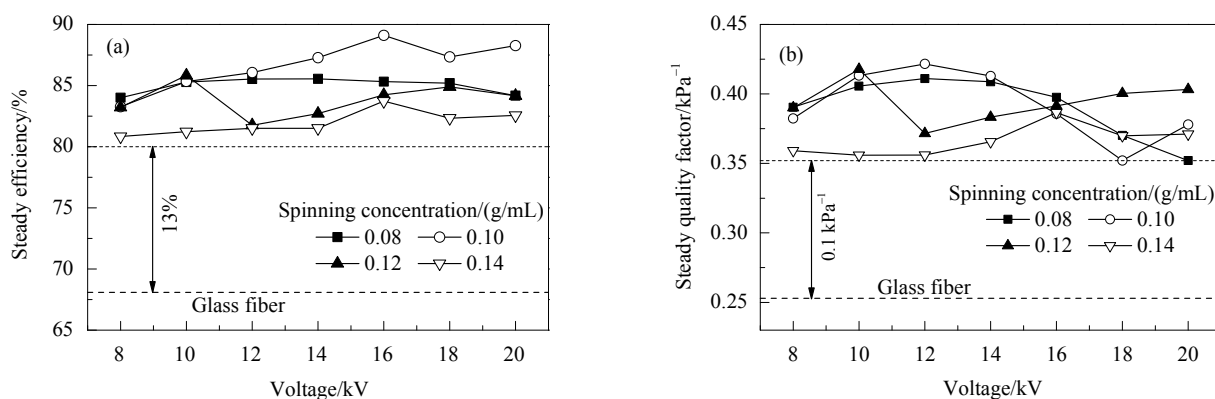


图12 滤材的稳态效率和稳态品质因子随纺丝参数的变化

Fig.12 Change of steady efficiency and steady quality factor of composite filters with spinning parameters

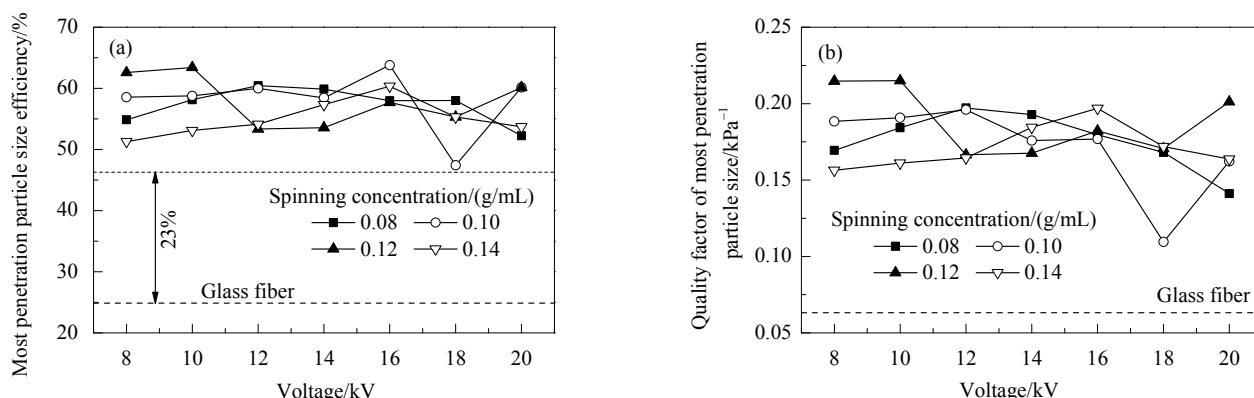


图13 滤材的最易穿透粒径效率和品质因子随纺丝参数的变化

Fig.13 The most penetration particle size (MPPS) efficiency and quality factor with spinning parameters

13(b)为滤材的 MPPS 品质因子,可以看出复合滤材的 MPPS 品质因子较玻璃纤维滤材有较大提高.因此,在一些需要过滤微米尺度颗粒的场合,可利用静电纺纤维增强滤材的过滤性能.

3.2.3 复合滤材过滤过程

复合滤材的稳态性能变化主要是因为聚丙烯腈纤维影响了滤材的过滤过程. A 区滤材稳态压降基本稳定(图10)主要是因为此区滤材的过滤过程基本相同.图14为玻璃纤维滤材的过滤过程曲线, A 区其它滤材的过程压降基本与之重合,穿透率曲线趋势与之相同,但由于聚丙烯腈纤维阻挡了一部分液滴,使复合滤材的穿透率降低.

根据 Kampa 等^[10,11]提出的“通道-跳跃”压降模型,将滤材的整个过滤过程分为3个阶段(图14):阶段1(Stage 1)为通道压降($\Delta p_{\text{channel}}$)阶段,液滴逐渐进入滤材孔隙中,在滤材内部形成液体运移通道,液滴通过此通道层层运移.由于滤材逐渐被润湿,其有效过滤面积减小,导致穿透率逐渐上升.压降拐点 K 为第1层滤材的基本饱和点,即此时第1层液滴通道已形成,开始向第

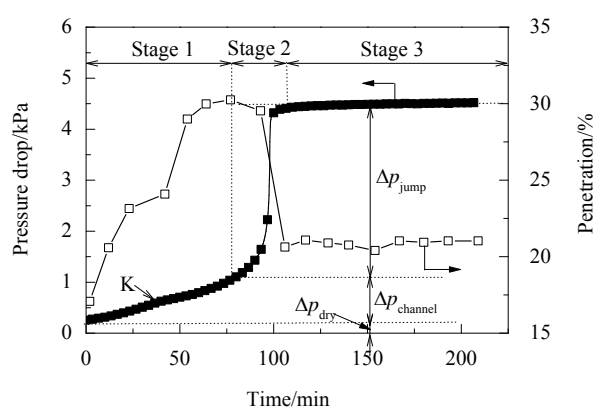


图14 玻璃纤维 A 区过滤过程曲线

Fig.14 Evolution of pressure drop and penetration of section A of glass filter

2 层滤材运移^[1].待第2层滤材通道被液滴填满后,开始进入阶段2(Stage 2),跳跃压降(Δp_{jump})阶段,液滴受毛细作用力的影响,在最后1层滤材的出气面逐渐形成一层液膜,阻挡部分液滴穿透,使此阶段穿透率降低,但液膜形成使滤材压降快速增加,直到液膜厚度稳定,此时进入滤材内部的液滴与集液瓶中排出的液滴量相等,

液膜厚度维持动态平衡, 压降趋于平稳, 进入稳态阶段 3(Stage 3), 压降和穿透率保持稳定. B 区滤材的过程压降曲线与 A 区类似, 但由于 B 区滤材孔径更小, 阻挡的液滴较多, 使其通道压降在 K 点之后的值高于 A 区, 因此稳态压降较高.

C 区滤材中间层为纳米纤维, 较小的滤材孔径使其过滤过程发生了变化. 图 15 为 C 区滤材(溶液浓度 0.08 g/mL, 电压 18 kV)的过滤过程, 分为通道压降阶段、跳跃压降阶段和稳态阶段. C 区的通道压降与 A 区类似, 但压降高于 A 区, 且 C 区在跳跃压降阶段产生了 2 次跳跃 $\Delta p_{\text{jump}1}$ 和 $\Delta p_{\text{jump}2}$.

阶段 2(Stage 2)压降为第 1 段跳跃压降 $\Delta p_{\text{jump}1}$, 由于纳米纤维层的阻隔, 使液滴在两层玻璃纤维滤材间的运移速率变慢, 减缓了在第 2 层玻璃纤维基材背面形成液膜的速率, 因此跳跃压降增长速度变慢. 此阶段滤材的穿透率与玻璃纤维滤材相反, 呈快速上升趋势, 主要是因为复合滤材中纳米纤维层阻挡了气体中的大液滴, 使液膜对大液滴的阻挡效果减弱, 导致液膜产生的二次夹带^[2]量多于液膜阻挡的液滴量, 因此下游穿透率升高. 另外, 由于出气侧液膜对液体的运移造成一定阻力, 使液滴运移速率变慢, 一部分液滴滞留在纳米纤维层表面, 形成片状液膜[图 11(d)], 此液膜的形成使滤材压降产生了第 2 次跳跃 $\Delta p_{\text{jump}2}$, 进入阶段 3(Stage 3), 由于此阶段滤材背面液膜量保持稳定, 所以二次夹带量和穿透率保持稳定.

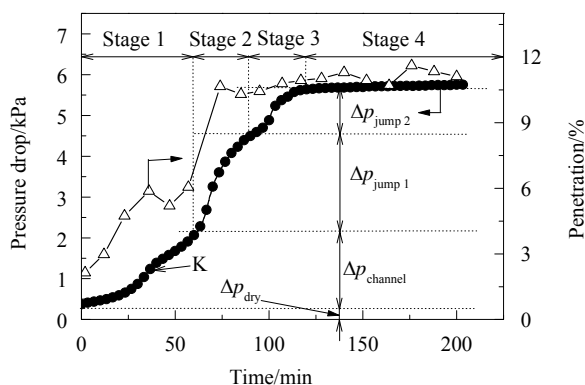


图 15 C 区复合滤材过程压降与穿透率曲线

Fig.15 The process pressure drop and penetration curves of Section C filters

4 结 论

利用静电纺丝装置, 设置了 4 种聚丙烯腈溶液浓度与 7 种纺丝电压, 制备相同质量的纳米纤维层, 以纳米纤维层与两层玻璃纤维组成复合滤材, 利用气液过滤装置分析了复合滤材的过滤性能, 得到以下结论:

(1) 通过控制纺丝参数, 可生成不同形貌和尺寸的纳米纤维. 纺丝溶液浓度较小时易生成串珠纤维, 溶液浓度较大时易生成双链纤维; 溶液浓度越大, 生成的纳米纤维尺寸越大, 纤维层孔径越大; 纺丝电压对纤维形貌的影响较小, 但增加纺丝电压使纳米纤维层孔径减小.

(2) 复合滤材初始压降随孔径增大线性减小; 滤材的纤维尺寸和纤维层孔径越小, 其稳态效率越高; 相比两层玻璃纤维滤材, 复合滤材稳态效率与最易穿透粒径效率提升明显, 稳态效率最大可提升 21%, 最易穿透粒径效率最大可提升 39%.

(3) 相比玻璃纤维滤材的过滤过程, 较小孔径的复合滤材增加了 1 段压降跳跃阶段, 纳米纤维层表面逐渐形成液膜, 使滤材稳态压降升高.

参考文献

- [1] 陈锋, 姬忠礼, 齐强强. 孔径梯度分布对亲油型滤材气液过滤性能的影响 [J]. 化工学报, 2017, 38(9): 1442-1451.
Chen F, Ji Z L, Qi Q Q. Influence of pore size distribution on gas-liquid filtration performance of oleophilic filters [J]. CIESC Journal, 2017, 38(9): 1442-1451.
- [2] 常程, 姬忠礼, 黄金斌, 等. 气液过滤过程中液滴二次夹带现象分析 [J]. 化工学报, 2015, 66(4): 1344-1352.
Chang C, Ji Z L, Huang J B, et al. Analysis of re-entrainment in process of gas-liquid filtration [J]. CIESC Journal, 2015, 66(4): 1344-1352.
- [3] Mead-Hunter R, King A J C, Mullins B J. Aerosol-mist coalescing filters—a review [J]. Sep. Purif. Technol., 2014, 133: 484-506.
- [4] Mead-Hunter R, Braddock R D, Kampa D, et al. The relationship between pressure drop and liquid saturation in oil-mist filters—predicting filter saturation using a capillary based model [J]. Sep. Purif. Technol., 2013, 104: 121-129.
- [5] Gac J M, Jackiewicz A, Werner L, et al. Consecutive filtration of solid particles and droplets in fibrous filters [J]. Sep. Purif. Technol., 2016, 170: 234-240.
- [6] Yun K M, Suryamas A B, Iskandar F, et al. Morphology optimization of polymer nanofiber for applications in aerosol particle filtration [J]. Sep. Purif. Technol., 2010, 75: 340-345.
- [7] Matulevicius J, Kliucininkas L, Prasauskas T, et al. The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media [J]. J. Aerosol Sci., 2016, 92: 27-37.
- [8] Balgis R, Kartikowati C W, Ogi T, et al. Synthesis and evaluation of straight and bead-free nanofibers for improved aerosol filtration [J]. Chem. Eng. Sci., 2015, 1372: 947-954.
- [9] Wang Q N, Bai Y Y, Xie J F, et al. Synthesis and filtration properties of polyimide nanofiber membrane/carbon woven fabric sandwiched hot gas filters for removal of PM2.5 particles [J]. Powder Technol., 2016, 2922: 54-63.
- [10] Kampa D, Wurster S, Buzengeiger J, et al. Pressure drop and liquid transport through coalescence filter media used for mist filtration [J]. Int. J. Multiphase Flow, 2014, 582: 313-324.
- [11] Kampa D, Wurster S, Meyer J, et al. Validation of a new phenomenological "jump-and-channel" model for the wet pressure

- drop of oil mist filters [J]. Chem. Eng. Sci., 2015, 1222: 150–160.
- [12] Mullins B J, Braddock R D, Agranovski I E, et al. Observation and modelling of barrel droplets on vertical fibres subjected to gravitational and drag forces [J]. J. Colloid Interface Sci., 2006, 300(2): 704–712.
- [13] Mullins B J, Kasper G. Comment on: “clogging of fibrous filters by liquid aerosol particles: experimental and phenomenological modelling study” by frising et al [J]. Chem. Eng. Sci., 2006, 612: 6223–6227.
- [14] Mullins B J, Mead-Hunter R, Pitta R N, et al. Comparative performance of philic and phobic oil-mist filters [J]. AIChE J., 2014, 60(8): 2976–2984.
- [15] Patel S U, Kulkarni P S, Patel S U, et al. Glass fiber coalescing filter media augmented with polymeric submicron fibers and modified with angled drainage channels [J]. Sep. Purif. Technol., 2013, 1202: 230–238.
- [16] Hajra M G, Mehta K, Chase G G. Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence in glass fiber media [J]. Sep. Purif. Technol., 2003, 302: 79–88.
- [17] Thompson C J, Chase G G, Yarin A L, et al. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model [J]. Polymer, 2007, 482: 6913–6922.
- [18] 尚磊明, 李蕾, 李艳香, 等. 复合聚酰亚胺滤毡的制备及其滤除 PM_{2.5} 颗粒 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(5): 862–869.
- Shang L M, Li L, Li Y X, et al. Preparation of composite polyimide filtration filter and its application in PM_{2.5} removal [J]. Chin. J. Process Eng., 2016, 16(5): 862–869.
- [19] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. Compos. Sci. Technol., 2003, 63(15): 2223–2253.
- [20] British Standards Institution. Particulate air filters for general ventilation—determination of the filtration performance: BS EN 779:2012 [S]. Brussels: BSI Standards Publication, 2012: 1–70.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 高效空气过滤器性能试验方法效率和阻力: GB/T 6165-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1–30.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. test method of the performance of high efficiency particulate air filter—efficiency and resistance: GB/T 6165-2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008: 1–30.
- [22] Association of German Engineers. Testing of filter media for cleanable filters: VDI 3926:1994 [S]. Berlin: Association of German Engineers, 1994: 1–30.
- [23] Travis J S, Horst A R. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering [J]. Biomaterials, 2008, 292: 1989–2006.
- [24] Huan S Q, Liu G X, Han G P, et al. Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers [J]. Materials, 2015, 82: 2718–2734.