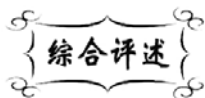


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 05-0281-13
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.05.002



高温陶瓷纤维过滤材料

薛友祥, 李福功, 唐钰栋, 张久美, 赵世凯, 宋涛, 焦光磊, 马腾飞
山东工业陶瓷研究设计院有限公司 山东 淄博 255000

摘要: 陶瓷纤维过滤材料具有体积密度小、过滤阻力低、热稳定性好等特点, 在高温热气体净化领域具有广阔应用前景。本文主要介绍了高温陶瓷纤维过滤元件的种类、制备工艺及其在热气体净化中的应用, 提出了存在的问题和下一步发展趋势。

关键词: 陶瓷纤维; 热气体过滤; 制备工艺

Development of High Temperature Ceramic Fiber Filtration Materials

XUE You-Xiang, LI Fu-Gong, TANG Yu-Dong, ZHANG Jiu-Mei, ZHAO Shi-Kai,
SONG Tao, JIAO Guang-Lei, MA Teng-Fei

Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd., Zibo 255000, China

Abstract: Ceramic fiber filter materials have the characteristics of low volume density, low filtration resistance, good thermal stability, etc., and possess broad application prospects in the field of high temperature hot gas purification. This paper mainly introduces the types, preparation technology and applications of ceramic fiber filter materials in hot gas purification, and discusses the development trend.

Keywords: Ceramic fiber; Hot-gas filtration; Preparation technology

陶瓷纤维过滤材料 (图 1) 是以耐高温陶瓷纤维 (如硅酸铝纤维、莫来石纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维等) 为主要原料, 采用短纤维真空抽滤、连续纤维编织、缠绕等工艺制成的一类低密度、高孔隙率、耐高温陶瓷过滤材料。相比于采用颗粒堆积原理制成的传统陶瓷过滤材料而言, 陶瓷纤维过滤材料具有轻质、过滤阻力低、热稳定性好、过滤效率高等优点, 在高温气体净化领域具

收稿日期: 2019-12-21

收到修改稿日期: 2020-08-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0310403)。

通讯作者: 薛友祥 (1965 -), 男, 山东平邑人, 教授级高工。E-mail: xyxgty@sina.com。

有更广阔的应用前景^[1]。

本文主要介绍了国内外目前发展的陶瓷纤维质过滤材料的种类、制备工艺及其应用状况。

1 陶瓷纤维过滤材料制备工艺

陶瓷纤维过滤材料种类较多, 性能各异。按照其制备工艺、材料组成和微孔结构来分, 主要包括短纤维真空抽滤成型的低密度陶瓷纤维过滤材料、长纤维或连续纤维增强陶瓷纤维复合过滤材料以及具有刚性支撑体的陶瓷纤维复合膜过滤材料等^[2,3]。

短纤维陶瓷过滤材料主要是以短切陶瓷纤维为原料, 采用有机或无机结合剂, 纤维经分散、浆料制备、真空抽滤成型、干燥、低温热处理或高温烧结而成。在陶瓷纤维过滤材料中, 纤维之间通过搭桥连接形成独特的网络孔隙结构, 这种架桥网络结构和高孔隙率也就决定了材料机械强度通常都比较低 (1 MPa 以下), 长期使用过程中难免存在粉尘磨蚀问题, 因此使用寿命相对较短。

连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料主要是指采用连续陶瓷纤维编制、化学气相浸渍 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 工艺或连续纤维缠绕与短纤维复合工艺制成的一种具有较高机械强度的陶瓷纤维过滤材料。其中纤维编织工艺起源于国外 20 世纪 80 年代发明的一种新技术, 主要利用三维编织技术将连续纤维或长纤维编制成一种具有孔隙结构高度可控、纤维基体性能损失小、高强度、高抗热震性的多孔过滤材料。这种纤维多孔材料由于受制于连续纤维及编制技术限制, 目前并没有得到较大发展。另一种制备工艺是连续纤维缠绕工艺, 即通过连续纤维在缠绕过程中与短纤维浆料充分复合, 或者通过在缠绕坯体上采用表面渗积固相粒子或短纤维制成复合型纤维过滤材料。相比于抽滤成型的短纤维陶瓷过滤材料, 采用缠绕工艺制备的陶瓷纤维过滤材料具有更高机械强度、更好的断裂韧性和更长的使用寿命。

陶瓷纤维复合膜过滤材料一般是在刚性多孔陶瓷材料载体上, 通过表面连续纤维缠绕、短纤维抽滤或喷涂工艺制成的一种具有纤维过滤层的复合过滤材料, 它通常具有较高的机械强度, 但热稳定性相对较差, 同时制作周期长、成本相对较高。

1.1 短纤维高温陶瓷过滤材料

短纤维陶瓷过滤材料主要是以硅酸铝纤维、氧化铝纤维、莫来石纤维等为主要原料, 纤维经过短切、分散后与高温结合剂等一起充分混合, 制成一定浓度的纤维料浆, 然后采用多孔模具真空抽滤成型, 成型坯体经干燥、脱模、浸渍增强、高温热处理制成耐高温纤维过滤材料。

抽滤成型短纤维过滤材料的微孔结构主要由纤维自由交叉形成的网络孔隙造成, 其中孔大小、孔隙率高低主要取决于纤维直径、长径比、结合剂量、抽吸压力等。理论上讲, 纤维直径愈大, 获得的过滤材料孔径愈大; 纤维长径比愈大, 则交叉形成网络结构愈疏松, 获得材料孔径愈大, 孔隙率愈高。有时为了增加纤维过滤材料的韧性、刚性或强度, 需要在配比中加入一定比例的长纤维、耐火骨料等。

短纤维抽滤成型工艺包括淹没式真空抽滤成型和连续旋转式真空抽滤成型两种, 其中稳定浆料制备是最重要的工艺环节。

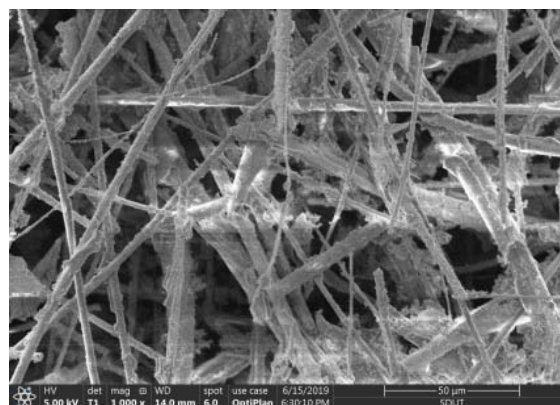


图 1 陶瓷纤维过滤材料显微结构
Figure 1 Microstructure of ceramic fiber filtration material

纤维浆料主要由短切陶瓷纤维、无机结合剂 (硅溶胶、铝溶胶、磷酸铝、水玻璃等)、有机粘结剂 (甲基纤维素、聚乙烯醇、淀粉等)、分散剂、固化剂、偶联剂、水等构成, 浆料中纤维浓度通常为 1 wt% ~ 2 wt%。目前关于浆料制备工艺研究, 除纤维分散均匀性、浆料稳定性研究外^[4,5], 更多研究报道主要集中在陶瓷纤维结合剂方面研究。其中董学^[6]以莫来石纤维为原料, 采用 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-AlPO}_3$ 体系结合剂, 分别研究了不同烧结温度对莫来石纤维结合性能影响。试验发现: 以短切莫来石纤维为原料, 硅溶胶做高温结合剂、氧化硼为助熔剂, 采用 Si/B 摩尔比为 10:1 的硅硼溶胶做结合剂时, 通过真空抽滤成型工艺制备的多孔材料在硅溶胶浸渍量为 30 wt%、1000°C 以上高温烧成后, 可以赋予莫来石纤维较好的结合强度, 1100°C 可以达到 1.38 MPa, 1200°C 可以达到 2.24 MPa; 此外, 通过改变结合剂体系中 Si/B 摩尔比可以调节不同的纤维结合最佳烧成温度。随着高温结合剂中 B 摩尔数提高, 可在较低温度下实现较好的纤维结合强度。

崔元山等人^[7]以高铝纤维和硅酸铝纤维为原料, 通过机械搅拌法将陶瓷纤维分散在无机粘结剂中, 利用真空抽滤法成型坯体, 然后经烘干、烧成制备了试管状陶瓷纤维过滤元件, 研究了纤维浆料搅拌时间对过滤元件强度、孔隙率的影响, 探讨了不同纤维过滤材料的微孔和机械特性以及水玻璃和磷酸盐结合剂对纤维结合特性的影响等。实验结果发现: 800°C 烧成后, 获得的氧化铝纤维过滤材料机械强度较高, 而硅酸铝纤维过滤材料强度相对较低; 采用水玻璃结合的氧化铝和硅酸铝纤维过滤材料强度要高于磷酸盐纤维处理, 粘结剂为磷酸二氢铝的实验样品抗水性比粘结剂为水玻璃的材料要好。通过将氧化铝纤维和高铝纤维按 9:1 比例混合, 在水玻璃中搅拌 75 s 制成浓度为 2 wt% 的浆液, 经抽滤成型、800°C 烧成获得的纤维过滤材料抗弯强度强度达到 9.3 MPa, 1 m/min 过滤风速下阻力仅为 42.8 Pa。

Fernando 等人^[8]采用磷酸盐 (磷酸 + 氢氧化铝)、氧化铝胶体和三种不同型号的硅溶胶作结合剂分别制备了氧化铝纤维滤膜, 测试了其孔隙结构和机械强度。试验采用的三种不同硅溶胶分别来自 DuPont 公司 (粒径 12 nm, 比表面积 220 m²/g)、Nalco 公司 (粒径 75 nm, 比表面积 40 m²/g) 和 Wesbond 公司 (粒径 70 nm, 比表面积 40 m²/g), 胶体氧化铝来自 PC 公司 (粒径 50 nm, 固含量 20 wt%), 酸性磷酸盐结合剂是将 85% 磷酸 (Aldrich Chemical Co.) 加热到大约 150°C, 然后加入氢氧化铝, 控制 P/Al 原子配比为 23, 缓缓搅拌直到溶解制成。试验结果表明: 相对于其它结合剂, 800°C 烧成温度下磷酸铝对氧化铝纤维的浸润性能更好, 含有 5 wt% ~ 10 wt% 酸性磷酸盐粘结剂 (P/Al 原子比为

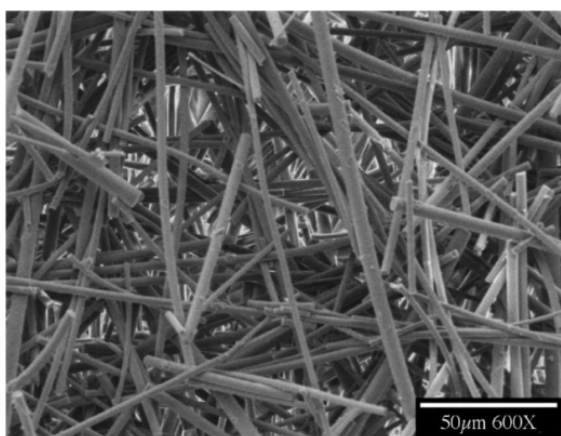


图 2 含有 9.5 wt% 磷酸盐粘结剂的氧化铝纤维膜显微结构

Figure 2 Microstructure of alumina fiber membrane with 9.5wt% phosphate binder

23) 的纤维过滤膜表现出最高的抗弯强度、抗压强度、断裂和弹性模量。通过显微结构观察显示, 在结合剂量为 9.5 wt% 时, 酸性磷酸盐只导致纤维在它们的接合处粘结, 而胶体氧化铝或胶体二氧化硅粘结剂在纤维网络中产生自由粘结颗粒 (图 2)。相对于其它类型结合剂, 酸性磷酸盐结合的氧化铝纤维膜材料具有低的过滤阻力。

天津大学李佳珣等人以莫来石纤维为原料, 研究了具有不同 P/Al 比的磷酸盐结合剂稳定性及其对纤维高温结合性能的影响, 发现采用磷酸二氢铝作结合剂, 通过适量的固化剂 (氧化铜、氧化锌) 及烧结助剂 (硼酸等), 可在较低温度 (800°C) 下实现较高的纤维结合强度, 尤其是在以氧化锌做固化剂时可以获得更好的效果。以磷

铝比为 3.5:1 的磷酸二氢铝为粘结剂, 通过加入 3% 氧化锌为固化剂, 1% 硼酸为烧结助剂, 经过 800°C 低温烧结, 可以得到密度为 0.8 g/cm³、强度为 3.93 MPa 的莫来石多孔陶瓷纤维过滤材料。

刘威等人^[9]将氧化铝纤维 (直径 10 μm ~ 20 μm、长径比 100 ~ 150) 和硅酸铝纤维 (直径 1 μm ~ 4 μm、长径比 300 ~ 500) 按比例加入由水玻璃、水和粘合剂组成的混合溶液中, 充分搅拌均匀, 导入抽滤成型模具中抽滤成型。成型过程中, 由于纤维直径及长径比不同, 最终形成了一种由硅酸铝纤维层和氧化铝纤维层构成的前密后松的梯度显微结构。另外, 还以氧化铝短纤维和硅灰石短纤维为原料, 制备了一种具有梯度孔结构的陶瓷纤维过滤材料。这种陶瓷纤维过滤体是以 10 μm ~ 20 μm 氧化铝短切纤维和硅酸钠、铝溶胶等高温结合剂制成混合浆料, 先采用真空抽滤成型一定厚度的支撑体层, 然后继续再采用直径 1 μm ~ 5 μm 硅灰石纤维浆液抽滤 0.2 mm ~ 0.3 mm 层致密膜分离层, 最后坯体经干燥、1000°C 左右温度烧成。这种具有孔梯度的陶瓷纤维过滤材料气孔率高达 75% 以上, 远高于采用颗粒堆积原理制成陶瓷膜材料, 并且具有较低的过滤阻力和除尘效率, 其在过滤风速 4 m/s 条件下, 对 D_{50} 为 2.0 μm 的杂质粒子去除效率可以达到 99% 以上。

山东工陶院唐钰栋等人分别以多晶莫来石纤维、硅酸铝纤维为原料, 以硅溶胶做高温结合剂, 通过浆料制备, 采用真空旋转抽滤工艺制备了孔隙率高达 90% 的纤维过滤材料。实验研究了浆料搅拌时间、抽滤成型压力、不同烧结温度对纤维材料微孔及机械性能影响。结果表明: 采用莫来石纤维为原料可以获得较高机械强度和透气性能的纤维过滤材料。在成型压力为 -0.04 MPa、纤维膜材料中结合剂含量为 40 wt% 左右时, 获得的纤维过滤材料气孔率不低于 88%, 抗压强度为 1.75 MPa, 孔径为 60 μm ~ 90 μm, 1 m/min 风速下透气阻力为 82 Pa。

山东工陶院隋学叶等人^[10]以短切硅酸铝纤维、硅灰石为原料, 采用硅溶胶结合剂, 制备了一种免烧短纤维增强复合过滤管, 其制备方法是先将硅酸铝纤维经短切、球磨处理, 控制纤维长径比为 50 ~ 80, 再将各组分混合均匀后, 经抽滤成型、烘干制成。这种免烧短纤维增强复合过滤管具有气孔率高 (74% ~ 83%)、透气性能好、成本低, 用于高温气体过滤时透气性能更好, 但在高含水量热气体条件下, 过滤元件耐水性问题还有待进一步解决。

在抽滤工艺制备纤维膜材料产品方面, 上世纪 80 年代, 德国 BWF 环境技术有限公司就以一种直径约 3 μm ~ 4 μm、具有生物可溶性的耐火纤维 (其中, SiO₂ 含量 60 wt% ~ 70 wt%、CaO/MgO 含量为 30 wt%) 为主要原料, 采用抽滤成型和高温烧结工艺制成了一种气孔率高达 90% 以上的纤维质过滤材料 Pyrotex@KE (图 3)。过滤材料体积密度 0.18 g/cm³ ~ 0.20 g/cm³, 耐温可达 850°C (短时耐温 1000°C), 具有非常低的过滤阻力。

英国 Clado 公司以直径 2.5 μm 的硅酸铝纤维为原料, 采用纤维短切、制浆、抽滤成型、二次浸渍、高温烧结、表面精细加工等工艺开发了一种陶瓷纤维过滤元件 (图 4)。这种纤维过滤元件材料



图 3 Pyrotex@KE 纤维过滤元件
Figure 3 Pyrotex@KE ceramic fiber filter elements



图 4 英国 CLADO 陶瓷纤维滤管
Figure 4 CLADO ceramic fiber filter element

体积密度 $0.3 \text{ g/cm}^3 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$, 气孔率达到 85% 以上, 最高使用温度可以达到 900°C , 比一般真空抽滤成型制品具有更高的机械强度。

美国 Unifrax 有限公司以硅酸铝纤维、碱土硅酸盐纤维为原料, 采用真空抽滤成型工艺制造了一种短切纤维过滤元件, 材料体积密度为 $0.3 \text{ g/cm}^3 \sim 0.35 \text{ g/cm}^3$, 气孔率接近 90%。另外, 德国 Schumacher 公司也采用真空抽滤法, 以 SiC 和硅酸铝纤维为主要原料, 生产了 Cerafil12H10 陶瓷纤维过滤材料。过滤材料孔隙率达 90%, 气流阻力仅为一般陶瓷过滤器的 30% ~ 50%, 可在 950°C 下长期使用。

1.2 连续纤维增强高温陶瓷纤维过滤材料

短纤维抽滤成型的陶瓷纤维过滤材料尽管具有较高的孔隙结构, 但存在机械强度较低, 耐粉尘磨蚀能力差、使用寿命较短等问题。为提高高温过滤材料的断裂韧性、抗热震和抗磨蚀能力, 满足增压流化床燃烧 (Pressurized Fluidized Bed Combustion, PFBC)、集成煤气化联合循环发电系统 (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) 等高温、高压环境下过滤材料的长期操作稳定性、安全性, 20 世纪 90 年代, 美国、德国等逐渐发展出了第二代先进的连续陶瓷纤维增强高温陶瓷过滤材料^[2,11-13]。这种连续陶瓷纤维增强的高温陶瓷过滤材料既克服了抽滤成型陶瓷纤维过滤材料强度低的缺点, 又解决了采用颗粒堆积原理制成的刚性陶瓷过滤元件易发生灾难性脆性断裂的技术难题, 具有更好的热稳定性和服役寿命。

连续纤维增强高温陶瓷过滤材料主要是通过三维编织或缠绕工艺制成。其中编织法是以长纤维为原料, 将纤维编织成布, 然后叠加而成。也可以直接采用三维编制技术将纤维编制成多孔材料, 然后再通过化学气相沉积技术制备表面增强的高温过滤材料。美国 3M 公司采用这一技术成功开发了一种耐高温陶瓷纤维过滤材料^[14], 这种过滤材料是由 Nexte312 陶瓷纤维制成, 具有气孔率、气孔及孔径分布可控等优点, 且轻质、不分层、高比表面、高比模量、基体损伤小、抗高温性能优良。据报导, 这种过滤材料能在高达 1200°C 下的废热气流中清除所夹带的 99.9% 以上固态颗粒。编织法制备纤维过滤材料目前存在两大技术难题: 一是连续高性能陶瓷纤维国内外研究开发较少、成本较高; 二是对编制技术要求较高。在这方面, 目前除了采用石英纤维编制一些多孔预制体外, 其它方面报道很少。

缠绕工艺制备连续纤维增强的陶瓷纤维过滤材料主要是以连续陶瓷纤维 (如硅酸铝纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、高硅氧纤维等) 为原料, 以硅溶胶、铝溶胶、磷酸盐、粘土等为高温结合剂, 采用单向或多向缠绕成型、高温烧结而成的一种纤维过滤材料。缠绕工艺制备纤维过滤材料的过程中, 为增加过滤材料的孔隙结构或提高材料强度, 通常需要在缠绕过程中复合一定量的短纤维材料或耐火骨料。

缠绕法制备连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料, 其工艺流程主要为: 连续陶瓷 (玻璃) 纤维经过张力器, 通过浆料槽、导向器, 按一定角度沿多孔成型模具缠绕, 缠绕过程中短陶瓷纤维浆料依靠黏附力附着在连续纤维表面并均匀缠绕在坯体中, 在真空作用下与连续纤维牢固复合, 形成一定厚度的坯体, 坯体经干燥、脱模、高温烧制而得到连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料。缠绕工艺制备的连续纤维与短纤维复合的陶瓷纤维过滤材料, 其性能与连续纤维与短纤维性能、高温结合剂、缠绕工艺参数 (如缠绕方向、缠绕速度、步进距离、张力大小等) 以及连续纤维与短纤维复合比例等有关。

关于缠绕法制备连续纤维增强的陶瓷纤维过滤材料早有报道, 其中专利 WO/1998/032606 描述了一种连续纤维复合热气体过滤元件制备方法。该过滤元件具有整个横截面上均匀分布的连续陶瓷纤维和短切陶瓷纤维, 具体制备工艺包括: 连续陶瓷纤维 (氧化铝) 缠绕在多孔真空芯棒上, 同时, 在多孔真空芯棒上提供稀释的切碎陶瓷纤维 (氧化铝、硅酸铝纤维) 浆液, 并将连续陶瓷纤维缠绕在其

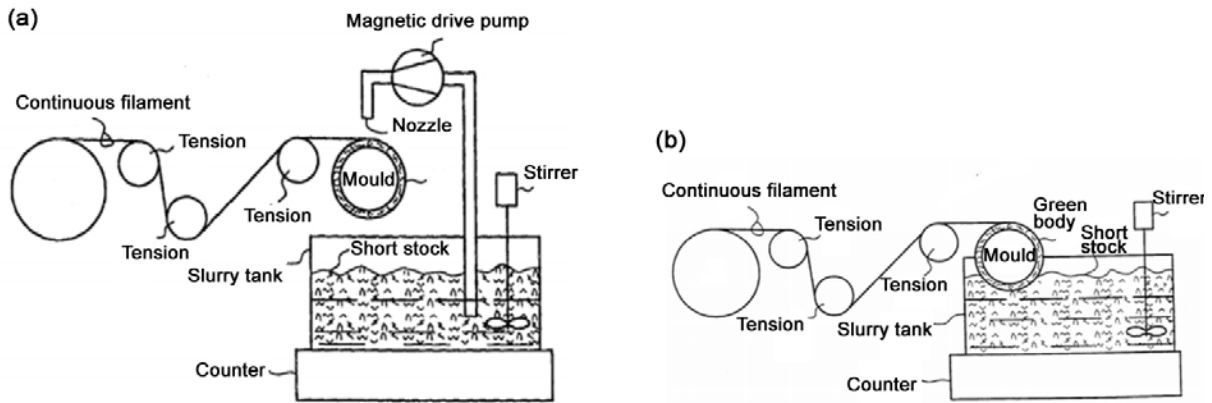


图 5 连续纤维与短纤维复合工艺流程图
 Figure 5 Flow charts of the processing of continuous fiber and chopped fiber composite

上, 从而产生具有连续陶瓷纤维和短纤维分布的陶瓷纤维复合过滤预制体; 成型后的坯体采用陶瓷粘合剂(硅溶胶、磷酸二氢铝等)浸渍, 去除多余的陶瓷粘合剂, 经烘干、脱模, 在 870°C ~ 1150°C 温度下烧成, 制备陶瓷纤维复合热气体过滤元件。

图 5 为两种连续纤维与短纤维复合工艺流程图。其中, 图 5 (a) 所示工艺流程为: 连续纤维通过张力器控制张力, 然后按一定角度沿真空旋转模具缠绕, 缠绕过程中短纤维浆料通过磁力泵喷射到缠绕坯体中并与连续纤维充分复合, 通过计量器控制复合短纤维量, 获得连续纤维与短纤维复合的陶瓷纤维过滤元件坯体。图 5 (b) 所示工艺与图 5 (a) 不同的是真空旋转模具部分浸没在短纤维浆料中, 不需要采用喷射泵将纤维浆料喷涂到成型坯体上。

专利 EP0960023A1 描述了一种连续纤维增强陶瓷纤维过滤元件的制备方法, 其工艺为: 250Tex 连续陶瓷纤维以 45° 角方向沿多孔真空模具连续缠绕, 缠绕过程中通过控制缠绕参数和浆料浓度将长度为 0.05 mm ~ 1 mm 的短纤维浆料按长短纤维比例为 1:1 复合到连续纤维中, 采用 0.3 Pa ~ 0.45 Pa 真空抽滤成型, 成型后的坯体通过铝溶胶浸渍, 干燥脱模, 然后 1150°C 高温烧成。这种工艺制备的纤维过滤材料 C-抗压强度达到 5.8 MPa, 3 m/min 过滤风速下阻力降为 1500 Pa。通过改变长短纤维复合比例可以优化过滤材料性能。比如当长短纤维比例调整为 2:1 时, 采用上述相同工艺制成的制品强度提高 1 倍多, 相同风速下气体阻力也增加 1 倍多。专利 US5876537 也描述了类似的连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料制备方法, 采用 Almax®1000 氧化铝纤维和短切氧化铝纤维 (Saffil®) 为原料, 短切纤维 (0.05 mm ~ 1 mm) 经充分搅拌后在 0.16 Pa ~ 0.24 Pa 真空下以 45° 角方向 (间距 2 mm) 沿真空模具缠绕, 缠绕后坯体采用波姆石溶胶浸渍, 经 500°C 干燥脱模、1150°C 烧成。在长短纤维比例 1:1 时, 所获得的纤维过滤材料的 C-抗压强度达到 8.5 MPa, 3.3 m/min 风速下阻力降为 1250 Pa。

美国杜邦公司开发了一种型号为 PRD-66 的陶瓷纤维过滤元件^[15], 如图 6 所示。它是纤维束直径小于 200 μm (单丝直径 7 μm ~ 17 μm) 的玻璃纤维为主要原料, 以富氧化铝原料

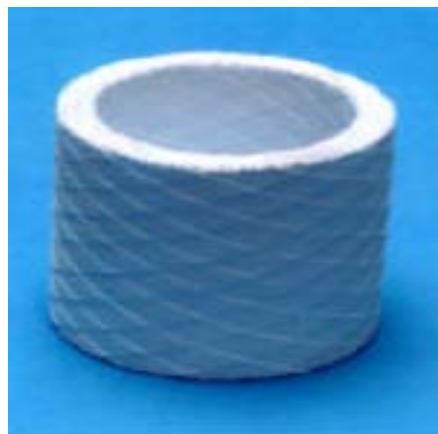


图 6. PRD-66 陶瓷纤维过滤元件
 Figure 6 PRD-66 ceramic fiber filter element



图 7 连续纤维缠绕陶瓷纤维过滤材料
Figure 7 Continuous fiber winding ceramic fiber filter materials

作为高温结合剂,采用纤维缠绕工艺制得。这种纤维过滤材料元件在 1400°C 高温下烧成,烧结过程中纤维表面涂覆的氧化铝会与纤维组分中的 SiO₂、MgO 等反应形成主晶相为莫来石 (~50 wt%)、堇青石 (~30 wt%)、刚玉和方石英等的陶瓷纤维过滤材料。纤维过滤材料室温抗压强度为 8.2 MPa, 高温 (800°C) 抗压强度达到 11 MPa 以上, 材料最高使用温度可以达到 1200°C。

美国 McDermott 公司也采用连续陶瓷纤维缠绕技术制备了高性能陶瓷纤维过滤材料^[16]。其中连续纤维采用 3M 公司的 Nextel™ 610 纤维 (其中, 莫来石含量 30 wt% ~ 40 wt%、α-氧化铝含量 60 wt% ~ 70 wt%), 纤维直径 10 μm ~ 12 μm; 短纤维采用 Saffil 氧化铝纤维 (Al₂O₃ 含量 94 wt% ~ 95wt%, 其余为 SiO₂)。这一材料的制备工艺为: 首先采用连续陶瓷纤维形成一个壁厚约 5 mm 的纤维支撑层, 然后将短切氧化铝纤维及高温结合剂渗透到长纤维形成孔隙中, 通过与长纤维高温结合而形成过滤层。连续纤维与短纤维的比例一般控制在 (1 ~ 2):1, 高温结合剂 (铝溶胶、硅溶胶) 加入量控制在 15 wt% ~ 20 wt%。所获得的过滤材料直径为 60 mm, 长度为 1000 mm ~ 1500 mm, 室温抗压强度在 6.0 MPa 以上, 可长期在 300°C ~ 950°C 温度范围内使用。美国西门子西屋电力研究院曾对这种纤维过滤元件进行长时间实验观察, 发现高温下经过 10000 h 长期暴露后, 材料压缩强度基本没有变化。

另外,美国 3M 公司采用连续纤维缠绕和 CVI 技术开发出一种 CVI-SiC 复合型纤维过滤元件^[17], 它是由 Nextel™ 610 纤维缠绕层和化学气相渗积 SiC 构成, 主要有 3 层结构: 外层过滤层、中间纤维层和构成过滤器支撑基体的纤维内层。在过滤层和中间纤维层内部沉积着约 1 μm ~ 2 μm 厚的碳化硅颗粒层。这种陶瓷纤维复合过滤元件具有非常低的透气阻力和优异的耐高温性能, 可满足 1000°C 以上高温气体净化, 在过滤风速 5 cm/s 条件下, 气体过滤阻力仅 300 Pa 左右, 被认为是 PFBC 和 IGCC 高温高压粒子净化用最先进的过滤材料之一。

山东工陶院薛友祥等人^[18]近年来采用缠绕工艺开发了连续纤维增强的陶瓷纤维过滤元件 (图 7)。

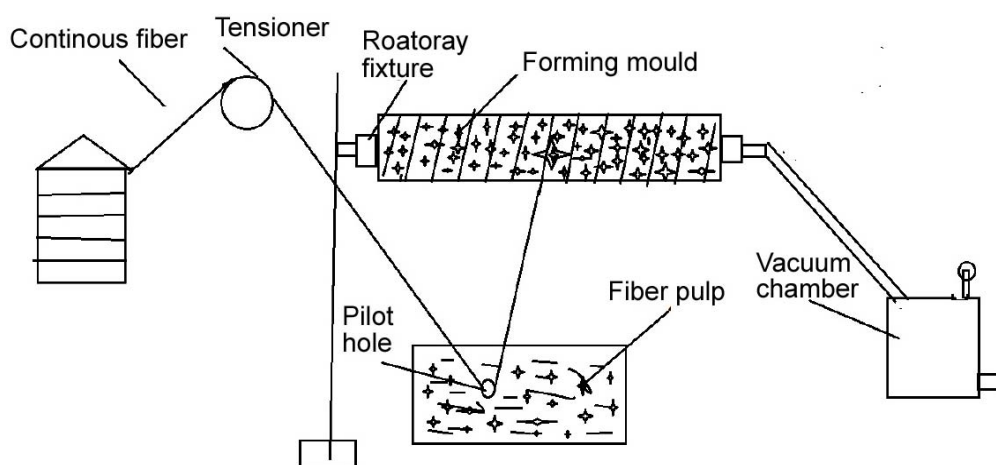


图 8 连续纤维缠绕成型工艺原理图
Figure 8 Schematic diagram of continuous fiber winding forming process

这种过滤元件的主要制备工艺为: 以连续高硅氧高温玻璃纤维、莫来石短切纤维、堇青石骨料等为主要原料, 采用 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 体系高温结合剂, 通过缠绕成型工艺成型、高温烧结。试验采用工艺原理如图 8 所示。连续纤维经张力器、纤维导向槽以一定角度沿真空模具缠绕, 缠绕过程中将由短且纤维、耐火骨料、结合剂、粘合剂配成一定浓度浆料复合在连续纤维中, 并经真空抽滤固定, 缠绕一定厚度后, 连同模具在 100°C 下干燥、然后脱模、 800°C 烧成。通过控制短纤维浆料浓度、粘度、缠绕工艺参数, 可以获得不同长短纤维复合比例的纤维过滤材料。如在以 340Tex 高硅氧纤维作连续纤维、多晶莫来石纤维为短纤维, 长短纤维比例为 1:2 的情况下, 所获得的陶瓷纤维过滤材料气孔率为 $70\% \sim 74\%$, 孔径为 $40 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$, 抗压强度为 $5 \text{ MPa} \sim 8 \text{ MPa}$, 1 m/min 风速下过滤阻力小于 200 Pa 。过滤材料显示出良好的机械性能和较低的过滤阻力。图 9 为连续纤维增强的陶瓷纤维过滤材料微孔结构。

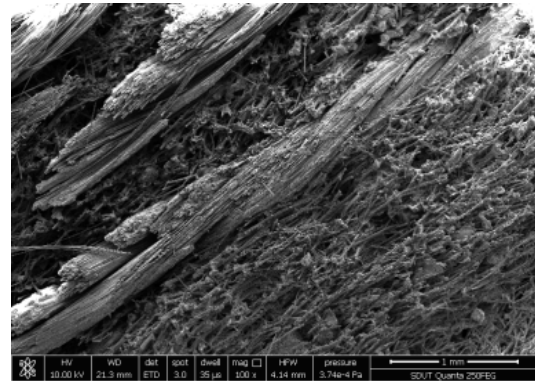


图 9 陶瓷纤维过滤材料显微结构
Figure 9 Microstructure of ceramic fiber filter materials

缠绕工艺制备的连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料的性能受多方面因素影响。通过不同工艺参数控制可以获得不同性能的陶瓷纤维过滤材料。但是, 受高浓度短纤维浆料分散均匀性影响, 过滤材料性能均一性控制仍然是一个亟待克服的技术难题。另外, 在缠绕成型过程中, 因真空抽滤造成的材料内外部结构差异及性能差异也是一个不容忽视的技术问题。

1.3 陶瓷纤维复合膜过滤材料

陶瓷纤维复合膜过滤材料, 一方面是指在刚性陶瓷过滤材料基础上通过配方中加入一些高性能陶瓷纤维(如 SiC 纤维、莫来石纤维、氧化铝纤维、 BN-SiC 纤维、硅酸铝、多铝红柱石纤维等)来明显改善陶瓷过滤材料性能(如增加强度和抗热疲劳强度、抵抗微裂纹蔓延、降低阻力等), 另一方面是在刚性或柔性多孔陶瓷支撑体表面复合一层由连续陶瓷纤维或短纤维通过高温粘结剂粘结形成的过滤层, 以减少流体过滤阻力, 提高膜层材料热稳定性能。

薛友祥等人^[3,19,20]开发了一种陶瓷纤维复合膜材料。这种复合膜材料是采用真空抽滤、浸渍或喷涂工艺在碳化硅、堇青石多孔陶瓷支撑体表面涂敷一层厚度 $100 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 、由陶瓷纤维和耐火骨料构成的复合膜过滤层, 用于高温热气体过滤。陶瓷纤维复合膜过滤层是由 $30 \text{ wt}\% \sim 40 \text{ wt}\%$ 短切莫来石纤维或含锆硅酸铝纤维、 $30 \text{ wt}\% \sim 40 \text{ wt}\%$ 莫来石骨料及 $20 \text{ wt}\% \sim 30 \text{ wt}\%$ 高温结合剂构成。具体制备工艺流程为: 莫来石纤维经短切、分散与含有莫来石骨料的高温结合剂充分混合均匀, 制成悬浮性、流动性良好的浆料, 然后采用 $0.01 \text{ MPa} \sim 0.02 \text{ MPa}$ 真空抽滤或 $0.2 \text{ MPa} \sim 0.3 \text{ MPa}$ 压力在支撑体表面喷涂成型, 经 1200°C 高温烧结而成。这种工艺制成的陶瓷纤维复合膜材料膜层孔径为 $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$, 气孔率高达 60% 以上, 在 1 m/min 过滤风速情况下膜层透气阻力小于 200 Pa , 工作温度可以达到 600°C 以上。陶瓷滤芯在煤化工、冶炼炉等高温气体净化领域应用, 证明具有较好的粉尘过滤效率和再生效果。

专利 US5500029 中描述了一种复合陶瓷过滤材料的制备方法。该方法为: 首先将陶瓷短纤维、粘合剂等制成悬浮液, 采用真空抽滤成型制成一个管状多孔坯体, 坯体干燥后经过硅、铝溶胶或莫来石溶胶浸渍增强、高温烧结形成孔径为 $60 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 的多孔支撑体, 然后在管外表面缠绕一层由连续纤维或编织纤维及高温结合剂构成的膜过滤层。这种结构既保持了过滤元件较高的强度和较



图 10 除尘脱硝一体化陶瓷膜原理图

Figure 10 Schematic diagram of ceramic membrane with integrated dedusting and denitration

低的流体阻力，又提供了过滤元件良好的过滤性能和反吹再生性能。

1.4 催化功能陶瓷纤维过滤材料

充分利用陶瓷纤维材料的高孔隙结构和粉尘过滤性能，通过在膜材料微孔内部被覆高效纳米脱硝催化剂，可以制成具有除尘与脱硝等催化功能的高温气体过滤材料。这种膜过滤材料集高温烟尘净化与 SCR 脱硝、脱硫等于一体，可以实现高温烟气中除尘与脱硝的同步进行，以解决传统工艺中除尘与脱硝、脱硫分步实施所导致的净化工艺流程长、设备占地面积大、因粉尘等因素造成的催化剂易中毒、磨蚀等问题，最大限度延长催化剂使用寿命。近年来，随着高温烟气净化技术需求的提高，具有催化功能陶瓷纤维过滤材料研究开发更引起人们广泛关注^[21-23]。图 10 为具有除尘脱硝功能陶瓷纤维过滤材料工作原理图。

催化陶瓷纤维过滤材料的性能一方面与纤维过滤材料本身性能有关，另一方面与催化剂性能、负载量以及催化剂在膜材料上负载的活性分散位均匀性有关。用作催化剂载体的纤维过滤材料通常是采用真空抽滤工艺或缠绕工艺制成，可以为硅酸铝纤维或氧化铝纤维过滤材料。纤维过滤材料与催化剂复合主要通过催化剂溶液真空或压力浸渍，然后低温热处理而成。Choi 等人^[23]以一种以硅、铝溶胶做结合剂、真空抽滤成型制成的硅酸铝纤维过滤材料做载体，采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸渍，通过调整硝酸铜溶液浓度，将负载氧化铜的样品在 600°C 热处理制成了一种兼具除尘、脱硫、脱硝功能的催化陶瓷过滤元件。过滤元件气孔率为 $82\% \sim 86\%$ 。在 CuO 负载量为 $15 \text{ wt}\%$ 条件下， $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 工作温度区间内 SO_2 去除效率达到 90% 以上。

Choi 等人^[24]以 PRD 陶瓷纤维膜材料作载体，膜材料经过 0.05 mol NaOH 水溶液超声波清洗、 110°C 干燥后，通过采用离心和溶胶-凝胶工艺在膜材料支撑体微孔表面预涂敷一层稳定的 TiO_2 活性层，经 450°C 热处理后，再分别在不同浓度偏钒酸铵、偏钨酸铵的草酸溶液或混合溶液中浸渍，控制热处理温度制成 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 WO_3/TiO_2 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 等陶瓷催化过滤材料。这种具有催化特性的陶瓷纤维过滤材料不仅具有较高的除尘效率，而且在 $220^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$ 温度范围内脱硝效率均达到 80% 以上，最高可以达到 95% 。

丹麦托普索公司和麦迪逊过滤器有限公司联合开发出了具有催化活性的陶瓷过滤元件 CTK 及催化活性陶瓷粉尘过滤器 CADF。陶瓷过滤元件壁厚为 $10 \text{ mm} \sim 20 \text{ mm}$ ，内层为陶瓷纤维支撑体和催化剂颗粒构成支撑体层，外层为一层厚度约 0.3 mm 的过滤膜层。这种膜过滤元件可以同时可在 $180^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 温度范围内有效除去杂质颗粒、二噁英、挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 及氮氧化物 (NO_x) 等。由于过滤膜层孔径很小，过滤元件粉尘过滤效率可以达到 $2 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 以下，这也保护了膜元件中催化剂不会因粉尘中毒或磨损，提高了催化剂的活性效果和使用寿命。

山东工陶院近年来在国家重点研发课题支持下，联合浙江大学等单位系统以短纤维陶瓷过滤材料、连续纤维增强陶瓷纤维过滤材料为载体，采用钨基-金属氧化物纳米脱硝催化剂体系，开展了除

尘脱硝一体化陶瓷纤维膜过滤材料的研究开发工作, 取得了突破性进展。获得的一体化陶瓷纤维膜过滤材料在 1 m/min 风速下过滤阻力仅有 150 Pa 左右, 在 180°C ~ 350°C 温度范围脱硝效率大于 80%, 最高可达到 95% 以上。产品经应用证明具有非常高的除尘效率和非常好的脱硝效果。

2 陶瓷纤维过滤材料应用

陶瓷纤维过滤材料以其极低的过滤阻力和高热稳定性能, 在高温气体尤其是高温烟气净化领域得到广泛应用^[25-28]。陶瓷纤维过滤元件最早是在 20 世纪 80 年代中期被成功地应用于土壤修复以及处理旋转窑产生的废气。迄今为止的应用包括垃圾焚烧、废料热解、二次黑色金属冶炼、贵金属回收、土壤修复、流化床、锅炉设备、生物质气化、化学品制造和玻璃制造业等。

2.1 冶炼炉高温烟气净化

陶瓷纤维过滤材料具有较好的耐温性能 (260°C 以上), 过滤气体无需降温。这样既可以减少复杂、庞大的气体冷却系统, 同时又可以防止气体降温导致腐蚀性物质析出而造成设备侵蚀、滤袋的低温腐蚀、高温烧蚀和穿透、磨损等问题。冶炼工业中燃烧的各种废旧物资通常含有大量的油脂、油和油漆等, 燃烧过程中排放的烟气在较低温度下会使传统过滤介质堵塞或失效。采用陶瓷膜高温过滤技术在较高温度下 (酸性、露点以上) 进行冶炼炉高温烟气净化, 不需要降温, 可缩短气体净化工艺流程、提高余热利用效率, 回收大量的贵重金属颗粒, 彻底解决原先采用布袋除尘器因需要降温所造成的冷凝性酸性物质析出、导致设备腐蚀和过滤元件寿命短的问题。国外较早开发的陶瓷纤维过滤材料均在这一领域得到了推广应用。

Glosume 公司作为英国最早成立的高温气体净化工程公司, 其开发的高温陶瓷纤维过滤元件就在铝冶炼、废铜冶炼等领域得到了应用。如 2001 年, 该公司在美国 Granules 公司安装了一套过滤面积为 456 m² 的陶瓷纤维过滤器, 用于 300°C 以上废铝箔回收冶炼炉的粉尘去除和酸性气体去除。在采用碳酸氢钠作为气体吸收剂、过滤风速 1.2 m/min 条件下, 净化后烟气含尘浓度由 400 mg/m³ 降到 3 mg/m³ 以下, 除尘效率达到 99.9% 以上, HCl 气体含量从 1000 mg/Nm³ 降到 5 mg/Nm³ 以下。过滤器使用寿命达到 6 年以上。此外英国 Caldo 公司、Tenmat 公司等开发的陶瓷纤维过滤元件也分别在废铝冶炼、金属加工等领域得到推广应用。

国内开发的以堇青石多孔陶瓷为支撑体的陶瓷纤维复合膜过滤器用于铜陵有色某 20 吨锌冶炼炉熔锌烟尘净化, 在操作温度 150°C ~ 250°C、进口烟尘浓度 300 mg/Nm³、过滤风速大于 2.0 m/min 的工况条件下, 出口气体含尘浓度小于 10 mg/Nm³, 过滤阻力长期稳定在 1300 Pa ~ 1500 Pa。相比于原先采用布袋收尘器的情况, 运行稳定性大大提高, 滤芯使用寿命提高 5 ~ 10 倍。

2.2 垃圾焚烧炉高温气体净化

垃圾焚烧过程中会产生大量的浓烟及有毒废气, 特别是容易产生二噁英等高毒性物质, 直接排放会对环境产生严重的污染。而垃圾成分存在的不稳定性及特殊垃圾成分的复杂性, 使得焚烧废气的性质也变得非常复杂。垃圾焚烧尾气高效净化是一个关键性技术难题。

垃圾焚烧净化技术主要为干法净化技术。该系统主要由高速冷却器 + 干法吸收反应塔 + 高效除尘器组成。使用布袋除尘器时, 需要将烟气温度降到 230°C 以下使用。当烟气温度低于酸露点时, 结露所产生的酸液将腐蚀设备和在滤料上形成烟尘粘结, 同时后续脱硝及其他有害气体催化剂净化效率也会明显降低。另外, 温度降低也会造成致癌物质二噁英形成。

陶瓷纤维过滤材料具有低阻力、耐高温、耐腐蚀等特性, 在垃圾焚烧高温烟尘净化方面具有较

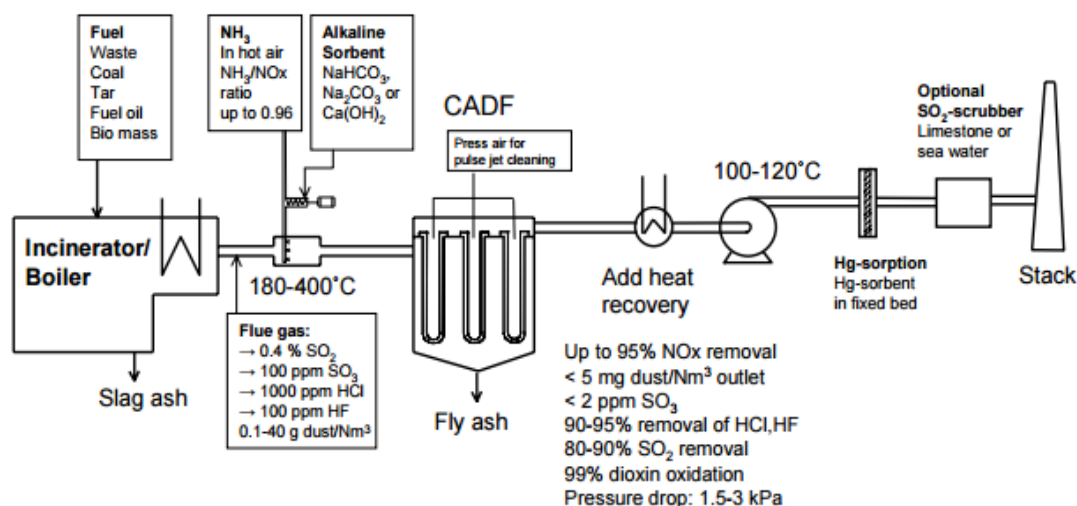


图 11 垃圾焚烧气体净化流程图

Figure 11 Flow chart of purification for waste incineration

大市场应用前景。2003 年，Glosfum 公司在英国一家动物尸体焚烧炉上安装了一套高温陶瓷过滤装置，过滤器采用 3 m 长的陶瓷纤维过滤元件，过滤面积为 912 m²，操作温度为 300°C，高温烟尘处理量为 60000 m³/h。而后，该公司又在斯洛文尼亚的一个市政垃圾焚烧炉上安装了一台高温陶瓷纤维膜过滤器，过滤面积为 912 m²，操作温度为 250°C，烟气处理量为 70589 m³/h。通过喷射碳酸氢钠和活性炭做吸收剂，过滤器出口气体达到技术指标如下：尘粒子浓度 0.8 mg/Nm³、HC 含量 6.5 mg/Nm³、SO₂ 含量 1.8 mg/Nm³、NO_x 含量低于 200 mg/Nm³、二噁英含量低于 0.05 ng/Nm³、重金属离子含量低于 0.5 mg/Nm³，使用寿命均达到 3 年以上。图 11 为市政垃圾焚烧工艺流程图。

美国 Tri-Mer 公司于 2002 年在日本本州岛城市垃圾焚烧厂应用了陶瓷过滤器。其过滤元件采用公司自身开发的除尘脱硝一体化陶瓷纤维过滤材料，直径 150 mm、长度 3000 mm。过滤器过滤面积 454 m²，操作温度 260°C，过滤风速 1.4 m/min，吸收剂使用熟石灰和活性炭。经检测，过滤器出口烟尘总粒子浓度不高于 0.3 mg/Nm³、HCl 浓度不高于 2 mg/Nm³、SO_x 浓度不高于 1 ppm、NO_x 浓度不高于 120 ppm。

以低密度陶瓷纤维做过滤介质的陶瓷过滤器具有占地面积小、处理范围广等特点，特别适合类似含有多种医疗废物、进口气体杂质成份波动大的医疗废物焚烧高温气体净化等。

1.3 玻璃、陶瓷窑炉高温烟气净化

熔化玻璃炉排出的气体为携带污染物的高温混合物，烟气中的污染物主要是粉尘颗粒、硫氧化物和氮氧化物。现有的成熟技术虽然可以单独或联合处理这些污染物，但每种技术都有其局限性。陶瓷纤维过滤元件具有极高的粉尘过滤效率，配合干式洗涤剂去除酸性气体效果良好。采用低密度陶瓷纤维过滤元件是有效和经济地清除高温烟气中混合污染物的一项新兴技术^[29]。

德国 Clear Edge 公司与催化剂专家丹麦 Haldor Topsoe A/S 公司合作开发了一种具有催化活性的陶瓷过滤元件，在 2009 年已取得全球首台套玻璃窑炉高温陶瓷纤维滤管催化脱硝除尘一体化技术示范业绩并成功投运到现在，已经稳定运行 10 年。氮氧化物排放浓度放稳定达到 50 mg/Nm³ 以下，粉尘排放浓度稳定达到 20mg/Nm³ 以下。该“高温陶瓷纤维滤管脱硝除尘一体化技术”结合了成熟的“干法脱硫 + 一体化除尘 + SCR 脱硝”的工艺优点，实现脱硫、脱硝、除尘一体化，大大减少了占地面积；同时陶瓷纤维滤管的复合结构避免了布袋的挠性，除尘效果更优，避免了糊袋隐患，其寿命

可达 5~8 年, 大大优于滤袋寿命。

同传统工艺相比, 采用低密度陶瓷纤维滤管一体化脱硫脱硝除尘系统, 处理步骤减少, 设备数量和体积减少, 占地面积只占传统烟气治理系统的 1/3, 在一次性投资略微增加的情况下, 年运行成本可以降低 50% 左右; 且系统操作基本不需要降温, 可最大限度利用能耗。

此外, 陶瓷纤维过滤材料在治理建陶行业高温窑炉废气污染、减少来自水泥厂的有机污染物排放方面也有较大应用市场。

3 结束语

陶瓷纤维过滤材料的特殊网络孔隙结构赋予其较高的抗热震能力和高温过滤性能, 用于高温气体净化可以解决传统布袋带来的温度限制以及低温酸和水露点对多过滤介质的腐蚀, 可以最大限度从废热气体中回收潜热、提高 NO_x/SO_2 去除效率, 降低烟羽能见度等, 在高温气体净化领域具有广阔的市场应用前景。

陶瓷纤维过滤元件依据其制备工艺、种类不同而性能各异。其中短纤维陶瓷纤维过滤材料具有制造成本低、孔隙率高、过滤阻力小等优点, 但也同时存在机械强度较低、耐磨损性差等技术问题, 不适宜于高压环境下气体过滤。连续纤维或连续纤维增强陶瓷纤维过滤元件具有相对高的机械强度和断裂韧性, 是一种理想的高温气体净化材料, 但受制于连续纤维制约, 高的制造成本仍是目前制约其大面积推广一个主要原因。具有刚性支承的陶瓷纤维复合膜过滤材料具有机械强度高、过滤效率高、清洗再生性能好等优点, 但产品制造周期长, 难以大尺寸生产制品, 长期高温使用条件下存在脆性断裂等问题。

综上所述, 提高纤维过滤材料机械强度、抗磨蚀能力、使用寿命是今后发展陶瓷纤维过滤材料需要重点解决的问题, 其中低成本连续陶瓷纤维增强陶瓷纤维过滤材料将是今后一个发展方向。充分利用陶瓷纤维过滤材料高效催化剂负载性能, 通过与纳米脱硝、脱硫等催化剂复合, 制备兼具除尘、脱硫、脱硝等多功能的高温陶瓷纤维过滤材料将是今后热气体净化材料领域一个发展重点。

参考文献

- [1] STARTIN A, ELLIOTT G. Treating industrial hot gases with ceramic filter [J]. *Filtration & Separation*, 2001, 38: 38–40.
- [2] ALVIN MA. Advanced second generation ceramic candle filters [R]. DOE/NETL AC21–94MC31147. USA: Siemens Westinghouse Power Corporation, 2002.
- [3] 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): 35–38.
- [4] 曾令可, 胡动力. 陶瓷纤维分散性能的研究[J]. *陶瓷学报*, 2008, 29 (4): 324–328.
- [5] 杨杰, 张文苑, 隋学叶, 等. 分散剂在陶瓷纤维分散过程中的应用[J]. *现代技术陶瓷*, 2014, (4): 58–60.
- [6] 董学. 结构可控莫来石纤维基弹性隔热陶瓷的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学博士学位论文, 2017.
- [7] 崔元山. 陶瓷纤维过滤介质制备及性能研究[D]. 南京: 南京工业大学硕士学位论文, 2011.
- [8] FEMANDO JA, CHUN DDL. Improving an alumina fiber filter membrane for hot-gas filtration using acid phosphate binder [J]. *Journal of Material Science*, 2001, 36: 5079 – 5085.
- [9] 刘威, 崔元山, 金江. 高温除尘用纤维多孔陶瓷材料制备及性能[J]. *南京工业大学学报 (自然科学版)*, 2007, 33 (4): 107–110.
- [10] 隋学叶, 刘瑞祥, 徐杰, 等. 短纤维增强复合过滤管的制备[J]. *硅酸盐通报*, 2012, (2): 481–484.
- [11] JUDKINS RR, STINTON DP, SMITH RG, et al. Ceramic fiber ceramic matrix filter evelopment [R]. DE–AC05–84OR21400. USA: Oak Ridge National Laboratory, 1994.

- [12] 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.
- [13] JUDKINS RR, STINTON DP, SMITH RG, et al. Development of ceramic composite hot-gas filters [R]. No. 95–GT–305. ASME 1995 International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exposition. USA, Houston: International Gas Turbine Institute, 1995.
- [14] ERGUDENLER A, TANG WS, BRERETON CMH, et al. Performance of high-temperature fabric filters under gasification and combustion conditions [J]. *Separation and Purification Technology*, 1997, 11: 1–16.
- [15] CHAMBERS JA. Performance of PRD-66 hot gas candle filters in the AEP-TIDD PFBC facility [R]. AC21–94MC31214. USA: Morgantown Energy Technology Center, 1996.
- [16] CARTER RH, HUANG X, REIFSNIDER KL. Experimental study of a ceramic hot gas candle filter material [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, 20: 153–160.
- [17] GENNRICH TJ. High temperature ceramic fiber filter bags [C] // CLIFT R, SEVILLE JPK. *Gas Cleaning at High Temperatures*. The Netherlands, Dordrecht: Springer, 1993: 307–320.
- [18] 薛友祥, 王响, 张久美, 等. 连续纤维增强的陶瓷纤维过滤材料制备工艺研究[J]. *现代技术陶瓷*, 2019, 40 (6): 439–440.
- [19] 薛友祥, 孟宪谦, 李宪景, 等. 热气体净化用高温陶瓷过滤材料[J]. *现代技术陶瓷*, 2005, (3): 18–21.
- [20] 薛友祥, 李拯, 王耀明, 等. 陶瓷纤维复合微滤膜制备及性能表征[J]. *硅酸盐通报*, 2004, (3): 10–15.
- [21] NACKEN M, HEIDENREICH S, HACKEL M, et al. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO_x removal and VOC total oxidation [J]. *Applied Catalysis B*, 2007, 70: 370–376.
- [22] SIMEONE E, HOLSKEN E, NACKEN M, et al. Study of the behaviour of a catalytic ceramic candle filter in a lab-scale unit at high temperatures [J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010, 8: 1–19.
- [23] SARACCO G, SPECCHIA V. Catalytic filters based on V₂O₅/TiO₂ for the simultaneous removal of NO_x and fly ash [J]. *Combustion*, 1996, 50 (11–12): 423–430.
- [24] CHOI JH, KIM SK, BAK YC. The reactivity of V₂O₅-WO₃-TiO₂ catalyst supported on a ceramic filter candle for selective reduction of NO [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2001, 18 (5): 719–724.
- [25] HEIDENREICH S, NACKEN M, HACKEL M, et al. Catalytic filter elements for combined particle preparation and nitrogen oxides removal from gas streams [J]. *Power Technology*, 2008, 180: 86–90.
- [26] SIMEONE E, NACKEL M, HAAG W, et al. Filtration performance at high temperatures and analysis of ceramic filter elements during biomass gasification [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35: S87–S104.
- [27] BEATTIE CJC, WITHERS CJ. Applications of low density ceramic filters for gas cleaning at high temperatures [C] // CLIFT R, SEVILLE JPK. *Gas Cleaning at High Temperatures*. The Netherlands, Dordrecht: Springer, 1993: 173–189.
- [28] 唐婕, 李懋强, 薛友祥, 等. 环保陶瓷生产与应用[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2017.
- [29] ELLIOTT G, STARTIN A. Ceramic filter elements emission control on glass furnaces efficient multi-pollutant treatment in a single step [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2010, 31 (1): 85–95.