

## 连续梯度金属多孔材料的研究

汪强兵, 汤慧萍, 杨保军

(西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

**摘 要:** 梯度金属多孔材料是孔径或孔隙率沿厚度方向变化的一类金属多孔材料, 也叫非对称金属多孔材料或微孔金属膜, 由孔径较大的支撑体和孔径较小的精度控制层组成。支撑体主要起骨架增强作用, 精度控制层主要拦截颗粒。采用离心沉积的方法, 在模具腔内壁形成梯度粉末层坯料, 取出坯料进行干燥、烧结后获得连续梯度金属多孔材料。过滤试验表明, 在相同精度等级下, 该梯度多孔材料的透过性能是常规相同孔径金属多孔材料的 10 倍以上, 是突变孔径梯度金属多孔材料的 3 倍以上。羰基铁高压分解气过滤应用表明, 连续梯度金属多孔材料具有精度高、处理量大等特点。与常规金属多孔材料相比, 在羰基铁高压分解气过滤等方面具有明显优势, 气固分离精度可达  $0.35\ \mu\text{m}$ , 运行压差小于  $20\ \text{kPa}$ 。

**关键词:** 连续梯度; 金属多孔材料; 过滤效率

**中图分类号:** TB383.4    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2016)02-0136-05

## Research on the Continuously Graded Porous Metal Materials

WANG Qiangbing, TANG Huiping, YANG Baojun

(State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Graded porous metal material is a type of material with the variations of pore size and porosity along its thickness, referred to as asymmetric porous metal material or microporous metal film. The porous material consists of the support layer with large pore size and the precision control layer with small pore size. The support layer is the skeleton and the precision control layer intercepts particles. The centrifugal desposition was used to form graded powder layer flange in mould inner walls, then the flange was taken out and dried. We obtained the continuously graded porous metal materials by sintering the flange. Filtration test results showed that the permeability of the continuously graded porous metal materials is more than tenfold that of typical porous materials with the same pore size, and more than 3 times than break graded porous metal materials. The high pressure decomposition gas of carbonyl iron was filtered with as-prepared materials. The results indicated that the continuously graded porous metal materials have high accuracy, large amount of treatment and so on. While compared with typical porous materials, the continuously graded porous metal materials used in high pressure decomposition gas filtering of carbonyl iron have obvious merit, i. e. the gas-solid separation accuracy can reach  $0.35\ \mu\text{m}$ , and the pressure is less than  $20\ \text{kPa}$ .

**Key words:** continuously graded; metal porous materials; filter efficiency

### 1 前 言

随着现代工业的发展, 对金属多孔材料性能的要求越来越高。如应用较多的过滤分离领域, 要求材料的孔径越来越小, 过滤精度越来越高, 透过率越来越大。而金属多孔材料的过滤精度越高, 流体透过材料的阻力就越大<sup>[1-3]</sup>。因此, 常规金属多孔材料已经不能满足高精

度过滤分离的需求。为了解决这一矛盾, 出现了梯度金属多孔材料, 即孔径或孔隙度沿厚度方向呈梯度变化的一类金属多孔材料, 也叫非对称金属多孔材料或微孔金属膜。梯度金属多孔材料由孔径较大的支撑体和孔径较小的精度控制层组成。

目前, 国内外梯度金属多孔材料的研究机构较多。国际上如美国 Fairey Microfiltrater Pall 公司(PMM)、美国 Osmonics 公司(Dxuratrex)、Mott 公司、德国 GKN 公司(Sika-R)、美国的 Graver 科技公司, 国内如西北有色金属研究院和北京钢铁研究总院<sup>[4-6]</sup>。梯度金属多孔材料有不锈钢、青铜、银、镍、蒙乃尔、哈氏合金、Inconel 合金等材料。不锈钢梯度多孔材料以其优异的耐

收稿日期: 2015-09-01

第一作者: 汪强兵, 男, 1978 年生, 高级工程师, Email: qiangbingwang@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.02.07

腐蚀性、耐温性及经济性等方面的优势,是目前需求最广的一类梯度金属多孔材料,其使用温度范围 $\leq 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,过滤精度范围 $0.2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ ,相对透气系数 $0.03\sim 10\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{kPa}\cdot\text{h}$ 。

从流体动力学角度分析,连续过渡孔结构阻力比突变梯度孔结构的阻力小,因此,连续变化梯度孔结构是

更好的梯度孔结构<sup>[7-10]</sup>。为此,本文采用离心沉积技术制备连续梯度金属多孔材料。

## 2 实验原料及材料制备

实验材料主要有 316L 不锈钢粉末和聚乙烯醇。图 1 给出了不锈钢粉末的粒度分布和粉末形貌。

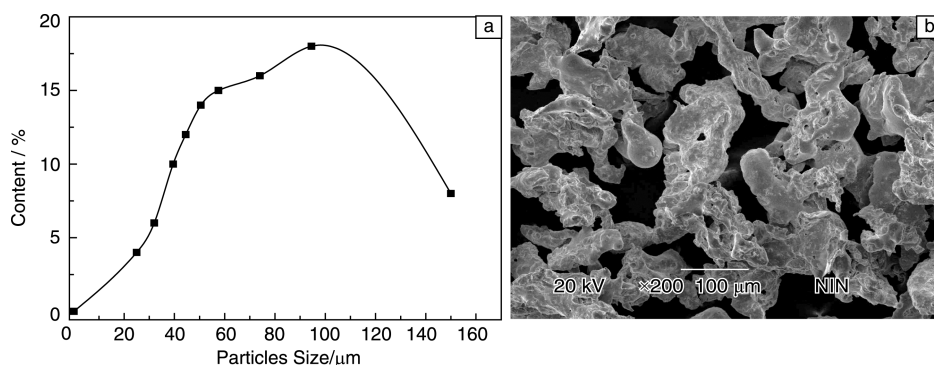


图 1 316L 不锈钢粉末粒度分布图(a)和 SEM 照片(b)

Fig. 1 316L Stainless steel powder size distribution (a) and SEM image (b)

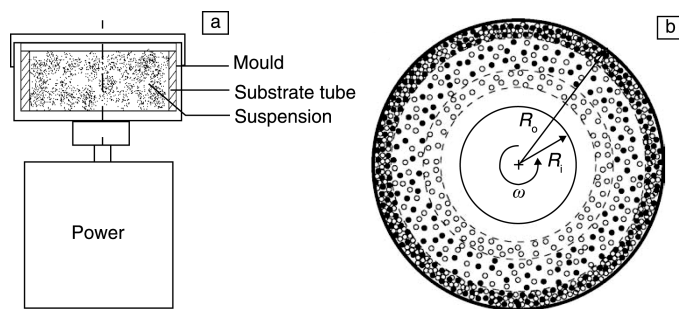


图 2 离心沉积成形装置(a)及成形原理(b)示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of centrifugal desposition equipment (a) and principle (b)

图 2a 是实验室用离心沉积成形装置的示意图,基本过程是将粉末配成料浆放入模具管内腔,然后两端密封。粉末颗粒在离心力的作用下,在模具腔内壁形成梯度粉末层坯料,取出坯料进行干燥、烧结得到连续梯度金属多孔材料。图 2b 是粉末颗粒在离心场中的运动示意图。

称取粒度正态分布的球形不锈钢粉末,与 7% 的聚乙烯醇(PVA)溶液配置成粉末悬浮液,悬浮液中不锈钢粉末固含量不高于 15%。悬浮液充分分散后加入消气剂除去其中的空气。静置后再充分分散,将粉末悬浮液倒入模具中,放置于立式离心机上离心沉积成形。成形后放入烘箱中烘干,最后脱模得到生坯,将生坯装入真空烧结炉中,550 $^{\circ}\text{C}$ 以下,升温速率保持在 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,分别在 180, 300, 550 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 550 $^{\circ}\text{C}$ 以上升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2 h 得到 $\phi 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$

连续梯度金属多孔材料样品。

## 3 结果与讨论

### 3.1 连续梯度金属多孔材料组织及性能

图 3 所示为连续梯度金属多孔材料样品( $\phi 50\text{ mm}$ (直径) $\times 3\text{ mm}$ (厚度) $\times 50\text{ mm}$ (高度))及微观组织 SEM 照片,材料的孔隙直径从外壁向内壁逐渐减小。从图 3 中可以看出,连续梯度不锈钢多孔材料在成形与烧结过程中没有发生开裂,并且粒径较大的粉末颗粒优先沉降,在外表面富集;粒径较小的粉末颗粒则在试样的内表面富集。

采用粒度正态分布的非球形粉末为原料,制备工艺同前,研究其微观组织。图 4 为由非球形粉末制备的试样烧结后内表面、外表面以及断面的 SEM 照片。从试样的内表面到试样的外表面粉末粒径逐渐增大,试样的致密度逐渐减小。试样的内表面主要由粒径在 $25\text{ }\mu\text{m}$ 左

右的粉末颗粒组成,也有少量尺寸 40~50 μm 左右的粉末颗粒;试样的外表面主要由粒径在 100 μm 左右的粉末颗粒组成,同时也有少量 80~90 μm 左右的粉末颗粒。从图 4a 可以看出,离心沉积成形工艺制备的连续梯度多孔试样的内表面有大孔存在,造成这一缺陷的原因是粒径较小的粉末颗粒在粉末中所占比重较小,提高小尺寸颗粒的比重,进而变相地增加内表面小尺寸粉末

颗粒梯度层的厚度,是避免试样内表面出现大孔的一种方法;另外,粉末悬浮液中的粉末团聚也是造成试样内表面出现大孔的另一重要原因。从图 4 还可以看出,试样内表面颗粒排列较致密,外表面排列较疏松。由于细粉末要比粗粉末容易烧结,所以可以预测,继续延长试样的烧结时间,试样的内表面将会变得更加致密,而外表面相对仍较疏松。

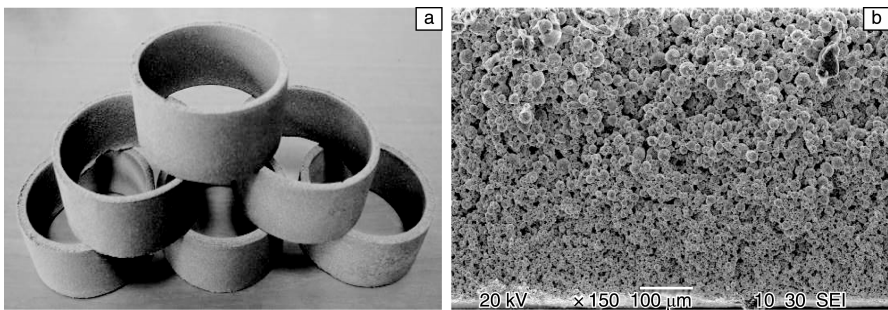


图 3 连续梯度金属多孔材料样品(a)及材料微观组织 SEM 照片(b)  
Fig. 3 Photo of continuously graded porous metal materials (a) and SEM image (b)

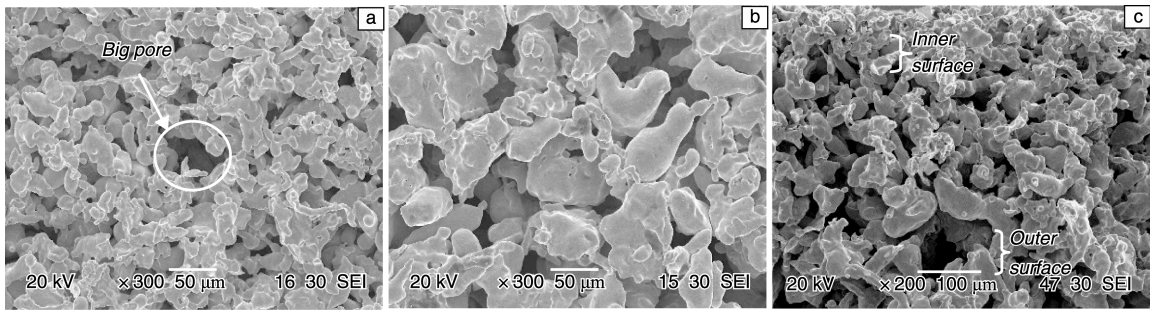


图 4 由非球形粉末制备的试样 SEM 照片: (a)内表面断面; (b)外表面断面; (c)中间层断面  
Fig. 4 SEM images of samples made by non-spherical powders: (a) inner surface section; (b) outer surface section and (c) middle surface section

表 1 为连续梯度金属多孔材料与传统金属多孔材料、突变梯度金属多孔材料性能对比。由表中可以看出连续梯度金属多孔材料性能最优,同等过滤精度等级,连续梯度金属多孔材料的相对透气系数是常规金属多孔材料的 10 倍以上,是突变梯度金属多孔材料的 3 倍以上。

3.2 连续梯度金属多孔材料在羰基铁高压分解气过滤中的应用

在实验室条件下,对连续梯度金属多孔材料进行过滤性能研究。通过测试连续梯度金属多孔材料上下游粉尘浓度的变化评价其过滤效果,粉尘的平均粒度为 0.5 μm。

表 1 几种梯度金属多孔材料与传统金属多孔材料对比  
Table 1 Comparison of some graded porous metal materials with typical metal porous materials

Materials	Typical porous materials	Break-graded porous materials	Continuous-graded porous materials
Pore size /μm	5	5	5
Permeability coefficient/ m <sup>3</sup> · m <sup>-2</sup> · kPa <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	18	72	240
Pore size /μm	15	15	15
Permeability coefficient/ m <sup>3</sup> · m <sup>-2</sup> · kPa <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	45	200	620
Pore size/μm	20	20	20
Permeability coefficient/ m <sup>3</sup> · m <sup>-2</sup> · kPa <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	90	400	1 500



同时还对比了不同流速条件下,常规金属多孔材料和连续梯度金属多孔材料的阻力情况。图5给出了连续梯度金属多孔材料的上下游含尘气体中粉尘浓度变化,上游含尘气体的粉尘浓度为 $14\ 000\text{ mg/cm}^3$ ,下游气体的粉尘浓度为 $50\text{ mg/cm}^3$ 。连续梯度金属多孔材料对平均粒度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 粉尘的拦截效率为99.6%。

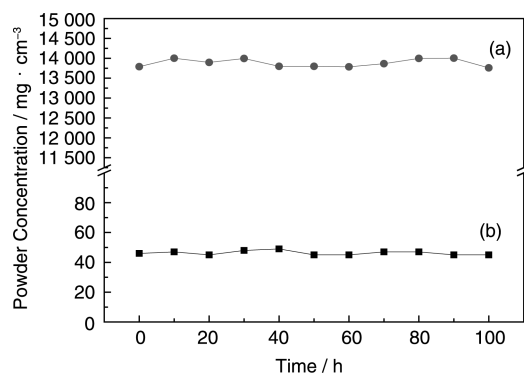


图5 粉尘浓度与过滤时间的关系曲线:(a)过滤前;(b)过滤后

Fig. 5 Relation between dust concentration and time: (a) before filtration and (b) after filtration

某公司5 kt/a 羰基铁粉生产线以海绵铁和一氧化碳为原料,采用中压工艺合成羰基铁,合成压力8~9 MPa,合成釜出口合成气的温度达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,粉尘颗粒小于 $1\ \mu\text{m}$ ,粉尘浓度达到 $20\text{ g/Nm}^3$ 。合成反应产生大量微米粒级的粉尘被高压气体从合成釜床层中带出,进入

后续的冷却塔沉积下来,堵塞管道和冷却塔,影响生产。由于此工况条件下温度高、系统压力大、介质中粉末颗粒小,布袋除尘、电除尘和常规金属多孔材料除尘均难以满足要求。本文将连续梯度金属多孔材料应用在此工况下,进行高温气体除尘。通过两个方面来评价连续梯度金属多孔材料的过滤效果:一方面通过观察阀门、管道中灰泥的沉积情况,定性判断过滤效果;二是通过测试单个运行周期内回收粉末的重量来判断材料的过滤效果。

图6分别为安装常规金属滤芯和连续梯度多孔金属滤芯后,过滤器花板检修照片。由于常规金属多孔材料精度较低,大量粉尘随着羰基铁气体的冷凝而沉积到冷却器管束中堵塞管道,绝大部分富集到羰基铁储罐底部,造成一级冷却器、二级冷却器冷却效果下降和羰基铁储罐排液困难,需要定期对一级冷却器、二级冷却器进行检修,对羰基铁储罐中的污泥进行清理。因涉及到羰基铁、一氧化碳等剧毒物质,操作风险极大。同时,冷却塔也须每个月检修一次。自2014年6月安装梯度金属多孔材料过滤系统后,每个服役周期内,过滤系统收集到约400 kg粉尘(如图7a所示)。并对收集到的粉尘进行粒度分析,结果见图7b,平均粒径在 $0.35\ \mu\text{m}$ 。过滤器花板上没有粉尘,没有发生管道、阀门堵塞情况;一、二级冷却器换热效果增强,羰基铁储罐和冷却塔无污泥沉积,侧面说明梯度金属多孔材料达到了拦截粉尘的目的。

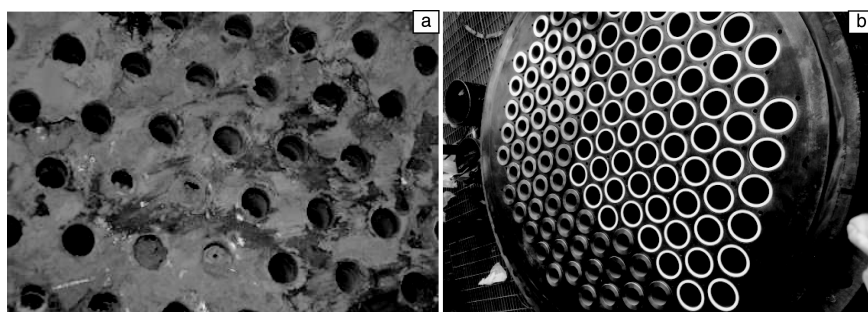


图6 运行4周期后过滤器花板检修的表面情况:(a)安装常规多孔材料,(b)安装连续梯度多孔材料

Fig. 6 Photos of filter plate surfaces after 4 cycles: (a) with typical porous metal materials and (b) with continuously graded porous metal materials

在羰基铁高压分解气过滤中,运行初始时的流量相对较小,随着运行时间的增加,合成气的流量逐渐增加,并在一个运行周期的后期流量逐渐下降,系统的平均处理量约 $9\ 100\text{ Nm}^3/\text{h}$ 。过滤器4个周期的运行参数曲线如图8,经过4个周期运行,过滤器的压差增长可分为3个阶段:快速上升阶段,由初始5 kPa的压差在8~10 h内快速上升到约17 kPa;平稳上升阶段,压差由17 kPa缓慢线性上升到约20 kPa;稳定阶段,过滤

压差趋于稳定值20 kPa。在合成初期,海绵铁粒径大约5 mm,这时过滤器压差主要由流量决定。随着流量的快速提升过滤器压差急速上升,此阶段粉尘量少,逐渐形成滤饼。当循环气流量趋于稳定时,合成反应也趋于稳定,滤饼缓慢增厚,压差缓慢上升。反应末期,循环气量逐渐减小,此时滤饼有一定厚度,产生大量的细小颗粒经过滤饼过滤,压差因流量减小而下降。过滤器在运行的4个周期内,压差稳定维持在20 kPa左右。

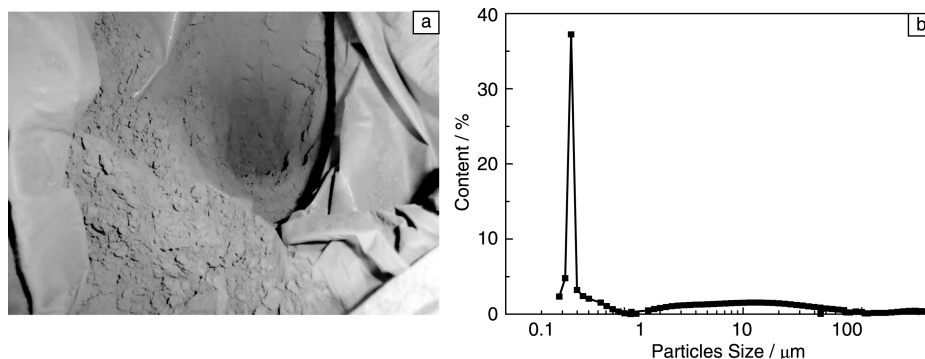


图 7 过滤器收集到的粉尘照片(a)及粉尘粒度分布(b)

Fig. 7 Photo of filter collected dust(a) and the dust size distribution (b)

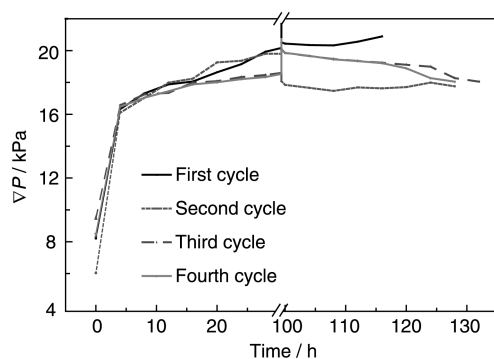


图 8 高压过滤器 4 个周期的运行参数

Fig. 8 Parameter curves of four operating cycles of high pressure filter

## 4 结 论

(1)制备了一种孔径连续变化的梯度金属多孔材料,在相同精度等级下,其透过性能是常规金属多孔材料的 10 倍以上,是突变孔径梯度金属多孔材料的 3 倍以上。

(2)连续梯度金属多孔材料具有精度高、处理量大等特点,与常规金属多孔材料相比,在羰基铁高压分解气过滤等方面具有明显优势,气固分离精度可达  $0.35\ \mu\text{m}$ ,运行压差小于 20 kPa。

## 参考文献 References

- [1] Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍). *Sintered Metallic Porous Material*(烧结金属多孔材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [2] Tang Huiping(汤慧萍), Liao Jichang(廖际常). *China Materials Engineering Canon*(中国材料工程大典)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [3] Li Zhao. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*[J], 2003.
- [4] Wang Qiangbing, Tang Huiping, Xi Zhengping, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 0 544-0 547.
- [5] Wang Qiangbing, Xi Zhengping, Tang Huiping, et al. *Procedia Engineering*[J], 2012.
- [6] Lee Jian-yuan, She Qianhong, Huo Fengwei, et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2015, 11(3).
- [7] Cheryan M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*[M]. Boca Raton: CRC Press, 1998.
- [8] Neumann P, Li Zi(李孜), Rothig T. 不对称烧结多孔金属过滤元件的经济优势[C]//*Proceedings of the 1<sup>st</sup> China International Filtration Conference*(第一届中国国际过滤材料研讨会论文集). 2000.
- [9] Peter Neuman. *Filtration & Separation*[J], 1998, 35(1): 40-42.
- [10] Peter Neuman. *Filtration & Separation*[J], 2000, 37(6): 26-28.

(编辑 惠 琼)