

## 废旧 PTFE 滤袋的清洗工艺研究

张固山,朱海霖,郭玉海,张华鹏

(浙江理工大学浙江省丝纤维材料加工技术重点实验室,杭州 310018)

**摘 要:** 废旧 PTFE 滤袋的深度填埋和焚烧处理给大气和生态环境造成严重的污染,因此对废旧 PTFE 滤袋需回收再利用。采用强酸和氧化剂对废旧 PTFE 滤袋进行清洗处理,研究清洗剂成分、清洗温度和时间对废旧滤袋白度和力学性能的影响。结果表明,滤袋经 10% NaClO<sub>2</sub>、80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 72% HClO<sub>4</sub> 单组份溶液清洗后的白度值较低;提高清洗液的温度和浸泡时间可显著增大白度值;将滤袋经 10% NaClO<sub>2</sub> 常温浸泡 5 d,再用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> 双组份溶液 70℃ 下处理 10 h 的清洗效果最佳,其白度值与未使用的新滤袋的白度值接近,且清洗工艺对废旧滤袋的力学性能无明显影响。

**关键词:** 废旧滤袋;PTFE;白度;清洗;力学性能

**中图分类号:** X783.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-3851(2016)06-0867-05      **引用页码:** 110212

### 0 引 言

燃煤电厂、垃圾焚烧厂、水泥、钢铁生产等企业的烟尘排放是大气的主要污染源。袋式除尘技术可捕集细小粉尘,有效去除烟气中的粉尘污染物,在燃煤电厂锅炉除尘、大型水泥窑头和窑尾除尘、垃圾焚烧尾气净化等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。

滤袋的主要原料有聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(P84)、聚苯硫醚(PPS)和芳纶纤维等材料<sup>[2]</sup>。其中以 100%PTFE 为原料的纤维、基布、覆膜占整个除尘滤袋原料产量的 20%,是我国实现节能减排和控制粉尘污染物排放的关键材料之一。PTFE 滤袋平均使用寿命为 3 年,每年约有 2000 t 废旧 PTFE 滤袋有待回收利用<sup>[3]</sup>。目前废旧 PTFE 滤袋的处理方法为:a)深度填埋;b)焚烧处理。PTFE 极其稳定,填埋废旧 PTFE 滤袋会给生态环境造成严重的污染。另外,PTFE 在焚烧时会产生四氟乙烯、六氟丙烯、八氟异丁烯、氟光气等剧毒物质以及 PM<sub>2.5</sub> 以下的微细颗粒物,污染大气。因此深度填

埋和焚烧并不是其最佳的处理方法。PTFE 价格昂贵,目前废旧 PTFE 再生粉料和超细粉料的市场价格为 2~4 万元/t。因此,回收利用废旧 PTFE 滤袋不但具有很高的经济价值,而且还有重要的环保意义。

本文采用强酸和氧化剂对废旧 PTFE 滤袋进行清洗处理,研究清洗剂成分、清洗温度和时间对废旧滤袋的白度和力学性能的影响,研究最佳的清洗工艺。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验材料和仪器

废旧滤袋(100%PTFE 纤维针刺毡,基布是 PTFE 长丝交织机织物),由浙江格尔泰斯环保特材科技有限公司提供;10%次氯酸钠溶液(AR),苏州天申化学有限公司;98%浓硫酸(AR),杭州高晶精细化工有限公司;72%高氯酸溶液(AR),徐州索通生物科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠(AR),杭州高晶精细化工有限公司;去离子水实验室自制;

收稿日期:2015-10-20

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAC01B01);国家 863 高技术研究发展计划项目(2013AA065003);国家自然科学基金项目(21406207)

作者简介:张固山(1990-),男,安徽六安人,硕士研究生,主要从事 PTFE 材料的回收利用方面的研究。

通信作者:郭玉海,E-mail:gyh@zstu.edu.cn

SHJ-A 型集热式恒温磁力搅拌水浴锅,常州金坛市精达仪器制造有限公司;WSB-VI 型智能白度仪,杭州大吉光电仪器有限公司;DH-107BS 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;双辊轧车,新乡同舟纺织有限公司;YG(B)026G 型电子织物强力机,温州大荣纺织仪器有限公司。

## 1.2 浸泡实验

将废旧 PTFE 滤袋裁剪为  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  的方块样品,将滤袋样品浸泡于 1% 十二烷基苯磺酸钠溶液 10 min,将浸泡后的滤袋样品在双辊轧车上以  $1\text{ kg/cm}^2$  压力挤压后,分别用于 1.2.1—1.2.3 部分单组份、双组份、NaClO-双组分溶液浸泡实验。浸泡于十二烷基苯磺酸钠溶液的目的在于保证后道浸泡清洗溶液的良好渗透。

### 1.2.1 单组分溶液浸泡实验

分别将预处理后的滤袋浸泡于 10% NaClO 溶液、80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 72%  $\text{HClO}_4$  溶液,溶液温度分别为 25、35、45、55、65  $^{\circ}\text{C}$ ,浸泡时间分别为 1、2、3、4、5 d,在规定时间内将滤袋取出用去离子水冲洗干净并烘干,测定滤袋的白度和浸泡 5 d 后滤袋样品的力学性能,每个实验条件平行 5 块滤袋。

### 1.2.2 双组分溶液浸泡实验

将 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 72%  $\text{HClO}_4$  溶液分别按体积比 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1 配制双组分溶液。分别将预处理后的滤袋浸泡于双组分溶液,在 60  $^{\circ}\text{C}$  下浸泡时间分别为 1、2、3、4、5 d,在规定时间内将滤袋取出用去离子水冲洗干净并烘干,测定滤袋的白度和浸泡 5 d 后滤袋样品的力学性能,每个实验条件平行 5 块滤袋。

### 1.2.3 NaClO-双组分溶液联用体系浸泡实验

首先将预处理后的滤袋在常温下浸泡于 10% NaClO 溶液 5 d,再将滤袋取出,浸泡于 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 72%  $\text{HClO}_4$  溶液体积比为 1:1 的双组分溶液,浸泡温度分别为 40、50、60、70、80  $^{\circ}\text{C}$ ,浸泡时间分别为 5、10、15、20、25 h,在规定时间内将滤袋取出用去离子水冲洗干净并烘干,测定滤袋的白度和浸泡 5 d 后滤袋样品的力学性能,每个实验条件平行 5 块滤袋。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单组分溶液对废旧滤袋白度的影响

图 1 为不同温度和浸泡时间下,废旧滤袋经 10% NaClO 溶液浸泡后的白度值。图 2 为废旧 PTFE 滤袋原样和经 10% NaClO 溶液 25  $^{\circ}\text{C}$  下浸泡

5 d 的滤袋照片。由图 1 可知,恒定温度下,废旧滤袋的白度值随浸泡时间的增加而显著增大。浸泡温度对白度值影响也较大,当浸泡时间为 1 d 时,65  $^{\circ}\text{C}$  条件下滤料的白度值由原样的 18% 增加至 44.8%;而 25  $^{\circ}\text{C}$  下滤料的白度值仅增加至 24.4%;这是因为随着温度的升高,NaClO 氧化性越强,清洗效果越好<sup>[4-5]</sup>。PTFE 滤袋主要用于垃圾焚烧厂烟气除尘,使用温度为 180~200  $^{\circ}\text{C}$ ,在使用时需用铁圈固定,因此滤袋上的残留物主要是铁圈被氧化生成的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、垃圾焚烧产生的金属氧化物、未燃尽的残碳和有机物。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为红棕色,未燃尽的残碳和有机物主要为黑色,因此废旧滤袋的颜色呈现红棕色至黑色的混合色(如图 2(a))。NaClO 有较强的氧化性,可氧化有机物,因此其主要用于去除滤袋表面的黑色物质(如图 2(b))。另外,从图 1 中可以看出,当溶液的温度升高至 55  $^{\circ}\text{C}$  和 65  $^{\circ}\text{C}$  时,浸泡 5 d 后滤袋的白度值反而比 25  $^{\circ}\text{C}$  浸泡条件下的白度值低,这是因为高温会加快 NaClO 的分解( $2\text{NaClO} = 2\text{NaCl} + \text{O}_2 \uparrow$ );随着浸泡时间的增加,溶液中 NaClO 浓度逐渐降低;当浸泡时间达到 5 d 时,溶液中 NaClO 的有效浓度已远低于 10%。

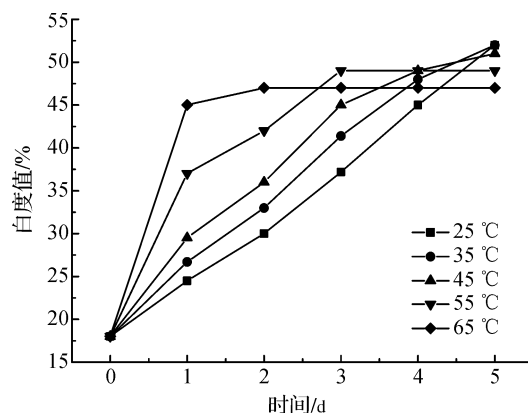


图 1 废旧 PTFE 滤袋经 10% NaClO 溶液浸泡后的白度值

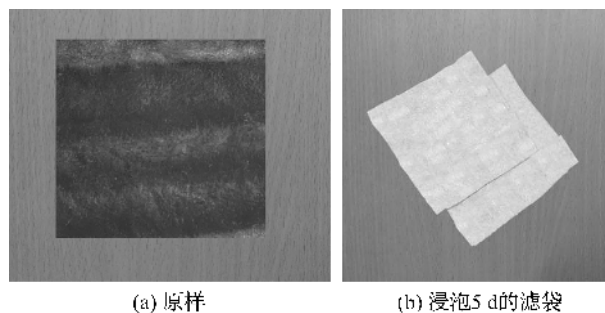


图 2 废旧 PTFE 滤袋原样和经 10% NaClO 溶液 25  $^{\circ}\text{C}$  下浸泡 5 d 的滤袋

图3为不同温度和浸泡时间下,废旧滤袋经80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液浸泡后的白度值。图4为经80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液65℃下浸泡5d的滤袋照片。由图3可知,恒定温度下,废旧滤袋的白度值随浸泡时间的增加而增大;相同浸泡时间下,随着浸泡温度的增加,白度值增大。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  具有较强的氧化性、脱水性和酸性<sup>[6-7]</sup>, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应生成铁盐而溶解( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ),因此  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液去除红棕色效果较好;但其脱水性会使有机物碳化,对滤袋上黑色物质的去除效果较差(如图4所示),所以80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的清洗效果比10%  $\text{NaClO}$  溶液差。

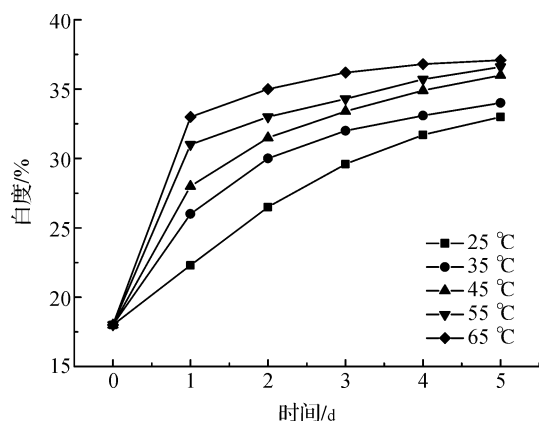


图3 废旧PTFE滤袋经80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液浸泡后的白度值

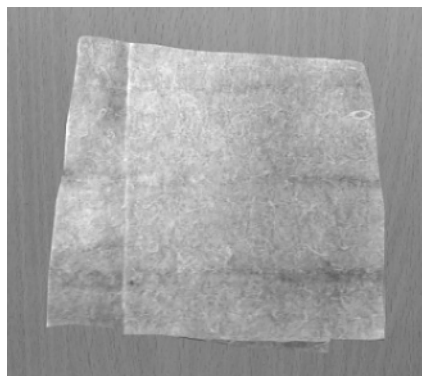


图4 经80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液65℃下浸泡5d的滤袋

图5为不同温度和浸泡时间下,废旧滤袋经72%  $\text{HClO}_4$  溶液浸泡后的白度值。图6为经72%  $\text{HClO}_4$  溶液65℃下浸泡5d的滤袋照片。由图可知,废旧滤袋的白度值随浸泡时间和浸泡温度的增加而增大。与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  相比,  $\text{HClO}_4$  具有更强的酸性和氧化性<sup>[8]</sup>,但不具有脱水性,滤袋上的金属氧化物与  $\text{HClO}_4$  反应而溶解;此外,  $\text{HClO}_4$  能氧化部分有机物<sup>[9]</sup>,因此,相同浸泡时间和温度下,  $\text{HClO}_4$  清洗效果优于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

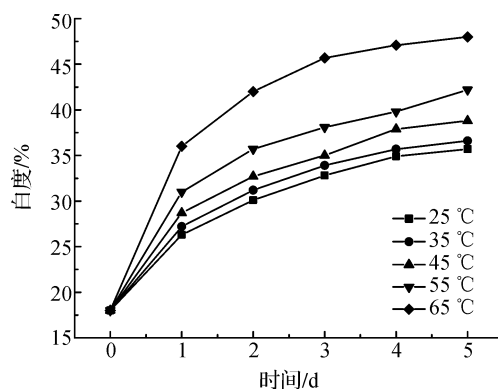


图5 废旧PTFE滤袋经72%  $\text{HClO}_4$  溶液浸泡后的白度值

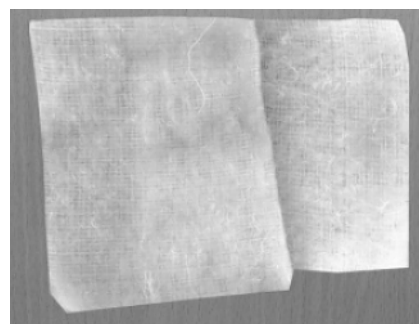


图6 经72%  $\text{HClO}_4$  溶液65℃下浸泡5天的滤袋

## 2.2 双组分溶液对废旧滤袋白度的影响

图7为60℃时废旧滤袋经  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液浸泡后的白度值。由图7可知,随着  $\text{HClO}_4$  含量的增加,白度值增大;当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{HClO}_4$  的体积比为1:1时,滤袋的白度值达到最大;但  $\text{HClO}_4$  含量继续增加时,滤袋的白度值反而下降。这可能是因为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{HClO}_4$  的体积比为1:1时两者的协同氧化效果最好。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  混合酸体系是湿法氧化中常用的混酸体系<sup>[10]</sup>,酸性和氧化性均较强,与单一的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{HClO}_4$  溶液相比,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  混酸体系对废旧滤袋上的金属氧化物清洗效果更好。

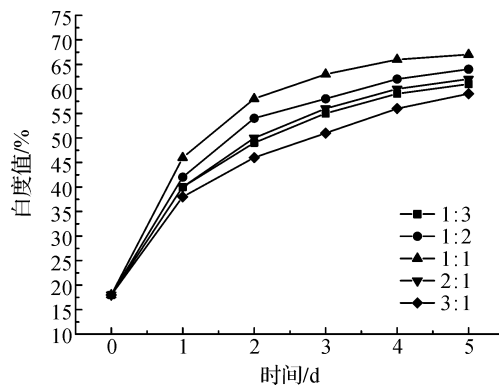


图7 废旧滤袋经60℃  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液浸泡后的白度值

### 2.3 NaClO-双组分联用体系对废旧滤袋白度的影响

根据上述实验结果,NaClO 溶液主要去除滤袋上的黑色残碳和有机物, $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HClO}_4$  主要去除金属氧化物,因此本文将 NaClO 溶液和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液联用,研究其对白度值的影响。滤袋先在常温条件下浸泡在 10%NaClO 溶液 5 d,漂洗干净,之后浸泡于体积比为 1:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液中,考察浸泡温度和时间对其白度值的影响(如图 8 所示)。从图 8 中可以看出,随着浸泡时间的增加,滤袋的白度值显著增大。当溶液温度高于 70 °C 时,浸泡 10 h,滤袋的白度值达到 80.2%。图 9 为废旧滤袋经 NaClO-双组分联用体系处理后的照片。表 1 为新 PTFE 滤袋和经 NaClO-双组分联用体系处理后废旧滤袋的白度值。从图 9 和表 1 可以看出,废旧滤袋已完全清洗变白,白度值与新滤袋没有明显的差别。因此,本文的工艺确定为:滤袋经 10%NaClO 常温浸泡 5 天后,再经体积比为 1:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液 70 °C 下处理 10 h。

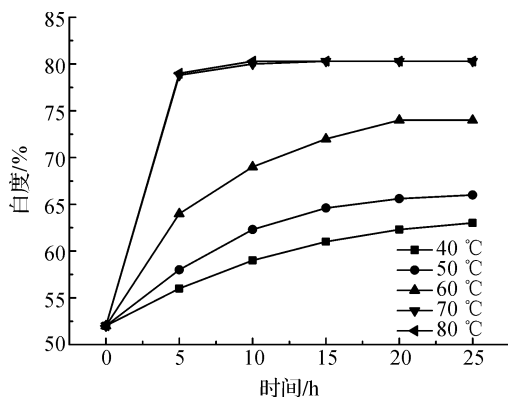


图 8 废旧滤袋经 NaClO-双组分联用体系处理后的白度值

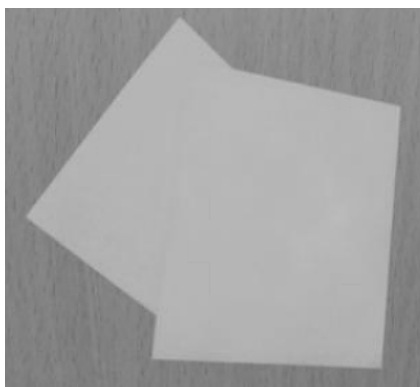


图 9 经 NaClO-双组分联用体系处理后的废旧滤袋

表 1 新 PTFE 滤袋和经 NaClO-双组分联用体系处理后废旧滤袋的白度值

样品	新 PTFE 滤袋	废旧 PTFE 滤袋
白度值/%	81.7±2.1	80.2±3.6

### 2.4 浸泡清洗工艺对滤袋力学性能的影响

表 2 为各种浸泡清洗工艺对废旧 PTFE 滤袋的拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量的影响。PTFE 是一种由四氟乙烯聚合而成的高分子化合物,化学性能优良,耐强酸和强氧化剂。从表 2 中可以看出,滤袋经 NaClO、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HClO}_4$  处理前后的拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量没有明显变化,说明本文采用的浸泡清洗工艺对滤袋的力学性能没有明显的影响。

表 2 废旧 PTFE 滤袋的机械性能

浸泡清洗工艺	拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%	杨氏模量 /MPa
10%NaClO 浸泡 5 d(25 °C)	23.5±1.7	15.0±2.7	156.7±21.6
80% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浸 泡 5 d(65 °C)	23.3±1.9	15.2±1.8	153.3±23.8
72% $\text{HClO}_4$ 浸 泡 5 d(65 °C)	23.4±2.2	14.8±2.5	152.9±20.4
1:1(v/v) 的 80% $\text{H}_2\text{SO}_4$ - 72% $\text{HClO}_4$ 浸 泡 5 天(60 °C)	23.3±1.5	15.2±2.0	153.3±26.7
10%NaClO 常温 浸泡 5 d, 1:1 (v/v) 的 80% $\text{H}_2\text{SO}_4$ - 72% $\text{HClO}_4$ 浸泡 10 h(70 °C)	23.5±2.3	15.3±2.6	151.6±27.4
滤袋原样	24.5±1.9	15.1±1.9	155.6±24.3

## 3 结 论

废旧 PTFE 滤袋经 NaClO 溶液和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液联用清洗后白度最高,其次为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液,NaClO 单组分溶液清洗后白度最差;增加清洗温度和浸泡时间可增加滤袋的白度,提高清洗效果。综合考虑清洗体系、清洗温度和浸泡时间对废旧滤袋清洗后白度的影响,最佳的清洗条件为:经 10%NaClO 常温浸泡 5 d 后,再经体积比为 1:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$  双组分溶液 70 °C 下处理 10 h。清洗工艺对滤袋的力学性能无明显影响。



## 参考文献:

- [1] 何健. 火力发电厂排放颗粒物对大气污染的检测与危害研究[J]. 化学工程与装备, 2010, 1(1): 176-179.
- [2] 何正兴. 国产聚四氟乙烯纤维的特性与应用[J]. 合成纤维, 2007, 36(4): 16-18.
- [3] 廖聪, 张小平. 聚四氟乙烯废料回收利用进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 73-76.
- [4] 王万林. 次氯酸钠溶液稳定性研究进展[J]. 无机盐工业, 2007, 39(9): 12-15.
- [5] 周相武, 汪晓军, 刘娇, 王炜, 等. 次氯酸钠溶液的氧化性研究[J]. 氯碱工业, 2006, 4(8): 28-30.
- [6] 李立华, 陈伟珍, 沈戮. 浓硫酸吸水性和脱水性实验的微型化研究[J]. 广州化工, 2007, 35(5): 52-53.
- [7] 张宏志. 硫酸性质的多样性[J]. 理科考试研究, 2008, 15(6): 60.
- [8] 杨立洲. 难降解有机污染物湿法氧化处理技术[J]. 污染防治技术, 2003, 2(3): 12-15.
- [9] 毛华茂. 高氯酸简介[J]. 化学教学, 2005, 1(11): 58-58.
- [10] 方艳玲, 方艳敏, 张波. 高氯酸在样品消解中的应用[J]. 中国热带医学, 2005, 5(9): 1913-1913.

## Study on Cleaning Process of Waste PTFE Filter Bag

ZHANG Gushan, ZHU Hailin, GUO Yuhai, ZHANG Hua peng

(Key Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Deep landfill and incineration of waste PTFE filter bags result in serious pollution of atmosphere and ecological environment, so it is necessary to recycle the waste PTFE filter bags. In this study, strong acid and oxidant were used to clean the waste PTFE filter bags. The effects of the cleaning agent composition, clearing temperature and time on whiteness and mechanical properties of waste PTFE filter bags were investigated. The results show that the whiteness of waste PTFE filter bags is low when they are cleaned by 10% NaClO, 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or 72% HClO<sub>4</sub> single-component solution. The whiteness can significantly increase by increasing clearing temperature and soaking time. The best cleaning result can be obtained when the waste PTFE bag is soaked in 10% NaClO solution for 5 days under normal temperature, and then treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> bi-component solution for 10h at 70℃. The whiteness of waste PTFE filter bag is close to that of new PTFE filter bag. The cleaning process has no obvious effect on the mechanical properties of the waste PTFE bag.

**Key words:** waste filter bag; PTFE; whiteness; cleaning; mechanical properties

(责任编辑: 唐志荣)