



New processes of creation of the porous powder materials, filtering elements and devices on their basis for increase of efficiency of clearing, deironing, desalting, disinfection of potable water and other liquids are investigated.

М. В. ТУМИЛОВИЧ, БНТУ, Л. П. ПИЛИНЕВИЧ, БГУИР

УДК 621.762

ПОРИСТЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД

Одной из главных задач на современном этапе является техническое перевооружение производства, интенсификация технологических процессов, создание новых видов техники, что выдвигает повышенные требования к эффективности очистки жидких и газообразных сред. Поэтому в настоящее время проводятся исследования по разработке новых технологий получения пористых порошковых материалов (ППМ) и изделий из них с повышенными эксплуатационными характеристиками.

До последнего времени теоретические представления о возможности повышения эффективности очистки жидкостей и газов развивались по двум основным направлениям. Первое из них – создание ППМ с равномерным распределением размеров пор и пористости по всему объему (пластическое деформирование спеченной заготовки, травление заготовок кислотой при пропускании газа, использование сферических порошков узких фракций, изостатическое формование и др. [1, 2]), второе направление – создание градиентных поровых структур, которые имеют неоднородное распределение структурных элементов в направлении фильтрации и однородное по площади фильтрации (осаждение мелких частиц в поровые каналы из газопылевого потока, формование при наложении вибрации, псевдооживление, формование металлического порошка и порообразователя при наложении вибрации, послойное формование металлического порошка и порообразователя и др. [3,4]). Данные материалы достаточно известны и широко внедрены во многих отраслях промышленности.

Однако всевозрастающие требования современной науки и техники к фильтрующим материалам невозможно удовлетворить только за счет регулирования поровой структуры. На основе опре-

деления основных требований к ППМ в зависимости от условий их эксплуатации нами проведен анализ методов получения ППМ, разработаны методология и основные принципы создания ППМ с повышенной эффективностью очистки жидкостей и газов. Их суть состоит в том, что обеспечить улучшенный комплекс эксплуатационных характеристик можно путем целенаправленного модифицирования поровой структуры, применения композиционных материалов, а также дополнительных сил, приводящих к изменению общепринятых классических условий фильтрации жидкостей и газов. Это, прежде всего, электрические, магнитные, центробежные силы, которые могут быть использованы для интенсификации процессов очистки, например, при тангенциальной фильтрации, электрофильтрации жидкостей и газов, а также сорбционные силы, позволяющие реализовать дополнительные механизмы поглощения из газовой или жидкой фазы различных веществ, включая микроорганизмы или вирусы, ионы металлов, пары влаги и т. п. Применяя ППМ с модифицированной поровой структурой, композиционные материалы, дополнительные внешние воздействия, комбинированные методы фильтрации, специальные конструкции и устройства, можно обеспечить повышение эффективности очистки жидких и газообразных сред.

Одним из действенных средств повышения эффективности очистки жидкостей является тангенциальная фильтрация, при которой предотвращается образование осадка, который постоянно смывается под действием касательных напряжений, возникающих на фильтрующей поверхности, омываемой двухфазным потоком при определенных гидродинамических параметрах. Для этих целей предложены и разработаны новые высокоэффек-

тивные ППМ и изделия на их основе с повышенной эффективностью очистки жидкостей при тангенциальной фильтрации [5]. Теоретически исследованы режимы образования и смыва осадка на фильтрующей поверхности из условия баланса сил на отдельной частице суспензии в тангенциальном потоке. Получено выражение для критического диаметра частицы d_0 , удерживаемой на фильтрующей поверхности, в зависимости от скорости циркуляции потока суспензии V и скорости отвода фильтрата V_ϕ в виде:

$$d_0 = \frac{\zeta \eta V_\phi}{1,15 \rho V_\phi V + 0,737 \sqrt{\frac{\eta \rho V^3}{l}}}, \quad (1)$$

где ζ – коэффициент трения; η – динамическая вязкость жидкости; ρ – плотность жидкости; l – длина фильтрующего элемента (ФЭ).

Расчетные зависимости критического размера частиц d_0 от скорости отвода фильтрата при различных значениях скорости тангенциального потока приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что с ростом скорости потока критический диаметр d_0 сдвигается в сторону меньших значений. При малых скоростях потока диаметр d_0 существенно зависит от скорости фильтрата V_ϕ , а при высоких – практически не зависит от нее. Ввиду роста гидравлического сопротивления ППМ из-за возможности образования слоя осадка с течением времени скорость отвода фильтрата постепенно уменьшается. Поэтому критический размер частиц, удерживаемых на фильтрующей поверхности, также зависит от времени, а именно смещается в область меньших значений.

Предотвращение образования осадка на поверхности фильтроэлемента можно обеспечить

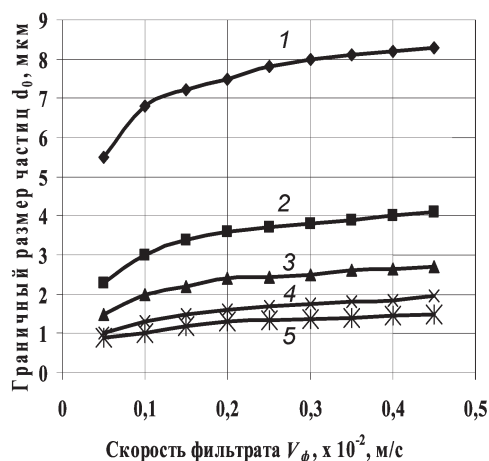


Рис. 1. Зависимость расчетного критического размера частиц осадка d_0 от скорости отвода фильтрата V_ϕ при различных скоростях потока суспензии ($\eta = 10^{-3}$ Па·с, $\rho = 1000$ кг/м³, $l = 0,5$ м): 1 – $V = 0,1$ м/с; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 0,5 м/с

путем изменения параметров фильтрации (скорость суспензии, скорость фильтрата, перепад давления), структурных (размер пор) и конструктивных параметров (толщина и размеры ФЭ). Проведенные сравнительные исследования тангенциальной и фронтальной фильтрации показали, что уже через 1000 с после начала фильтрации ее скорость при тангенциальном направлении потока суспензий в 6–7 раз выше, чем при фронтальном, а через один час эта разница становится пятидесятикратной.

На основании установленных теоретических закономерностей исследован и разработан процесс получения градиентных композиционных ППМ из волокна и порошка для тангенциальной фильтрации жидкостей, а также разработано устройство для очистки питьевой воды и других жидкостей методом тангенциальной фильтрации. На данный фильтр получено удостоверение о гигиенической регистрации Минздрава РБ. Конструкция устройств защищена патентами РБ № 7437 и 10336.

Проблема очистки питьевой воды в настоящее время особенно актуальна. Для ее решения разработаны новые высокоэффективные ППМ, ФЭ и устройства на их основе для обезжелезивания, обеззараживания и обессоливания питьевой воды.

Для обезжелезивания воды разработан новый композиционный фильтрующий материал, который состоит из двух слоев [6]. Первый слой представляет собой ППМ из порошка титана, который производит очистку от механических примесей, а также выполняет роль армирующего элемента для второго слоя на основе высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ) из меди, на котором происходит непосредственно процесс обезжелезивания. Установлено, что наличие растворенных в обрабатываемой воде ионов меди, играющих роль катализаторов, дополнительно повышает скорость окисления ионов Fe^{2+} кислородом (рис. 2). При этом содержание ионов меди в очищенной воде не превышает ПДК, что обеспечивается поддержанием необходимого баланса расхода воды и воздуха.

Проведенные экспериментальные исследования позволили определить оптимальные режимы обработки воды (расход воздуха на аэрацию 2,5–3,0 м³/ч, расход воды не более 5 м³/ч), обеспечивающие максимальную степень обезжелезивания за счет образования на поверхности ППМ каталитической пленки из ионов и оксидов двух- и трехвалентного железа, которые интенсифицируют процесс окисления и выделения железа из воды. Существенным преимуществом также является непрерывное обновление каталитической пленки ионов при работе фильтра.

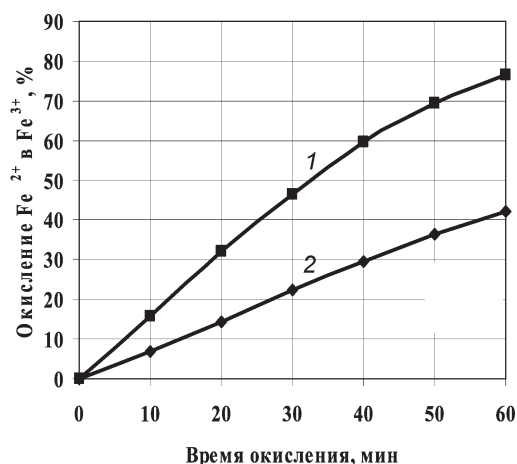


Рис. 2. Кинетика окисления Fe^{2+} кислородом в присутствии катализатора (ионы меди) (1) и без катализатора (2)

На основе полученного материала разработано устройство для обезжелезивания воды, состоящее из камеры аэрации с установленными в ней диспергаторами, фильтра с каталитической загрузкой и фильтра из двухслойного пористого материала. Устройство позволяет снизить уровень концентрации железа в воде с 2,2 до 0,07 мг/л, что соответствует требованиям СанПиН «Вода питьевая». На данное устройство получен патент РФ № 9443.

Для обеззараживания питьевой воды разработаны новые высокоэффективные ППМ с модифицированной активным сорбентом структурой, ФЭ и устройства на их основе, обеспечивающие повышенную эффективность очистки биологических жидкостей в электрическом поле [7].

Известно, что, как правило, микробиологические образования органического происхождения имеют определенный электрический заряд. Базируясь на данном факте, впервые предложен и разработан новый метод разделения и очистки таких систем с помощью фильтров, имеющих определенный электрический потенциал. Изменяя его по величине и знаку, можно задавать оптимальный режим разделения. Дополнительное увеличение эффективности обеззараживания достигается путем нанесения активных сорбентов на ППМ. При изменении знака напряжения, подаваемого на фильтр, обеспечивается возможность его регенерации.

Разработанный метод обеспечивает значительное увеличение производительности ФЭ с сохранением высокой эффективности очистки. Это обусловлено тем, что в данном случае очистка происходит не за счет геометрической разницы размеров фильтруемого компонента и пор фильтра, а за счет управляемого электростатического воздействия, значительно увеличивающего селективные свойства ФЭ.

Основой ФЭ выбран порошок титана, так как данный материал наиболее полно отвечает требованиям, предъявляемым к фильтрам для очистки биологических жидкостей. Исследован и разработан процесс модифицирования поровой структуры ППМ сорбентом на основе фосфата титана (IV) состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, обеспечивающий повышение эффективности обеззараживания. Данное вещество является сильнокислотным полифункциональным ионообменником, имеет слоистую кристаллическую структуру с высокой удельной поверхностью, а также обладает электропроводностью. Разработан технологический процесс нанесения сорбента на ППМ, который включает приготовление гомогенного раствора фосфата титана (III) путем растворения губчатого порошка титана в ортофосфорной кислоте низкой концентрации при 105 °С в присутствии катализатора, многократную пропитку ППМ раствором фосфата титана (III), окисление на воздухе трехвалентного титана в четырехвалентный с образованием фосфата титана (IV) состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. ППМ из порошка титана с модифицированной структурой характеризуются однородной поверхностью с равномерным покрытием пор сорбентом.

Совместно с НИИ физико-химических проблем БГУ на ППМ с модифицированной сорбентом структурой экспериментально исследован процесс электрофильтрации биологических жидкостей, содержащих штаммы бактерий *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и *Saccharomyces cerevisiae*. Установлено, что эффективность удержания бактерий при электрофильтрации данных водных растворов существенно зависит от напряженности поля. Оптимальное значение напряженности электрического поля, при котором ППМ с размером пор 40 мкм максимально удерживает микроорганизмы, составляет 9,0–9,4 В/см при скорости фильтрации 1,5 мл/(мин·см²) (рис. 3).

Разработанные материалы и ФЭ с модифицированной сорбентом структурой могут быть применены не только на объектах коммунального и хозяйственно-питьевого водоснабжения, но и на предприятиях микробиологической, фармацевтической, пищевой промышленности.

Для обессоливания воды разработаны новый метод и устройство с использованием ППМ из порошка титана в качестве пористых электродов в электрическом поле [8]. Отличительной особенностью данного устройства является то, что в нем ППМ являются одновременно и электродами, и ФЭ, на которых происходят и обессоливание, и очистка от механических примесей. Процесс осуществляется в аппарате, где соленая вода про-

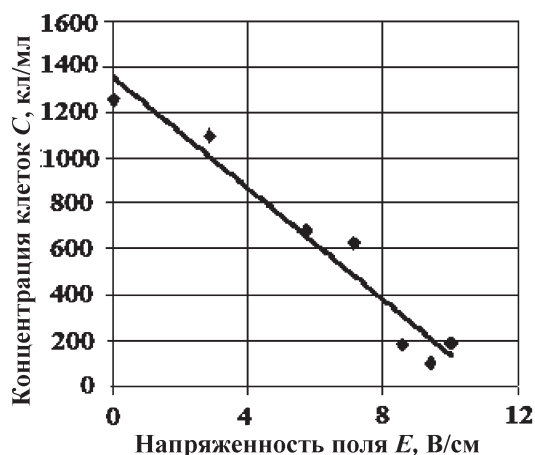


Рис. 3. Зависимость концентрации C клеток *E. coli* в фильтрате от величины напряженности электрического поля E (средний размер пор $\xi_{\text{ср}} = 40$ мкм, $t = 5$ мин, $V = 1,5$ мл/(мин·см²), $C_{\text{исх}} = 2,6 \cdot 10^3$ кл/мл)

текает вдоль поверхности пористых электродов, к которым подведено постоянное напряжение величиной 1,8–2,2 В. Под действием напряжения происходит перенос содержащихся в соленой воде анионов к пористому аноду, а катионов – к пористому катоду. Процесс обессоливания протекает в две стадии. На первой стадии, при пропускании тока, происходит осаждение ионов на пористых электродах, а на второй, при изменении знака подаваемого на пористые электроды напряжения, ионы переходят в раствор и сбрасываются из устройства. В результате экспериментальных исследований для использования в качестве фильтроэлементов–электродов разработан ППМ из порошка титана марки ПТОМ с размерами частиц (–0,05 – +0,04) мм. Оптимальный средний размер пор данных ППМ составляет 2–6 мкм, толщина 1,5–2,0 мм. При этом напряжение, подаваемое на пористые электроды, должно находиться в пределах 1,8–2,2 В, а перепад давления на ФЭ не должен превышать 0,2 МПа. При указанных оптимальных режимах устройство обеспечивает снижение солесодержания с 1000 до 130 мг/л, что соответствует требованиям к опресненной воде для хозяйственно-питьевых целей. Разработанное устройство для обезжелезивания воды защищено патентом РБ № 9443, устройство для обессоливания воды – патентом РБ на полезную модель № 4230. Способ получения ФЭ из порошка титана защищен патентом РБ № 8390.

Производственная деятельность многих отраслей промышленности связана с выделением высокодисперсных частиц, а также аэрозолей и последующим их улавливанием. Такие процессы имеют место, например, при производстве наполнителей и полимеров, порошкообразных пигментов и химических продуктов, технического углерода, хи-

мических средств защиты растений, извести и цемента, пылевидного кварца и асбеста, при плавке руд металлов, сварке др.

Для очистки воздуха от высокодисперсных частиц разработаны высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) и устройства на их основе, использующие методы электрофильтрации [9]. На основе теоретических и экспериментальных исследований механизмов осаждения высокодисперсных частиц на волоконных и высокопористых материалах установлено, что использование комбинированного действия механизмов кулоновского и индукционного улавливания частиц, а также турбулентной диффузии позволяет существенно повысить эффективность очистки воздуха от аэрозолей. Существенным отличием разработанных фильтрующих материалов и устройств является использование электростатических эффектов, т. е. применение фильтрации предварительно заряженных частиц аэрозолей через заряженные и нейтральные волокна или ВПЯМ. Проведенные экспериментальные исследования показали, что использование электрических сил позволяет существенно повысить эффективность фильтрации аэрозолей с размером частиц $d_p < 0,5$ мкм и, что особенно важно, – наиболее трудноулавливаемых частиц $d_p \approx 0,3$ мкм. При этом наибольший эффект достигается при фильтрации заряженных частиц через заряженные ВПЯМ. Эффективность осаждения повышается с увеличением заряда частиц и ВПЯМ, удельной поверхности и с уменьшением скорости фильтрации. Установлено, что наиболее целесообразно использовать комбинированный способ очистки, сочетающий в себе механическую очистку с помощью ВПЯМ, обладающих высокой пропускной способностью, и электростатическую очистку аэрозолей на заряженных ФЭ из ВПЯМ.

На рис. 4 в качестве примера показана эффективность улавливания высокодисперсных частиц диоктилфталата (DOP) в зависимости от тока коронного разряда и скорости потока.

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработан аэрозольный электростатический фильтр из ВПЯМ на основе никеля, используемых в качестве осадительных электродов. Фильтр включает зону зарядки высокодисперсных частиц в поле коронного разряда и зону осаждения заряженных частиц. Внутри корпуса размещены изолированные от него и друг от друга осадительные электроды из ВПЯМ с чередующейся полярностью подключения, между которыми установлены диэлектрические ФЭ из пенополиуретана. Электростатическая зарядка обеспечивается преобразователем высоко-

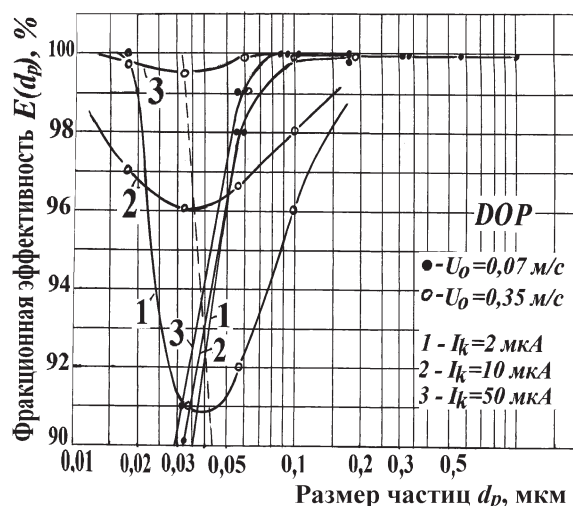


Рис. 4. Фракционная эффективность $E(d_p)$, %, улавливания высокодисперсных частиц диоктилфталата DOP при различных скоростях потока и токах коронного разряда

го напряжения. Производительность фильтра составляет до $60 \text{ м}^3/\text{ч}$ при тонкости фильтрации до $0,1 \text{ мкм}$ и эффективности очистки до $99,1\%$.

Для **очистки и осушки газов при отрицательных температурах** разработаны новые ППМ, ФЭ и устройства на их основе [10]. Осушители, работающие при отрицательных температурах, обеспечивают бесперебойную работу приборов автоматики и технологического оборудования на компрессорных станциях газопроводов, а также устойчивую работу пневмоприводов тормозной системы автомобилей в зимний период.

Анализ процессов очистки и осушки газов при отрицательных температурах показал, что наиболее перспективным является метод, основанный на извлечении паров воды из газа путем их поглощения жидким сорбентом (абсорбентом), обладающим низкой температурой застывания с последующим отделением капель абсорбента с поглощенной влагой на ФЭ из ППМ. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали, что для очистки сжатых газов от механических примесей и одновременного отделения капель абсорбента с поглощенной влагой наиболее эффективным является ППМ с размером пор 20 мкм (рис. 5), что полностью соответствует теоретическим расчетам. Экспериментально установлено, что ППМ на основе фторопласта среди полимерных и порошка бронзы среди металлических обладают наибольшей гидрофобностью.

На основании проведенных исследований разработан композиционный металлополимерный материал для очистки и осушки газов при отрицательных температурах. Структура разработанного материала показана на рис. 6.

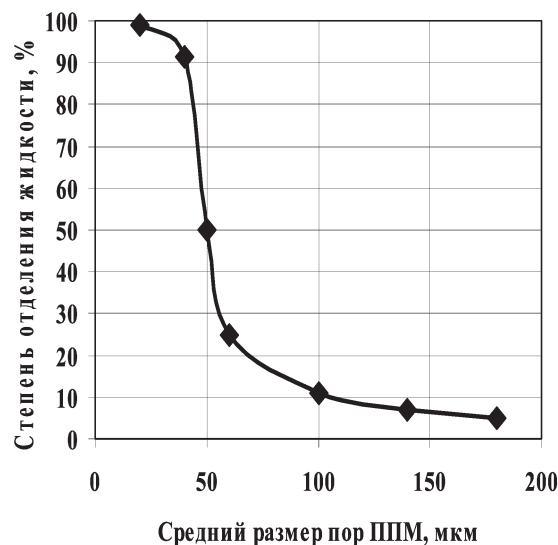


Рис. 5. Влияние размеров пор пористого материала на степень отделения жидкости из воздуха

Разработан технологический процесс получения такого материала, включающий формование ФЭ из порошка бронзы марки БрОФ-10-1 необходимой конфигурации, спекание в защитной атмосфере, осаждение ультратонких волокон фторопласта в вакууме при облучении блока фторопласта сфокусированным излучением CO_2 -лазера. Пористость слоя волокнистого фторопласта составляет $80\text{--}90\%$. Данная работа выполнена совместно со специалистами ИММС им. В. А. Белого НАН Беларуси.

Разработанное устройство испытано на ОАО «Белтрансгаз» и может применяться в системах

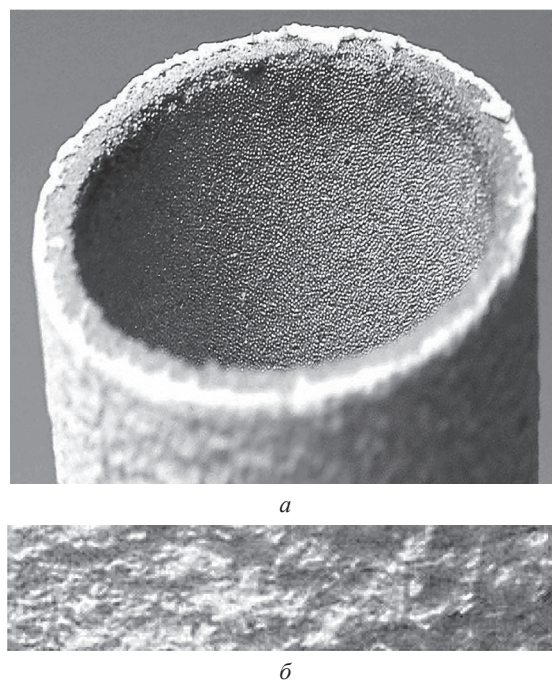


Рис. 6. Внешний вид (а) и фрактограмма поверхности (б) композиционного металлополимерного материала для отделения влаги из воздуха

управления шаровыми кранами для очистки и сушки импульсного газа приборов автоматики на компрессорных станциях и газопроводах. На разработанное устройство получены два патента Республики Беларусь (№ 8273, 9389).

Особо следует отметить, что все разработанные материалы и устройства с успехом могут применяться в технике защиты здоровья человека и охраны окружающей среды [8].

Выводы

Теоретически и экспериментально исследованы новые процессы создания ППМ, ФЭ и устройств на их основе для повышения эффективности очистки, обезжелезивания, обессоливания, обеззараживания питьевой воды и других жидкостей, тонкой очистки газовых сред от высокодисперсных частиц, очистки и осушки газов при отрицательных температурах путем использования композиционных материалов, ППМ с оптимальной или специально модифицированной поровой структурой, и приложения дополнительных электрических, магнитных, центробежных, а также сорбционных сил, обеспечивающих интенсификацию процессов фильтрации и реализацию дополнительных механизмов поглощения из жидкой или газовой фазы различных веществ, включая микроорганизмы, вирусы, ионы железа и других металлов, влагу и т. п. Разработаны и внедрены в производство ряд новых технологических процессов получения пористых порошковых материалов, ФЭ и устройств на их основе с повышенной эффективностью очистки жидких и газообразных сред.

ных частиц, очистки и осушки газов при отрицательных температурах путем использования композиционных материалов, ППМ с оптимальной или специально модифицированной поровой структурой, и приложения дополнительных электрических, магнитных, центробежных, а также сорбционных сил, обеспечивающих интенсификацию процессов фильтрации и реализацию дополнительных механизмов поглощения из жидкой или газовой фазы различных веществ, включая микроорганизмы, вирусы, ионы железа и других металлов, влагу и т. п. Разработаны и внедрены в производство ряд новых технологических процессов получения пористых порошковых материалов, ФЭ и устройств на их основе с повышенной эффективностью очистки жидких и газообразных сред.

Литература

1. Пористые проницаемые материалы: Справ. изд. / Под ред. С. В. Белова. М.: Металлургия, 1987.
2. В и т я з ь П. А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, В. К. Шелег. Мн.: Выш. шк., 1987.
3. Пористые порошковые материалы с анизотропной поровой структурой для фильтрации жидкостей и газов / В. В. Мазюк, Л. П. Пилиневич, А. Л. Рак, В. В. Савич, М. В. Тумилович; Под ред. П. А. Витязя. Мн.: Тонпик, 2005.
4. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой: методы получения / В. В. Мазюк, Л. П. Пилиневич, А. Л. Рак, В. В. Савич, М. В. Тумилович; Под ред. П. А. Витязя. Мн.: Тонпик, 2006.
5. Т у м и л о в и ч М. В. Очистка жидкостей тангенциальной фильтрацией в пористых порошковых материалах / М. В. Тумилович, В. В. Мазюк, Л. П. Пилиневич, В. В. Савич // Порошковая металлургия. 2008. Вып. 31. С. 239–245.
6. Т у м и л о в и ч М. В. Обезжелезивание воды с использованием пористых порошковых материалов / М. В. Тумилович // Материалы, технологии, инструменты. 2009. Т. 14. № 1. С. 98–102.
7. Т у м и л о в и ч М. В. Применение пористых материалов из порошка титана для очистки питьевой воды с использованием электрофильтрации и сорбции / М. В. Тумилович, Л. П. Пилиневич, М. П. Анащенко и др. // Порошковая металлургия. 2008. Вып. 31. С. 246–253.
8. Т у м и л о в и ч М. В. Пористые порошковые материалы и изделия на их основе для защиты здоровья человека и охраны окружающей среды: получение, свойства, применение / М. В. Тумилович, Л. П. Пилиневич, В. В. Савич, А. Е. Галкин, О. Л. Сморгы. Мн.: Беларуская навука, 2010.
9. Г а л к и н А. Е. Эффективность фильтрации аэрозолей в условиях действия электрических сил в зависимости от скорости потока / А. Е. Галкин, М. В. Тумилович, Л. П. Пилиневич // Материалы. Технологии. Инструменты. 2010. Т. 15. № 2. С. 78–84.
10. Т у м и л о в и ч М. В. Разработка пористых материалов и устройств на их основе для очистки и осушки газов при отрицательных температурах / М. В. Тумилович, В. В. Савич, Л. П. Пилиневич // Порошковая металлургия. 2008. Вып. 31. С. 254–258.