

КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

И.П.БОРОВИНСКАЯ, д-р хим. наук, проф.;
А.Г.МЕРЖАНОВ, академик РАН, В.И.УВАРОВ, канд. техн. наук

Для осуществления процессов разделения и очистки жидкостей и газов от микро- и макрозагрязнений в жидких системах применяют такие методы, как перегонка и ректификация, экстракция и адсорбция. Однако наиболее универсальным и энергосберегающим методом разделения и очистки является метод с использованием полупроницаемых мембран. Так, например, расход электроэнергии на опреснение морской воды мембранным методом (обратным осмосом) составляет всего 2 - 2,5 кВт·ч/м³, в то время как на ее дистилляцию требуется затратить энергии в 10 - 15 раз больше.

В химической и нефтехимической промышленности мембранные методы применяют для разделения азеотропных смесей, очистки и концентрирования растворов, очистки и выделения высокомолекулярных соединений из растворов, содержащих низкомолекулярные компоненты и т.п.; в биотехнологии и медицинской промышленности – для выделения и очистки биологически активных веществ, вакцин, ферментов и т.п.; в пищевой промышленности – для концентрирования фруктовых и овощных соков, молока, получения высококачественного сахара, очистки винно-водочных изделий и т.п. Широко баромембранные методы применяют при обработке воды и водных растворов, очистке сточных вод.

Наибольшее распространение получили мембраны с анизотропной структурой (градиентной пористостью), которые имеют поверхностный тонкопористый слой толщиной 1–100 мкм (называемый активным или селективным), представляющий собой селективный барьер, на этом слое разделяются компоненты смеси. Крупнопористый слой толщиной 100 – 1000 мкм, находящийся под активным слоем, является подложкой, повышающей механическую прочность мембраны. Анизотропная структура мембран позволяет регенерировать их с помощью обратного тока очищенной жидкости или газа. В зависимости от процесса фильтрации жидкости применяют мембраны с различной величиной пор селективного слоя, например:

Процесс	Диаметр пор активного слоя, мкм
Обратный осмос	0,0001 – 0,001
Ультрафильтрация	0,001 – 0,02
Микрофильтрация	0,02 – 10

Современные фильтры для тонкой очистки воздуха и технологических газов от дисперсных микропримесей также имеют анизотропную структуру. Однако для характеристики данных мембран, кроме измерения величины пор и их распределения, применяют тестирование по модельным аэрозольным частицам. Обычно при выборе мембран необходимо знать эффективность пористого материала E , сопротивление газовому потоку (перепад давления на мембране) Δp в стандартных условиях. Величину Δp выражают в паскалях водяного столба при скорости течения газа через мембрану $U = 1$ см/с. При этом качество пористого материала характеризует фильтрационный показатель $\gamma = -\lg K/\Delta p$, который не зависит от толщины материала, а определяется лишь его структурой ($K = 1 - E = N/N_0$ – коэффициент проскока частиц, т.е. отношение концентрации частиц после фильтра N и до N_0 ; $E = (1 - N/N_0) \cdot 100\%$).

Следует отметить, что производимые в настоящее время органические полимерные фильтры имеют существенные недостатки: низкие прочность, коррозионная стойкость, термостойкость, отсутствие сорбционных свойств и т.д. Большинство этих недостатков отсутствует у фильтров из пористых керамических материалов, которые используются, например, когда процессы фильтрации, разделения газов, различные электрохимические процессы и т.п. проводятся при высоких температурах и в агрессивных средах. Другие материалы здесь оказываются непригодными. Особым преимуществом таких фильтров является возможность их регенерирования путем термообработки или промывки кислотами либо другими растворителями.

В настоящее время широко применяется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) неорганических веществ, который успешно конкурирует с традиционными печными методами при создании прогрессивной энергосберегающей и безотходной технологии получения керамики, в том числе пористой.

Известно, что осуществление процессов СВС при давлении ниже атмосферного позволяет получить пористые материалы на основе тугоплавких соединений. На примере газокINETической модели было показано, что пористая структура, например в системах Ti–C,

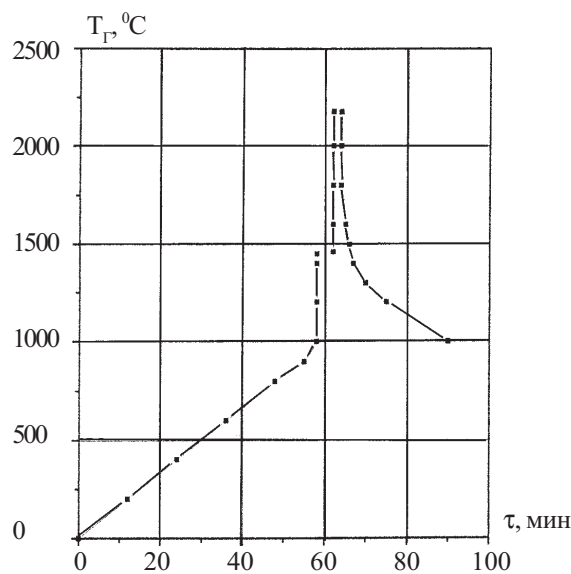


Рис. 1. Изменение температуры шихты в режиме теплового взрыва (для TiC)

Ti-2B, образуется в волне горения путем вспенивания жидкого компонента (металла) примесным газом выделением. Однако механизм регулирования пористости СВС-материалов в широких пределах недостаточно изучен. Кроме того, не был исследован процесс получения материала с градиентной пористостью.

Так как главным для фильтров является наличие сквозных пор (т.е. отсутствие закрытой пористости), авторам показалось целесообразным проводить синтез пористого материала не методом послойного горения, а в режиме теплового взрыва (в объеме образца), т.е. исходную шихту внешним нагревом доводили до температуры самовоспламенения, после чего происходило самопроизвольное горение шихты по объему.

На рис. 1 представлен такой режим для системы Ti-C.

Структуру полученных образцов исследовали на изломах и металлографических шлифах с помощью растрового электронного микроскопа JOLE-733, химический состав образцов контролировали на приборе Superprobe-733. Фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3м, механические свойства образцов определяли на универсальном динамометре фирмы «Инстрон» (Англия). Пористость оценивали методом гидростатического взвешивания, грануляцию исходных порошков контролировали на приборе Analisette-22.

Вначале исследовали механизм влияния начальной пористости Π_0 шихты на пористость материала, полученного в процессе синтеза Π_k .

Из определения пористости можно найти связь между пористостью исходного образца Π_0 и пористостью образца, полученного после синтеза:

$$\Pi_k = \Pi_0 + (1 - \Pi_0) \sigma + \delta,$$

где $\sigma = (\rho_k^{\max} - \rho_0^{\max}) / \rho_k^{\max}$ – изменение удельного объема при химической реакции (ρ_k^{\max} – теоретическая

плотность синтезированного продукта; ρ_0^{\max} – максимальная плотность, до которой можно спрессовать исходную шихту); $\delta = (\rho_0^{\text{эксп}} - \rho_k^{\text{эксп}}) / \rho_k^{\text{эксп}}$ – изменение пористости в результате разрыхляющего действия примесных газов, спекания, термического расширения и т.д. ($\rho_0^{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение плотности конечного продукта). Параметр σ для любой СВС-системы можно рассчитать теоретически, поскольку ρ_k^{\max} –

это справочная величина, а ρ_0^{\max} – легко вычислить, зная состав исходной шихты. Если величина σ положительна, значит, изменение удельного объема при синтезе этих соединений приводит к увеличению пористости продукта по сравнению с пористостью исходной заготовки.

Пористым СВС-образцам, которые рассматривались в этой работе, соответствует случай $\delta = 0$. Реализовать его для системы Ti-C, Ti-2B, SiC удалось экспериментально. Следует подчеркнуть, что требование $\delta = 0$ – это и технологическая задача, так как если $\delta > 0$, то метрические размеры образца после синтеза увеличиваются, и поэтому трудно извлекать образец из пресс-формы, где проводился синтез, при $\delta < 0$ – уменьшается пористость материала.

На рис. 2 представлена зависимость пористости синтезированных образцов от исходной пористости. Как видно из рисунка, максимальная пористость синтезированных образцов достигается при насыпной плотности исходной шихты. Следует подчеркнуть, что в данных исследованиях для системы Ti-C использовали порошок Ti марки ПТС со средней величиной частиц 5 - 10 мкм. Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 часа. Проведенные измерения показали, что величина пор полученных образцов составляла 0,1 - 0,8 мкм, т.е. был получен материал, пригодный как селективный слой мембран, применяемых при микрофильтрации.

Как указывалось, величина пор подложки мембран в 10 – 100 раз больше величины пор селективного слоя, поэтому для увеличения пор в синтезированном материале в исходную шихту вводили неплавящийся монофракционный компонент с большой величиной зерна 100 - 500 мкм.

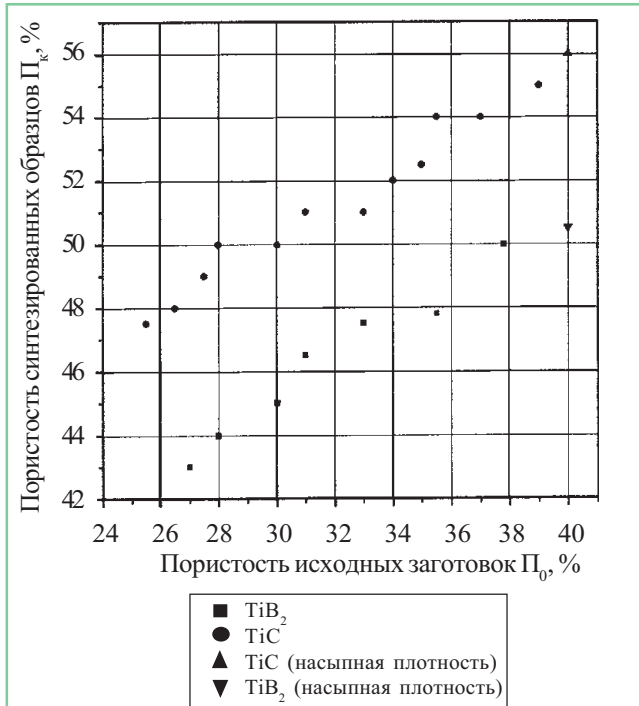


Рис. 2. Зависимость пористости СВС-изделий от пористости заготовок

Оценка величины пор методом секущих поверхностей показала, что величина пор образца, синтезированного из шихты, где частицы графита были размером 220 - 250 мкм, на 1 - 2 порядка больше, чем величина пор образца, синтезированного из шихты, в которой размер частиц графита составлял 3 - 10 мкм. Величина частиц Ti в обоих случаях была одинакова: 10 - 15 мкм.

На рис. 3 представлено распределение пор по образцу из TiC, полученному из шихты, где величина



Рис. 3. Дифференциальная функция распределения величины пор по образцу керамического фильтроэлемента с однородной структурой из TiC (средний размер пор, мкм; по объему - 16,73, по поверхности - 15,4; усредненный размер пор ($4V/A$), мкм - 16,2)

частиц графита составляла 220 - 250 мкм. Измерения проводили на порометре Autopore-9220V2.03. Как видно из рисунка, величина пор по образцу практически одинакова и составляла 15,40 - 16,73 мкм. Таким образом, был получен материал, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к подложке мембраны.

Для получения мембраны с анизотропной структурой (градиентной пористостью) в графитовой пресс-форме вначале наносили тонкодисперсный слой шихты из Ti = 10 - 15 мкм и C = 10 - 15 мкм, затем на этот слой наносили крупнодисперсный слой из C = 220 - 250 мкм и Ti = 10 - 15 мкм. Графитовую пресс-форму помещали в вакуумную печь, и температуру шихты доводили до температуры самовоспламенения, далее происходило самопроизвольное горение шихты.

На рис. 4, а представлена микроструктура образца с градиентной плотностью из Ti-C, на рис. 4, б - из Al₂O₃.

Величины K , E , Δp и γ полученных образцов мембран определяли на установке, схема которой представлена на рис. 5. В результате исследований были получены значения $E = 99,9 \%$; $\Delta p = 441$ Па; $\gamma = 0,03$ для керамического фильтра на основе TiC, а для керамического мембранного фильтра на основе TiC - $E = 99,9999 \%$; $K = 1,02 \cdot 10^4$; $\Delta p = 931$ Па; $\gamma = 0,06$, т.е. значения, превосходящие аналогичные для керамических мембран зарубежного производства (табл. 1). Это связано с тем, что в процессе горения через разогретую шихту фильтруются остаточные примесные

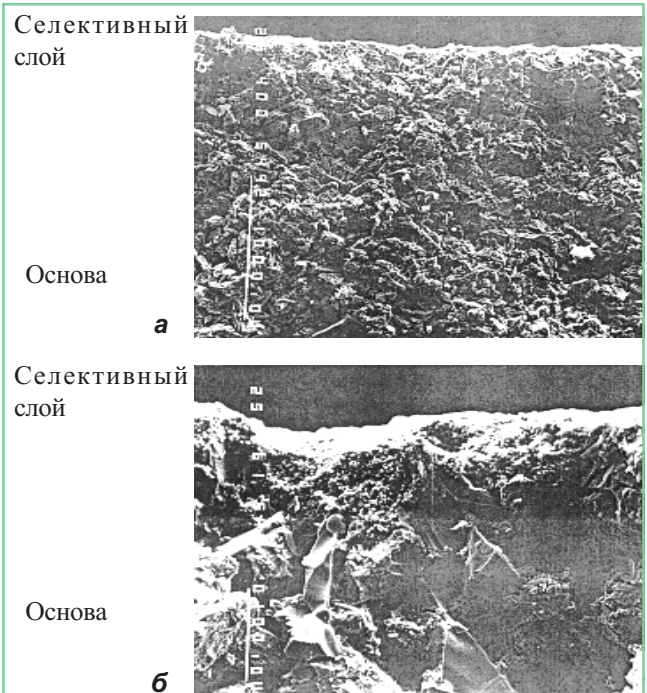


Рис. 4. Микроструктуры образцов с градиентной пористостью: а - из TiC; б - из Al₂O₃

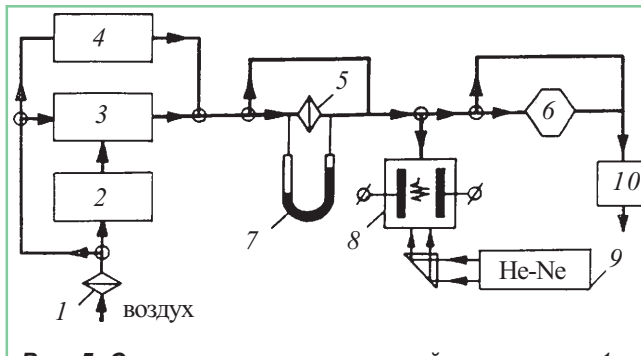


Рис. 5. Схема экспериментальной установки: 1 – "абсолютный" фильтр; 2 и 3 – генераторы аэрозоля хлористого натрия и дибутилфталата; 4 – туманообразователь "ТО-52"; 5 – фильтр с исследуемым фильтрующим материалом; 6 – диффузионная батарея; 7 – дифференциальный манометр; 8 – ультрамикроскопическая кювета; 9 – лазер; 10 – фотометр аэрозоля

газы, при этом поры расширяются, раздвигая реагирующую жидкостную массу. Газы находят наименьшее сопротивление, двигаясь перпендикулярно к фильтрующей поверхности образцов, образуют поры, которые выстраиваются в цепочки, тем самым уменьшая коэффициент извилистости. В итоге при одина-

ковой пористости, величине пор и перепаде давления на мембране увеличивается расход газа или жидкости через мембрану, полученную методом СВС.

В табл. 2 приведены характеристики СВС-фильтров, полученных по данной технологии.

На основе полученных керамических мембранных фильтров были изготовлены мембранные бытовые устройства и проведены сертификационные испытания по очистке питьевой воды. Содержание химических элементов в водных пробах определяли масс-спектральным (Plasma Quad, UG, Англия) и атомно-эмиссионным (ICAR-61, Thermo Jagrroll Ash, США) методами анализа. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Содержание в питьевой воде органических соединений: летучих галогенорганических соединений, фенолов, хлорфенолов, полициклических ароматических углеводородов, пестицидов (азот-, фосфор-, хлорсодержащих), полихлорированных бифенилов, а также суммарного растворенного углерода, определяли с помощью газовой хроматографии с плазменно-ионизационным детектором, фотометрии с ацетилацетоновым реактивом, газовой хроматографии (Head Space) с детектором электронного захвата, высокоэффектив-

Таблица 1

Сравнительные характеристики керамических мембранных фильтров для фильтрации жидкостей и газов

Показатели	Разработчики				
	Millipore, США	Sartorius, ФРГ	Seitz, ФРГ	Whatmen, Англия	ИСМАН, Россия
Размер пор, мкм	0,22	0,45	0,2	0,19	0,1
K	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
Δp , Па	1568	980	1225	1803	980
γ	0,033	0,053	0,048	0,029	0,06

Таблица 2

Характеристики СВС-фильтров

Показатели	Значение показателей
Пористость, %	≥ 60
Температура эксплуатации, °С	до 1000
Эффективность фильтрации дисперсных микропримесей с размером частиц более 0,01 мкм, %	до 99,9999
Производительность ультрафильтрации воды при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа, л/см ² ·ч	до 10
Производительность ультрафильтрации газов при перепаде давления на фильтре 2 кПа, л/см ² ·ч	до 40
Прочность на изгиб, МПа	$\geq 0,5$
Геометрические размеры образцов, мм:	
- диски: диаметр	до 200
- цилиндры, трубы, стаканы: диаметр	до 40
длина	до 1000

Таблица 3

Содержание ионов тяжелых металлов в исходной воде и после фильтрации

Химический элемент	Предел обнаружения спектрометра, мкг/л (DL)	Концентрация химического элемента в водопроводной питьевой воде, мкг/л		
		водопроводная питьевая вода	после фильтра из TiC (СВС)	после фильтра из Al ₂ O ₃ (традиционные)
Fe	10	99,9	DI	DI
Mn	2,0	47	8,15	14,72
Ba	0,1	28,12	4,93	27,8
U	0,07	0,77	0,418	0,72
Zr	0,8	0,122	DI	0,121
Al	10	52,66	11,3	50,12
Zn	5	312,5	45,3	120,8
Li	0,06	2,92	2,51	2,83
B	0,3	4,8	3,8	3,9
Na	40	8006	7820	8025
Mg	50	13708	13128	12962
S	100	8396	7722	8006
Ca	150	87960	60392	79762
Co	0,17	0,192	0,116	0,183
C	1,62	3,31	0,34	3,11
Hg	0,4	DI	DI	DI
P	0,3	0,62	0,11	0,56

Таблица 4

Содержание органических соединений в исходной воде и после фильтрации

Органическое соединение	Концентрация органического соединения в водопроводной воде, мг/л		
	норматив	до фильтра	после фильтра из TiC (СВС)
Ацетон	0,3	16,2	3,9
Гидрохинон	0,2	0,2	0,2
ПА; атразин	0,5	1,6	0,04
ПА; симазин	отсут.	1,5	0,04
ПХ; 2,4- дихлорфеноксиуксусная кислота	отсут.	4,2	0,02
Толуол	0,5	0,18	0,05
Х; дибромхлорметан	0,03	0,5	0,0002
Х; тетрахлорметан	0,006	0,04	0,0001
Х; трихлорметан	0,06	4	0,02
ХФ; пентахлорфенол	0,01	1,31	0,05

ной жидкостной хроматографии с диодно-матрическим детектором, высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным и диодно-матричным детектором. Результаты исследования представлены в табл.4.

Исследования показали, что полученные керамические фильтры:

- ✎ имеют аномально низкий фон по внесению молекулярных загрязнений;
- ✎ эффективно очищают питьевую воду от повышенного содержания химических элементов – Fe, Mn, Ba, Ce, Zn, U и др.;
- ✎ уменьшают жесткость исходной воды до 30%;

✎ в несколько раз уменьшают в питьевой воде содержание растворенного суммарного углеводорода, а также таких соединений, как ацетон, атразин, симезин, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, толуол, фенол, дибромхлорметан, тетрахлорметан, трихлорметан, пентохлорфенол и др.

Удельный расход воды при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа составлял 2 - 10 л/см²·ч.

Удельный расход газа при перепаде давления на фильтре 2 кПа составлял 40 л/см²·ч.

Многочисленная регенерация фильтрэлемента осуществляется обратным импульсным потоком очищенной воды или высокотемпературным отжигом.