

УДК 66-963

**ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ
ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРОВ СВЕРХТОНКОГО
ОБЕСПЫЛИВАНИЯ ГАЗОВ**

А.Е. Бураков, И.В. Иванова, Е.А. Буракова, А.Г. Ткачев, В.П. Таров

*Кафедра «Техника и технология производства нанопродуктов»,
ГОУ ВПО «ТГТУ»; m-alex1983@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: катализатор; качество улавливания; пористость; пропитка; сверхтонкая очистка; субмикронные частицы; углеродные нанотрубки; фильтр.

Аннотация: Рассмотрена проблема создания высокоэффективных фильтров сверхтонкой очистки газов от взвешенных субмикронных частиц. Показано, что наличие пористой проницаемой однородной оболочки из углеродных нанотрубок на неорганических ультратонких волокнах фильтра значительно увеличивает качество улавливания субмикронных аэрозольных частиц. Разработана технология формирования слоя углеродных нанотрубок с заданными характеристиками, получены и исследованы опытные образцы фильтров.

Обозначения

a_0 – радиус чистого волокна, м;	r_p – радиус частиц, м;
a – средний радиус волокна, м;	S – безразмерный параметр, связанный с проницаемостью пористой среды;
E – эффективность фильтра;	U – скорость потока газа, м/с;
F – безразмерная сила сопротивления, действующая на единицу длины волокна;	α – плотность упаковки;
H – толщина фильтра, м;	γ – критерий качества;
L – общая длина волокон, приходящаяся на единицу площади фильтра, м ⁻¹ ;	Δp – перепад давления на фильтре, Па;
N_0, N – концентрации частиц до и за фильтром соответственно, г/м ³ ;	η – коэффициент захвата;
	μ – динамическая вязкость воздуха, Па·с;
	ρ – радиус оболочки, м.

Введение

Проблема сверхтонкого обеспыливания воздуха и газов приобрела весомое значение в современной технологии, науке и медицине в связи с развитием микроэлектроники, производства чистых веществ и лекарств, повышением требований к охране окружающей среды и к средствам индивидуальной защиты органов дыхания. Несмотря на большое разнообразие фильтрующих материалов, наибольшее распространение для тонкой очистки воздуха от субмикронных аэрозольных частиц получили материалы из ультратонких волокон. Волокнистые фильтрующие материалы оказались наиболее эффективным средством очистки, поскольку при одинаковом сопротивлении потоку эти материалы обладают наи-

большей эффективностью улавливания частиц по сравнению со всеми другими типами фильтровальных пористых перегородок. Высокоэффективные волокнистые фильтрующие материалы представляют собой систему волокон, расположенных преимущественно перпендикулярно к направлению потока. Их пористость составляет 90–99 %, а диаметр волокон варьируется от нескольких микрометров до сотых долей микрометра. Утончение волокон ведет к увеличению улавливания частиц и одновременно к уменьшению сопротивления фильтрующего материала.

В настоящее время вопросам теории тонкого фильтрования во всем мире уделяется повышенное внимание. Исследуется специфика улавливания взвешенных в воздушной среде частиц в разных условиях с целью разработки новых фильтрующих материалов с заданными параметрами. Новое направление в решении актуальной проблемы совершенствования фильтрующих материалов связано с управляемым нанесением пористого проницаемого слоя нановолокон на более толстые, субмикронные (микронные) волокна. Нанесение высокопористого слоя углеродных нанотрубок (УНТ) может оказаться наиболее перспективным методом улучшения качества фильтров для существующей промышленной очистки воздуха и газов от взвешенных частиц.

Следует отметить, что получение подобного слоя из УНТ на поверхности неорганических волокон фильтра представляет значительный интерес. Тонкая оболочка нанотрубок превращает грубоволокнистый фильтр, который является подложкой, в суперфильтр, пригодный для улавливания аэрозольных наночастиц. При решении многих задач очистки технологических газов, в том числе агрессивных, горячих, сжатых и разреженных, и при отборе проб аэрозолей подобная фильтрующая система (микроволоконно, покрытое однородной пористой оболочкой нанотрубок) также является предпочтительным, а зачастую, и единственным вариантом, удовлетворяющим поставленным задачам очистки.

Несмотря на огромное число публикаций, посвященных получению и применению УНТ, вопросы их использования в качестве аэрозольных фильтрующих материалов практически не рассмотрены. Опубликовано лишь одна статья об испытании металлических волокнистых фильтров, волокна которых покрыты слоем УНТ [1], из которой следует, что эффективность улавливания аэрозольных частиц субмикронного и нанометрового диапазона размеров из потока возрастает во много раз. Кроме того, структура такого фильтра позволяет обеспечивать высокую эффективность улавливания частиц без увеличения сопротивления потоку, что позволяет в первом приближении решить главную проблему высокоэффективного пылеулавливания – получение фильтрующего материала, обладающего заданной эффективностью улавливания при минимально возможном сопротивлении.

Оценка качества волокнистых фильтров

Основными характеристиками фильтров являются эффективность улавливания частиц определенного размера при заданной скорости и перепад давления. Осаждение частиц на волокнах фильтра характеризуется коэффициентом захвата η , который зависит от условий течения газа в фильтре и размера частиц. Коэффициент захвата – безразмерная скорость осаждения частиц на единицу длины волокна в фильтре, связанная с эффективностью фильтра E следующим соотношением:

$$E = 1 - N/N_0 = 1 - \exp(-2aL\eta), \quad (1)$$

$$L = \alpha H / \pi a^2. \quad (2)$$

Перепад давления на фильтре Δp пропорционален сумме сил сопротивления потоку волокон длиной L

$$\Delta p = U\mu LF. \quad (3)$$

Для сравнения начальных характеристик фильтров выбрана величина отношения логарифма проскока частиц к перепаду давления, названная критерием качества,

$$\gamma = -\frac{\ln N/N_0}{\Delta p/U\mu}. \quad (4)$$

Эта величина размерная и зависит от условий фильтрации. Чем больше γ , тем лучше фильтр подходит для данных условий.

Влияние пористой оболочки поверхности волокон на качество фильтра

Расчеты показывают, что критерий качества γ фильтра может возрасти в десять и более раз, если его волокна покрыть проницаемой пористой оболочкой, состоящей из нановолокон.

Зависимости критерия качества от радиуса и проницаемости оболочек представлены на рис. 1. Видно, что увеличение диффузионной подвижности частиц и проницаемости пористых оболочек ведет к росту критерия качества фильтра.

Важно подчеркнуть, что существует оптимальный радиус пористых оболочек, при котором критерий качества достигает максимального значения. Пример роста γ также показан на рис. 1.

Кривые 1–3 относятся к осаждению точечных частиц. Они хорошо задерживаются и на стандартных волокнах. А частицы, для которых диффузия слабо влияет на осаждение (диапазон размеров которых соответствует области максимума проскока), задерживаются значительно лучше даже с помощью тонкого

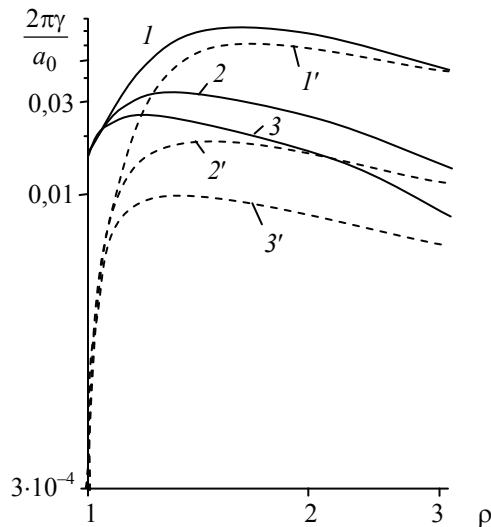


Рис. 1. Зависимости критерия качества модельного фильтра из волокон с пористыми оболочками от радиуса оболочек для разных параметров проницаемости оболочек:

1, 1' – $S = 5$; 2, 2' – 10; 3, 3' – 15; 1–3 – с учетом диффузии, 1'–3' – без учета диффузии;

$r_p = 100 \cdot 10^{-9}$ м; $U = 0,05$ м/с; $a_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ м; $\alpha = 0,05$

слоя на волокнах. Видно, что небольшая оболочка, толщиной 10 % от толщины волокна, увеличивает показатель экспоненты во много раз [2].

Высокая степень очистки, как механической от взвешенных частиц, так и каталитической от летучих примесей, будет достигнута при использовании большого числа слоев волокон, покрытых слоями УНТ с заданными параметрами. К сожалению, практически полностью отсутствуют экспериментальные работы по фильтрованию аэрозолей пористыми перегородками с нанесенным на внутреннюю поверхность микронных волокон слоем УНТ. Однако очевидно, что для выбора параметров слоя, формируемого на микроволокне, необходимо учесть специфику протекания потока аэрозоля сквозь пористую оболочку и обтекания УНТ. Параметры слоя – это толщина и пористость слоя. Оптимальные соотношения этих параметров определяют максимальный расход воздуха через слой при заданной пористости фильтра и заданных скорости течения воздуха и размере частиц. При этом слой должен быть максимально пористым, настолько, насколько допускает конструкция фильтра, где помещается фильтрующий материал. Расстояние между волокнами должно быть много больше, чем диаметр волокна с оболочкой. В этом случае перепад давления на фильтре при нанесении слоя УНТ на волокна изменится незначительно. В этом и состоит цель разработки – создание высокопористого высокоэффективного фильтра с малым сопротивлением потоку из микроволокон, на поверхность которых нанесен проницаемый слой УНТ, обладающий оптимальной толщиной и проницаемостью для заданных условий эксплуатации.

Модифицирование волокон фильтрующих элементов углеродными нанотрубками

В рамках настоящей работы была разработана технология модифицирования фильтровальных высокотемпературных волокон путем газофазного химического осаждения на них слоя УНМ «Таунит» (технологическая схема производства и оборудование для его получения спроектированы ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) для получения фильтров супертонкой очистки газов от частиц наиболее проникающего через обычные фильтры размера. УНМ «Таунит» представляет собой многослойные пакетированные нанотрубки диаметром 10...60 нм и длиной до нескольких микрометров. Данный материал обладает уникальными свойствами, такими как химическая стойкость, высокие прочность, теплопроводность, электропроводность и хорошая сорбционная способность.

Предлагаемая технология создания фильтрующего элемента, модифицированного УНТ, включает три стадии:

- процесс пропитки образца волокнистого фильтрующего элемента исходным раствором веществ-прекурсоров катализатора (основные компоненты: Ni, Co, Y, Mo, Mg, Al) синтеза УНТ;
- процесс термической обработки пропитанного образца на воздухе при температуре 500...600 °С;
- процесс газофазного химического осаждения УНТ на обработанном образце в промышленном реакторе ($t_{\text{пр}} = 650$ °С).

Фильтрующие волокна, модифицированные УНТ, обладают следующими преимуществами:

- практически не содержат аморфного углерода и частиц катализатора;
- при равномерном распределении катализатора на поверхности волокон происходит формирование сплошного нановолокнистого слоя углерода;
- зарождение УНТ происходит непосредственно на поверхности волокон, что обеспечивают хорошую адгезию между выращенным слоем УНТ и основой.

В качестве тестовых образцов для апробации предложенной технологии были выбраны слои неорганических волокон (кремнезем, кремний) диаметром 1,25...8 мкм (термостойкость материала ~1200 °С). Пропитка образцов осуществлялась раствором веществ-прекурсоров катализатора, имеющим следующий состав: Ni–Co–MgO (50/10/40 % масс. соответственно). Время пропитки составило 10 мин. Термическая обработка образца производилась при температуре 500...600 °С в течение 1 часа, после чего проводился синтез углеродных нанотрубок на поверхности волокон. В качестве источника углерода выступала пропан-бутановая смесь (процентное соотношение 40/60). Время синтеза 30 мин.

Результаты сканирующей электронной микроскопии опытных образцов материалов, полученных в соответствии с разработанной технологией, представлены на рис. 2.

Анализ показал, что образцы представляют собой волокна, имеющие диаметр 2...10 мкм, однородно покрытые проницаемым слоем углеродных нанотрубок (диаметр 20...40 нм). Пористость слоя порядка 80–90 %. Высота слоя порядка половины радиуса волокон.

Выводы

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что материал образцов соответствует минимальным требованиям, предъявляемым к материалам фильтров для тонкой очистки газов (жидкостей) от взвешенных субмикронных частиц.

Полученные фильтрующие элементы из неорганических волокон с синтезированными на их поверхности пористыми оболочками из УНТ являются новым перспективным материалом для создания экономичных фильтровальных систем,

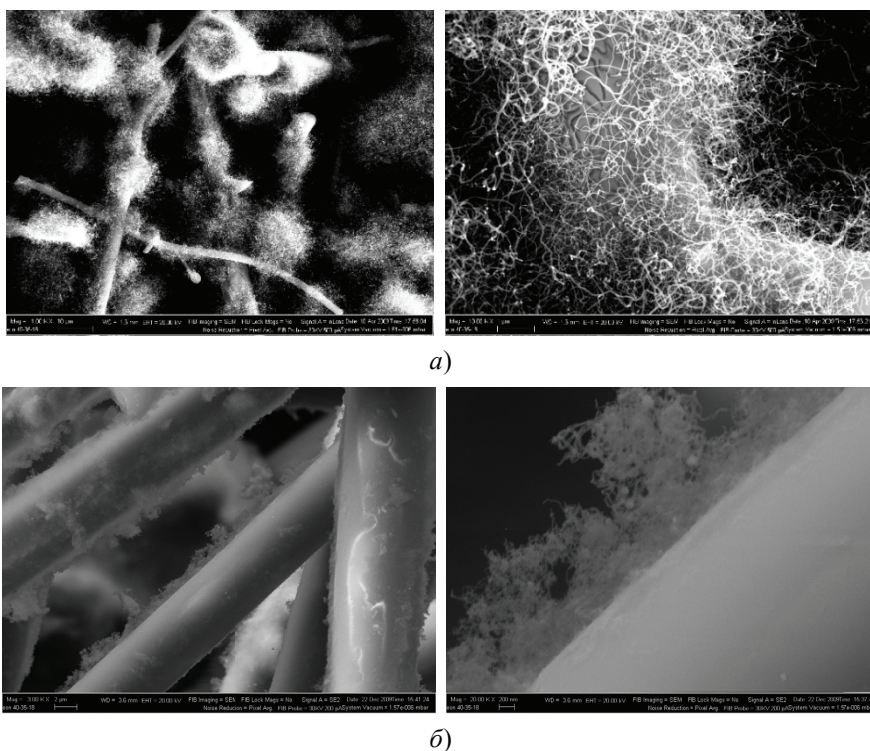


Рис. 2. Кремниевые (а) и кремнеземные (б) волокна фильтра, покрытые слоем УНМ «Таунит»

предназначенных для тонкой очистки газов от взвешенных наночастиц, обладающих большей производительностью при заданной степени очистки, по сравнению с существующими.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П2089).

Список литературы

1. Park, S.J. Performance Improvement of Micron-Sized Fibrous Metal Filters by Direct Growth of Carbon Nanotubes / S.J. Park, D.G. Lee // CARBON. – 2006. – No. 44. – P. 1930–1935.

2. Кириш, В.А. Осаждение аэрозольных наночастиц в фильтрах из волокон с пористыми оболочками // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 5. – С. 655–660.

Application of Carbon Nanotubes for the Improvement of the Overall Performance of Fibrous Filters for Superfine Dust Control of Gases

A.E. Burakov, I.V. Ivanova, E.A. Burakova, A.G. Tkachev, V.P. Tarov

*Department “Equipment and Technologies of Nanoproduction”, TSTU;
m-alex1983@yandex.ru*

Key words and phrases: carbon nanotubes; catalyst; filter; hyperfine clearing; impregnation; porosity; quality of trapping; submicron particles.

Abstract: The paper considers the problem of creation of highly effective filters for superfine refinement of gases from the suspended submicron particles. It is shown that the presence of a porous permeable homogeneous shell from carbon nanotubes on non-organic superfine filter fibers considerably increases the quality of trapping of submicron aerosol particles. The technology of formation of carbon nanotubes layer with the optimal characteristics is developed, pilot samples of filters are obtained and investigated.

Anwendung der Kohlenstoffnanoröhre für die Erhöhung der Effektivität der Arbeit der Faserfilter des ultradünnen Shakerns von Gasen

Zusammenfassung: Es ist das Problem der Schaffung der hocheffektiven Filter der ultradünnen Gasenreinigung von den Schwebeteilchen betrachtet. Es ist gezeigt, daß das Vorhandensein der porösen durchlässigen gleichartigen Hülle aus den Kohlenstoffnanoröhren an den unorganischen ultradünnen Fasern des Filters die Qualität des Auffangens der Submikroteilchen wesentlich vergrößert. Es ist die Technologie der Formierung der Schicht der Kohlenstoffnanoröhren mit den angegebenen Charakteristiken erarbeitet. Es sind die Versuchsmuster der Filter erhalten und untersucht.

Application des nanotubes carboniques pour l'augmentation de l'efficacité du fonctionnement des filtres fibreux du dépolluissage superfine des gaz

Résumé: Est examiné le problème de la création des filtres du dépolluissage superfine des gaz des particules pondérées sous-microniques. Est montré que la présence de l'enveloppe poreuse perméable homogène à partir des nanotubes carboniques sur les

fibres superfines non organiques augmente considérablement la qualité de la captation des particules par aérosols sous-microniques. Est élaborée la technologie de la formation d'une couche des nanotubes carboniques avec les caractéristiques données, sont obtenus et étudiés les exemples expérimentaux des filtres.

Авторы: *Бураков Александр Евгеньевич* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ; *Иванова Ирина Владимировна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Буракова Елена Анатольевна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Таров Владимир Петрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
