

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФИЛЬТРОВ-САЖЕУЛОВИТЕЛЕЙ

Н. М. Бобкова, С. Е. Баранцева, О. С. Залыгина, К. Э. Вансяцкий

Белорусский государственный технологический университет

В настоящее время остро стоит проблема создания новых регенерируемых пористых материалов, которые могут использоваться для изготовления фильтров очистки от загрязнений атмосферного воздуха. В этом случае к ним предъявляется ряд повышенных требований, к которым относятся химическая стойкость, определенная селективность, высокая проницаемость и жаростойкость.

На современном этапе в мембранной технологии большое внимание уделяется разработке новых типов пористых структур на основе неорганических материалов — керамики, оксидов алюминия, стекол и др. [1]. Литературные данные, относящиеся к пористым материалам на основе неорганических стекол, керамики, ситаллизирующихся стекол или стеклокристаллических материалов, весьма ограничены ввиду трудности получения слоев со строго регулируемой селективностью. В работах [2 – 4] описаны результаты получения мембранных фильтров на основе  $Al_2O_3$ ; глиноземистого фарфора, корунда и кварцевой керамики; циркониево-шпинельных, кордиерито-муллитовых минералов с использованием  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$  и  $TiO_2$ .

Получение микропористого стеклокристаллического материала из порошка кордиеритового ситалла с капиллярной пористостью и размером пор до 2 мкм рассмотрено в работе [5]. Однако это связано с высокими температурами спекания и применением экологически вредных связующих добавок.

Вместе с тем следует учесть, что мембраны на основе ситаллов обладают высокой химической стойкостью, износостойкостью и способностью регенерироваться при термообработке.

Цель настоящей работы — получить мембраны из кальциево-бариевых алюмосиликатных ситаллов для очистки газовых выбросов автомобильного транспорта от сажи, значительно загрязняющей атмосферу. В крупных городах на долю автомобильного транспорта приходится 60% и более загрязняющих веществ, вы-

брасываемых в окружающую среду [6]. Мировым парком автомобилей ежегодно в воздушный бассейн выбрасывается более 260 млн. т оксида углерода, 40 млн. т летучих углеводородов, 20 млн. т оксидов азота [6]. Доля участия автомобильного транспорта в загрязнении атмосферного воздуха крупных городов мира отражена в табл. 1 [7].

При сжигании различных видов топлива в атмосферу поступают главным образом углекислый газ ( $CO_2$ ) и водяные пары ( $H_2O$ ). Однако примеси, содержащиеся в топливе, отклонение режима процесса горения от стехиометрических условий, нарушение температурного режима горения приводят к образованию в продуктах сгорания таких вредных веществ, как оксид углерода ( $CO$ ), сажа, углеводороды, в том числе канцерогенный бенз(а)пирен ( $C_{20}H_{12}$ ), альдегиды, оксиды серы ( $SO_2$  и  $SO_3$ ), оксиды азота ( $NO$  и  $NO_2$ ), оксиды свинца и т.д. [8]. В табл. 2 приведен состав отработавших газов основных типов двигателей — бензинового и дизельного [9].

Как видно, при работе дизельных двигателей образуется меньше загрязняющих веществ, чем при работе бензиновых. Однако при эксплуатации дизельных двигателей выделяется большое количество сажи (до  $2000 \text{ мг/м}^3$ ), которая, как и любой аэрозоль, загрязняет воздух, ухудшает видимость на дорогах, отрицательно влияет на здоровье человека. При этом если относительно крупные частицы (2 – 10 мкм) легко выводятся из организма, то мелкие (0,5 – 2,0 мкм) задерживаются

Таблица 1

Город	Доля вещества, %		
	оксид углерода	оксиды азота	углеводороды
Москва	96,3	32,6	64,4
Санкт-Петербург	88,1	31,7	79,0
Токио	99,0	33,0	95,0
Нью-Йорк	97,0	31,0	63,0

Таблица 2

Компонент	Двигатель	
	бензиновый	дизельный
Содержание, % по объему		
Азот	74,0 – 77,0	76,0 – 78,0
Кислород	0,2 – 8,0	2,0 – 18,0
Пары воды	3,0 – 13,5	0,5 – 10,0
Оксид углерода (IV)	5,0 – 12,0	1,0 – 12,0
Оксид углерода (II)	0,1 – 10,0	0,01 – 0,3
Углеводороды	0,2 – 3,0	0,01 – 0,5
Оксиды азота	0,0 – 0,6	0,005 – 0,2
Альдегиды	0,0 – 0,2	0,0 – 0,05
Содержание, $\text{мг/м}^3$		
Оксиды серы	0,0 – 0,003	0,0 – 0,015
Сажа	0,0 – 100,0	0,0 – 2000,0
Бенз(а)пирен	0,0 – 25,0	0,0 – 10,0
Соединения свинца	0,0 – 60,0	—

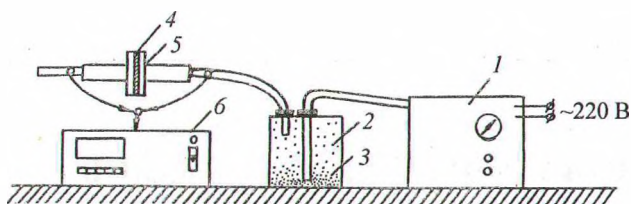


Рис. 1. Схема установки для определения эффективности работы фильтра-сажеуловителя

в легких и в дыхательных путях, вызывая различные заболевания. Кроме того, на саже адсорбируются тяжелые ароматические углеводороды, в том числе канцерогенный бенз(а)пирен, тяжелые металлы и т.д. [8].

В связи с этим в настоящее время остро стоит проблема очистки газовых выбросов автомобилей, работающих на дизельном топливе, от сажевых аэрозолей путем использования фильтров-сажеуловителей. Для них необходимы мелкопористые материалы, обладающие комплексом высоких термомеханических показателей, прежде всего высокой термостойкостью и механической прочностью, способные задерживать мелкие частицы сажи (менее 1 мкм) и достаточно просто регенерироваться (например, путем термического окисления, т.е. нагреванием отходящих газов до 450°C и выше, что приведет к выгоранию накопившейся сажи).

В настоящее время наибольшее распространение получили фильтры-сажеуловители на основе кордиеритовой керамики. Эффективность очистки с помощью этих фильтров составляет 70% [10], что недостаточно с экологической точки зрения. Кроме того, изготовление фильтров из кордиеритовой керамики затруднено технологически, так как они имеют очень высокую температуру спекания (1300 – 1400°C) и требуют применения органических связующих материалов для обеспечения пористости.

Нами разработан и получен микропористый ситаллокерамический материал на основе стекла бесщелочной системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CaO}$  [11].

Технология изготовления материала заключалась в следующем.

Предварительно синтезированный ситалл подвергли сухому помолу в фарфоровом барабане с фарфоровыми мелющими телами в течение 18 – 36 ч. Измельченный материал разделяли на фракции с помощью набора сит. Затем порошок засыпали в керамическую форму, уплотняли и подвергали термической обработке с целью его спекания. Для каждой фракции

порошка подбирали индивидуальный температурный режим спекания, поскольку установлена четкая зависимость температуры спекания и продолжительности выдержки от дисперсности порошка.

В полученном материале цементирующим веществом является остаточная стекловидная фаза ситалла, количество которой составляет 30 – 40%.

Фазовый состав исходного ситалла представлен анортитом,  $\beta$ -цельзианом и рутилом. Сочетание этих фаз обеспечивает высокие химические, механические и термические характеристики, что очень важно при эксплуатации мембранных фильтров, их очистке и регенерации.

В качестве экспериментального образца использовали пористый спеченный диск диаметром 4 см, толщиной 2 мм из ситаллового порошка фракции 11 (прошедшего через сетку № 0063, но удерживаемого на сетке № 005), термообработанный при 1130°C в течение 1 ч.

По данным микроскопического исследования на микроскопе МБС-10 при увеличении в 56 раз, размер пор составляет 10 – 30 мкм. Поры равномерно распределены, а тип структуры приближается к пространственной капиллярной модели ветвящегося типа. Предполагалось, что развитая ветвящаяся структура с соединяющимися капиллярными порами, накладывающимися и перекрывающимися друг друга, должна обеспечить хорошую эффективность очистки газовых выбросов от сажевого аэрозоля.

Для исследования эффективности очистки от сажевого аэрозоля с помощью разработанного материала использовали установку, схема которой приведена на рис. 1. Воздух от воздушной подушки 1 поступает в пылевую камеру 2, в которую помещена сажа 3. Воздух, запыленный сажей, поступает на ситалловый фильтр 4, закрепленный в патроне 5. В процессе работы установки контролируется численная концентрация сажевых частиц на входе и на выходе фильтра с помощью счетчика аэрозольных частиц 6 типа ПК.ГТА-0,3-002.

Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

Фракционную эффективность очистки (%) рассчитывали по формуле

$$J_{\text{ф}} = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{н}}} \cdot 100,$$

где  $C_{\text{н}}$  и  $C_{\text{к}}$  — численная концентрация частиц  $i$ -й фракции до и после очистки соответственно, частиц/л.

Таблица 3

Размер частиц, мкм	Фоновая концентрация ( $C_{\text{ф}}$ ), частиц/л	Численная концентрация, частиц/л		Показатели счетчика, частиц/л		Содержание частиц от общего количества, %		Фракционная эффективность очистки
		на входе ( $C_{\text{н}}$ )	на выходе ( $C_{\text{к}}$ )	на входе ( $C_{\text{ф}} + C_{\text{н}}$ )	на выходе ( $C_{\text{ф}} + C_{\text{к}}$ )	на входе	на выходе	
Менее 0,4	5486	234898	5555	240384	11041	69,66	79,21	97,63
0,4 – 0,5	708	42952	805	43666	1513	12,74	11,48	98,13
0,5 – 0,6	279	19947	355	20226	634	5,9	5,09	98,90
0,6 – 0,8	138	15131	155	15269	293	4,49	2,21	99,11
0,8 – 1,0	31	13879	84	13910	115	4,11	1,20	99,39
Более 1,0	19	10409	59	10428	96	3,10	0,84	99,43

Из табл. 1 и гистограмм распределения частиц по размерам до и после очистки (рис. 2) видно, что наибольшая эффективность очистки достигается для частиц размером более 0,8 мкм ( $J_{\phi} \cong 99,4\%$ ). Однако и для более мелких сажевых частиц эффективность очистки довольно высокая — для частиц размером менее 0,4 мкм  $J_{\phi} = 97,63\%$ .

Общую фракционную эффективность очистки для исследуемого фильтра определяли по формуле

$$J_{\text{общ}} = (J_{\phi_1} \Phi_1 + J_{\phi_2} \Phi_2 + \dots + J_{\phi_n} \Phi_n) \cdot \frac{1}{100},$$

где  $\Phi_i$  — содержание частиц  $i$ -й фракции до очистки от общего количества частиц, %, и она оказалась равной 98,0%.

Исследования показали, что фильтр из разработанного материала имеет высокую эффективность очистки, причем не только по крупным, но и по мелким частицам, благодаря особенностям его структуры. Вместе с тем он легко регенерируется. При нагреве фильтра из предлагаемого материала до 450–500°C происходит выгорание накопившейся в нем сажи без каких-либо структурных изменений самого материала и ухудшения его физико-механических свойств. При этом полностью восстанавливается фильтрующая способность материала, и его можно использовать многократно.

На практике регенерация фильтра-сажеуловителя осуществляется автоматически, без остановки автомобиля. Для этого в специальной камере сжигается дополнительная порция дизельного топлива, в результате чего происходят повышение температуры отработавших газов до 450–500°C и дожиг сажи. Регенерация начинается автоматически, при достижении соответствующего сопротивления в выпускной системе автомобиля.

Таким образом, фильтры из разработанного пористого материала на основе ситалла бесщелочной системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{BaO}$  отличаются высокой эффективностью очистки (98%) по сравнению с существующими (70%), имеют значительно более низкие (1000–1100°C) температуры спекания и, следовательно, могут использоваться в качестве фильтров-сажеуловителей для очистки от сажевого аэрозоля газов дизельных двигателей внутреннего сгорания.

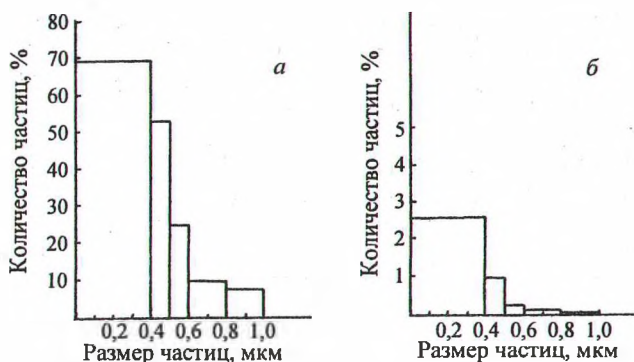


Рис. 2. Гистограммы распределения сажевых частиц по размерам до (а) и после (б) очистки

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Л. М. О проблемах физико-химии мембранных процессов // *Успехи химии*. — 1988. — Т. 57. — № 6. — С. 673.
2. Савицкий А. П., Брок М. Г., Павликов В. Н. Получение и некоторые свойства микропористых мембран из оксида алюминия // *Укр. хим. ж-л*. — 1991. — Т. 57. — Вып. 5. — С. 474–480.
3. Высокопористые ячеистые керамические материалы / В. Н. Анциферов, В. И. Овчинникова, С. Е. Порозова, И. В. Федорова // *Стекло и керамика*. — 1986. — № 9. — С. 19–20.
4. Some facts about ceramic membranes (Survey) / R. Lanetti, H. Short, D. Hunter, Shota Uchio // *Chem. Eng.* — 1986. — V. 93. — № 11. — P. 19.
5. Будов В. В., Ходаковская Р. Я. Микропористый стеклокристаллический материал // *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*. — 1990. — Вып. 26. — № 4. — С. 862–864.
6. Охрана окружающей среды. — М.: Высш. шк., 1983. — 264 с.
7. Малов Р. В. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды. — М.: Транспорт, 1982. — 200 с.
8. Жегалин О. И., Лупачев П. Д. Снижение токсичности автомобильных двигателей. — М.: Транспорт, 1985. — 120 с.
9. Техника защиты окружающей среды / Н. С. Торочешников, А. И. Родионов, Н. В. Кельцев, В. Н. Клушин. — М.: Химия, 1981. — 368 с.
10. Болбас М. М., Парман Р. Я., Савич Е. Л. Основы промышленной экологии. Автомобильный транспорт. — Минск: Вышэйшая шк., 1993. — 235 с.
11. Бобкова Н. М., Силич Л. М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. — Минск: Наука и техника, 1992. — 278 с.

### На факультете переподготовки и повышения квалификации РХТУ им. Д. И. Менделеева проводится обучение по специальности “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА И СИТАЛЛОВ”

- Обучение проводится с отрывом от производства в течение одного месяца
- Обучение платное
- Общежитие предоставляется
- Начало занятий — вторая декада марта каждого года

Заявки на обучение направлять по адресу:

125190, Москва, А-190, Миусская пл., д. 9, факультет переподготовки и повышения квалификации инженерных кадров

Телефон: 978-95-84