

Калюжний О.Б.¹,
Платков В.Я.²

¹Державний біотехнологічний університет,
м. Харків, Україна,
E-mail: albokal@ukr.net

²Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,
м. Київ, Україна,
E-mail:
vplatkov@gmail.com

**МЕТОД ОТРИМАННЯ РОЗПОДІЛУ
КОЕФІЦІЄНТІВ ПРОНИКНОСТІ
ПО РОЗМІРАМ ПОР
У ФІЛЬТРУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ**

<https://doi.org/10.37700/ts.2024.24.19-25>

УДК 539.217

Калюжний О.Б., Платков В.Я. Метод отримання розподілу коефіцієнтів проникності по розмірам пор у фільтрувальних матеріалах.

Анотація. У роботі розглянута проблема розробки та вивчення пористих фільтруючих матеріалів, зокрема на основі політетрафторетилену, для застосування у сільському господарстві України. Раніше для вивчення розподілу порових каналів за їх діаметрами використовувався метод витиснення рідини з пор. Однак, традиційний підхід до аналізу даних не враховує фізичну сутність процесу витиснення рідини і призводить до спотворення інформації про розподіл порових каналів. Запропоновано метод оцінки розподілу коефіцієнтів проникності за діаметрами порових каналів політетрафторетилену, заснований на аналітичному визначенні параметрів дотичних до точок кривої витиснення речовини. Метод дозволяє отримати більш точну інформацію про розподіл порових каналів за їх діаметрами та коефіцієнтами проникності. Розроблений метод використан для аналізу експериментальних даних порової структури та оптимізації властивостей фільтруючих матеріалів на основі політетрафторетилену. Для фільтруючого матеріалу з номінальною тонкістю фільтрування 3 мкм визначено діапазон порових каналів, що забезпечує основний потік фільтруємого середовища. Показано, що крізь порові канали з діаметрами в інтервалі $12,1 \div 19,5$ мкм фільтрується 75% загального потоку фільтруємої рідини, що є основною частиною потоку. Співвідношення середнього діаметра порових каналів (15,8 мкм) і номінальної тонкості фільтрування становить ~ 5 .

Ключові слова: політетрафторетилен, фільтруючі матеріали, порова структура, коефіцієнт проникності, метод витиснення речовини з пор.

Kalyuzhnyy O.B., Platkov V.Ya. Method for obtaining the distribution of permeability coefficients by pore size in filter materials.

Abstract. The paper addresses the problem of developing and studying porous filtering materials based on polytetrafluoroethylene for use in Ukrainian agriculture. Previously, the liquid displacement method was used to study the distribution of pore channels by their diameters. However, the traditional approach to data analysis does not consider the physical essence of the liquid displacement process and leads to distortion of information about the distribution of pore channels. A method is proposed to evaluate the distribution of permeability coefficients by the diameters of polytetrafluoroethylene pore

channels, based on the analytical determination of parameters tangent to points of the liquid displacement curve. The method allows obtaining more accurate information about the distribution of pore channels by their diameters and permeability coefficients. The developed method can be used to analyze experimental data of pore structure and optimize the properties of filtering materials based on polytetrafluoroethylene. For the filtering material of the FEP type with a nominal filtration fineness of 3 μm , a range of pore channels ensuring the main flow of the filtered medium is determined. 75% of the total flow of the filtered medium is shown to be filtered through pore channels with diameters in the range of 12,1 to 19,5 μm , which can be considered the main part of the flow. The ratio of the average diameter of pore channels (15.8 μm) to the nominal cleaning fineness is ~ 5 .

Key words: polytetrafluoroethylene, filtering materials, pore structure, permeability coefficient, liquid displacement method from pores.

Постановка проблеми

Розвиток сільського господарства України передбачає широке використання матеріалів, стійких до агресивних середовищ, в тому числі пористих полімерних матеріалів [1]. Однією з важливих тенденцій в галузі полімерного матеріалознавства є розробка та вивчення пористих матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) [2].

Важливими експлуатаційними характеристиками фільтруючих матеріалів є їх тонкість очищення та проникність [3]. Проникність фільтруючого матеріалу - інтегральна характеристика, що є наслідком пропускної здатності і кількості порових каналів певного діаметра. У фільтруючих матеріалах має місце розподіл порових каналів за їх проникністю.

Для практичних цілей в зазначеному розподілі доцільно виділити групу порових каналів, на яку припадає основний потік фільтруємої речовини. Відзначимо, що ця група порових каналів визначає і тонкість очищення фільтра.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Для вивчення розподілу проникності порових каналів і виділення інтервалу діаметрів порових каналів, що забезпечують основний потік фільтруємої речовини, доцільно використовувати метод витиснення рідини з пор. Раніше [1] даним методом було встановлено розподіл порових каналів за їх діаметрами, який лише частково дозволяє судити про фільтруючу здатність цього матеріалу.

Відзначимо, що при аналізі цих даних Беловим С.В. методом "січних" крізь точки кривої витиснення аналітично визначали приріст витрати повітря, викликаний відкриттям додаткових порових каналів. Однак, такий підхід не зовсім коректний, так як не відображає фізичну сутність процесу витиснення рідини з пор з наступною продувкою відкритих порових каналів стисненим повітрям, що, зрештою, призводить до різкого спотворення даних про розподіл порових каналів за їх діаметрами.

Формулювання мети досліджень

В даній роботі запропоновано метод оцінки розподілу коефіцієнтів проникності по діаметрах порових каналів на основі аналітичного визначення параметрів дотичних до точок кривої витиснення, що, зокрема, дозволило визначити діапазон порових каналів, що забезпечує проходження основного потоку фільтруємої речовини крізь поровий простір. Запропонований підхід доцільно використовувати для аналізу експеримента-

льних даних порової структури та отримання розподілу коефіцієнтів проникності по розмірам пор в різних фільтруючих матеріалах.

Матеріали та методика експерименту

Пористі полімерні матеріали виготовляли шляхом попередньої підготовки суміші порошку ПТФЕ і диспергованого пороутворювача NaCl в необхідному співвідношенні, їх змішування, таблетування, термообробки, вилуговування пороутворювача і сушіння [4, 5].

В якості сировини використовувався порошкоподібний ПТФЕ виробництва ТОВ "Галла Полімер", відомий як фторопласт-4, марки Ф-4ПН (розмір часток 80-120 мкм, щільність $2,19 \cdot 10^3$ кг/м³), а в якості пороутворювача хлорид натрія (NaCl) марки "Екстра" виробництва ТОВ «РУССОЛЬ-Україна».

Пневматичні характеристики пористого ПТФЕ отримані шляхом визначення перепаду тиску (ΔP) на ньому при фіксованих значеннях витрати повітря Q . Перепад тиску визначався диференційним манометром з точністю $\pm 0,5$ кПа. Об'ємна витрата повітря визначалась ротаметром РМ-5 з точністю $\pm 2,5 \cdot 10^{-7}$ м³/с.

Результати досліджень

На рис. 1 схематично зображена залежність витрати Q повітря крізь фільтруючий матеріал від перепаду тиску P (крива витиснення) та наведені побудови, що пояснюють суть запропонованого методу.

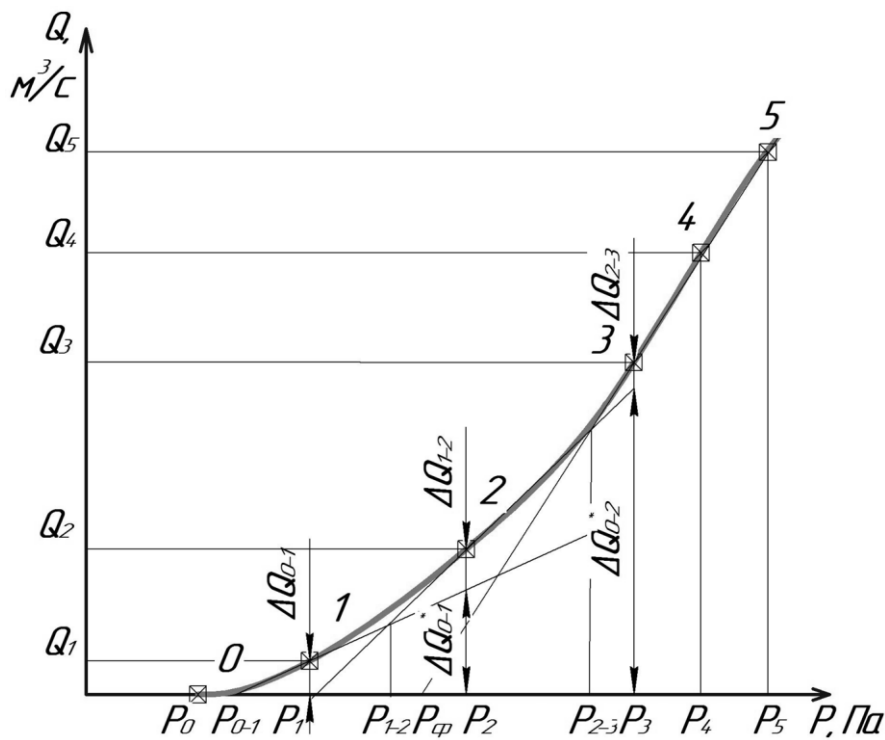


Рис. 1. Залежність витрати повітря крізь просочений рідиною фільтруючий матеріал від перепаду тиску.

Під час продування пористого матеріалу, попередньо насиченого рідиною, на ділянці кривої витиснення 0-1 відкриваються порові канали діаметрами від d_0 до d_1 , що відповідають перепадам тисків від P_0 до P_1 , і описуються рівнянням [2]:

$$d_i = \frac{4\sigma \cos \alpha}{P_i} \quad (1)$$

де d_i – діаметр порового каналу, м;

σ – сила поверхневого натягу рідини, що просочує, Н/м (для бензину Б-70 $\sigma=20,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м);

α – крайовий кут змочування речовиною поверхні порових каналів, град. (для бензину Б-70 що не повністю змочує пори пористого елемента на основі ПТФЕ, $\cos \alpha = 0,92$);

P_i – перепад тиску на пористому матеріалі, Па.

При перепаді тиску P_1 крізь цю групу порових каналів і крізь поверхневий шар змочуючої рідини, що знаходиться над матеріалом що досліджується, реалізується витрата повітря $\Delta Q_{0-1} = Q_1$. Частина перепаду тиску P_1 витрачається на продування бульбашок повітря крізь шар рідини, при цьому P_{0-1} дорівнює тиску продавлювання рідини крізь порові канали, розмір яких дорівнює середньому гідравлічному діаметру сукупності порових каналів з діаметрами в діапазоні від d_0 до d_1 . Таким чином, приріст перепадів тиску, що забезпечує витрату повітря ΔQ_{0-1} крізь групу порових каналів від d_0 до d_1 , дорівнює $P_0 - P_{0-1}$, а коефіцієнт проникності K_{0-1} цієї групи порових каналів, згідно з рівнянням Дарсі [6, 7], описується як:

$$K_{0-1} = \frac{\Delta Q_{0-1} \mu h}{(P_1 - P_{0-1}) S} \quad (2)$$

де Q_{0-1} – витрата повітря крізь групу порових каналів від d_0 до d_1 , м³/с;

μ – динамічна в'язкість повітря, Па·с.

h – товщина пористого матеріалу, м;

S – площа поверхні пористого матеріалу, м².

Перепад тиску P_{0-1} визначається як точка перетину з віссю абсцис дотичної до кривої витиснення, проведеної крізь точку 1, причому ця дотична може бути описана рівнянням $\Delta Q = a_1 P + b_1$ і при знаходженні параметрів a_1 і b_1 , перепад тиску буде дорівнювати $P_{0-1} = -b_1/a_1$.

При подальшому підвищенні тиску (ділянка кривої витиснення 1-2) витрата повітря зростає як за рахунок збільшення кількості повітря, що проходить крізь вже відкриті пори (ΔQ^*_{0-1}), так і внаслідок відкриття порових каналів меншого діаметра (ΔQ_{1-2}). Приріст витрати газу ΔQ_{1-2} крізь групу порових каналів діаметрами від d_1 до d_2 визначається з співвідношення $\Delta Q_{1-2} = Q_2 - \Delta Q^*_{0-1}$, при цьому $\Delta Q_{0-1}^* = a_1 P_2 + b_1$. Приріст перепаду тиску, що забезпечує витрату повітря ΔQ_{1-2} крізь групу порових каналів діаметрами від d_1 до d_2 , дорівнює $P_2 - P_{1-2}$, а коефіцієнт їх проникності:

$$K_{1-2} = \frac{\Delta Q_{1-2} \mu h}{(P_2 - P_{1-2}) S} \quad (3)$$

Перепад тиску P_{1-2} визначається як точка перетину дотичних до кривої витиснення в точках 1 і 2, при цьому дотична в точці 2 може бути описана залежністю виду $\Delta Q_{1-2} = a_2 P + b_2$. При знаходженні параметрів a_2 і b_2 , перепад тиску P_{0-1} буде дорівнювати $P_{1-2} = (b_1 - b_2)/(a_2 - a_1)$.

Після витиснення рідини з усіх проникних порових каналів фільтра (точка 3 на рис. 1) крива витиснення переходить у прямолінійну залежність витрати повітря від перепаду тиску на пористому матеріалі, що визначається гідравлічним опором сукупності порових каналів. Параметри a_3 і b_3 встановлюються методом найменших квадратів. Тоді приріст перепаду тиску, що забезпечує витрату повітря ΔQ_{2-3} крізь групу порових каналів з діаметрами від d_2 до d_3 , дорівнює $P_3 - (b_2 - b_3)/(a_3 - a_2)$. Середній гідравлічний діаметр сукупності всіх проникних пор (від d_0 до d_3) відповідає перепаду тиску $P_{cp} = -b_3/a_3$.

Таким чином, в загальному вигляді коефіцієнт проникності для групи порових каналів з діаметрами в діапазоні від d_{i-1} до d_i описується як:

$$K_i = \frac{[Q_i - (a_{i-1}P_i + b_{i-1})]\mu h}{[P_i - (b_{i-1} - b_i)/(a_i - a_{i-1})]S}, \quad (4)$$

де P_i і Q_i – координати i -ї точки кривої витиснення;

a_{i-1} , b_{i-1} і a_i , b_i – параметри дотичних в точках $(i-1)$ і (i) кривої витиснення, відповідно.

Для визначення параметрів дотичних використовується поліном Лагранжа, який описує ділянку кривої витиснення за трьома точками цієї кривої. Так, наприклад, для точок кривої витиснення 1, 2, 3 ця залежність має вигляд:

$$Q(P) = Q_1 \frac{(P - P_2)(P - P_3)}{(P_1 - P_2)(P_1 - P_3)} + Q_2 \frac{(P - P_1)(P - P_3)}{(P_2 - P_1)(P_2 - P_3)} + Q_3 \frac{(P - P_1)(P - P_2)}{(P_3 - P_1)(P_3 - P_2)}. \quad (5)$$

Кутовий коефіцієнт a_2 нахилу дотичної в точці 2 дорівнює значенню похідної функції $Q(P)$ в цій точці:

$$a_2 = Q'(P_2) = Q_1 \frac{(P_2 - P_3)}{(P_1 - P_2)(P_1 - P_3)} + Q_2 \frac{(2P_2 - P_1 - P_3)}{(P_2 - P_1)(P_2 - P_3)} + Q_3 \frac{(P_1 - P_2)}{(P_3 - P_1)(P_3 - P_2)}. \quad (6)$$

Параметр b_2 визначається за a_2 і координатами точки 2 кривої витиснення (Q_2 і P_2) як $b_2 = Q_2 - a_2P_2$.

Для визначення координат точки переходу кривої витиснення в пряму визначається друга похідна функції $Q = f(P)$, значення якої в цій точці стає рівним нулю або змінює знак на протилежний. Друга похідна для залежності, апроксимованої поліномом Лагранжа, має вигляд:

$$Q''(P) = \frac{2Q_{i-1}}{(P_{i-1} - P_i)(P_{i-1} - P_{i+1})} + \frac{2Q_i}{(P_i - P_{i-1})(P_i - P_{i+1})} + \frac{2Q_{i+1}}{(P_{i+1} - P_{i-1})(P_{i+1} - P_i)}. \quad (7)$$

Для фільтруючого матеріалу з номінальною тонкістю фільтрування 3 мкм визначено діапазон порових каналів, що забезпечує основний потік фільтруючого середовища (табл. 1).

Таблиця 1

Розподіл коефіцієнтів проникності за розмірами пор у фільтруючому матеріалі ПТФЕ з номінальною тонкістю фільтрування 3 мкм.

| $P_i \cdot 10^{-3}$, Па | $Q_i \cdot 10^6$, м ³ /с | $Q'' \cdot 10^6$ | d_i , мкм | d_{i-1} , мкм | a_i | b_i | $K_i \cdot 10^{13}$, м ² |
|-----------------------------|---|------------------|----------------|--------------------|--------|--------|---|
| 2,4 | 0,00 | - | 31,7 | - | - | - | - |
| 2,8 | 0,06 | 0,0667 | 27,2 | 31,7 | 0,1967 | -0,491 | 3,401 |
| 3,3 | 0,15 | 0,1576 | 23,1 | 27,2 | 0,2664 | -0,729 | 1,2053 |
| 3,9 | 0,31 | 0,8864 | 19,5 | 23,1 | 0,6315 | -2,153 | 6,3143 |
| 4,6 | 0,90 | 1,9595 | 16,6 | 19,5 | 1,7579 | -7,186 | 19,478 |
| 5,4 | 2,75 | 1,0703 | 14,1 | 16,6 | 3,1099 | -14,04 | 23,381 |
| 6,3 | 5,65 | 0,5135 | 12,1 | 14,1 | 3,9459 | -19,21 | 14,457 |
| 7,3 | 9,36 | 0,0424 | 10,4 | 12,1 | 4,3152 | -22,14 | 6,3861 |
| 8,4 | 13,49 | -0,033 | 9,1 | 10,4 | 4,3868 | -23,36 | 1,2381 |
| 9,6 | 17,95 | 0,0113 | 7,9 | 9,1 | 4,425 | -24,53 | 0,6603 |
| 10,9 | 22,80 | - | 7,0 | 7,9 | - | - | - |

З таблиці 1 видно, що кризь порові канали з діаметрами в інтервалі 12,1 ÷ 19,5 мкм фільтрується 75% загального потоку фільтрувальної речовини, що є основною

частиною потоку. Співвідношення середнього діаметра порових каналів (15,8 мкм) і номінальної товщини очищення (3 мкм) дорівнює 5.

Висновки

1. На основі аналітичного визначення параметрів дотичних до точок кривої витиснення рідини запропоновано метод отримання інтервалу діаметрів порових каналів, які забезпечують фільтрацію основного потоку, що, в свою чергу, дозволяє оцінити номінальну товщину очищення фільтрувального матеріалу.

2. Для фільтрувального матеріалу з номінальною товщиною фільтрування 3 мкм визначено діапазон порових каналів, що забезпечує основний потік фільтруючого середовища. Для цього випадку показано, що крізь порові канали з діаметрами в інтервалі 12,1÷19,5 мкм фільтрується 75% загального потоку фільтрувальної рідини, що є основною частиною потоку. При цьому співвідношення середнього діаметра порових каналів і номінальної товщини очищення становить ~5.

Список використаних джерел

1. Cuperus F. P., Bargeman D., Smolders C. A. Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes. *J. Membr. Sci.* 1992. Vol. 71. P. 57–67. doi:10.1016/0376-7388(92)85006-5.

2. Gardiner J. Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications. *Aust. J. Chem. A.* 2015. Vol. 68(1). P. 13–22. <https://doi.org/10.1071/ch14165>

3. Kaliuzhnyi O. B., Platkov V. Ya. Formation of Porous Poly(tetrafluoro-ethylene) Using a Partially Gasified Porogen. *Iran J. Mater. Sci. Eng.*, 2020. Vol. 2. P. 17. <https://doi.org/10.22068/ijmse.17.2.13>.

4. Kaliuzhnyi O.B., Platkov V.Ya. The structure and properties of porous poly (tetrafluoroethylene). *J. Polym. Res.*, 2022. Vol. 29. P. 32. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02887-w>.

5. Калюжний А.Б., Платков В.Я., Калюжний Б.Г. Формирование давлением структуры и свойств пористых материалов на основе фторопласта-4. *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка*, 2017. Вип. 183. С. 39–44.

6. Gunashekar S., Pillai K. M., Church B. C., Abu-Zahra N. H. Liquid flow in polyurethane foams for filtration applications: a study on their characterization and permeability estimation. *J. Porouse Mater.* 2015. Vol. 22. P. 749–759. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9948-2>.

7. Pal K., Bag S., Pal S. Development of porous ultra high molecular weight polyethylene scaffolds for the fabrication of orbital implant. *J. Porouse Mater.* 2008. Vol. 15. P. 53–59. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9051-9>.

References

1. Cuperus F. P., Bargeman D., Smolders C. A. (1992). Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes. *J. Membr. Sci.* Vol. 71. P. 57–67. doi:10.1016/0376-7388(92)85006-5.

2. Gardiner J. (2015). Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications. *Aust. J. Chem. A.* Vol. 68(1). P. 13–22. <https://doi.org/10.1071/ch141653>.

3. Kaliuzhnyi O. B., Platkov V. Ya. (2020). Formation of Porous Poly (tetrafluoroethylene) Using a Partially Gasified Porogen. Iran J. Mater. Sci. Eng. Vol. 2. P. 17. <https://doi.org/10.22068/ijmse.17.2.13>.

4. Kaliuzhnyi O.B., Platkov V.Ya. (2022). The structure and properties of porous poly (tetrafluoroethylene). J. Polym. Res. Vol. 29. P. 32. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02887-w3>.

5. Kaliuzhnyi A.B., Platkov V.Ya., Kaluzhny B.G. (2017). Formirovaniye davleniyem struktury i svoystv poristykh materialov na osnove ftoroplasta-4. Visnyk Kharkivs'koho natsional'noho tekhnichnoho universytetu sil's'koho hospodarstva imeni Petra Vasylenka, Vyp. 183. P. 39–44.

6. Gunashekar S., Pillai K.M., Church B.C., Abu-Zahra, N. H. (2015). Liquid flow in polyurethane foams for filtration applications: a study on their characterization and permeability estimation. J. Prouse Mater. Vol. 22. P. 749–759. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9948-2>

7. Pal K., Bag S., Pal S. (2008). Development of porous ultra high molecular weight polyethylene scaffolds for the fabrication of orbital implant. J. Prouse Mater. Vol. 15. P. 53–59. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9051-9>.