

УДК 544.77.03

## ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМ СМАЧИВАНИЕМ ДЛЯ СБОРА ВОДЫ ИЗ АЭРОЗОЛЕЙ

К. А. Емельяненко<sup>1,\*</sup>, С. Н. Мельников<sup>2</sup>, П. И. Прошин<sup>2</sup>,  
А. Г. Домантовский<sup>1</sup>, А. М. Емельяненко<sup>1</sup>, академик РАН Л. Б. Бойнович<sup>1</sup>

Поступило 02.09.2019 г.

Создание методов полного и экономически эффективного сбора капельной влаги из аэрозоля, возникающего как побочный продукт отвода низкопотенциального тепла от промышленных аппаратов, является одной из ключевых задач рационального использования водных ресурсов и способствует улучшению экологии вблизи больших промышленных предприятий. В данной работе показано, как применение в каплеуловительных камерах материалов с экстремальными режимами смачивания и специфическим рельефом поверхности позволяет значительно повысить эффективность сбора капельной влаги.

*Ключевые слова:* сбор капельного аэрозоля, супергидрофобный, супергидрофильный, сетка, эффективность сбора воды.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524895478-482>

Интенсивное развитие современных водоёмких отраслей промышленности приводит к истощению водных ресурсов страны под влиянием хозяйственной деятельности человека. Рациональное использование водных ресурсов предполагает сокращение объёма потребления свежей воды из источников, внедрение оборотного водоснабжения, создание замкнутых систем с полным извлечением и утилизацией воды. В промышленности для отвода низкопотенциального тепла от промышленных аппаратов и последующего сбора водного аэрозоля используют градирни с каплеуловителями, которые позволяют экономить свежую воду. Однако по мере роста производительности градирен и их числа на первый план выходят экологические проблемы, связанные с частичным уносом капельной влаги, выбросом вредных веществ и шумом. Анализ экономического и экологического аспектов проблемы показывает, что создание методов полного и экономически эффективного сбора капельного аэрозоля является чрезвычайно актуальной задачей для экономики страны.

В данной работе мы впервые покажем, как применение материалов с экстремальными режимами смачивания и специфическим рельефом поверх-

ности позволяет значительно повысить эффективность сбора (ЭС) капельной влаги в камерах каплеуловителей без применения дорогостоящих или энергоёмких технологий.

Современные системы фильтрации аэрозолей и туманов используют многослойные сетчатые структуры, получаемые плетением металлических или полимерных сеток. Хотя такие структуры позволяют задерживать до 99% капель с размерами более 10 мкм, их эффективность резко снижается при переходе к субмикронным каплям. Кроме того, для многослойных сетчатых структур затруднено отделение собранной воды и её возврат в систему циркуляции воды. В данной работе изучалась возможность сбора воды из потока аэрозоля со спектром размеров частиц 200–1200 нм [5], создаваемого ультразвуковым генератором тумана Celsia CF-2860. Для исследований была создана с применением 3D-печати ячейка из полилактита, позволяющая фильтровать поток аэрозоля, ориентированный перпендикулярно поверхности коллектора. Собираемая поверхностью вода стекала под действием гравитации через капиллярный пористый фильтр из молибденового стекла в закрытую ёмкость с поддерживаемым атмосферным давлением. Такая конструкция позволяла приводить в соприкосновение с поверхностью коллектора весь генерируемый поток аэрозоля и снижала вторичное испарение собранной воды. Непрерывное автоматическое взвешивание ёмкости с собранной водой и ёмкости, в которой генерировался поток аэрозоля, позволяло измерять динамику ЭС в процессе эксперимента и более достоверно срав-

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина

Российской Академии наук, Москва

<sup>2</sup> Высший химический колледж,

Российский химико-технологический университет

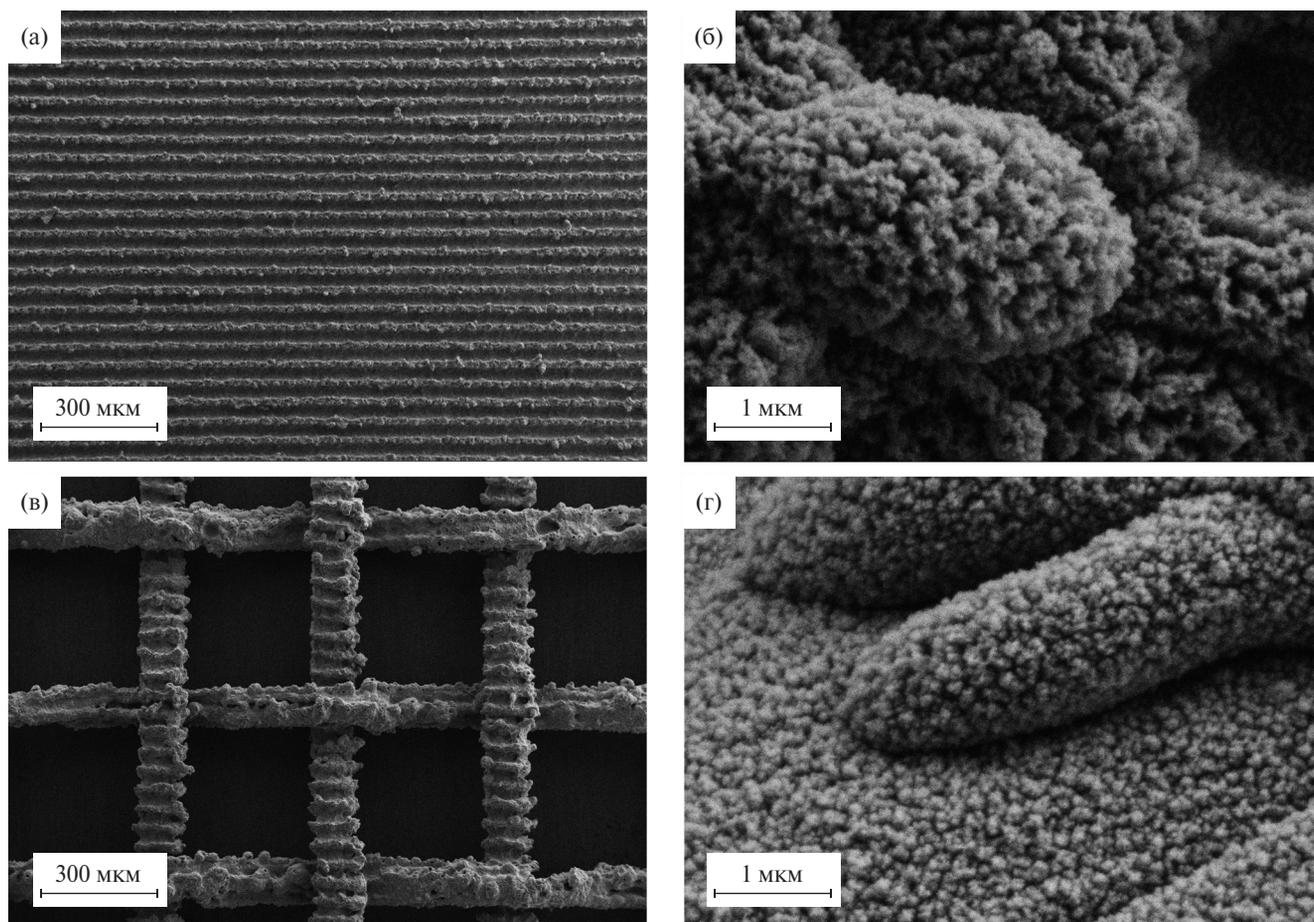
им. Д.И. Менделеева, Москва

\*E-mail: [emelyanenko.kirill@gmail.com](mailto:emelyanenko.kirill@gmail.com)

нить производительность различных образцов — коллекторов воды.

В последние годы резко возрос интерес к модификации поверхности материалов для увеличения эффективности сбора капельной влаги из высокодиспергированного состояния [1–4]. Нами были исследованы два вида коллекторов по три типа каждого из стали марки 12Х18Н10Т площадью  $5 \times 5 \text{ см}^2$ . Первый вид представлял собой пластины: полированную, супергидрофобным и супергидрофильным покрытиями. Второй вид включал в себя супергидрофобную, супергидрофильную и необработанную сетки с размером ячейки  $0,64 \times 0,64 \text{ мм}^2$  и диаметром проволоки  $0,16 \text{ мм}$ . Для получения супергидрофильного состояния поверхности пластин и сеток обрабатывались наносекундным лазером с диаметром пучка  $40 \text{ мкм}$ , длиной волны  $1064 \text{ нм}$ , длительностью импульса  $200 \text{ нс}$  и частотой импульсов  $20 \text{ кГц}$  в двухпроходном режиме. При первом проходе скорость сканирования поверхности была  $75 \text{ мм/с}$  при плотности линий  $12,5 \text{ мм}^{-1}$ . При втором (поперечном) проходе при плотности линий  $50 \text{ мм}^{-1}$  скорость сканирования составляла  $1000 \text{ мм/с}$ . Подобранный

режим текстурирования, с одной стороны, создавал на поверхности канавки, которые облегчают стекание воды в выделенном направлении (рис. 1), а с другой — обеспечивал многомодальную шероховатость, необходимую для экстремального смачивания. Для придания супергидрофобного состояния супергидрофильные поверхности пластин и сеток гидрофобизовали осаждением из паров хемосорбирующегося монослоя  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Процесс завершали термообработкой в течение часа при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Формирующийся при термообработке кросс-сшитый монослой гидрофобных молекул проявляет высокую химическую стойкость при длительном контакте с водяными парами и водными средами [6, 7]. Нанесение монослоя гидрофобного агента не меняет морфологию образцов, и рельеф поверхности получаемых супергидрофобных коллекторов совпадает с таковым для супергидрофильных образцов, показанных на рис. 1. Текстурирование поверхности стали предложенным методом приводит к падению эффективного угла смачивания с  $79,0^\circ \pm 0,8^\circ$  для полированной нержавеющей стали до  $0^\circ$  (полное смачивание)



**Рис. 1.** РЭМ-изображения лазерно текстурированной поверхности пластины (а, б) и сетки (в, г) из нержавеющей стали 12Х18Н10Т при разных увеличениях.

на обработанных пластинах и сетках. После гидрофобизации углы смачивания текстурированной сетки и пластины оказываются равными  $167,3^\circ \pm 0,5^\circ$  и  $168,0^\circ \pm 0,6^\circ$  соответственно, а углы скатывания менее  $5^\circ$ , подтверждая достижение супергидрофобного состояния поверхностей.

Поскольку производительность ультразвукового генератора по количеству аэрозоля меняется во времени (в пределах 20%), эффективность образца в качестве коллектора (ЭС) характеризовали отношением объёма извлечённой воды к объёму диспергированной воды, прошедшей через ячейку в процессе измерения. Типичная длительность измерения на каждом образце составляла 120 мин. Полученные данные представлены на рис. 2. Для сравнения дана ЭС пустой ячейки, связанная с осаждением капель на стенках ячейки при сквозном проходе потока аэрозоля. Анализ результатов, представленных на рис. 2, указывает на значительное влияние на ЭС воды из потока аэрозоля как вида коллектора, так и морфологии и смачивания поверхности.

Поскольку при использовании коллекторов-пластин основной поток аэрозоля обтекает поверхность коллектора, важным фактором, определяющим ЭС, является процесс конденсации из пересыщенного пара. Хотя незначительная часть капель благодаря высокой инерции не успевает отклониться вместе с воздушным потоком и сталкивается с пластиной, как показывают литературные данные [3, 4] и ре-

зультаты наших измерений, ЭС за счёт этого механизма снижена тем, что не все соударяющиеся с пластиной капли захватываются коллектором.

Динамика конденсации определяется величиной барьера и площадью гетерогенной нуклеации [8]. Так, барьер нуклеации, который оказывается тем ниже, чем меньше угол смачивания, определяет задержку начала конденсации. В то же время при переходе в стационарный режим скорость в основном определяется площадью гетерогенной нуклеации, а также устанавливаемым тепловым балансом.

Для супергидрофобной пластины задержка начала конденсации оказывается больше задержек для гидрофильной полированной и супергидрофильной пластин (рис. 2), чем и объясняется низкая ЭС супергидрофобного коллектора на малых временах сбора. Однако при выходе на стационарный режим ЭС супергидрофобной пластины достигает 13% от полного количества воды в прошедшем потоке и оказывается максимальной среди коллекторов-пластин за счёт большей площади гетерогенной нуклеации. Низкая эффективность сбора на супергидрофильной пластине объясняется, во-первых, снижением эффективной площади за счёт образования сплошной плёнки воды, а во-вторых, тем, что выделение значительного по своей величине тепла смачивания идёт на вторичное испарение воды с коллектора. Таким образом, ЭС супергидрофиль-

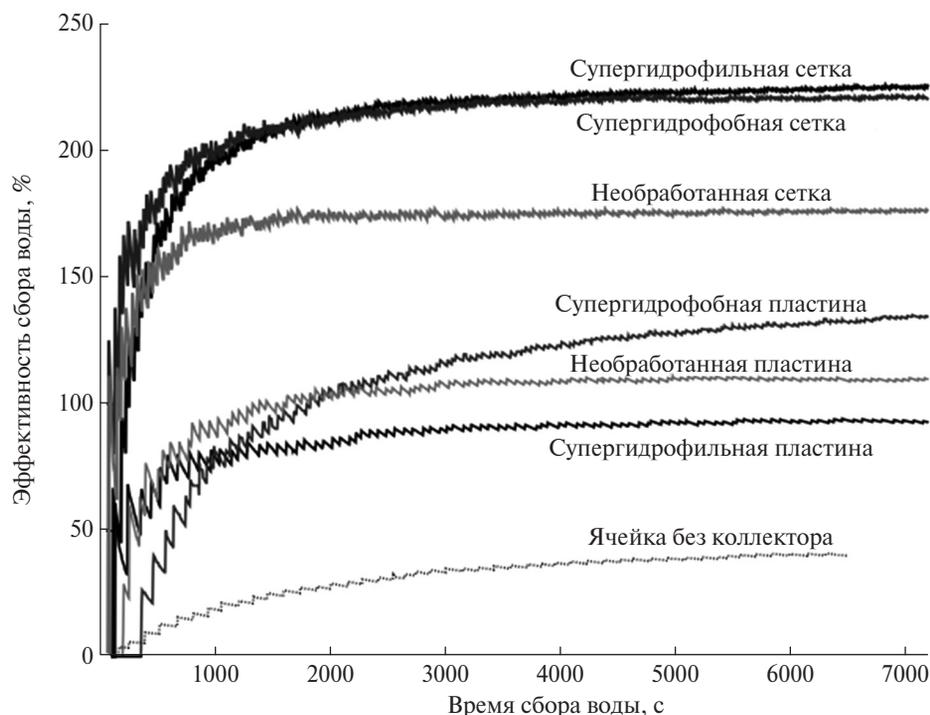


Рис. 2. Динамика изменения эффективности сбора воды на различных образцах-коллекторах.

ной пластины оказывается даже ниже, чем у полированной пластины, на которой потери на вторичное испарение меньше за счёт меньшей теплоты смачивания и меньшей доли смоченной площади.

При прохождении потока аэрозоля через коллектор-сетку часть потока свободно проходит в зазоры сетки, а часть претерпевает отклонение и столкновение с волокнами сетки. В такой системе ЭС воды определяется произведением эффективности аэродинамического сбора и эффективности последующего осаждения капель [10]. Сравнение количества воды, собираемой в стационарном режиме пластинами и сетками, показывает значительно большую эффективность последних. Так, необработанная сетка с используемыми параметрами позволяет собирать до 18% воды, диспергированной в воздушном потоке, в то время как на гладкой пластине было собрано лишь 9%.

Данные, полученные нами на необработанной, супергидрофильной и супергидрофобной сетках, показывают, что текстурирование поверхности значительно повышает производительность коллектора. Анализ изображений волокон сетки (рис. 1) показывает, что лазерная обработка приводит к значительному росту эффективной поверхности волокна при сохранении макрогеометрии сетки, что увеличивает эффективность аэродинамического захвата. Однако другие ключевые механизмы, обеспечивающие повышение ЭС в случае супергидрофильной и супергидрофобной сеток, различны.

Так, в случае супергидрофильной сетки адгезия захваченных коллектором капель оказывается максимальной, предотвращая унос капель с поверхности и способствуя формированию менисков. Различие величины и знака капиллярных давлений в вогнутых жидких менисках на зазорах сетки и выпуклых растущих каплях, которые соединены сплошной водной плёнкой по поверхности волокон, приводит к перекачке жидкости из менисков в капли. Движение жидкости по супергидрофильной поверхности значительно облегчается наличием микроканалов, которые заполняются жидкостью и играют роль каналов. В то же время закупоривание отдельных ячеек сетки жидкими менисками снижает эффективность аэродинамического захвата.

Для супергидрофобной сетки повышению ЭС способствуют значительно меньшая степень закупорки ячеек и изменение механизма закупорки: ячейки оказываются лишь частично закрыты каплями, которые продолжают расти за счёт захвата капель из потока. Уменьшению доли закупоренных ячеек также способствует низкий гистерезис смачи-

вания на супергидрофобной поверхности, приводящий к тому, что скатывание капель, во-первых, происходит при достижении ими микролитровых объёмов, во-вторых, облегчено наличием микроканалов, ориентированных вдоль движения капель под действием гравитации, и, в-третьих, сопровождается захватом меньших по размеру капель, сидящих на волокнах сетки.

Таким образом, влияние различных факторов в случае супергидрофильного и супергидрофобного коллекторов приводит к сравнимой между собой производительности, на 27–30% большей по сравнению с необработанной сеткой.

Разработанные нами супергидрофобные и супергидрофильные сетки позволяют собирать на единичной сетке-коллекторе до 22–24% воды из потока аэрозоля. Анализ представленных в литературе данных [3, 4, 9, 10] для широкого набора размеров водных частиц, скоростей и водностей потока показывает, что ЭС, как правило, не превышает 10% от всей прошедшей через коллектор воды. Это позволяет сделать заключение о значительном повышении эффективности сбора возвратной воды с использованием разработанной нами ячейки с супергидрофобными/супергидрофильными сетками-коллекторами.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской Академии наук “Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hung D.V., Tong S., Nakano Y., et al. Measurements of Particle Size Distributions Produced by Humidifiers Operating in High Humidity Storage Environments // *Biosystems Engineering*. 2010. V. 107. № 1. P. 54–60.
2. Xu T., Lin Y., Zhang M., et al. High-efficiency Fog Collector: Water Unidirectional Transport on Heterogeneous Rough Conical Wires // *ACS Nano*. 2016. V. 10. № 12. P. 10681–10688.
3. Kostal E., Stroj S., Kasemann S., et al. Fabrication of Biomimetic Fog-Collecting Superhydrophilic—Superhydrophobic Surface Micropatterns Using Femtosecond Lasers // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 9. P. 2933–2941.
4. LaPotin A., Kim H., Rao S.R., et al. Adsorption-Based Atmospheric Water Harvesting: Impact of Material and Component Properties on System-Level Performance // *Accounts of Chemical Research*. 2019. V. 52. № 6. P. 1588–1597.

5. *Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., et al.* Nanosecond Laser Micro- and Nanotexturing for the Design of a Superhydrophobic Coating Robust Against Long-Term Contact with Water, Cavitation, and Abrasion // *Applied Surface Science*. 2015. V. 332. P. 513–517.
6. *Boinovich L., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., et al.* Effect of Wettability on Sessile Drop Freezing: When Superhydrophobicity Stimulates an Extreme Freezing Delay // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 6. P. 1659–668.
7. *Park K.C., Chhatre S.S., Srinivasan S., et al.* Optimal Design of Permeable Fiber Network Structures for Fog Harvesting // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 43. P. 13 269–13 277.

## TEXTURED MATERIALS WITH EXTREME WETTABILITY FOR WATER HARVESTING FROM AEROSOLS

**K. A. Emelyanenko<sup>1</sup>, S. N. Melnikov<sup>2</sup>, P. I. Proshin<sup>2</sup>, A. G. Domantovsky<sup>1</sup>,  
A. M. Emelyanenko<sup>1</sup>, Academician of the RAS L. B. Boinovich<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Higher Chemical College, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russian Federation*

Received September 2, 2019

The creation of methods for complete and cost-effective collection of water droplets from an aerosol which arises as a by-product of the low-potential heat uptake from industrial devices, is one of the key tasks of rational use of water resources contributing to the improvement of the environment near large industrial enterprises. This paper shows how the application of materials with extreme wettability and a specific surface topography in spray separators can significantly increase the efficiency of water collection.

*Keywords:* water harvesting, superhydrophobic, superhydrophilic, mesh, water collection efficiency.