

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

KERAMICKÉ PORÉZNÍ ELEMENTY PRO FILTRACI PLYNŮ A PŘÍBUZNÉ APLIKACE

J. PAVLŮ^a, J. KUDOVÁ^b, A. ZIKÁNOVÁ^b,
M. KOČÍŘÍK^{b*}, P. UCHYTI^c, O. ŠOLCOVÁ^c,
J. ROČEK^c, V. FÍLA^d, B. BERNAUER^d,
V. KRYSTL^d, P. HRABÁNEK^d

^aCarborundum Electrite, s.r.o. Benátky nad Jizerou, ^bÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^cÚstav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, ^dÚstav anorganické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: goc@carborundum.cz, kocirik@jh-inst.cas.cz, uchyt@icpf.cas.cz, bohumil.bernauer@vscht.cz

Došlo 17.1.02, přepracováno 4.9.03, přijato 17.9.03.

Klíčová slova: filtrační element, keramický nosič, membrány, separační procesy

Úvod

Filtrační porézní tělesa pro odstraňování aerosolů z proudů plynů, event. pro použití jako nosičů aktivních látek či anorganických membrán, jsou většinou připravována buď z čisté α -aluminy nebo sintrováním kovových materiálů. Ceny těchto materiálů jsou však vysoké. Cílem této práce bylo připravit pro výše uvedené účely porézní tělesa, jejichž cena by byla řádově nižší. Úspory je možno hledat ve výběru výchozích surovin, ve způsobu formování těles i v procesu výpalu.

Vedle základních porézních těles, která splňují požadavky na čištění plynů od pevných aerosolů, jsme se soustředili též na přípravu dvojvrstevných materiálů pro aplikace v katalýze, membránových technologiích a biotechnologiích.

Experimentální část

Základní keramická tělesa

Jako základ filtračních elementů byly použity terčíky vyrobené v Carborundum Electrite, Benátky nad Jizerou. Materiál terčků je tavený vzdušně tříděný korund (α -alumina), o velikosti zrna F400 (\varnothing zrna 17,3 μm). Jeho složení je 99,58 % Al_2O_3 , 0,07 % Fe_2O_3 , 0,07 % SiO_2 , stopy CaO, 0,15 % Na_2O a ztráty žháním jsou 0,15 %. K přípravě terčků bylo použito 10 hm.% keramického pojiva o složení kaolin, živec a rozdrcená skelná boritá frit. Terčíky byly připraveny jed-

nosým lisováním do tvrdokovových forem o průměru 20 mm a 25 mm, výška terčků byla 3 mm. Keramický výpal byl proveden při teplotě 1250 °C, kdy dochází k vytvoření pevných pojivových můstků mezi jednotlivými korundovými zrny.

Charakterizování základních těles

Základní texturní parametry připravených těles byly stanoveny rtuťovou porozimetrií a měřením nasákavosti.

Celková porozita

Reprodukovatelnost přípravy terčků byla ověřena měřením celkové porozity α_Σ na souboru náhodně vybraných terčků (≈ 30 ks). Parametr α_Σ představuje součet porozity otevřených a uzavřených pórů. Hodnota α_Σ byla vypočtena ze vztahu:

$$\alpha_\Sigma = 1 - \frac{m_\Sigma}{V_\Sigma \rho_{\text{skelet}}} = 1 - \frac{\rho_\Sigma}{\rho_{\text{skelet}}} \quad (1)$$

kde m_Σ je hmotnost terčku [g], V_Σ objem válcového tělesa [cm^3], které odpovídá rozměrům terčku, ρ_{skelet} je skutečná hustota tuhé fáze tvořící skelet terčku [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] a ρ_Σ je zdánlivá hustota porézního tělesa. Hustota skeletu ρ_{skelet} ($3,671 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) byla vypočtena z hustoty taveného korundu $\rho_\alpha = 3,965 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, hustoty pojiva $\rho_b = 2,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a složení tuhé fáze (hmotnostní zlomek pojiva v terčku $w_b = 0,1$). Zdánlivá hustota ρ_Σ je ekvivalentní hustotě zjištěné rtuťovou porozimetrií (srov. tabulka I) a je definována vztahem $\rho_\Sigma = m_\Sigma / V_\Sigma$

Tabulka I

Základní texturní údaje porézních těles získané metodou rtuťové porozimetrie

Parametr	Terčík	
	$\varnothing 20 \text{ mm}$	$\varnothing 25 \text{ mm}$
Celkový povrch pórů, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0,085	0,072
Střední průměr pórů, μm	12,1	11,2
Zdánlivá hustota ρ_Σ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,71	2,04
Porozita, %	44,0	41,2

Nasákavost

Nasákavost β , definovaná jako relativní přírůstek hmotnosti terčku po jeho nasycení vodou, byla stanovena za podmínek definovaných normou ČSN 224024. Porozitu α_o vy-

* autor pro korespondenci

jadřující příspěvek porozity otevřených pórů (póry, které jsou zaplněny kapalnou vodou za podmínek měření nasákavosti) je možno vyhodnotit podle vztahu:

$$\alpha_0 = \frac{\beta \rho_{\Sigma}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

kde $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ je hustota vody při teplotě měření nasákavosti terčků.

Charakterizace základních těles rtuřovou porozimetrií

Pro měření metodou rtuřové porozimetrie byl použit plně automatizovaný rtuřový porozimetr AutoPore III. V průběhu měření je v přístroji postupně (dle předem zadané tabulky) zvyšován tlak p od 1 kPa do 400 MPa, tím je rtuť postupně vtlačována do stále menších pórů. Závislost mezi použitým tlakem a příslušným poloměrem pórů je charakterizována Washburnovou rovnicí¹:

$$r = \frac{-2\gamma \cos\theta}{p} \quad (3)$$

kde γ značí povrchové napětí rtuti (při 20 °C $\gamma = 0,485 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, cit.²), θ úhel smáčení povrchu porézní látky rtutí (obvykle se uvažuje $\theta = 130^\circ$, cit.³) a r je poloměr póru, do kterého rtuť vstupuje právě při tlaku p . Rtuřovou porozimetrií byla určena distribuční křivka poloměrů pórů, celkový objem pórů, střední poloměr pórů, zdánlivá (rtuřová) hustota materiálu ρ_{ZH} a specifický povrch. Specifický povrch byl spočítán za předpokladu, že póry mají válcový tvar.

Hermetizace bočních ploch filtračních elementů

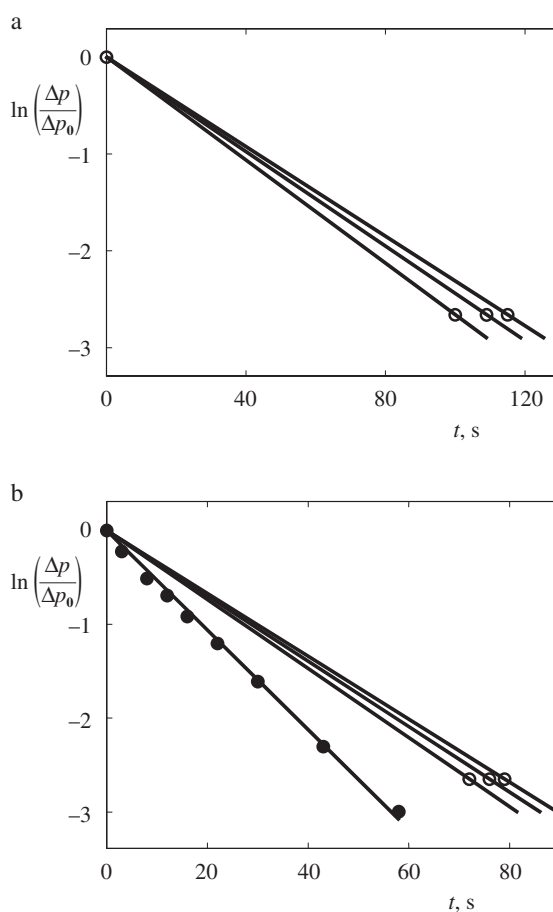
Hermetizace byla prováděna glazurou Pw 13791 obsahující zirkon. Výrobce je Glazura s.r.o. Roudnice nad Labem. Boční stěna terčků byla glazována suspenzí připravenou smíšením glazury a vody v objemovém poměru 1:1. Suspenze byla před použitím míchána po dobu 30 min, poté byla nanášena štětcem na hranu rotujícího terčku. Terčik byl do druhého dne vysušen na vzduchu a pak vypálen v peci podle teplotního programu: vyhřívání $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow 960 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ prodleva 20 min \rightarrow chlazení $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow$ teplota místnosti.

Propustnost glazovaných stěn byla testována měřením permeability vzduchu na terčcích, které byly glazovány na celé ploše. U základních těles bylo třeba k hermetizaci použít opakovaného glazování. Při použití pouze jedné vrstvy byla glazura propustná – viz obr. 1b.

Dvojvrstvé filtrační elementy

s úzkými póry v tenké nanesené vrstvě

Pro přípravu tenké vrstvy s menšími póry se na podložky (základní keramická tělesa, srov. výše) nanášejí vrstvy, jejichž základem je jemný korundový prášek F 1200 s \varnothing zrna $3 \mu\text{m}$ a jehož výrobcem je rovněž Carborundum Electrite s.r.o. Jako pojivo byla použita glazura Pw 13791. Jemná vrstva byla nanášena ze suspenze připravené z glazury Pw 13791, korun-



Obr. 1. **Permeační měření**; a) terčik o $\varnothing 20 \text{ mm}$; b) terčik o $\varnothing 25 \text{ mm}$; \circ terčik s glazovanými hranami a třemi nanesenými vrstvami jemného materiálu, \bullet terčik s jedenkrát glazovanou plochou a hranou bez nanesené vrstvy jemného materiálu

dového prášku F 1200 a vody v objemovém poměru 1 : 1 : 2. Před použitím byla směs míchána 30 min magnetickým míchadlem.

Suspenze byla nanášena pomocí rotujícího disku potaženého plstí a jemnou síťovinou, která zabraňovala strhávání vláken plstí na terčiky. Nanášená vrstva byla vysušena do druhého dne na vzduchu a vypálena podle stejného teplotního programu, jak je uvedeno u glazování.

Charakterizování dvojvrstevných filtračních elementů

Stanovení permeability průtokem vzduchu

Terčiky, u nichž byla hrana hermetizována vrstvou glazury a na jejichž jednu základnu byla nanášena vrstva korundového prášku F 1200, byly testovány nestacionární permeací vzduchu na permeační aparatuře. V rezervoáru permeační aparatury o objemu $V = 0,002 \text{ m}^3$ byl vytvořen přetlak $\Delta p_0 = 100 \text{ kPa}$ proti atmosférickému tlaku. Začátek permeačního experimentu byl definován otevřením kohoutu k cele s terčikem a byla měřena časová závislost okamžitého přetlaku Δp až do vy-

rovnání tlaku s tlakem atmosférickým. Výsledky měření byly vynášeny ve formě lineárních závislostí $\ln(\Delta p / \Delta p_0)$ na čase t :

$$\ln(\Delta p / \Delta p_0) = -\alpha \cdot t \quad (4)$$

Efektivní permeabilita P [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$] kompozitního dvojvrstvého materiálu byla stanovena ze směrnice α [s^{-1}] uvedené lineární závislosti podle vztahu:

$$P = \frac{\alpha \delta V}{SRT} \quad (5)$$

kde δ je tloušťka terčičky [m], S plocha jeho průřezu [m^2], $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a T je okolní teplota [K].

Stanovení velikosti maximálního defektu nanesené vrstvy metodou vytěsňování kapaliny plynem

Měření velikosti největšího defektu (tj. poloměru ekvivalentního válcového póru) v nanesené povrchové vrstvě bylo provedeno vytěsňováním vody přetlakem vzduchu z pórů materiálu, do nichž byla předtím voda nasáta evakuací (metoda „Bubble point“, cit.⁴). Byl měřen minimální tlak vzduchu, potřebný k protlačení první bubliny přes povrch terčičky, který byl pro snadnou detekci bubliny pokryt vrstvou vody o tloušťce cca 1 cm.

Poloměr r_p [m] největšího defektu se určí podle vztahu¹:

$$r_p = \frac{-2\gamma \cos\theta}{\Delta p} \quad (6)$$

kde γ je povrchové napětí na rozhraní voda/vzduch, θ je příslušný kontaktní úhel kapaliny s podložkou a Δp přetlak vzduchu [Pa] potřebný k vytlačení vody z póru o poloměru r_p . Pro laboratorní teplotu (25°C) byla použita hodnota $\gamma = 72,3 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (cit.⁴). Při výpočtu byla uvažována hodnota $\cos\theta = 1$.

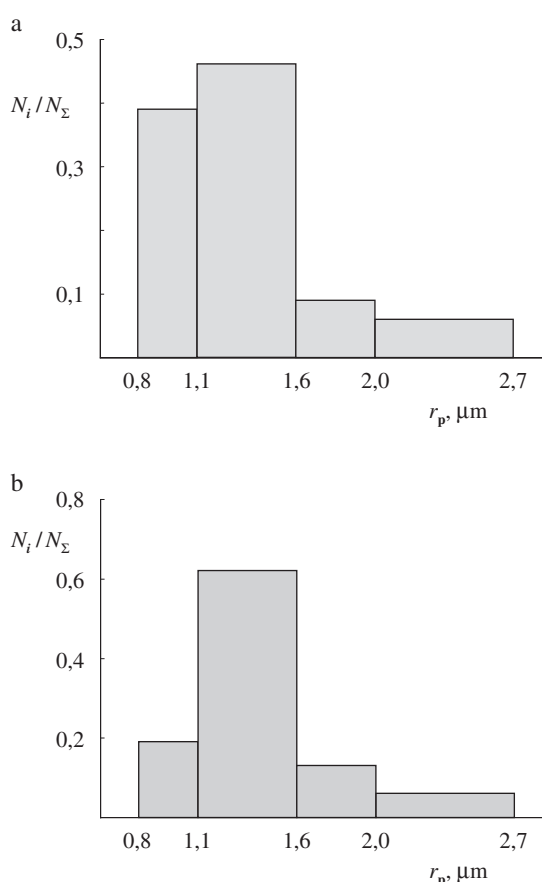
Pro aplikace v oblasti membrán byly vybírány terčičky, jejichž maximální defekt ($2r_p$) byl menší než 3 mm.

Výsledky a diskuse

Základní keramická tělesa

Měření distribuce počtu terčičků o průměru $\varnothing = 25 \text{ mm}$ N_i / N_Σ podle jejich celkové porozity α_Σ ukázalo, že distribuce je velmi úzká. Celková porozita α_Σ všech terčičků výběru byla totiž v intervalu 0,475–0,490. Tento výsledek je dokladem velmi dobré reprodukovatelnosti přípravy základního tělesa lisováním. Vypočtená střední hodnota zdánlivé hustoty ρ_Σ pro tento výběr je $1,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. U terčičků s $\varnothing 20 \text{ mm}$ byla naměřena větší celková porozita, 0,520–0,540, a střední hodnota zdánlivé hustoty ρ_Σ byla $1,72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Pro terčičky s $\varnothing 25 \text{ mm}$ byla stanovena také hodnota nasákavosti $\beta = 0,21$. Příspěvek porozity α_o otevřených pórů byl vypočten podle vztahu (2) $\alpha_o = 0,41$. Zjištěné rozdíly mezi



Obr. 2. Distribuce počtu terčičků N_i / N_Σ podle maximálního defektu; a) terčičky o $\varnothing 20 \text{ mm}$, b) terčičky o $\varnothing 25 \text{ mm}$

celkovou porozitou α_Σ a porozitou otevřených pórů α_o se pohybovaly v intervalu 0,07–0,08, z čehož vyplývá, že podíl pórů nedostupných pro vodu se u připravených terčičků pohyboval v rozmezí 14,3 až 16,7 %.

Výsledky měření texturních dat jsou uvedeny v tabulce I.

Výsledky měření zdánlivé hustoty ρ_{ZH} porozimetrickou metodou jsou blízké údajům ρ_Σ získaným z hmotnosti a objemu těles a potvrzují rozdílnost mezi terčičky $\varnothing 25 \text{ mm}$ a $\varnothing 20 \text{ mm}$.

Dvojvrstvé terčičky

Výsledky permeačních měření na vybraných dvojvrstvých terčičkách jsou uvedeny na obr. 1a, b.

Na obrázcích 1a a 1b jsou pro přehlednost zakresleny pouze koncové body změřených závislostí. Tyto závislosti jsou lineární, jak je vidět z výsledků experimentu uvedeného na obr. 1b. Toto měření bylo provedeno na terčičku, u něhož byla kromě hran glazovaná i jedna celá plocha.

U obou typů terčičků se pohybovala doba poklesu přetlaku ze 100 kPa na 0 kPa v rozmezí 1–2 min. Hodnoty permeability se pohybovaly u terčičků $\varnothing 25 \text{ mm}$ v rozmezí $2,0 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ a u terčičků $\varnothing 20 \text{ mm}$ $1,5 \cdot 10^{-7}$ –

$2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Hodnoty těchto permeabilit jsou zhruba o jeden řád nižší než hodnoty permeabilit základních těles, které zde neuvádíme.

Z experimentálních výsledků měření permeabilit je patrné, že pro permeabilitu dvojvrstvého terčíku jsou rozhodující strukturální vlastnosti nanosené vrstvy. Vyšší permeabilita byla nalezena u dvojvrstvého terčíku s \varnothing 25 mm, i když základní těleso má menší póry i nižší porozitu.

Histogramy distribuce počtu terčíků podle velikosti maximálního defektu v nanosené vrstvě jsou pro oba typy terčíků na obr. 2a, b.

Pro nanášení souvislých vrstev zeolitu byly používány pouze terčíky, které měly maximální velikost defektu menší než 3 μm (velikost maximálního defektu byla určena vytěsněním kapaliny).

Tato práce vznikla za finanční podpory GA ČR v rámci projektu 104/01/0945 a dále GA AV ČR v rámci projektu 4040901.

LITERATURA

1. Ritter H. L., Drake L. C.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 17, 782 (1945).
2. C. D. Hodgman, R. C. Weast, C. W. Wallace, S. M. Selby (Eds.): *Handbook of Chemistry and Physics*, str. 1989. Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland 1954.
3. Ellison A. H., Klemm R. B., Schwartz, Grubb L. S., Petrash D. A.: *J. Chem. Eng. Data* 12, 607 (1967).

4. Burgraaf A. J., Cot L.: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, str. 99. Elsevier, Amsterdam 1996.

J. Pavlů^a, J. Kudová^b, A. Zikánová^b, M. Kočířík^b, P. Uchytíl^c, O. Šolcová^c, J. Roček^c, V. Fíla^d, B. Bernauer^d, V. Krystl^d, and P. Hrabánek^d (^a*Carborundum Electrite Ltd., Benátky nad Jizerou*, ^b*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^c*Institute of Chemical Processes, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^d*Department of Inorganic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Ceramic Porous Elements for Filtration of Gases and Related Applications**

A technology was developed for preparation of low-cost ceramic filtration elements in the form of disks, 20 and 25 mm in diameter. The material of the elements is based on fused α -alumina as well as ceramic and glaze binders. The lateral parts are hermetized with a glaze. High reproducibility of porous structure characteristics is due to uniaxial pressing of the elements. The basic porous element with a mean pore size of 12 μm can be used, e.g., to remove solid aerosols from gas streams and thus to protect sensitive devices. Asymmetric porous elements are prepared by building a thin ceramic layer of fine α -alumina powder on the basic porous element. These two-layer elements can be used as supports for preparation of inorganic membranes and in other technologies.

Vážení autoři,

v letošním roce vyjde ve spolupráci s farmaceutickým průmyslem
monotematické číslo 12/2004:

Chemie ve farmacii

Žádáme Vás o příspěvky a jejich zaslání do redakce do 6.9.2004.

redakce