

Szanowni Państwo

Profesorowie, Doktorzy i Doktoranci!



Na tamach kwartalnika „Szkło i Ceramika” publikowane są artykuły naukowe tematycznie związane z zagadnieniami odnoszącymi się do szkła i ceramiki w zakresie nauk ścisłych, a także humanistycznych.

Kwartalnik „Szkło i Ceramika” znajduje się w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych MNIŚW i MEiN pod numerem 201195.

Od grudnia 2021 r. za publikację w kwartalniku „Szkło i Ceramika” autor otrzymuje 20 punktów w ocenie MEiN.

Każdy opublikowany artykuł naukowy jest recenzowany.

ZACHĘCAMY PAŃSTWA DO NADSYŁANIA SWOICH PUBLIKACJI.

Kontakt do redakcji: sekretarz@szklo-ceramika.pl

Szczegółowe wytyczne dotyczące tekstów naukowych znajdują się na stronie www.szklo-ceramika.pl w zakładce „Dla autorów”.



Opracowanie i wstępne badania ceramicznych membran filtracyjnych

Peter Pittruff, Witold Młoczek, Dominik Jurków

Słowa kluczowe

mullit, tlenek glinu, właściwości mechaniczne, membrany

Keywords

mullite, aluminium oxide, mechanical properties, membranes

Streszczenie

Celem pracy jest opracowanie składu i technik osadzania membran filtracyjnych na porowatych podłożach ceramicznych. W trakcie badań przeanalizowano morfologię oraz właściwości mechanicznych i chemicznych prezentowanych membran. Zakres badań obejmował sprawdzenie kompatybilności zarówno membrany, jak i rdzenia (porowatego podłoża) ceramicznego oraz sprawdzenie odporności tego modułu na warunki pracy. Końcowy moduł filtracyjny składał się z co najmniej jednej warstwy mikrofiltracyjnej o wielkości porów nie większej niż 10 μm .

Summary

Development and preliminary investigation of ceramic filtration membranes

The goal of this paper is the development of a filtration membrane composition and technology together with the technique of membrane deposition onto ceramic substrates. The definition of membrane composition was produced jointly with analysis of its morphology, mechanical and chemical properties. The application scope of investigation was to verify the compatibility of both membrane and ceramic core, and to validate the resistance of this module against working environment. The final filtration module had to consist of at least one microfiltration film with pore size not greater than 10 μm .

1. Wprowadzenie

Membrany filtracyjne decydują o właściwościach filtracyjnych systemów uzdatniania wody; stąd konieczne jest zapewnienie ich wysokiej jakości¹⁻³. Membrana i rdzeń ceramiczny muszą tworzyć zintegrowane podłoże o silnym połączeniu, pozbawione wad powierzchniowych. Aby osiągnąć najlepszą wydajność końcowego modułu filtra, opracowanie membrany filtracyjnej musi być silnie skoncentrowane na końcowym środowisku pracy²⁻³, innymi słowy na wielkości cząstek, które mają być zatrzymywane w re-

tentacie lub które powinny przepływać przez filtr w permeacie. Istnieje kilka metod osadzania membran ceramicznych. Najtańszym i najprostszym jest metoda natryskowa, którą można łatwo zautomatyzować⁴. Zawiesina do natryskiwania jest mieszaniną proszku ceramicznego wraz z lepiszczem i dodatkami. Metoda natryskowa pozwala na uzyskanie akceptowalnych przemysłowo powłok ceramicznych. Kolejną techniką jest powlekanie zanurzeniowe⁵. Metoda ta polega na zanurzeniu podłoża w gęstwie o określonym składzie chemicznym. Technologię tę stosuje się

do nanoszenia cienkich warstw o dobrej powtarzalności, jednak w przypadku większych podłoży wymaga ona znacznie większego sprzętu do osadzania. Technika zanurzeniowa wymaga również przygotowania gęstwy, w której zanurzone zostanie podłoże. Jakość osadzania zależy od właściwości gęstwy i szybkości wyciągania z niej podłoża. Bardziej wyrafinowaną i zaawansowaną metodą osadzania warstw ceramicznych jest technika elektrostatyczna⁶. Powlekanie elektrostatyczne wykorzystuje różnicę ładunku elektrycznego pomiędzy proszkiem a pokrytym podłożem, aby zapewnić prawidłowe osadzanie proszku na podłożu. Ta metoda pozwala zaoszczędzić materiał powłokowy, czas i nakład pracy. Do targetu przyciągana jest znaczna część osadzonego materiału, a straty materiałowe są niewielkie. Jednakże koszt inwestycji w wyposażenie początkowe dla tej metody jest wysoki. Inne technologie, które docelowo mogłyby zostać zastosowane do powlekania membran, to techniki: cienkowarstwowa⁷, grubowarstwowa⁸ i wirowanie⁹.

Pierwszym celem prac był dobór surowców potrzebnych do wykonania membrany o selektywności filtracji mniejszej niż 10 µm. Zadanie to polegało na zbadaniu dostępnych materiałów pod kątem: analizy wielkości cząstek, jakościowej i ilościowej analizy składu, określenia sposobu mieszania. Kolejnym krokiem był wybór i opracowanie technologii powlekania, a także analiza i opracowanie procesu spiekania rdzeni ceramicznych (porowatych

Skład chemiczny w [%]	Symbol surowca			
	TE-03	TE-02	TE-05	TE-04
Al ₂ O ₃	99,7	99,8	99,9	99,97
Na ₂ O	0,1	0,03	0,04	-
SiO ₂	0,03	0,015	0,06	-
Fe ₂ O ₃	0,03	0,015	0,01	-
MgO	-	0,04	-	-
CaO	-	0,015	-	-

Tabela 1. Skład chemiczny surowców

Symbol surowca	Zanieczyszczenia w [ppm]											
	Na	Si	Fe	Ca	Mg	Ga	Cr	Ni	Ti	Cu	Zn	Zr
TE-04	10	50	40	10	50	5	1	<1	10	<1	2	3

Tabela 2. Zanieczyszczenia w TE-04 w ppm

Surowiec [%]	Symbol mieszanki						
	MB01a	MB01b	MB02	MB03	MB04	MB05	MB06
RTP2*	100	100	50	-	87	50	50
TE-03	-	-	20	100	13	20	20
TE-02	-	-	30	-	-	-	-
TE-05	-	-	-	-	-	30	-
TE-04 [%]	-	-	-	-	-	-	30

*po usunięciu lepiscza organicznego w 450°C

Tabela 3. Zestawienie składu surowcowego mieszanin materiałów przygotowanych do wykonania membrany

podłoży ceramicznych) pokrytych materiałem membranowym. Ostatecznym etapem była charakterystyka filtra. Przeprowadzono badania grubości membrany, rozszerzalności cieplnej (CTE) oraz badania chemiczne materiałów membranowych. Analizę niezawodności przeprowadzono w ramach szoków termicznych, badań odporności na korozję i środowisko kwaśne.

2. Eksperyment

2.1. Materiały wykorzystane w badaniach

W tabelach 1 i 2 przedstawiono surowce użyte do opracowania membrany filtracyjnej. Wszystkie wytypowane do badań proszki ceramiczne są tlenkami glinu (Al₂O₃) o czystości większej lub równej 99,7%. Zestawienie ich składu chemicznego przedstawiono w tabeli 1. Najczystszy materiał jest TE-04, który zawiera 99,97% czystego tlenku glinu. Dlatego też zanieczyszczenia tego materiału przedstawiono odrębnie w tabeli 2 i podano w ppm.

2.2. Analiza ziarnowa

Badanie rozkładu wielkości cząstek surowców wymienionych w tabelach 1 i 2 przeprowadzono przy użyciu metody dyfrakcji laserowej urządzeniem Malvern Mastersizer3000.

2.3. Definicja metod mieszania

Proszki ceramiczne mieszano na sucho za pomocą intensywnego mieszalnika w celu rozbicia aglomeratów oraz zapewnienia w krótkim czasie równomiernej jednorodności i rozkładu wielkości cząstek w mieszaninie. Proces mieszania przeprowadzono w następujący sposób:

- Wszystkie proszki ceramiczne dodano do mieszalnika.
- Proces mieszania przeprowadzono w czasie 30–60 sekund.

W przypadku membran badanych z pokryciem natryskowym i zanurzeniowym dodatkowo konieczne było dodawanie do substancji stałych cieczy składających się z wody i dyspergatora. Miało to na celu utrzymanie odpowiedniej konsystencji zaczynu i umożliwienie jego osadzania się na rdzeniach w stanie mokrym.

2.4. Skład membrany filtrującej

Do opracowania membran wybrano siedem mieszanin materiałów. Skład mieszanek przedstawiono w tabeli 3. Różnica pomiędzy MB01a i MB01b jest temperatura spiekania, czyli maksymalna temperatura wypalania ceramiki. Temperatura ta wyniosła odpowiednio 1700°C i 1480°C dla MB01a i MB01b.

2.5. Definiowanie technologii nanoszenia membrany

W ramach prac zbadano trzy wybrane metody osadzania membran na podłożach ceramicznych: natryskiwanie, powlekanie zanurzeniowe i nanoszenie na sucho za pomocą rakla.

2.6. Analiza DTA

Do weryfikacji membran: MB01, MB02, MB03, MB04, MB05 i MB06 wykorzystano urządzenie DTA STA PT1600. Analizę DTA przeprowadzono do temperatury 1400°C. Biorąc pod uwagę fakt, że membrany MB01a i MB01b posiadają taki sam skład chemiczny, a różnią się jedynie maksymalną temperaturą wypalania, która dla obu z tych materiałów jest większa niż 1400°C, wyniki analizy DTA dla obu tych materiałów jest taki sam do 1480°C. Z tego względu nie było celowym prezentowanie wyników analizy dla każdego z tych materiałów osobno.

2.7. Wielkość porów

Przeprowadzono test rzeczywistej efektywności filtracji w celu sprawdzenia zdolności filtracyjnej i wielkości porów membrany. Schemat tego rozwiązania przedstawiono na rys. 1. Sprzęt badawczy składa się z:

- Badanej próbki o średnicy 60 mm,
- Filtratu (zawiesina wyjściowa/referencyjna o określonej wielkości i rozkładzie cząstek),
- Retentatu (reszka, która pochodzi z filtratu i została zatrzymana przez membranę filtrującą),

- Lejka z porowatym dnem (główna część mechaniczna urządzenia umożliwiająca zamocowanie próbki),
- Permeatu (ciecz, która może przepływać przez membranę filtrującą),
- Pompy próżniowej (ciśnienie 0,07–0,08 MPa).

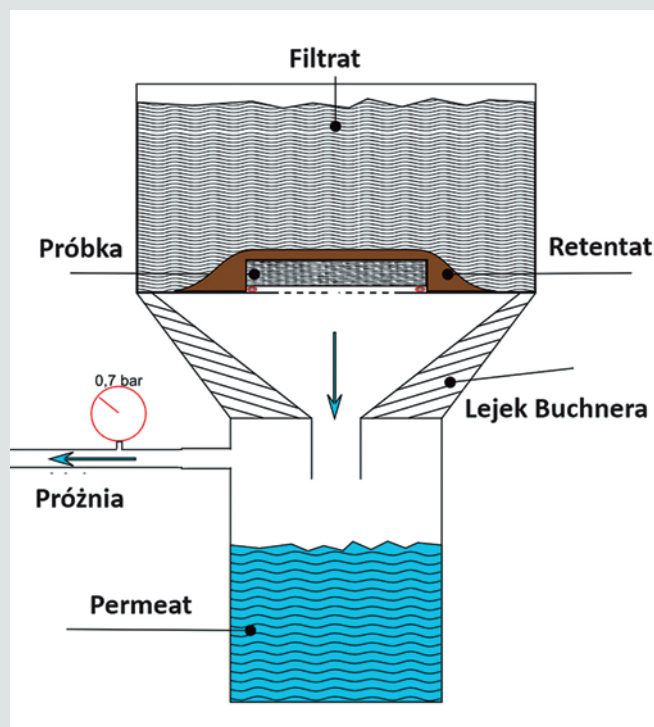
Każdą membranę testowano na trzech niezależnych próbkach ceramicznych. Opisane urządzenie pozwala na sprawdzenie wielkości cząstek, które mogą przepływać przez membranę filtrującą. Zatem, jeśli znana jest wielkość cząstek zawiesiny początkowej (filtratu) i zawiesiny końcowej (permeatu), można pośrednio bardzo precyzyjnie zmierzyć wielkość porów membran filtrujących. Pomiaru wielkości cząstek można dokonać za pomocą dyfraktometru laserowego Malvern Mastersizer3000. Wymiary cząstek permeatu (końcowej zawiesiny) umożliwiają określenie wielkości porów membrany. Cząstki większe niż pory membrany nie mogą przepływać przez membranę.

Pomiary wielkości porów przeprowadzono w następujący sposób:

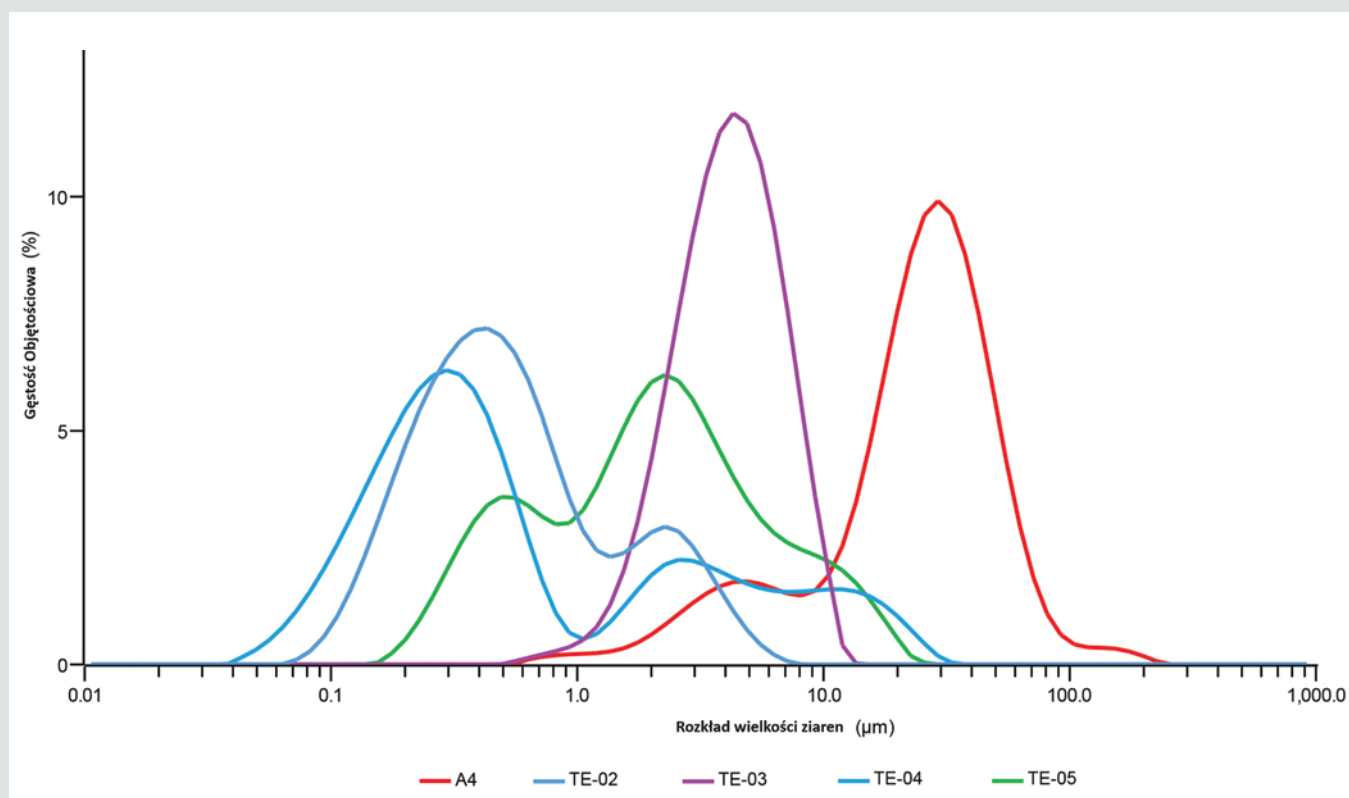
- Lejek Buchnera (naczynie z otworami przelotowymi w dnie) oczyszczono.
- Zawiesinę referencyjną (Filtrat) badano za pomocą dyfraktometru laserowego Malvern Mastersizer3000.
- Uszczelnienie umieszczono na porowatej powierzchni lejka.
- Wykonano połączenia hydrauliczne pompy próżniowej.
- Próbkę umieszczono ostrożnie na uszczelce, bardzo ważne było aby pomiędzy uszczelką a próbką nie było żadnych wycieków.
- W celu zwiększenia dokładności pomiaru w pierwszym cyklu zastosowano wyłącznie wodę demineralizowaną do czyszczenia, a w drugim zawiesinę o znanej wielkości i rozkładzie cząstek.
- Filtracja odbywała się pod ciśnieniem 0,07–0,08 MPa i ok. 250 ml filtratu.
- Końcową zawiesinę (permeat) badano za pomocą dyfraktometru laserowego Malvern Mastersizer3000.

2.8. Analiza grubości membrany

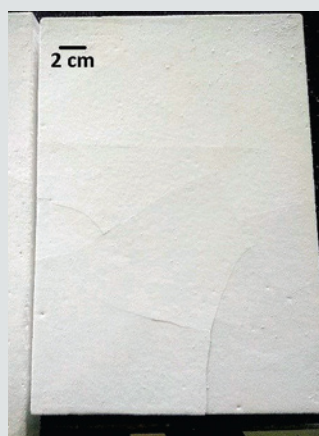
Analizę przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego dnt DigiMicro Scale na przekrojach poprzecznych próbek testowych pokrytych wszystkimi 7 typami membran. Każdy typ próbki był reprezentowany przez trzy próbki testowe. Na każdej badanej



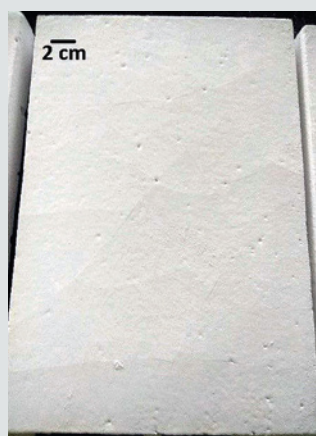
Rys. 1. Schemat poglądowy stanowiska do oceny wielkości porów metodą filtracji rzeczywistej



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek wybranych materiałów ceramicznych



Rys. 3a. Wizualna jakość pokrycia filtracyjnego wykonanego metodą natryskową zawiesziną V-01 na blokach z porowatej ceramiki typu RaFo-MF-401e



Rys. 3b. Wizualna jakość pokrycia filtracyjnego wykonanego metodą natryskową zawiesziną V-02 na blokach z porowatej ceramiki typu RaFo-MF-401e

próbce wykonano 10 pomiarów grubości membrany. Stąd całkowita liczność pomiarów dla każdego konkretnego typu membrany była równa 30.

2.9. Analiza właściwości mechanicznych

Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick Z050 TN ProLine. Do wykonania badań, po zakończeniu testu filtracji, wybrano membrany MB01b i MB06. Materiały ceramiczne w jakości RaFo-MF-401e^{1,10} pokryto metodą rąklową membranami MB01b. Liczność wynosiła 30 próbek testowych. Wyniki porównano z wytrzymałością mechaniczną membran MB06¹.

2.10. Analiza odporności na korozję i środowisko kwasowe

Celem tej analizy było zbadanie odporności na różne kwasy, dwóch wybranych membran nałożonych na rdzenie ceramiczne. Po analizie filtracji stwierdzono, że najbardziej interesującymi kompozycjami membran z punktu widzenia ich właściwości filtracyjnych były MB01b i MB06. Stąd w niniejszej analizie porównano odporność tylko tych dwóch membran na badane kwasy: HCl (stężenie 35-38%), HNO₃ (stężenie 50-63%), H₂SO₄ (stężenie 50%) i H₃PO₄ (stężenie 75%). Test przeprowadzono wyłącznie dla MB01b i porównano z danymi literaturowymi dla MB06¹.

Analizę przeprowadzono w temperaturze pokojowej ok. 20°C. Dla każdej próbki określono masę wyjściową M [0].

Szklane zlewki laboratoryjne wypełniono kwasami. Układ testowy składał się zatem z 8 zlewek z kwasami, w których umieszczono po 6 próbek.

- Po 4 godzinach pobrano i wyplukano 2 próbki.

Membrana	D50 [μm]
RTP2*	25,5
TE-03	4,1
TE-02	0,5
TE-05	2,0
TE-04	0,3

*po usunięciu lepszczka organicznego w 450°C

Tabela 4. Lista badanych materiałów z ich D50

- Po 12 godzinach pobrano i wyplukano kolejne dwie próbki.
 - Po 24 godzinach pobrano i wyplukano ostatnie dwie próbki.
- Po ponownym wysuszeniu próbek określono ich ubytek masy. Liczność próbek na rodzaj kwasu wynosił 6. Liczność próbek na pojedynczą membranę wynosił 24.

Na zakończenie badania wszystkie próbki wysuszone i ponownie zważono. Na podstawie obliczeń ubytku masy oszacowano odporność materiału na kwas.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Analiza ziarnowa

Rozkład wielkości cząstek badanych surowców na membrany filtracyjne przedstawiono na rys. 2. Najdrobniejszymi cząstkami charakteryzuje się materiał TE-04, materiał ten charakteryzuje się najwyższą czystością chemiczną składu, co przedstawiono w tabeli 2. Materiały o kolejnych najdrobniejszych cząstkach są to TE-02, TE-05, TE-03 i jako ostatni RTP2.

Badane mieszaniny proszków wraz z ich D50 przedstawiono w tabeli 4.

Parametr D50 oznacza, że 50% wszystkich cząstek w tej mieszaninie ma średnicę mniejszą niż wartość D50. Wybrane materiały charakteryzowały się różnym rozkładem wielkości cząstek. Właściwość ta była potrzebna, aby zapewnić pożądany zakres filtracji. Pomiary wykonano za pomocą urządzenia Malvern MasterSizer3000, uzyskując wyniki przedstawione na rys. 2.

Na podstawie zebranych wyników wybrano składy membran do dalszych badań. Wybrane składy przedstawiono w tabeli 3. Poprawność doboru pod względem właściwości użytkowych wybranych składów membran analizowano za pomocą metody DTA, testu przepuszczalności, testów wytrzymałości mechanicznej oraz badania odporności na kwasy. Wyniki przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

3.2. Wybór metody nanoszenia membran Natryskiwanie

Do osadzania używano pistoletu Krautzberger HS-30 zasilanego sprężonym powietrzem. W trakcie osadzania wykorzystywano ciśnienie w zakresie 0,08-0,55 MPa. Próby pokrycia natryskowego rozpoczęto od przygotowania zaczynu z mieszaniny RTP2+TE-02+TE-03. Podłoża ceramiczne pokryte zawiesziną przedstawiono na rys. 3.

Zastosowanym materiałem ceramicznym był RaFo-MF-401e¹⁰. Zawiesiny posiadały taki sam skład jak membrana MB-02, jednak zoptymalizowano je pod kątem możliwości nanoszenia ich metodą natryskiwania przez dodatek wody i substancji organicznych. Zawiesiny V-01 i V-02 różnią się ilością wody i dodatków organicznych. Wyniki osadzania się zawiesiny V-01 i V-02 przedstawiono odpowiednio na rys. 3a i 3b. Na obu bloczkach testowych widoczne są pęknięcia, które wskazują na problemy z przyczepnością membran do podłoża. Membrana oddziela się od rdzenia ceramicznego w procesie spiekania. Taka sytuacja jest nie do zaakceptowania i prowadzi do braku gwarancji wysokiej jakości pokrycia.

Występowanie pęknięć wskazuje, że ta metoda osadzania nie jest wystarczająca do nanoszenia membran na rdzeniach wysokoporowatych RaFo-MF-401e¹⁰. Grubość osadzonej warstwy nie można dokładnie kontrolować i jest ona stosunkowo gruba. Zbyt duża grubość powoduje naprężenia pomiędzy rdzeniem a membraną. Dlatego uznano tą technikę za nienadającą się do nanoszenia opracowanych membran.

Metoda zanurzeniowa

Próby nanoszenia techniką zanurzeniową w gęstwie przeprowadzono na próbkach o wymiarach 25x25x10 mm w jakości RaFo MF 401e^{1,10}. Pierwszym zadaniem było przygotowanie

odpowiedniej gęstwy do powlekania zanurzeniowego. W tym celu dobrano skład suchej membrany MB02 (patrz tabela 2) i wzbogacono go dodatkami oraz wodą w celu uzyskania prawidłowej reologii tej zawiesiny. Skład badanych gęstw przedstawiono w tabeli 5.

Gęstwa D-00 oparta jest bezpośrednio na MB02 i nie może być stosowana do osadzania zanurzeniowego ze względu na niedostateczne upłynnienie, stąd też ten rodzaj gęstwy nie był dalej badany. Druga zawiesina D-01 oparta jest na składzie membran MB02 z modyfikacjami pozwalającymi na zwiększenie jej przydatności do osadzania membran techniką zanurzeniową. Dostosowanie składu osiągnięto poprzez zwiększenie zawartości wody i redukcję substancji stałych. Ponadto zbadano wpływ zmniejszonej zawartości wody na właściwości gęstwy. Jednakże te odchylenia w zakresie $\pm 2\%$ dały wynik negatywny. Wzrost zawartości wody powodował wzrost penetracji zaczynu w materiał rdzenia ceramicznego. Z tego powodu grubość membrany była jeszcze trudniejsza do kontrolowania. Zmniejszenie zawartości wody skutkowało wyższą lepkością zawiesiny, co zwiększało ilość pęcherzyków powietrza w nanoszonej warstwie. Pęcherze powietrza przerywały ciągłość warstwy filtracyjnej tworząc niepożądane defekty powierzchni. W związku z tym w dalszych badaniach wykorzystano i zaprezentowano kompozycję D-01.

Następnie przygotowano cztery rodzaje próbek w celu sprawdzenia powtarzalności tej techniki:

- podłoża RaFo-MF-401e bez dodatkowego pokrycia pośredniego,
- podłoża RaFo-MF-401e z wypaloną warstwą pośrednią RTP2,
- podłoża RaFo-MF-401e z wypaloną warstwą pośrednią (RTP2+TE-02+TE-03),
- podłoża referencyjne RaFo-MF-401e bez żadnego pokrycia.

Wykonane próbki przedstawiono na rys. 4. Jakość próbek pokrytych techniką zanurzeniową, nie była wystarczająca do dalszej analizy. Nie udało się uzyskać prawidłowego pokrycia całej powierzchni próbki, nawet biorąc pod uwagę opisaną wcześniej próbę optymalizacji składu membrany. Z tego powodu metoda nie była dalej analizowana.

Nanoszenie za pomocą rakla

Ostatnim rozwiązaniem, które zostało przetestowane i opracowane do celów osadzania membran, jest metoda raklowa. Technika ta wykorzystuje plastikową raklę do bezpośredniego pokrycia podłoża. Osadzanie membran na prostych powierzchniach rdzenia ceramicznego bez żadnych otworów i rowków jest stosunkowo proste i można je przeprowadzić za pomocą standardowych dostępnych rakli. Pokrycie bardziej skomplikowanych powierzchni byłoby trudniejsze i wymagałoby specjalnie wyprofilowanych rakli, co jest rozwiązaniem niestandardowym. W związku z tym koszt opracowanej technologii byłby wyższy.

Do osadzania suchych proszków na rdzeniach, zastosowano technikę raklową. Dzięki temu można stosować surowce w postaci proszku i nie ma konieczności mieszania ze spoiwami i dodatkami w celu wytworzenia gęstwy. Upraszcza to cały proces, zapewniając korzyści ekonomiczne i niezawodnościowe. Proszek nakłada się na podłoże i równomiernie rozprzodza za pomocą rakla. Eliminuje to konieczność stosowania innych narzędzi i jest bardzo tanie. Osadzona membrana ma powtarzalną grubość. Proszek wypełnia wszelkie ubytki na powierzchni rdzenia ceramicznego. Jakość metody jest niezależna od wszystkich badanych membran.

Jest to pierwsza metoda, która może być wykorzystana

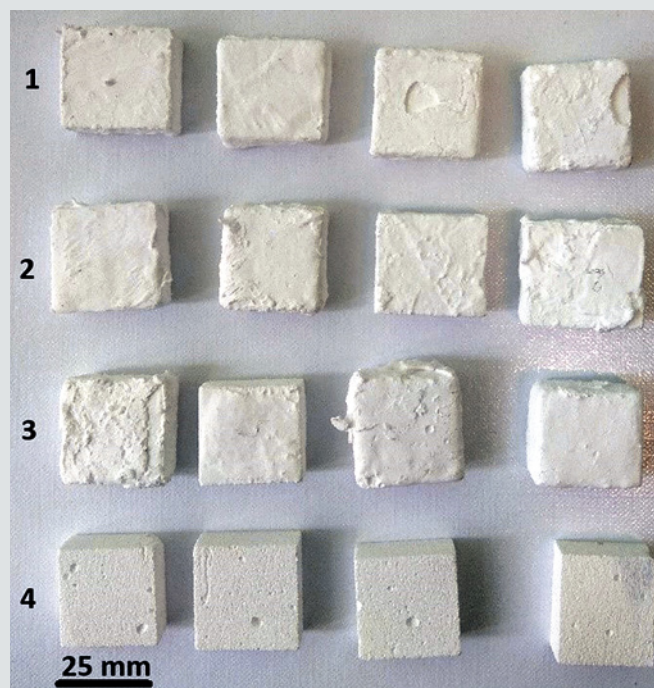
do dalszych badań. Jakość osadzonej membrany po spiekaniu przedstawiono na rys. 5. Grubość rdzenia oraz średnica zewnętrzna i wewnętrzna tej próbki wynoszą odpowiednio 1–1,5, 21 i 6 cm. Nie ma widocznych pęknięć ani odprysków. Dlatego metodą tą stosowano dalej we wszystkich kolejnych badaniach i wybrano ją jako główną metodę osadzania membran na wysokoporowatych podłożach RaFo-MF-401e.

Ustalenie warunków wypalania

Po osadzeniu membran wybraną techniką spiekano je razem z wcześniej wypalonymi porowatymi podłożami ceramicznymi. Podczas pierwszych prób z membranami MB-01 stwierdzono, że ich przyczepność do porowatej ceramiki nie jest wysoka, dodatkowo jakość filtracji filtrów pokrytych tą membraną jest słabsza niż oczekiwano. Było to spowodowane tym, że niektóre składniki MB-01 były na bazie związków SiO_2 .

Surowiec [%]	Symbol zawiesiny	
	D-00	D-01
H ₂ O	6,104	25,488
PS1	0,004	0,044
CE-64	0,012	0,128
RTP2	46,94	37,172
TE-03	18,776	14,868
TE-02	28,164	22,304

Tabela 5. Skład badanych zawiesin do osadzania membran metodą zanurzeniową



Rys. 4. Wyniki pokrywania próbek ceramicznych metodą zanurzeniową [1 – membrana pośrednia (RTP2+TE-02+TE-03) + pokrycie gęstwą; 2 – membrana pośrednia (RTP2) + pokrycie gęstwą; 3 – pokrycie gęstwą (bez warstwy pośredniej); 4 – materiał referencyjny RaFo MF-401e (porównanie)]

Podczas spiekania w wyższych temperaturach związki SiO_2 zmieniają skład fazowy. Przy niższych temperaturach szczytowych efekt ten nie występował, a membrana filtracyjna wykazywała zwiększoną wydajność. W pozostałych mieszaninach obecny był także materiał RTP2 (jedeny składnik mieszaniny MB-01). Stąd MB01 należy spiekać w maksymalnej temperaturze równej 1480°C , wszystkie pozostałe membrany spiekano w maksymalnej temperaturze 1700°C .

3.3. Wyniki analizy DTA

Mieszanka MB03 składa się tylko z jednego rodzaju proszku tlenku glinu o wysokiej czystości (patrz. Tabela 3). Z tego względu skład materiału jest najmniej złożony z chemicznego punktu widzenia. Dlatego przedstawiona krzywa DTA dla tego materiału jest najmniej złożona (patrz rys. 6).

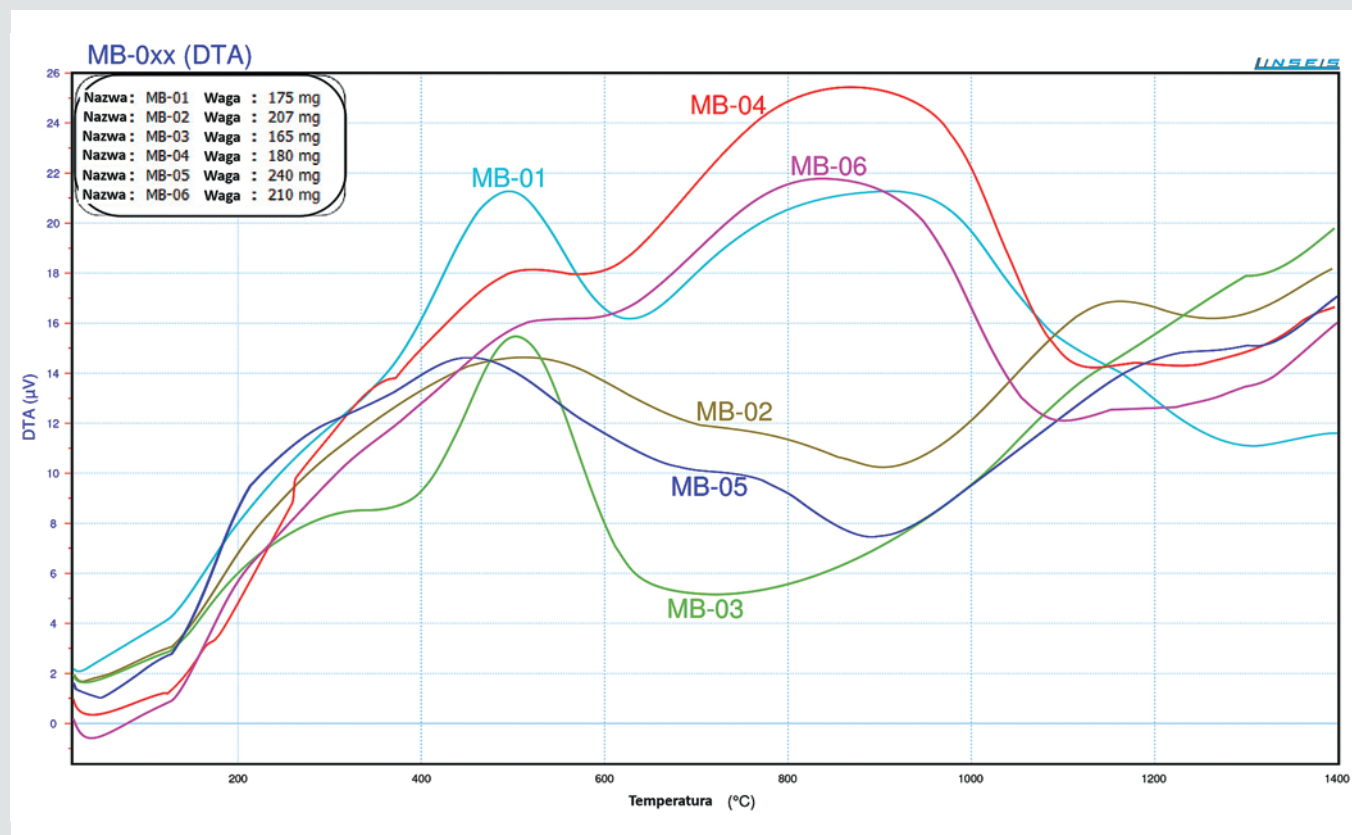
W analizowanym zakresie temperatur do 1400°C dla materiału MB03 są widoczne dwa piki endotermiczne (bilans wymiany



Rys. 5a. Podłoże ceramiczne pokryte metodą raklową, cały dysk



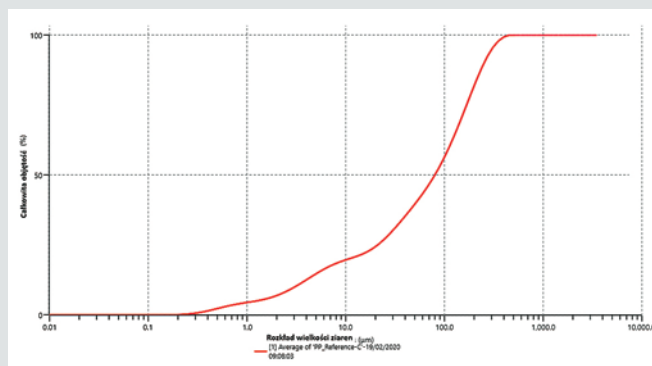
Rys. 5b. Podłoże ceramiczne pokryte metodą raklową, widok w dużym powiększeniu



Rys. 6. Krzywe DTA w funkcji temperatury

ciepła z otoczeniem jest ujemny, dochodzi do pochłaniania energii z otoczenia). Całkowita zawartość Al_2O_3 w MB03 wynosi 99,7%. Ponadto około 98% tej ilości to alfa Al_2O_3 , pozostała część to głównie gamma Al_2O_3 . Typ alfa ma strukturę romboedryczną lub trygonalną, natomiast gamma ma strukturę sześcienną. Materiał powinien charakteryzować się wysoką czystością Al_2O_3 , jednak w materiale tym mogą pojawić się pewne zanieczyszczenia powstałe m.in. podczas kalcynacji, mielenia proszków, w trakcie procesu produkcji proszków ceramicznych. Pierwszy widoczny pik na krzywej DTA występuje w temperaturze ok. 300°C i prawdopodobnie ma związek z usunięciem fizycznie związanej wody (brak reakcji chemicznej) z powierzchni materiału. Pierwszy endotermiczny pik wystąpił w temperaturze ok. 500°C i najprawdopodobniej jest związany z usuwaniem jednocząsteczkowego H_2O (wody chemicznie związanej siłami Van der Waala) z powierzchni cząstek. Obecność wody związanej chemicznie w materiale Al_2O_3 mogła wystąpić ze względu na jego wysoką higroskopijność, spowodowaną procesem kalcynacji i drobnego mielenia. Kolejny pik jest egzotermiczny (bilans wymiany ciepła z otoczeniem jest dodatni, dochodzi do wydzielania energii do otoczenia) i występuje w temperaturze ok. 700°C. Pik ten związany jest z osiągnięciem przez cząstki możliwie najniższej energii wiązania. Kolejny pik endotermiczny rozpoczyna się od temperatury około 800°C i jest związany z tworzeniem wiązań jonowych pomiędzy cząstkami ceramiki w trakcie końcowego spiekania ziaren ceramicznych ze sobą. Mały pik na krzywej DTA w temperaturze ok. 1300°C (w fazie nagrzewania) może być związany z usunięciem zanieczyszczeń karbonitowych lub zmianą tlenku glinu gamma na tlenek glinu alfa.

Materiał RTP2, będący jedyną zawartością MB01, składa się z mieszaniny 95% różnych tlenków glinu i 5% mieszaniny

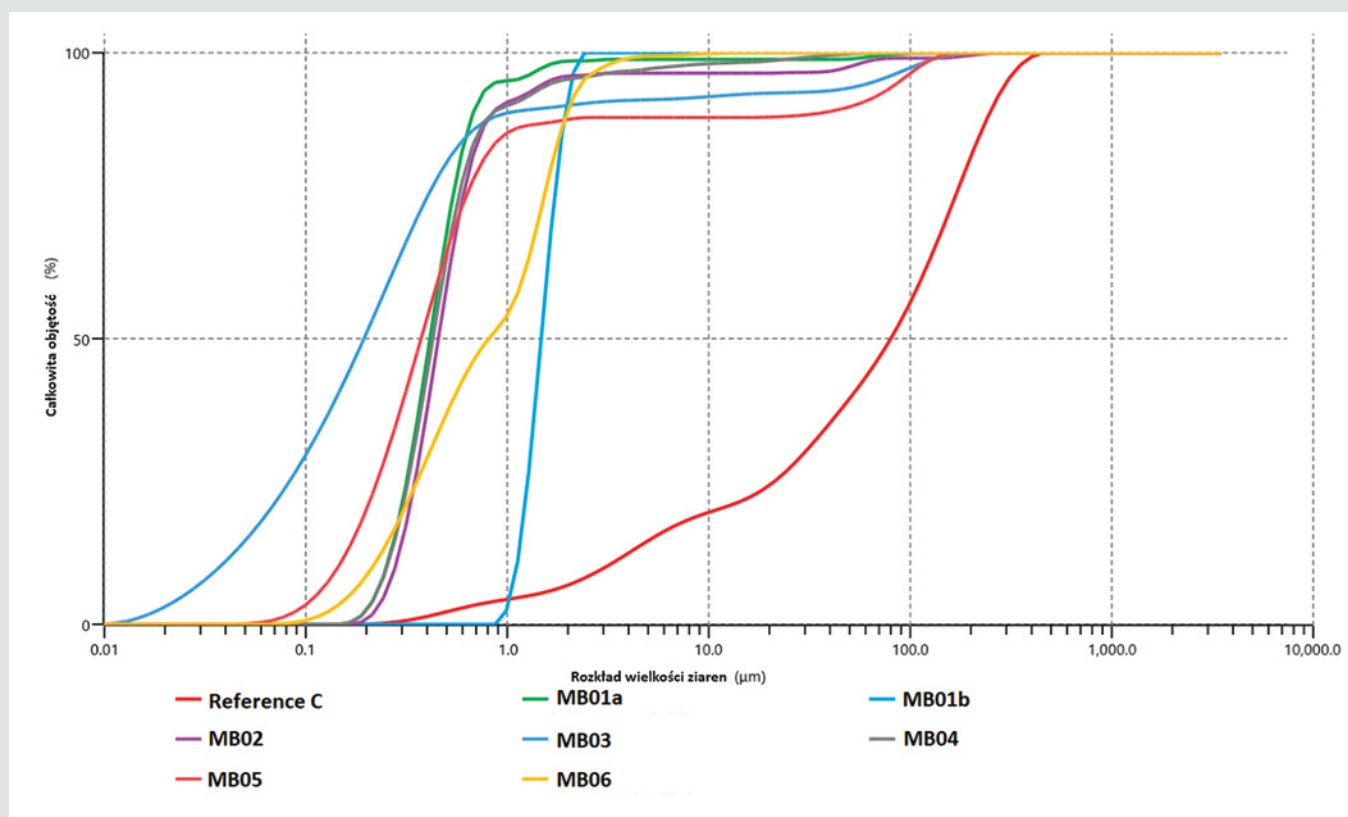


Ryc. 7. Rozkład wielkości cząstek mineralnej zawiesiny referencyjnej C

składników krzemianowych i alkalicznych. Nie zawiera węglanów i/lub fluorytu. W przypadku krzywej DTA dla tego materiału, którą przedstawiono na rys. 6, można zaobserwować następujące zakresy:

- Usuwanie wody związanej fizycznie do około 100°C,
- Usuwanie wody związanej chemicznie w temperaturze około 490°C,
- Od 650°C do ok. 1200°C następuje wzajemne oddziaływanie faz mieszanych składników krzemianowych i alkalicznych w połączeniu z tlenkami glinu,
- Od 1300°C rozpoczynają się reakcje spiekania ceramiki.

We wszystkich pozostałych membranach materiał RTP2 jest stale obecny. Stąd ich interpretacja jest trudniejsza, a kształt pozostałych krzywych DTA bardziej złożony w porównaniu do MB03 czy nawet MB01. Jednakże, podobnie jak w przypadku innych opisanych przypadków, piki są obecne i wyglądają niezwykle podobnie, ze względu na różne materiały tlenku glinu



Rys. 8. Rozkład wielkości cząstek permeatów przefiltrowanych przez różne membrany i rozkład wielkości cząstek filtratu referencyjnego C (przed filtracją)



Rys. 9. Grubość membrany MB-01a naniesionej na RaFo-MF-401e (przykładowa próbka)

L,p.	Nazwa membrany	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	D95 [µm]	D99 [µm]
1	MB01a	0,250	0,413	0,688	0,948	53,6
2	MB01b	1,11	1,47	1,96	2,09	2,33
3	MB02	0,278	0,455	0,869	1,60	75,8
4	MB03	0,0372	0,19	1,26	67,1	134
5	MB04	0,252	0,427	0,892	1,79	26,6
6	MB05	0,144	0,374	43,4	88,6	131
7	MB06	0,214	0,811	2,01	2,38	3,95
8	Zawiesina Referencyjna C (Filtrat)	3,06	80,0	252	303	389

Tabela 6. Rozkład wielkości cząstek permeatów

	MB01a	MB01b	MB02	MB03	MB04	MB05	MB06
Średnia grubość [µm]	229	272	267	291	278	301	211
Odchylenie standardowe [µm]	56	65	51	59	61	55	70

Tabela 7. Porównanie grubości różnych membran

i RTP2 będący głównym składnikiem wszystkich innych membran. Oczywiście główne mechanizmy determinujące kształt krzywych DTA dla poszczególnych membran mają różną siłę w zależności od proporcji materiałów.

3.4. Wielkość porów

Wielkość porów membrany można pośrednio oszacować za pomocą przedstawionej metody filtracji, tylko w przypadku zastosowania zawiesiny referencyjnej o dokładnie znanej wielkości cząstek i rozkładzie wielkości cząstek. Aby spełnić ten wymóg, przetestowano kilka różnych zawiesin, m.in. zawiesiny na bazie kawy i mąki w proszku oraz zawiesiny na bazie proszku mineralnego. Ze wszystkich testowanych zawiesin najlepszą okazała się zawiesina referencyjna oznaczona jako zawiesina referencyjna C, która opierała się na mieszance proszków mineralnych. Wybrane zawiesiny zawierają następujące składniki:

Płyny:

- H2O (97,37 %)
- CE-64 (0,81 %)

ciała stałe:

- CT-3000SGLS (0,32 %)
- NO-201 (0,32 %)
- NO-325 (0,32 %)
- Wypalony RTP2 (0,39 %)
- Alodur O-0,5 (0,45 %)

Substancje stałe dodano do wody i mieszano. Proces odbywał się w temperaturze ok. 20°C. Rozkład wielkości cząstek mineralnych w zawieszynie referencyjnej C pokazano na rys. 7.

Zawiesina ta pozwala na pokrycie rozkładu wielkości cząstek pomiędzy 0,2 µm a około 400 µm. Zakres ten jest wystarczający do pośrednich pomiarów wielkości porów membran filtracyjnych. Mikrofiltracja pozwala na obecność w filtracie cząstek mniejszych niż 10 µm. Zatem zawiesina referencyjna C spełnia ten wymóg.

Rozkład wielkości cząstek różnych przefiltrowanych permeatów przez różne membrany przedstawiono na rys. 8 i w tabeli 6.

Dodatkowo w tabelach 6 i na rys. 8 przedstawiono rozkład wielkości cząstek w filtracie referencyjnym C (zawiesina przed filtracją). Jedynie membrany MB01b i MB06 spełniają wymóg dotyczący maksymalnej granicy mikrofiltracji wynoszącej 10 µm, liczonej jako D99. Dlatego w kolejnych eksperymentach szczegółowo zbadano tylko te dwie membrany.

Wyniki uzyskane w laboratorium dla membrany MB06 są bardzo zbliżone do wyników uzyskanych na testowym urządzeniu filtracyjnym¹. Wyniki filtracji testowej mieściły się w przedziale 0,859–7,02 [µm] (D99).

3.5. Analiza grubości membran

Średnią grubość i odchylenie standardowe pomiarów grubości membrany przedstawiono w tabeli 7. Odchylenie standardowe wyników jest stosunkowo równomierne, ale średnia grubość różni się w zależności od rodzaju membrany. Membrany odznaczające się najmniejszą grubością to membrany MB06 i MB01a. Natomiast membrany wykazujące największą grubość to membrany MB03 i MB05.

3.6. Analiza przepuszczalności

Badanie przeprowadzono przy użyciu tego samego układu badawczego, co w przypadku pomiarów rozkładu wielkości porów membrany. Przedstawiono to na rys. 1. Próbki do badań miały średnicę równą 60 mm. Aby uzyskać skuteczność filtracji wolną od jakichkolwiek zanieczyszczeń, zastosowanym filtrem była woda demineralizowana. Dodatek substancji stałych do cieczy zmniejszyłby skuteczność filtracji i uzależniłby filtrację od składu filtratu. Każdy test filtracji powtarzano czterokrotnie z 250 ml wody. Czas pracy mierzono w sekundach, a badanie prowadzono do momentu przepłynięcia całej wody przez badaną membranę. Na podstawie bezpośrednich pomiarów czasu i objętości wody obliczono prędkość przepływu wody,

którą podano w litrach na minutę. Skuteczności filtracji próbek pokrytych membranami przedstawiono na rys. 10. Słupki błędów podano jako odchylenia standardowe prędkości filtracji.

MB-01a wykazuje najwyższy przepływ. Założono, że przyczyną były wady membrany spowodowane zbyt wysoką temperaturą spiekania. Wynik ten jest dobry, jeśli zostanie powiązany z pomiarami rozkładu wielkości cząstek (patrz tabela 4). MB01a ma największe pory, stąd jego wydajność przepływu jest najwyższa. Kolejną membraną zapewniającą najwyższą efektywność przepływu jest MB04. Niestety membrana ta nie spełnia wymagań dotyczących maksymalnej wielkości porów membrany. Po raz kolejny stosunkowo duże pory zapewniają stosunkowo wysoką wydajność przepływu. Membrany MB-02, MB-03, MB-05 charakteryzują się najniższą wydajnością przepływu (patrz rys. 10) i nie spełniają wymagań dotyczących wielkości porów membran poniżej 10 μm (patrz tabela 6). Uzyskane wyniki potwierdzają, że MB01b i MB06 są najodpowiedniejszymi mieszankami na membrany filtracyjne w mikrofiltracji.

3.7. Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość mechaniczna

Zestawienie wstępnych pomiarów wytrzymałości mechanicznej podano w tabeli 8.

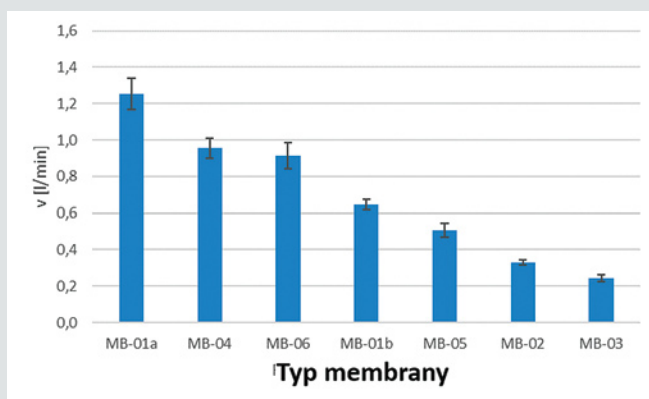
Według literatury wytrzymałość na zginanie gęstego mulitu jest wysoka¹¹ i wynosi ok. 150–500 MPa, ale maleje proporcjonalnie do porowatości. Według literatury¹² wytrzymałość na zginanie można zwiększyć przez dodatek SiC do mulitu, a dla materiałów porowatych może osiągnąć wartość ok. 0,8 MPa. Dodatek innych cząstek materiału np. włókien ceramicznych do mulitu może poprawić jego właściwości mechaniczne¹³.

Próbki pokryte membranami MB01b i MB06 wykazują wyższą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z próbkami RaFo-MF-401e niepokrytymi membranami^{4,10}. Próbki nie pokryte wykazują wytrzymałość mechaniczną równą $1,45 \pm 0,19$ [MPa]. Oznacza to, że wytrzymałość mechaniczna próbek pokrytych MB01b i MB06 wynosi ok. odpowiednio o 15% i 70% więcej, co potwierdza, że zastosowanie membran poprawia jakość filtracji i wytrzymałość mechaniczną materiału porowatego podłoża ceramicznego. Wyniki uzyskane dla obu membran są zadowalające.

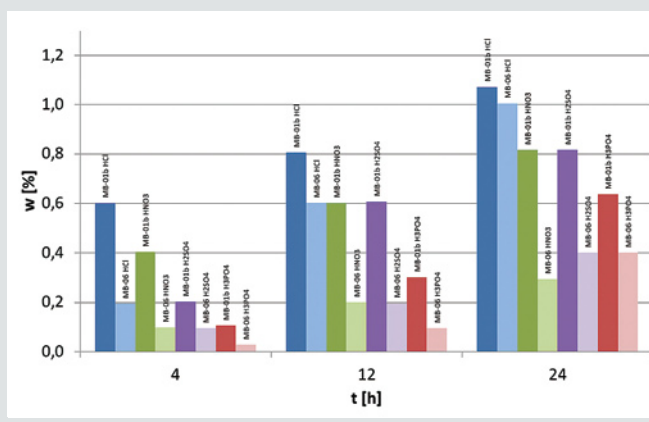
Wytrzymałość mechaniczna po szokach termicznych

Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick Z050 TN ProLine. Do wykonania badań, po zakończeniu testu filtracji, wybrano membrany MB01b i MB06. Materiał ceramiczny o typie RaFo-MF-401e pokryto metodą rakłową membranami MB01b i MB06. Dla każdej kombinacji wykonano i zweryfikowano 30 próbek testowych. Po przygotowaniu próbki poddano podwójnemu szokowi termicznemu, którego maksymalna temperatura wynosiła 1000°C, a następnie ok. 25°C. Aby przeprowadzić ten test, próbki o temperaturze pokojowej umieszczono w gorącym piecu o temperaturze 1000°C, trzymano je w nim przez 20 minut w celu wyrównania temperatury, po czym wyjęto i włożono do zimnej wody (około 25°C). Następnie próbki wysuszone i wykonano pomiary wytrzymałości mechanicznej. Zestawienie pomiarów przedstawiono w tabeli 9.

Przeprowadzone szoki termiczne zmniejszyły wytrzymałość mechaniczną obu membran o około 70% dla każdego badanego wariantu próbki pokrytej membranami MB01b i MB06. Po szokach termicznych próbki pokryte MB06 wykazują o około 34% wyższą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu do próbek pokrytych membraną MB01b. Potwierdza to znacznie lepsze właściwości mechaniczne membran MB06. Do wszystkich zastosowań wysokotemperaturowych lub takich, w których mogą wystąpić cykle termiczne, zalecane są membrany MB06.



Rys. 10. Podsumowanie efektywności filtracji



Rys. 11. Podsumowanie straty masy membran po narażeniu kwasami

3.8. Wytrzymałość na korozję i środowisko kwasowe

Ostateczne wyniki przedstawiono na rys. 11 jako ubytek materiału próbki. Biorąc pod uwagę, że najbardziej zewnętrznym materiałem była membrana, szacuje się, że ubytek masy dotyczy głównie jej.

Kwasoodporność MB01b w tym doświadczeniu porównano z kwasoodpornością MB06, która jest przedstawiona w literaturze⁴. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że membrany MB01b charakteryzują się wyższą wrażliwością na kwasy w porównaniu z membranami MB06. Ma to miejsce, ze względu na większą procentową zawartość Si i mniejszą procentową zawartość Al w materiale MB01b. W przypadku membran MB06 większa procentowa zawartość Al zwiększa oporność tej membrany na kwasy, ponieważ materiał ten jest generalnie bardziej odporny na kwasy w porównaniu do Si.

	MB01b	MB06 [1]
Średnia [MPa]	1,68	2,47
σ [MPa]	0,27	0,28

Tabela 8. Wstępne pomiary wytrzymałości mechanicznej

	MB01b	MB06
Średnia [MPa]	0,478	0,642
σ [MPa]	0,093	0,161

Tabela 9. Pomiary wytrzymałości mechanicznej po szokach termicznych

Dłuższe czasy przetrzymywania próbek w kwasach zwiększają ubytek masy wszystkich badanych membran dla wszystkich stosowanych kwasów. Fakt ten jest logiczny ze względu na fakt, że dłuższy czas trawienia musi zwiększać ilość materiału usuwanego z próbki. Dlatego wyniki są spójne w porównaniu z czasem trawienia.

Na podstawie danych zamieszczonych na rys. 11 najmniej- szym wpływ na membranę ma HNO₃.

Największy wpływ na utratę masy membran miał HCl. W tym przypadku ubytek masy był największy, dodatkowo wzrost ubytku masy w funkcji czasu przebywania w kwasie był najbardziej dynamiczny. Oznacza to, że środek ten trawi membrany najsukuteczniej i był najbardziej niebezpieczny dla opracowanych membran.

Trend wzrostu ubytku masy membran spełnił się także dla dwóch innych kwasów: H₂SO₄ i H₃PO₄. Membrana MB06 była znacznie bardziej stabilna wobec tych kwasów w porównaniu do membran MB01b.

4. Podsumowanie

Do badań membran wykorzystano pięć różnych proszków ceramicznych: RTP2, TE-02, TE-03, TE-4 i TE-5. Najdrobniejsze ziarna ceramiczne posiada materiał TE-04, który ma również najwyższą czystość Al₂O₃. Kolejnymi najlepszymi materiałami są TE-02, TE-05, TE-03 i ostatni RTP2.

Stwierdzono, że metoda nanoszenia membran mechanicznie za pomocą rakla jest najbardziej stosowną i niezawodną metodą pozwalającą na uzyskanie warstwy membrany pozbawionej wad i o pożądanej grubości. Technika ta umożliwiła pokrycie podłoża ceramicznych różnymi opracowanymi mieszaninami membran. Dzięki tej metodzie nie ma konieczności przygotowywania dodatkowej gęstwy. Dzięki temu proces jest prostszy, tańszy i skuteczniejszy. Technika ta pozwala na produkcję membran o bardzo wysokiej jakości.

Badając skuteczność filtracyjną różnych membran stwierdzono, że MB06 i MB01b pozwalają na uzyskanie jak najdrobniejszych porów na powierzchni filtra, dlatego ich jakość filtracji była najwyższa w porównaniu do wszystkich innych testowanych ceramicznych kompozycji filtracyjnych. Dlatego też tylko te dwa typy membran będą stosowane jako końcowe warstwy filtracyjne.

Obie membrany charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną, odpornością na kwasy i odpornością na szoki termiczne. MB01b ma mniejsze pory, a co za tym idzie, nieco lepszą jakość filtracji, ale ma znacznie słabszą wytrzymałość mechaniczną, odporność na kwasy i odporność na szoki termiczne w porównaniu do MB06. Dlatego obie membrany uzupełniają się, a ich zastosowanie może zależeć od zastosowania.

Zbadano i potwierdzono kompatybilność membrany i podłoża ceramicznego oraz odporność membrany na możliwe agresywne środowiska pracy. Dyski filtracyjne pokryte membranami MB06 i MB01b są w stanie zatrzymać cząstki większe niż 2,5 μm (jak D95).

Podziękowania

Projekt POIR.01.01.01-00-0113/17 współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach programu Inteligentny Rozwój. Projekt realizowany w ramach konkursu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju „Szybka Ścieżka” ■



PRZYPISY

- P. Pitturff, W. Młoczek, D. Jurków, Complex validation of novel mullite-based ceramic filters for microfiltration purposes, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 20[1] (2023) 360–370.
- D. Das, N. Kayal, Influence of additive contents on the properties of SiC ceramic membranes and their performance in oil-water separation, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 20[3] (2023) 1715–1729.
- J. Fu, Z. Li, J. Wang, Q. Fu, X. Wang, P. Yan, W. Li, S. Li, Fibrous ceramic membrane constructed by mullite whiskers for the treatment of oil-in-water emulsions, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, (2023). <https://doi.org/10.1111/ijac.14471>
- H. Chen, T. Fuhlbrigge, X. Li, Automated industrial robot path planning for spray painting process: a review", pp. 522–527 in *Proceedings of the 2008 IEEE International Conference on Automation Science and Engineering*, 2008.
- X. Tang, X. Yan, Dip-coating for fibrous materials: Mechanism, methods and applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81 (2017) 378–404.
- A. G. Bailey, The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating, *Journal of electrostatics*, 45[2] (1998) 85–120.
- H. Frey, H. R. Khan (Eds.), *Handbook of thin film technology*, Springer, Berlin 2015.
- D. Jurków, T. Maeder, A. Dąbrowski, M. Santo Zarnik, D. Belavič, H. Bartsch, J. Müller, Overview on low temperature co-fired ceramic sensors, *Sensors and Actuators A: Physical*, 233 (2015) 125–146.
- L. E. Scriven, Physics and applications of dip coating and spin coating, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 121[717] (1988).
- RaFo-MF-401-E datasheet, Strona internetowa <http://rauschert.com.pl/img/files/PDF/ProjektUE/RaFo-MF-401-deutsch.pdf>, 2022 (dostęp 29.06.2023)
- J. Anggono, Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis, *Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis, Jurnal Teknik Mesin.*, 7[1] (2005) 1–10.
- S. Akpinar, I.A. Altun, K. Onel, "Effects of SiC addition on the structure and properties of reticulated porous mullite ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 2727–2734.
- K. Cui, Y. Zhang, T. Fu, J. Wang, X. Zhang, Toughening Mechanism of Mullite Matrix Composites: A Review, *Coatings*, 10[7] (2020).