

УДК 666.3-127.7

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРОНИЦАЕМОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ С МИКРОФИЛЬТРУЮЩИМ СЛОЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Al_2O_3-CuO и $Al_2O_3-TiO_2-MnO_2$

© Канд. техн. наук Ю.Г. Павлюкевич¹, Н.Н. Гундилович¹, канд. техн. наук Ю.А. Климош¹, канд. техн. наук О. Кизиневич², канд. техн. наук О.В. Дымар³

¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

²Вильнюсский технический институт имени Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

³РУП «Институт мясомолочной промышленности», г. Минск, Беларусь

Исследованы процессы формирования структуры проницаемой высокоглиноземистой керамики для микрофльтрации дисперсных гидросистем. В системе Al_2O_3-CuO формирование поровой структуры идет за счет образования агломератов кристаллов $CuAlO_2$ пластинчатой формы, что позволяет получать микрофилтрующие материалы с развитой сетью открытых сквозных пор щелевидной формы. Каркас микрофилтрующих покрытий, полученных в системе $Al_2O_3-TiO_2-MnO_2$ представлен макропористыми частицами, которые придают материалу уникальные филтрующие свойства вследствие особенностей электроповерхностного и адсорбционного взаимодействия на границе раздела мембрана — дисперсная система. Микрофилтрующие материалы, полученные при температуре 1250 °С, характеризуются размером пор 1—10 мкм, открытой пористостью 38,90—48,42 % и коэффициентом проницаемости при толщине 6,15—6,25 мм — $(1,566-1,669) \cdot 10^{-7} m^2$.

Ключевые слова: подложка, микроструктура, пористость, проницаемость, мембрана, микрофилтрация.

The processes of structure formation of permeable high-alumina ceramics for microfiltration of disperse hydrosystems were investigated. Structure of the materials received in Al_2O_3-CaO system is represented by $CuAlO_2$ crystals agglomerates, which allows obtaining a microfiltration material with an extensive network of slit-shape pore channels. The structure-forming particles of membrane received in $Al_2O_3-TiO_2-MnO_2$ are represented by macroporous particles which give unique filtering properties for the material due to adsorption and electro-surface interactions. The average pore diameter of the microfiltration materials received at 1250 °C is 1—10 μm, the open porosity — 38,90—48,42 %, the permeability coefficient of the multilayer membranes (thickness 6,15—6,25 mm) — $(1,566-1,669) \cdot 10^{-7} m^2$.

Keywords: substrate, microstructure, membrane, porosity, permeability, membrane, microfiltration.

1. Введение

В настоящее время мембранные процессы широко используются во многих отраслях производства, в том числе при переработке сырья в пищевой промышленности. Использование мембранных методов сепарации позволяет проводить очистку либо концентрирование растворов без подогрева и выпаривания, что значительно снижает энергоёмкость процессов обезвоживания овощных и фруктовых соков, экстрактов, концентрирования молочных белков по сравнению с процессами выпаривания или вымораживания, улучшает качество и повышает выход готовых продуктов. Мембранные методы сепарации применяются для

подготовки технологической воды, стабилизации безалкогольных напитков и виноградных вин, концентрирования натуральных соков, пастеризации, извлечения ценных компонентов из технологических стоков различных производств.

При сепарации и концентрировании биологических сред в качестве дисперсной фазы часто выступают макромолекулы, белки, коллоиды и бактерии. Размер частиц дисперсной фазы предполагает использование микрофилтрующих материалов с размером пор 0,1—10 мкм. Получение микрофилтрующих керамических материалов возможно за счет создания многослойных керамических композиций, состоящих из макрофилтрующей керамической под-



Павлюкевич Ю.Г.,
доцент



Гундилович Н.Н.,
аспирант



Климош Ю.А.,
доцент



Кизиневич О.



Дымар О.В.,
доцент

ложки и одного или нескольких микрофильтрующих слоев. Микрофильтрующие мембраны из-за высокой плотности имеют большое гидравлическое сопротивление. Для повышения производительности фильтрующих изделий толщина мембран должна быть минимальной. Тонкие мембраны не обладают достаточной для эксплуатации механической прочностью, поэтому наносятся на макропористую керамическую подложку, обладающую низким гидравлическим сопротивлением и обеспечивающую механическую прочность фильтрующему изделию [1, 2].

К материалам, применяемым для мембранных методов сепарации и концентрирования биологических сред, предъявляются следующие требования: высокая химическая устойчивость, механическая прочность, биоинертность, высокая степень однородности и бездефектности структуры.

Одним из наиболее перспективных материалов для получения многослойных керамических мембран является высокоглиноземистая керамика. Она обладает комплексом высоких физико-химических свойств, однако требует высоких температур синтеза. В работе рассмотрена возможность получения многослойных высокоглиноземистых мембран при сниженных температурах синтеза за счет введения связующих веществ и химически активных добавок. Изучены особенности формирования структуры многослойных пористых проницаемых высокоглиноземистых материалов для микрофильтрации биологических сред.

2. Методы исследования

2.1. Синтез материалов

В качестве наполнителя для синтеза высокоглиноземистых подложек применялся электрокорунд нормальный марки 14А ГОСТ 28818 фракции 100–250 мкм, в качестве связующего — глина Керамик-Веско и стекло марки ХТ-1. Мел волковысский применялся в качестве дополнительного порообразователя.

Глина Керамик-Веско ТУ У14.2-00282049-003, бой стекла медицинского ХТ-1 ГОСТ 19808, мел волковысский ГОСТ 17498 подвергались магнитному обогащению и измельчению в мельнице шаровой SPEEDY (Италия) методом совместного мокрого помола компонентов. Влажность шликера при помолу составляла 40–45 %, соотношение мелющих тел к сухой массе разма-

льваемого материала — 1,5:1. Помол вели до остатка на сите с сеткой № 0063 1,0–2,0 %. Полученный шликер смешивался с электрокорундом и поступал на сушку. К сухой массе добавлялась поливинилацетатная эмульсия в количестве 6–8 %. Прессование осуществлялось на гидравлических прессах при давлении 60 МПа. Образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» при температурах 1200–1300 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Отклонение от максимальной температуры обжига составляло ±10 °С.

Нанесение мембранного покрытия осуществлялось окунанием обожженных подложек в суспензию тонкодисперсных керамических порошков с последующим закреплением покрытия обжигом при температурах 1200–1300 °С.

Тонкодисперсные порошки получали методом соосаждения. Для синтеза тонкодисперсных порошков использовались водные растворы солей, в качестве осадителя применялся раствор аммиака ($\rho = 0,983 \text{ г/см}^3$). Все реактивы были марки «ч.д.а».

2.2. Изучение поровой структуры, физико-химических свойств и фильтрующей способности материалов

В качестве методов изучения поровой структуры и фильтрующей способности пористых проницаемых материалов применялись:

— равновесные (нетранспортные) методы исследования: электронная и оптическая микроскопия, методы определения открытой пористости. Микроструктура изучалась на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7600F (Япония), макроструктура — на оптическом микроскопе Leica DFC 280 (Германия).

— транспортные методы исследования, позволяющие определить коэффициент проницаемости материала. Определение коэффициента проницаемости осуществлялось на экспериментальной установке, изображенной на рис. 1, принцип работы которой основан на определении количества жидкости, прошедшей через фильтроэлемент за единицу времени.

Через штуцер 1 в установку подавалась вода, наполняя емкость 2. Постоянный уровень жидкости поддерживался непрерывным сливом избытка воды через патрубков 3. Исследуемые образцы фильтроэлементов в виде цилиндров диаметром

30 мм и высотой 5 мм помещались в держатель 5. Фиксировалось время истечения и объем жидкости, прошедшей через исследуемый образец. Коэффициент проницаемости исследуемого керамического материала рассчитывался на основе объема прошедшей через фильтроэлемент жидкости за единицу времени по формуле

$$K = \frac{\mu b V}{S t (P_1 - P_2)},$$

где K — абсолютный коэффициент проницаемости, м^2 ; μ — абсолютная (динамическая) вязкость жидкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$; b — толщина мембраны, м ; V — объем жидкости, прошедшей через мембрану м^3 ; P_1, P_2 — давление на входе и на выходе из капилляра соответственно, Па ; S — площадь фильтрующей поверхности, м^2 ; t — время истечения жидкости, с .

Определение механической прочности при сжатии проводилось на прессе гидравлическом марки Walter + baig серии LFM 100 (Швейцария).

Термический анализ осуществлялся на приборе DSC 404 F3 Pegasus® фирмы NETZSCH. Исследования проводились в интервале температур 25–1250 °C в инертной среде.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-7 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей. Излучение — $\text{Cu-K}\alpha$ и детектор — счетчик Гейгера. Скорость записи 1–2 °C/мин в области углов 2 θ от 10 до 70°.

3. Экспериментальная часть

Синтез высокоглиноземистой проницаемой подложки проводился при температурах 1200–1300 °C на основе керамических масс, включающих, %: электрокорунд 14а —

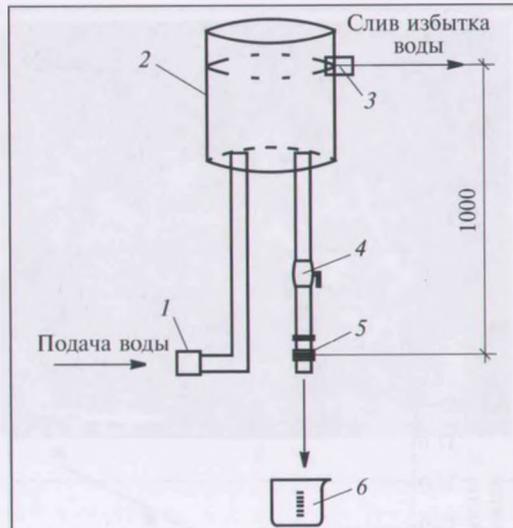


Рис. 1. Схема установки для определения коэффициента водопроницаемости 1, 3 — штуцер подачи воды и удаления ее избытка соответственно; 2 — емкость для воды; 4 — кран подачи воды на фильтр; 5 — держатель фильтроэлемента; 6 — мерная емкость

85,0–95,0, глина Керамик-Веско — 4,5–7,5, стекло ХТ-1 — 1,0–2,0, мел волковисский — 1,0–4,0.

Высокоглиноземистые проницаемые подложки в зависимости от температуры синтеза, количества и состава связующего характеризуются открытой пористостью — 34,50–37,06 %, механической прочностью при сжатии — 8,38–37,26 МПа.

Установлено, что алюмоборосиликатное стекло интенсифицирует процессы спекания высокоглиноземистого материала и при температуре 1250 °C обеспечивает прочное сцепление частиц электрокорунда. Введение мела в состав связующего вызывает кристаллизацию связки, степень кристалличности которой определяет уровень физико-химических свойств материалов.

Структура проницаемой высокоглиноземистой подложки, показанная на рис. 2, представлена развитой сетью каналобразующих пор щелевидной формы. Зерна электрокорунда имеют неправильную форму, средний диаметр частиц составляет

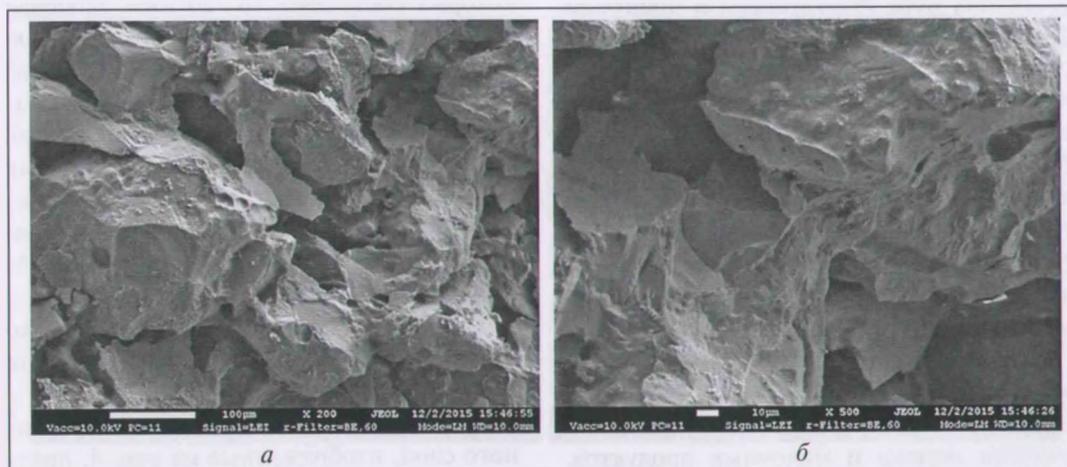


Рис. 2. Структура керамической подложки, полученной при температуре обжига 1250 °C, при увеличении: а — $\times 200$; б — $\times 500$

представлена развитой сетью открытых сквозных пор шелевидной формы, средний диаметр которых составляет 1–10 мкм, благодаря чему материал может быть использован для микрофльтрации дисперсных систем.

На рис. 5 видно, что толщина покрытия составляет 150 мкм, наблюдается проникновение частиц мембранного слоя в поры подложки на глубину 15–25 мкм. Открытая пористость материала мембранного покрытия составляет 38,9–42,4 %, коэффициент проницаемости мембранного фильтра толщиной 6,15 мм — $(1,566–1,657) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$, подложки толщиной 6,00 мм — $2,322 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$.

4. Заключение

При получении проницаемых высокоглиноземистых подложек для многослойных микро- и ультрафильтрующих материалов в качестве структурообразующего компонента применяли узкофракционированные порошки электрокорунда, в качестве компонентов связующего — глину Керамик-Веско, стекло ХТ-1 и мел волковысский. Использование связующего на основе глины Керамик-Веско и стекла марки ХТ-1 позволяет интенсифицировать процесс спекания высокоглиноземистой проницаемой керамики, благодаря образованию легкоплавких алюмосиликатных эвтектик, и при температуре обжига 1250 °С получать подложки, обладающие высокими эксплуатационными свойствами: механическая прочность при сжатии 27,41 МПа, открытая пористость 36,49 %, коэффициент проницаемости $2,07 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$.

При получении микрофильтрующих покрытий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—MnO}_2$ использование прокаленного гиббсита с добавками MnO_2 — 1–2 %, TiO_2 — 1–2 % позволяет создавать проницаемые материалы, каркас которых представлен макропористыми частицами. Полученная структура каркасообразующих частиц должна обеспечивать уникальные фильтрующие свойства вследствие особенностей электроповерхностного и адсорбционного взаимо-

действия, а также гелеобразования на границе раздела мембрана — дисперсная система. Микрофильтрующий материал характеризуется температурой обжига 1250 °С, размером пор 2–10 мкм, открытой пористостью 42,88–48,42 % и коэффициентом проницаемости при толщине 6,25 мм — $(1,573–1,669) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$. Проведенное исследование подтвердило возможность применения пористых проницаемых высокоглиноземистых подложек в качестве макро- и микрофильтрующих элементов в молочной промышленности.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ при соотношении компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CuO} = 9\text{:1}$ формирование поровой структуры идет за счет образования агломератов кристаллов CuAlO_2 пластинчатой формы, что позволяет получать микрофильтрующие материалы с развитой сетью открытых сквозных пор шелевидной формы. Материал, полученный при температуре обжига 1250 °С, характеризуется средним диаметром пор 1–10 мкм, открытой пористостью 38,9–42,4 %, коэффициентом проницаемости при толщине 6,15 мм — $(1,566–1,657) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Burggraaf A.J.* Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Elsevier science, 1996. 709 p.
2. *Nandi B.K.* Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. Applied Clay Science, 2008. № 42. P. 102–110.
3. *Qi H.* Effect of TiO_2 doping on the characteristics of macroporous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ membrane supports. Journal of the European Ceramic Society, 2010. № 30. P. 1317–1325.
4. *Aust U.* Development of microporous ceramic membranes in the system $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. J. Membr. Sci., 2006. P. 463–471.
5. *Horst Angela K.* Antimicrobial Effects of Metal Oxide Nanoparticles. The 2009 NNIN REU Research Accomplishments, 2009. P.1–8.
6. *Salavati-Niasari M., Davar F., Farhadi M.* Synthesis and characterization of spinel-type CuAl_2O_4 nanocrystalline by modied sol–gel method. Sol-Gel Sci Tech, 2009. P. 48–52.