



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 300

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 04 B 38/00

(21) PV 6466-89.V
(22) Přihlášeno 22 04 85
(30) Právo přednosti od 23 04 84
US (602683)

(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 08 07 92

(72) Autor vynálezu BROCKMEYER JERRY WAYNE,
HENDERSONVILLE (US)

(73) Majitel patentu SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG,
CHIPPIS (CH)

(54) Způsob přípravy keramického filtru

(57) Postup přípravy keramického filtru, při kterém se organický pěnový polymerní materiál, jako je například polyurethanový pěnový materiál, impregnuje vodnou suspenzí thixotropní keramické směsi na bázi oxidu hlinitého, která obsahuje fosforečnanové pojivo v množství přinejmenším 8 % hmot., přičemž potom následuje sušení a zahřívání takto impregnovaného polymerního pěnového materiálu při teplotě v rozmezí od 100 do 700 °C k odstranění organické složky z tohoto materiálu, a vypálení tohoto materiálu při teplotě vyšší, než 1 660 °C k odstranění fosforečnanové složky. Tím se získá porézní keramický filtr s pevnou zesintrovanou keramickou vazbou vhodný k filtraci tavenin kovů a pro jiné účely.

Vynález se týká způsobu přípravy keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou s pevnou zesintrovanou keramickou vazbou, přičemž jednotlivé částice tohoto filtru jsou navzájem pevně spojeny a minimalizují porozitu. Při výrobě tohoto filtru se nepoužívá žádného pojiva. Keramický filtr podle uvedeného vynálezu je zejména vhodný k filtraci tavenin kovů.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky jsou známy různé pórovité keramické pěnové materiály, kterých se používá jako filtrů pro roztavené kovy, zejména pro filtraci tavenin hliníku. Tato řešení jsou popsána například v následujících patentech Spojených států amerických č. 3 893 917, 3 947 363, 3 962 091, 4 024 056, 4 024 212, 4 075 303, 4 265 659, 4 342 644 a 4 343 704. Jako výchozích materiálů pro výrobu těchto filtrů se používá zejména žáruvzdorných materiálů pojených pomocí fosforečnanových sloučenin, přičemž při výrobě těchto filtrů se používá přísad i jiných látek. Tyto materiály se potom vypalují při teplotách přibližně 1 093 °C, čímž se dosáhne pevného spojení jednotlivých částic tohoto materiálu. Příslušný výrobní postup je uveden například v patentu Spojených států amerických č. 3 962 081. Takto připravené keramické filtry jsou vhodné pro použití při výrobě hliníku a odolávají snadno působení většiny tavenin hliníkových slitin, které se odlévají zpravidla při teplotě asi 704 °C, avšak nejsou vhodné pro řadu dalších možných aplikací, protože mají malou pevnost a malou chemickou odolnost.

Různé další filtry z keramických materiálů, kterých se používá pro filtraci tavenin kovů, jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. 3 962 081, 4 075 303 a 4 024 212, přičemž z některých poznatků se vycházelo i při navrhování postupu výroby keramického filtru podle uvedeného vynálezu.

Cílem uvedeného vynálezu je tedy vyvinout takový materiál, který by měl požadované vlastnosti dosud známých keramických filtračních materiálů, zejména velkou pórovitost, malou tlakovou ztrátu, velkou geometrickou povrchovou plochu a členité průtokové cesty, ale který by neměl nedostatky dosud známých porézních keramických filtrů, zejména malou mechanickou a tepelnou odolnost a nedostatečnou odolnost proti chemickým vlivům. Navíc je cílem uvedeného vynálezu vyvinout materiál s porézni keramickou strukturou, který by bylo možno vyrábět poměrně jednoduchým způsobem, přičemž by tento keramický porézni materiál byl vhodný pro různé druhy použití v podmínkách s vysokými teplotami, a zejména který by byl vhodný pro filtraci tavenin železných kovů.

Cílem postupu podle uvedeného vynálezu je tedy připravit produkty, které by měly především velkou pevnost a u kterých by současně byly zlepšeny fyzikálně-chemické vlastnosti, to znamená ve srovnání s dosud známými keramickými porézními filtračními materiály lepší mechanické, tepelné a chemické vlastnosti.

Podstata způsobu přípravy keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou, přičemž jednotlivé částice tohoto filtru jsou navzájem pevně spojeny a minimalizují porozitu mezi částicemi, přičemž tento filtr je určen k filtraci roztavených kovů, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se organický polymerní pěnový materiál, jako je například polyurethanový pěnový materiál, impregnuje vodnou suspenzí thioxotropní keramické směsi na bázi oxidu hlinitého, která obsahuje fosforečnanové pojivo v množství přinejmenším 8 % hmot., přičemž potom následuje sušení a zahřívání takto impregnovaného polymerního pěnového materiálu při teplotě v rozmezí od 100 do 700 °C k odstranění organické složky z tohoto materiálu a vypalování tohoto materiálu při teplotě vyšší, než 1 660 °C k odstranění fosforečnanové složky za vzniku zesintrovaného žáruvzdorného materiálu neobsahujícího fosforečnanovou složku.

Uvedeným fosforečnanovým pojivem je ve výhodném provedení ortofosforečnan hlinitý.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se uvedené vypalování provádí po dobu v rozmezí od 15 minut do 10 hodin, přičemž uvedená teplota vypalování je ve výhodném provedení přinejmenším 1 676 °C.

Výhodou postupu podle uvedeného vynálezu je to, že je poměrně velice jednoduše proveditelný, dále je možno jej velice dobře kontrolovat, čímž se miní především to, že je možno kontrolovat a určovat konečnou formu keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou, tzn. mechanickou pevnost a chemickou odolnost, volbou příslušných podmínek zpracování. U konečného produktu se při postupu podle vynálezu dosáhne snížení makropórovitosti, čímž se značně zlepší filtrační vlastnosti tohoto materiálu. Keramický filtr připravený postupem podle uvedeného vynálezu v podstatě neobsahuje žádné pojivo, které by snižovalo pevnost tohoto produktu a které by nepříznivým způsobem mohlo ovlivňovat aplikovatelnost tohoto keramického filtru.

Keramický filtr připravený postupem podle uvedeného vynálezu je charakterizován především tím, že v podstatě neobsahuje fosforečnany, tzn. že obsahuje méně než 2 % hmot. těchto fosforečnanů, vyjádřeno jako P_2O_5 . Jednotlivá keramická zrna tohoto keramického filtru jsou vzájemně těsně slinována, takže pórovitost mezi jednotlivými částicemi je co nejvíce snížena a převládá takto mikroporézní struktura. Tato pórovitost je menší, než asi 5 %.

Při přípravě keramického filtru podle uvedeného vynálezu se vychází z keramické lící suspenze, která obsahuje 8 až 30 % hmot. fosforečnanového pojiva, zejména je výhodný obsah 10 až 25 % hmot. fosforečnanového pojiva. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je uvedeným fosforečnanovým pojivem ortofosforečnan hlinitý, avšak je možno použít i jiných podobných pojiv, například kyseliny fosforečné, fosforečnanu hlinitého, fosforečnanů alkalických kovů, jako je například hexametafosforečnan sodný, atd. Lící suspenze může obsahovat nejméně 8 % hmot. zejména více než 10 % hmot. tohoto fosforečnanového pojiva, vztaheno na množství keramické hmoty v susině. Údaje o procentuálním množství fosforečnanového pojiva je vztaheno na ortofosforečnan hlinitý, přičemž jestliže se použije jiných fosforečnanových pojiv musí být jejich množství přepočteno z příslušného vztahu k ortofosforečnanu hlinitému.

Při výrobě keramického filtru podle vynálezu se postupuje tak, že se polymerní pěnová hmota s otevřenou buněčnou strukturou impregnuje lící vodnou suspenzí s thixotropními vlastnostmi, obsahující keramické složky a pojivo, přičemž potom se přebytké množství lící suspenze odstraní a polymerní materiál opatřený vrstvou keramické hmoty se suší a zahřívá, takže organická hmota polymerního pěnového charakteru se rozloží a vypaří a výsledná keramická hmota se při zvýšené teplotě vypálí, takže vznikne keramický pěnový neboli porézní materiál, jehož skeletová struktura sestává z keramické hmoty a filtr z tohoto materiálu má otevřenou dutinovou strukturu, tvořenou velkým množstvím vzájemně propojených dutin obklopených stěnami keramického materiálu.

Při provádění postupu podle vynálezu se použije hydrofobní organické polymerní pěnové hmoty s otevřenou buněčnou strukturou, zejména polyurethanové pěny.

Lící suspenze obsahuje fosforečnanové pojivo v množství nejméně 8 % hmot., zpravidla 8 až 30 % hmot., nejvýhodněji nejméně 10 % hmot., a zejména 10 až 25 % hmot.

Při provádění postupu podle vynálezu se při výrobě keramického porézního materiálu s otevřenou buněčnou strukturou vychází z hydrofobního pružného pěnového materiálu s otevřenou buněčnou strukturou. Vhodnými surovinami pro tuto výrobu jsou polymerní pěnové hmoty, například polyurethanová pěna nebo pěna z derivátů celulózy. Obecně je k tomuto účelu vhodná každá hořlavá a tvarovatelná organická pěnová hmota, která je pružná a která po stlačení je schopna zaujmout svůj původní tvar. Pěnová hmota by měla obsahovat 2 až 40 pórů na délkový centimeter, a zejména je výhodné jestliže

obsahuje 20 až 30 pórů na délkový centimetr. Pěnová hmota musí při dosažení určité teploty vyhořet a vypařit se, přičemž tato teplota musí být nižší, než je vypalovací teplota keramické hmoty.

Použitá vodná keramická licí suspenze je thixotropní, přičemž musí být schopná dobře zatéct do pórů. Dále musí mít suspenze schopnost suspendovat částice keramického materiálu ve vodě, přičemž podíl těchto částic nemá rozhodující význam, a ve výhodném provedení je podíl tohoto materiálu ve vodě v rozmezí od 10 do 50 % hmot. Typickými keramickými hmotami, které mohou být použity při provádění postupu podle vynálezu, jsou oxid hlinitý, přírodní oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, zirkonový písek, mulit a katbid křemičitý nebo směsi těchto látek. Velikost částic musí být taková, aby částice propadly sítím se 30 oky na délkový centimetr, zejména sítím se 108 až 160 oky na délkový centimetr a sítím s oky menšími. Přírodní oxid hlinitý je sice ze žáruvzdorných materiálů nejvýhodnější, avšak je možno použít i řady dalších žáruvzdorných materiálů, které je možno kombinovat s fosforečnanovými pojivy, a které mají slinovací teplotu vyšší, než je teplota nezbytná pro vypuzení fosforečnanových složek.

Pružná organická pěnová hmota se impregnuje vodnou keramickou licí suspenzí tak, že se stěny dutin ve struktuře pěnové hmoty povlečou keramickou suspenzí a touto suspenzí se také vyplní póry. Obvykle se pěnová hmota na kratší dobu, která je postačující k dokonalému impregnování pěnového materiálu v celém objemu, ponoří do suspenze a podle potřeby se stlačí a nechá opět rozepnout. Impregnovaná pěnová hmota se potom stlačí, aby se odstranilo takové množství nasáklé suspenze, že zůstane jenom povlečená nosná skeletová struktura pěnové hmoty, přičemž část rovnoměrně rozmístěných pórů po celém objemu pěnové hmoty zůstane suspenzí uzavřeno aniž by byla koncentrace uzavřených pórů místně zvýšena. Tím se vytvoří v konečném produktu průtokové kanálky, které mají výrazně klikatou dráhu. Při plynulém postupu impregnování pěnové hmoty je možno pás pěnové hmoty vést mezi jedním nebo několika dvojicemi válců s nastavenou vzájemnou roztečí, aby se z pěnové hmoty vytlačilo určité požadované množství suspenze a dosáhlo se tak požadovaného stupně impregnace. Přirozeně je možno vytlačování pěnové hmoty provádět také ručně, přičemž se pěnová hmota stlačí na požadovanou míru a vytlačí se potřebný objem přebytečné suspenze. V této fázi je pěnová hmota stále ještě pružná a ohebná a může být podle požadavků vyformována do určitého tvaru pro specifické filtrační účely, například do tvaru zakřivených desek, dutých válců, atd. V takovém případě je nutné zajistit i po vytvarování udržování pěnové hmoty v tomto tvaru, dokud se organický substrát nerozloží nebo zejména dokud se keramická hmota nepřivede do slinutého stavu. Impregnovaná pěnová hmota se potom známými postupy suší, například pomocí sušicího vzduchu, rychlosušícím postupem při teplotách od asi 100 °C do asi 700 °C po dobu asi 15 minut až asi 6 hodin nebo mikrovlnným sušením. Pro sušení sušicím vzduchem je potřebný časový interval asi 8 hodin až 24 hodin. Po vysušení se zpracovaný díl pěnové hmoty vypaluje a zahřívá až do slinutí keramického povlaku.

Vypalování se provádí při teplotách nejméně 1 660 °C, zejména však nejméně 1 676 °C, přičemž tato teplota se udržuje po dobu nejméně 15 minut a zpravidla ne více než 10 hodin, za účelem dokonalého rozložení a vypaření nosné struktury pružné organické pěnové hmoty a také za účelem vypuzení posledních podílů fosforečnanového pojiva. Současně se dosáhne slinutí keramické hmoty.

Výsledným produktem tohoto postupu je pórovitá slinutá keramická hmota s pěnovou strukturou, která v podstatě neobsahuje fosforečnany, to znamená obsahuje méně než 2 % hmot. fosforečnanů, vyjádřených jako P_2O_5 . Takto získaný keramický filtr je charakterizován lepšími mechanickými, tepelnými a chemickými vlastnostmi, než dosud známé keramické hmoty s pórovitou strukturou. Keramická hmota s otevřenou buněčnou strukturou je charakteristická velkým množstvím vzájemně propojených dutinek, které jsou obklopeny stěnami struktury keramické hmoty. V nosné struktuře keramické hmoty

jsou jednotlivé částice keramického materiálu dokonale slinuty, čímž se pórovitost mezi jednotlivými částicemi omezí na minimum a je nižší, než 5 %. Výhodné je, je-li keramická hmota s otevřenou buněčnou strukturou opatřena určitým množstvím pravidelně rozmístěných uzavřených pórů, což zvyšuje klikatost, a tím i délku dráhy průtoku.

Postup podle vynálezu vede k tomu, že celá struktura se smrští až o 15 % ve všech směrech, čímž se vytvoří keramický materiál se sníženou makroporozitou, neboli s velkou porozitou. Jestliže je ve výchozí polymerní pěnové hmotě 2 až 15 pórů na délkový centimetr, potom ve výsledném produktu je 1,7 až 40 pórů na délkový centimetr. U filtru vyrobeného postupem podle vynálezu činí makropórovitost asi 85 %, zatímco u postupů podle dosavadního stavu techniky by se vyrobil produkt s makropórovitostí nejmeně 90 %.

Výsledným produktem postupu podle vynálezu je pórovitý, pevně slinutý materiál, který v podstatě neobsahuje pojivový materiál a organické složky a má podstatně lepší mechanické, tepelné a chemické vlastnosti, než dosud známé pórovité keramické materiály podle dosavadního stavu techniky. Keramický porézni materiál vytvořený postupem podle vynálezu má otevřenou buněčnou strukturu a velký počet vzájemně propojených dutin, obklopených nosnou strukturou z keramického materiálu, která je pevně slinutá a neobsahuje žádné potenciálně nežádoucí pojivové materiály nebo sklovité nebo fosforečnanové složky. Keramická hmota ve formě porézního materiálu s otevřenou buněčnou strukturou je pevně slinutým produktem, který je vhodný zejména pro použití při vysokých teplotách, například při filtraci taveniny železa, oceli nebo slitin železa.

Nosná struktura keramického filtru připraveného postupem podle uvedeného vynálezu vykazuje zlepšené fyzikální vlastnosti. Určitý podíl organických přísad je odstraněn z materiálu v průběhu vypalovacího procesu. Malé množství přísad, které mohou být v případě potřeby použity, nezhoršuje vlastnosti konečného produktu, zejména se jedná o množství menší než asi 1 až 3 % hmot. pomocných slinovacích prostředků, například oxidu hořečnatého, popřípadě anorganických rheologických pomocných prostředků, například jílu, montmorilonitu, bentonitu, kaolinu nebo dalších anorganických rheologických pomocných prostředků.

V následujících příkladech praktického provedení bude v detailech ilustrován postup podle uvedeného vynálezu a získaný produkt a také možnosti jeho aplikace a výhody oproti keramickým filtrům připraveným postupy podle dosavadního stavu techniky.

Příklad 1

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byly připraveny různé vzorky impregnací běžně dostupného hydrofobního polyuretanového pěnového materiálu s otevřenou buněčnou strukturou keramickou lící suspenzí, která obsahovala v sušině 98 % hmot. hlíny a 2 % hmot. montmorilonitu. K těmto složkám bylo přidáno asi 30 % hmot. ortofosforečnanu hlinitého v 50% vodním roztoku, vztaženo na celkové množství. Vzorky byly vysušeny a vypáleny při teplotách 1 093 °C, 1 577 °C, 1 635 °C, 1 660 °C, 1 676 °C a 1 699 °C v průběhu časového intervalu 5 hodin. Tyto vzorky byly potom podrobeny chemické analýze a zjišťování hodnot pevnosti v tlaku a chemické odolnosti. Výsledky budou vysvětleny a uvedeny dále.

Z dále uvedených výsledků je patrné, že vzorky, vypalované při teplotě 1 093 °C obsahují v podstatě 2 % hmot. fosforečnanu, vyjádřeno jako P_2O_5 , ale po vypálení při teplotě 1 660 °C a vyšší neobsahují vzorky v podstatě žádné fosforečnany, to znamená mají nižší obsah fosforečnanu, vyjádřený jako P_2O_5 než 2 % hmot. Dále byly vzorky vypalované při teplotě 1 660 °C a vyšší ve všech případech charakteristické tím, že jednotlivá keramická zrna byla vázána pevně k sobě a pórovitost mezi zrny byla minimální, přičemž mikropórovitost byla nižší, než 5 %.

Následující tabulky č. I a II ukazují různé vlastnosti při různých vypalovacích teplotách, přičemž tloušťka výchozího materiálu činila vždy 5,10 centimetru.

Tabulka I

Pevnost v tlaku, sypná hustota a tloušťka keramických porézních materiálů vypalovaných při různých teplotách

Teplota vypalování (°C)	1 093	1 577	1 635	1 660	1 676	1 699
Pevnost v tlaku (MPa)	1,028	1,101	0,970	1,012	1,43	1,852
Sypná hustota (g/cm ³)	0,31	0,36	0,33	0,37	0,37	0,39
Tloušťka (cm)	5,10	4,87	4,82	4,64	4,41	4,48
Počet zkoušených vzorků	8	10	9	11	10	10

Z výsledků uvedených v tabulce I je zřejmé, že uvedené hodnoty výrazně vzrůstají při vypalování vzorků při teplotách vyšších než 1 676 °C, zatímco při 1 660 °C se dosahuje přijatelné pevnosti. Tyto údaje dále ukazují, že také sypná hustota se zvyšuje, což ukazuje na určité smršťování materiálu, které vede ke ztrátě pórovitosti ve vzorcích, zejména k poklesu mikropórovitosti.

Chemická odolnost vzorků byla zjišťována tak, že se vyrobené vzorky keramických filtrů ponořily do dále uvedených roztoků na dobu 5,5 dne (viz dále uvedená tabulka). Vzorky byly potom z uvedených roztoků vyjmuty, oprány, vysušeny, a znovu zváženy. Vzorky vypalované při teplotě 1 093 °C se rozpadly nebo změkly natolik, že nemohly být v neporušeném stavu vyjmuty z roztoků, proto nebyly registrovány žádné údaje o úbytku hmotnosti. Pro ostatní vzorky jsou ztráty hmotnosti uvedeny v dále uvedené tabulce č. II. Při vypalování při teplotě 1 660 °C, a ještě více u vzorků vypalovaných při teplotě 1 676 °C, se projeví výrazné pozitivní změny.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že postupem podle vynálezu je možno připravit keramické filtry s lepšími vlastnostmi pokud se týče pevnosti a chemické stálosti.

Tabulka II

Chemická odolnost keramických porézních filtrů vypalovaných při různých teplotách

Teplota vypalování (°C)	Ztráta hmotnosti (%) v				
	10 % NaOH	10 % HNO ₃	10 % H ₂ SO ₄	10 % HCl	10 % CH ₃ COOH
1 093	vzorky se v uvedených roztocích rozpustily				
1 577	13,4	12,5	12,6	10,5	1,5
1 635	10,4	10,5	10,6	10,6	1,4
1 660	8,8	10,1	8,1	9,2	1,6
1 676	3,6	4,9	4,4	5,5	1,1
1 699	2,7	2,0	2,2	1,4	0,9

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou, přičemž jednotlivé částice tohoto filtru jsou navzájem pevně spojeny a minimalizují porozitu mezi částicemi, přičemž tento filtr je určen k filtraci roztavených kovů, vyznačující se tím, že se organický polymerní pěnový materiál, jako je například polyurethanový pěnový materiál, impregnuje vodnou suspenzí thixotropní keramické směsi na bázi oxidu hlinitého, která obsahuje fosforečnanové pojivo v množství přinejmenším 8 % hmot., přičemž potom následuje sušení a zahřívání takto impregnovaného polymerního pěnového materiálu při teplotě v rozmezí od 100 do 700 °C k odstranění organické složky z tohoto materiálu a vypálení tohoto materiálu při teplotě vyšší, než 1 660 °C k odstranění fosforečnanové složky za vzniku zesintrovaného žáruvzdorného materiálu neobsahujícího fosforečnanovou složku.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že vypalování se provádí po dobu 15 minut až 10 hodin.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že teplota vypalování je přinejmenším 1 676 °C.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že uvedeným fosforečnanovým pojivem je ortofosforečnan hlinitý.