



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.096>
УДК 628.16: 544.725.2: 66-96:661(683+8...372):678.546:547.458.2: 677.027.21

В.В. ГОНЧАРУК,

Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського НАН України, 42, бул. Академіка Вернадського, Київ, 03142, Україна,
e-mail: honch@icccw.kiev.ua,
ORCID: 0000-0002-2835-1270

В.М. ОГЕНКО,

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, 32/34, просп. Академіка Палладіна, Київ, 03680, Україна,
e-mail: vladimir.ogenko@gmail.com,
ORCID: 0000-0002-3243-5960

Л.В. ДУБРОВІНА,

Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського НАН України, 42, бул. Академіка Вернадського, Київ, 03142, Україна,
Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, 32/34, просп. Академіка Палладіна, Київ, 03680, Україна,
e-mail: dubrovina@ua.fm,
ORCID: 0000-0002-1094-3294

О.А.ВИШНЕВСЬКИЙ,

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, 34, пр. Академіка Палладіна, Київ, 03142, Україна,
e-mail: vyshnevskyy@i.ua,
ORCID: 0000-0002-7206-2185

І.В.ДУБРОВІН,

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, 17, вул. Генерала Наумова, Київ, 03164, Україна,
e-mail: dilvua@gmail.com,
ORCID: 0000-0001-7236-9702

МОДИФІКУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН КАРБОНІЗОВАНИМИ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИМИ КОМПОЗИТАМИ

Проведено модифікування трубчастих керамічних мембран діоксидом силіцію і піровуглецем, які отримували карбонізацією органо-неорганічних композитів за $T = 800$ °С в потоці аргону. Органо-неорганічні композити синтезували у порах мембран із рідкого скла та полізоціанату і сахарози (мембрана II) або полізоціанату і натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (мембрана III) Після модифікування мембрани набули чорного кольору з металевим блиском. Склад і структуру мембран вивчали методами РФА і СЕМ. Модифікатор мембрани II розташовується в поровому просторі у вигляді суцільного покриття стінок пор та окремих часток розміром від декількох нм до ~ 1мкм. Модифікатор мембрани III являє собою сітку з джгутів і плівок товщиною менше 0,5 мкм із включенням окремих агломерованих частинок. Тестування модифікованих мембран з очищення води від барвника прямого ясно-червоного показало, що мембрани мають ультрафільтраційні властивості (коефіцієнт затримання 100 %).

Ключові слова: керамічні мембрани, рідке скло, полізоціанат, Na-сіль карбоксиметилцелюлози, сахароза, піровуглець, діоксид силіцію, очищення води.

Цитування: Гончарук В.В., Огенко В.М., Добровіна Л.В., Вишневський О.А., Дубровін І.В. Модифікування керамічних мембран карбонізованими органо-неорганічними композитами. *Полімерний журнал*. 2020. № 2. С. 96—103. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.096>

Вступ

Для отримання вуглемінеральних адсорбентів і мембран все більше використовують модифікування пористих неорганічних матеріалів карбонітатами полімерних або органічних сполук у твердій матриці, в результаті чого утворюються пористі вуглецеві структури. При твердофазній карбонізації полімерів вуглець концентрується в об'ємі пор або на їх поверхні, його структури відрізняються високою щільністю і мікропористістю. Формування тієї чи іншої структури карбонітатів залежить від концентрації та складу полімеру і проміжних продуктів, умов карбонізації, швидкості процесу і т.п. [1–4]. У роботах [5, 6] нами проведено модифікування мікрофільтраційних керамічних мембран піровуглем з карбонізованих полімерів, у результаті якого було отримано мембрани з ультрафільтраційними властивостями.

Для модифікування мембран діоксидом силіцію з метою надання їм необхідної пористості широко застосовується золь-гель метод. Тетраетоксисилан найбільш поширений прекурсор для синтезу кремнезему з використанням цього методу. Разом з тим як джерело діоксиду силіцію можна використовувати розчинні силікати натрію (рідке скло, РС). Вони мають високу когезійну міцність, низьку вартість, легкі й безпечні, не піддаються корозії, не випаровують пожежонебезпечних легких компонентів і не погіршують навколишнє середовище в процесі експлуатації [7–9].

Одним з варіантів вирішення завдання зменшення пор у керамічних мембранах і зміни селективних властивостей є модифікування мембран діоксидом силіцію та піровуглем. Вуглець та діоксид силіцію – хімічно і термічно стійкі неорганічні речовини, тому основні переваги керамічних мембран після модифікування не змінюються. Відомо, що одностадійним методом синтезу отримано цілий ряд гібридних органо-неорганічних композитів на основі РС й ізоціанатвмісних сполук, які мають у своєму складі діоксид силіцію та полімерну складову [10–12].

Метою цієї роботи було модифікування мікрофільтраційних керамічних мембран діоксидом силіцію та піровуглем, отриманих при карбонізації органо-неорганічних композитів,

які синтезовано з рідкого скла, поліізоціанату і сахарози або натрієвої солі карбоксиметилцелюлози, та їх тестування на відповідність ультрафільтраційним властивостям за ступенем очищення води від барвника прямого ясно-червоного.

Експериментальна частина

Для модифікування використовували керамічні мембрани на основі глинистих матеріалів з додаванням польового шпату, отримані методом шлікерного лиття (Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського НАН України). Мембрани – це трубки жовтуватого кольору зовнішнім і внутрішнім діаметром 12 і 5 мм відповідно.

Як реагенти для полімерних прекурсорів піровуглецю використовували Na-сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) (харчова, ступінь заміщення 0,7–0,8, Нідерланди), сахарозу (Україна, цукор білий ДСТУ 4623:2006) і поліізоціанат (ПІЦ) марки IsoPMDI92140 («Elastogran», Німеччина) – продукт на основі 4,4'-дифенілметандіізоціанату (концентрація NCO-груп становить 31%, середня функціональність 2,7). Водний розчин NiCl_2 використовували для отримання при карбонізації каталізатора для синтезу наноструктур піровуглецю [13]. Джерелом діоксиду силіцію було рідке скло (РС, Україна, ТУ У 2187 5464.004-98).

Отримано такі зразки модифікованих мембран: мембрана II – вихідну мембрану I просочували сумішшю РС з 40 %-вим водним розчином сахарози за співвідношення за об'ємом 1:1, а потім 25 %-вим розчином ПІЦ в етилацетаті; мембрана III – вихідну мембрану I послідовно просочували 10 %-вим водним розчином NiCl_2 , сумішшю РС з 1 %-вим водним розчином Na-КМЦ за співвідношення за об'ємом 1:1 та 25 %-вим розчином ПІЦ в етилацетаті. Після обробки реактивами для отримання органо-неорганічних композитів (прекурсорів піровуглецю та діоксиду силіцію) мембрани витримували за кімнатної температури на повітрі 3 доби і проводили карбонізацію в потоці аргону за $T = 800$ °С.

Склад вихідних і модифікованих мембран вивчали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М з джерелом випромінювання CuK_α

($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) в діапазоні кутів від 5 до 70° 2 Θ . Морфологію поверхні поперечних відколів зразків досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL, Японія). Попередньо на поверхню зразків напилювали платинову плівку завтовшки 30 Å. Зйомку виконували в режимі SEI за прискорюючої напруги 10 кВ і струму зонда 0,65 нА.

Позірну густину ($d_{\text{поз.}}$) і відкриту пористість мембран (W) визначали за поглинанням CCl_4 за методиками, наведеними в [14].

Тестування модифікованих мембран на відповідність ультрафільтраційним властивостям проводили за ступенем очищення води від барвника прямого ясно-червоного на модельних розчинах за концентрації 300 мг/дм³ в дистильованій воді. Концентрацію барвника визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Експлуатаційні властивості мембран вивчали на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі за робочого тиску 0,7 МПа. За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт затримування (R , %) і питому продуктивність (J_p , дм³/(м²·год) [15].

Результати дослідження та їх обговорення

Сахароза і Na-КМЦ безпечні та доступні, виробляються із поновлюваної сировини, тому представляло інтерес використовувати їх для отримання піровуглецю при модифікуванні мембран [16]. Але вони належать до речовин, які не карбонізуються, тому їх було використано для синтезу тривимірного кополімеру, який карбонізується [4]. Вибір ПЦ зумовлений тим, що його NCO-групи легко вступають у реакцію з гідроксильними групами і молекулами води [17]:

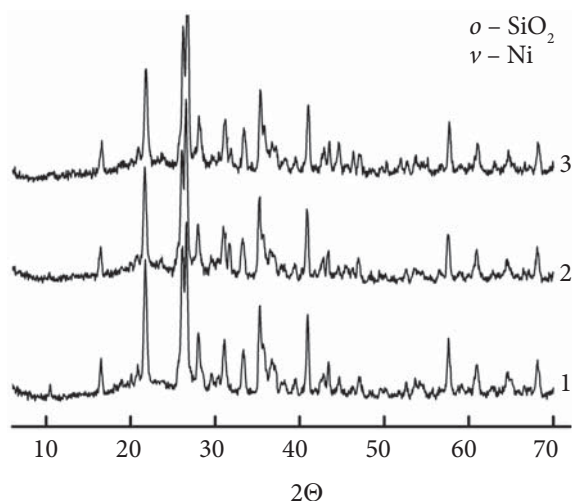
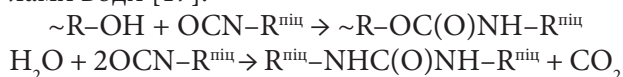


Рис. 1. Дифрактограми вихідної мембрани I (1), модифікованих II (2) та III (3)

Оскільки функціональність ПЦ більше 2, у результаті цих реакцій з водним розчином сахарози (мембрана II) або Na-КМЦ (мембрана III) утворюється тривимірний поліуретансечовина. Однак при модифікуванні мембран додатково використовували РС, тому при реакції його компонентів з ПЦ утворюються уретансилікати та відбувається поліконденсація силікату натрію. Поліконденсація РС також відбувається вуглекислим газом з утворенням Na_2CO_3 . Отже, в порах і на поверхні мембран у результаті цілого ряду паралельно-конкуруючих реакцій утворюється органо-неорганічний композит, який складається з поліуретансечовини, уретансилікату, полікремнієвої кислоти, гідросилікатів натрію та Na_2CO_3 . Сформовану структуру можна уявити як поліуретансечовинну матрицю, яка заповнена неорганічними речовинами [10–12, 16].

У процесі карбонізації з полімерної складової органо-неорганічного композиту утворюється піровуглець. Неорганічна складова зазнає цілий ряд перетворень. У процесі підвищення температури відбувається структуроутворення у водній лужній силікатній системі

Таблиця. Позірна густина та відкрита пористість мембран, модифікованих піровуглецем і діоксидом силіцію

| Зразок | Компоненти модифікатора | $d_{\text{поз.}}$, г/см ³ | W, % |
|--------------|-------------------------------|---------------------------------------|------|
| Мембрана I | - | 1,80 | 40,4 |
| Мембрана II | РС, сахароза, ПЦ | 2,13 | 25,3 |
| Мембрана III | NiCl_2 , РС, КМЦ, ПЦ | 1,90 | 32,0 |

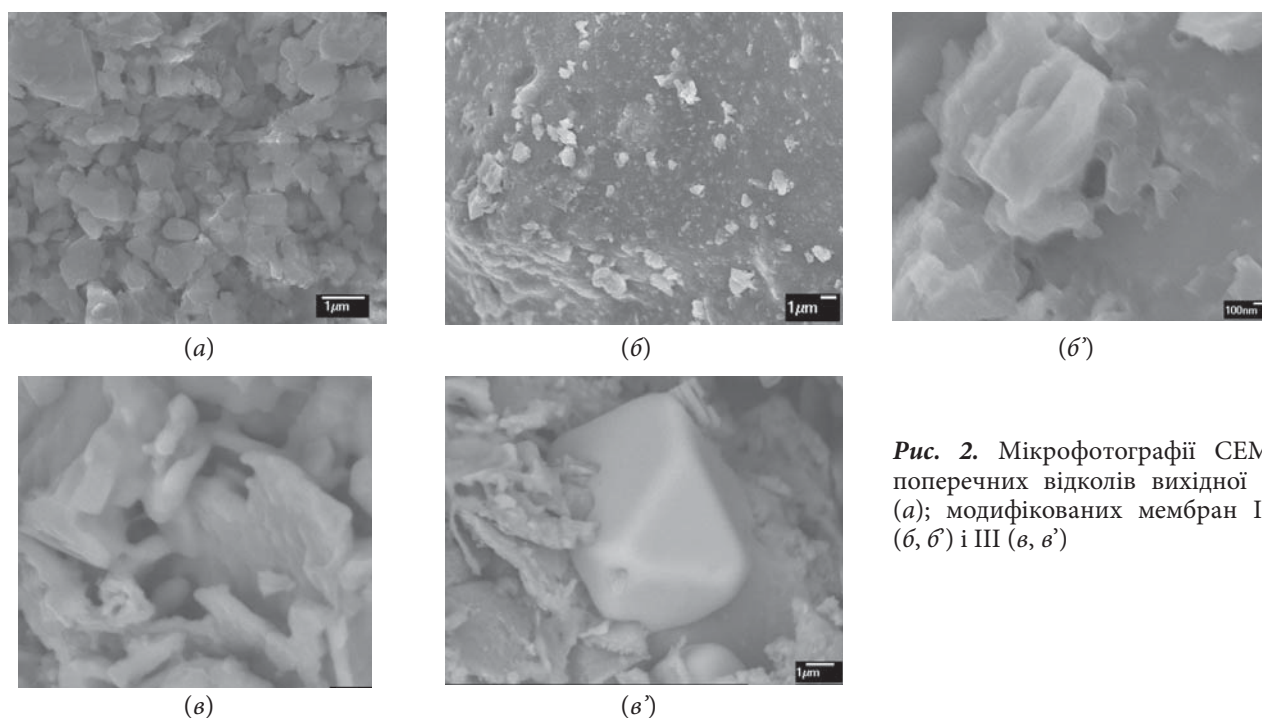


Рис. 2. Мікрофотографії СЕМ поперечних відколів вихідної I (а); модифікованих мембран II (б, б') і III (в, в')

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: послідовно виникають перенасичені метастабільні розчини гідратних форм силікатів натрію з їх подальшим переходом при випаровуванні води в склоподібний стан. Видалення води відбувається багатоступінчасто і супроводжується утворенням полікремнієвих кислот при термічних перетвореннях гідросилікатів натрію. При швидкому підвищенні температури до $140\text{ }^\circ\text{C}$ і вище РС інтенсивно спучується внаслідок дегідратації продуктів твердіння та видалення води у вигляді пари і трансформується у спінену структуру з великим розміром пор. За температури вище $700\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається зменшення пористості. Схематично склад модифікуючого заповнювача пор мембран можна визначити у вигляді $(n\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{піровуглець})$ [4, 7–9].

З даних деяких характеристик вихідної і модифікованих мембран, наведених у таблиці, видно, що після модифікації у мембран зменшилась відкрита пористість і збільшилась позірна густина. Мембрана II має найбільш щільну структуру, тому що при реакції сахарози з ПЦЦ утворюється більш густа тривимірна сітка, ніж при реакції Na-КМЦ з ПЦЦ.

Після карбонізації колір мембран змінився зі злегка жовтуватого на чорний з металевим блиском на поверхні і на сірий в об'ємі, що

свідчить про утворення піровуглецю на поверхні і в порах мембрани [4].

На рис. 1 наведено дифрактограми вихідної і модифікованих піровуглецем та діоксидом силіцію мембран.

Як видно з рисунка, РФА показав, що рефлекси вуглецю на дифрактограмах виділити неможливо через те, що вони дуже слабкі в порівнянні з рефлексами матеріалу мембрани (кон-

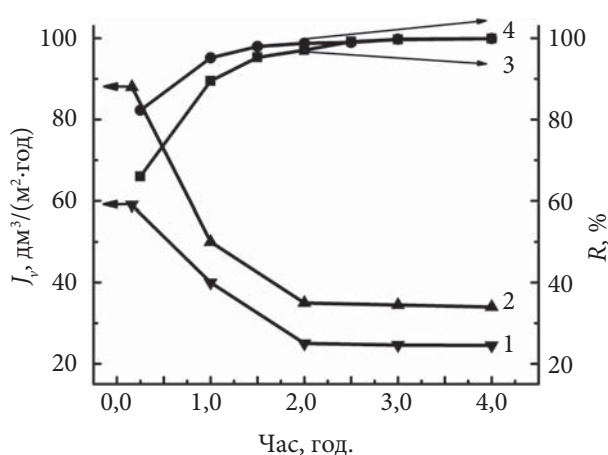


Рис. 3. Залежність питомої продуктивності (1, 2) і коефіцієнта затримування (3, 4) барвника прямого ясно-червоного від часу фільтрування розчинів за тиску $0,7\text{ МПа}$ для модифікованих мембран II (1, 3) і III (2, 4). Концентрація барвника прямого ясно-червоного 300 мг/дм^3

центрація піровуглецю занадто низька). На наявність вуглецю в модифікованих мембранах у порівнянні з вихідною опосередковано вказує збільшення відносної інтенсивності рефлексів 26,0–26,6 і 41,3 2 θ , які перекриваються рефлексами від матеріалу вихідної мембрани. На наявність діоксиду силіцію вказують рефлекси за 23,0 і 31,8 2 θ . Зменшення інтенсивності цих рефлексів у мембрані III можна пояснити більш високою в'язкістю суміші Na-КМЦ з РС щодо суміші сахарози з РС, яка внаслідок цього гірше просочує мембрану.

Водонерозчинний заповнювач пор модифікованих мембран формується при карбонізації органо-неорганічних композитів, які утворилися у порах, і його загальний склад можна навести як ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{піровуглець}$). При карбонізації мембрани III додатково продуктами піролізу полімерної складової відбувається відновлення з NiCl_2 металевого Ніколу, який є каталізатором отримання наноструктур вуглецю [13]. На дифрактограмі мембрани III (рис. 1) є рефлекси металевого Ніколу за 43,5 і 51,7 2 θ .

На рис. 2 подано мікрофотографії поперечних відколів вихідної і модифікованих мембран. У вихідній мембрані (рис. 2а) чітко видно структурні елементи кераміки. У мембрані II (рис. 2б) вся поверхня структурних елементів вихідної мембрани покрита шаром заповнювача з включеннями об'ємних утворень різних форми і розміру (від декількох нм до $\sim 1\text{мкм}$). Відповідно ці утворення являють собою діоксид силіцію, а на поверхні пор міститься піровуглець.

У мембрані III заповнювач пор (рис. 2в) являє собою складну структуру з переплетених джгутів і плівок (товщиною $< 0,5\text{мкм}$) з включенням відокремлених утворень у вигляді агрегованих частинок. Таку особливість структури заповнювача мембрани III можна пояснити тим, що органо-неорганічний композит, який сформувався у порах мембрани, являє собою рідку тривимірну сітку з великими чарунками, тому що у макромолекулах Na-КМЦ мало незаміщених ОН-груп, які утворюють поліуретанові зв'язки у сітці поліуретансечовини. Як було вказано раніше, у складі модифікатора мембрани III є металевий Нікол, який каталізує утворення нановуглецю. На рис. 2в'

видно, як з кристала Ніколу ростуть плівкові структури піровуглецю. Цікаво, що у кристалі каталізатора також утворюється пор.

Для очищення води від барвників застосовують метод ультрафільтрації [15]. Вихідна мембрана I взагалі не затримує барвник прямий ясно-червоний. Результати тестування модифікованих мембран на відповідність ультрафільтраційним властивостям наведено на рис. 3. Як видно з поданих залежностей R і J_v від часу, через 2 год у системі практично настає динамічна рівновага. Встановлення динамічної рівноваги зумовлено тим, що в молекулі барвника наявна велика кількість функціональних груп, здатних утворювати адсорбційний шар як на поверхні діоксиду кремнію і піровуглецю (заповнювач пор мембрани), так і на поверхні матеріалу мембрани. Утворення не тільки адсорбційного, а й більш товстого поверхневого шару з молекул барвника приводить до формування на пористій поверхні мембрани щільного шару динамічної мембрани, товщина якої не змінюється у часі за незмінних умов роботи мембрани. Коефіцієнт затримування барвника прямого ясно-червоного після встановлення рівноваги дорівнює 100 %, тобто мембрана працює як ультрафільтраційна. Питома продуктивність через 2 год зменшується у 2,5 раза і становить у мембрані II 25, а у мембрані III – 34 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Зниження продуктивності модифікованих мембран зумовлене наявністю саме такої динамічної мембрани, яка блокує пори в мембрані.

Висновки

Отже, в результаті проведення карбонізації органо-неорганічних композитів, які синтезували у порах мембран, було отримано модифіковані діоксидом силіцію та піровуглецем трубчасті керамічні мембрани. Структура заповнювача пор модифікованих мембран залежить від складу органо-неорганічного композиту. Тестування на відповідність мембран ультрафільтраційним властивостям з очищення води від барвника прямого ясно-червоного показало, що модифіковані мембрани цілком відповідають вимогам до ультрафільтраційних мембран – затримуюча здатність за барвником дорівнює 100 %.

REFERENCES

1. Komarov V.S. Adsorbenti: voprosi teorii, sinteza i strukturi. Minsk: Belaruskaya navuka, 1997: 287. ISBN:958-08-0020-8.
2. Soldatov A.P., Rodionova I.A., Shkol'nikov E.I., Parenago O.P., Volkov V.V. The modification of inorganic composition membranes by pyrocarbon deposition. *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2004, **78**, no. 9: 1458.
3. Urban M., Mehn D., Konya Z., Kiricsi J. Production of carbon nanotubes inside the pores of mesoporous silicates. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **359**, no. 1–2: 95–100. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00656-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00656-5).
4. Sazanov Yu.N., Gribanov A.V. Karbonizatsiya polimerov. SPb: Nauchnye Osnovy i Tekhnologii, 2013: 296.
5. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V. Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon of carbonized polyisocyanate. *J. Water Chem. and Technol.*, 2016, **38**, no. 1: 34–38. <https://doi.org/10.3103/S1063455X16010069>.
6. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V. Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon from carbonized polymers. *J. Water Chem. and Technol.*, 2016, **38**, no. 3: 163–166. <https://doi.org/10.3103/S1063455X16030073>.
7. Iler R. Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New York: Wiley, 1979: 896. ISBN: 978-0-471-02404-0.
8. Korneev V.I., Danilov V.V. Zhidkoe i rastvorimoe steklo. SPb: Stroiizdat, 1996: 216.
9. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Sol-del tehnologiya poristih kompozitov. Saarbrücken: Lambert Academic Publisher, 2015: 466. ISBN:978-3-659-78529-0.
10. Budzinska V.L., Lebedev E.V. Organic-inorganic composites on the based on sodium of silicate, polyisocyanates modified oligomers which contains urethane. *Polym. J. (Ukr.)*, 2013, **35**, no. 3: 298–303.
11. Budzinska V.L., Nogina T.M., Lebedev E.V. Biodegradable organo-inorganic composites on the basis on sodium silicate, urethane oligomer carboxymethyl cellulose. *Polym. J. (Ukr.)*, 2015, **37**, no. 3: 306–312. <https://doi.org/10.15407/polymerj.37.03.306>.
12. Ishchenko S.S., Pridatko A.B., Novikova T.I., Lebedev E.V. Interaction of isocyanates with aqueous solutions of alkali metal silicates. *Polym. Sci., A*. 1996, **38**, no. 5: 485.
13. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. The formation of carbon filaments upon decomposition of hydrocarbons catalysed by iron subgroup metals and their alloys. *Russ.Chem.Rev.*, 2000, **69**, no. 7: 623. <https://doi.org/10.1070/RC2000v-069n07ABEH000540>.
14. Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. Ogneupornie i tugoplavkie keramicheskie materialy. Minsk: Belarus. Nabyka, 2013: 385.
15. Bryk M.T., Tsapyuk E.A. Ultrafiltracija. Kyiv: Naukova Dumka: 1989: 288.
16. Saunders J., Frish K. Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part I, Chemistry. New York: Wiley, New York, Interscience, 1962: 368.
17. Dudkin M.S. Vvedenie v himiiu uglevodov. Kyiv: Vischa shkola, 1976:176.

Received 09.03.2020

В.В. Гончарук,

Институт коллоидной химии и химии воды имени А.В. Думанского НАН Украины, 42, бул. Академика Вернадского, Киев, 03142, Украина,
e-mail: honch@icccw.kiev.ua

В.М. Огенко,

Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского НАН Украины, 32/34, просп. Академика Палладина, Киев, 03142, Украина,
e-mail: vladimir.ogenko@gmail.com

Л.В. Дубровина,

Институт коллоидной химии и химии воды имени А.В. Думанского НАН Украины, 42, бул. Академика Вернадского, Киев, 03142, Украина,

Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского НАН Украины, 32/34, просп. Академика Палладина, Киев, 03142, Украина,
e-mail: dubrovina@ua.fm

А.А. Вишневський,

Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н.П. Семеново НАН Украины, 34, Киев, просп. Академика Палладина, Киев, 03142, Украина,
e-mail: vyshnevskyy@i.ua

І.В. Дубровін,

Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, 17, ул. Генерала Наумова, Киев, 03164, Украина,
e-mail: dilvua@gmail.com

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН КАРБОНИЗИРОВАННЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КОМПОЗИТАМИ

Проведено модифицирование трубчатых керамических мембран диоксидом кремния и пироуглеродом, которые получали карбонизацией органо-неорганических композитов при $T = 800$ °С в потоке аргона. Органо-неорганические композиты синтезировали в порах мембран из жидкого стекла и полиизоцианата и сахарозы (мембрана II) или полиизоцианата и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (мембрана III). После модифицирования мембраны приобрели черный цвет с металлическим блеском. Состав и структуру мембран изучали методами РФА и СЭМ. Модификатор мембраны II представляет собой сплошное покрытие стенок пор с отдельными частицами размером от нескольких нм до ~ 1 мкм. Модификатор мембраны III представляет собой сетку из жгутов и пленок толщиной менее 0,5 мкм с включением агломерированных частиц. Тестирование модифицированных мембран по очистке воды от красителя прямого алого показало, что мембраны имеют ультрафильтрационные свойства (коэффициент задерживания 100 %).

Ключевые слова: керамические мембраны, жидкое стекло, полиизоцианат, Na-соль карбоксиметилцеллюлозы, сахароза, пироуглерод, диоксид кремния, очистка воды.

V.V.Goncharuk,

Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water of the NAS of Ukraine, 42, Akademik Vernadsky boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine,

e-mail: honch@icccw.kiev.ua

V.M.Ogenko,

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, 32/34, Akademik Palladin avenue, Kyiv, 03680, Ukraine,

e-mail: vladimir.ogenko@gmail.com

L.V.Dubrovina,

Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water of the NAS of Ukraine, 42, Akademik Vernadsky boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine,

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, 32/34, Akademik Palladin avenue, Kyiv, 03680, Ukraine,

e-mail: dubrovina@ua.fm

O.A. Vyshnevskiy,

Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the NAS of Ukraine, 34, Akademik Palladin avenue, Kyiv, 03142, Ukraine,

e-mail: vyshnevskyy@i.ua

I.V.Dubrovin,

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, 17, General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine,

e-mail: dilvua@gmail.com

MODIFICATION OF CERAMIC MEMBRANES BY CARBONIZED ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES

The tubular ceramic membranes of clay minerals were modified with silica and pyrocarbon, which were obtained by carbonization of organic-inorganic composites at 800 °C in an argon flow. A precursor to carbonization of membrane II (organic-inorganic composite) was formed in the pores of unmodified membranes from liquid glass and the polyisocyanate and sucrose. A precursor to carbonization of the membrane III (organic-inorganic composite) was formed in the pores from liquid glass and the polyisocyanate and aqueous solution of sodium carboxymethylcellulose. The mixture of components for the synthesis of an organic-inorganic composite in membrane III additionally contained an aqueous solution of nickel chloride. As a result of the modification, the membranes became black with a metallic luster. The composition and structure of the membranes were studied by XRF and SEM. The modifier of the membranes is located in the pore space and a mixing of silica and pyrocarbon. Membrane III is additionally modified with metallic nickel. Membrane modifier II is a continuous coating of pore walls and individual particles ranging in size from a few nm to ~ 1 µm. Membrane modifier III is a network of tows and films <0.5 µm, which includes individual agglomerated particles and nickel crystals. The apparent density and open porosity for the unmodified membrane are 1.80 g/cm³ and 40.4 %, for membrane II - 2.13 g/cm³ and 25.3 %, for membrane III - 1.90 g/cm³ and 32.0 %. Testing of modified membranes was carried out on water purification of direct scarlet dye from using the baromembrane method. The concentration of direct scarlet dye in aqueous solutions was 300 mg/dm³. The unmodified membrane does not inhibit direct scarlet dye at all. The period of time until the establishment of dynamic equilibrium in systems during water purification is 2h. The testing of modified membranes showed that the membranes have ultrafiltration properties. The retention factor (R) after 2 hours at a working pressure of 0.7 MPa is 100 %. The specific productivity (J_v) in this case is 25 (membrane II) and 34 (membrane III) dm³/(m²•h).

Key words: ceramic membranes, liquid glass, polyisocyanate, sodium carboxymethyl cellulose, sucrose, pyrocarbon, silica, water purification.