

DOI: 10.20535/kpissn.2023.1-4.291501

УДК 666.3

Ю.М. Молчан*, А.А. Зеленська, О.І. Янушевська, Т.А. Донцова

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

*corresponding author: molchan.ylia@iill.kpi.ua

ВПЛИВ ТИПУ КАРБОНАТУ НА ТРАНСПОРТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ SiC

Проблематика. Керамічні мембрани останнім часом набувають особливої уваги через їх термічну, хімічну стійкість, можливість використання в агресивних умовах, а також через їх тривалий термін служби. Серед керамічних мембран особливої уваги заслуговують мембрани, що виготовляються з силіцій карбїду через їх високу міцність. Однак невирішеною проблемою є висока вартість таких мембран та контрольованість пористих характеристик, які суттєво впливають на транспортні характеристики. Тому вкрай важливими є дослідження способів, що можуть дозволити зменшити температуру відпалу SiC-мембран та контролювати їх пористість.

Мета дослідження. Встановлення впливу типу карбонату на фізико-хімічні властивості та транспортні характеристики керамічних мембран на основі силіцій карбїду.

Методика реалізації. Метод пресування та спікання з різним складом карбонатів. Аналіз отриманих керамічних мембран дифракційним методом та скануючою електронною мікроскопією.

Результати дослідження. Показано, що за додавання натрій карбонату утворюється нова фаза – натрій алюмосилікат, а у разі застосування амоній гідрокарбонату утворення нових фаз не виявлено. Морфологія синтезованих керамічних мембран має зернисту структуру, що характеризується порами розміром від 13 до 21 мкм та питомою площею поверхні – від 1,5 до 1,9 м²/г. Досліджені транспортні характеристики керамічних мембран свідчать про те, що застосування амоній гідрокарбонату дозволяє отримати керамічну мембрану з достатньо високою пропускнуою здатністю, яку можна рекомендувати для застосування в області мікрофільтрування.

Висновки. Амоній гідрокарбонат є більш перспективною пороутворюючою домішкою до керамічних мембран на основі силіцій карбїду. Подальші дослідження будуть зосереджені на вивченні вмісту пороутворювача на транспортні та механічні властивості керамічних мембран.

Ключові слова: керамічні мембрани, силіцій карбїд, натрій карбонат, амоній гідрокарбонат, пористість, транспортні характеристики, водоочищення.

Вступ

Останнім часом застосування керамічних мембран у технологіях очищення води суттєво збільшується завдяки наявності цілої низки їх переваг порівняно з полімерними мембранами. Основними характеристиками керамічних матеріалів, з яких виготовляють керамічні мембранні модулі, є: хімічна та термічна стабільність, зокрема й в агресивних середовищах; низька схильність до забруднення і наявність ефективних способів очищення та регенерації мембран; тривалий термін служби; високі транспорт-

ні властивості; стійкість до корозії тощо [1, 2]. Кількість опублікованих наукових досліджень за останні два десятиліття щодо технологій, пов'язаних з виготовленням та застосуванням керамічних мембран, переконливо свідчить про збільшення зацікавленості науковців і технологів у необхідності та своєчасності збільшення частки застосування саме керамічних мембран у мембранних технологіях [3]. Завдяки своїм унікальним властивостям керамічні мембрани широко застосовуються, зокрема, в процесі очищення промислових стічних вод [4]. Переваги керамічних мембран не обмежуються вищепереліченими

Пропозиція для цитування цієї статті: Ю. М. Молчан, А. А. Зеленська, О. І. Янушевська, Т. А. Донцова, “Вплив типу карбонату на транспортні характеристики керамічних мембран на основі SiC”, *Наукові вісті КПІ*, № 1–4, с. XX–XX, 2023. doi: 10.20535/kpissn.2023.1-4.291501

Offer a citation for this article: Y.M. Molchan, A.A. Zelenska, O.I. Yanushevska, T.A. Dontsova, “Influence of carbonate type on transport characteristics of SiC-based ceramic membranes”, *KPI Science News*, no. 1–4, pp. XX–XX, 2023. doi: 10.20535/kpissn.2023.1-4.291501

характеристиками, також вони позбавлені такої властивості, як набухання розчинником під час фільтрування, що покращує їх гідравлічні показники [5].

Однією з перешкод на шляху збільшення темпів застосування керамічних мембран у процесах очищення води та стічних вод, на жаль, залишається їх висока вартість. До того ж процес спікання керамічних мембран вимагає високої температури (понад 1000 °C), що також впливає на їх вартість і транспортні характеристики.

Постановка задачі

Одними з найбільш широкоживаних матеріалів для виготовлення керамічних мембран є алюміній оксид, цирконій оксид, титан оксид, кремній карбід та цеоліти. Керамічні мембрани з алюміній оксиду порівняно з керамічними мембранами, що виготовлені з іншої вказаної сировини, є найдешевшими завдяки відносно низькій вартості глинозему [6, 3]. Цікавим є те, що з використанням як матеріалів для виготовлення керамічних мембран: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiC , вартість керамічних мембран зростає від Al_2O_3 до SiC , але показники керамічних мембран, такі як гідрофільність, проникність, хімічна та механічна стійкість, покращуються у зворотному напрямку в разі. Крім цього, така важлива характеристика, як потенціал щодо забруднення – має мінімальне значення, серед наведених матеріалів, саме для SiC . Комерційно доступні керамічні мембрани можуть працювати в широкому діапазоні рН, температури та тиску.

Мембрани, які виготовлені із силіцій карбїду мають найкращі характеристики робочого тиску, робочого діапазону застосування рН та температури серед наведених матеріалів. Наприклад, керамічна мембрана фірми LiqTech, Denmark, яка виготовляється з SiC здатна витримувати тиск до 10 бар, температуру – до 800 °C і працювати в максимальному діапазоні рН, тобто від 0 до 14 (для порівняння, керамічна мембрана з Al_2O_3 фірми ItN-Nanovation, Germany, має такі робочі характеристики: робочий тиск – до 0,5 бар, рН – від 2 до 12, температура – до 130 °C) [3].

Мембрани з SiC завдяки своїй надзвичайній міцності, хімічній стабільності, здатності стійкості до обростання та водонепроникності широко використовуються у багатьох процесах: розділення нафти та газу, очищення стічних вод, оброблення харчових продуктів і напоїв, інтенсифікації процесів ферментації тощо [7]. Крім

того, оптимізація процесу спікання мембран за рахунок використання різних домішок і варіювання складу керамічної матриці дозволяє усунути особливі недоліки мембран із SiC – витрати на виробництво, які у випадку SiC -мембран є найбільш високими, навіть більшими ніж під час виробництва керамічних мембран на основі Al_2O_3 , TiO_2 або ZrO_2 , і також низький контроль у цих мембранах розміру пор в UF і NF діапазоні, а отже й транспортних характеристик [8].

Розробка мембрани із SiC з використанням алюміній нітрату, як спікаючої домішки, показала [7], що додавання останнього знижує температуру спікання підготовленої мембрани порівняно зі звичайним синтезом мембрани із SiC , а отже дозволяє зменшити витрати на їх виробництво. До того ж мембрана продемонструвала чудову стійкість до корозії в кислому та лужному середовищах протягом 30 днів без істотних змін у властивостях мембрани. Проникність чистої води крізь мембрани складала 2252 $dm^3/год \cdot m^2 \cdot бар$. Виготовлена мембрана (середній розмір пор – 0,35 мкм) показала високий ступінь видалення крапель олії (99,7 %) з емульсії олії та води.

Слід зазначити, що більш економічний спосіб виробництва керамічних мембран з використанням SiC передбачає варіювання складу матриці, а саме використання SiC як домішки до більш дешевих компонентів. У роботі [8] автори показали процес виготовлення ультрафільтрувальних мембран з використанням хімічного осадження SiC з газової фази за низького тиску на Al_2O_3 -матрицю за наявності прекурсорів (SiH_2Cl_2 і C_2H_2/H_2) за температури 750 °C. Для регулювання розміру пор мембрани використовували варіювання часу осадження від 0 до 150 хв. Проведені дослідження розділення емульсії (мастило/вода) продемонстрували, що як оборотне, так і незворотне забруднення такої мембрани було значно нижчим, ніж для чистої матриці з алюміній оксиду. Дослідження авторів [8] свідчать про можливість створювати SiC -мембрани з низьким рівнем фоулінгу і з налаштованими розмірами пор на відносно дешевій основі.

Важливою характеристикою керамічної мембрани також є проникність, яка залежить, головним чином, від її пористості та морфології пор, що забезпечує її транспортні властивості, а отже й ефективність. Введення у склад керамічної мембрани пороутворюючого агента є простим, ефективним і економічним способом

збільшення її пористості [9]. Пороутворювачі поділяють на два типи: неорганічні й органічні. Неорганічні пороутворювачі містять неорганічні солі та карбонові матеріали, які розкладаються за високої температури: амоній, натрій і кальцій карбонати, амоній бікарбонат, амоній хлорид, графіт і вугільний порошок. Органічні пороутворювачі містять: природні волокна та полімери (крохмаль, полістирол, поліметилметакрилат (PMMA), тирса).

У роботі [10] у процесі приготування керамічних матриць на основі каоліну до складу мембран додавали різні кількості кальцій карбонату та натрій карбонату (Na_2CO_3 від 0 до 40 мас.%, CaCO_3 від 0 до 40 мас.%). Додавання кальцій карбонату викликало збільшення пористості і хімічної стабільності зразків, додавання натрій карбонату – збільшення щільності пор і зменшення їх діаметра. Зразок із вмістом CaCO_3 20 мас.% показав хороші результати в розділенні емульсії (мастило/вода) – 98 % відторгнення мастила за трансмембранного тиску 103 кПа.

Дослідження [11] демонструє ефективність використання CaCO_3 як пороутворюючого агента в керамічній мембрані на основі каоліну, целоліту та кремнеземних ксерогелевих композитів. Встановлено, що вміст кальцій карбонату впливає на об'ємну частку сполучених пор у зразку. Зразок із вмістом 30 мас.% забезпечував найбільшу об'ємну частку однорідно сполучених між собою пор, що своєю чергою забезпечувало найбільше значення потоку пермеату. Ефективність сепараційних властивостей мембрани була перевірена у процесі видалення нецукрових домішок у кокосовому соку.

У дослідженнях [12] розроблено технологію приготування пористої кераміки, у склад якої як пороутворювач додавали амоній гідрокарбонат. Загальна та відкрита пористість зразків кераміки залежала від кількості та гранулометричного складу NH_4HCO_3 . За варіюванням вмісту NH_4HCO_3 від 0 до 2,75 мас.%, відкрита та загальна пористість зростала від 25 до 69 % та від 32 до 73 % відповідно.

Таким чином, згідно з критичним аналізом сучасної наукової літератури можна зробити висновки, що додавання різних речовин у матрицю керамічних мембран може суттєво покращити їх механічні, транспортні та селективні характеристики. Такий підхід є науково і практично обґрунтованим та перспективним з погляду збільшення сегмента використання

керамічних мембран у промислових процесах, що ґрунтуються на мембранних технологіях. Зокрема, додавання деяких домішок та пороутворювачів може бути вирішальним у синтезі керамічних мембран із заданими транспортними характеристиками.

Метою статті є встановлення впливу типу карбонату на фізико-хімічні властивості та транспортні характеристики керамічних мембран на основі силіцій карбід.

Методика дослідження

Для отримання керамічних мембран використовували силіцій карбід (SiC), натрій карбонат (Na_2CO_3), амоній гідрокарбонат (NH_4HCO_3), буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), алюміній оксид (Al_2O_3), 3-амінопропілетоксилан.

Мембрани отримували таким чином: зважували розраховану кількість вихідних компонентів таретельного їх перемішували, після чого додавали 3-амінопропілетоксилан та знову перемішували; приготовану суміш засипали у сталеву прес-форму діаметром 21 мм; за допомогою ручного гідравлічного пресу застосовували тиск 300 бар впродовж 5 хв. Спресовану мембрану піддавали термічній обробці у муфельній печі за температурі 950 °C впродовж 10 годин [13].

Характеризацію отриманих керамічних мембрани проводили дифракційними методами аналізу (Ultima IV, Rigaku, Японія) та скануючою електронною мікроскопією (S-4700 FE-SEM, Hitachi, Японія). Також синтезовані мембрани досліджували на пористість за стандартною процедурою (ДСТУ 2409-80) та визначали пористі характеристики методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Nova 4200e, Quantachrome®, США).

Транспортні характеристики визначали на спеціальній оригінальній установці, яка містила мембранотримач, манометр і насос. Транспортні характеристики визначали за тиском та питомою пропускну здатністю води.

Результати та їх обговорення

За описаною вище методикою було отримано два зразки керамічних мембран (КМ), які мали склад, що наведений в табл. 1. Геометрія мембран визначалась прес-формою, в якій пресувались вихідні компоненти мембран, розміри яких після пресування становили 21 мм у діаметрі та завтовшки 3 мм.

Таблиця 1. Склад отриманих керамічних мембран

Зразок КМ	Вміст SiC, %	Вміст Al ₂ O ₃ , %	Вміст Na ₂ B ₄ O ₇ , %	Вміст Na ₂ CO ₃ , %	Вміст NH ₄ HCO ₃ , %
SNa-10	55	25	9	10	–
SNH-10	55	26	9	–	10

Як можна бачити із табл. 1 зразки керамічних мембран відрізнялись тільки типом карбонату, що використовувався: зразок SNa-10 містить натрій карбонат, зразок SNH-10 – амоній гідрокарбонат.

У табл. 2 наведено загальну пористість та пористі характеристики (питома площа поверхні) отриманих зразків керамічних мембран.

Таблиця 2. Пористість та пористі характеристики керамічних мембран

Зразок КМ	W _{пор} , %	Г _{умов} , Г/см ³	П _{заг} , %	Питома площа поверхні за BET, м ² /Г
SNa-10	21,91	1,73	38,14	1,85
SNH-10	18,31	1,83	33,76	1,57

Згідно з наведеними даними водопоглинання синтезованих керамічних мембран є високим – на рівні 20 %. Також можна бачити, що загальна пористість коливається в межах 30–40 %, що є достатнім для використання цих керамічних мембран як мікрофільтрувальних. Питома площа поверхні (визначена за BET) одержаних керамічних мембран є низькою, що обумовлено висо-

кою умовною густиною та невисокою загальною пористістю керамічного матеріалу одночасно.

На рис. 1 подано дифрактограми синтезованих керамічних мембран.

Аналіз наведених дифрактограм свідчить, що після спікання керамічна мембрана SNa-10 має дещо інший склад, аніж вихідна суміш: є фази силіцій карбиду, алюміній оксиду та утворюється нова сполука – натрій алюмосилікат. У складі керамічної мембрани SNH-10 виявлені лише дві фази – силіцій карбід та алюміній оксид.

На рис. 2 наведено СЕМ-зображення керамічних мембран SNa-10 та SNH-10. Як можна бачити з рисунка мембрани мають зернистий характер з наявними порами на їх поверхні.

Проведене додаткове математичне моделювання за допомогою програмного забезпечення СЕМ дозволило визначити середній розмір пор для зразків КМ (табл. 3). Отримані значення свідчать про те, що синтезовані керамічні мембрани SNa-10 та SNH-10 є макропористими, що дозволяє рекомендувати використовувати їх також як матриці для виготовлення керамічних мембран.

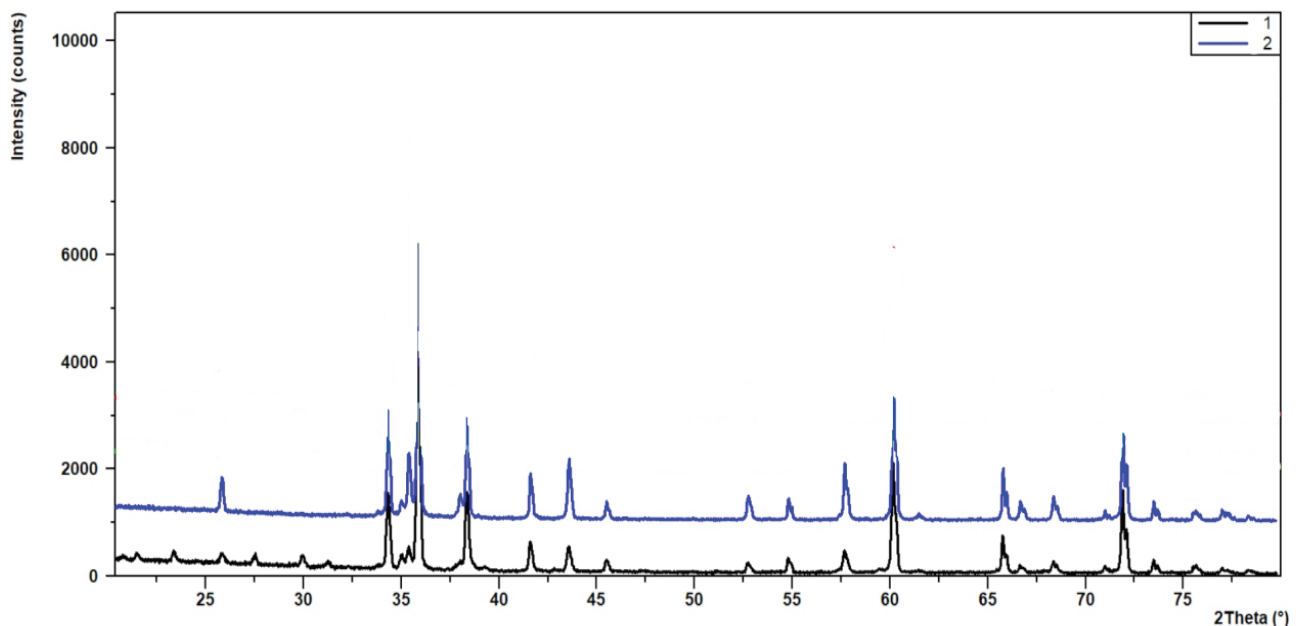
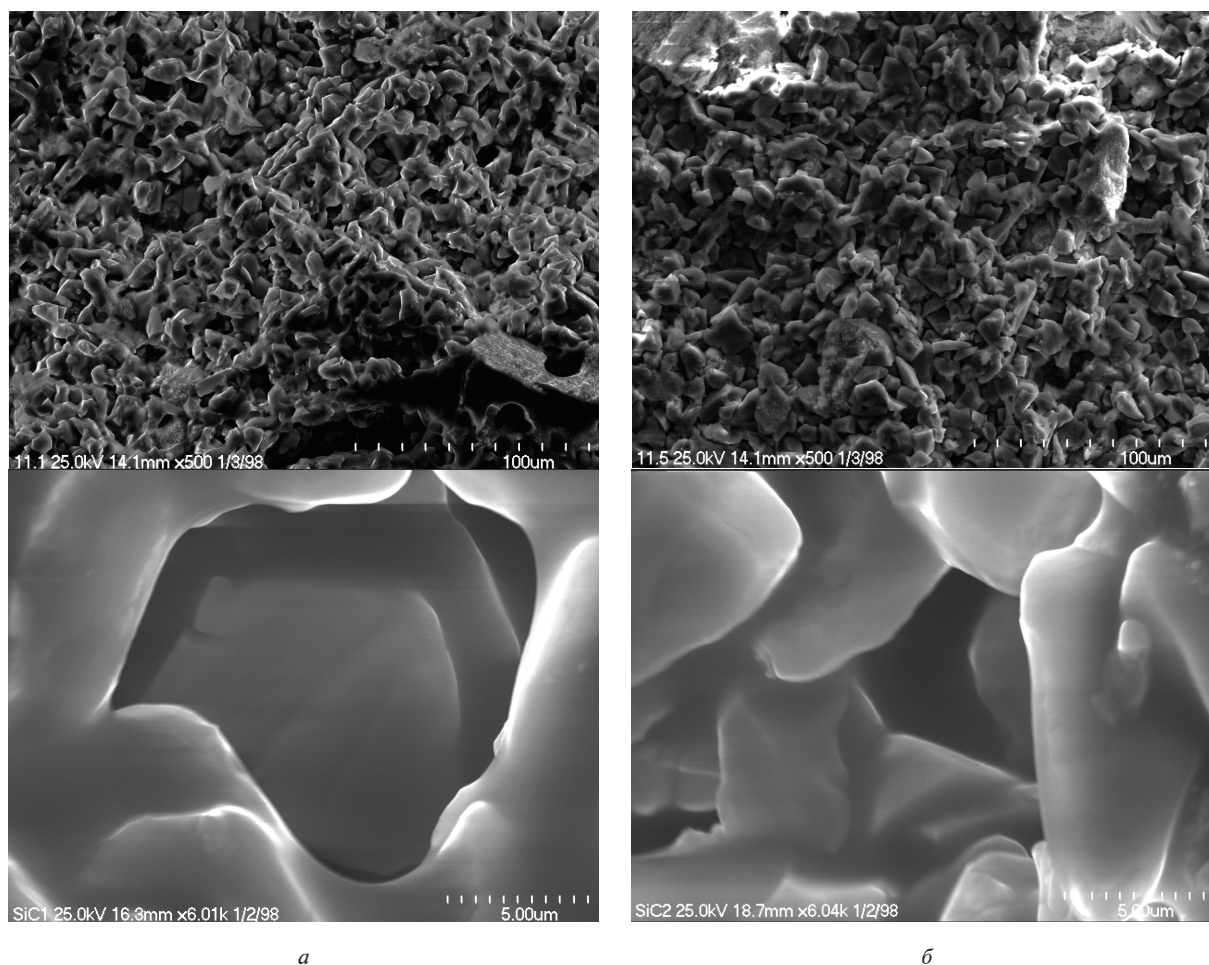


Рис. 1. Дифрактограми керамічних мембран (1) SNa-10 та (2) SNH-10



a

б

Рис. 2. СЕМ керамічних мембран (а) SNa-10 та (б) SNH-10

Таблиця 3. Розмір пор керамічних мембран (за СЕМ)

Зразок КМ	SNa-10	SNH-10
Розмір пор, мкм	13	21

Результати досліджень транспортних характеристик, а саме тиску та швидкості пропускання води через мембрану, подано в табл. 4. Згідно з наведених даних можна зробити висновок, що керамічна мембрана SNa-10 не пропускає воду за максимального тиску (6 бар) на цій установці, що може свідчити або про відсутність відкритих пор, або про їх звуження до нанорозмірів, через які фільтрування можливо лише за більших тисків.

Таблиця 4. Транспортні характеристики керамічних мембран

Назва мембрани	SNa-10	SNH-10
Тиск, бар	6	2
Швидкість пропускання, см ³ /хв	0	396

Керамічна мембрана SNH-10 виявляє достатньо високу пропускну здатність, а саме дистильована вода фільтрується зі швидкістю 396 см³/хв за тиску 2 бар. Такий результат вказує на те, що ця керамічна мембрана має мікрофільтрувальні властивості.

Висновки

Методом пресування виготовлено керамічні мембрани на основі силіцій карбіді із додаванням бури (для зниження температури відпалу) та різного типу карбонатів (як пороутворювачів). Отримано різні типи керамічних мембран, які охарактеризовано дифракційними методами аналізу та скануючою електронною мікроскопією. З'ясовано, що у випадку додавання натрій карбонату утворюється нова фаза – натрій алюмосилікат, водночас під час застосування амоній гідрокарбонату утворення нових фаз не виявлено. Показано, що морфологія синтезованих кераміч-

них мембран характеризується зернистою структурою з розмірами пор – 13 та 21 мкм, питома площа поверхні є незначною – на рівні від 1,5 до 1,9 м²/г. Досліджено транспортні характеристики мембран: керамічні мембрани із використанням натрій карбонату не пропускають воду за тиску 6 бар, що може свідчити або про відсутність відкритих пор, або про їх звуження, через які фільтрування можливо за більших тисків; керамічна мембрана, яка виготовлена із застосування амоній гідрокарбонату, виявляє достатньо високу пропускну здатність – вода фільтрується зі швидкістю 396 см³/хв за тиску 2 бар. Цей результат характерний для мікрофільтрувальних мембран. Отже, згідно з отриманих даних можна

вказати, що амоній гідрокарбонат є більш перспективною пороутворюючою домішкою до керамічних мембран на основі силіцій карбїду.

У подальших дослідженнях необхідно дослідити вплив вмісту амоній карбонату на транспортні та механічні властивості керамічних мембран.

Подяка

Автори вдячні Національному фонду досліджень України за фінансову підтримку цього дослідження, що було виконано в межах проекту із виконання наукових досліджень і розробок № 2020.02/0024.

References

- [1] C. Li *et al.*, “Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review”, *Water Research*, vol. 175, p. 115674, 2020. doi: 10.1016/j.watres.2020.115674
- [2] R. B. Merlet *et al.*, “Hybrid ceramic membranes for organic solvent nanofiltration: State-of-the-art and challenges”, *Journal of Membrane Science*, vol. 599, p. 117839, 2020. doi: 10.1016/j.memsci.2020.117839
- [3] M. B. Asif *et al.*, “Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 418, p. 129481, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2021.129481
- [4] J. Liu *et al.*, “Coupling ferrate pretreatment and in-situ ozonation/ceramic membrane filtration for wastewater reclamation: Water quality and membrane fouling”, *Journal of Membrane Science*, vol. 590, p. 117310, 2019. doi: 10.1016/j.memsci.2019.117310
- [5] S. M. Samaei *et al.*, “The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review”, *Separation and Purification Technology*, vol. 200, pp. 198–220, 2018. doi: 10.1016/j.seppur.2018.02.041
- [6] G. Zhang *et al.*, (2023), “Asymmetric alumina-based ultrathin composite ceramic membranes with interfacial modification of black talc nanosheets”, *Ceramics International*, no. 49(15), pp. 25371–25380, 2023. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.073
- [7] E. Eray *et al.*, “A roadmap for the development and applications of silicon carbide membranes for liquid filtration: Recent advancements, challenges, and perspectives”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 414, p. 128826, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2021.128826
- [8] M. Chen *et al.*, “Highly permeable silicon carbide-alumina ultrafiltration membranes for oil-in-water filtration produced with low-pressure chemical vapor deposition”, *Separation and Purification Technology*, vol. 253, p. 117496, 2020. doi: 10.1016/j.seppur.2020.117496
- [9] M. Qiu *et al.*, “1.11 Ceramic Membranes”, In *Elsevier eBooks*, pp. 270–297, 2017. doi: 10.1016/b978-0-12-409547-2.12243-7
- [10] H. Kaur *et al.*, “Effect of carbonates composition on the permeation characteristics of low-cost ceramic membrane supports”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, pp. 185–194, 2016. doi: 10.1016/j.jiec.2016.08.026
- [11] H. Aripin *et al.*, “Characterization of Ceramic Membrane based on Calcium Carbonate from Onyx Stone and Its Application for Coconut Sap Treatment”, *International Journal of Engineering*, no. 35(2), pp. 300–306, 2022. doi: 10.5829/ije.2022.35.02b.05
- [12] J. Locs *et al.*, “Ammonium hydrogen carbonate provided viscous slurry foaming – A novel technology for the preparation of porous ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, no. 33(15–16), pp. 3437–3443, 2013. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.010
- [13] A. O. Serhiienko *et al.*, “Characterization of ceramic membrane support based on Ukrainian kaolin”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, no. 3, pp. 1–14, 2022. doi: 10.1080/15421406.2022.2091279

Y.M. Molchan, A.A. Zelenska, O.I. Yanushevskaya, T.A. Dontsova

INFLUENCE OF CARBONATE TYPE ON TRANSPORT CHARACTERISTICS OF SiC-BASED CERAMIC MEMBRANES

Background. Ceramic membranes have recently attracted particular attention due to their thermal and chemical resistance, ability to be used in aggressive environments, and long service life. Among ceramic membranes, silicon carbide membranes deserve special attention due to their high strength. However, the high cost of such membranes and the controllability of porous characteristics, which significantly affect the transportation characteristics, remain an unresolved problem. Therefore, it is extremely important to investigate ways to reduce the annealing temperature of SiC membranes and control their porosity.

Objective. The aim of this work is to determine the effect of the type of carbonate on the physicochemical properties and transport characteristics of ceramic membranes based on silicon carbide. The ceramic membranes were obtained by pressing, to which borax (to reduce the annealing temperature) and carbonates (as a pore forming agent) were added.

Methods. Method of pressing and sintering with different composition of carbonates. Analysis of the obtained ceramic membranes by the diffraction method and scanning electron microscopy.

Results. It has been shown that the addition of sodium carbonate results in the formation of a new phase, sodium aluminosilicate, while no new phases were detected when ammonium bicarbonate was used. The morphology of the synthesized ceramic membranes has a granular structure characterized by pores ranging in size from 13 to 21 μm and a specific surface area of 1.5–1.9 m^2/g . The investigated transport characteristics of ceramic membranes indicate that the use of ammonium bicarbonate allows to obtain a ceramic membrane with a sufficiently high throughput, which can be recommended for use in the field of microfiltration.

Conclusions. Ammonium bicarbonate is a more promising pore-forming additive for ceramic membranes based on silicon carbide. Further research will focus on studying the effect of the defoamer content on the transport and mechanical properties of ceramic membranes.

Keywords: ceramic membranes, silicon carbide, sodium carbonate, ammonium bicarbonate, porosity, transport characteristics, water treatment.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
10 серпня 2023 року

Прийнята до публікації
11 грудня 2023 року