

PACS numbers: 36.20.Fz, 68.37.Hk, 68.55.jm, 81.05.Rm, 81.16.Rf, 81.20.Ym, 83.85.Rx

Модифікування керамічних мембран піровуглецем з полізоціанату та молока

В. В. Гончарук¹, В. М. Огенко², Л. В. Дубровіна^{1,2},
О. А. Вишневський³, І. В. Дубровін⁴, І. М. Кручко¹

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського
НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського
НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34,
03142 Київ Україна

³Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка
НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 34,
03142 Київ Україна

⁴Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

Проведено модифікування трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів. Мембрани модифікували піровуглецем, який одержували карбонізацією органополімерних композитів. Прекурсор карбонізації синтезували з полізоціанату та водного розчину сухого молока, які вводили у мембрану просоченням. Вода реагує з NCO-групами полізоціанату з утворенням полісечовини. Молоко містить білки, жири та вуглеводи, функціональні групи яких реагували з NCO-групами полізоціанату. В результаті цих реакцій у порах немодифікованої мембрани утворився органополімерний композит. Крім того, для одержання металевого ніклю під час карбонізації використовували розчин хлориду Ніклю, яким також просочували вихідну мембрану. Карбонізацію проводили за 800°C в потоці аргону. Після модифікування відкрита пористість мембрани зменшилася з 29,9 до 27,0%, позірня густина зросла з 1,86 до 1,89 г/см³. Склад і структуру мембран вивчали за допомогою методів рентгенофазової аналізи та СЕМ. Показано, що модифікатором є піровуглець із включенням частинок металевого ніклю розміром від десятків до $\cong 300$ нм. Піровуглець покриває поверхню пор суцільним шаром, а в їхньому об'ємі також утворюються частинки піровуглецю

різної форми та розміром від декількох нм до декількох мікронів. Тестування модифікованих мембран проводили за очищенням води від барвника прямого яскраво-червоного та Ca^{2+} з хлориду Кальцію за допомогою баромембранного методу за робочого тиску у 0,7 МПа. Немодифікована мембрана взагалі не затримує барвник прямий яскраво-червоний і Ca^{2+} . Випробування модифікованих мембран показали, що вони набувають ультрафільтраційних властивостей. Коефіцієнт утримання (R) для барвника прямого яскраво-червоного становить 100% і для Ca^{2+} — 14,4%.

Modification of tubular ceramic membranes made of clay minerals is carried out. The membranes are modified with pyrocarbon, which is obtained by carbonization of organic-polymer precursor at 750°C in an argon flow. The carbonation precursor is synthesized from a polyisocyanate and aqueous solution of milk powder, which is introduced into the membrane by impregnation. Water reacts with the NCO-groups of the polyisocyanate to form polyurea. Milk contains proteins, fats, and carbohydrates, the functional groups of which are reacting with the NCO-groups of the polyisocyanate. As a result of these reactions, an organic-polymer composite is formed within the pores of the unmodified membrane. Additionally, a solution of nickel chloride is used to obtain the metallic nickel during carbonization, which is also impregnated into the original membrane. Carbonization is carried at 800°C in an argon flow. After modification, the open porosity of the membrane is decreased from 29.9 to 27.0%; the apparent density is increased from 1.86 to 1.89 g/cm³. The composition and structure of the membranes are studied by means of the x-ray diffraction analysis and SEM. As shown, the obtained modifier is pyrocarbon with the inclusion of metallic-nickel particles ranging in size from tens to $\cong 300$ nm. Pyrocarbon covers the surface of the pores with a continuous layer, and pyrocarbon particles of various shapes and sizes from several nm to several microns are also formed within their volume. Testing of modified membranes is carried out on water purification of direct scarlet dye and Ca^{2+} from calcium chloride using the baromembrane method at a working pressure of 0.7 MPa. The unmodified membrane does not retain direct scarlet dye and Ca^{2+} at all. Tests of modified membranes show that the membranes acquire ultrafiltration properties. The retention factor (R) for direct scarlet dye is of 100%, and for Ca^{2+} , it is of 14.4%.

Ключові слова: керамічні мембрани, модифікування, поліізоціанат, молоко, піровуглець, очищення води.

Key words: ceramic membranes, modification, polyisocyanate, milk, pyrocarbon, water purification.

(Отримано 10 червня 2021 р.)

1. ВСТУП

Баромембранні методи розділення компонентів і забруднюваль-

них речовин у воді та стічних водах (мікро-, ультра-, нанофільтрація та зворотній осмос) з успіхом замінюють звичайні процеси для розподілу речовин внаслідок простоти та дешевизни процесу (низьке енергоспоживання, зменшення методів контролю, менша залежність від природи хемічних речовин, м'яка робоча температура). Для таких галузей промисловости як хемічна, нафтохемічна та багатьох інших розширення області застосування баромембранного процесу на неводні середовища істотно здешевлює виробництво продукції [1–3].

Дослідження в області виготовлення та модифікування мембран спрямовано на підвищення їхньої продуктивності, селективності, стійкості до забруднення та здешевлення. Високу хемічну та термічну стабільність, а також механічну міцність у порівнянні з іншими типами мембранних матеріалів (наприклад, полімерних) мають керамічні мембрани. У останніх 10–15 років спостерігається швидке зростання числа публікацій, пов'язаних із синтезом неорганічних мембран і вивченням їхніх експлуатаційних характеристик. Чудовим заповнювачем пор мембран є вуглець, який має й високу хемічну та термічну стійкості [4, 5].

Інформація про пористу структуру мембран уможливорює визначити взаємозв'язок між процесом синтезу чи то модифікування мембран та їхніми морфологічними і функціональними властивостями, що може бути використано для вдосконалення методів спрямованої синтезу та модифікування мембран. Раніше ми вже модифікували керамічні мембрани піровуглецем з карбонізованих полімерів на основі поліізоціанату й інших сполук і одержали ультрафільтраційні мембрани [6, 7].

Метою даної роботи було модифікування мікрофільтраційних керамічних мембран піровуглецем, який було одержано через карбонізацію полімерів, що утворилися за взаємочину поліізоціанату з водним розчином сухого молока, та тестування їх на ультрафільтраційні властивості щодо очищення води від барвника прямого яскраво-червоного та катіонів Кальцію.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. Для модифікування використовували керамічні мембрани на основі глинистих матеріалів з додаванням шамоту, яких було одержано методом шлікерного лиття (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України). Мембрани є трубками жовтуватого кольору з зовнішнім і внутрішнім діаметрами у 12 і 5 мм відповідно.

Як реагенти для полімерних прекурсорів піровуглецю використовували поліізоціанат (ПІЦ) марки IsoPMDI92140 ('Elastogran', ФРН), який є продуктом на основі 4,4'-діфенілметандіізоціанату

(концентрація NCO-груп — 31%, середня функціональність — 2,7), і молоко. Молоко одержували розчиненням у дистильованій воді сухого знежиреного молока, що містить 32% білків, 1,5% жирів і 55% вуглеводів; решта — мінеральні речовини (ДСТУ 4273:2003, Україна). Для одержання за карбонізації каталізатора синтези наноструктур піровуглецю використовували NiCl_2 [8].

Методика модифікування мембран. Для одержання модифікованих мембран вихідну мембрану (мембрана I) послідовно просочували 10%-водним розчином NiCl_2 , 14%-водним розчином молока та 25%-розчином ППЦ в етилацетаті. Після оброблення реактивами для одержання прекурсорів піровуглецю мембрани витримували за кімнатної температури на повітрі 3 доби, потім проводили карбонізацію в потоці аргону за 800°C і одержували модифіковані мембрани (мембрана II).

Методи дослідження складу, структури та властивостей мембран. Склад вихідних і модифікованих мембран вивчали методом рентгенофазової аналізи (РФА) на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М із джерелом випромінення CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) в діапазоні кутів 2Θ від 5 до 70° . Віднесення рефлексів на дифрактограмах було зроблено на підставі бази даних програмного забезпечення Match!, що відноситься до ідентифікації фаз порошкових дифрактограм.

Морфологію поверхні поперечних відколів зразків досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу JSM-6700F (JEOL, Японія). Попередньо на поверхню зразків напорошували платинову плівку завтовшки у 30 \AA . Зйомка виконувалася в режимах SEI та COMPO за пришвидшувальної напруги у 10 кВ і струму зонда у $0,65 \text{ нА}$.

Позірну густину та відкриту пористість мембран за поглинанням CCl_4 визначали за методиками, наведеними в [9].

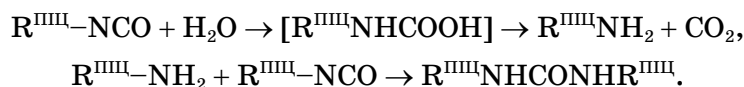
Тестування модифікованих мембран проводили за ступенем очищення модельних розчинів у дистильованій воді від аніону барвника прямого яскраво-червоного (концентрація $C = 300 \text{ мг/дм}^3$) і від Ca^{2+} із розчину CaCl_2 (концентрація $C = 100 \text{ мг/дм}^3$). Концентрацію Ca^{2+} визначали трилонометрично, а концентрацію барвника — за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Експлуатаційні властивості мембран вивчали на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі за робочого тиску у $0,7 \text{ МПа}$. За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт утримання ($R, \%$) і питому продуктивність ($J_v, \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) [1].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

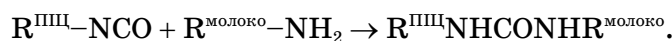
Молоко — безпечне та доступне, відноситься до поновлюваної

сировини; тому представляє інтерес використовувати його як реалізацію концепції сталого розвитку (sustainable development) для одержання піровуглецю задля модифікування мембран. Але воно відноситься до речовин, які не карбонізуються; тому необхідно було використати його для синтезу тривимірного сополімеру. Вибір ПІЦ був зумовлений тим, що NCO-групи легко вступають у реакцію з молекулами води, гідроксильними, карбоксильними та ін. групами, а позаяк його функціональність > 2 утворюється полімерна сітка [10, 11]. У порах мембрани відбувається цілий ряд реакцій між NCO-групами ПІЦ і компонентами молока та водою [11, 12].

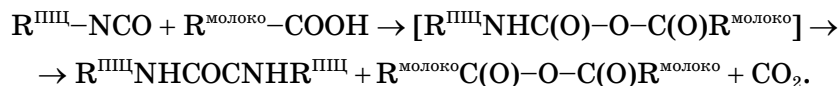
Під час реакції NCO-груп ПІЦ з водою утворюється сечовина та вуглекислий газ:



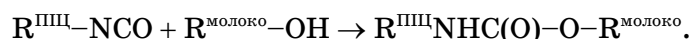
Білки молока складаються з амінокислотних залишків; тому у них присутні COOH- і NH₂-групи. NH₂-групи реагують з NCO-групами ПІЦ з утворенням полісечовин:



Під час реакції з карбоксильними групами як білків, так і кислот, що входять до складу молочних жирів, утворюються амідні ангідриди відповідних кислот. Під час цих реакцій також виділяється вуглекислий газ:



Вуглеводи, що складаються в основному з лактози, містять OH-групи, які реагують з NCO-групами ПІЦ з утворенням уретанових угруповань:



Реакції NCO-груп ПІЦ з уретанами, амідами, сечовиною й іншими сполуками з активним Гідрогеном можуть привести до утворення додаткових алофанатих і біуретових розгалужень у полімерних ланцюгах. Під час взаємодії NCO-груп ПІЦ з гідроксильними групами, що входять до складу матеріалу стінок пор мембрани, утворюється зв'язок між заповнювачем пор мембран та її стінками.

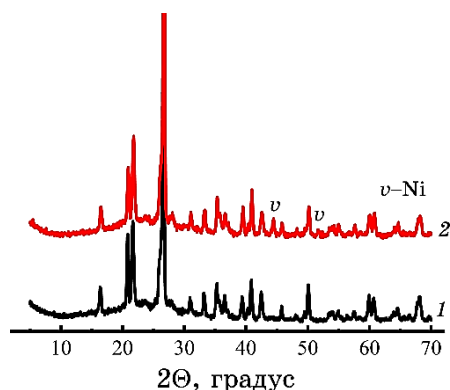


Рис. 1. Дифрактограми вихідної мембрани I (1) і модифікованої мембрани II (2).¹

Таким чином, під час модифікування мембран з ППЦ і компонентів молока утворюється цілий набір різноманітних сполук, включаючи олігомерні та полімерні, які можна розглядати як органополімерний композит і який є псевдовзаємопроникною сіткою (псевдо-ВПС) з наповнювачем. Під час карбонізації цього композиту утворюється модифікатор мембрани — піровуглець, а Кальцій і Магній, що входять до складу молока, переходять у нерозчинні карбонати.

Після карбонізації колір мембран змінився від жовтуватого до чорного з металевим блиском на поверхні та до сірого в об'ємі, що свідчить про утворення піровуглецю на поверхні й у порах мембрани.

З наведених на рис. 1 дифрактограм видно, що рефлекси вуглецю на дифрактограмах виділити неможливо, через те що вони дуже слабкі в порівнянні з рефлексами матеріалу мембрани (концентрація піровуглецю — занадто низька). На наявність вуглецю в модифікованих мембранах у порівнянні з вихідною опосередковано показує збільшення відносної інтенсивності рефлексів 2θ у $26,0$ – $26,6$ і $41,3^\circ$, які перекриваються рефлексами від матеріалу вихідної мембрани. У модифікованої мембрани присутні також рефлекси металевого нікелю при 2θ у $43,5$ і $51,7^\circ$, який відновився з NiCl_2 продуктами піролізу полімерної складової модифікатора мембрани і є каталізатором одержання наноструктур вуглецю [9].

Після модифікування у мембран зменшилася відкрита пористість від $29,9$ до $27,0\%$ і збільшилася позірна густина від $1,86$ до $1,89 \text{ г/см}^3$, що вказує на розміщення модифікатора у порах мембрани.

На рисунку 2 представлено мікрофотографії поперечних відко-

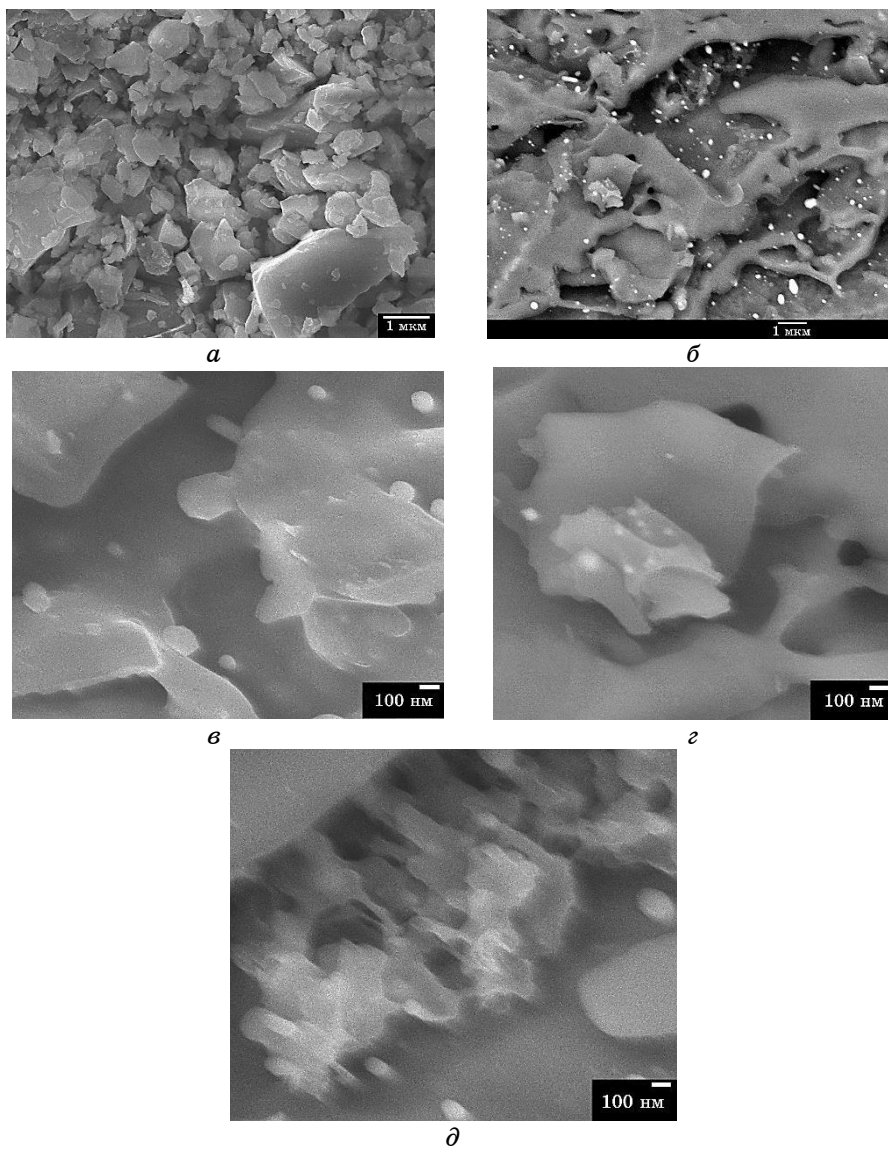


Рис. 2. СЕМ-знімки поперечних відколів вихідної (*a*) та модифікованої мембран (*б, в, г, д*) у режимах SEI (*a, в, г, д*) та COMPO (*б*).²

лів вихідної та модифікованої мембран.

У вихідної мембрани чітко видно структурні елементи кераміки (рис. 2, *a*). У мембрани II (рис. 2, *б*) вся поверхня структурних елементів вихідної мембрани покрита шаром заповнювача з включеннями об'ємних утворень різної форми та розміру від де-

кількох нм до декількох мкм. Крім того, присутні частинки металевого ніклю розміром від десятків до ≈ 300 нм (рис. 2, *в, з*).

На рисунку 3 наведено структурну формулу барвника прямого яскраво-червоного. Йонний радіус Ca^{2+} складає 0,104 нм.

Вихідна немодифікована мембрана I є мікрофільтраційною; в неї розмір пор знаходиться в межах від 0,1 до 10 мкм, що уможлиблює затримувати частинки забруднювачів відповідного розміру. Питома продуктивність вихідної мембрани за робочого тиску у 0,7 МПа за 2 години випробувань на дистильованій воді сягає $350 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Катіони Ca^{2+} та аніони барвника прямого яскраво-червоного з їхніх розчинів легко проходять через мембрану та зовсім не затримуються. Ультрафільтраційні мембрани мають розмір пор від 2 нм до 0,1 мкм; тому вони можуть затримувати органічні сполуки з молекулярною масою більше 300 (рис. 3).

На рисунку 4 представлено результати тестування модифікованої мембрани на відповідність її ультрафільтраційним властивостям [1].

Як видно з рис. 4, коефіцієнт утримання R катіонів Ca^{2+} модифікованою мембраною II зменшується з часом від 15,2 до 14,4%.

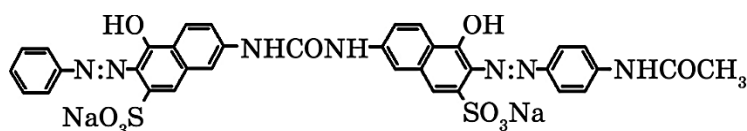


Рис. 3. Структурна формула барвника прямого яскраво-червоного.³

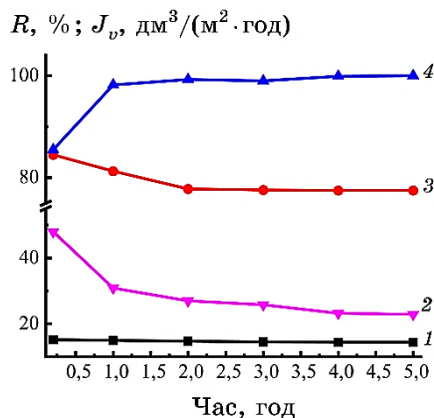


Рис. 4. Залежність коефіцієнта утримання (1, 4) та питомої продуктивності (2, 3) модифікованої мембрани для катіонів Ca^{2+} (1, 3) й аніонів барвника прямого яскраво-червоного (2, 4) від часу фільтрування розчинів за тиску у 0,7 МПа.⁴

Піровуглецевий модифікатор пор має в своєму складі групи С=С, С–С, С–NH_x, СОО, які утворилися за карбонізації органополімерного композиту на основі ПЦ [13]. Внаслідок наявності цих груп на поверхні модифікатора відбувається адсорбція Ca²⁺, що приводить до їх затримки. Питома продуктивність мембрани зменшується від 85 до 78 дм³/(м²·год) після досягнення рівноваги (рис. 4, криві 1, 3). Зміну питомої продуктивності мембрани зумовлено сукупністю вимивання під тиском досліджуваного розчину водорозчинних складових модифікатора мембрани та закупорюванням і зменшенням розміру пор внаслідок наявності окремих частинок модифікатора, які під час роботи мембрани по новому розташовуються у порах.

Під час очищення води від барвника через 2 години у системі практично настає динамічна рівновага (рис. 4, криві 2, 4). Встановлення динамічної рівноваги зумовлено тим, що у молекулі барвника присутня велика кількість функціональних груп (рис. 3), здатних утворювати адсорбційний шар як на поверхні піровуглецю (заповнювач пор мембрани), так і на поверхні матеріалу мембрани. Утворення не тільки адсорбційного, але і більш товстого поверхневого шару з молекул барвника приводить до мембрани, товщина якої не змінюється у часі за незмінних умов роботи мембрани, але він блокує пори у мембрані. Наявність цього шару, а також вищезазначених причин призводить до зменшення питомої продуктивності мембрани від 48 до 30 дм³/(м²·год). Коефіцієнт утримання барвника прямого яскраво-червоного після встановлення рівноваги дорівнює майже 100%.

4. ВИСНОВКИ

В результаті карбонізації продуктів взаємодії NCO-груп поліізоціанату зі складовими молока і водою та відновленням металевого ніклю як каталізатора утворення наночастинок піровуглецю було одержано модифіковані трубчасті мембрани з ультрафільтраційними властивостями, які повністю затримують аніони барвника яскраво-червоного та на 14,4% — катіони Ca²⁺. Наявність піровуглецю та ніклю як модифікаторів підтверджено методом РФА. Методом СЕМ встановлено, що модифікатор не тільки повністю покриває поверхню пор, але і в їхньому об'ємі утворює наночастинок різноманітної форми та розміром від декількох нм до декількох мкм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. T. Bryk and E. A. Tsapyuk, *Ultrafiltratsiya* [Ultrafiltration] (Kyiv: Nau-

- kova Dumka: 1989) (in Russian).
2. S. F. Anis, R. Hashaikh, and N. Hilal, *J. Water Process Eng.*, **32**: 100941 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100941>
 3. S. A. Aani, N. Tameem, T. N. Mustaf, and N. Hilal, *J. Water Process Eng.*, **35**: 101241 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101241>
 4. X. Ma, P. Chen, M. Zhou, Z. Zhong, F. Zhang, and W. Xing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**: 7070 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01440>
 5. N. Agoudjil, S. Kermadi, and A. Larbot, *Desalination*, **223**, Nos. 1–3: 417 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.187>
 6. V. V. Goncharuk, D. D. Kucheruk, L. V. Dubrovina, O.A. Vyshnevsky, I. V. Dubrovin, and V. M. Ogenko, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **85**, No. 6: 97 (2019) (in Russian); <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.6.2019.97-103>
 7. V. V. Goncharuk, V. M. Ogenko, D. D. Kucheruk, L. V. Dubrovina, T. Yu. Dulneva, and I. V. Dubrovin, *J. Water Chem. Technol.*, **41**, No. 4: 248 (2019); <https://doi.org/10.3103/S1063455X19040076>
 8. A. T. Volochko, K. B. Podbolotov, and E. M. Dyatlova, *Ogneupornyye i Tugoplavkie Keramicheskie Mmaterialy* [Refractory and Refractory Ceramic Materials] (Minsk, Belarus: Navuka: 2013) (in Russian).
 9. V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.*, **69**, No. 7: 675 (2000); <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n07ABEH000540>
 10. Yu. N. Sazanov and A. V. Gribov, *Karbonizatsiya Polimerov* [Polymer Carbonation] (St. Petersburg: Nauchnyye Osnovy i Tekhnologii: 2013) (in Russian).
 11. J. Saunders and K. Frish, *Polyurethanes: Chemistry and Technology. P. I, Chemistry* (New York–London: Interscience Publishers: 1962).
 12. K. K. Gorbatova and P. I. Gunkova, *Khimiya i Fizika Moloka i Molochnykh Produktov* [Chemistry and Physics of Milk and Dairy Products] (St. Petersburg: GIOR: 2012) (in Russian).
 13. V. O. Dymarchuk, V. M. Ogenko, O. V. Naboka, L. V. Dubrovina, Ya. V. Zaulychnyy, and O. Yu. Khyzhun, *Dop. NAN Ukrayiny*, **8**: 83 (2008) (in Ukrainian).

¹A. V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

²V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 32/34, Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine

³M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, N.A.S. of Ukraine, 34, Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine

⁴O. O. Chuiiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 17, General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Diffractograms of the original membrane I (1) and the modified membrane II (2).

² Fig. 2. SEM images of transverse chips of the original (a) and the modified membrane (b, c, d) in SEI mode (a, c, e, d) and COMPO mode (b).

³ Fig. 3. The structural formula for direct scarlet dye.

⁴ Fig. 4. Relationship between the retention factor (1, 4) and the specific productivity (2, 3) of the modified membrane for Ca²⁺ cations (1, 3) and anions for direct scarlet dye (2, 4) on the time of filtration of solutions at the pressure of 0.7 MPa.