

УДК 28.16.067.1.002.5

[0000-0002-9795-7110] **І. В. Косогіна**, канд. техн. наук, доцент
e-mail: kosoginairyna@gmail.com

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТРИЦЬ НА ОСНОВІ Al_2O_3

Проведено аналіз сучасного стану проблеми застосування керамічних мембран в технології очищення води. Здійснено синтез керамічних матриць різного складу методом сухого пресування з подальшою термообробкою за температур 950 °C та 1100 °C. Досліджено вплив типу та вмісту пороутворювача на пористість синтезованих керамічних матриць. Виявлено, що пористість керамічних матриць суттєво залежить від вмісту гідрокарбонату амонію як пороутворювача в її складі – при вмісті 8 % пористість становила 63,4 %, тоді як при вмісті 16 % NH_4HCO_3 – 70,3 %. Зразок керамічної матриці із загальною пористістю 56,22 % з вмістом пороутворювача CaCO_3 12,5 %, виготовлений за температури спікання 950 °C, продемонстрував достатньо високу ефективність (до 38 %) очищення води від завислих речовин, які надають воді каламутності. Модифікування поверхні такого зразка керамічної матриці за допомогою TiO_2 , отриманого золь-гель методом, дозволило підвищити ефективність вилучення органічних барвників різного походження у середньому від 10 % до 60 % за умови додаткового опромінення керамічної матриці у процесі фільтрування води.

Ключові слова: керамічні матриці, мембрани, транспортні характеристики, пористість, стічні води.

Вступ. Останнім часом для різних галузей промисловості, таких як харчова, фармацевтична, текстильна, нафтохімічна та очищення стічних вод, все частіше почали використовувати мембранні технології із застосуванням полімерних та керамічних мембран.

Перевагою використання полімерних мембран є їх відносно низька вартість та вузький діапазон розподілу пор, а їх недоліком – низька стійкість до дії високих температур, кислотного середовища і схильність до забруднення [1]. У цьому плані керамічні мембрани є перспективнішими, оскільки вони є термічно та хімічно стійкими, легкі в очищенні та мають тривалий строк служби. Додатковою перевагою керамічних мембран, на відміну від полімерних, є їх висока стійкість до біологічного обростання [2]. Однак використання вартісної сировини та висока температура їх виготовлення (>1200 °C) є обмежувачими факторами для індустріалізації керамічних мембран. Як наслідок розробка технології виготовлення керамічних мембран на основі дешевої сировини набуває популярності [3].

При підготовці води з природних джерел різні види керамічних мембран можуть використовуватись окремо на трьох етапах:

- видалення завислих частинок і, як наслідок, усунення каламутності води;
- зменшення кольоровості води, зумовленої наявністю високомолекулярних органічних речовин природного походження (гумусові речовини);
- знезараження води (видалення вірусів та бактерій).

Ефективність зниження каламутності води на керамічних та полімерних мембранах майже однакова, проте керамічні мембрани мають вищу продуктивність та повільніше забиваються. З літературних даних відомо, що 98 % завислих речовин може видалятися керамічно-мембранною фільтрацією за різних умов проведення досліджень [5].

Для видалення частинок, що викликають каламутність води, можуть бути використані керамічні мембрани (часто у поєднанні з коагуляцією), виготовлені з неорганічних матеріалів, наприклад оксиду цирконію, глинозему, оксиду титану, карбиду чи оксиду кремнію, які складаються з декількох шарів, що утворюють асиметричну структуру. В роботі [4] наведено результати дослідження ефективності усунення каламутності води пористими керамічними мембранами на основі SiC з додаванням до складу або невеликої

кількості глини, або золи промислових відходів. У зразки також вводився один із таких пороутворювачів: поліметилметакрилат, полівінілхлорид або графіт. Всі зразки мембран, незалежно від їх пористості, показали результат ефективності видалення ~99 % [4].

Глиноземні мембрани можуть виготовлятися в різних формах з широким діапазоном розмірів пор завдяки застосуванню сумішей оксидів алюмінію ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), силіцію, титану та цинку у різному співвідношенні, що дозволяє створювати контрольовану пористу структуру. Такі мембрани відрізняються простотою, високою міцністю та термостійкістю. TiO_2 та ZrO_2 є перспективними матеріалами для виробництва мембран завдяки фотокаталітичним властивостям і хімічній стійкості в різних агресивних середовищах, але вони не є такими популярними, як матеріали на основі оксиду алюмінію. Для створення керамічних мембран також використовують цеоліти, яким притаманна різна морфологія, склад та структура, що впливає на процес фільтрування [6].

Традиційна сировина для виготовлення керамічних мембран, така як оксид титану (TiO_2), кремнезем (SiO_2), оксид алюмінію (Al_2O_3), карбід кремнію (SiC) та оксид цирконію (ZrO_2), досить вартісна і вимагає високих температур спікання – від 1300°C до 1500°C [7]. Середня вартість керамічних мембран на основі оксидів алюмінію та цирконію коливається в межах $500\text{--}3000\text{ \$}/\text{м}^2$ [8]. Для порівняння – вартість полімерних мембран коливається від $20\text{ \$}/\text{м}^2$ до $200\text{ \$}/\text{м}^2$ [6, 9]. На сьогодні вже існують методи виготовлення керамічних мембран із використанням недорогої сировини та із застосуванням більш низьких температур спікання – нижчих 1200°C [10, 11].

Однією з проблем виготовлення керамічних мембран промислових масштабів є їх висока крихкість та схильність до розтріскування. Для уникнення цієї проблеми наразі виготовляються композитні мембрани, а саме, кераміко-керамічні композити; нанокомпозити з вбудованими наночастинками металів, оксидів металів або нановуглецевих частинок; металокерамічні мембрани; нанокомпозити на основі кераміки та полімерів [6].

Кераміко-керамічні композити складаються з декількох керамічних фаз, наприклад змішаних оксидів ZrO_2 і SiO_2 , що збільшує хімічну та механічну стійкість. Нанокомпозити утворюються внаслідок формування наночастинок на поверхні або стінках пор (актив-

ного шару) керамічної мембрани, тобто роль підтримуючого шару відіграють саме керамічні матриці. Наявність наночастинок змінює мікроструктуру (розмір частинок, пористість, розмір пор) і властивості (гідрофільність, стабільність) керамічних мембран. Введення до складу керамічних мембран сполук срібла або TiO_2 дозволяє надати мембранам антибактеріальних або фотокаталітичних властивостей відповідно. Кераміко-полімерні мембрани являють собою полімерний активний шар, сформований на керамічній матриці, за рахунок чого мембрана має високу пористість, хімічну і термічну стійкість та механічну міцність [6].

В роботах [12, 13] автори пропонують виготовляти керамічні мембрани з сировини на основі промислових відходів, наприклад золи або попелу рисового лушпиння. Керамічні мембрани, які виготовлені з альтернативної сировини, мають високу термічну, хімічну та механічну стабільність, завдяки чому поступово набувають популярності. Такі керамічні мембрани доцільно використовувати для видалення завислих речовин зі стічних вод.

Наразі великий інтерес становить синтез пористих керамічних мембран з підвищеною пористістю та високою ефективністю затримання забруднюючих речовин у процесі фільтрування. Для створення високої пористості можуть бути використані такі пороутворювачі, як алюмінієва пудра [14], тирса, крохмаль, вуглець або органічні сполуки [15, 16]. Зокрема, в роботі [14] автори зосередили свою увагу на виготовленні ізотропних мембран та симетричних плоских металокерамічних матриць для мембран на основі суміші каоліну та алюмінію з відкритою пористістю 28,5 %.

Якісна керамічна мембранна матриця не повинна мати дефектів і мати достатню механічну міцність, відносно правильну форму пор, вузький розподіл розмірів пор, високу відкриту пористість [17]. Методи підготовки плоских і трубчастих керамічних матриць відрізняються. Наприклад, екструзія часто використовується для виготовлення трубчастих матриць, а лиття пастою та метод сухого пресування частіше використовуються для виготовлення плоских матриць [18].

Наразі досить поширеним є додавання до основної сировини зв'язуючих добавок, пластифікаторів, пороутворювачів для отримання матриць з покращеною механічною

міцністю та пористістю. Склад вихідної сировини, спосіб виготовлення і термічна обробка впливають на кінцеву якість керамічних мембран, а саме, на пористість мембрани, розмір пор, хімічну стабільність, міцність на вигин та пропускну здатність мембрани [19, 20].

Основними етапами виготовлення керамічних мембран є вибір відповідної сировини, обробка сировини механічними способами (подрібнення, просіювання, змішування) для отримання однорідної суміші, формування геометрії мембрани і термічна обробка матриці.

Метод пресування є найпростішим і найбільш поширеним для виготовлення плоских керамічних матриць, є економічно ефективним і застосовується для багатотонажного виробництва [21]. Зазвичай керамічні матриці, синтезовані методом порошкового пресування, мають рівномірну пористість та однорідні фізичні властивості за всією площею.

Максимальний тиск пресування обмежується досягненням межі за зміною в структурі виробу [22]. В роботі [23] використання порошку цеоліту як дешевої основи для керамічної мембрани шляхом напівсухого пресування дозволило отримати диски діаметром 30 мм і товщиною 4 мм, сформовані після випалу за різних температур від 800 °C до 1000 °C, з досить високою пористістю (38 %) і рівномірним розподілом пор. В роботі [24] автори використали метод пресування за тиску 25 МПа для синтезу недорогої керамічної матриці на основі каоліну. У роботі [25] метод сухого пресування за тиску 66 МПа був використаний для виготовлення плоских керамічних мембран з каоліну та каоліно-алюмінієвого порошку.

Таким чином, існуючі методики виготовлення керамічних мембранних матриць вимагають застосування високих тисків, а отримані зразки мають низьку пористість, що не дозволяє ефективно застосовувати їх в технології водоочищення. Разом з тим, поєднання технології пресування із використанням сумішей з домішкою пороутворювачів може дозволити знизити робочий тиск пресування та отримати керамічні матриці з високою пористістю.

Мета та задачі дослідження Метою дослідження є встановлення транспортних властивостей (пористості) зразків керамічних матриць, виготовлених методом пресування з подальшою термообробкою, і перевірка ефек-

тивності застосування отриманих матриць для видалення з води нерозчинних завислих речовин та розчинних органічних речовин на прикладі барвників різного походження.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі дослідження:

- отримати керамічні матриці методом сухого пресування;
- дослідити транспортні характеристики (пористість) отриманих керамічних матриць;
- дослідити вплив вмісту пороутворювача у складі вихідної суміші на пористість зразків керамічних матриць;
- встановити ефективність видалення забрудників, які спричиняють каламутність та кольоровість води, на прикладі спонділової глини (нерозчинні речовини) та розчинних синтетичних барвників (метиленового синього та конго червоного);
- здійснити модифікацію поверхні керамічних матриць TiO_2 , отриманого золь-гель методом, та перевірити ефективність застосування модифікованих фотокаталітичними речовинами керамічних матриць для вилучення органічних барвників різного походження.

Матеріали та методики. Спонділова глина – мінеральна сировина, представлена змішано-шаровими мінералами монтморилоніт-гідрослюдястого типу (34,2...38,0 %), кварцом (21,0...39 %), кальцитом (18,6...40,1 %), слюдою (3,4...3,7%), глауконітом (0,3...1,1%), піритом (0,6...0,9%) та польовим шпатом (0,4-0,8 %). Фракційний склад частинок коливається в межах від 1 мкм до 500 мкм.

Барвник метиленовий синій. Хімічна формула – $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$. Молекулярна маса – 319,85 г/моль. Порошок темно-синього кольору, без запаху, розчинний у воді (3,55 г в 100 см³), країна-виробник – Україна.

Барвник конго червоний. Хімічна формула – $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$. Молекулярна маса – 696,665 г/моль. Порошок темно-червоного кольору, без запаху, розчинний у воді (2,5 г в 100 см³ при 20 °C), країна-виробник – Україна.

В роботі для перевірки ефективності отриманих керамічних матриць використовували три модельні розчини: 1-й з вмістом спонділової глини 100 мг/дм³, 2-й та 3-й з вмістом барвника метиленового синього або конго червоного 10 мг/дм³ відповідно.

Установка, на якій здійснювалась перевірка ефективності застосування керамічних матриць щодо забрудників різної природи, зображена на рисунку 1.

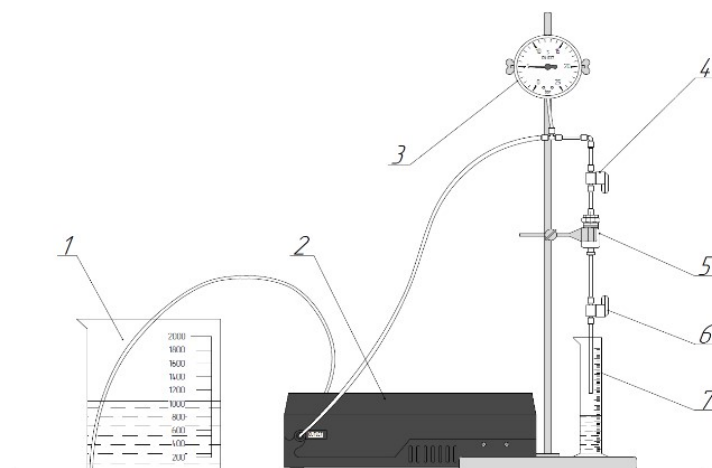


Рисунок 1. Установка для перевірки ефективності видалення забруднень різної природи мембранними керамічними матрицями [26]: 1 – ємність з досліджуваною водою, 2 – насос, 3 – манометр, 4 – кран регулювання тиску на вході, 5 – мембранотримач з ущільнювальним кільцем, 6 – кран регулювання витрати на виході, 7 – мірний циліндр

Подачу модельного розчину об'ємом 100 см^3 здійснювали під тиском 5 бар. Ефективність видалення забруднювачів визначали відповідно до зменшення їх вмісту в очищеній воді порівняно з початковим вмістом у модельній воді. Вміст нерозчинних речовин у зразках води вимірювали за допомогою приладу HACH DR 2800 (кювети зі звичайного скла товщиною 20 мм, довжина хвилі – 430 нм). Вміст органічних розчинних речовин у зразках води визначали за допомогою спектрофотометра UV-5800PC (кювети кварцові товщиною 10 мм), вимірювання проводили за довжини хвилі для модельного розчину з вмістом барвника метиленовий синій 670 нм, а з вмістом барвника конго червоний – 540 нм.

Ступінь видалення нерозчинних завислих речовин, що спричиняють каламутність

води, та розчинних органічних барвників розраховували за формулою

$$E = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \cdot 100, \%$$

де C_0 – концентрація забруднювача в модельних зразках води, мг/дм^3 ; C_n – концентрація забруднювача в очищеній воді, мг/дм^3 .

Матриці керамічних мембран (КМ) виготовляли методом сухого пресування попередньо подрібненої та змішаної у різних співвідношеннях вихідної сировини з подальшим спіканням. Пресування проводили за допомогою ручного гідравлічного преса, тиск пресування – 8 т. Отримані керамічні мембранні матриці мали вигляд дисків діаметром 2,2 см та товщиною 4 мм. Склад зразків керамічних матриць наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Склад зразків керамічних матриць

Зразок	Al_2O_3 , %	SiO_2 , %	NH_4HCO_3 , %	CaCO_3 , %	SiC , %	Na_2SiO_3 , %	Крохмаль, %
КМ-1	41,7	8,3	-	12,5	8,3	8,3	20,9
КМ-2	41,7	8,3	12,5	-	8,3	8,3	20,9
КМ-3	55	30	10	-	-	-	5
КМ-4-8	47	10	8	-	10	10	15
КМ-4-10	45	10	10	-	10	10	15
КМ-4-12	43	10	12	-	10	10	15
КМ-4-14	41	10	14	-	10	10	15
КМ-4-16	39	10	16	-	10	10	15

Такі складові, як крохмаль, гідрокарбонат амонію та карбонат кальцію використовували як пороутворювачі.

Після етапу пресування сформовані зразки піддавали термообробці за температури 950°C для зразків КМ-1, КМ-2 та КМ-3, а

для зразків КМ-4-10 та модифікацій на його основі – 1100 °С з метою підвищення міцності мембранних матриць. Термообробку проводили у муфельній печі, швидкість нагрівання підтримували 5 С/хв для мінімізації теплових навантажень і з поетапним нагріванням та ізотермічною витримкою за 95 °С і 350 °С впродовж 30 хв, а за кінцевих температур 950 °С або 1100 °С – впродовж 60 хв. Після термообробки зразки охолоджували в муфельній печі до кімнатної температури. Отримано круглі керамічні мембранні матриці діаметром 2,2 см (рисунок 2).

Всі зразки після процесу пресування тримали свою форму, крім зразка КМ-3, який механічно не стійкий, тому далі не використовувалися.

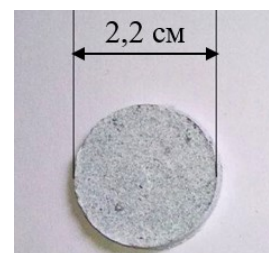


Рисунок 2. Матриці керамічних мембран з діаметром 2,2 см

Результати досліджень та їх обговорення. Пористість та вологопоглинання отриманих зразків встановлено за методикою згідно з ДСТУ ISO 5017:2014 [27]. Результати наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Результати дослідження пористості зразків керамічних матриць

Зразок	Водопоглинання, Впогл, %	Пористість відкрита, Пвідкр, %	Пористість загальна, Пзаг, %
КМ-1	33,35	50,28	56,22
КМ-2	40,85	54,71	65,38
КМ-3	27,95	42,56	63,40
КМ-4-8	30,47	45,27	64,65
КМ-4-10	31,24	45,34	66,47
КМ-4-12	33,95	46,35	68,03
КМ-4-14	36,49	47,82	70,28
КМ-4-16	33,35	50,28	56,22

Такі складові, як крохмаль, гідрокарбонат амонію та карбонат кальцію використовували як пороутворювачі.

Отримані дані дозволяють стверджувати, що керамічні матриці мають достатньо високу пористість і можуть бути використані у процесах очищення води від завислих речовин та барвників. Використання більш високої кінцевої температури спікання керамічної матриці серії КМ-4 позитивно впливає на пористість та механічну міцність отриманих зразків. Загальна пористість для зразків, витриманих за температури 1100 °С, вища, ніж для отриманих за температури 950 °С.

Також встановлено, що на формування відкритої пористості суттєвий вплив має кількість пороутворювача у складі КМ.

Здійснено перевірку ефективності застосування отриманих керамічних матриць щодо неорганічних нерозчинних забруднень, які надають воді каламутності.

Встановлено (рисунок 3), що найвищу ефективність щодо нерозчинних сполук з до-

сліджуваних керамічних матриць має зразок КМ-1, для якого ступінь вилучення нерозчинних речовин становив 38 %, решта зразків керамічних матриць показали ефективність від 10 % для зразка КМ-2 до 24 % для КМ-4-14 з вмістом пороутворювача 14 %. Така низька ефективність може бути спричинена наявністю в керамічних матрицях пор більшого розміру.

Решта досліджених зразків керамічних матриць продемонстрували дуже низьку ефективність затримання нерозчинних сполук (менше 10 %), що може бути пов'язано з формуванням у процесі спікання малої кількості пор великого діаметра, які виконують роль наскрізних каналів при проходженні рідини в процесі фільтрування. Підвищити ефективність затримання забруднювачів можливо шляхом нанесення селективного шару на керамічні матриці, що дозволить отримати композитну структуру мембран з меншим розміром пор.

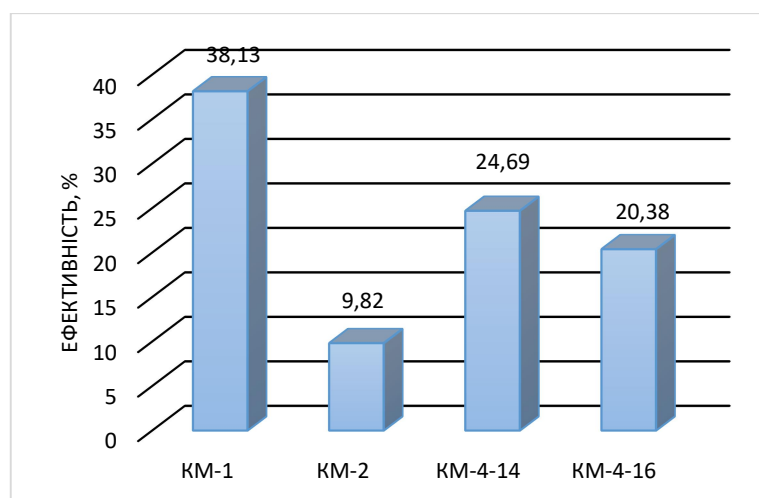


Рисунок 3. Ефективність вилучення нерозчинних завислих речовин зразками керамічних матриць

Проведені дослідження можливості застосування усіх зразків керамічних матриць для видалення розчинних органічних забруднень (барвників) показали їх низьку ефективність – на рівні 5...12 %, незалежно від типу барвника.

З метою підвищення ефективності вилучення барвників здійснено модифікування поверхні KM-1 з вмістом пороутворювача 12,5 % CaCO_3 , який характеризувався найбіль-

шою ефективністю вилучення нерозчинних неорганічних речовин, за допомогою TiO_2 , отриманого золь-гель методом [28].

Встановлено, що при модифікації зразків керамічних матриць KM-1 оксидом титану ефективність очищення води з вмістом барвника метиленовий синій суттєво зросла – з 11,9 % до 62 % при додатковому опроміненні поверхні мембрани під час фільтрування води (рисунок 4).

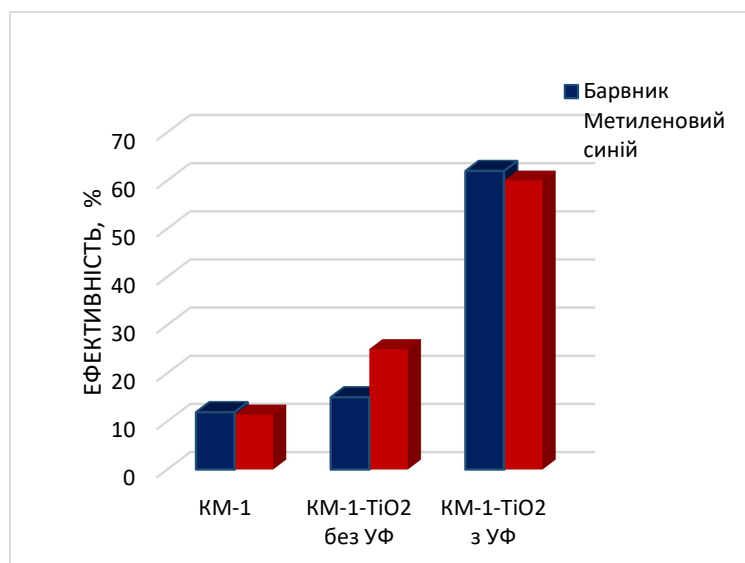


Рисунок 4. Ефективність вилучення барвників зразками керамічних матриць KM-1, немодифікованого та модифікованого TiO_2 без та з УФ опромінюванням (довжина хвилі – 368 нм)

Підвищення ефективності пов'язане з перебігом під час фільтрування фотокаталітичної деструкції барвника метиленовий синій під дією ультрафіолетового опромінення за рахунок фотокаталітичних властивостей TiO_2 . Подібна закономірність спостерігається і при вилученні барвника конго червоний –

ультрафіолетове опромінення мембрани (довжина хвилі – 368 нм) дозволяє підвищити ефективність очищення води з 11,4 % до 60 %.

Отже, модифікування поверхні керамічних матриць TiO_2 дозволяє підвищити ефективність очищення води від органічних барвників не тільки через часткове зменшення

розміру пор керамічної матриці, а й завдяки деструкції барвників у процесі фільтрування за рахунок фотокаталітичної активності модифікованого шару керамічної матриці.

Висновки. Отримано керамічні матриці різного складу методом сухого пресування з подальшою термообробкою. Досліджено транспортні характеристики, а саме, пористість отриманих матриць керамічних мембран. Виявлено, що пористість керамічних матриць суттєво залежить від вмісту гідрокарбонату амонію як пороутворювача в складі керамічної матриці. Так, при вмісті 8 % пористість становила 63,4 %, тоді як при вмісті 16 % NH_4HCO_3 – 70,3 %.

Зразок КМ-1 із загальною пористістю 56,22 % з вмістом пороутворювача 12,5 % CaCO_3 , виготовлений за температури спікання 950 °С, виявив достатньо високу ефективність очищення води від завислих речовин, які надають воді каламутності, – на рівні 38 %. Модифікування його поверхні TiO_2 , отриманого золь-гель методом, дозволило підвищити ефективність вилучення органічних барвників різного походження у середньому до 60 % за умови додаткового опромінення керамічної матриці у процесі фільтрування води.

Подяка. Робота виконана в рамках проєкту «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (реєстраційний номер проєкту 2020.02/0024) Національного фонду досліджень України.

Список використаних джерел

- [1] A. Serhiienko, I. Brychenko, A. Fedchenko, T. Dontsova, and I. Kosogina, "Transport properties of ceramic membranes based on kaolin", in *Proc. VII Int. Sci. and Tech. Conf. Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects*, Kyiv, 2021, pp. 61-63. [Online]. Available: <http://purewater.net.ua/wp-content/uploads/2022/01/Materiali-CHista-voda-2021.pdf>.
- [2] M. Mulder, "Membrane processes", in *Basic Principles of Membrane Technology*, 1991, pp. 198-280. doi: 10.1007/978-94-017-0835-7_6.
- [3] S. L. Sandhya Rani, and R. V. Kumar, "Insights on applications of low-cost ceramic membranes in wastewater treatment: A mini-review", *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 4, 100149, 2021. doi: 10.1016/j.cscee.2021.100149.
- [4] D. Das, N. Kayal, and M. D. Innocentini, "Permeability behavior and wastewater filtration performance of mullite bonded porous SIC ceramic membrane prepared using coal fly ash as sintering additive", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 80 (3), pp. 186-192, 2021. doi: 10.1080/0371750x.2021.1934122.
- [5] W. Park, S. Jeong, S.-J. Im, and A. Jang, "High turbidity water treatment by ceramic microfiltration membrane: Fouling identification and process optimization", *Environmental Technology & Innovation*, vol. 17, 100578, 2020. doi: 10.1016/j.eti.2019.100578.
- [6] A. O. Serhiienko, T. A. Dontsova, O. I. Yanushkevskaya, S. V. Nahirnyak, and H.-B. Ahmad, "Ceramic membranes: New trends and prospects (short review)", *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, vol. 27 (2), pp. 4-31, 2020. doi: 10.20535/2218-93002722020208817.
- [7] S. Jana, M. Purkait, and K. Mohanty, "Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions", *Applied Clay Science*, vol. 47 (3-4), pp. 317-324, 2010. doi: 10.1016/j.clay.2009.11.036.
- [8] J. Kim, and B. Van der Bruggen, "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment", *Environmental Pollution*, vol. 158 (7), pp. 2335-2349, 2010. doi: 10.1016/j.envpol.2010.03.024.
- [9] Ceramic flat sheet membrane technology provider - CERAFILTEC How it works. [Online]. Available: <https://www.cerafiltec.com/how-it-works/>. Accessed on: March 21, 2023.
- [10] Ceramics for clean water: Nanofiltration membranes break separation limits - The American Ceramic Society. [Online]. Available: <https://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceramics-for-clean-water-nanofiltration-membranes-break-separation-limits>. Accessed on: March 21, 2023.
- [11] Sub-nano Ceramic Membranes | Research Development | NGK INSULATORS, LTD. [Online]. Available: <https://www.ngk-insulators.com/en/rd/subnano>. Accessed on: March 21, 2023.

- [12] Y. Dong, S. Hampshire, J.-er Zhou et al., "Recycling of fly ash for preparing porous mullite membrane supports with Titania addition", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 180 (1-3), pp. 173-180, 2010. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.010.
- [13] S. K. Hubadillah, M. H. D. Othman, Z. Harun, A. F. Ismail, M. A. Rahman, and J. Jaafar, "A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal", *Ceramics International*, vol. 43 (5), pp. 4716-4720, 2017. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.122.
- [14] M. Issaoui, L. Limousy, B. Lebeau, J. Bouaziz, and M. Fourati, "Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9 (4), pp. 496-504, 2016. doi: 10.1016/j.crci.2015.10.011.
- [15] Y. Feng, K. Wang, J. Yao, P. A. Webley, S. Smart, and H. Wang, "Effect of the addition of polyvinylpyrrolidone as a pore-former on microstructure and mechanical strength of porous alumina ceramics", *Ceramics International*, vol. 39 (7), pp. 7551-7556, 2013. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.03.007.
- [16] S. Li, C. Wang, and J. Zhou, "Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics", *Ceramics International*, vol. 39 (8), pp. 8833-8839, 2013. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.04.072.
- [17] B. K. Nandi, R. Uppaluri, and M. K. Purkait, "Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes", *LWT - Food Science and Technology*, vol. 44 (1), pp. 214-223, 2011. doi: 10.1016/j.lwt.2010.06.026.
- [18] M. Issaoui, and L. Limousy, "Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 22 (2-3), pp. 175-187, 2019. doi: 10.1016/j.crci.2018.09.014.
- [19] R. Vinoth Kumar, A. Kumar Ghoshal, and G. Pugazhenth, "Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, vol. 490, pp. 92-102, 2015. doi: 10.1016/j.memsci.2015.04.066.
- [20] K. Suresh, and G. Pugazhenth, "Development of ceramic membranes from low-cost clays for the separation of oil-water emulsion", *Desalination and Water Treatment*, vol. 57 (5), pp. 1927-1939, 2014. doi: 10.1080/19443994.2014.979445.
- [21] P. Monash, G. Pugazhenth, and P. Saravanan, "Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications", *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 29 (5), 2013. doi: 10.1515/revce-2013-0006.
- [22] S. Mestre, A. Gozalbo, M. M. Lorente-Ayza, and E. Sánchez, "Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39 (12), pp. 3392-3407, 2019. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054.
- [23] A. Ma'ruf, M. Agus Salim Al Fatoni, A. Mulyadi Purnawanto, and I. Meilani, "Utilization of natural zeolite for development of ceramic/polymer composite membrane for ultrafiltration", *Materials Today: Proceedings*, vol. 19, pp. 1547-1551, 2019. doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.182.
- [24] S.-C. Huang, C.-T. Huang, S.-Y. Lu, and K.-S. Chou, "Ceramic/polyaniline composite porous membranes", *Journal of Porous Materials*, vol. 6 (2), pp. 153-159, 1999. doi: 10.1023/a:1009687523387.
- [25] M. Issaoui, L. Limousy, B. Lebeau, J. Bouaziz, and M. Fourati, "Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19 (4), pp. 496-504, 2016. doi: 10.1016/j.crci.2015.10.011.
- [26] І. М. Бриченко, А. О. Федченко, І. В. Косогіна, З. В. Малецький, та Т. А. Донцова, "Синтез та перевірка характеристик керамічних матриць", на VI Міжнар. наук.-практ. конф. Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво, (м. Шостка, 23-25 листоп. 2022 р.), с. 148-151. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://himtec.sumdu.edu.ua/doc/Conference_book_2022.pdf/.

- [27] ДСТУ ISO 5017:2014 Вироби вогнетривкі щільні формовані. Метод визначення уявної щільності, відкритої пористості та загальної пористості (ISO 5017:1998, IDT).
- [28] A. Aleksyk, O. Yanushevska, and T. Dontsova, "Synthesis of TiO₂ by solvothermal method and its photocatalytic activity towards bisep-tol and congo red", *Technology Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, vol. 33 (2), pp. 15-24, 2022.
doi: 10.20535/2218-930022022267096.
- ### References
- [1] A. Serhienko, I. Brychenko, A. Fedchenko, T. Dontsova, and I. Kosogina, "Transport properties of ceramic membranes based on kaolin", in *Proc. VII Int. Sci. and Tech. Conf. Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects*, Kyiv, 2021, pp. 61-63. [Online]. Available: <http://purewater.net.ua/wp-content/uploads/2022/01/Materiali-CHista-voda-2021.pdf>.
- [2] M. Mulder, "Membrane processes", in *Basic Principles of Membrane Technology*, 1991, pp. 198-280.
doi: 10.1007/978-94-017-0835-7_6.
- [3] S. L. Sandhya Rani, and R. V. Kumar, "Insights on applications of low-cost ceramic membranes in wastewater treatment: A mini-review", *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 4, 100149, 2021.
doi: 10.1016/j.cscee.2021.100149.
- [4] D. Das, N. Kayal, and M. D. Innocentini, "Permeability behavior and wastewater filtration performance of mullite bonded porous SIC ceramic membrane prepared using coal fly ash as sintering additive", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 80 (3), pp. 186-192, 2021.
doi: 10.1080/0371750x.2021.1934122.
- [5] W. Park, S. Jeong, S.-J. Im, and A. Jang, "High turbidity water treatment by ceramic microfiltration membrane: Fouling identification and process optimization", *Environmental Technology & Innovation*, vol. 17, 100578, 2020.
doi: 10.1016/j.eti.2019.100578.
- [6] A. O. Serhienko, T. A. Dontsova, O. I. Yanushevska, S. V. Nahirnyak, and H.-B. Ahmad, "Ceramic membranes: New trends and prospects (short review)", *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, vol. 27 (2), pp. 4-31, 2020.
doi: 10.20535/2218-93002722020208817.
- [7] S. Jana, M. Purkait, and K. Mohanty, "Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions", *Applied Clay Science*, vol. 47 (3-4), pp. 317-324, 2010.
doi: 10.1016/j.clay.2009.11.036.
- [8] J. Kim, and B. Van der Bruggen, "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment", *Environmental Pollution*, vol. 158 (7), pp. 2335-2349, 2010.
doi: 10.1016/j.envpol.2010.03.024.
- [9] Ceramic flat sheet membrane technology provider - CERAFILTEC How it works. [Online]. Available: <https://www.cerafiltec.com/how-it-works/>. Accessed on: March 21, 2023.
- [10] Ceramics for clean water: Nanofiltration membranes break separation limits - The American Ceramic Society. [Online]. Available: <https://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceramics-for-clean-water-nanofiltration-membranes-break-separation-limits>. Accessed on: March 21, 2023.
- [11] Sub-nano Ceramic Membranes | Research Development | NGK INSULATORS, LTD. [Online]. Available: <https://www.ngk-insulators.com/en/rd/subnano>. Accessed on: March 21, 2023.
- [12] Y. Dong, S. Hampshire, J.-er Zhou et al., "Recycling of fly ash for preparing porous mullite membrane supports with Titania addition", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 180 (1-3), pp. 173-180, 2010.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.010.
- [13] S. K. Hubadillah, M. H. D. Othman, Z. Harun, A. F. Ismail, M. A. Rahman, and J. Jaafar, "A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal", *Ceramics International*, vol. 43 (5), pp. 4716-4720, 2017.
doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.122.

- [14] M. Issaoui, L. Limousy, B. Lebeau, J. Bouaziz, and M. Fourati, "Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9 (4), pp. 496-504, 2016.
doi: 10.1016/j.crci.2015.10.011.
- [15] Y. Feng, K. Wang, J. Yao, P. A. Webley, S. Smart, and H. Wang, "Effect of the addition of polyvinylpyrrolidone as a pore-former on microstructure and mechanical strength of porous alumina ceramics", *Ceramics International*, vol. 39 (7), pp. 7551-7556, 2013.
doi: 10.1016/j.ceramint.2013.03.007.
- [16] S. Li, C. Wang, and J. Zhou, "Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics", *Ceramics International*, vol. 39 (8), pp. 8833-8839, 2013.
doi: 10.1016/j.ceramint.2013.04.072.
- [17] B. K. Nandi, R. Uppaluri, and M. K. Purkait, "Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes", *LWT - Food Science and Technology*, vol. 44 (1), pp. 214-223, 2011.
doi: 10.1016/j.lwt.2010.06.026.
- [18] M. Issaoui, and L. Limousy, "Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 22 (2-3), pp. 175-187, 2019.
doi: 10.1016/j.crci.2018.09.014.
- [19] R. Vinoth Kumar, A. Kumar Ghoshal, and G. Pugazhenth, "Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, vol. 490, pp. 92-102, 2015.
doi: 10.1016/j.memsci.2015.04.066.
- [20] K. Suresh, and G. Pugazhenth, "Development of ceramic membranes from low-cost clays for the separation of oil-water emulsion", *Desalination and Water Treatment*, vol. 57 (5), pp. 1927-1939, 2014.
doi: 10.1080/19443994.2014.979445.
- [21] P. Monash, G. Pugazhenth, and P. Saravanan, "Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications", *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 29 (5), 2013.
doi: 10.1515/revce-2013-0006.
- [22] S. Mestre, A. Gozalbo, M. M. Lorente-Ayza, and E. Sánchez, "Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39 (12), pp. 3392-3407, 2019.
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054.
- [23] A. Ma'ruf, M. Agus Salim Al Fatoni, A. Mulyadi Purnawanto, and I. Meilani, "Utilization of natural zeolite for development of ceramic/polymer composite membrane for ultrafiltration", *Materials Today: Proceedings*, vol. 19, pp. 1547-1551, 2019.
doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.182.
- [24] S.-C. Huang, C.-T. Huang, S.-Y. Lu, and K.-S. Chou, "Ceramic/polyaniline composite porous membranes", *Journal of Porous Materials*, vol. 6 (2), pp. 153-159, 1999.
doi: 10.1023/a:1009687523387.
- [25] M. Issaoui, L. Limousy, B. Lebeau, J. Bouaziz, and M. Fourati, "Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19 (4), pp. 496-504, 2016.
doi: 10.1016/j.crci.2015.10.011.
- [26] I. M. Brychenko, A. O. Fedchenko, I. V. Kosoghina, Z. V. Malecjkij, and T. A. Doncova, "Synthesis and verification of characteristics of ceramic matrices", in *VI Int. Sci. and Pract. Conf. Chemical technology: science, economy and production*, (Shostka, Nov. 23-25, 2022), pp. 148-151. [Online]. Available: https://himtec.sumdu.edu.ua/doc/Conference_book_2022.pdf/ [in Ukrainian].
- [27] DSTU ISO 5017:2014 Fireproof, dense molded products. Method for determining apparent density, open porosity and total porosity (ISO 5017:1998, IDT) [in Ukrainian].
- [28] A. Aleksyk, O. Yanushevska, and T. Dontsova, "Synthesis of TiO₂ by solvothermal method and its photocatalytic activity towards bisep-tol and congo red", *Technology Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, vol. 33 (2), pp. 15-24, 2022.
doi: 10.20535/2218-930022022267096.

I. V. Kosogina, Ph. D., Associate Professor

e-mail: kosoginairyna@gmail.com

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

TRANSPORT PROPERTIES OF CERAMIC MATRICES BASED ON Al_2O_3

An analysis of the current state of the problem of the application of ceramic membranes in water treatment technology has been carried out. The advantages of using ceramic membranes for water treatment of various composition and origin from insoluble and soluble pollutants are their high thermal and chemical resistance and resistance to biological fouling, and as a result, a longer service life. The key factors that affect the characteristics of finished ceramic membranes are the selection of appropriate raw materials, the mechanical processing of raw materials to obtain a homogeneous mixture, the formation of the geometry of the membrane, and the heat treatment of the matrix. It has been established that the introduction of a pore former into the initial mixture allows to reduce the working pressure of pressing and to obtain ceramic matrices with high porosity. The synthesis of ceramic matrices of different composition is carried out by the method of dry pressing followed by heat treatment at temperatures of 950 °C and 1100 °C. The effect of the type and content of the pore former on the porosity of the synthesized ceramic matrices is investigated. It is found that the porosity of ceramic matrices significantly depends on the content of ammonium bicarbonate as a pore former in its composition - with a content of 8 %, the porosity is 63.4 %, while with a content of 16 % NH_4HCO_3 - 70.3 %. A sample of a ceramic matrix with a total porosity of 56.22 % with a content of pore former CaCO_3 of 12.5 %, made at a sintering temperature of 950 °C, has demonstrated a sufficiently high efficiency (up to 38 %) of water purification from suspended substances that make water turbid. Surface modification of such a sample of a ceramic matrix with TiO_2 , obtained by the sol-gel method, has made it possible to increase the efficiency of extraction of organic dyes of various origins from an average of 10 % to 60 %, under the condition of additional UV irradiation of the ceramic matrix in the process of water filtration.

Keywords: ceramic matrices, membranes, transport characteristics, porosity, wastewater.