

КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛАУРИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ

С.И. Лазарев, Ю.М. Головин, И.В. Хорохорина, С.В. Ковалев, А.А. Левин

Сергей Иванович Лазарев *, Юрий Михайлович Головин, Ирина Владимировна Хорохорина, Сергей Владимирович Ковалев, Александр Александрович Левин

Кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000

E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru *, geometry@mail.nnn.tstu.ru, kotelnikovirina@yandex.ru, sseedd@mail.ru

В работе представлен обобщенный анализ литературных данных по исследованию удельного выходного потока для различных типов пористых органических и неорганических мембран. Показано применение метода рентгеновского исследования образцов полупроницаемых ультрафильтрационных мембран на дифрактометре ДРОН-3 и удельного выходного потока на плоскокамерной ультрафильтрационной установке. В материалах работы приведены экспериментальные и теоретические данные исследования по изокинетическим зонам и структурным характеристикам полимерных полупроницаемых мембран в процессе ультрафильтрационного разделения технологических растворов, содержащих анионно-активные поверхностные вещества. Экспериментально подтверждено, что кинетические кривые по удельному выходному потоку от времени эксперимента имеют две изокинетические зоны. Первая зона, стадия ультрафильтрационного процесса протекает быстро, длится всего несколько минут – 7,8 мин и 13,05 мин, вторая зона более медленная, продолжительностью примерно 30 мин и 60 мин для ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран серии УАМ-100 и УАМ-50 соответственно. Выявленные изокинетические зоны различаются характеристическими временами, отличающимися на порядки, и, как следствие, итоговая кинетическая зависимость имеет экспоненциальный вид. Сравнительный анализ экспериментальных рентгенограмм позволяет отметить совпадение углов дифракции, но существенное перераспределение интенсивности рефлексов в воздушно-сухих и рабочих образцах полимерных ультрафильтрационных мембран в интервале углов рассеяния 2θ от 8° до 35° . Полученные экспериментальные данные и их сравнение с литературными указывают на однотипный набор усредненных дифракционных рефлексов при углах $2\theta = 17^\circ; 22^\circ; 25^\circ$ для обоих образцов мембран, что соотносится с кристаллическими рефлексами мембран, сформированными из полиамидных волокон (нейлон).

Ключевые слова: изокинетические зоны, ультрафильтрационная мембрана, структура, удельный выходной поток

KINETIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF ULTRAFILTRATIONAL MEMBRANES AT SEPARATION OF SOLUTIONS CONTAINING SODIUM LAURYL SULPHATE

S.I. Lazarev, Yu.M. Golovin, I.V. Khorokhorina, S.V. Kovalev, A.A. Levin

Sergey I. Lazarev *, Yuri V. Golovin, Irina V. Khorokhorina, Sergey V. Kovalev, Alexandr A. Levin

Department of Applied Geometry and Computer Graphics, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia

E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru *, geometry@mail.nnn.tstu.ru, kotelnikovirina@yandex.ru, sseedd@mail.ru

In work the generalized analysis of literary data on a research of relative permeability ratio of various types of porous organic and inorganic membranes was submitted. Application of a method of X-ray analysis of samples of the semipermeable ultrafiltrational membranes on a diffractometer of DRON-3 and a specific output flow on a flat-chamber ultrafiltration unit is shown. In materials of work the pilot and theoretical studies on isokinetic zones and structural characteristics of polymeric semipermeable membranes in the course of ultrafiltrational separation of the

technological solutions containing the anionic and fissile surface substances are conducted. It is experimentally confirmed that kinetic curves on a specific output flow have two isokinetic zones. The first zone, the stage of the ultrafiltration process, proceeds quickly, lasts only a few minutes - 7.8 min and 13.05 min, the second zone is slower with duration of about 30 min and 60 min for ultrafiltration cellulose acetate membranes of the UAM-100 and UAM-50 series, respectively. The revealed isokinetic zones differ in characteristic times, which differ by orders of magnitude, and, as a result, the final kinetic dependence has an exponential form. The comparative analysis of roentgenograms allows to note coincidence of angles of diffraction, but significant redistribution of intensity of reflexes in air-dried and working samples in the range of scattering angles 2θ from 8° - 35° . The obtained experimental data and their comparison with literary, indicate the same set of the diffraction reflexes at corners $2\theta = 17^\circ$; 22° ; 25° for both samples of membranes that corresponds to the crystal reflexes of membranes created from polyamide fibers (nylon).

Key words: isokinetic zones, ultrafiltrational membrane, structure, specific output flow

Для цитирования:

Лазарев С.И., Головин Ю.М., Хорохорина И.В., Ковалев С.В., Левин А.А. Кинетические и структурные характеристики ультрафильтрационных мембран при разделении растворов, содержащих лаурилсульфат натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 89–95

For citation:

Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Khorokhorina I.V., Kovalev S.V., Levin A.A. Kinetic and structural characteristics of ultrafiltrational membranes at separation of solutions containing sodium laurylsulphate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 89–95

ВВЕДЕНИЕ

В процессах мембранного разделения растворов кинетика процесса определяется эффективностью и производительностью очистки и концентрирования технологических и промышленных растворов. Важная роль при исследовании механизма уделяется структурным характеристикам мембран, оказывающим влияние на кинетику мембранного процесса. Авторы в работе [1] проводят анализ данных по удельному выходному потоку и задерживающей способности для нескольких коммерческих мембран, в том числе и мембраны ESPA, которая показывает хорошие результаты при разделении растворов, содержащих NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Установлено, что на степень разделения влияют такие факторы, как молекулярная масса и молекулярная структура растворенного вещества. В работе [2] авторами исследовался низконапорный мембранный процесс для удаления цезия и неодима из промышленных растворов, где проницаемость анализировали по концентрации растворенного вещества с помощью индуктивно связанной плазменной атомно-эмиссионной спектроскопии. Авторы работы [3] представили классификацию мембран и мембранных способов водочистки по различным признакам, выполнили ана-

лиз способов мембранной сепарации и возможности их применения для очистки сточных вод химических и нефтеперерабатывающих предприятий. Было отмечено, что для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии наиболее предпочтительными являются гибридные технологии, основанные на использовании мембранных каталитических реакторов с ультрафильтрационными керамическими или металлокерамическими мембранами в присутствии озона. Авторами работы [4] проведен расчет гидродинамической проницаемости мембраны, состоящей из совокупности пористых сферических частиц, имеющих жесткое непроницаемое ядро. В расчетах использован ячеечный метод, предложенный Хаппелем и Бреннером.

В статье [5] авторы исследовали процесс ультрафильтрации с использованием полисульфоновой мембраны. Мембраны получали методом инверсии фазы с использованием полисульфоновой (PSf) полимерной основы, поливинилпирролидона (PVP) и N-метил-2-пирролидона (NMP). Характеристики морфологии поверхностного слоя определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и атомно-силовой микроскопии (AFM). В работе [6] авторы исследовали механизм обрастания различных типов ультрафильтрационных мембран с разными размерами пор по кросс-флоу фильтрации биологических суспензий.

Эксперименты проводились с использованием мембран двух типов (целлюлоза-ОК и полиэфирсульфона) и тремя веществами с разной молекулярной массой. В работе [7] показана возможность использования электросинтезированных ультрафильтрационных мембран для концентрирования и очистки от фенольных примесей водных экстрактов арабиногалактана. Установлено, что модификация поверхности ионитовых мембран ионогенными ПАВ различной природы позволяет увеличить разделение одно- и двухвалентных ионов в 2-3 раза по сравнению с промышленными ионитовыми мембранами.

Вопросы оценки ресурсов работоспособности мембран рассмотрены в работе [8], где авторы проводят теоретический анализ работы низконапорных мембран в процессе разделения растворов. В работе [9] авторы отметили, что размер пор мембраны и поверхностная пористость в основном регулируют морфологию мембраны PSU, что повышает эффективность мембран и уменьшает их загрязнение. В работе [10] методом атомно-силовой микроскопии изучена структура и проницаемые свойства поверхности исходных ультрафильтрационных мембран из полисульфона (ПС-100), полиакрилонитрила (ПАН-100) и модифицированных нанесением тонких пленок поливинилпиридина методом Ленгмюра-Блоджетта. Установлено, что нанесение тонких пленок на мембрану ПС-100 приводит к уменьшению удельного выходного потока по воде в два раза, но при этом наблюдается существенное увеличение коэффициента задерживания.

Проведенный анализ работ [1-10] позволил оценить значимость кинетических и структурных характеристик в процессах ультрафильтрационного разделения растворов, содержащих поверхностно-активные вещества. Поэтому целью данной работы явилось исследование изменения кинетических и структурных характеристик мембран УАМ-50 и УАМ-100 в процессе ультрафильтрационного разделения технологических растворов, содержащих лаурилсульфат натрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментальных исследованиях использовались промышленные полупроницаемые композиционные мембраны вида УАМ-50 и УАМ-100, основные характеристики которых приведены в табл. 1 [11].

Таблица 1

Рабочие параметры ультрафильтрационных композиционных мембран УАМ-50, УАМ-100

Table 1. Operating parameters of ultrafiltration composition membranes UAM-50, UAM-100

Рабочие параметры	УАМ-50	УАМ-100
Рабочее давление, МПа	0,15	
Удельный выходной поток (производительность по воде), м ³ /(м ² ·с)	0,002	0,01
Коэффициент задерживания по миклоглобину	98,5	
Рабочий диапазон, рН	3-8	
Толщина, м	1,2·10 ⁻³	
Средний размер пор, мкм	0,005	0,01

Перед началом экспериментальных исследований образцы мембран визуально проверяли на дефекты. Затем погружали их в исследуемые растворы. Далее собирали разделительный ультрафильтрационный модуль плоско-камерного типа. Мембрану закрепляли на подложку (ватман), для того чтобы мембрана не имела контакта с металлическими поверхностями, активным слоем к разделяемому раствору. Разделяемый модуль крепили к лабораторной установке, описанной в работе [12]. Количество собранного пермеата определяли через каждые 30 мин. В конце эксперимента сбрасывалось давление, установку выключали. Время проведения фиксировали секундомером.

Экспериментальные зависимости удельного выходного потока для ультрафильтрационных мембран от времени проведения процесса разделения раствора, содержащего лаурилсульфат натрия, рассчитывались по формуле (1):

$$J = \frac{V}{F_m \cdot \tau}, \quad (1)$$

где V – объем собранного пермеата, м³; F_m – площадь рабочей мембраны плоского вида, м²; τ – время проведения эксперимента.

Для исследования структурной реорганизации дренажного слоя композиционных мембран были проведены рентгеновские исследования образцов до и после эксплуатации.

Рентгенограммы регистрировались на модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в автоматизированном режиме, поддерживаемом программным пакетом Lgraf-2 и Difwin в геометрии на «отражение». Напряжение и ток на рентгеновской трубке имели значение 30 кВ и 20 мА. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ нм). Монохроматизация обеспечивалась Ni-фильтром [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические зависимости удельного выходного потока от времени.

Как видно из рис. 1, удельный выходной поток в процессе разделения на асимметричной мембране из ацетата целлюлозы (УАМ-50 (кривая 1), УАМ-100 (кривая 2)) является величиной, не постоянной во времени.

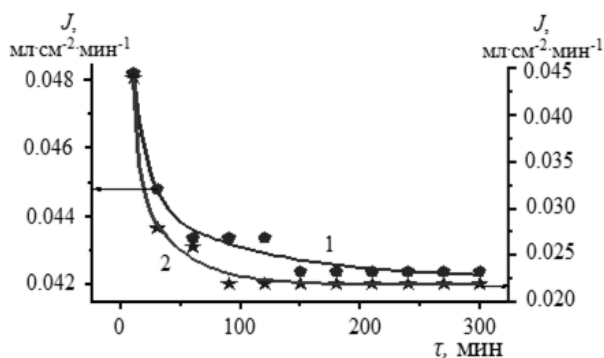


Рис. 1. Зависимость удельного выходного потока от времени проведения эксперимента для ультрафильтрационных мембран при постоянном трансмембранном давлении P = 1,0 МПа (1 – мембрана серии УАМ-50, 2 – мембрана серии УАМ-100)

Fig. 1. The dependence of a specific output flow on the time of carrying out an experiment for ultrafiltration membranes with a constant transmembrane pressure P = 1.0 MPa (1 - UAM-50 series membrane, 2 - UAM-100 series membrane)

При анализе зависимостей изменения удельного выходного потока от времени (τ) установлено, что подобные зависимости хорошо аппроксимируются суммой двух экспоненциальных функций (рис. 1) при (R = 0,976)

$$J = y_0 + A_1 e^{(-\tau k_1)} + A_2 e^{(-\tau k_2)} \quad (2)$$

где значения констант скорости процесса - $k_1 = 1/\tau_1$, $k_2 = 1/\tau_2$ и коэффициенты уравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения констант скорости процесса для ультрафильтрационных композиционных мембран УАМ-50, УАМ-100

Table 2. Calculated values of kinetic constants of process for ultrafiltration composition membranes UAM-50, UAM-100

Параметры мембран	y_0	A_1	A_2	τ_1	τ_2	R^2
УАМ-50	0,042	0,0057	0,0035	13,05	60,85	0,975
УАМ-100	0,022	0,0376	0,0151	7,87	33,11	0,977

Первая стадия процесса протекает быстрее и длится всего несколько минут 7,8 мин и 13,05 мин – удельный выходной поток уменьшается на ~

27%, 7%, и обусловлено это, по всей вероятности, структурными изменениями в ацетатцеллюлозном слое при действии механической нагрузки (транс-мембранного давления). Вторая стадия более медленная – продолжительностью ~ 33 мин и 60 мин с уменьшением потока на 41%, 11%, что связано с процессом структурной перестройки в полимерной подложке мембран для УАМ-100 и УАМ-50 соответственно. При этом отмечается зависимость изменения удельного выходного потока от макроскопических параметров мембран. Толщина активного слоя по данным растровой электронной микроскопии для мембраны УАМ-50 составила 27 нм, а УАМ-100 – 15 нм [14]. Дренажный слой ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100 выполнен из лавсана на тканевой и валенной основе соответственно.

Известно, что в процессе трансмембранного разделения раствор взаимодействует с активным слоем мембраны, изменяя ее структурные свойства, а давление уплотняет активный слой. Как отмечалось в нашей работе [15], надмолекулярная структура ацетатцеллюлозного активного слоя мембран обусловлена двумя типами водородных связей – (ОН...О), (СН...О=С) и диполь-дипольным взаимодействием карбонильных групп. Сорбированная вода разрывает слабые межмолекулярные связи (СН...О) в структуре ацетата целлюлозы, что увеличивает полярность карбоксильных групп за счет индукционного эффекта. Поэтому между атомами кислорода полярных групп ацетата целлюлозы возникают сильные водородные связи с молекулами воды, образуя полимолекулярный слой связанной воды. В результате уменьшаются размеры пор и, соответственно, уменьшается удельный выходной поток пермеата.

Результаты структурных изменений в дренажных слоях мембран представлены кривыми интенсивности рентгеновских спектров, исправленных на фоновое рассеяние и приведенных к нулевой базовой линии (рис. 2 и 3).

В интервале углов рассеяния 2θ от 8 до 35° на рентгенограммах четко фиксируются три интенсивных рефлекса при углах $2\theta \sim 17,23^\circ; 22,24^\circ; 25,41^\circ$, что указывает на наличие кристаллографической текстуры полимерного дренажного слоя мембран. Следует отметить существенное перераспределение интенсивности рефлексов в рабочих образцах с увеличением угла дифракции 2θ от 25,41° до 25,82° для мембраны УАМ 50 (табл. 3).

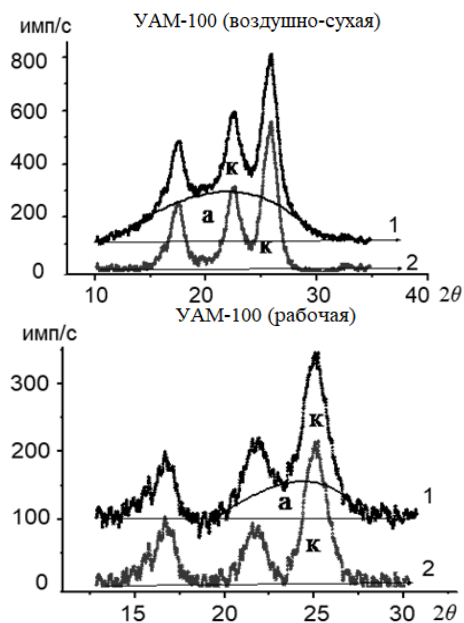


Рис. 2 Рентгеновские дифрактограммы воздушно-сухих и рабочих образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-100: (1 – экспериментальная дифрактограмма (а+к), черная куполообразная кривая - выделенная аморфная фаза (а), 2 – кристаллическая фаза (к), полученная вычитанием из общей кривой аморфной фазы)

Fig. 2 X-ray patterns of air-dried and working samples of ultrafiltration membranes of UAM-100: (1 – experimental diffractogram (a+k), a black dome-shaped curve - allocated amorphous phase (a), 2 – the crystal phase (k) received by a subtraction from the general curve of amorphous phase)

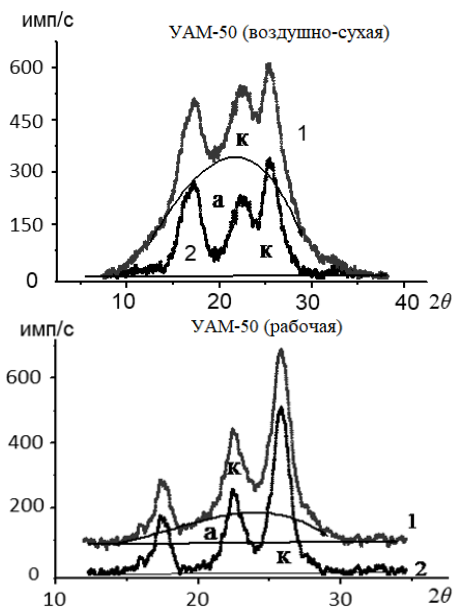


Рис. 3 Рентгеновские дифрактограммы воздушно-сухих и рабочих образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-50: (1 – экспериментальная дифрактограмма (а+к), черная куполообразная кривая - выделенная аморфная фаза (а), 2 – кристаллическая фаза (к), полученная вычитанием из общей кривой аморфной фазы)

Fig. 3 X-ray patterns of air-dried and working samples of ultrafiltration membranes UAM-50: (the 1 – experimental diffractogram (a+k), black dome-shaped curve - the allocated amorphous phase (a), 2 – the crystal phase (k) received by a subtraction from the general curve of amorphous phase)

Таблица 3

Структурные микропараметры воздушно-сухих и рабочих образцов ультрафильтрационных композиционных мембран УАМ-50, УАМ-100

Table 3. Structural microparameters of air-dried and working samples of ultrafiltration composition membranes UAM-50, UAM-100

Тип мембраны	Структурные параметры	Воздушно-сухая			Рабочая		
		$2\theta^{\circ}_1$	$2\theta^{\circ}_2$	$2\theta^{\circ}_3$	$2\theta^{\circ}_1$	$2\theta^{\circ}_2$	$2\theta^{\circ}_3$
УАМ-50	угол дифракции $2\theta^{\circ}$	17,23	22,24	25,4	17,31	22,4	25,82
	дебаевский параметр d(нм)	0,57	0,44	0,389	0,569	0,44	0,383
	Интегральная приведенная интенсивность (%)	31	23	46	22	21	57
	L (окр) (нм)	3,85	4,34	3,7	7	7,9	7,23
	РСК (%)	28			47		
УАМ-100	угол дифракции $2\theta^{\circ}$	17,51	22,59	25,88	17,53	22,44	25,94
	дебаевский параметр d(нм)	0,563	0,438	0,385	0,563	0,44	0,38
	Интегральная приведенная интенсивность (%)	19	26	55	28	18	54
	L (окр) (нм)	6,4	5,9	5,8	4,87	7,04	6,19
	СК (%)	37			46		

Подобные изменения, следуя формальной логике, свидетельствуют об эволюции кристаллографической текстуры от случайно ориентированных в нерабочих образцах к преимущественно ориентированным кристаллитам рабочих образцов.

Для количественной оценки структурных изменений был проведен расчет рентгеновской степени кристалличности (РСК). Рентгеновскую степень кристалличности определяли согласно методу, описанному в работах [16, 17], который позволяет разделить вклады рассеяния от кристаллических и

аморфных областей. Практически на дифрактограмме измеряются площади под кристаллическими пиками и аморфным гало в некотором ограниченном интервале брэгговских углов с учетом поправки на фон и приведения кривой интенсивности рентгеновского рассеяния к нулевой базовой линии с использованием программного пакета Difwin и Origin 7.5 (рис. 2 и 3). В нашем случае для выделения аморфной фазы в интервале углов 2θ 8° – 35° проводилась кривая линия, соединяющая минимумы между кристаллическими пиками с учетом эмпирического критерия Германса [18]. Затем из общей площади под дифракционной кривой ($S_{кр}+S_{ам}$) вычиталась площадь под кривой выделенной аморфной фазы ($S_{ам}$). Эта площадь и соответствует интегральной интенсивности, обусловленной рассеянием кристаллической фазы – $S_{кр}$. Рентгеновская степень кристалличности (РСК) вычисляли по уравнению (табл. 3)

$$РСК = S_{кр}/(S_{кр}+S_{ам}), \quad (3)$$

Значения (РСК %) (табл. 3) свидетельствуют, что давление и диффузия раствора через дренажный слой приводят к увеличению кристалличности от 28% до 47% в структуре мембраны УАМ-50 и с 37% до 46 % в мембране УАМ-100. Для получения более подробной информации о микроструктурной эволюции была проведена аппроксимация кривой кристаллических пиков тремя Гауссовыми функциями ($R^2 = 0,98$) для анализа полуширин пиков и расчетов областей когерентного рассеяния (ОКР). Размер кристаллитов определяли по соотношению Селякова-Шеррера [16].

$$L_{окр} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos 2\theta}, \quad (4)$$

где β – полуширина пика, радиан; $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения; $k = 0,94$ – безразмерный коэффициент (постоянная Шеррера); 2θ – угол дифракции.

Из табл. 3 видно, что деформация приводит к изотропному увеличению кристаллитов в мембране УАМ-50 ~ 40%. Однако в мембране УАМ-100 кристаллиты в направлении кристаллографической оси, определяемой углом дифракции $2\theta = 17,51^\circ$,

уменьшаются на ~ 24%, а в направлении оси определяемой углом дифракции $2\theta = 25,94^\circ$, увеличивается на 6%, т. е. наблюдается асимметричный рост кристаллита. Подобные изменения ОКР свидетельствуют о различной ориентации кристаллитов относительно плоскости мембраны при деформации [19]. Нормировка интегральных интенсивностей пиков на общую интенсивность рентгеновского рассеяния в интервале углов $2\theta = 8$ – 35° показывает, что плотность рассеивающих атомов в кристаллографических плоскостях при углах $2\theta = 25,82^\circ$ увеличивается на 30% для УАМ-50, а для УАМ-100 напротив, незначительно уменьшается. Следует отметить и уменьшение брегговских параметров между этими кристаллографическими плоскостями на ~ 2%. Отмеченные обстоятельства свидетельствуют не только о конформационных изменениях, но и о слабом взаимодействии макромолекул в кристаллографических плоскостях ячейки. В образцах мембран УАМ- 50 и УАМ-100 брегговские параметры для углов дифракции $2\theta = 17,23^\circ$ в пределах ошибок не изменяются, но приведенная интенсивность рефлекса для УАМ-50 уменьшается на 30%, а для УАМ-100 на 30% увеличивается. Если принять во внимание, что размер кристаллита в данном направлении для мембраны УАМ-50 увеличивается до 7 нм, то, возможно, происходит уменьшение плотности атомов в этой кристаллографической плоскости. Отнюдь, для мембраны УАМ-100 размеры ОКР уменьшаются на 24%, но плотность атомов увеличивается на 30%. Подобные изменения интенсивности рентгеновских пиков можно уверенно объяснить не только ростом кристаллитов, но и формированием дренажного слоя мембран - УАМ-50 – тканевая, а УАМ-100 – «валяльная» основа. Таким образом, уменьшение удельного выходного потока при разделении раствора зависит от тканевой основы дренажного слоя и кристалличности полимерного материала мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-38-90117).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yoon Y., Lueptow R.M.** Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 261. P. 76-86.
2. **Venkata Z., Murthy P., Choudhary A.** Separation and estimation of nanofiltration membrane transport parameters for cerium and neodymium. *Rare metals.* 2012. V. 31. N 5. P. 500–506.
3. **Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Ибрагимов И.Г., Мартяшева В.А.** Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод

REFERENCES

1. **Yoon Y., Lueptow R.M.** Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. *J. Membr. Sci.* 2005. V. 261. P. 76-86.
2. **Venkata Z., Murthy P., Choudhary A.** Separation and estimation of nanofiltration membrane transport parameters for cerium and neodymium. *Rare metals.* 2012. V. 31. N 5. P. 500–506.
3. **Balandina A.G., Khangil'din R.I., Ibragimov I.G., Martyasheva V.A.** Development of membrane technologies and the possibility of their application for wastewater treatment

- предприятий химии и нефтехимии. *Электрон. науч. журн. нефтегаз. дело*. 2015. № 5. С. 336-375.
4. **Васин С.И., Филиппов А.Н.** Проницаемость сложнопористых сред. *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 1. С. 32-46.
 5. **Kumar S., Nandi B.K., Guria C., Mandal A.** Oil removal from produced water by ultrafiltration using polysulfone membrane. *Braz. J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. N 2. P. 583-596.
 6. **Karagündüz A., Dizge N.** Investigation of membrane bio-fouling in cross-flow ultrafiltration of biological suspension. *J. Membr. Sci. Technol.* 2013. № 3. P. 120-125.
 7. **Колзунова Л.Г., Гребень В.П., Карпенко М.А., Родзик И.Г.** Мембранные методы разделения веществ и новые мембраны для этих процессов. *Вестн. Дальневост. отделения РАН*. 2009. № 2. С. 13-17.
 8. **Филиппова Т.С., Филиппов А.Н.** Теоретическая оценка ресурса микрофильтрационной мембраны. *Мембраны и мембр. технологии*. 2013. Т. 4. С. 308-313.
 9. **Abdelrasoul A., Doan H., Lohi A., Cheng Chil-Hung.** Morphology control of polysulfone membranes in filtration processes: a critical review. *J. Chem. Bio. Eng.* 2015. V. 2. N 1. P. 22-43.
 10. **Мельникова Г. Б., Жавнерко Г. К., Чижик С. А.** Структура и механические свойства ультрафильтрационных мембран, модифицированных пленками лентгюра-блджетт. *Мембраны и мембр. технологии*. 2016. № 2. С. 144-152.
 11. Мембраны и фильтрующие элементы. Владипор [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/>. дата обращения: 18.03.19.
 12. **Лазарев С.И., Горбачев А.С., Кузнецов М.А.** Влияние давления, температуры и концентрации на обратноосмотическое разделение водного раствора сульфанилата натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. Вып. 3. С. 127-129.
 13. **Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалева О.А., Полянский К.К.** Надмолекулярные образования и структурные превращения в пленочных пористых эфирсульфонполиамидных материалах. *Физикохим. пов-ти и защита мат-лов*. 2017. Т. 53. № 5. С. 491-498.
 14. **Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Головин Ю.М., Арзамасцев А.А.** Исследования поверхностного и дренажного слоев ультрафильтрационных мембран методом растровой электронной микроскопии. *Вестн. технол. унта*. 2019. № 2. С. 126-130.
 15. **Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В.** Структурные характеристики и состояние воды в ацетатцеллюлозной мембране. *Теор. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 3. С. 302-310.
 16. **Иоелович М.Я., Веверис Г.П.** Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами. *Химия древесины*. 1987. № 5. С. 75-80.
 17. **Иголинская Н.М.** Рентгеноструктурный анализ полимеров. Кемерово. КузГТУ. 2008. 29 с.
 18. **Weidinger A., Hermans P.H.** *J. Macromol. Chem. Phys.* 1961. V. 50. P. 98-115.
 19. **Стовбун С.В., Скоблин А.А.** Рентгенофазовый анализ образцов целлюлозы. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика*. 2012. № 4. С. 3-12.
 - of chemical and petrochemical enterprises. *Elektron. Nauch. Zhurn. Neftegaz. Delo*. 2015. N 5. P. 336-375 (in Russian).
 4. **Vasin S.I., Filippov A.N.** Permeability of complex porous media. *Kolloid. Zhurn.* 2009. V. 71. N 1. P. 32-46 (in Russian).
 5. **Kumar S., Nandi B.K., Guria C., Mandal A.** Oil removal from produced water by ultrafiltration using polysulfone membrane. *Braz. J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. N 2. P. 583-596.
 6. **Karagündüz A., Dizge N.** Investigation of membrane bio-fouling in cross-flow ultrafiltration of biological suspension. *J. Membr. Sci. Technol.* 2013. N 3. P. 120-125.
 7. **Kolzunova L.G., Greben' V.P., Karpenko M.A., Rodzik I.G.** Membrane separation techniques and new membranes for these processes. *Vestn. Dal'nevostoch. Otdeleniya RAN*. 2009. N 2. P. 13-17 (in Russian).
 8. **Filippova T.S., Filippov A.N.** A theoretical evaluation of the resource microfiltration membranes. *Membrany Membr. Tekhnoli*. 2013. V. 4. P. 308-313 (in Russian).
 9. **Abdelrasoul A., Doan H., Lohi A., Cheng Chil-Hung.** Morphology control of polysulfone membranes in filtration processes: a critical review. *J. Chem. Bio. Eng.* 2015. V. 2. N 1. P. 22-43.
 10. **Mel'nikova G. B., Zhavnerko G. K., Chizhik S. A.** Structure and mechanical properties of ultrafiltration membranes modified by Langmuir-Blodgett films. *Membrany Membr. Tekhnol.* 2016. N 2. P. 144-152 (in Russian).
 11. Membranes and filter elements. Vladipor [Elektronnyj resurs]. URL: <http://www.vladipor.ru/>. data obrashcheniya: 18.03.19. (in Russian).
 12. **Lazarev S.I., Gorbachev A.S., Kuznetsov M.A.** The influence of pressure, temperature and concentration for the reverse osmosis separation of an aqueous solution of sodium sulfanilate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 3. P. 127-129 (in Russian).
 13. **Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kovaleva O.A., Polyanskii K.K.** Supramolecular formations and structural transformations in porous polyethersulfone/polyamide film materials. *Protect. Metals and Phys. Chem. Surface*. 2017. V. 53. N 5. P. 812-818.
 14. **Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Arzamasev A.A.** Studies of surface and drainage layers of ultrafiltration membranes by scanning electron microscopy. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2019. N 2. P. 126-130 (in Russian).
 15. **Lazarev S.I., Golovin YU.M., Kovalev S.V.** The structural characteristics and the state of water in acetate cellulose membrane. *Teor. Osnovy Khim. Tekhnoli*. 2016. V. 50. N 3. P. 302-310 (in Russian).
 16. **Ioelovich M.Ya., Veveris G.P.** Determination of the degree of crystallinity of cellulose by radiographic methods. *Khim. Drevesiny*. 1987. N 5. P. 75-80 (in Russian).
 17. **Igolinskaya N.M.** X-ray diffraction analysis of polymers. Kemerovo. KuzGTU. 2008. 29 p. (in Russian).
 18. **Weidinger A., Hermans P.H.** *J. Macromol. Chem. Phys.* 1961. V. 50. P. 98-115.
 19. **Stovbun S.V., Skoblin A.A.** X-ray phase analysis of cellulose samples. *Vestn. MGU. Ser. 3. Fizika*. 2012. N 4. P. 3-12 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.04.2019
Принята к опубликованию 22.08.2019

Received 10.04.2019
Accepted 22.08.2019