УДК 628.16: 544.725.2: 66-96:661(683+8...372):678.546:547.458.2: 677.027.21

doi: 10.33609/0041-6045.85.11.2019.52–62

**В.В. Гончарук¹, В.М. Огенко², Л.В. Дубровина^{2*},
А.А. Вишневский³, И.В. Дубровин⁴**

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРУБЧАТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПИРОУГЛЕРОДОМ И ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

¹ *Институт коллоидной химии и химии воды им.А.В.Думанского НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина*

² *Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

³ *Институт геохимии, минералогии и рудообразования им.Н.П.Семененко НАН Украины, просп. Академика Палладина, 34, Киев, 03142, Украина*

⁴ *Институт химии поверхности им.А.А.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*e-mail: dubrovina@ua.fm

Проведено модифицирование трубчатых керамических мембран диоксидом кремния из жидкого стекла и пироуглеродом из полимеров полиизоцианата с Na-солью карбоксиметилцеллюлозы или с сахарозой. Состав и структура модифицированных мембран изучены методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что в результате модифицирования уменьшились размер пор и открытая пористость мембран. Модифицированные мембраны тестировали по степени очистки воды от ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} баромембранным методом. Немодифицированные мембраны Ca^{2+} и Fe^{3+} не задерживают. Установлено, что коэффициенты задерживания и удельная производительность модифицированных мембран зависят от состава модификатора и концентрации очищаемого раствора и составляют для Ca^{2+} 20–28, для Fe^{3+} — 78–99.9 % и 22–40 и 15–52.3 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ соответственно.

К л ю ч е в ы е с л о в а: керамические мембраны, жидкое стекло, полиизоцианат, Na-соль карбоксиметилцеллюлозы, сахароза, пироуглерод, диоксид кремния, очистка воды.

ВВЕДЕНИЕ. Основным направлением развития и совершенствования технологий водоподготовки в настоящее время являются мембранные технологии. Подавляющее большинство мембран, используемых в промышленных масштабах, вследствие их дешевизны являются полимерными. Тем не менее в последние

© В.В. Гончарук, В.М. Огенко, Л.В. Дубровина, А.А. Вишневский, И.В. Дубровин, 2019

годы возрос интерес к неорганическим мембранам, изготовленным из различных исходных материалов (керамические, кремнеземные, углеродные и др.). Керамические мембраны экономичны, экологичны, универсальны и просты в применении, поэтому они незаменимы во многих технологических процессах, где требуются высокие химическая и термическая стойкость. Трубчатые мембраны широко используются благодаря большому соотношению поверхности к объему по сравнению с другими конфигурациями мембран. Керамические мембраны можно модифицировать различными способами для расширения их физико-химических преимуществ и областей применения [1–5].

Одним из вариантов решения задачи уменьшения пор в керамических мембранах и изменения их селективных свойств является модифицирование мембран диоксидом кремния и пироуглеродом. При термическом разложении полимерных прекурсоров в твердой фазе образуются такие нанопористые углеродные структуры, как активированные угли, углеродные молекулярные сита, стеклоуглерод, нановолокна, нанотрубки и др. Углерод образуется на поверхности и в объеме пор мембраны [6, 7]. В работах [8, 9] нами было проведено пироуглеродное модифицирование микрофильтрационных керамических мембран с размером пор 0.6–0.7 мкм, в результате которого получены мембраны с ультрафильтрационными свойствами. Углерод является химически и термически стойким неорганическим материалом, поэтому физико-химические свойства модифицированных

мембран не изменились [10].

Для синтеза кремнеземных мембран или модифицирования мембран диоксидом кремния с целью придания им требуемой пористости широко применяется золь - гель метод. Тетраэтоксисилан — наиболее распространенный прекурсор для синтеза кремнезема с использованием этого метода. Вместе с тем в качестве источника диоксида кремния можно использовать растворимые силикаты натрия (жидкие стекла, ЖС). Они имеют высокую когезионную прочность, низкую стоимость, легки и безопасны, не подвергаются коррозии, не выделяют пожароопасные летучие компоненты и не ухудшают окружающую среду в процессе эксплуатации. ЖС широко применяют для синтеза различных кремнеземсодержащих веществ — силикагеля, белой сажи, цеолитов, катализаторов, кремнезолей и т.д., а также для уменьшения пористости строительных материалов [11–13].

Цель данной работы — изучение эффективности модифицирования микрофильтрационных керамических мембран диоксидом кремния из жидкого стекла и пироуглеродом, полученным при карбонизации полиизоцианата и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы или сахарозы, и их тестирование на ультрафильтрационные свойства по степени очистки воды от ионов кальция и железа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для модифицирования брали керамические мембраны из глинистых минералов, полученные методом шликерного литья (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины). Мембраны представляют

собой трубки желтоватого цвета с наружным и внутренним диаметром — 12 и 5 мм соответственно.

Мембраны модифицировали пироуглеродом и диоксидом кремния. В качестве реагентов для получения полимерных прекурсоров пироуглерода использовали Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ пищевая, Нидерланды), сахарозу (Украина, сахар белый, ДСТУ 4623:2006) и полиизоцианат (ПИЦ) марки IsoPMDI92140 (Elastogran, Германия), который является продуктом на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (концентрация NCO-групп составляет 31 %, средняя функциональность — 2.7). Водный раствор NiCl_2 использовали при получении катализатора для синтеза наноструктур пироуглерода. Источник диоксида кремния — натриевое жидкое стекло (ЖС, Украина).

Получены следующие образцы модифицированных мембран: мембрана II — исходную мембрану I последовательно пропитывали 10 %-м водным раствором NiCl_2 , смесью ЖС с 1 %-м водным раствором КМЦ в соотношении по объему 1:1 и 25 %-м раствором ПИЦ в этилацетате; мембрана III — исходную мембрану I пропитывали смесью ЖС с 40 %-м водным раствором сахарозы в соотношении 1:1, а затем 25 %-м раствором ПИЦ в этилацетате. После обработки реактивами для образования прекурсоров карбонизации мембраны сушили при комнатной температуре на воздухе и карбонизовали в потоке аргона при 800 °С.

Состав исходных и модифицированных мембран изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М с источ-

ником излучения CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов от 5 до 70° 2 θ . При расшифровке дифрактограмм отнесение рефлексов было сделано на основании базы данных программного обеспечения Match, относящегося к идентификации фаз порошковых дифрактограмм.

Морфологию поверхности поперечных срезов образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F (JEOL, Япония). Предварительно на поверхность образцов напыляли платиновую пленку толщиной 30 Å. Съемку выполняли в режиме SEI (secondary electrons imaging) при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда 0.65 нА.

Кажущуюся плотность ($d_{\text{каж}}$) и открытую пористость мембран по поглощению четыреххлористого углерода (W , %) определяли по методикам, приведенным в работе [14]. Эксплуатационные свойства мембран изучали на лабораторной баромембранной установке, работающей в точно-рециркуляционном режиме при рабочих давлениях до 1.2 МПа. По результатам испытаний мембран определяли коэффициент задерживания (R , %) и удельную производительность (J_v , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) [15]. Тестирование модифицированных мембран на соответствие ультрафильтрационным свойствам проводили по степени очистки воды от Ca^{2+} на модельных растворах CaCl_2 с концентрацией 100 мг/дм^3 и Fe^{3+} из растворов FeCl_3 с концентрацией 100 и 36 мг/дм^3 в дистиллированной воде. Концентрацию ионов Fe^{3+} определяли по ГОСТ 4011-72 с сульфосалициловой кислотой с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП, а Ca^{2+} — трилонометрически.

Жидкое стекло широко применяется для уменьшения размера пор в строительных материалах за счет образующегося при его отверждении SiO_2 . Однако кремнефтористый натрий, используемый чаще всего для образования ортокремневой кислоты, неприемлем в системах для очистки воды из-за образования при отверждении NaF . Известно, что выделение SiO_2 при поликонденсации жидкого стекла происходит при его нагревании выше 100°C , обработке углекислым газом или водорастворимыми органическими соединениями [11–13]. В процессе подъема температуры происходит структурообразование в водной щелочной силикатной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: последовательно возникают пересыщенные метастабильные растворы гидратных форм силикатов натрия с их последующим переходом при испарении воды в стекловидное состояние. Удаление воды происходит многоступенчато и сопровождается образованием поликремневых кислот при термических превращениях гидросиликатов натрия. При быстром подъеме температуры до 140°C и выше жидкое стекло интенсивно вспучивается вследствие дегидратации продуктов твердения и удаления воды в виде пара и приобретает вспененную структуру с крупным размером пор. Начиная с температуры 700°C происходит уменьшение пористости. Схематически состав образующегося из ЖС в порах мембран модифицирующего заполнителя можно представить в виде $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$. При введении в ЖС водорастворимого полимера или органического соединения образование SiO_2 происходит не только за счет высаливания, но и углекис-

слового газа, выделяющегося при термодеструкции таких компонентов [11–13].

Выбор ПИЦ в качестве модификатора был обусловлен тем, что его NCO -группы легко вступают в реакцию с гидроксильными группами и молекулами воды. Поскольку функциональность ПИЦ >2 , в результате образуется трехмерный полимер, химически связанный как с поверхностью пор мембраны, так и с присутствующими в порах соединениями (при реакции с OH -группами КМЦ или сахарозы) и водой, образуя полиуретанмочевину [16, 17]. Этот полимер и является прекурсором карбонизации для получения пироуглерода в модифицированных мембранах. Из хлорида никеля при восстановлении продуктами разложения полимеров при карбонизации образуется металлический никель, который является катализатором для получения наноструктур углерода [18].

Некоторые характеристики исходной и модифицированных мембран приведены ниже; видно, что после модификации у мембран уменьшилась открытая пористость (W) и незначительно увеличилась кажущаяся плотность ($d_{\text{каж}}$):

Мембрана	$d_{\text{каж}}$, г/см ³	W , %
I	1.80	21.9
II	1.83	19.7
III	1.82	18.9

После карбонизации цвет мембран изменился от слегка желтоватого до черного с металлическим блеском на поверхности и до серого в объеме, что свидетельствует об образовании на поверхности и в порах мембраны пироуглерода и, возможно, графита [19].

На рис.1 представлены дифрактограммы

Рис. 1. Дифрактограммы исходной мембраны I (1) и модифицированных мембран II (2) и III (3).

мы исходной и модифицированных пироуглеродом и диоксидом кремния мембран. РФА показал, что рефлексы углерода, включая графит, на дифрактограммах выделить невозможно, поскольку они очень слабы по сравнению с рефлексами материала мембраны (концентрация пироуглерода слишком низкая). На образование углерода и, возможно, графита в модифицированных мембранах по сравнению с исходной косвенно показывает увеличение относительной интенсивности рефлексов 26.0–26.6 и 44.0 2θ , которые перекрываются рефлексами от материала исходной мембраны.

Заполнитель пор мембраны II является результатом нескольких взаимосвязанных процессов — образования определенной пористой структуры продуктами поликонденсации ЖС, обусловленной наличием полимерных соединений и действием выделяющегося при реакции ПИЦ с водой углекислого газа. В свою очередь эта структура влияет на формирование структуры полиуретанмочевины, образующейся при реакции NCO-групп ПИЦ с водой и OH-

группами, входящими в состав КМЦ и стенок пор мембраны [16]. В процессе карбонизации происходит восстановление металлического никеля из NiCl_2 , который является катализатором для получения при карбонизации полимерных прекурсоров наноструктур углерода [18]. В общем виде состав заполнителя пор мембраны II после карбонизации можно представить как $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{пироуглерод}$, включая металлический никель. На дифрактограмме мембраны II (рис. 1, дифрактограмма 2) присутствуют рефлексы металлического никеля при 44.4 и 51.8 2θ .

Заполнитель пор мембраны III формируется так же, как заполнитель пор в мембране II. Только образование уретановых групп в полимерном прекурсор карбонизации происходит при реакции NCO-групп ПИЦ с OH-группами сахарозы [16, 17]. По своему качественному составу он не отличается от заполнителя пор мембраны II, но не содержит никеля. Из рис. 1 (дифрактограмма 3) видно, что присутствует рефлекс при 31.9 2θ для SiO_2 , его остальные рефлексы также перекрыты рефлексами материала мембраны. Отсутствие интенсивных рефлексов диоксида кремния на дифрактограмме мембраны II можно объяснить тем, что смесь КМЦ с ЖС очень вязкая по сравнению со смесью сахарозы и ЖС (мембрана III), поэтому очень плохо пропитывает материал модифицируемой мембраны и концентрация образовавшегося SiO_2 невелика.

На рис. 2 представлены микрофотографии поперечных срезов исходной и модифицированных мембран. Видно (б), что у мембраны II на поверхности структурных элементов исходной мембраны

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ поперечных срезов исходной мембраны I (а) и модифицированных мембран II (б, б') и III (в, в').

присутствуют частицы заполнителя пор с размером около 30 нм и больше, образовавшиеся в присутствии металлического никеля, и агрегаты сложной конфигурации с размером ~500 нм. У мембраны III заполнитель пор (в) присутствует в виде частиц размером около 100 нм и крупных агрегатов слоистой морфологии ~1 мкм.

На рис. 3 и 4 приведены результаты тестирования модифицированных мембран по очистке воды от Ca^{2+} и Fe^{3+} при рабочем давлении 0,6 МПа. Как следует из представленных зависимостей R и J_v от времени, через 4 часа в системе практически наступает динамическое равновесие. Исходная немодифицированная мембрана I ионы Ca^{2+} из раствора CaCl_2 не задерживает вообще, а ее удельная производительность при рабочем давлении 0,7 МПа за 2–3 часа уменьшается от 305 до 280

$\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4, кривая 5). Задерживающая способность мембраны II для Ca^{2+} выше (28 %), чем у мембраны III примерно в полтора раза (20 %) (рис. 3, кривые 1, 2). Однако ее производительность — 22 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, существенно ниже, чем у мембраны III (40 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) (рис. 4, кривые 2,5).

Известно [20], что Fe^{3+} при гидролизе его солей в водных растворах образует полиядерные гидроксокомплексы (размер которых намного больше, чем у негидратированного иона) вплоть до коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Степень гидролиза FeCl_3 зависит от его концентрации — чем выше концентрация соли, тем ниже pH водного раствора и тем слабее гидратирован ион Fe^{3+} . При концентрации Fe^{3+} 100 мг/дм^3 pH составляет 2,4, а при концентрации 36 мг/дм^3 — 3,5. При фильтровании раствора через мембрану на поверхности пор формируется активный разделительный слой — так называемая динамическая мембрана из гидроксокомплексов Fe^{3+} . Толщина этой мембраны зависит от концентрации Fe^{3+} , pH раствора и рабочего давления. В общем случае динамическая мембрана уменьшает размер пор работающей мембраны и повышает ее задерживающую способность, но уменьшает производительность.

Тестирование модифицированных мембран по очистке воды от Fe^{3+} показало, что результаты зависят не только от рабочего давления, но и от концентрации FeCl_3 в очищаемом растворе. Исходная мембрана не задерживает Fe^{3+} . У мембраны II при концентрации Fe^{3+} 100 мг/дм^3 коэффициент задерживания составляет 78 % (рис. 3, кривая 3). Производительность

Рис. 3. Зависимость коэффициента задерживания Ca^{2+} и Fe^{3+} от времени фильтрования растворов CaCl_2 (1,2) и FeCl_3 (3,4) при давлении 0,6 МПа для модифицированных мембран мг/дм^3 , II (2,3) и III (1,4). $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100$ (3) и 36(4) мг/дм^3 .

Рис. 4. Зависимость удельной производительности исходной мембраны I (5) и модифицированных мембран II (1,2) и III (3,4) при давлении 0,6 (1–4) и 0,7 (5) МПа от времени фильтрования растворов CaCl_2 (2,3,5) и FeCl_3 (1,4). $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Fe}^{3+}] = 100$ (1) и 36 (4) мг/дм^3 .

мембраны II при концентрации Fe^{3+} 100 мг/дм^3 с наступлением динамического равновесия падает до 15 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4,

кривая 1). Полученные при тестировании мембраны II результаты по удельной производительности при очистке воды от Fe^{3+} с концентрацией 100 мг/дм^3 являются очень низкими, поэтому для тестирования мембраны III использовали концентрацию Fe^{3+} в 36 мг/дм^3 . Для мембраны III коэффициент задерживания Fe^{3+} составил 99,9 %, а удельная производительность — 52,3 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Полученные эксплуатационные характеристики модифицированных мембран по очистке воды от Fe^{3+} и Ca^{2+} свидетельствуют о том, что при определенной концентрации многозарядных катионов мембраны соответствуют требованиям, предъявляемым к ультрафильтрационным мембранам [15].

ВЫВОДЫ. Модифицированием трубчатых керамических мембран диоксидом кремния из жидкого стекла и пироуглеродом из карбонизованных полимеров на основе полиизоцианата с Na-солью карбоксиметилцеллюлозы или сахарозы получены мембраны с ультрафильтрационными свойствами. Размер частиц заполнителя пор модифицированной мембраны в зависимости от состава модификатора меняется от 30 нм до ~1 мкм. Комбинация SiO_2 и пироуглерода позволяет изменять размер пор в мембранах и их технологические характеристики. Коэффициент задерживания ионов Ca^{2+} в зависимости от модификатора составляет 20–28, а ионов Fe^{3+} — 78–99,9 %.

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ПРОВОУГЛЕЦЕМ ТА ДІОКСИДОМ КРЕМНІЮ

В.В. Гончарук¹, В.М. Огенко², Л.В. Дубровина^{2*}, О.А. Вишневський³, І.В. Дубровін⁴

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

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

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

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

* e-mail: dubrovina@ua.fm

Проведено модифікування трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів діоксидом кремнію і піровуглецем, який отримували карбонізацією полімерних прекурсорів при 750 °С у потоці аргону. Прекурсором карбонізації були полімери, які утворилися з поліізоціанату і натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (мембрана II) та поліізоціанату і сахарози (мембрани III). Діоксид кремнію утворився за високої температури з рідкого скла. В результаті модифікування мембрани придбали чорний колір з металевим блиском. Склад і структуру мембран вивчено методами РФА і СЕМ. Модифікатор мембрани II розташовується в поровому просторі у вигляді окремих часток і спечених агломератів. Розмір часток заповнювача модифікованих мембран у залежності від складу модифікатора — від 30 нм до ~1 мкм. Уявна щільність і відкрита пористість становили у мембрани II 1.83 г/см³ і 19.7 %, у мембрани III — 1.82 г/см³ і 18.9 % відповідно. Ці характеристики для немодифікованої мембрани складала 1.80 г/см³ та 21.9 %. Тестування модифікованих мембран проводили через очищення води від Ca²⁺ і Fe³⁺ баромембранним методом при робочому тиску 0.6 МПа. Концентрація Ca²⁺ у

водних розчинах CaCl₂ становила 100 мг/дм³, концентрація Fe³⁺ у водних розчинах FeCl₃ — 100 та 36 мг/дм³. Період часу до встановлення динамічної рівноваги процесу очищення води становить 4 год. Після досягнення рівноваги коефіцієнт затримування Ca²⁺ та питома продуктивність модифікованих мембран залежать від складу модифікатора і змінюються від 20 до 28 % і 22 до 40 дм³/(м²·год) відповідно. Коефіцієнт затримування Fe³⁺ у залежності від модифікатора мембран і концентрації очищуваного розчину FeCl₃ складає 78–99.9 % при питомій продуктивності 15–52.3 дм³/(м²·год).

К л ю ч о в і с л о в а: керамічні мембрани, рідке скло, поліізоціанат, Na-сіль карбоксиметилцелюлози, сахароза, піровуглець, діоксид кремнію, очищення води.

MODIFICATION OF TUBULAR CERAMIC MEMBRANES WITH PYROCARBON AND SILICA

V.V. Goncharuk¹, V.M. Ogenko², L.V. Dubrovina^{2*}, O.A. Vyshnevskiy³, I.V. Dubrovin⁴

¹ A.V. Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water of the National Academy of Sciences of Ukraine, 42 Academic Vernadsky boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine

² V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences

of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine ³N.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

⁴ A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: dubrovina@ua.fm

The tubular ceramic membranes of clay minerals were modified with silica and pyrocarbon, which was obtained by carbonizing of polymer precursors at 750 °C in an argon flow. The precursors to carbonation were polymers formed from the polyisocyanate and sodium carboxymethylcellulose (membrane II) and polyisocyanate and sucrose (membrane III). Silicon dioxide was formed at high temperature from liquid glass. As a result of the modification, the membranes became black with a metallic luster. The composition and structure of the membranes were studied by XRF and SEM. The modifier of the membranes is located in the pore space in the form of separate particles and sintered agglomerates. The particle size of the modified membrane filler varies from 30 nm to ~1 µm depending on the modifier composition. The apparent density and open porosity for the unmodified membrane are 1.80 g/cm³ and 21.9 %, for membrane II — 1.83 g/cm³ and 19.7 %, for membrane III — 1.82 g/cm³ and 18.9 %. Testing of modified membranes was carried out by water purification from Ca²⁺ and Fe³⁺ using the baromembrane method at a working pressure of 0.6 MPa. The concentration of Ca²⁺ in aqueous solutions of CaCl₂ was 100 mg/dm³, the concentration of Fe³⁺ in aqueous solutions of FeCl₃ was 100 and 36 mg/dm³. The period of time until the establishment of dynamic equilibrium in systems during water purification is 4 hours. The unmodified membranes does not inhibit Ca²⁺ and Fe³⁺ at all. After reaching equilibrium the retention factor (R) of Ca²⁺ during water purification with modified membranes pressure vary from 20 to 28 % and the specific productivity — from 22 to 40 dm³/(m²·h). The retention coefficient of Fe³⁺, depending on the membranes modifier and concentration of the FeCl₃ solutions being purified, is 78–99.9 %. The specific productivity in this case is 15–52.3 dm³/(m²·h).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Чичирова Н.Д., Власов С.М. Баромембранные технологии в энергетике. -Казань: Изд-во КГЭУ, 2011.
2. Фрог Б.Н., Первов А.Г. Водоподготовка: учебник для вузов. -М.: Изд-во АСВ, 2015.
3. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. -New York: Willey, 2012.
4. Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А., Тойка А.М. Мем-бранные материалы на основе полигетероариленов и их применение для перапоации // Успехи химии. -2016. -**85**, № 1. -С. 81–98.
5. Fard A.K, McKay G., Buekenhoudt A. et al. [Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination](#) // Materials (Basel). -2018. -**11**, № 1. -Р. 74.
6. Алексеева О.К., Амирханов Д.М. Достижения и перспективы в области создания неорганических газоразделительных мембран с углеродным разделительным слоем // Рос.хим.журн. -2004. -**48**, № 5. -С. 82–89.
7. Солдатов А.П., Виткина Д.Е., Школьников Е.И. и др. Наноразмерные кристаллиты пироуглерода, их суперпозиция и углеродные нанотрубки из графенов в порах ультрафильтрационных мембран // Журн. физ. химии. -2010. -**84**, № 6. -С. 1128–1134.
8. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D. et al. Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon of carbonized polyisocyanate // J. Water

- Chem. And Technol. -2016. -**38**, № 1. -Р. 34–38.
9. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D. et al. Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon from carbonized polymers // *J. Water Chem. and Technol.* -2016. -**38**, № 3. -Р. 163–166.
 10. Филалов А.С. Углеродистые материалы. -М.: Энергия, 1979.
 11. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1 / Пер. с англ. -М.: Мир, 1982.
 12. Корнеев В.И., Давыдов В.В. Растворимое и жидкое стекло. -СПб: Стройиздат, 1996.
 13. Кудрявцев П., Фиговский О. Золь-гель технология пористых композитов. -Саарбрюкен: Lambert Academ. Publ., 2015.
 14. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. -Минск: Беларус. навука, 2013.
 15. Брык М.Т., Цанюк Е.А. Ультрафильтрация. -Ки-ев: Наук. думка, 1989.
 16. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. -М.: Мир, 1968.
 17. Дудкин М.С. Введение в химию углеводов. -Ки-ев: Вища шк., 1976.
 18. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводов на металлах подгруппы железа и их сплавах // *Успехи химии.* -2000. -**69**, № 7. -С. 675–692.
 19. Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В. Карбонизация полимеров. -М.: Научные основы и технологии, 2013.
 20. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
- ### REFERENCES
1. Chichirova N.D., Vlasov S.M. *Baromembrane Technologies in Power Engineering.* (Kazan': Publisher KSPEU, 2011). [in Russian].
 2. Frog B.N., Pervov A.G. *Water treatment: a textbook for universities.* (Moscow: Publisher ASV, 2015). [in Russian].
 3. Baker R.W. *Membrane Technology and Applications.* (New York: Wiley, 2004).
 4. Pulyalina A.Yu., Polotskaya G.A., Toikka A.M. Membrane materials based on polyheteroarylenes and their application for pervaporation. *Russ. Chem. Rev.* 2016. **85** (1): 81.
 5. Fard A.K, McKay G., Buekenhoudt A., Al Sulaiti H., Motmans F., Khraisheh M., Atieh M. [Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination](#). *Materials (Basel)*. 2018. **11** (1): 74. doi: 10.3390/ma11010074
 6. Alekseeva O.K., Amirhanov D.M. Progress and perspective in the field of creating inorganic gas separation membranes with a carbon separation layer. *Ros. him. zhurn.* 2004. **48** (5): 82. [in Russian].
 7. Soldatov A.P., Parenago O.P., Vitkina D.E., Shkolnikov E.I., Levchenko A.N. Nanosized pyrocarbon crystallites, their superposition, and carbon nanotubes of graphenes in the pores of ultrafiltration membranes. *Rus. J. Phys. Chem., A.* 2010. **84** (6): 1015.
 8. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V. Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon of carbonized polyisocyanate. *J. Water Chem. and Technol.* 2016. **38** (1): 34.
 9. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk

- D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V. Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon from carbonized polymers. *J. Water Chem. and Technol.* 2016. **38** (3): 163.
10. Fialkov A.S. *Carbon-graphite materials*. (Moscow: Energiya, 1979). [in Russian].
11. Iler R. *Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. (New York: Wiley, 1979).
12. Korneev V.I., Davydov V.V. *Soluble and Liquid Glass*. (CPb: Stroiizdat, 1996). [in Russian].
13. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. *The Sol-Gel Technology of Porous Composites*. (Saarbrücken: Lambert Academic Publisher, 2015). [in Russian].
14. Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. *Refractory and Infusible Ceramic Materials*. (Minsk: Bel. Nabyka, 2013). [in Russian].
15. Bryk M.T., Tsapyuk E.A. *Ultrafiltration*. (Kyiv: Nauk. Dumka, 1989). [in Russian].
16. Saunders J., Frish K. *Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part I, Chemistry*. (New York: Wiley, 1962).
17. Dudkin M.S. *Introduction to Carbohydrate Chemistry*. (Kyiv: Vischa shkola, 1976). [in Russian].
18. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. The formation of carbon filaments upon decomposition of hydrocarbons catalysed by iron subgroup metals and their alloys. *Russ.Chem.Rev.* 2000. **69** (7): 623.
19. Sazanov Yu.N., Gribanov A.V. *Carbonization of Polymers*. (Moscow: Nauchnye Osnovy i Tekhnologii, 2013). [in Russian].
20. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Hydrolysis of metal ions in dilute solutions*. (Moscow: Atomizdat, 1979). [in Russian].

Поступила 17.10.2019

Volochko