

**В.В.Гончарук¹, Д.Д.Кучерук¹, Л.В.Дубровина^{2*}, А.А.Вишнеvский³,
И.В.Дубровин⁴, В.М.Огенко²**

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРУБЧАТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПИРОУГЛЕРОДОМ ИЗ КАРБЕНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Модифицирование керамических мембран пироуглеродом проведено карбонизацией полимеров, образовавшихся при реакции полиизоцианата с лапролом или молоком. Состав и морфология модифицированных мембран изучены методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что в порах мембран присутствует пироуглерод, а размер пор после модификации уменьшается. Модифицированные мембраны тестировали по очистке воды от ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} баромембранным методом. Коэффициент задерживания и удельная производительность при очистке воды от ионов Ca^{2+} у модифицированных мембран зависят от состава прекурсора карбонизации и колеблются от 18 до 30 % и от 10 до 47 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ соответственно. Для мембраны с карбонизованными сополимерами молока и полиизоцианата при очистке воды от ионов Fe^{3+} коэффициент задерживания составляет 98 %, а удельная производительность — 8 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: керамические мембраны, пироуглеродное модифицирование, полиизоцианат, молоко, лапрол, очистка воды.

ВВЕДЕНИЕ. Баромембранные способы разделения жидких сред (микро-, ультра-, нано-фильтрация и обратный осмос) успешно используются на протяжении многих десятилетий благодаря высоким технико-экономическим характеристикам. Они находят широкое применение в различных областях водоподготовки, включая опреснение морской воды, а также в химической, нефтехимической, пищевой, биотехнологической, фармацевтической и других отраслях промышленности [1, 2].

Большая часть рынка мембран занята полимерными мембранами из-за их невысокой сто-

имости. Однако полимерные мембраны имеют низкие механическую прочность и устойчивость к загрязнению. Неорганические мембраны не подвержены воздействию микроорганизмов и обладают высокой химической, термической и механической стойкостью, что позволяет применять их там, где требуется проявление этих свойств. Кроме того, керамические мембраны после использования легко регенерировать с помощью агрессивных химикатов или выжиганием органических загрязнений [3–5].

Одним из главных недостатков неорганических мембран из керамики является неод-

нородный размер пор. Наиболее перспективный способ решения данной проблемы — модифицирование керамических мембран. Композитные мембраны включают в себя покрытие керамической основы частицами из разных материалов, например, углерода. При твердофазной карбонизации пленок органических или полимерных прекурсоров, нанесенных на мембрану, углерод концентрируется в объеме пор мембраны или на их поверхности. Как правило, прекурсор наносят на пористую керамическую подложку (осаждением или пропиткой), а последующая термообработка в инертной атмосфере или вакууме позволяет получить пористую структуру. Наиболее распространенными полимерными прекурсорами являются смолы, полиимиды и другие карбонизирующиеся полимеры. Формирование той или иной структуры пироуглерода зависит от концентрации и состава прекурсора, промежуточных продуктов карбонизации, ее условий и др. [6–8].

Цель данной работы — модифицирование трубчатых керамических мембран пироуглеродом из полимерных прекурсоров на основе полиизоцианата и их тестирование по ионам Ca^{2+} и Fe^{3+} для изучения возможности использования при очистке воды.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для пироуглеродного модифицирования использовали микрофльтрационные 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.

Прекурсорами карбонизации были полимеры, образующиеся из полиизоцианата и лапрола или молока. Полиизоцианат (ПИЦ) марки IsoPMDI92140 (Elastogran, Германия) является продуктом на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (концентрация NCO-групп составляет 31 %, средняя функциональность — около 2.7). Лапрол 5003 (Россия) представляет собой полиоксипропиленгликоль, содержащий 70 % оксиэтиленовых и 30 % оксипропиленовых

звеньев (по массе). Молоко получали при растворении в дистиллированной воде сухого обезжиренного молока, содержащего 32 % белков, 1.5 % жиров и 55 % углеводов, остальное — минеральные вещества (Украина, ДСТУ 4273:2003).

Состав исходных и модифицированных мембран изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов от 5 до $70^\circ 2\theta$.

Морфологию поверхности поперечных срезов образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F (JEOL, Япония). Предварительно на поверхность образцов напыляли платиновую пленку толщиной 30 \AA . Съемку выполняли в режиме SEI 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 [9].

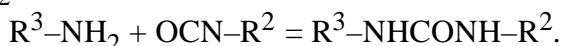
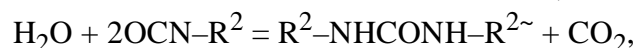
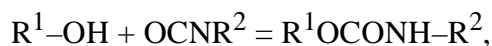
Модифицированные мембраны тестировали по очистке воды от ионов Ca^{2+} или Fe^{3+} на модельных растворах CaCl_2 и FeCl_3 в дистиллированной воде с концентрацией Ca^{2+} или Fe^{3+} 100 мг/дм³. Концентрацию ионов Fe^{3+} определяли по ГОСТ 4011-72 с сульфосалициловой кислотой на фотоэлектроколориметре КФК-2 МП, а Ca^{2+} — трилонометрически.

Свойства мембран изучали на лабораторной баромембранной установке, работающей в проточно-рециркуляционном режиме при рабочих давлениях от 0.1 до 1.1 МПа. По результатам испытаний определяли коэффициент задерживания (R , %) и удельную производительность (J_v , дм³/(м²·ч)) мембран [10, 11].

Были получены следующие образцы модифицированных мембран: мембрана II — исходную мембрану I обрабатывали лапролом и ПИЦ; мембрана III — исходную мембрану I обрабатывали раствором сухого молока в дистиллированной воде и ПИЦ. Затем проводили карбонизацию при 750 °С в потоке аргона.

Исходя из литературных данных [6] основой для синтеза полимерных прекурсоров карбонизации в порах модифицируемой мембра-

ны был выбран ПИЦ. NCO-группы ПИЦ легко вступают в реакцию с гидроксильными группами, молекулами воды, аминами и др. [12]:



Поскольку функциональность ПИЦ > 2, в порах мембраны II образуется трехмерный полиуретан из ПИЦ и лапрола, возможно, включающего в себя полимочевинные фрагменты за счет реакции ПИЦ с парами воды, присутствующими в порах. Кроме того, этот трехмерный полимер может быть химически связан с поверхностью пор мембраны за счет имеющих в составе материала мембраны гидроксильных групп. Модификатором мембраны является образовавшийся при карбонизации такого полимерного прекурсора пироуглерод.

При использовании молока (мембрана III) в порах мембраны происходит целый ряд реакций между NCO-группами ПИЦ и компонентами молока [13] и водой [12]. При реакции с водой образуется полимочевина и углекислый газ. NH₂-группы аминокислот (белки молока представляют собой смесь аминокислот) реагируют с NCO-группами ПИЦ с образованием полимочевин. При реакции с карбоксильными группами как аминокислот, так и кислот, входящих в состав молочных жиров, образуются амиды и ангидриды соответствующих кислот. При этих реакциях также выделяется углекислый газ. И, наконец, углеводы, состоящие в основном из лактозы, содержат OH-группы, реагирующие с NCO-группами ПИЦ с образованием уретановой группировки. Таким образом, при модификации мембраны III образуется целый набор полимеров ПИЦ с компонентами молока, которые можно рассматривать как псевдо-взаимопроникающую сетку (псевдо-ВПС). При карбонизации этой совокупности полимеров образуется модификатор мембраны — пироуглерод, а входящие в состав молока кальций и магний переходят в нерастворимые карбонаты.

Некоторые характеристики модифицированных мембран представлены в табл. 1. Как

Плотность ($d_{\text{каж}}$) и пористость (W) модифицированных пироуглеродом мембран

Образец	Прекурсор карбонизации	$d_{\text{каж}}$, г/см ³	W , %
Мембрана I	—	1.80	44.9
Мембрана II	Полиуретан из лапрола и ПИЦ	1.67	39.9
Мембрана III	Сополимеры компонентов молока и ПИЦ	1.68	38.3

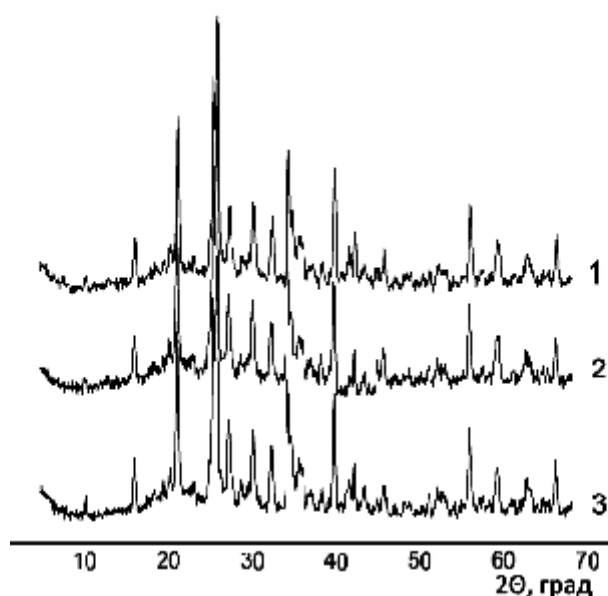


Рис. 1. Дифрактограммы исходной мембраны I (1) и модифицированных мембран II (3) и III (2).

видно из этой таблицы, в результате модификации уменьшились кажущаяся плотность и пористость образцов. Это свидетельствует о присутствии в порах модифицированных мембран пироуглерода (углерод легче, чем керамика).

После карбонизации цвет мембран изменился от слегка желтоватого до черного с металлическим блеском, что свидетельствует об образовании на поверхности и в порах мембраны пироуглерода и, возможно, графита [6]. РФА показал (рис. 1), что рефлексы углерода, включая графит, на дифрактограммах выделить невозможно из-за того, что они очень слабы по сравнению с рефлексами материала мембраны (концентрация пироуглерода слишком низкая). На

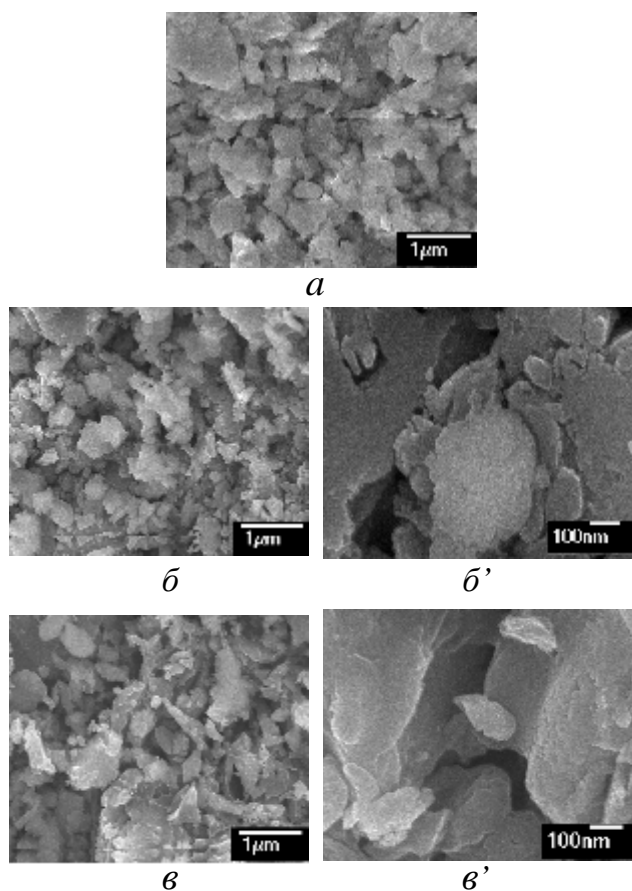


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов исходной мембраны I (а) и модифицированных мембран II (б, б') и III (в, в').

образование углерода и, возможно, графита в модифицированных мембранах по сравнению с исходной косвенно показывает увеличение относительной интенсивности рефлексов 26.6 и 44.0 2 Θ , которые перекрываются рефлексами от материала исходной мембраны.

На рис. 2 представлены микрофотографии исходной и модифицированных мембран. Видно, что структура заполнителя пор в модифицированных мембранах различна. В мембране II модификатор представляет собой агломераты спеченного пироуглерода, располагающиеся в поровом пространстве (рис. 2, б). В мембране III модификатор представлен не только такими же агломератами, но и обволакивает структурные элементы материала мембраны (рис. 2, в). Повидимому, этим и обусловлена меньшая порис-

тость мембраны III по сравнению с мембраной II.

На рис. 3, 4 представлены результаты тестирования мембран на соответствие их ультрафильтрационным свойствам. 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 755 до 500 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4, кривая 1).

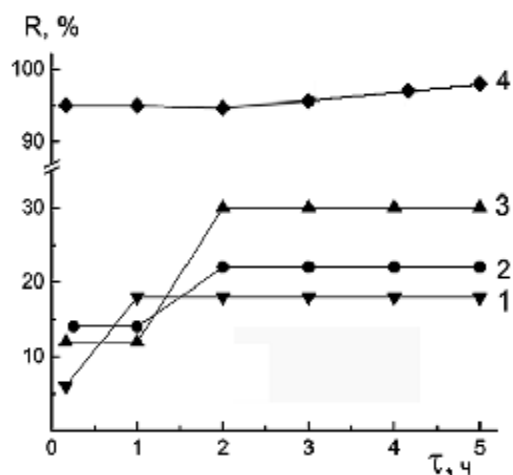


Рис. 3. Зависимость коэффициента задерживания Ca^{2+} и Fe^{3+} от времени фильтрования растворов CaCl_2 (1–3) и FeCl_3 (4) при давлении 0.4 (2, 4); 0.6 (3) и 1.1 (1) МПа для модифицированных мембран II (1, 3) и III (2, 4).

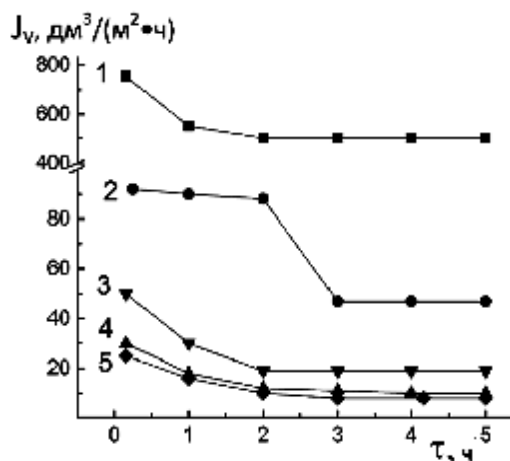


Рис. 4. Зависимость удельной производительности исходной мембраны I (1) и модифицированных мембран II (3, 4) и III (2, 5) при давлении 0.4 (2, 5); 0.6 (4); 0.7 (1) и 1.1 (3) МПа от времени (τ) фильтрования растворов CaCl_2 (1–4) и FeCl_3 (5).

Как следует из рис. 3, после выхода на равновесие коэффициент задерживания R ионов Ca^{2+} модифицированной мембраной II при увеличении рабочего давления от 0.6 до 1.1 МПа уменьшается примерно в полтора раза. При давлении 1.1 МПа равновесие достигается на час раньше (рис. 3, кривые 1,3). Удельная производительность этой мембраны при увеличении рабочего давления от 0.6 до 1,1 МПа увеличивается примерно в полтора раза. Кривые этой зависимости от времени достигают равновесия через 2–3 ч (рис. 4, кривые 3, 4).

Для модифицированной мембраны III коэффициент задерживания R ионов Ca^{2+} при рабочем давлении 0.4 МПа после достижения равновесия составляет 22 % (рис. 3, кривая 2). Удельная производительность уменьшается от 92 до 47 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4, кривая 2). Мембрана III имеет лучшую удельную производительность при очистке воды от ионов Ca^{2+} , чем мембрана II, поэтому ее применили для очистки воды от ионов Fe^{3+} . Как видно из рис. 3 (кривая 4), коэффициент задерживания через 5 ч составляет 98 % (остаточная концентрация Fe^{3+} 2 $\text{мг}/\text{дм}^3$). Удельная производительность через 4 ч перестает уменьшаться и составляет всего 8 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4, кривая 5). Известно [14], что Fe^{3+} присутствует в водных растворах в виде различных полиядерных гидроксокомплексов, размер которых намного больше, чем у негидратированного иона. Кроме того, эти комплексы могут образовывать на поверхности мембраны так называемую динамическую мембрану. Она уменьшает размер пор работающей мембраны и повышает ее задерживающую способность, но уменьшает производительность.

Некоторый период времени до наступления равновесия при испытаниях мембран, по видимому, объясняется взаимодействием компонентов фильтруемого раствора с материалом мембран (формирование динамической мембраны) и наличием в порах как немодифицированной, так и модифицированных мембран частиц керамики или пироуглерода, вымываемых потоком фильтрующегося раствора.

ВЫВОДЫ. Пироуглеродная модификация керамических мембран карбонизацией полимер-

ных прекурсоров из ПИЦ и лапрола или молока позволила из микрофильтрационных мембран получить ультрафильтрационные мембраны. Эксплуатационные свойства модифицированных мембран при баромембранной очистке воды от ионов Ca^{2+} та Fe^{3+} зависят от структуры пироуглеродного наполнителя пор мембран и состава фильтруемого раствора.

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ПІРОВУГЛЕЦЕМ З КАРБОНІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

В.В.Гончарук¹, Д.Д.Кучерук¹, Л.В.Дубровіна^{2*},
О.А.Вишневіський³, І.В.Дубровін⁴, В.М.Огенко²

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, 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 піровуглецем, який отримували карбонізацією полімерних прекурсоров при 750 °С в потоці аргону. Прекурсор карбонізації мембрани II — поліуретан, що утворюється з лапролу і поліізоціанату, мембрани III — суміш полімерів, що утворилися при реакції компонентів водного розчину сухого молока з NCO-групами поліізоціанату. 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 спечених агломератів. Модифікатор мембрани III представлений не тільки такими ж агломератами, але й обволікає структурні елементи матеріалу мембрани. Уявна щільність і відкрита пористість становили у мембрани II 1.67 $\text{г}/\text{см}^3$ і 39.9 %, у мембрани III — 1.68 $\text{г}/\text{см}^3$ і 38.3 % відповідно. Ці характеристики для немодифікованої мембрани склали 1.80 $\text{г}/\text{см}^3$ та 44.9 %. Модифіковані мембрани тестували через очищення води від Ca^{2+} і Fe^{3+} баромембранним методом при робочому тиску 0.4, 0.6, 0.7 та 1.1 МПа. Концен-

трація Ca^{2+} і Fe^{3+} у водних розчинах CaCl_2 та FeCl_3 становила 100 мг/дм^3 . Період часу до встановлення динамічної рівноваги в системах при очищенні води — 1–3 год. Після досягнення рівноваги коефіцієнт затримання (R) іонів Ca^{2+} при очищенні води мембраною II становить 30 % при тиску 0.6 МПа, а при тиску 1.1 МПа — 18 %. Питома продуктивність зростає при збільшенні тиску від 10 до $18 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. R Ca^{2+} при очищенні води мембраною III складає 22 % при тиску 0.4 МПа, а питома продуктивність — $47 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Немодифікована мембрана Ca^{2+} з розчину CaCl_2 не затримує взагалі, а її питома продуктивність при робочому тиску 0.7 МПа за 2–3 год зменшується від 755 до $500 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Для мембрани III при очищенні води від іонів Fe^{3+} коефіцієнт затримання становить 98 %, а питома продуктивність — $8 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

К л ю ч о в і с л о в а: керамічні мембрани, модифікування, піровуглець, полізоціанат, молоко, лапрол, очищення води.

MODIFICATION OF TUBULAR CERAMIC MEMBRANES BY PYROCARBON FROM CARBONIZED POLYMERS

V.V.Goncharuk¹, D.D.Kucheruk¹, L.V.Dubrovina^{2*}, O.A.Vyshnevskiy³, I.V.Dubrovin⁴, V.M.Ogenko²

¹ Dumansky 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

³ Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

⁴ 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 pyrocarbon, which was obtained by carbonizing of polymer precursors at 750°C in an argon flow. The precursor to carbonization of membrane II was polyurethane, obtained from laprol and polyisocyanate. A precursor to carbonization of the membrane III was a mixture of polymers formed by the reaction of components of an aqueous solution

of a dry solution with NCO-groups of polyisocyanate. 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 membrane II is located in the pore space in the form of sintered agglomerates. The modifier of the membrane III is represented not only by the same agglomerates, but also envelops the structural elements of the membrane material. The apparent density and open porosity for the unmodified membrane are 1.80 g/cm^3 and 44.9 %, for membrane II — 1.67 g/cm^3 and 39.9 %, for membrane III — 1.68 g/cm^3 and 38.3 %. Testing of modified membranes was carried out by water purification from Ca^{2+} and Fe^{3+} using the baromembrane method. The concentration of Ca^{2+} and Fe^{3+} in aqueous solutions of CaCl_2 and FeCl_3 was 100 mg/dm^3 . The period of time until the establishment of dynamic equilibrium in systems during water purification is (1–3 h). After reaching equilibrium the retention factor (R) of Ca^{2+} during water purification with membrane II is 30 % at a pressure of 0.6 MPa, and at a pressure of 1.1 MPa — 18 %. The specific productivity increases with increasing pressure from 10 to $18 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. The R of Ca^{2+} in water purification with membrane III is 22 % at a pressure of 0.4 MPa, and the specific productivity is $47 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. The unmodified membrane does not inhibit Ca^{2+} at all, and its specific productivity at a working pressure of 0.7 MPa decreases from 755 to $500 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ in 2–3 hours. The coefficient of retention of Fe^{3+} by membrane III after 5 hours at a working pressure of 0.4 MPa is 98 %. The specific productivity in this case is $8 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

К е у в о р д s: ceramic membranes, pyrocarbon, polyisocyanate, milk, laprol, water purification.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999.
2. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. – New York: Willey, 2012.
3. Kim J., Van der Bruggen B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment // Environ. Pollut. -2010. -**158**, № 7. -P. 2335–2349.
4. Verweij H. Inorganic membranes // Curr. Opin. Chem. Eng. -2012. -**1**, № 2. -P. 156–162.
5. Ashaghi K.S., Ebrahimi M., Czermak P. Ceramic Ultra- and Nanofiltration Membranes for Oilfield Produced Water Treatment: A Mini Review // Open Environmental Sci. -2007. -**1**. -P. 1–8. doi:

10.2174/1876325100701010001

6. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. Карбонизация полимеров (обзор) // Журн. прикл. химии. - 1997. - **70**, № 6. - С. 881–902.
7. Алексеева О.К., Котенко А.А., Челяк М.М. Высокотемпературные фильтры и газоразделительные мембраны, полученные в условиях контролируемой карбонизации полимеров // Сер. Критические технологии. Мембраны. -2007. -**36**, № 4. -С. 3–16.
8. 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.
9. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. -Минск: Беларус. навука, 2013.
10. Dulneva T.Yu., Titoruk G.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. Water purification from dye diamond green by the home ceramic microfiltrations modified membranes // J. Water Chem. and Technol. -2013. -**35**, № 4. -P. 165–169.
11. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. -Киев: Наук. думка, 1989.
12. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. -М.: Мир, 1968.
13. Горбатова К.К., Гунькова П.И. Биохимия молока и молочных продуктов. -СПб.: ГИОРД, 2010.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
4. Verweij H. Inorganic membranes. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2012. **1** (2): 156.
5. Ashaghi K.S., Ebrahimi M., Czermak P. Ceramic Ultra- and Nanofiltration Membranes for Oilfield Produced Water Treatment: A Mini Review. *Open Environmental Sci.* 2007. **1**: 1. doi: 10.2174/1876325100701010001
6. Gribanov A.V., Sazanov YU.N. Carbonization of polymers. *Rus. J. Appl. Chem.* 1997. **70** (6): 839.
7. Alekseeva O.K., Kottenko A.A., Chelyak M.M. High-temperature filters and gas separation membranes obtained under controlled carbonization of polymers. *Critical technology. Membranes.* 2007. **4** (36): 3. [in Russian].
8. 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.
9. Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. *Refractory and Infusible Ceramic Materials.* (Minsk: Bel. Nabyka, 2013). [in Russian].
10. Dulneva T.Yu., Titoruk G.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. Water purification from dye diamond green by the home ceramic microfiltrations modified membranes. *J. Water Chem. and Technol.* 2013. **35** (4): 165.
11. Bryk M.T., Tsapyuk E.A. *Ultrafiltration.* (Kyiv: Nauk. Dumka, 1989). [in Russian].
12. Saunders J., Frish K. *Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part I. Chemistry.* (New York: Wiley, 1962).
13. Gorbatova K.K., Gun'kova P.I. *Biochemistry of milk and dairy products.* (SPb.: GIORD, 2010). [in Russian].
14. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Hydrolysis of metal ions in dilute solutions.* (Moscow: Atomizdat, 1979). [in Russian].

REFERENCES

Поступила 04.06.2019