

ОСОБЛИВОСТІ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ СТИЧНИХ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

У статті узагальнено результати досліджень процесів забруднення, закупорки та отруєння, які відбуваються за участю органічних сполук на поверхні мембран, що застосовуються у процесах зворотного осмосу, нано-, ультра-, мікрофільтрації та електродіалізу. Увагу в першу чергу зосереджено на вивченні пов'язаного з будовою органічних субстратів та мембранних матеріалів, статикою та динамікою міжфазних процесів механізму явищ, що експериментально спостерігаються.

У природних промислових стічних водах і водах після біологічного очищення завжди містяться органічні сполуки різної хімічної природи. Характер органічних речовин впливає на легкість їх розділення за допомогою баромембранних технологій. Але суттєвою, принаймні для деяких органічних речовин, є їх взаємодія з мембраною, часто необоротна, яка перешкоджає нормальному процесу розділення і може розглядатись як отруєння або забруднення мембрани [1].

Важливим параметром органічних молекул, від якого залежить можливість і характер їх впливу на мембрани, є розмір цих молекул (або їх стійких кластерів). При цьому ступінь впливу молекул того чи іншого розміру залежить також від типу мембрани, в першу чергу від її хімічної природи та розмірів пор. Відомо [2, 3], що деякі низькомолекулярні органічні речовини, у т. ч. і розчинники, навіть у малих концентраціях можуть суттєво погіршити функціональні характеристики мембран. При цьому характер взаємодії між компонентою розчину і полімерною мембраною ви-

значається одночасно будовою як органічного компонента, так і будовою мембрани і включає найбільш вірогідні набрякання, розчинення та специфічну сорбційну взаємодію між функціональними групами цих речовин і матеріалом мембрани. Бракує детальних досліджень механізму отруєння мембран органічними складовими рідких фаз, що розділяються [4].

Винятком є дослідження сорбції оксиранів (етиленоксиду та пропіленоксиду), а також їх теломерів (поліетиленоксиду і поліпропіленоксиду різної молекулярної маси), що мають різний гідрофільно-гідрофобний баланс, на роздільні характеристики ультрафільтраційних мембран [5]. На їх прикладі показано, зокрема, що зниження проникності мембрани, яке спостерігається при їх наявності, тим більше, чим більша частка гідрофобного ланцюга у тих сполуках.

Так, К. М. Салдадзе із співробітниками досліджував поведінку іонообмінних мембран при наявності нейтральних циклогексанону і капролактаму [6-8]. Для таких нейтральних речовин не

спостерігалось специфічних ефектів взаємодії. Натомість і циклогексан, і капролактама поведились як звичайні конкуренти води. Наприклад, капролактама протягом перших трьох діб контакту як з катіонообмінною (МК-40), так і з аніонообмінною (МА-40) мембранами при 10 та 50 °С лише незначною мірою впливає на головні фізико-хімічні і роздільні характеристики мембран. Дрейф повної обмінної ємності, селективності і питомого електричного опору спостерігається не більше ніж на 5-10 %. Відмічено часткове набрякання мембрани, видалення низькомолекулярних органічних домішок та блокування іонообмінних груп.

Показовими є результати дослідження іонообмінних мембран МК-40 та МА-40 при їх контакті з циклогексаном [7, 8], а також висновки, одержані на їх основі. Протягом перших 48 год. спостерігається зниження маси мембрани (до 8-10 %) і одночасно збільшення її об'єму (до 2-5 %). Вже через 96 год. встановлюється рівновага між циклогексаном і мембраною незалежно від її типу. Дефіцит маси пояснюється видаленням з мембрани й армувальних підкладок залишкових мономерів, продуктів їх перетворень, а також зв'язаної води (без їх заміщення). Складніше було пояснити збільшення об'єму мембрани, й мотивації авторів з цього приводу не виглядають, зважаючи на мізерний ефект, переконливими.

Зовсім інакше поведуться полярні органічні сполуки. Так, самі лимонна та шавлева кислоти (як і їх натрієві солі) сорбуються аніонообмінними мембранами МА-40 і МА-41 відповідно до закономірностей донаннівської сорбції [9]. Для мембрани МА-41 при цьому спостерігається значне підвищення концентрації органічних протіонів як результат утворення донорно-акцепторних зв'язків кислот із третинними аміногрупами. Такі мембрани із сорбованими жирними кислотами гірше гідратуються, що відбивається на їх електрохімічних та інших характеристиках.

Про специфічний характер взаємодії карбонових кислот із мембраною свідчить той факт, що наявність у розчинах масляної, валеріанової і л*-гідроксибензойної кислот практично не впливає на розділювальну здатність незаряджених ацетатцелюлозних мембран як ультрафільтраційних, так і зворотноосмотичних (У АМ-500; МГА-70)[Ю].

Натомість сорбція фенолу (гідроксибензойна кислота без карбоксилу!) на зворотноосмотичну ацетатцелюлозну мембрану веде до збільшення ефективності затримки натрій хлориду.

На мембранах із кватернізованого кополімеру акрилонітрилу з вінілпіридином сорбується практично стільки ж фенолу, що й на ацетатцелюлозних мембранах, однак результат цього є зовсім

іншим - спостерігається різке падіння затримуючої здатності мембрани щодо NaCl.

На тих же ацетатцелюлозних і кополімерних мембранах дія сорбованого аніліну є протилежною: значно знижується затримка у першому випадку і не змінюється у другому. Таку різницю логічно пов'язати із протилежним характером цих ароматичних сполук: кислий фенол здатен блокувати кватернізований нітроген, витісняє аніони з його зовнішньої сфери. У той же час у випадку ацетатцелюлозної мембрани, яка заряджена негативно, таке блокування відбувається шляхом зв'язування лабільних протонів зовнішньої сфери у вигляді анілінієвих катіонів. Підтвердженням останнього є зниження продуктивності мембрани при збільшенні кількості сорбованого аніліну, але вже за рахунок зменшення розміру вільних пор.

Таким чином, низькомолекулярні органічні речовини істотно впливають на розділювальні характеристики мембран лише при умові наявності їх специфічної взаємодії.

Інший бік специфічності взаємодії, а саме хімічної взаємодії органічних речовин і матеріалу мембран, уже стосується стійкості мембран [11, 12] і, як наслідок, опосередковано через забруднення, структурне порушення, руйнування - зміни характеристик розділювальної здатності і продуктивності мембран.

Реакційна здатність органічних сполук може означати не тільки взаємодію їх з мембраною, а й взаємодію компонентів розчину між собою, наприклад, для процесів збільшення молекул за рахунок перебігу реакцій конденсації і полімеризації, результатом чого буде різке прискорення процесів забруднення мембран.

Серед органічних сполук, чия наявність у розчинах створює найбільшу небезпеку для мембран, передусім іонообмінних, є поверхнево-активні речовини (ПАР). Саме отруєння іонітових мембран розчинами ПАР - одна з головних перепон до використання такого ефективного методу, як електродіаліз для очищення природних і стічних вод. Ця обставина стала причиною пильної уваги до ПАР (публікації [13-22] та огляд [23]).

Характер взаємодії ПАР з іонообмінними мембранами визначається хімічною природою та структурою як мембрани, так і ПАР, тобто сполук, що несуть у молекулі одночасно і гідрофільну полярну групу, і гідрофобний вуглеводневий радикал.

Розглянемо постадійний механізм взаємодії іоногенних ПАР, як аніонних, так і катіонних, з іонообмінною мембраною. В усіх випадках аніонні ПАР не здатні до суттєвої сорбції на катіонообмінних мембранах, а катіонні ПАР так само мало сорбуються на аніонообмінних мембранах. Для протилежно заряджених ПАР і мембран сорбція спочатку здійснюється за рахунок за-

міщення неорганічних протиіонів органічними на межі поділу твердої фази мембрани та розчину. Такий процес за відсутності електричного струму і при низьких концентраціях ПАР, тобто у рівноважних умовах, не приводить до суттєвих змін у властивостях мембран [19, 20]. Ця фаза процесу триває до стадії заповнення $Q < 0,1$ (щодо повної ємності мембрани). При продовженні процесу обмінної сорбції ПАР до ступеня заповнення $Q < 0,1-0,4$ спостерігається заміна неорганічних іонів на органічні вже у масі мембрани. Це супроводжується гідрофобізацією мембрани та падінням її електрохімічної проникності й граничного струму.

На початкових стадіях заміщення можна ще визначати позицію вуглеводневих ланцюгів. Так, при малих концентраціях гідрофобний радикал ПАР ще може орієнтуватися паралельно поверхні мембрани на її гідрофобній ділянці, однак при підвищенні вмісту ПАР на поверхні мембрани гідрофобні радикали переорієнтовуються у напрямку, перпендикулярному поверхні [24]. Завершується процес утворення моношару ПАР при збільшенні ступеня заповнення $Q > 0,4$, і без електричного потенціалу навіть при високих концентраціях ПАР нічого більше не відбувається. Лише поява електричного струму веде до утворення другого шару з молекул ПАР, але в цьому випадку зовнішня поверхня б'єшару вже не гідрофобна, а гідрофільна за рахунок полярних груп. Цей процес необмінної взаємодії значно швидший за попередній, і повнота його контролюється кількістю пропущеного електричного струму. Все це приводить до зміни заряду мембрани на протилежний [13, 15, 17, 20, 22]. Саме утворення другого шару є тим забрудненням, яке значною мірою знижує проникність мембран. В області граничного насичення при $Q > 0,8$ починається вже проникнення ПАР, а слідом за нею і води у полімерну матрицю, де виникає розклинювальний тиск, що порушує саму структуру мембрани. Такому ступеню насичення мембран відповідає катастрофічне падіння граничного струму, електропровідності та дифузійної проникності [22, 23, 25].

Інша річ з неіоногенними ПАР (НПАР), що також викликають суттєві зміни таких характеристик, як електропровідність та іонна ємність, фізико-хімічних та хімічних властивостей [22], однак ступінь отруєння мембрани при цьому є значно меншим. Вірогідною причиною структурних змін мембрани, зокрема її пошкодження під дією НПАР, стають також розклинювальні напруги, що виникають у місцях їх сорбції на окремих структурних елементах мембрани, зокрема на найчутливіших контактах армувальної тканини та зерен іоніту з полімерними зв'язувальними матеріалами. Порушення іонообмінних мембран під дією ПАР, на жаль, є необоротним.

Уникнути їх було б можливо шляхом модифікування поверхні мембрани шаром з іонообмінними групами, заряд яких був би протилежним заряду основної маси мембрани [26], або прищепленням таких груп до зовнішньої поверхні [16, 23, 27]. На жаль, здійснити практично ці дві можливості й одержати стабільні покриття досі не вдалося.

Таким чином, саме подібність ПАР до структурних елементів іонообмінних мембран зумовлює ефективність перших у конкурентному витісненні з поверхні мембрани та її пор інших компонентів розчину, що в подальшому викликає як перезарядку мембрани, так і виникнення руйнівних напруг у тілі мембрани.

Поруваті мембрани, що використовуються для мікро-, ультра- і нанофільтрації, реагують на ПАР зовсім інакше. Наявність значних кількостей ПАР у водних системах, що піддають розділенню, веде не тільки до зміни гідрофільно-гідрофобних характеристик мембран, у багатьох випадках до їх отруєння, а й до забруднення мембран, утворення на їх поверхні окремої фази у вигляді плівки ПАР. Така плівка є результатом концентраційної поляризації і міцелутворення у примембранному просторі [28-31]. Це призводить до затримки як електролітів, так і самих ПАР, а також до зниження об'ємного потоку фільтрату через мембрану. Однак ця плівка не є сталою і при певному тиску руйнується мембранним потоком, що веде до різкого зниження коефіцієнта затримки. Зниженню величини критичного потоку сприяє зменшення розмірів пор мембрани і величини молекул ПАР [29].

Експериментально визначити вплив наявності поверхнево-активних речовин у водних фазах на дрейф характеристик мембран у процесі зворотного осмосу, мікро-, ультра- та нанофільтрації досить складно. Тому для збільшення контрасту здійснюється порівняння параметрів розділення на мембранах модифікованих і не модифікованих ПАР. Наприклад, модифікування поверхонь ультрафільтраційних ацетатцелюлозних (УАМ-150 і УАМ-300), а також полісульфонових мембран олігомерними біанкерними аніоно- або катіоноактивними ПАР призводило до суттєвих порушень розділювальних властивостей мембран і щодо розчинів електролітів типу 2-1 і 1-2, і щодо поліетиленгліколів із молекулярною масою від 1000 до 40 000 [32, 33]. Зсув кривих молекулярно-масової затримки поліетиленгліколів у бік менших значень молекулярної маси свідчить, що тут спостерігається зменшення ефективного розміру пор мембран під впливом ПАР, що супроводжується деяким зменшенням потоку крізь мембрану.

З іншого боку, зниження коефіцієнту затримки солей із збільшенням їх концентрації, а також

порядок затримки електролітів типу 1-1, 1-2, 2-1 як на позитивно, так і на негативно заряджених поверхнях, модифікованих олігомерами біанкерних ПАР, свідчать про переважно іонний механізм затримки.

Модифікування біанкерними ПАР має незворотний характер і визначальним при цьому є гідрофобна взаємодія вуглеводневих фрагментів ПАР і поверхні мембран. Дослідження свідчать [34, 35], що у мембрані, модифікованій ПАР, змінюються такі їх властивості, як ступінь набрякання у воді і зсаджування. Гідрофілізація поверхонь гідрофобних мікропористих мембран ПАР виключає їх використання у процесах мембранної дистиляції водних розчинів [36].

Як ми бачили, характер модифікуючої дії ПАР залежить від позиції їх молекул щодо поверхонь мембран, що в свою чергу визначається типом і концентрацією розчинених сполук. Наприклад, залежно від концентрації і від того, істинний чи міцелярний розчин ОП-10 сорбується на мікрофільтраційних ацетатцелюлозних мембранах, на останніх можуть утворюватись моношари із спрямуванням гідрофобних алкільних радикалів до розчину, і тоді мембрана гідрофобізується. На поверхні можуть сорбуватись асоціати ПАР з полярними групами, що спрямовані як до розчину, так і до мембрани. У випадку ж ОС-20 як при горизонтальному розміщенні молекул ПАР, так і сорбованих у формі напівеліпсів, мембрана гідрофілізується. Можлива і мозаїчна укладка ПАР (Х-ІОО), коли гідрофобні ділянки перемежуються гідрофільними [37].

Відзначимо, що сама структура води у при-мембранному шарі залежить від характеру розміщення молекул ПАР, а це, безумовно, впливає і на проникність мембран.

Достатньо інформативною моделлю для вивчення характеру взаємодії ПАР із мембраною виявилась сорбція ряду гомологів алкілпіридинійхлоридів із водних і водно-сольових розчинів на поверхнях мікро- та ультрафільтраційних ацетатцелюлозних мембран [38-41]. Змінюючи довжину алкільних ланцюгів ПАР, вдавалось впливати на характер модифікованої поверхні. Остання ставала гідрофобною при концентраціях низькомолекулярних та середніх (октил-, децил-, а також додецил- і тетрадецилпіридинійхлоридів) гомологів, що наближаються до ККМ, коли укладка алкільних ланцюгів паралельно поверхні поступалася спрямуванню ланцюгів у бік розчину. Водночас високомолекулярні (гексадецилпіридинійхлориди) при цих концентраціях ще залишаються укладені паралельно поверхні і фобність останньої має мозаїчний характер. При концентраціях же, які відповідають міцелярній будові (с » ККМ) кожному розміру молекул ПАР відповідає свій тип сорбції: низькомолекулярні утворюють полімолеку-

лярні адсорбційні шари, ПАР із середньою довжиною ланцюга - асоціати з довільною орієнтацією гідрофобних ланцюгів, а довголанцюгові ПАР - напівеліпсоїди з полярними групами, спрямованими в бік розчину.

Величина граничної адсорбції алкілпіридинійхлоридів із водних і водно-сольових розчинів при переході від мікрофільтраційної до ультрафільтраційної мембрани зростає майже на порядок. При цьому вона тим більша, чим менше молекулярна маса ПАР [41].

Таким чином, проблема взаємодії ПАР з поверхнею пористих полярних мембран має декілька аспектів. На увагу заслуговують:

- характер впливу різноманітних факторів на коефіцієнт затримки ПАР мембраною [41, 42];
- фізико-хімічне модифікування з метою гідрофілізації або надання поверхні заряду, нарешті для гідрофілізації поверхонь гідрофобних мембран з метою впливу на комплекс розділювальних характеристик [32-34, 43, 44];
- стабілізація дисперсних систем і створення оптимальних умов збереження і експлуатації мембран [45];
- отруєння пористих мембран, яке приводить до зменшення їх розділювальних властивостей, зниження фізико-механічних та інших експлуатаційних характеристик.

Усі ці аспекти мають розглядатися в комплексі, оскільки вони впливають один на одного і кінцевий результат однозначно залежить як від хімічної природи ПАР, так і від умов взаємодії між ними та іншими компонентами системи рідка фаза - мембрана. Поверхнево-активні речовини є найбільш дослідженими щодо їх взаємодії з мембранами різних типів. Причина такої уваги криється, з одного боку, в актуальності пізнання причин інгібуючого ефекту цих розповсюджених компонентів водних розчинів на мембранні процеси. З іншого боку, ПАР є надзвичайно зручними субстратами, до складу яких входять і гідрофільні групи, що уможливають зміну полярності в широких межах, і гідрофобні фрагменти, розмір і просторову будову яких легко варіювати.

Значно складніше досліджувати механізми взаємодії інших широко розповсюджених компонентів водних систем, таких, як гумінові речовини, поліпептиди, вуглеводи, барвники тощо.

Якщо виходити з актуальності завдань, то одним із найважливіших є очищення природних вод від гумінових речовин, які є природним компонентом поверхневих вод і які часто стають лімітуючим фактором, що визначає ефективність технологій очищення, у т. ч. і за допомогою баромембранних технологій. Справді, як продемонстровано в працях [46-51], при електродіалізі води, що містить, крім розчинених солей (переважно NaCl), фульвокислоти у концентрації 1,5 г/л, спостерігається суттєве

зниження питомої електропровідності аніонообмінних мембран (МА-40, МА-41) та зменшення величини переносу. Причина полягає в сорбції молекул фульвокислот, які містять достатню кількість дисоційованих у воді карбоксильних груп (рК 4,35), на позитивно заряджених центрах мембрани [51, 52]. Значно меншою мірою впливають на електропровідність і показник переносу для досліджених мембран гумінові кислоти, ступінь дисоціації яких є набагато нижчим [51].

Швидке забарвлення аніонообмінних мембран у процесі електродіалізу по всій товщині, що збігається з їх отруєнням, свідчить про високу дифузійну активність фульвокислот [48]. Дослідження методами ІЧ-спектроскопії, визначення електропровідності мембран, які після забруднення гуміновими речовинами були оброблені звичайними реагентами регенерації зернистих іонообмінників, засвідчили, що отруєння гуміновими сполуками мембран є необоротним. Для зменшення забруднення гуміновими речовинами практично доводиться використовувати: реверсивний електродіаліз [51, 53], попереднє хлорування для часткової деструкції гумінових кислот [54] чи інгібітори сорбції [55]. Ефективним методом боротьби з отруєнням мембран гуміновими речовинами є пасивування поверхні мембрани за рахунок необоротної сорбції на їх поверхні сполук, що несуть негативний заряд, або встановлення перед основною мембраною ще однієї, яка несе негативні іони [46-48, 50, 56]. Щодо першого методу, то досягти стійкості покриття не вдається, доводиться вводити стадію попередньої очистки розчинів від гумінових речовин з допомогою волоконних фільтрів чи аніонообмінних навантажень або застосовувати додаткові екрануючі мембрани [57,58].

При широкому розповсюдженні мембранних технологій очищення стічних вод на підприємствах легкої та хімічної промисловості щораз частіше доводиться стикатися з наявністю різноманітних барвників у складі стічних вод. Барвники можуть мати найрізноманітнішу будову, однак частіше у їх структурі наявні як полярні функціональні групи, так і вуглеводневі ліпофільні фрагменти.

Систематичні дослідження процесів взаємодії барвників з поверхнею мембран і їх впливу на роздільні характеристики останніх відсутні. Окремі праці зрідка дають змогу обґрунтовано пояснити причинність явищ, що спостерігаються при застосуванні мембранних методів. Наприклад, зафіксувавши інтенсивне поглинання барвника основного червоного на целюлозних мембранах із прищепленими карбоксильними групами [59], автори праць запропонували іонну природу процесу, посилячись на гальмування процесу сорбції натрій

хлоридом. Вони вважають, що розчин NaCl може переводити мембрану із Н-форми до Na-форми, остання ж буде нездатна сорбувати молекули барвника з основними нітрогенвмісними групами.

Поширеність білкових інгредієнтів у стічних водах (та і в деяких природних) і висока здатність поліпептидів до забруднення мембран дали поштовх дослідникам ретельніше вивчити їх вплив на роздільовальну здатність мембран. Однак схильність білків до утворення агрегатів значною мірою утруднила інтерпретацію результатів. Деякі автори відзначають немалекулярний характер адсорбції білків на пористих мембранах із розвинутою поверхнею [60-65]. Помічено, що адсорбція білків на гідрофобних мембранах має необоротний характер, і той факт, що сорбція білка (сироваткового альбуміну) на гідрофобних мембранах (поліетиленових, поліпропіленових, поліметилметакрилатних) вища на два порядки, ніж на гідрофільних мембранах (полівініловий спирт, ацетатцелюлозні мембрани), що відповідно впливає і на їх роздільовальні властивості.

Важливим фактором, що визначає ефективність процесу, є гідродинамічний режим. Наприклад, в умовах відсутності трансмембранного потоку величина сорбції бичачого сироваткового альбуміну на ультрафільтраційній полісульфонової мембрані становить лише 207 мкг/см², а з появою і зростанням потужності такого потоку сорбція збільшується до 315 мкг/см² [60]. Дослідники пов'язують цей ефект з концентраційною поляризацією і глибшим проникненням білка у пори і дефекти мембрани. Характерно при цьому, що перший адсорбований шар білка міцно і незворотно зв'язується з мембраною, а інші шари здатні легко десорбуватися [61, 64].

Максимум сорбції білка відповідає значенню рН ізоелектричної точки, що дослідниками пояснюється у рамках моделі глобулярної зворотної сорбції на шар необоротно сорбованого білка [64, 66].

Переважно гідрофобний механізм сорбції білків (на першому етапі) вимагає задля інгібування забруднення білками мембрани проводити обробку поверхні гідрофільними речовинами: поліелектролітами [62], декстранами [64], іоногенними та неіоногенними ПАВ [67], або проводити фторування поверхні [68]. Ці методи зменшують забруднення мембрани також іншими органічними сполуками, де лімітуюча перша стадія проходить за гідрофобно-гідрофобним механізмом утворення примембранного шару. Ця стадія, зазвичай, передують наступній стадії, протягом якої спостерігається сорбція на цей первинний шар молекул чи їх асоціатів уже завдяки взаємодії полярних груп між собою.

На нашу думку, відсутність узагальнюючих досліджень (як і їх недостатня глибина) механізмів взаємодії органічних речовин з мембранами, які використовуються у процесах зворотного осмосу, нано-, ультра-, мікрофільтрації та електродіалізу, пояснюється труднощами однозначної інтерпретації складових комплексного процесу, який має місце при динамічному контакті реальних компонентів водних систем, що розділяються між собою як в умовах концентраційної поляризації, так і зі складовими мембрани. Різноманітність органічних і неорганічних компонентів (іонних, молекулярних полярних і неполярних, різного розміру і будови), широкий асортимент мембран, які використовуються, ускладнюють завдання. На жаль, не вдається знайти спрощених моделей, які б адекватно відбивали основні процеси реальних

мембранних технологій. Більш зрозумілими є процеси, граничні щодо полярності - ті, де ключова стадія визначається гідрофобно-гідрофобною взаємодією та іон-іонні (у т. ч. іонообмінні) процеси. Останні іноді помилково називають електрохімічними. Складніше оцінювати процеси, де ключову роль відіграють водневі зв'язки та диполь-дипольна взаємодія.

Проникність мембран для води залежить від її стану, який у свою чергу визначатиметься оточенням молекул води у примембранному шарі і в порах мембрани. Маємо надію, що поглиблення наших знань щодо будови і стану багатокомпонентної системи мембрана-розчин дасть змогу перейти до прямого моделювання руху крізь мембрану всіх компонентів, включаючи і воду.

1. Истомин Г. Н., Березина Н. П., Киселев И. Б., Лагутина Л. А. // Теория и практика сорбционных процессов.- 1991.-С. 165.
2. Брик М. Т., Цапюк Е. А., Твердый А. А. Мембранная технология в промышленности.-К.: Техніка, 1991.
3. Брик М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафильтрация.- К.: Наукова думка, 1989.
4. Баран А. А. // Химия и технология воды.- 1990.- Т. 12.- С. 684.
5. Mathiasson E. // Membr. Sci.- 1983.- V. 16.- P. 23.
6. Салдадзе К. М., Курцхалия Ц. С., Караулашвили Д. И., Симоноов З. Ш., Надарашвили М. В., Аревадзе М. М. // Журн. Прикл. хим.- 1986.- Т. 59.- С. 474.
7. Салдадзе К. М., Караулашвили Д. И., Курцхалия Ц. С., Надарашвили М. В., Аревадзе М. М. // Изв. АНГССР. Сер. хим.-1986.-Т. 12.-С. 212.
8. Салдадзе К. М., Караулашвили Д. И., Курцхалия Ц. С. // Пласт, массы.- № 7.- С. 26.
9. Котов В. В. Свойства ионитовых мембран, сорбирующих слабые электролиты и их соли // Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы.- 1989.- № 933-хп89.
10. Кочкодан В. М., Колтакова І. Д., Нігматулін Р. Р., Брик М. Т. // Функціональні матеріали- 1995.- Т. 2.- С. 338.
11. Ясинов А. А., Володин В. Ф., Легоцкая М. А., Дубровина Н. Б., Гайдукова И. П. // Высококачественные вещества.- 1987.-№3.-С. 140.
12. Кузина Ж. И., Павлова Н. В., Касьяненко Т. В., Шаталов В. К., Долматов В. И. // В кн.: Использование мембранных процессов при разработке технологии новых молочных продуктов.- Москва.- 1987.- С. 104.
13. Schoeman J. // Water S. A.- 1986.-V. 12.-P. 103.
14. Sidorova M., Fhdrikhsberg D., Bejanidze I. // Abh. Akad. Wiss. DDR. Abt. Math. Naturwiss. Techn.- 1986/1987.- N 1 - P. 411.
15. Беркалиева Л. К., Чеботарева З. Д., Гребенюк О. В., Еержанов Х. Н. // Химия и технология воды.- 1991.- Т. 13.- С. 915.
16. Чеботарева Р. Д., Беркалиева Л. К., Гребенюк В. Д., Уидирко И. В., Брауде К. П., Еержанов Х. Н. // Химия и технология воды.- 1991.-Т. 13.-С. 1110.
17. Беркалиева Л. К., Мишук Н. А., Чеботарева В. Д., Гребенюк В. Д., Еержанов Х. Н. // Коллоидный журнал.- 1992.- Т. 54.- С. 36.
18. Sata T. // J. Phys. Chem.- 1993.- V. 97.- P. 6920.
19. Sata T., Izuo R., Mizutani J., Yamane J. // Colloid and Interface Sci.- 1972.- V. 40.- P. 317.
20. Котов В. В., Семенов В. Ф., Емельянов Д. Е. // Журн. физ. химии.-1987.-Т. 61.-С. 2117.
21. Гребенюк В. Д., Беркалиева Л. К., Чеботарева З. Д., Еержанов Х. Н. // Химия и технология воды.- 1990.- Т. 11.- С. 9.
22. Котов В. В. Мембранное разделение солей органических и неорганических электролитов: Дисс. ... д-ра хим. наук // ИК XXV АН УССР, Киев.- 1987.
23. Гребенюк В. Д., Чеботарева Р. Д., Беркалиева Л. К. // Химия и технология воды.- 1992.- Т. 14.- С. 743.
24. Парфит Т., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел.- М.: Мир, 1986.- 488 с.
25. Березина Н. П. Взаимосвязь электрохимических и структурных свойств ионообменных мембран: Автореф. дисс.... д-ра хим. наук.- М.: ИЭЛАН СССР.- 1990.- 48 с.
26. Рожкова М. В., Тягунова В. И., Котов В. В. Мембрано-сорбционные процессы разделения веществ.- Черкассы, 1988.-С. 42.
27. Sata T. // J. Phys. Chem.- 1993.- V. 97.- P. 6920.
28. Палейчук В. С., Кучерук Д. Д., Срибная В. П. // Химия и технология воды.- 1983-Т. 5.-С. 152.
29. Клименко Н. А., Ярошенко Н. А. // Химия и технология воды.-1988.-Т. 10.-С. 483.
30. Ярошенко Н. А., Цапюк Е. А., Клименко Н. А., Брик М. Т. // Химия и технология воды.- 1988.- Т. 10.- С. 399.
31. Ярошенко Н. А., Цапюк Е. А., Брик М. Т., Клименко Н. А. // Коллоидный журнал.- 1989.-Т. 51.-С. 333.
32. Даниленко Е. Е., Бурбан А. Ф., Цапюк Е. А., Шрубович В. А., Брик М. Т., Шевченко В. В. // Химия и технология воды.- 1991.-Т. 13.- С. 224.
33. Даниленко Е. Е., Брик М. Т., Бурбан А. Ф., Трохименко А. Н., Сапон И. П. // Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15.-С. 779.
34. Даниленко Е. Е., Бурбан А. Ф., Цапюк Е. А., Брик М. Т. // В кн.: Мембранные методы разделения смесей (Тез. докл., Владимир, 1991).-Черкассы, 1991-С. 38.
35. Абатурова Н. А., Володавец И. Н., Никулина Т. Ф., Петри Д. Н., Синицын Г. М. // В кн.: Коллоидно-химические проблемы экологии (Тез. докл. Всес. конф., Минск, 1990).- Минск, 1990.-С. 106.
36. Брик М. Т., Нігматулін Р. Р. // Успехи химии.- 1994.- Т. 63.-С. 1114.

37. Клименко Н. А., Ярошенко Н. А., Кондратова Т. Б., Курлянд Д. И. // Химия и технология воды.- 1988.- Т. 10.- С.311.
38. Клименко Н. А., Ярошенко Н. А., Князькова Т. В., Аремова Ж. М., Пермиловская А. А. // Коллоидный журнал.- 1986.-Т. 48.-С. 692.
39. Ярошенко Н. А., Клименко Н. А. // Химия и технология воды.-1987.-Т. 9.-С. 517.
40. Ярошенко Н. А. // Коллоидный журнал.- 1988.- Т. 50.- С. 795.
41. Ярошенко Н. А., Вдовенко Н. В. // Химия и технология воды.-1990.-Т. 12.-С. 600.
42. Hinke E., Laslop D., Staude E. // In Dispers. Syst. (33rd Meet. "Kolloid-Ges", Graz, 1987).- Darmstadt, New York, 1988.- P. 9.
43. Дубяга Е. Т. //Пласт, массы.- 1988.-№ 11.-С. 49.
44. Das-won Chung, Tanaka K., Maeda M., Ynoie Sh. // Polym. J.-1988.-V. 20.-P. 933.
45. Абангурова Н. А., Влодовец И. Н., Никулина Т. Ф., Петри В. Н., Синецын Г. М. // В кн.: Коллоидно-химические проблемы экологии (Тез. докл. Всес. конф., Минск, 1990).-Минск, 1990.-С. 106.
46. Словинская Г. В., Шапошник В. А., Пилкина О. И. // В кн.: Мембрано-сорбционные процессы разделения веществ и их применение в народном хозяйстве (Тез. докл. IV Всес. конф., Батуми, 1988).- Черкассы, 1988.-С. 67.
47. Гребенюк В. Д., Стрижак Н. П., Словинская Г. В., Меркулова Е. А. // Химия и технология воды.- 1988.- Т. 10.- С. 277.
48. Словинская Г. В., Шапошник В. А., Пилкина О. И., Стрижак Н. П., Кузнецова Н. С. // Химия и технология воды.- 1989.-Т. П.-С. 813.
49. Словинская Г. В. // В кн.: Мембраны и мембранные технологии. (II Респ. конф., Киев, 1991).- Киев, 1991.- С. 198.
50. Гребенюк В. Д., Стрижак Н. П., Словинская Г. В., Бурбан А. Ф. // В кн.: Мембраны и мембранные технологии. (II Респ. конф., Киев, 1991).-Киев, 1991.-С. 201.
51. Гребенюк В. Д., Стрижак Н. П., Славинская Г. В. // Химия и технология воды.- 1987.- Т. 9.- С. 524.
52. Bellobono I. Я., Selli E., Righetto L., Missana T, Muffato F., Pizzala A., Taiana A., Zeni M. // Mater. Chem. And Phys.- 1991.-V.28.-P.291.
53. Van Wely I. W. // Techn. Mitt.- 1985.- V. 78.- P. 619.
54. Korngold E. // Disalination.- 1971.- V. 9.- P. 213.
55. А. с. 1125500 СССР.- Бюл. изобр.- 1982.-№ 43.
56. Гнусин Н. П., Заблоцкий В. И., Гордеев В. И. // Химия и технология воды.- 1986.-Т. 8.-С. 40.
57. Славинская Г. В., Кузнецова Н. С, Зеленева Л. А. // В кн.: Теория и практика сорбционных процессов.- 1982.— Вып. 15.-С. 39.
58. Кузнецова Н. С, Славинская Г. В., Маркина М. И., Мирошниковова З. П. // В кн.: Теория и практика сорбционных процессов- 1987-Вып. 19.-С. 71.
59. Borsa J., Rak S., Iijima T. // Colloid and Polym. Sci- 1985.- V. 263.-P. 842.
60. Turker M., Hubble J. // J. Membr. Sci.- 1987.- V. 34.- P. 267.
61. Lee S. K, Ruckenstein E. // Colloid and Interface Sci- 1988.- V. 125.-P. 365.
62. Nystrom M. // J. Membr. Sci.- 1989.- V. 44.- P. 183.
63. Подкладенко А. М., Семенов Г. В., Чечевичкин В. Н., Юркевич А. А. // В кн.: Сорбенты и сорбционные процессы, Ленинград.- 1990.-С. 156.
64. Иорданский А. Л., Разумовский Л. П., Тарасова Н. А., Иванова Т. В., Шербина Б. В. // Высокомолекул. соединения. Сер. А.-1992.-Т. 34.-С. 148.
65. Jgasawara K., Tsuda Sh., Ozawa K., Sakai K. // Chem. Eng. J.-1992.-V. 48.-B1.
66. Iordanskii A. L., Polishchuk A. Ya., Zairov G. E. // J. Macromol. Sci. Rev.- 1983.- V. 23.- P. 33.
67. Kazuaki Y., Kobayashi K, Masayuki O., Ohkawa A., Kamiyama Y., Tasaka K. // Biotechnol. and Bioeng- 1994.- V. 43- P. 301.
68. Sedath R. K, Taylor D. R., Li N. N. // Separ. and Technol.- 1993.-V. 28.-P. 255.

S. D. Isayev, M. T. Bryk

THE PECULIARITIES OF ORGANIC WASTEWATER ULTRAFILTRATION

Pollutation, occlusion and poisoning processes, which took place on nano-, ultra-, microfiltration, electrodiolise and inverse osmosis membrane surface with organic substances participation, has been reviewed.

The articles, where authors the effect mechanism brought into correlation with the organic substrate and membrane materials structure, as well as with the static and dynamics of interphase processes, was considered above all.