

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.101>

УДК [628.3:546.562-36]66.081.6

**Т.Ю. Дульнева, Л.А. Деремешко,  
О.І. Баранов, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук**

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ  
E-mail: t\_dulneva@ukr.net

## **Очищення води від гідроксосполук купруму мікрофільтраційними трубчастими мембранами з природних матеріалів**

*Представлено академіком НАН України В.В. Гончаруком*

*Визначено параметри процесів очищення води від гідроксосполук купруму новітніми мікрофільтраційними трубчастими мембранами з природних матеріалів: керамічною (з глинистих мінералів) і лігноцелюлозною (з деревини), які розроблені в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Мембрани з природних матеріалів можуть бути ефективною альтернативою мембранам з традиційних матеріалів — полімерів та оксидної кераміки. Такі мембрани виготовлені з екологічно чистої сировини, яка поновлюється і легко утилізується. Мембрани з природних матеріалів просто регенеруються зворотним потоком очищеної води і мають тривалий термін експлуатації. Вивчено вплив тривалості фільтрування, рН вихідного розчину, наявності в ньому супутніх іонів ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$  і  $Na^+$ ), а також коефіцієнта відбору ( $\eta$ ) пермеату на розділові властивості мембран з природних матеріалів. Встановлено, що найдоцільніше очищати воду від гідроксосполук купруму керамічною і лігноцелюлозною мембранами з початковою концентрацією іонів  $Cu^{2+}$  відповідно до 52,2 і 46,0 мг/дм<sup>3</sup> при рН<sub>0</sub> 8,5, Р 1,0 МПа і  $\eta$  80,0 %. За цих умов концентрація іонів  $Cu^{2+}$  у пермеаті не перевищуватиме їх ГДК у стічній воді на скид у каналізацію м. Києва. Висока затримувальна здатність мембран обумовлена стеричним механізмом їх дії, що ґрунтується на різниці розмірів їх пор і частинок гідроксосполук купруму, які утворилися при рН 8,5. Цьому сприяє також формування на поверхні керамічної і лігноцелюлозної мембран додаткового затримувального шару у вигляді динамічної мембрани з гідроксосполук купруму. Супутні іони, що знаходяться у воді, негативно впливають на затримувальну здатність мембран до гідроксосполук купруму внаслідок сольового ефекту, але формування із них модифікувальної динамічної мембрани нівелює цей недолік. На підставі отриманих результатів, запропоновано використовувати мікрофільтраційні трубчасті мембрани з глинистих мінералів і лігноцелюлози для очищення стічних вод від гідроксосполук купруму.*

**Ключові слова:** очищення води, керамічна мембрана з глинистих матеріалів, лігноцелюлозна мембрана, мікрофільтрація, динамічна мембрана, гідроксосполук купруму.

Цитування: Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Баранов О.І., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Очищення води від гідроксосполук купруму мікрофільтраційними трубчастими мембранами з природних матеріалів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 6. С. 101–108. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.101>

Результатом антропогенного впливу на природні води є забруднення їх стічними водами промислових підприємств. До таких вкрай шкідливих стічних вод належать промивні води гальванічних виробництв, зокрема ті, які містять іони  $\text{Cu}$ .

За даними науково-технічної літератури, для очищення промивних вод гальванічних виробництв від іонів  $\text{Cu}$  найчастіше використовують методи реагентного осадження в поєднанні з фільтруванням і седиментацією, а також іонного обміну [1–3]. Недоліком таких методів є великі реагентні витрати, недостатній ефект освітлення і неможливість досягти норм ГДК на скид у каналізацію, а також необхідність утилізації регенераційних розчинів.

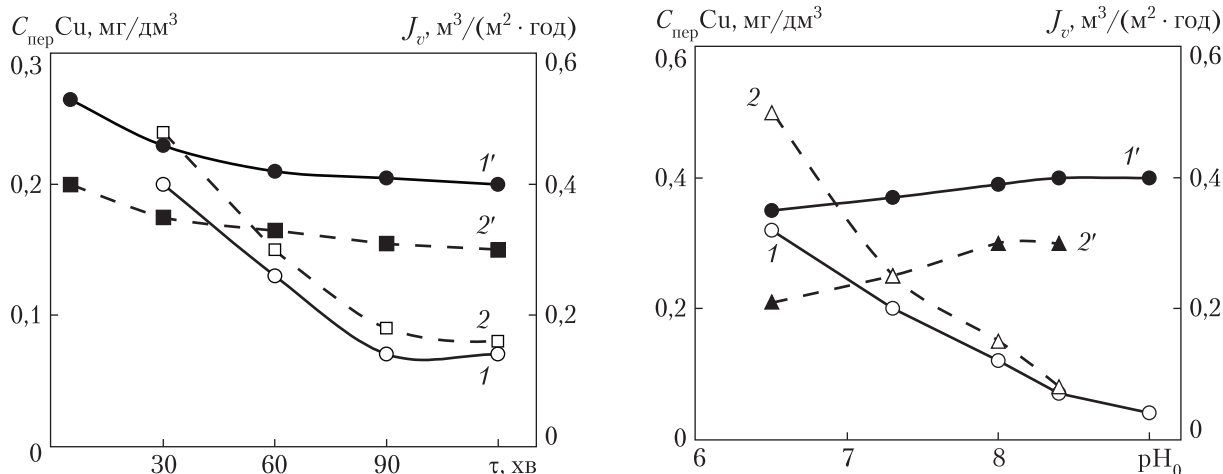
На сьогодні широке використання знайшли баромембранні процеси очищення промислових стічних вод [4]. В Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України розроблено новітні мембрани з природних матеріалів [5–7] – екологічно чистої сировини, яка поновлюється та легко утилізується. Такі мембрани просто регенеруються (зворотним потоком очищеної води) і мають тривалий термін експлуатації.

Мета дослідження полягала у визначенні параметрів процесу очищення води від гідроксидів купруму мікрофільтраційними трубчастими мембранами з природних матеріалів: керамічною (з глинистих мінералів) і лігноцелюлозною (з деревини), які розроблені в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України.

**Матеріали і методи.** Дослідження проведені на дослідній баромембранній установці в протоково-рециркуляційному режимі, в якій використовували мікрофільтраційні трубчасті мембрани: керамічну (з глинистих мінералів) і лігноцелюлозну (з деревини), що мали найбільший діаметр пор, який визначали методом точки бульбашки [8], відповідно 1,0 і 13,4 мкм, та однакову робочу довжину, зовнішній і внутрішній діаметри – відповідно 95,0; 11,5 і 5,0 мм. Постійну температуру розчинів в установці (25,0 °C) підтримували за допомогою термостата  $U 7^{\text{C}}$ . Досліди проведені на модельних розчинах, для приготування яких використовували сіль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки ч.д.а. Концентрацію іонів  $\text{Cu}$  у досліджуваних розчинах визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі С-115М згідно з відомою методикою [9]. Гранічно-допустима концентрація (ГДК) іонів  $\text{Cu}$  у стічних водах підприємств на скидання, наприклад, у систему каналізації м. Києва становить 0,3 мг/дм<sup>3</sup> [10].

За результатами експериментів розраховували коефіцієнт затримки ( $R$ , %) іонів  $\text{Cu(II)}$  і питому продуктивність ( $J_v$ , м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год)) мембран [11].

**Результати та обговорення.** З аналізу рис. 1 (криві 1, 2) випливає, що обидві досліджувані мембрани виявляли за певних умов високу затримувальну здатність до гідроксидів купруму. Так, зі збільшенням тривалості ( $\tau$ ) процесу очищення розчину солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з початковою концентрацією іонів  $\text{Cu}$  ( $C_0\text{Cu}$ ) 68,5 мг/дм<sup>3</sup> при  $\text{pH}_0$  8,5 і робочому тиску ( $P$ ) 1,0 МПа концентрація іонів  $\text{Cu}$  в очищеній воді (пермеаті) ( $C_{\text{пер}}\text{Cu}$ ) знижувалася, залишаючись на рівні їх ГДК у стічній воді. Причому керамічна мембрана (крива 1) краще затримувала гідроксиди купруму, ніж лігноцелюлозна (крива 2). Такий характер кривих можна пояснити стеричним механізмом дії мембран, який характеризувався різницею розмірів їх пор і частинок гідроксидів купруму, що утворилися за даного значення  $\text{pH}_0$  початкового розчину. У результаті цього на поверхні керамічної та лігноцелюлозної мембран формувалася додатковий затримувальний шар у вигляді динамічної мембрани з гідроксидів купруму, що спричинило зниження значення  $C_{\text{пер}}\text{Cu}$ . Про формування динамічної



**Рис. 1.** Вплив тривалості ( $\tau$ ) процесу очищення на концентрацію іонів Cu у пермеаті ( $C_{\text{пер}} \text{Cu}$ ) (1, 2) і питомо продуктивність ( $J_v$ ) (1', 2') керамічної (1, 1') і лігноцелюлозної (2, 2') мембран.  $C_0 \text{Cu}$  – 68,5 мг/дм<sup>3</sup>;  $\text{pH}_0$  – 8,5;  $P$  – 1,0 МПа

**Рис. 2.** Залежність параметрів  $C_{\text{пер}} \text{Cu}$  (1, 2) і  $J_v$  (1', 2') керамічної (1, 1') і лігноцелюлозної (2, 2') мембран від  $\text{pH}_0$  початкової розчину.  $C_0 \text{Cu}$  – 68,5 мг/дм<sup>3</sup>;  $P$  – 1,0 МПа;  $\tau$  – 120,0 хв

мембрани свідчило також зниження питомої продуктивності ( $J_v$ ) (див. рис. 1, криві 1', 2'). Слід відзначити, що значення  $J_v$  керамічної мембрани було вищим, ніж лігноцелюлозної. Очевидно, всі ці властивості пов'язані з жорсткішою структурою керамічної мембрани, яка краще затримувала кристалічні частинки гідроксосополук купруму і менше піддавалася усадці під дією робочого тиску.

Як видно з рис. 2, криві 1, 2, з підвищенням  $\text{pH}_0$  розчину (при  $C_0 \text{Cu}$  68,5 мг/дм<sup>3</sup>,  $P$  1,0 МПа і  $\tau$  120,0 хв) знижувалося значення  $C_{\text{пер}} \text{Cu}$  обох мембран і зростала їх питома продуктивність. Це можна пояснити збільшенням розмірів частинок гідроксосополук купруму і як наслідок, діаметра пор динамічної мембрани, що формувалася з цих частинок. Як і в попередньому випадку, розділові властивості керамічної мембрани були кращими, ніж лігноцелюлозної завдяки своїй специфічній структурі.

Слід зазначити, що в досліджуваних процесах, концентрація гідроксосополук купруму знижувалася не тільки в пермеаті, але й у розчині над мембраною (ретентаті). Як впливає з даних табл. 1, при  $C_0 \text{Cu}$  19,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0$  8,4,  $P$  1,0 МПа і  $\tau$  120,0 хв за допомогою керамічної (1) і лігноцелюлозної (2) мембран можна досягти  $C_{\text{пер}} \text{Cu}$  0,03 і 0,04 мг/дм<sup>3</sup> відповідно, концентрації іонів Cu у ретентаті ( $C_{\text{рет}} \text{Cu}$ ) – 0,45 і 0,51 мг/дм<sup>3</sup> при  $J_v$  мембран 0,43 і 0,25 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год). Отже, висока ефективність цих процесів може бути пов'язана не тільки з формуванням на поверхні мембрани додаткового затримувального шару у вигляді динамічної мембрани з гідроксосополук купруму, але й зі зниженням їх концентрації в ретентаті. Це дає підставу стверджувати про доцільність використання режиму рециркуляції початкового розчину як способу інтенсифікації процесу очищення води від гідроксосополук купруму досліджуваними мембранами.

Зі зростанням початкової концентрації гідроксосополук купруму  $C_0 \text{Cu}$  в інтервалі 19,0–68,5 мг/дм<sup>3</sup> (при  $\text{pH}_0$  8,5,  $P$  1,0 МПа і  $\tau$  120,0 хв) дещо підвищувалося значення

$C_{\text{пер}}\text{Cu}$  для обох мембран (табл. 2), що можна пояснити посиленням їх концентраційної поляризації. Однак в обох випадках було досягнуто ГДК іонів Cu у стічній воді. При цьому питома продуктивність  $J_v$  обох мембран дещо знижувалася, що пов'язано зі збільшенням товщини, а отже, і гідравлічного опору динамічної мембрани, яка формувалася із гідроксисполук купруму на поверхні керамічної і лігноцелюлозної мембран (див. табл. 2).

Оскільки у стічних водах, наприклад, гальванічних виробництв можуть бути присутні одночасно з іонами Cu також інші супутні іони, зокрема  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$ , доцільно було дослідити їх вплив на затримувальну здатність до гідроксисполук купруму керамічної і лігноцелюлозної мембран. Для цього до розчинів, які містили різну початкову концентрацію іонів Cu, додавали однаково суміш солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  і  $\text{CaCl}_2$  з одним і тим же солемістом ( $938,55 \text{ мг/дм}^3$ ), що не перевищував ГДК солей та вищезазначених іонів у стічній воді [10].

Як показали результати досліджень (табл. 3), зі збільшенням коефіцієнта відбору ( $\eta$ ) пермеату (відношення об'ємів пермеату і початкового розчину) за наявності у початковому розчині супутніх іонів значення  $C_{\text{пер}}\text{Cu}$  та  $J_v$  знижувалися для обох мембран. Наведені результати свідчать про формування на поверхні досліджуваних мембран додаткового затримувального шару у вигляді динамічної мембрани з гідроксисполук купруму. Як і в попередніх експериментах, керамічна мембрана мала кращі розділові властивості, ніж ліг-

**Таблиця 1. Залежність концентрації іонів Cu у пермеаті ( $C_{\text{пер}}\text{Cu}$ ) і ретентаті ( $C_{\text{рет}}\text{Cu}$ ), а також питомої продуктивності ( $J_v$ ) керамічної та лігноцелюлозної мембран від тривалості ( $\tau$ ) процесу**

$\tau$ , хв	$C_{\text{пер}}\text{Cu}$ , мг/дм <sup>3</sup>		$C_{\text{рет}}\text{Cu(II)}$ , мг/дм <sup>3</sup>		$J_v$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · год)	
	1	2	1	2	1	2
5	—	—	—	—	0,60	0,56
30	0,07	0,09	3,13	3,62	0,53	0,42
60	0,05	0,07	1,83	1,80	0,48	0,33
90	0,04	0,05	0,80	1,00	0,43	0,25
120	0,03	0,04	0,45	0,51	0,43	0,25

Примітка.  $C_0\text{Cu} - 19,0 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH}_0 - 8,4$ ;  $P - 1,0 \text{ МПа}$ ; 1 і 2 — відповідно керамічна і лігноцелюлозна мембрани.

**Таблиця 2. Вплив початкової концентрації іонів Cu ( $C_0\text{Cu}$ ) на коефіцієнт затримки ( $R$ ) Cu, концентрацію іонів Cu у пермеаті ( $C_{\text{пер}}\text{Cu}$ ) і питому продуктивність ( $J_v$ ) керамічної та лігноцелюлозної мембран**

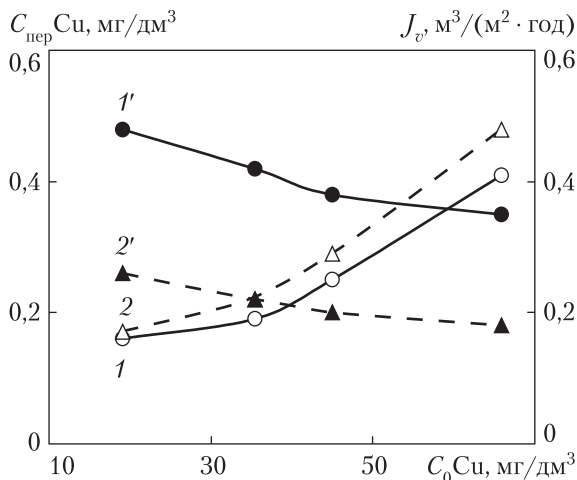
$C_0\text{Cu}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$R \text{ Cu}$ , %		$C_{\text{пер}}\text{Cu}$ , мг/дм <sup>3</sup>		$J_v$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · год)	
	1	2	1	2	1	2
19,0	99,9	99,8	0,02	0,03	0,44	0,30
32,2	99,9	99,8	0,03	0,05	0,42	0,27
50,4	99,9	99,8	0,05	0,07	0,41	0,25
68,5	99,9	99,8	0,06	0,09	0,40	0,25

Примітка.  $\text{pH}_0 - 8,5$ ;  $P - 1,0 \text{ МПа}$ ;  $\tau - 120,0 \text{ хв}$ ; 1 і 2 — відповідно керамічна і лігноцелюлозна мембрани.

**Рис. 3.** Вплив концентрації іонів Cu ( $C_0\text{Cu}$ ) у початковому розчині на значення  $C_{\text{пер}}\text{Cu}$  (1, 2) і  $J_v$  (1', 2') керамічної (1, 1') і лігноцелюлозної (2, 2') мембран. Концентрація супутніх іонів, мг/дм<sup>3</sup>: Cl<sup>-</sup> – 238,57; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 200,0; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 200,0; Ca<sup>2+</sup> – 50,0 і Na<sup>+</sup> – 197,98; загальний солевміст – 935,55 мг/дм<sup>3</sup>; рН<sub>0</sub> – 8,5;  $P$  – 1,0 МПа;  $\eta$  – 80 %

ноцелюлозна. Однак у даних експериментах спостерігалось погіршення розділових властивостей обох мембран, що пов'язано з наявністю в розчині супутніх іонів. Якщо для розчину з  $C_0\text{Cu(II)}$  19,0 мг/дм<sup>3</sup> норму ГДК іонів Cu(II) отримували протягом усього інтервалу значень  $\eta$  (10–80 %), то при  $C_0\text{Cu(II)}$  35,4 мг/дм<sup>3</sup> – тільки у разі  $\eta > 40$  %. Очевидно, погіршення розділових властивостей мембран після додавання до малорозчинного розчину суміші інших солей, що не мали з ним спільних іонів, відбувалося внаслідок збільшення його розчинності за рахунок зростання іонної сили розчину, тобто спостерігався сольовий ефект [12].

Зі зростанням  $C_0\text{Cu}$  розчину у варіанті очищення його керамічною мембраною при рН<sub>0</sub> 8,5,  $P$  1,0 МПа,  $\eta$  80,0 % і за наявності у ньому суміші солей із загальним солевмістом 938,55 мг/дм<sup>3</sup> значення  $C_{\text{пер}}\text{Cu}$  зростало і при  $C_0\text{Cu} > 52,2$  мг/дм<sup>3</sup> перевищувало ГДК іонів Cu у стічній воді (рис. 3, крива 1). Що стосується мембрани з лігноцелюлози, то за аналогічних умов значення  $C_{\text{пер}}\text{Cu}$  також зростало, але ГДК іонів Cu було досягнуто при нижчих значеннях початкової концентрації купруму, а саме  $C_0\text{Cu} < 46,0$  мг/дм<sup>3</sup> (див. рис. 3, крива 2). При цьому питома продуктивність обох мембран дещо знижувалася внаслідок збільшення товщини динамічної мембрани, що утворилася з гідроксосополук купруму на їх поверхні (див. рис. 3, криві 1', 2').



**Таблиця 3.** Залежність розділових властивостей керамічної і лігноцелюлозної мембран від коефіцієнта відбору ( $\eta$ ) пермеату при різних значеннях  $C_0\text{Cu}$  і за наявності в розчинах однакової суміші супутніх іонів

$\eta$ , %	$C_0\text{Cu(II)}$ , мг/дм <sup>3</sup>							
	19,0				35,4			
	$C_{\text{пер}}\text{Cu}$ , мг/дм <sup>3</sup>		$J_v$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·год)		$C_{\text{пер}}\text{Cu}$ , мг/дм <sup>3</sup>		$J_v$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·год)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
10	0,26	0,28	0,63	0,64	0,40	0,43	0,58	0,55
20	0,22	0,27	0,56	0,60	0,37	0,38	0,53	0,48
40	0,18	0,20	0,50	0,39	0,29	0,30	0,44	0,32
60	0,17	0,18	0,48	0,31	0,22	0,28	0,43	0,28
80	0,16	0,17	0,48	0,26	0,19	0,22	0,43	0,22

Примітка. рН<sub>0</sub> 8,5;  $P$  1,0 МПа; концентрація супутніх іонів, мг/дм<sup>3</sup>: Cl<sup>-</sup> – 238,57; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 200; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 200; Ca<sup>2+</sup> – 50 і Na<sup>+</sup> – 197,98; загальний солевміст – 935,55 мг/дм<sup>3</sup>. 1 і 2 – відповідно керамічна і лігноцелюлозна мембрани.

Таким чином, визначено параметри процесів очищення води від гідроксосполук купруму мікрофільтраційними трубчастими мембранами з природних матеріалів — керамічною (з глинистих матеріалів) і лігноцелюлозною (з деревини), що розроблені в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Встановлено, що найдоцільніше використання керамічної і лігноцелюлозної мембран для очищення води від гідроксосполук купруму з початковою концентрацією іонів  $\text{Cu}$  відповідно до 52,2 і 46,0  $\text{мг/дм}^3$  при  $\text{pH}_0$  8,5,  $P$  1,0 МПа і  $\eta$  80,0 %. За цих умов концентрація іонів  $\text{Cu}$  у пермеаті не перевищуватиме їх ГДК у стічній воді на скид у каналізацію м. Києва. Висока затримувальна здатність мембран обумовлена стеричним механізмом їх дії, що ґрунтується на різниці розмірів їх пор і частинок гідроксосполук купруму, які утворюються при  $\text{pH}$  8,5. Цьому сприяє також формування на поверхні керамічної і лігноцелюлозної мембран додаткового затримувального шару у вигляді динамічної мембрани з гідроксосполук купруму. Супутні іони, що знаходяться у воді, негативно впливають на затримувальну здатність мембран до гідроксосполук купруму внаслідок сольового ефекту, але формування із них модифікувальної динамічної мембрани нівелює цей недолік. На підставі отриманих результатів, рекомендовано використовувати мікрофільтраційні трубчасті мембрани з глинистих мінералів і лігноцелюлози для очищення стічних вод від гідроксосполук купруму.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Charerntanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Sci. Technol.* 1999. **39**, Iss. 10. P. 135–138.
2. Azadi Aghdam M., Zraick F., Simon J., Farrell J., Snyder S.A. A novel brine precipitation process for higher water recovery. *Desalination.* 2016. **385**. P. 69–74.
3. Перельгин Ю.П., Зорькина О.В., Рашевская И.В., Николаева С.Н. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств. Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. 80 с.
4. Al-Rashdi B.A.M., Johnson D.J., Hilal N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination.* 2013. **315**. P. 2–17.
5. Дульнева Т.Ю., Чіркова К.М., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Очищення води від барвників модифікованими керамічними мембранами із глинистих мінералів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2016. № 1. С. 110–116. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.01.110>
6. Дульнева Т.Ю., Кучерук Д.Д., Ієвлева О.С., Гончарук В.В. Очищення води від гідроксосполук феруму деревною мембраною. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 12. С. 108–113. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.12.108>
7. ТУ У 29.2-05417348-014:2014. Мембрани керамічні “Керама”. Київ, 2015. 17 с.
8. Брок Т. Мембранная фильтрация. Москва: Мир, 1987. 464 с.
9. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Донецк, 2003. 327 с.
10. Правила приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва. Затв. розпорядженням Київ. міськ. держ. адміністрації від 12.10.2011, № 1879. Київ, 2011. 20 с.
11. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 143 с.
12. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. Москва: Дрофа, 2009. 366 с.

Надійшло до редакції 13.02.2020

REFERENCES

1. Charentanyarak, L. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Sci. Technol.*, 39, Iss. 10-11, pp. 135-138.
2. Azadi Aghdam, M., Zraick, F., Simon, J., Farrell, J. & Snyder, S. A. (2016). A novel brine precipitation process for higher water recovery. *Desalination*, 385, pp. 69-74.
3. Perelygin, Yu. P., Zorkina, O. V., Rashevskaya, I. V. & Nikolaeva, S. N. (2013). Reagent wastewater treatment and disposal of waste solutions and sediments of galvanic plants. *Penza: Izd-vo PGU* (in Russian).
4. Al-Rashdi, B. A. M., Johnson, D. J. & Hilal, N. (2013). Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*, 315, pp. 2-17.
5. Dulneva, T. Yu., Chirkova, K. M., Kucheruk, D. D. & Goncharuk, V. V. (2016). Water purification from dyes by modified ceramic membranes made of clay minerals. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 110-116 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.01.110>
6. Dulneva, T. Yu., Kucheruk, D. D., Ievleva, O. S. & Goncharuk, V. V. (2019). Water purification from hydroxocompounds of the iron on wood membranes. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 12, pp. 108-113 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.12.108>
7. TU U 29.2-05417348-014: 2014. "Kerama" ceramic membranes. Kyiv, 2015 (in Ukrainian).
8. Brock, T. (1987). *Membrane filtration*. Moscow: Mir (in Russian).
9. Alemasova, A. S., Rokun, A. N. & Shevchuk, I. A. (2003). *Analytical atomic absorption spectroscopy*. Donetsk (in Ukrainian).
10. Rules for receiving wastewater from enterprises in the sewerage system of Kyiv: Approved by the order of the Kyiv City State Administration from 12.10.11, No. 1879 (in Ukrainian).
11. Kocharov, P. G. (2007). *Theoretical foundations of reverse osmosis*. Moscow: RHTU im. D.I. Mendeleeva (in Russian).
12. Vasiliev, V. P. (2009). *Analytical chemistry. Book 1. Titrimetric and gravimetric methods of analysis*. Moscow: Drofa (in Russian).

Received 13.02.2020

*Т.Ю. Дульнева, Л.А. Деремешко,  
А.И. Баранов, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук*

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев  
E-mail: t\_dulneva@ukr.net

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ МЕДИ  
МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫМИ ТРУБЧАТЫМИ  
МЕМБРАНАМИ ИЗ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Определены параметры процессов очистки воды от гидроксосоединений меди новейшими микрофильтрационными трубчатыми мембранами из природных материалов: керамической (из глинистых минералов) и лигноцеллюлозной (из древесины), разработанными в Институте коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины. Мембраны из природных материалов могут быть эффективной альтернативой мембранам из традиционных материалов — полимеров и оксидной керамики. Такие мембраны изготовлены из экологически чистого сырья, которое возобновляется и легко утилизируется. Мембраны из природных материалов просто регенерируются обратным потоком очищенной воды и имеют длительный срок эксплуатации. Изучено влияние продолжительности фильтрования, pH исходного раствора, наличия в нем сопутствующих ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ ), а также коэффициента отбора ( $\eta$ ) пермеата на разделительные свойства мембран из природных материалов. Установлено, что наиболее целесообразно очищать воду от гидроксосоединений меди керамической и лигноцеллюлозной мембранами с начальной концентрацией ионов Cu соответственно до 52,2 и 46,0 мг/дм<sup>3</sup> при pH<sub>0</sub> 8,5, P 1,0 МПа и  $\eta$  80,0 %. В этих условиях концентрация ионов Cu в пермеате не превышает их ПДК в сточной воде на сброс в канализацию г. Киева. Высокая задерживающая способность мембран обусловлена стерическим механизмом их действия, основанном на разнице размеров их пор и частиц гидроксосоединений меди, образовавшихся при pH 8,5. Этому способствует также формирование на поверхности керамической и лигноцеллюлозной мембран дополнительного задерживающего слоя в виде динамической мембраны из

гидроксосоединений меди. Сопутствующие ионы, находящиеся в воде, отрицательно влияют на задерживающую способность мембран к гидроксосоединениям меди в связи с солевым эффектом, но формирование из них модифицирующей динамической мембраны нивелирует этот недостаток. На основании полученных результатов, предложено использовать микрофльтрационные трубчатые мембраны из глинистых минералов и лигноцеллюлозы для очистки сточных вод от гидроксосоединений меди.

**Ключевые слова:** очистка воды, керамическая мембрана из глинистых материалов, лигноцеллюлозная мембрана, микрофльтрация, динамическая мембрана, гидроксосоединения меди.

*T.Yu. Dulneva, L.A. Deremeshko,  
A.I. Baranov, D.D. Kucheruk, V.V. Goncharuk*

A.V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv  
E-mail: t\_dulneva@ukr.net

#### WATER PURIFICATION FROM HYDROXOCOMPOUNDS OF COPPER BY MICROFILTRATION TUBULAR MEMBRANES FROM NATURAL MATERIALS

The work is devoted to determining the parameters of water purification from hydroxocompounds of copper by the latest microfiltration tubular membranes from natural materials: ceramic (from clay minerals) and lignocellulosic (from wood) ones. Membranes developed at A.V. Dumansky ICCWC of the NAS of Ukraine and made from natural materials can be an effective alternative to membranes made from traditional materials – polymers and oxide ceramics. Such membranes are made from environmentally friendly raw materials that are renewable and easy to be disposed. Membranes made from natural materials are simply regenerated by the reverse flow of purified water and have a long service life. The effects of filtration duration, pH of the initial solution, presence of accompanying ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Na}^+$ ), and the permeate selection ( $\eta$ ) coefficient on the separation properties of membranes made of natural materials are studied. It has been established that it is most expedient to purify water from Cu hydroxocompounds with ceramic and lignocellulose membranes with an initial concentration of Cu ions up to 52.2 and 46.0 mg/dm<sup>3</sup>, respectively, at  $\text{pH}_0 = 8.5$ ;  $P = 1.0$  MPa and  $\eta = 80.0$  %. Under these conditions, the concentration of Cu ions in the permeate does not exceed their MPC in wastewater for discharge into the sewer of Kyiv. The high retention capacity of the membranes is due to the steric mechanism of their action, based on the difference in the size of their pores and particles of Cu hydroxocompounds formed at pH 8.5. This was also facilitated by the formation of an additional retaining layer in the form of a dynamic membrane of Cu hydroxocompounds on the surface of the ceramic and lignocellulose membranes. Concomitant ions in the water negatively affected the retention ability of the membranes to Cu hydroxocompounds due to the salt effect, but the formation of a modifying dynamic membrane from them offsets this drawback. Considering the results obtained, it is proposed to use microfiltration tubular membranes from clay minerals and lignocellulose for the wastewater purification from Cu hydroxocompounds.

**Keywords:** water purification, ceramic membranes from clay minerals, lignocellulosic membrane, microfiltration, dynamic membrane, Cu hydroxocompounds.