

УДК 628.16

**ОСНОВНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ****Т. Е. Митченко, Е. М. Светлейшая**Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев  
e-mail: aves\_@rambler.ru

*Ультрафильтрационный метод получает все большее распространение в технологиях подготовки питьевой воды и очистки сточных вод как самостоятельный, так и в качестве стадии, предшествующей обратному осмосу. Опыт эксплуатации ультрафильтрационных элементов показал их высокую эффективность для удаления взвешенных частиц и микробиологических загрязнений, в то время как уровни обесцвечивания и очистки воды от органических веществ, как правило, ниже заявленных. Эта проблема является актуальной для подготовки воды рек днепровского бассейна, одной из особенностей которой является высокое содержание гуминовых веществ (5-16 мгО<sub>2</sub>/л). Повышенное содержание гуминовых веществ делает невозможным использование воды в технологических процессах, а также для питьевых целей без предварительной очистки. В статье рассмотрены основные пути увеличения эффективности удаления гуминовых веществ на ультрафильтрационных мембранах и снижения степени отрицательного воздействия ГВ на мембранную поверхность, а именно: модификация поверхности мембран, комбинация физических или химических методов с ультрафильтрацией.*

*Ключевые слова: коагуляция, окисление, ультрафильтрация, гуминовые вещества, модификация поверхности мембраны.*

**Список сокращений**

ГВ – гуминовые вещества;  
ГК – гуминовые кислоты;  
ДК – доза коагулянта;  
ММ – молекулярная масса;  
ПАУ – порошок активированный уголь;  
ПОВ – природные органические вещества;  
ТМД – трансмембранное давление;  
УФ – ультрафильтрация;  
ФК – фульвокислоты;  
С – целлюлоза;  
СА – ацетатцеллюлоза;  
Н-PVDF – гидрофилизированный поливинилиденфторид;  
РА – полиамид;  
PAN – полиакрилонитрил;  
PE – полиэтилен;  
PP – полипропилен;  
PES – полиэстерсульфон;  
PS – полистирен;  
PSA – полисульфонамид;  
PTFE – политетрафторэтилен;  
PVDF – поливинилиденфторид.

## Введение

В настоящее время для очистки воды от гуминовых веществ в основном используются осадительные методы, наиболее распространенными из которых являются коагуляция и флокуляция с отстаиванием или механическим фильтрованием [1]. Несмотря на многолетний опыт эксплуатации, ни один из этих методов не является универсальным и общепризнанным в практике водоподготовки [2]. В результате их использования образуется большое количество шламов высокой влажности, и в, то же время, не достигается необходимая степень очистки воды от ГВ.

Более перспективными методами на сегодняшний день принято считать мембранные, в частности, метод ультрафильтрации, который обладает следующими преимуществами: компактность, безреагентность, экологичность, полная автоматизация процесса, небольшие количества отходов, сходных по составу с природными водами [3].

Метод УФ обеспечивает удаление из воды мелкодисперсных и коллоидных примесей, микроорганизмов, грибов, водорослей и некоторых высокомолекулярных веществ [1, 3–12]. По сравнению с нанофильтрационными и обратноосмотическими, УФ мембраны обладают более высокой химической стойкостью и механической прочностью, что позволяет применять их для очистки природных поверхностных и сточных вод, отличающихся высоким содержанием взвешенных веществ. В то же время УФ мембраны пропускают сквозь себя все растворенные в воде соли, поэтому их часто используют для очистки минеральной воды со сбалансированным солевым составом [4].

Основной спектр задерживаемых мембранными методами примесей показан на рисунке 1.

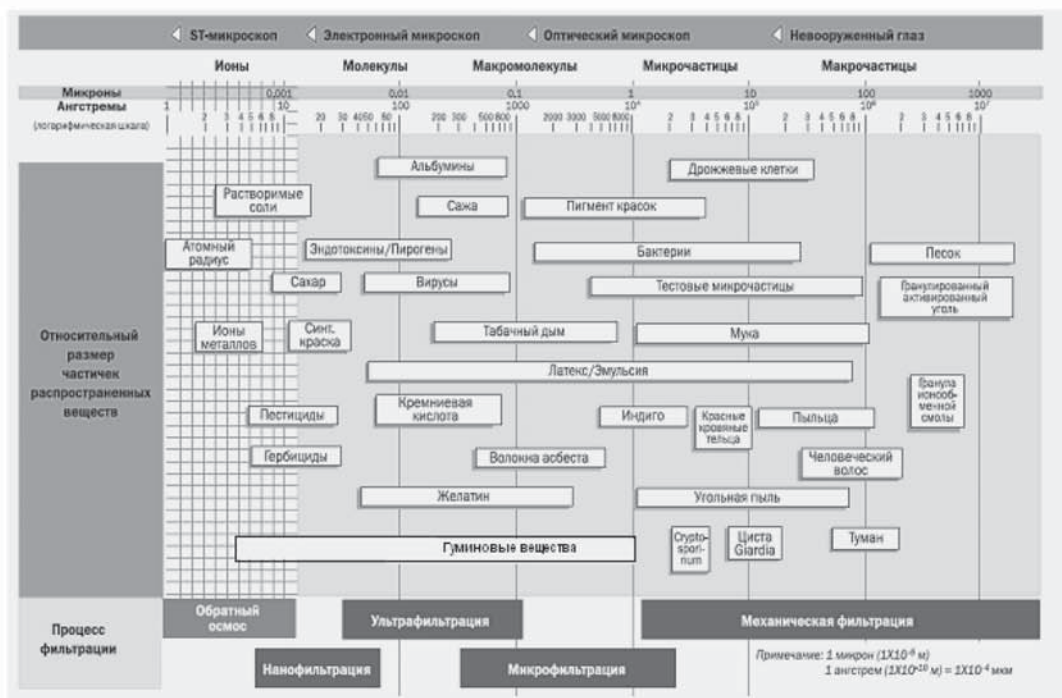


Рис. 1. Основные примеси, задерживаемые мембранными методами очистки воды.

Из рисунка следует, что УФ мембраны задерживают примеси размером от 0,1 до 0,01 мкм, в том числе ГВ [7–9]. Приведенные в литературе данные показывают, что степень снижения мутности воды УФ мембранами составляет 98,0-99,9%, содержания микроорганизмов в воде – до 99,0 % [10, 12]. То есть, УФ мембраны являются абсолютным безреагентным барьером для всех микробиологических примесей воды, а также взвешенных



и коллоидных частиц, обуславливающих мутность воды. В связи с этим ультрафильтрационная технология все чаще применяется для подготовки воды перед такими процессами, как обратный осмос и ионный обмен, которые чувствительны к вышеперечисленным примесям в воде.

В то же время, во многих работах [2, 4–5, 7, 10, 12] отмечается, что уровень удаления ГВ из воды методом УФ невысок, что вызывает существенные проблемы при последующем ее использовании. Одновременно в литературе приводятся данные о том, что задерживаемые ГВ оказывают отрицательное воздействие на поверхность мембран, значительно более существенное, чем аналогичное воздействие других видов задерживаемых примесей [9–10].

Целью данной публикации является сравнительная оценка основных путей повышения эффективности удаления ГВ из воды методом ультрафильтрации и предотвращения необратимого загрязнения ими поверхности УФ мембран.

### Основные типы ультрафильтрационных мембран

Свойства материала, из которого изготовлена УФ мембрана, (размер пор, химическая природа) и тип мембранного элемента влияют, как на степень задерживания органических веществ, так и на уровень загрязнения мембраны.

К основным типам УФ элементов относят: полволоконные, трубчатые, плоскосторамные и рулонные [3, 13]. Рулонные используются реже всего, потому что они обладают наименьшей удельной производительностью и наибольшим образом подвержены загрязнению поверхности мембраны, к тому же конструкция элемента не позволяет провести качественную регенерацию мембраны [4]. Плоскосторамные УФ элементы применяются чаще всего в вакуумных или погружных системах очистки воды. Они позволяют очистить высокомутные воды с большим содержанием взвешенных и органических веществ, поэтому в основном используются для очистки сточных вод [3, 13]. Полволоконные и трубчатые УФ элементы характеризуются самой высокой удельной производительностью и компактностью. В то же время их конструкция обеспечивает эффективную регенерацию поверхности мембраны. Эта совокупность преимуществ обуславливает наиболее широкое распространение полволоконных и трубчатых УФ элементов [1, 3].

Для двух последних типов УФ элементов возможны два вида организации процесса фильтрации: «снаружи внутрь» и «изнутри наружу» (Рис.2.). Второй тип организации процесса фильтрации пригоден для очистки вод с относительно небольшой мутностью, так как внутренний диаметр полого волокна меньше чем наружный, что приводит к более быстрому загрязнению внутреннего объема волокна. К тому же организация процесса фильтрации «снаружи внутрь» позволяет очищать воду с большим количеством взвешенных и органических веществ, легко проводить регенерацию мембраны посредством обратных промывок и очистки наружной поверхности волокна пузырьками воздуха [3–4].

УФ мембраны изготавливаются как из полимерных органических, так и неорганических материалов. К наиболее распространенным неорганическим можно отнести керамику, металлокерамику. Ряд органических полимеров, используемых для производства УФ мембран, более широк. К наиболее часто используемым можно отнести: целлюлозу (С), ацетат целлюлозу (СА), полиэстерсульфон (PES), полиамид (РА), полисульфонамид (PSA), полистирен (PS), полипропилен (PP), полиакрилонитрил (PAN), поливинилиденфторид (PVDF), полиэтилен (PE).

В таблице 1 и на рисунке 3 представлены основные характеристики наиболее часто применяемых мембран [11, 13–14].

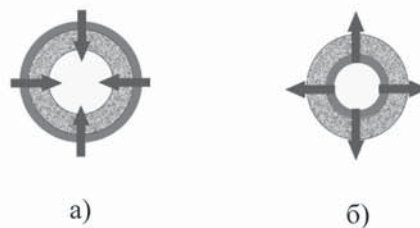


Рис. 2. Организация процесса фильтрации для полволоконных и трубчатых мембран: а – «снаружи внутрь», б – «изнутри наружу».

В соответствии с последними представлениями [3, 15-16], на степень задержания ГВ и склонность УФ мембран к обрастанию влияют следующие факторы: гидрофильность/гидрофобность поверхности мембраны, размер пор, заряд поверхности мембраны.

Чем более гидрофобна мембрана, тем больше она подвержена загрязнению поверхности за счет адсорбционных взаимодействий ГВ с поверхностью мембраны [17]. Чем больше размер пор, тем легче поверхность с положительным зарядом склонна к адсорбционному взаимодействию с отрицательно заряженными функциональными группами ГВ, и наоборот [18]. С другой стороны, принято считать, что именно адсорбция ГВ в порах приводит к необратимому отравлению мембраны [19], а механическое забивание пор мембраны органическими веществами устраняется регенерацией обратным током воды.

Эксплуатация УФ мембран подразумевает их постепенное загрязнение, которое может быть как обратимым, так и необратимым. Обратимое загрязнение мембраны связано с образованием отложений на ее поверхности, необратимое с образованием отложений в порах мембраны. Основные методы очистки поверхности мембраны рассмотрены далее.

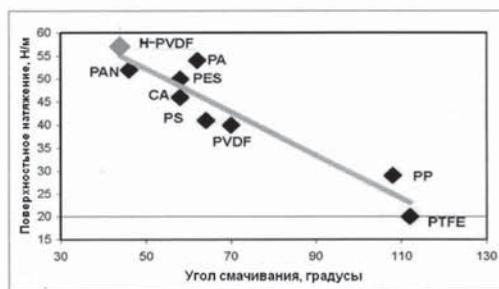


Рис. 3. График гидрофобности поверхности УФ мембран [14].

Таблица 1. Характеристики наиболее часто применяемых мембран [3, 13, 20]

№ <sup>n/n</sup>	Материал	Гидрофильность/ Гидрофобность	Размер пор, мкм /Молекулярное отсечение кДа	Примечания
1	C/ CA	Выражено гидрофильные	0,15-0,22 мкм 3-100 кДа	Хорошая пропускная и задерживающая способность; устойчивость к действию хлора; устойчивость к загрязнению органикой; чувствителен к омылению; ограниченный диапазон pH и температур.
2	PES, PVDF, PS, PAN	Гидрофобные, легко гидрофилизируются	0,16-0,2 мкм 10-100 кДа	Хорошая пропускная способность; легко поддаются модификации; высокая механическая прочность; высокая химическая стойкость; PVDF обладает лучшим растяжением и хорошо поддается очистке воздухом; PES обладает лучшей смешиваемостью с полимерами.
3	PE, PP	Выражено гидрофобные, плохо гидрофилизируются	0,1-0,2 мкм 5-50 кДа	Устойчивость к действию окислителей; плохо поддаются модификации.
4	Керамика/ Металлокерамика	Выражено гидрофобные, плохо гидрофилизируются	0, 1-0,5 мкм 5-200 кДа	Высокая химическая и термическая устойчивость; плохо поддаются модификации; низкая эластичность и механическая прочность.





Если неорганические УФ мембраны обладают широким разбросом диаметра пор и всегда гидрофобны, то органические – обладают более узким распределением пор по диаметру и могут быть как гидрофобными, так и гидрофильными. В водоочистке используют гидрофильные или гидрофилизированные УФ мембраны.

**Особенности удаления ГВ на ультрафильтрационных мембранах**

Как отмечалось ранее, поверхностные воды содержат большое количество взвешенных и органических веществ природного происхождения, микроорганизмов, водорослей. Однако, именно ПОВ являются одной из основных причин необратимого загрязнения поверхности мембраны во время фильтрования природных поверхностных вод [18].

ПОВ представляют собой сложную гетерогенную смесь с широким диапазоном молекулярных масс и функциональных групп (фенольные, гидроксильные, карбоксильные группы и карбоновые кислоты), образуются при разложении животных и растительных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [21]. Молекулярная масса ПОВ колеблется в диапазоне от 5 – 50 кДа [22], до 0,5-250 кДа [18], что зависит от местности, где протекает река. ГВ являются доминирующей (более 50 %) фракцией ПОВ, и могут условно быть разделены на гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумус, на рисунках 4 и 5 представлено схематическое изображение структуры ГК и ФК. Стоит отметить, что именно ГК и их комплексные соединения с металлами обуславливают цветность речной воды [31]. Кроме ГВ, ПОВ в своей структуре содержат полисахариды, аминокислоты, жирные кислоты, фенолы, карбоксильные кислоты, лигнины, неорганическую составляющую, представленную силикатами, алюмосиликатами, соединениями железа, алюминия, а также взвешенные вещества и микроорганизмы [22].

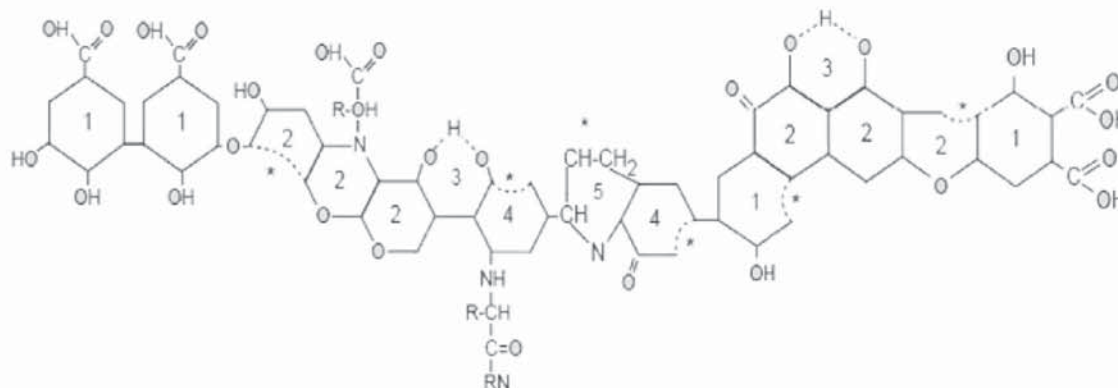


Рис. 4. Схематическое изображение структуры молекулы ГК [18].

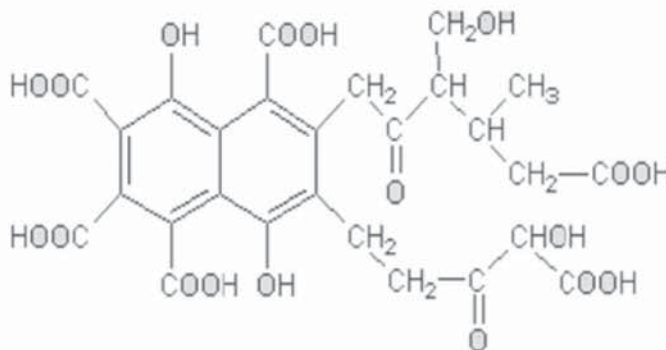


Рис. 5. Схематическое изображение структуры молекулы ФК [18].



Результаты различных исследований очистки природной поверхностной воды методом УФ показывают, что удалить ГВ, которые обуславливают цветность и окисляемость воды, удается не более чем на 10-35 % [11–13, 15–29]. Можно предположить, что это обусловлено несоответствием молекулярно-вещного распределения ГВ в конкретном источнике водопотребления и характеристик УФ мембран.

Например, исследования молекулярно массового распределения ГВ в воде Киевского водохранилища показали, что доля ГВ с молекулярной массой более 10 кДа составляет 35 %, от 10 до 1 кДа — 37 %, менее 1 кДа — 28 % [30]. Таким образом, учитывая стандартное молекулярное отсечение УФ мембран, которое составляет от 10 до 100 кДа [24], можно предположить, что не более 35 % содержащихся в днепровской воде ГВ могут быть задержаны УФ мембраной, остальные же, проникая сквозь мембрану, попадут в фильтрат. Результаты исследований по очистке воды р. Днепр методом УФ показали возможность снижения цветности воды на 20-30 % и перманганатной окисляемости на 5-15 % [25]. При осмыслении результатов [25] следует учитывать данные работы [31], о том, что 80 % ГВ днепровской воды это фульвокислоты с молекулярной массой 0,6–1,7 кДа и только 20 % - гуминовые кислоты с ММ — 2–25 КДа. Тот факт, что относительное снижение цветности происходит более эффективно, чем перманганатной окисляемости, свидетельствует о задерживании УФ мембраной более крупных молекул ГВ.

Как уже отмечалось, в процессе очистки поверхностной воды, богатой ГВ, методом ультрафильтрации может происходить загрязнение поверхности мембраны природными органическими веществами и, как следствие, микробиологическое заражение мембраны [13, 17, 18]. В зависимости от природы поверхности мембраны загрязнение может быть как обратимым, так и необратимым. Исследования последних лет показали, что гидрофильные мембраны менее склонны к загрязнению чем гидрофобные, так как на поверхности первых образуется слой связанной воды, более плотный, чем вода в обычном состоянии, который не допускает адгезию примесей на поверхности мембраны [18, 28, 31].

В то же время, в вопросе о влиянии природы ГВ на степень загрязнения мембраны, единодушия нет. Так, авторы [17, 32] считают, что именно гидрофобная фракция ГВ, к которой в основном относятся гуминовые кислоты с высокой молекулярной массой, приводит к безвозвратному загрязнению поверхности мембраны. Их мнение подтверждается авторами работ [26–27], в которых показано, что ГВ с высокой ММ приводят к более существенному загрязнению поверхности мембраны, чем ГВ с малой ММ [28]. С другой стороны, авторы [18] утверждают, что именно гидрофильная фракция ГВ необратимо загрязняет поверхность мембраны. Подобное разногласие во мнениях может быть вызвано различной природой УФ мембран, которые подвергались исследованиям.

Так или иначе, образование органических отложений на поверхности мембраны приводит к падению производительности, повышению трансмембранного давления [29] и биологическому обрастанию мембраны [18]. Биологическое обрастание мембраны неизбежно при длительной ее эксплуатации ввиду того, что постепенно на поверхности мембраны, загрязненной органическими веществами, развиваются микроорганизмы, питательной средой для которых являются ПОВ. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов образуют плотную биологическую пленку на поверхности мембраны, которая препятствует ее нормальной эксплуатации. Чаще всего удаление биологической пленки сильно осложняется конструктивными особенностями мембранных элементов. Также наличие биопленки на поверхности мембраны может приводить ко вторичному загрязнению воды токсичными продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, которые не задерживаются мембраной [15–16, 19–22, 33].

Подводя итог вышесказанному, можно отметить следующее:

- ГВ могут быть задержаны УФ мембранами не полностью, а в той мере, которая обусловлена соотношением молекулярной массы ГВ и размера пор мембраны;



- Задержанные ГВ приводят к постепенному загрязнению мембраны, которое может носить как обратимый, так и необратимый характер, в зависимости от вида ГВ, типа и размера пор УФ мембраны;
- При длительной эксплуатации УФ мембран для очистки вод, богатых ГВ, на их поверхности образуется биопленка.

Из вышесказанного следует, что мембраны, обладающие высокой удерживающей способностью к ГВ и одновременно устойчивые к органическому и биологическому обрастанию, должны обладать рядом специфических свойств, а именно:

- определенной гидрофильностью поверхности;
- размером пор, сопоставимым с размером удаляемых примесей ГВ;
- низкой адсорбционной способностью по отношению к ГВ;
- термической и химической устойчивостью и механической прочностью, обеспечивающими, возможность применения высокоэффективных средств при восстановлении фильтрующей способности мембран в ходе их промывки.

Так как далеко не все производимые УФ мембраны обладают приведенными специфическими свойствами, то исследуются различные пути влияния на эффективность удаления ГВ ультрафильтрацией, а именно:

- модификация поверхности мембраны;
- воздействие на форму присутствия ГВ в воде перед мембраной, в основном это комбинирование химических методов с ультрафильтрацией;
- различные способы предотвращения необратимого загрязнения поверхности мембраны ГВ, а также ее биообрастания.

#### **Цели и пути модификации поверхности мембраны**

Основной целью модификации поверхности УФ мембран, используемых в водоочистке является увеличение селективности мембраны без ухудшения ее производительности, а также увеличение стойкости мембраны к обрастанию органическими веществами и биообрастанию.

Как уже отмечалось, одной из основных причин склонности УФ мембран к загрязнению ГВ является высокая гидрофобность [19, 33–35]. Гидрофилизация поверхности подразумевает существенное увеличение ее полярности, которое достигается изменением химического состава поверхностного слоя полимера.

Модификация поверхности мембраны осуществляется двумя основными путями: внесением модифицирующих агентов непосредственно во время синтеза мембраны или обработкой различными реагентами поверхности уже готовой мембраны.

Примером первого метода может быть модификация поверхности мембраны внесением на стадии фазовой инверсии гидрофилизирующих примесей, в качестве которых могут быть использованы оксиды циркония и титана [36]. Агентом, который, позволяет вводить неорганический оксид в структуру полимерной мембраны выступает тетраэтоксисилан или его производные. Образованные таким образом композитные структуры обладают повышенной гидрофильностью и стойкостью к биообрастанию. Однако, внесение подобных добавок в больших количествах может привести к образованию жесткого полимероксидного скелета и, как следствие, ухудшению механических свойств мембраны, потере ею гибкости и эластичности.

Высокой гидрофильности мембраны можно достигнуть, проводя синтез из смеси полимеров, содержащей органические компоненты с различными свойствами (например, полисульфон и полиэфиримид) в оптимальном соотношении [37–38].

Широко распространено изучение различных способов модификации уже готовой мембраны. Среди химических методов гидрофилизации и активации поверхности готовой мембраны наибольшее распространение получили методы щелочного гидролиза и аминолита [39–40]. Обе реакции проходят по сложноэфирной связи с образованием кислотного или



амидного остатка. Подготовленные таким образом мембраны могут быть далее использованы для иммобилизации бактерицидных агентов.

Еще одним способом увеличения гидрофильности мембран является ферментативное травление, метод, который позволяет экологично и эффективно гидрофилизировать поверхность мембраны до достижения угла смачивания  $15^\circ$ . В этом случае механическая прочность мембраны уменьшается, но в меньшей степени, чем при щелочном гидролизе [41].

Эффективным является метод модифицирования поверхности, который подразумевает использование плазмы тлеющего разряда [42]. Модифицированные таким способом мембраны приобретали угол смачивания от  $17^\circ$  до  $35^\circ$ . Однако, недостатком данного метода является короткое время жизни образованного гидрофильного слоя [43]. Поэтому плазменную обработку часто используют как первый шаг модифицирования мембраны, а далее прикрепляют функциональные группы.

Применяя нанесение полимерных слоев на предварительно активированную поверхность пористой мембраны, возможно изменять ее адсорбционные свойства и проницаемость [44]. Полученные таким образом мембраны называют композитными. Такие мембраны состоят из двух слоев: тонкого рабочего и достаточно толстого поддерживающего. Принципиальным отличием композитных мембран от традиционных полимерных является отдельное производство каждого слоя. Как правило, подложку получают из химически и механически прочного материала.

Существует несколько методов формирования ультратонкого рабочего слоя на поверхности мембраны, а именно нанесение при погружении, межфазная полимеризация, иммобилизованная полимеризация [45-46]. Основными преимуществами композитных мембран является их высокая производительность и низкая склонность к биообрастанию.

Как уже отмечалось ранее, бактериальное загрязнение мембраны - одна из основных проблем, требующих решения, так как оно приводит к образованию биопленки на поверхности мембраны, попаданию токсичных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов в пермеат и даже биодеструкции мембраны. Основные исследования по получению бактерицидных мембран связаны с иммобилизацией на поверхности мембраны агентов, угнетающих жизнедеятельность микроорганизмов [47]. На сегодня известен широкий спектр антибактериальных агентов – галогены, озон, оксиды тяжелых металлов, гуанидины, однако выбор ограничивается их безопасностью для человека и возможностью надежно удерживаться на поверхности мембраны [48]. Одним из наиболее перспективных природных бактерицидных агентов считается хитозан, обладающий антибактериальными, противогрибковыми и противовирусными свойствами [49].

Модифицированные мембраны широко применяются в различных сферах человеческой деятельности: для очистки питьевой воды, экологического мониторинга окружающей среды, микробиологического и паразитологического контроля качества воды и воздуха. Одним из важнейших преимуществ различных способов модификации УФ мембран является возможность получения мембраны с требуемыми и заранее заданными свойствами. В то же время, все перечисленные методы обладают определенными недостатками, а именно: снижение механической прочности и химической стойкости получаемых мембран, уменьшение срока службы, достаточно быстрое снижение приобретенных свойств [46, 48].

#### **Комбинация ультрафильтрации с химическими методами обработки воды**

Как уже отмечалось, для успешного удаления ГВ из воды методом УФ размеры их молекул должны быть больше преобладающего размера пор УФ мембран, при этом они должны обладать определенной степенью гидрофильности, согласующейся с

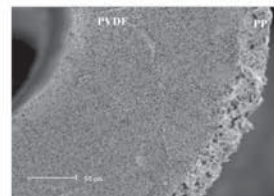
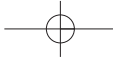


Рис. 6. Композитная ультрафильтрационная полволоконная мембрана.





гидрофильностью поверхности мембраны, которая способствовала бы их эффективному удалению, но одновременно препятствовала бы необратимому забиванию пор.

Использование химических методов является одним из наиболее перспективных и распространенных путей влияния на состояние молекул ГВ и, как следствие, повышения эффективности их задержания УФ мембранами.

Чаще всего совместно с УФ используют следующие химические методы: коагуляцию, флокуляцию, адсорбцию, окисление.

Основной целью комбинирования химических методов, таких как коагуляция, флокуляция и адсорбция с ультрафильтрацией, является увеличение размера задерживаемых частиц, а именно ГВ с небольшой молекулярной массой, которые без дополнительного укрупнения легко проникают сквозь поры УФ мембран и не задерживаются ими.

Рассматривается два основных способа организации комбинированного процесса: первый заключается в дозировании реагента в поток или смеситель с последующим механическим фильтрованием через засыпные фильтры или отстаиванием, а затем ультрафильтрацией. Второй подход заключается в дозировании реагента в трубопровод непосредственно перед УФ мембраной [50-51].

Наибольшее развитие приобрела технология коагуляции – УФ, что связано с ее высокой эффективностью как в увеличении степени задержания ГВ, так и снижении необратимого загрязнения поверхности мембраны. Успешное применение комбинированной технологии коагуляция – УФ требует нахождения оптимальных значений следующих параметров: природа, вид и доза коагулянта, время контакта, pH и температура исходной воды [52].

Наиболее часто используются коагулянты неорганической природы: хлорид железа (III), сульфат или оксихлорид алюминия, алюминат натрия [53]. Коагулянты органической природы, особенно с низкой молекулярной массой, склонны к полимеризации на поверхности мембраны, что осложняет, а иногда делает невозможным регенерацию мембраны [54].

Среди неорганических коагулянтов наиболее эффективными признаны алюминийсодержащие, в частности, хлорид и оксихлорид алюминия. Исследования [53, 55 – 56] показали, что при дозе в 2–3 мгAl/л наблюдается увеличение выхода по пермеату и уменьшение степени загрязнения мембраны без существенного улучшения качества пермеата. В то же время в [57] отмечается существенное улучшение качества пермеата (до 50 % по показателю цветность и 35 % по показателю окисляемость) при соблюдении оптимальных условий проведения процесса.

Также отмечается, что неорганические коагулянты на основе железа образуют хлопья с низкой механической прочностью, которые разрушаются в гидродинамическом потоке перед мембраной и могут приводить ко вторичному загрязнению фильтрата соединениями железа и органическими веществами [58].

Для определения оптимальной ДК в большинстве случаев используют метод «пробных коагуляций», однако в работе [56] предлагается использовать потоковый детектор  $\zeta$ -потенциала. В случае, когда  $\zeta$ -потенциал равен нулю, достигнута оптимальная ДК.

Исследования по подбору оптимальной ДК имеют несколько ограничивающих факторов. С одной стороны, необходимо обеспечить должное качество пермеата по показателям, характеризующим содержание органических веществ, что легко достигается при достаточно высоких дозах коагулянта (10-30 мг/л), в то же время, необходимо поддерживать стабильную производительность мембраны, которая при высоких дозах коагулянта может уменьшаться из-за образования плотного вторичного фильтровального слоя на поверхности мембраны [52, 54].

Немаловажным фактором при очистке воды от ГВ ультрафильтрацией или комбинацией коагуляции – ультрафильтрации является pH. Согласно [59], значение pH при ультрафильтрационной очистке воды не должно быть меньше 5,5, так как в кислой среде органические вещества могут дополнительно полимеризоваться и образовывать стеклообразный слой на поверхности мембраны при высоких давлениях. Низкие значения pH





при комбинированной технологии коагуляции-ультрафильтрации могут приводить к деградации образовавшихся флоккул. Стоит отметить, что оптимальное значение pH зависит от многих показателей (щелочного запаса исходной воды, вида и дозы коагулянта) поэтому в каждом отдельном случае определяется экспериментально.

В литературе недостаточно внимания уделяется влиянию времени контакта коагулянта с водой до мембраны. Однако, авторы [60] отмечают, что время контакта оказывает существенное влияние на прохождение комбинированного процесса коагуляции-ультрафильтрации. Проведенные авторами [61] исследования показали, что, как для высоких (10-30 мг/л), так и для малых доз коагулянта (1-5 мг/л), необходимое время контакта составляет до 60 с, при дальнейшем увеличении времени контакта существенного изменения качества пермеата не наблюдается.

Остаточное содержание алюминия и железа в питьевой воде строго регламентируется, как в Украине, так и в мире. Поэтому, немаловажным фактором, влияющим на выбор дозы коагулянта, является остаточное содержание вышеперечисленных металлов в пермеате. В [61] отмечается, что при соблюдении оптимальных условий ведения процесса, при дозах коагулянта оксихлорида алюминия 1-5 мг/л содержание остаточного алюминия в воде не превышает 0,2 мг/л.

Важным для предупреждения необратимого загрязнения поверхности мембраны ПОВ является исследование механизма самого процесса задержания мембраной органических молекул. В [52] представлены результаты исследования эффекта воздействия коагулянта – полиалюминийхлорида на предупреждение необратимого загрязнения поверхности мембраны, а также влияния на изменение объемного потока. Для исследования ПОВ были фракционированы по заряду соединения: гидрофобные кислоты и гидрофильные нейтральные по заряду соединения. При исследовании рассматривались две возможные технологии: дозирование коагулянта – осветление – УФ и дозирования коагулянта – УФ. Отмечается, что для ДК 4 мг/л – незначительное увеличение объемного потока наблюдается во второй технологической схеме. При дозе 10 мг/л для обеих технологических схем увеличивается объемный поток после обратной промывки. При ультрафильтрации осветленной воды мембраной задерживается лишь 8% гидрофильных нейтральных ПОВ [59]. При УФ коагулированной, но не осветленной воды – 20 % ПОВ задержаны, из них 9 % – гидрофобные кислоты, остальные – гидрофильные нейтральные [42]. Также было замечено, что именно гидрофобные кислоты приводят к постепенному необратимому загрязнению поверхности мембраны [37, 61, 63].

Отмечается [14, 53, 59, 61, 63–65], что дозирование коагулянта в поток перед мембраной приводит к укрупнению молекул ГВ, вследствие чего не происходит адсорбции ГВ с малой ММ в порах мембраны, но на поверхности мембраны образуется рыхлый вторичный фильтровальный слой, который легко удаляется во время обратной промывки.

Помимо вышеперечисленных, предлагаются методы комбинирования адсорбции и ультрафильтрации, целью которых является задержание мелкой фракции ГВ на сорбентах, которые затем отделяются на УФ мембранах.

Одним из наиболее распространенных адсорбентов является ПАУ. Он может использоваться как перед отстойником, так и дозироваться в воду непосредственно перед мембраной, образуя вторичный фильтровальный слой на ее поверхности. Например, согласно [50] доза ПАУ - 50 мг/л с последующим отстаиванием и ультрафильтрацией обеспечивает снижение цветности воды до 96 %, и перманганатной окисляемости до 86 %, соответственно. В то же время, отмечается, что превышение дозы ПАУ на 20 мг/л приводит к резкому возрастанию ТМД, так как частички порошкового угля образуют слишком плотный слой на поверхности мембраны.

Как известно, гидрофильные коллоидные органические частицы чаще всего приводят к безвозвратному отравлению ультрафильтрационных и обратноосмотических мембран [18]. Решением данной проблемы может быть введение в качестве сорбента перед УФ мембраной раствора коллоидных оксидов железа и алюминия, которые обладают повышенным



сродством к гидрофильным органическим веществам [57, 62, 66]. Также отмечается, что на гидравлическое сопротивление вторичного фильтрующего слоя коллоида алюминия фактически не влияет толщина слоя, что обеспечивает длину фильтроцикла до 40 минут. Однако в [67] отмечено, что длительность фильтроцикла и степень очистки воды обратно пропорциональны дозе вводимого коллоида.

Так как УФ мембраны отличаются повышенной химической стойкостью, то в комбинации с ними достаточно часто используются окислители, такие как гипохлорит натрия и озон [12]. Целью комбинированной технологии окисления-коагуляции является предотвращение биологического обрастания мембраны. Подобная технология часто применяется во время очистки поверхностных вод с высокой биологической активностью. В то же время, применение окислителей перед УФ мембраной позволяет существенно, до 75 %, снизить цветность воды, но при этом не более чем на 20–25 % снизить ее окисляемость.

Представленные данные показывают, что наиболее действенным методом повышения эффективности удаления ГВ, а также предотвращения загрязнения ими поверхности УФ мембраны является комбинированная технология коагуляции-ультрафильтрации. Однако, для достижения положительного результата важным является определение в каждом конкретном случае рациональной дозы коагулянта и оптимальных условий ведения процесса, которые находятся путем специальных лабораторных или пилотных испытаний.

#### **Методы очистки поверхности мембраны**

Для обеспечения высокой эффективности очистки воды от ГВ методом УФ необходимо обеспечить достаточно полное удаление задерживаемых ГВ с поверхности мембраны. Для этого используют как химические, так и физические методы.

К простейшим физическим методам можно отнести механическую очистку поверхности мембраны. Очистка трубчатых мембранных элементов осуществляется посредством резинового или керамического шарика, который потоком воздуха или воды проталкивается в каналы мембраны и удаляет загрязнения с ее поверхности. Метод простой, но трудоемкий и малоэффективный [48].

Более эффективным для очистки поверхности мембраны является применение воздуха, но данная технология осуществима только для полволоконных мембранных элементов. Технология заключается в периодических промывках мембраны воздушно-водной смесью, при этом пузырьки воздуха расшатывают волокна внутри элемента, вследствие чего частички загрязнений отделяются от мембраны и далее выводятся с потоком воды [14, 42].

В [14, 48] представлены результаты исследований, посвященных применению ультразвука для уменьшения степени биообрастания мембраны. Предполагается два различных механизма действия ультразвука: первый – явление кавитации, благодаря которому образующиеся в зонах разряжения микропузырьки с водяным паром, попадая в зоны сдавливания, растворяются со значительным тепловым эффектом, который вызывает возникновение вибраций на поверхности мембраны и, как следствие, не позволяет ГВ на ней задерживаться. Второй механизм предполагает, что под действием ультразвука нарушается структура двойного электрического слоя коллоидных частиц, способствуя их агрегации.

Химические методы очистки поверхности мембраны являются наиболее эффективными и позволяют удалить органические и неорганические вещества, а также биологическое обрастание поверхности мембраны. Вид реагента зависит от природы загрязняющих веществ. В таблице 2 представлены основные способы химической очистки поверхности УФ мембран.



Таблица 2. Основные способы регенерации УФ мембран

Загрязнения	Причина	Способ очистки мембраны
Биологические	Микроорганизмы	Химическая промывка растворами окислителей. ( NaClO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Неорганические	Неорганические осаднения (Fe, Mn, Ca)	Химическая промывка растворами кислот (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , лимонная кислота)
Органические	Адсорбция органических веществ	Химическая промывка раствором щелочи (NaOH)

### Выводы

В статье рассмотрены основные пути повышения эффективности задержания ГВ УФ мембранами с одновременным снижением степени необратимости их загрязнения.

Определены основные факторы, влияющие на эффективность задержания ГВ УФ мембранами, первостепенными из которых являются: свойства мембраны и конструктивные особенности мембранных элементов; размер и гидрофобность молекул ГВ, извлекаемых из воды; организация УФ процесса удаления ГВ из воды и способа отмывки мембран.

Рассмотрены основные пути интенсификации процесса задержания ГВ УФ мембранами, а именно:

- использование мембран с заданными свойствами, согласующимися с характеристиками задерживаемых ГВ;
- регулирование свойств ГВ химическими методами на стадии, предшествующей ультрафильтрации;
- применение химических и физических методов отмывки и бактерицидной обработки УФ мембран, загрязненных ГВ.

Показано, что только комбинация физических и химических методов предподготовки воды с корректно подобранным УФ элементом позволит обеспечить высокую степень задержания ГВ и уменьшить безвозвратное отравление поверхности УФ мембраны коллоидными и органическими веществами.

## ОСНОВНІ ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДАЛЕННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН З ВОДИ МЕТОДОМ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

**Т. Є. Мітченко, О. М. Светлєйша**

Національний технічний університет України "КПІ", Київ  
e-mail: aves\_@rambler.ru

*Метод ультрафільтрації набуває все більшого поширення в технологіях підготовки питної води і очищенні стічних вод як самостійний, а також як стадія перед зворотним осмосом. Досвід експлуатації ультрафільтраційних елементів показав їх високу ефективність для видалення завислих часток і мікробіологічних забруднень, тоді як ефективність знебарвлення і очищення води від органічних речовин, як правило, нижча від заявленої. Ця проблема актуальна для підготовки води річок дніпровського басейну, однією з особливостей якої є високий вміст гумінових речовин (5-16 мгО<sub>2</sub>/л). Підвищений вміст гумінових речовин робить неможливим використання води в технологічних процесах, а також для питних цілей без попереднього очищення. У статті розглянуті основні шляхи збільшення ефективності видалення гумінових речовин на ультрафільтраційних мембранах і зниження ступеня негативної дії ГВ на мембранну поверхню, а саме: модифікація поверхні мембран, комбінація фізичних або хімічних методів з ультрафільтрацією.*

*Ключові слова: коагуляція, окислення, ультрафільтрація, гумінові речовини, модифікація поверхні мембрани.*



## MAIN POSSIBILITIES OF IMPROVEMENT OF HUMIC SUBSTANCES REMOVAL BY ULTRAFILTRATION

**T. Mitchenko, O. Svetlieisha**

National Technical University of Ukraine "KPI", Kiev

e-mail: aves\_@rambler.ru

*Ultrafiltration becomes more popular in drinking and wastewater treatment today. It used individually or as a pretreatment for reverse osmosis. Practical experience has shown a high efficiency of suspended particles and microbial contamination removal with ultrafiltration method, in contrast to the removal of organic substances that is usually below the stated. It is an essential problem for water treatment of rivers of Dnieper basin. Their main characteristic and problem as well is high content of humic substances (HS) (5-16 mgO<sub>2</sub>/l). Water with high level of HS is unfit for using in manufacturing processes and for drinking purposes without any treatment. It has shown that membrane surface modification and combination of physical-chemical methods with ultrafiltration can increase the efficacy of HS removal and reduce their negative impact on the membrane surface.*

*Keywords: coagulation, oxidation, ultrafiltration, humic compounds, modification of membrane surface.*

### Список литературы:

1. *Запольский А. К.* Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольский, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін. — К. : Лібра, 2000. — 552 с.
2. *Сияница В. В.* Удаление гуминовых соединений из водных растворов методом комплексобразования-ультрафильтрации / В. В. Сияница, В. М. Кочкодан, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. — 2007. — Том 3. — №4. — С. 238 — 271.
3. *Рябчиков Б. Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. — М. : ДеЛи принт, 2004. — 301 с.
4. *Первов А. Г.* Ультрафильтрация — технология будущего / А. Г. Первов, Н. Б. Мотовилова, А. П. Андрианов // Водоснабжение и сан. техника. — 2001. — № 9. — С. 9 — 12.
5. *Шиненкова Н. А.* Применение микро-ультрафильтрации для очистки вод поверхностных источников / [Н. А. Шиненкова, А. А. Поворов, Л. В. Ерохина и др.] // Критические технологии. Мембраны. — 2005. — Том 28. — №4. — С. 21 — 25.
6. *Герасимов Г. Н.* Адаптация технологии обработки питьевой воды к новым условиям: применение ультрафильтрации / Г. Н. Герасимов // Водоснабжение и сан.техника. — 2003. — №6.
7. *Ильин Б. И.* Применение баромембранной технологии для очистки и подготовки природных и сточных вод / Б. И. Ильин // Сантехника. — 2003. — №2.
8. *Андрианов А. П.* Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод / А. П. Андрианов, А. Г. Первов // Критические технологии. Мембраны. — 2003. — Т. 18. — №2.
9. *Андрианов А. П.* Оптимизация процесса обработки воды методом ультрафильтрации / А. П. Андрианов, А. Г. Первов // Водоснабжение и сан. техника. — 2003. — №6.
10. *Kim S-H.* Identification of fouling-causing materials in the ultrafiltration of surface water / S-H. Kim, S-Y. Moon, C-H. Yoon // Desalination. — 2005. — №177. — P. 201 — 207.
11. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю. И. Дытнерский. — М. : Химия, 1978. — 351 с.
12. *Lahoussine-Turcaud V.* Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water / V. Lahoussine-Turcaud, M. R. Wiesner // J. A.W.W.A. — 1990. — №12. — P. 82 — 87.

13. Handbook of Industrial Membrane Technology / Edited by: Porter M.C. — Noyes Publ.s, 1990.
14. Ultrafiltration. Product manual. Trademark of The Dow Chem. Company. — V. 3. — April 2011.
15. *Cho J.* Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane / J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino // *J. Membr. Sci.* — 2000. — v. 164. — P. 89 — 110.
16. *Wiesner M. R.* Mass transport and permeate flux and fouling in pressure driven process / M. R. Wiesner, P. Aptel // *AWWA. Water Treatment: Membr. Proc.* McGraw-Hill, New York, 1996.
17. *Lin C.* Effects of humic substance characteristics on UF performance / C. Lin, T. Lin, O.J. Hao // *Water Res.* — 1999. — v. 4. — №34. — P. 1097 — 1106.
18. *Zularisam A. W.* Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment—a review / A.W. Zularisam, A.F. Ismail, R. Salim // *Desalination.* — 2006. — №194. — С. 211 — 231.
19. *Jones K. L.* Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effect of pH and ionic strength / K. L. Jones, C. R. O' Melia // *J. Membr. Sci.* — 2000. — V.165. — P. 31 — 46.
20. *Fan L.* Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of MF membranes / L. Fan, J.L. Harris, F.A. Roddick // *Booker Water Res.* — 2001. — V.18. — №35. — P. 4455 — 4463.
21. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.03 / Моск. гос. ун-т. им. М.В. Ломоносова. — М., 2000. — 359 с.
22. *Maartens A.* Feedwater pretreatment methods to reduce membrane fouling by natural organic matter / A. Maartens, P.Swart, E.P. Jacobs // *J. of Membr. Sci.* — 1999. — V.162. — P. 51 — 62.
23. *Светлейшая Е. М.* Особенности применения процесса ультрафильтрации при кондиционировании днепровской воды / Светлейшая Е. М., Митченко Т. Е., Астрелин И. М., Шенкарук Е. Н // *Вестник НГУУ ХПИ 13'2010, Сборник научных трудов, Тем. выпуск «Химия. Химическая технология и экология», 2010, Харьков.* — С. 103 — 111.
24. *Первов А. Г.* Метод ультрафильтрации в современном водоснабжении проблемы и перспективы / А. Г. Первов, А.П. Андрианов // *Сантехника.* — 2006. — №5. — С. 12 —21.
25. *Светлейшая Е. М.* Особенности применения комбинированной технологии коагуляции-ультрафильтрации для кондиционирования днепровской воды / Е.М. Светлейшая, Т.Е. Митченко, И.М. Астрелин // *«Водооч. Водопод. Водоснаб.».* — 2010. — №9(33). — С. 22 — 26.
26. *Combe C.* The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid / C. Combe, E. Molis, P. Lucas, R. Riley, J. M. Clark // *Membr. Sci.* — 1999. — №154. — P. 73 — 87.
27. *Wiesner M. R.* Mass transport and permeate flux and fouling in pressure driven process / M.R. Wiesner, P. Aptel // *AWWA. Water Treatment: Membr. Proc.* McGraw-Hill, New York, 1996.
28. *Mallevalle J.* Effect of humic substances on membrane process / J. Mallevalle, C. Anselme, O. Marsigny // I.H. Suffet and P. MacCarthy, eds., *Aquatic Humic Substances*, ACS, Washington, DC. — 1989. — P. 749 — 767.
29. *Nilson J. A.* Influence of NOM composition on nanofiltration / J.A. Nilson, J. DiGiano // *AWWA.* — 1996. — V. 5. — № 88. — P. 53 — 66.
30. *Митченко Т. Е.* Удаление гуминовых веществ из водопроводной воды активированными углями различной природы / Т. Е. Митченко, Н. Т. Картель,



- А. А. Митченко, Е. А. Шевчук // Химия и технология воды. — 1999. — № 4. — С. 438 — 445.
31. Линник П. Н. Азотсодержащие органические вещества в воде днепровских водохранилищ / П. Н. Линник, Т. А. Васильчук // Гидробиол. Журнал. — 1995. — Т. 31. — №5. — С. 109 — 113.
  32. Steelink C. Humates and other natural organic substances in aquatic environment / C. Steelink // J. Chem. Educ. — 1977. — №54. — P. 599 — 609.
  33. Laine J. M. Effect of UF membrane composition / J.M. Laine, J.P. Hagstrom, M.M. Clark, J. Mallevialle // J. AWWA. — 1989. — V. 11. — №81. — P. 61 — 67.
  34. Мудлер М. Введение в мембранную технологию / Мудлер М. — М. : Мир, 1999. — 513 с.
  35. Царапенко С. А. Изменение производительности полимерных мембран при биозагрязнении клетками *E.coli* / [Царапенко С. А., Кочкодан В. М., Потапченко Н. Г. и др.] // Химия и технология воды. — 2007. — Т. 29. — №6. — С. 595 — 603.
  36. Хорев А. В. Эффективные способы поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов / А. В. Хорев, Н. П. Проклова, С. Ю. Вавилова // Тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров», октябрь 2009, Иваново, Россия.
  37. Kim H. R. Optimization of enzymatic treatment of polyester fabrics by lipase from Porcine Pancreas / H. R. Kim, W. S. Song // *Fibers and Polymers*. — 2008. — Vol. 9. — № 4. — P. 423 — 430.
  38. Pieracci J. Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ethersulfone) UF membranes / J. Pieracci, J. V. Crivello, G. Belfort // *J. of Membr. Sci.* — 2002. — Vol. 202. — P. 1 — 16.
  39. Culfaz P. Z. Microstructured hollow fibers for ultrafiltration / P. Z. Culfaz, E. Rolevink, C. van Rijn, R. G. H. Lammertink, M. Wessling // *J. of Membr. Sci.* — 2010. — V. 347. — P. 32 — 41.
  40. Li-Yun Yu. Preparation and characterization of PVDF-SiO<sub>2</sub> composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method / Li-Yun Yu, Zhen-Liang Xu, Hong-Mei Shen, Hu Yang // *Journal of Membrane Science*. — 2009. — V. 337. — P. 257 — 265.
  41. Zhang X. Immobilization of chitosan on nylon 6,6 and pet granules through hydrolysis pretreatment / X. Zhang, B. Renbi // *J. of Applied Polymer Sci.* — 2003. — №90. — P. 3973 — 3979.
  42. Van de Ven W. J. C. Hollow fiber ultrafiltration: The concept of partial backwashing / [W. J. C. van de Ven, I. G. M. Punt, A. Zwijnenburg, et al.] // *Journal of Membrane Science*. — 2008. — V. 320. — P. 319 — 324.
  43. Sabri N. Proc. 2nd. Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing / N. Sabri, P. Pirkonen, H. Sekki // Toulouse, 1997. — P. 99 — 104.
  44. Кувалдина Е. В. Воздействие плазмы азот-кислородной смеси на поверхность полипропилена и полиэтилентерефталата / Кувалдина Е. В., Шутов Д. А., Рыбкин В. В., Титов В. А. // Сборник трудов «IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии» май 2005, Иваново, Россия.
  45. Jin Zhou. Development of a novel RAFT-UV grafting technique to modify polypropylene membrane used for NOM removal / [Jin Zhou, Wei Li, Jia-Shan Gu, et al.] // *Separation and Purification Technology*. — 2010. — №71. — P. 233 — 240.
  46. Лачинов М. Б. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений / М. Б. Лачинов, Е. В. Черникова [под ред. Шибаева В. П.]. — М. : Изд. МГУ. — 2002. — 58 с.
  47. Lin G. Free swelling confined smart hydrogels for applications in chemomechanical sensors for physiological monitoring / [G. Lin, S. Chang, C. H. Kuo, et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2009. — V.136. — №1. — С. 186 — 195.



48. *Du F.* Dielectrophoretically intensified cross-flow membrane filtration / F. Du, A. Hawari, M. Baune, J. Thöming // *J. of Membr. Sci.* — 2009. — 336. — P. 71 — 78.
49. *Мурланова Т. В.* Иммуобилизация хитозана на поверхности трековых / Т. В. Мурланова // *Научные записки.* — 2007. — Т. 66. — С. 27 — 32.
50. *Мурланова Т. В.* рН-чутливі мембрани на основі поліетилентерефталату/ [Т. В. Мурланова, П. В. Вакулук, В. В. Нижник и др.] // *Научные записки.* — 2010. — Т. 105. — С. 10 — 15.
51. *Chen Y.* Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane / [Y. Chen, B. Z. Dong, et al.] // *Desalination.* — 2007. — № 204. — P. 181 — 188.
52. *Xudong Wang.* Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent / Xudong Wang, Lei Wang, Ying Liu, Wensong Duan // *J. of Membr. Sci.* — 2007. — V. 287. — P. 187 — 191.
53. *Lahoussine-Turcaud V.* Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water / [V. Lahoussine-Turcaud, M.R. Wiesner, et al.] // *J.A.W.W.A.* — 1990. — №12. — P. 82 — 87.
54. *Lahoussine-Turcaud V.* Fouling in tangential-flow UF: the effect of colloid size and coagulation pretreatment / V. Lahoussine-Turcaud, M.R. Wiesner.// *J. Membr. Sci.* — 1990. — №2. — P. 173 — 190.
55. *Светлейшая Е. М.* Пилотные испытания процесса очистки днепровской воды от гуминовых веществ методом ультрафильтрации с коагуляцией / [Е. М. Светлейшая, Т. Е. Митченко, И. М. Астрелин, др.] // *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.* — 2011. — №3 (1). — С. 12 — 19.
56. *Barton E.* Coagulation and UF: understanding of the key parameters of the hybrid process / E. Barton, S. Moustier, J.Y. Bottero, P. Moulin // *J. of Membr. Sci.* — 2008. — 325. — P 520 — 527.
57. *Lahoussine-Turcaud V.* Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water / V. Lahoussine-Turcaud, J. Mallevaille // *J.A.W.W.A.* — 1990. — №12. — P. 76 — 81.
58. *Shengji X.* Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control / [Shengji X., Xing L., Qiaoli Zh., et al.] // *Desalination.* — 2007. — № 204. — P. 351 — 358.
59. *Vickers J. C.* The use of membrane filtration in conjunction with coagulation processes for improved NOM removal / [J.C. Vickers, M.A. Thompson, et al.] // *Desalination.* — 2007. — №204. — P. 351 — 358.
60. *Kim S.-H.* Effect of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation / S.-H. Kim, B.-H. Moon, H.-I. Lee // *Microchemical J.* — 2001. — №1. — P. 197 — 203.
61. *Chen Y.* Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane / [Y. Chen, B.Z. Dong, et al.] // *Desalination.* — 2007. — №204. — P. 181 — 188.
62. *Tomaszewska M.* Removal of organic matter from water by PAC/UF system / M. Tomaszewska, S. Mozia // *Water res.* — 2002. — №36. — P. 37 — 41.
63. *Lahoussine-Turcaud V.* Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water / V. Lahoussine-Turcaud and J. Mallevaille // *J.A.W.W.A.* — 1990. — №12. — P. 76 — 81.
64. *Guigui C.* Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation: UF process for drinking water production / [C. Guigui, J.C. Rouch, and others.] // *Desalination.* — 2002. — № 147. — P. 95 — 100.
65. *Sabri N.* Proc. 2nd. Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing/ N. Sabri, P. Pirkonen and H. Sekki // *Toulouse, 1997.* — P. 99 — 104.
66. *Jaeshin K.* NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system / K. Jaeshin, C. Zhenxiao, M.B. Mark // *J. of Membr. Sci.* — 2010. — V. 349. — P. 35 — 43.
67. *Koh L. Ch.* Selective adsorption of natural organic foulants by PS colloids: Effect on UF fouling / L. Ch. Koh, W-Y Ahn, M. M. Clark // *J. of Membr. Sci.* — 2006. — 281. — P. 472 — 479.