

ISSN 0002-3566 (print)

УДК 544.64:544.032.4

Поступила в редакцию 29.07.2016

Received 29.07.2016

**А. Л. Козловский^{1,2}, Д. Б. Боргеков^{1,2}, М. В. Здоровец^{1,3}, Е. Архангельский⁴,
Е. Е. Шумская⁵, Е. Ю. Каниуков⁵**

¹*Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*

²*Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

³*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия*

⁴*Школа инженерии, Назарбаев университет, Астана, Казахстан*

⁵*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССАХ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО ОСМОСА

Рассмотрена методика получения полиэтилентерефталатовых трековых мембран с асимметричной (конусообразной) формой поры с применением ионно-трековой технологии. Метод состоит из двух основных этапов: облучения быстрыми тяжелыми ионами и одностороннего травления латентных треков. С помощью сканирующей электронной микроскопии поверхностей и поперечных сечений мембран, полученных при различных временах травления, охарактеризованы форма и размеры отдельных пор трековых мембран. На основании этих результатов определена временная зависимость диаметров основания и вершины конуса асимметричных пор. По результатам исследования асимметричных трековых мембран с порами конической формы путем измерения степени гидрофильности, производительности по воздуху и воде была установлена возможность применения мембран для прямого и обратного осмоса. На основе анализа прочности на разрыв под нагрузкой с медленно меняющимся давлением определено давление, которое способна выдержать мембрана, а также установлена зависимость характеристик прочности образцов от их пористости. Моделирование осмотических процессов в растворе NaCl продемонстрировало эффективность трековых мембран для прямого и обратного осмоса и показано влияние параметров мембран на их производительность и степень очистки воды.

Ключевые слова: трековые мембраны, ионно-трековая технология, осмос.

A.L. Kozlovskiy^{1,2}, K.K. Borgekov^{1,2}, M.V. Zdorovets^{1,3}, E. Arkhangelsky⁴, A.E. Shumskaya⁵, E.Yu. Kaniukov⁵

¹*Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

²*L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

³*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

⁴*School of Engineering, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan*

⁵*Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

APPLICATION OF TRACK MEMBRANES IN PROCESSES OF DIRECT AND REVERSE OSMOSIS

A method of design of polyethylene terephthalate track membranes with asymmetric (conic) pores shaped by ion-track technology was considered. The method consists of two main stages: irradiation by swift heavy ions and one-sided etching of latent tracks. The shape and dimensions of individual pores of track membranes were defined by scanning electron microscopy of surfaces and cross-sections of membranes prepared with different etching times. Based on these results, time dependencies of cone bases and apex diameters of asymmetrical pores were determined. The possibility of the membranes application for direct and reverse osmosis was determined according to the results of investigations asymmetric track membranes with conic shape pores by means of measuring of hydrophilicity, air and water performance. Based on the analysis of tensile strength under loading with slowly changing pressure, the maximum pressure value that the membrane could stare was determined, as well as the dependence of the strength characteristics on the samples porosity. Simulation study of osmotic processes in NaCl solution efficiency of the track membranes for the direct and reverse osmosis was demonstrated and the influence of membrane parameters on their performance and the degree of water purification was showed.

Keywords: track membranes, ion-track technology, osmosis.

Введение. Для разделения жидких сред, очистки природных и сточных вод, выделения ценных химических продуктов используются мембранные технологии, служащие высокоэффективным барьером для задержания взвешенных веществ, коллоидных соединений, различных солей.

Основными потребителями мембранных фильтр-элементов являются жилищно-коммунальное хозяйство, объекты энергетики, промышленные предприятия. При этом наряду с водоподготовкой все более активно мембраны используются как для очистки сточных и технологических вод^{1,2}, так и в различных технологических процессах [1, 2].

Главной проблемой, возникающей при эксплуатации мембранных установок, является их загрязнение, происходящее из-за осаждения частиц твердой фазы в порах, развития микроорганизмов и химического взаимодействия между материалом мембраны и средой. Большинство композитных мембран – это сложные структуры, где поддерживающий слой выполнен из полимеров (например, полисульфонов), а фильтрующие слои – из полиамида или других аналогичных по свойствам материалов. Регенерация мембран в процессе эксплуатации представляет собой сложный технологический процесс, затрудняющийся тем, что большинство органических веществ проявляет хорошие адгезионные свойства к материалам мембран.

Указанная проблема может быть решена за счет использования особого типа мембран – трековых мембран (ТМ), получаемых путем облучения полимерных пленок высокоэнергетичными тяжелыми ионами и последующей физико-химической обработки. В противоположность композитным мембранам ТМ представляют собой нанопористый материал со сквозными порами заданного размера. Благодаря ряду свойств – малая толщина, высокая селективность разделения, легкость регенерации – ТМ выгодно отличаются от мембран других типов, при этом технологический процесс производства ТМ позволяет изготавливать их с относительно низкой себестоимостью и высоким качеством.

С момента создания ионно-трековой технологии были проведены работы как в экспериментальной, так и в теоретической областях рассматриваемой технологии [3]. Наибольший интерес в настоящее время представляют ТМ на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), так как уже являются коммерческим продуктом с хорошо отработанной технологией производства [4, 5]. Мембраны с диаметрами пор от ~ 0,001 мкм до 10–12 мкм получают путем варьирования условий облучения и химической обработки. Сама же технология травления уникальна, так как при соблюдении условий травления можно получить поры заданного размера при малом отклонении диаметров от средних значений. Учитывая это, ТМ находят применение в аналитическом приложении, а также в биологических, медицинских задачах и фильтрационных процессах.

В нашей работе рассмотрена технология получения ТМ на основе ПЭТФ с асимметричной геометрией пор, исследованы физико-химические и прочностные свойства полученных мембран, а также приведены результаты применения асимметричных ТМ в процессах прямого и обратного осмоса.

Материалы и методы исследования. Исходным материалом для получения ТМ была ПЭТФ пленка толщиной 12 мкм, облученная 1,75 МэВ / нуклон Кг-ионных пучков с флюенсом $1 \cdot 10^6$ см⁻² на циклотроне DC-60 (Астана, Казахстан). Все образцы дополнительно сенсibilизированы УФ-лампой в течение 12 ч с одной стороны для ускорения процесса травления облученного материала. УФ-излучение приводит к фотоокислению поверхностного слоя полимера. Трансформация образовавшихся в результате облучения высокодефектных областей (латентных треков) в поры производили посредством двухстороннего химического травления в растворе 2,2 моль/л NaOH при температуре 85 ± 1 °С.

Исследование поверхности, структуры, качества облучения ТМ и расчет плотности распределения пор выполнялись для микрофотографий пленок, полученных на растровом электронном микроскопе JEOL-7500F, в программном обеспечении Marker-12.

Производительность мембран по воздуху определяли при перепаде давления 0,02 МПа, пропуская газ через мембрану площадью 1 см². По величине газопроницаемости рассчитывали эффективный диаметр пор по формуле

¹ Фильтр щелевой: пат. 2335328, Рос. Федерация, В01D29 / 66 / В. А. Большаков, М. В. Гребенков. – Оpubл. 2008.

² Напольный самопромывающийся фильтр: пат. 1831794, Рос. Федерация, В01D29 / 66 / В. И. Гурин, В. Н. Кольцов. – Оpubл. 1995.

$$r^3 = \frac{Q \cdot 3l}{\sqrt{\frac{2\pi}{RTM} \Delta p \cdot 4n}}, \quad (1)$$

где r – радиус поры, Q – производительность по воздуху, l – толщина пленки, Δp – приложенное давление, R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса воздуха, n – плотность облучения, T – температура.

Производительность мембран по воде определялась на образцах площадью 2,54 см², пропускающей деионизированную воду (18 МОм) через образец ТМ при разности давлений 0,08 и 0,15 МПа. Производительность Q оценивали, используя уравнение

$$Q = \frac{n\pi r^4}{8\mu l} \Delta p, \quad (2)$$

где r – радиус поры, l – толщина пленки, Δp – приложенное давление, n – плотность облучения, μ – динамическая вязкость жидкости.

Степень гидрофильности трековых мембран определялась путем измерения краевого угла смачивания (θ) по методу лежащей капли. Для этого каплю рабочей жидкости порядка 15 мкл наносили из микрошприца на поверхность образцов. Краевой угол смачивания определяли гониометрическим методом, исходя из основных размеров капли и условия, что $\theta < 90^\circ$ по формуле

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2hr_{\text{к}}}{r_{\text{к}}^2 - h^2}, \quad (3)$$

где θ – краевой угол смачивания, $r_{\text{к}}$ – радиус площади контакта капли с поверхностью, h – высота капли.

Прочность измерялась методом, основанным на определении максимального давления, которое способна выдержать мембрана на лабораторной установке, предназначенной для измерения прочности на разрыв лабораторных образцов трековых мембран при нагружении медленно меняющимся давлением.

Установка для проверки применимости ПЭТФ мембран для осмотического процесса была собрана согласно схеме, представленной в [5, 6]. Для изучения производительности мембраны применялись 10 моль/л NaCl (фильтруемый раствор) и 5 моль/л NaCl (раствор-вытяжка). Скорость прокачки жидкости в системе составляла 23 см/с. Поток жидкости, прошедшей сквозь мембрану, вычислялся по формуле

$$J_W = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t}, \quad (4)$$

где ΔV – объем жидкости, прошедшей через мембрану, Δt – время, A – площадь мембраны, которая составила 0,003034 м².

В качестве модельной среды для обратного осмоса применялся раствор 1 г/л NaCl, а прикладываемое давление составило 0,32 МПа.

Результаты и их обсуждение. Анализ современных литературных данных показывает, что наиболее часто используемым методом для получения конусообразных нанопор является кондуктометрический метод травления, при котором сенсibilизация и последующее травление полимерной пленки выполняется с одной стороны. Для получения асимметричных пор в трековых мембранах на основе ПЭТФ кондуктометрическим методом была разработана кондуктометрическая ячейка для травления. На рис. 1 показана схема кондукто-

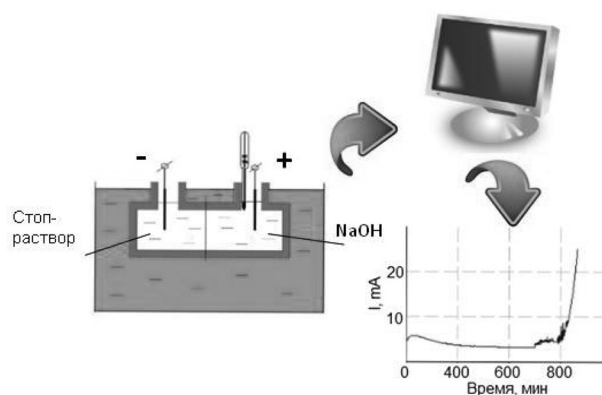


Рис. 1. Схема проведения асимметричного травления с применением кондуктометрической ячейки, подключенной к персональному компьютеру

Fig. 1. Schematic view of the asymmetric etching using a conductivity cell connected to a personal computer

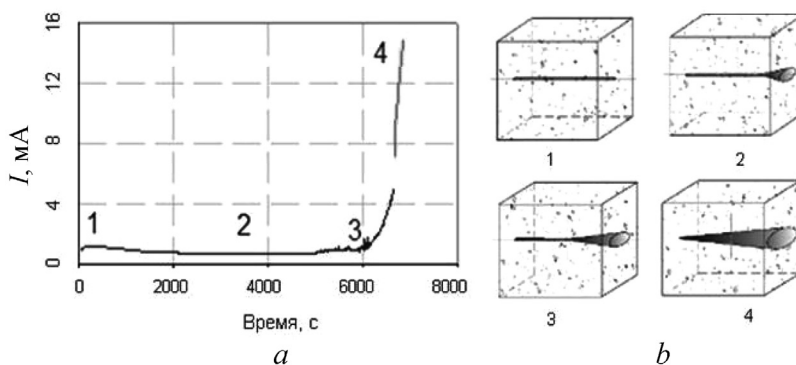


Рис. 2. Процесс травления с получением конусообразных пор: хроноамперограмма (а), схема поэтапного разрастания конусообразных пор (б)

Fig. 2. The etching process with producing conical pores: chronoamperogram (a), step-by-step schematic view of conic pores outgrowth (b)

метрической ячейки, в которой можно проводить процесс травления в диапазоне температур от 25 до 85 °С.

Техника получения нанопор конической формы состоит из следующих последовательных операций:

- 1) одностороннее травление до стадии достижения точки пробоя;
- 2) тщательная промывка мембраны в растворах нейтрализации и деионизированной воде;
- 3) двустороннее травление с низкой концентрацией травильных растворов. Травление прекращается по истечении определенного заранее времени;
- 4) тщательная промывка мембраны в растворах нейтрализации и деионизированной воде, последующая сушка в течение 10–12 ч при комнатной температуре;
- 5) анализ структуры треков (с помощью сканирующей электронной микроскопии и методом реплик).

Контроль за травлением проводился методом кондуктометрии. На рис. 2 представлена хроноамперограмма процесса одностороннего травления и схема поэтапного разрастания конусообразных пор.

Из графика видно, что в период травления от 0 до 5000 с происходит плавное травление треков с одной стороны (этапы 1 и 2). В период времени 5500–6500 с треки полностью растравливаются (этап 3) и происходит электрический пробой, так как ионы травителя проникают в стоп-раствор и устремляются к катоду. При этом резко увеличивается сила тока. На следующем этапе происходит медленное двустороннее травление пор и формирование треков заданной конусообразной геометрии (этап 4). На рис. 3 показаны полученные на растровом электронном микроскопе изображения бокового склона трековой мембраны с конусообразной геометрией пор.

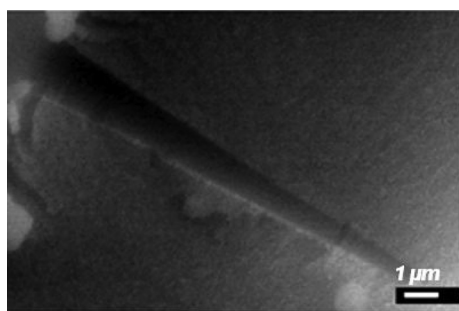


Рис. 3. Полученные на растровом электронном микроскопе изображения бокового склона мембраны

Fig. 3. Imaging of membrane cross-section from scanning electron microscope

В табл. 1 представлены значения диаметров основания ($d_{\text{осн}}$) и вершины ($d_{\text{в}}$) конусообразных пор для полученных при разных значениях тока (I) образцов трековых мембран.

Как видно из представленных данных, при увеличении силы тока в процессе травления наблюдается рост значений диаметра вершины, причем в диапазоне 10–25 мА величина диаметра возрастает резко, в то время как при 25–40 мА увеличение диаметров асимметричных треков происходит плавно. Определив зависимость диаметров от величины силы тока и время травления, можно контролировать геометрию получаемых ТМ для решения конкретных задач фильтрации, в том числе и в процессах прямого и обратного осмоса.

Таблица 1. Экспериментальные значения диаметров основания и вершины конуса асимметричных пор

Table 1. Experimental values of the diameters of the basis and apex of the cone of asymmetric pores

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3
I , мА	15	25	40
$d_{\text{осн}}$, нм	$847 \pm 0,0163^*$	$905 \pm 0,0127$	$911 \pm 0,0121$
$d_{\text{в}}$, нм	$15,24 \pm 0,0131$	$24,193 \pm 0,0124$	$30,089 \pm 0,0161$

Примечание: данные представлены в условиях стандартного отклонения 10 измерений.

Одной из важных характеристик ТМ с асимметричной геометрией пор является прочность на разрыв. Результаты исследований прочностных свойств исследуемых образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики исследуемых образцов

Table 2. Characteristics of investigated samples

Номер образца	Максимальное значение давления, при котором мембрана сохраняет свои прочностные свойства, МПа	Пористость, %	Контактный угол смачивания (лицо/изнанка)
1	0,61	1,5	$57^\circ/73^\circ$
2	0,56	2,4	$55^\circ/69^\circ$
3	0,53	3,1	$53^\circ/66^\circ$

Проанализировав значения давления, приложенного для определения прочности мембран, можно сделать вывод, что ТМ, полученные в результате асимметричного травления, обладают высокими прочностными свойствами. При увеличении диаметра пор во время травления происходит спад прочностных свойств, обусловленный увеличением коэффициента пористости.

На рис. 4 представлены рабочие характеристики трековых мембран при использовании в процессе прямого и обратного осмоса.

Разница в значениях теоретического расчета и экспериментальных данных обусловлена геометрией асимметричных треков. Увеличение производительности для асимметричных мембран объясняется снижением вихревых течений, которые возникают в процессе движения воды по каналу поры.

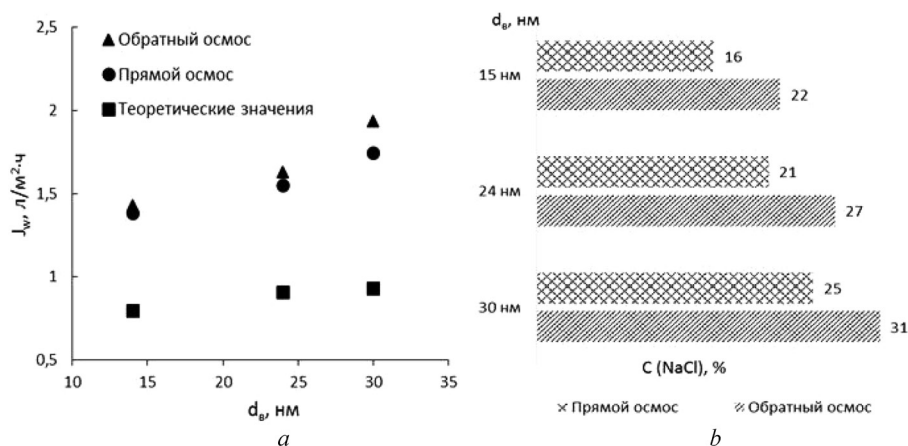


Рис. 4. Рабочие характеристики трековых мембран при использовании их в процессе прямого и обратного осмоса: зависимости изменения потока жидкости J_w от диаметра вершины конуса $d_{\text{в}}$ (а), изменения концентрации NaCl в растворе до и после фильтрации в зависимости от диаметра вершины конуса $d_{\text{в}}$ (б)

Fig. 4. The performance characteristics of track membranes used in process of forward and reverse osmosis: dependence of the diffusion flux changes J_w of the apex of the cone diameter $d_{\text{в}}$ (a), and dependence of NaCl concentration in the solution before and after filtration of the apex of the cone diameter $d_{\text{в}}$ (b)

Как видно из данных, представленных на рис. 4, *b*, *c* уменьшением диаметра вершины конуса поры наблюдается увеличение степени очистки, то есть снижения концентрации процентного содержания NaCl в отфильтрованной жидкости. При этом степень очистки асимметричных ТМ для процессов прямого осмоса выше, так как при фильтрации в процессах прямого осмоса отсутствует прикладываемое давление.

Заключение. В работе рассмотрено получение трековых мембран на основе ПЭТФ с асимметричной геометрией трека методом одностороннего травления. Кондуктометрический метод получения асимметричных треков позволяет получать конусные поры с массивным основанием конуса и вершиной порядка 20–50 нм, высокими прочностными свойствами, производительностью по воде, а также степенью очистки.

Таким образом, полученные методом одностороннего травления асимметричные трековые мембраны показали себя как эффективный фильтрующий барьер в процессах, осуществляемых под действием гидравлического или осмотического давления.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы целевого финансирования № 561 от 07.04.2015 г. и проекта «Разработка высокопродуктивных трековых мембран прямого осмоса» (№ 3649/ГФ4-15-ОТ; 2015–2017), финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан.

Acknowledgement

This work was carried out within the framework of targeted funding program N 561 at 07.04.2015 and of the project “Design of high productive track membranes for direct osmosis” (N 3649/ГФ4-15-ОТ; 2015–2017), funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

Список использованных источников

1. Oganessian, Yu. Ts. Track-etched membranes in biomedical and biotechnological processes / Yu. Ts. Oganessian, S. N. Dmitriev, Yu. E. Penionzhkevich // Works of International school-seminar on heavy ion physics “International workshop on applied nuclear physics research”. – Dubna, 1997. – P. 278.
2. Дифракционные фильтры на основе полиамидных и полиэтилентерефталатных трековых мембран / А. В. Митрофанов [и др.] // Журн. техн. физики. – 2006. – Т. 76, № 9. – С. 121–127.
3. Cao, L. Fabrication and investigation of single track-etched nanopore and its applications / L. Cao, Y. Wang // Radiation Measurements. – 2009. – Vol. 44, N 9–10. – P. 1093–1099.
4. Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes / R. Wang [et al.] // J. Membr. Sci. – 2010. – Vol. 355, N 1–2. – P. 158–167.
5. Mi, B. Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes / B. Mi, M. Elimelech // J. Membr. Sci. – 2008. – Vol. 320, N 1–2. – P. 292–302.

References

1. Oganessian Yu.Ts., Dmitriev S.N., Penionzhkevich Yu.E. Track-etched membranes in biomedical and biotechnological processes. *Works of International school-seminar on heavy ion physics “International workshop on applied nuclear physics research”*. Dubna, 1997, p. 278.
2. Mitrofanov A.V., Apel R.Yu., Blonskaya I.V., Orelovich O.L. Diffraction filters based on polyimide and poly(ethylene naphthalate) track membranes. *Technical Physics*, 2006, vol. 51, no. 9, pp. 1229–1234. Doi:1063784206090209
3. Cao L., Wang Y. Fabrication and investigation of single track-etched nanopore and its applications. *Radiation Measurements*, 2009, vol. 44, no. 9–10, pp. 1093–1099. Doi:10.1016/j.radmeas.2009.10.064
4. Wang R., Shi L., Tanga Y.Ch., Choua Sh., Qiub Ch., Fanea A.G. Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 2010, vol. 355, no. 1–2, pp. 158–167. Doi: 10.1016/j.memsci.2010.03.017
5. Mi B., Elimelech M. Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 320, no. 1–2, pp. 292–302. Doi: 10.1016/j.memsci.2008.04.036

Информация об авторах

Козловский Артем Леонидович – магистр естественных наук, исполняющий обязанности заведующего лабораторией физики твердого тела, Астанинский филиал Института ядерной физики (пр. Абылай хана, 2/1, 010008, Астана, Республика Казахстан). E-mail: artem88sddt@mail.ru

Information about the authors

Kozlovskiy Artem Leonidovich – Master of Science, Acting Head of the Laboratory of Solid State Physics, Astana branch of the Institute of Nuclear Physics (2/1, Abylaikhan Ave., Astana, Republic of Kazakhstan, 010008). E-mail: artem88sddt@mail.ru

Боргеков Дарын Боранбаевич – магистр технических наук, инженер технологической лабораторией трековых мембран, Астанинский филиал Института ядерной физики (пр. Абылай хана, 2/1, 010008, Астана, Республика Казахстан). E-mail: borgekov.daryn@gmail.com

Здоровец Максим Владимирович – кандидат физико-математических наук, руководитель лаборатории инженерного профиля, Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева (пр. Абылай хана, 2/1, 010008, Астана, Республика Казахстан). E-mail: mzdorovets@gmail.com

Архангельски Елизавета – профессор, Школа инженерии, Назарбаев университет (ул. Кабанбай Батыр, 53, 010000, г. Астана, Республика Казахстан). E-mail: yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz

Шумская Елена Евгеньевна – научный сотрудник отдела криогенных исследований, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Республика Беларусь). E-mail: lunka7@mail.ru

Канюков Егор Юрьевич – ведущий научный сотрудник отдела криогенных исследований, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Республика Беларусь). E-mail: ka.egor@mail.ru

Для цитирования

Применение трековых мембран в процессах прямого и обратного осмоса / А. Л. Козловский [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2017. – № 1. – С. 45–51.

Borgekov Daryn Boranbaevich – Master of Engineering, engineer of the Technological laboratory of track membranes, Astana branch of the Institute of Nuclear Physics (2/1, Abylaikhan Ave., 010008, Astana, Republic of Kazakhstan). E-mail: borgekov.daryn@gmail.com

Zdorovets Maxim Vladimirovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of engineering profile, L.N. Gumilyov Eurasian National University (2/1, Abylaikhan Ave., 010008, Astana, Republic of Kazakhstan). E-mail: mzdorovets@gmail.com

Arkhangelsky Elizabeth – Professor, School of Engineering, Nazarbayev University (53, Kabanbay Batyr Ave., 010000, Astana, Republic of Kazakhstan). E-mail: yelyzaveta.arkhangelsky@nu.edu.kz

Shumskaya Alena Evgen'evna – Researcher in Cryogenic Research Division, Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lunka7@mail.ru

Kaniukov Egor Yur'evich – Leading Researcher in Cryogenic Research Division, Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ka.egor@mail.ru

For citation

Kozlovskiy A.L., Borgekov K.K., Zdorovets M.V., Arkhangelsky E., Shumskaya A.E., Kaniukov E.Yu. Application of track membranes in processes of direct and reverse osmosis. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2017, no. 1, pp. 45–51. (In Russian).