

УДК 550.4.02

Е.А.Ивлева<sup>1</sup>, Ю.В.Алехин<sup>2</sup>, М.А.Макарова<sup>3</sup>

## АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ТРЕКОВЫХ ФИЛЬТРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Lomonosov Moscow State University, 119991, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Изучены изменения свойств трекового мембранного фильтра ФиТреМ с диаметром пор 0,45 мкм при фильтрации дистиллированной воды, а также изменение значений объемной скорости в режиме непрерывной фильтрации. В ходе экспериментов установлено, что уменьшение скорости фильтрации через трековый мембранный фильтр зависит не только от присутствия в воде взвесей и коллоидных веществ, но и от физических свойств фильтра и обусловлено изменением водопроницаемости мембраны в связи с частичной деструкцией фильтра, уплотнением в процессе эксплуатации, а также с накоплением отрицательного заряда поверхности пор из-за диссоциации COOH-групп.

*Ключевые слова:* ядерные трековые мембраны, микрофильтрация, непрерывная фильтрация, органическое вещество, водопроницаемость.

Changes in the properties of a FiTreM track membrane filter with a pore diameter of 0.45 μm during water filtration and changes in filtration rates during continuous water filtration were studied. The decrease in filtration rates during the passage of distilled water through a track membrane filter is explained by the compaction of the filter and the change in membrane permeability due to the accumulation of a negative charge on the pore surface due to the dissociation of COOH groups.

*Key words:* nuclear track membranes, microfiltration, continuous filtration, organic matter, water permeability.

**Введение.** В настоящее время большой интерес вызывает изучение очистки природной воды с помощью ядерных трековых мембран [Fabris et al., 2007; Howe, Clark 2002]. В отличие от фильтров, изготавливаемых из целлюлозы и ее производных, технология изготовления трековых ядерных мембран обеспечивает равномерность размеров пор и малую толщину разделительного слоя, благодаря чему селективность таких мембран выше, что обеспечивает устойчивое выделение фракций коллоидной размерности из природных вод [Алехин и др., 2010].

Микрофильтрация (размеры пор фильтра от 0,1 до 10 мкм) применяется для удаления загрязняющих частиц в воде, ее можно рассматривать как этап доочистки или как предварительную обработку перед таким мембранным процессом, как нанофильтрация или обратный осмос [Fabris et al., 2007].

Большинство микрофильтрационных мембран изготавливают из полимеров. Основные преимущества полимерных мембран — высокая технологичность и большие возможности при управлении свойствами и структурой мембраны путем небольших химических и/или технологических вариаций процесса изготовления.

В качестве мембранного материала часто используют полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан) — термопластичный гидрофобный полимер, принадлежащий к классу полиэфиров ПЭТ [Arel, 2001]. Он обладает высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, солям, спиртам, парафинам, минеральным маслам, бензину, жирам, эфиру.

Мембраны изготавливают путем облучения «на прострел» тонких полимерных пленок из лавсана толщиной 10–20 мкм потоком высокоэнергетичных тяжелых ионов (аргоном, криптоном, ксеноном) на ускорителях (циклотронах, тандем-генераторах) или в специальной установке на ядерном реакторе. Каждый ион вдоль своей траектории повреждает полимерные молекулы, оставляя скрытый след — трек. Облученную пленку затем засвечивают УФ светом и подвергают травлению в щелочи при заданной температуре. По каждому треку образуется сквозное отверстие — пора цилиндрической формы, диаметр которой прямо пропорционален времени травления и может изменяться от сотых долей микрона до нескольких микронов. Диаметр всех пор оказывается одинаковым. При облучении пленки используются высокоинтенсивные потоки тяжелых ионов, в зависимости от требуемого раз-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирант; e-mail: lendrover@list.com

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, доцент, ст. науч. с, канд. геол.-минер. н.; e-mail: alekhin@geol.msu.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; e-mail: frolikovam@gmail.com

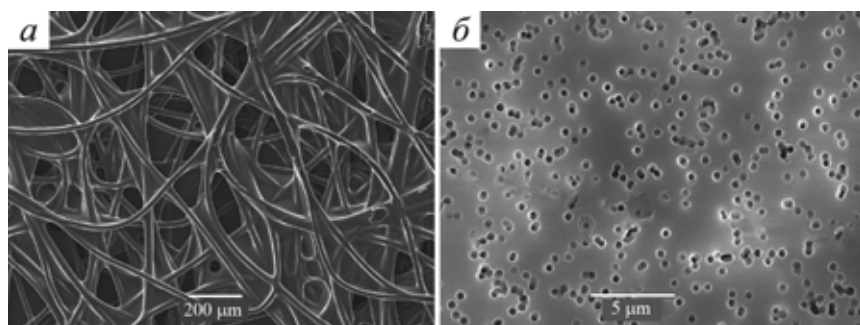


Рис. 1. Электронные микрофотографии мембраны: *а* — внутренний слой грубой полимерной подложки, *б* — слой ПЭТФ-пленки

мера пор их плотность на мембране составляет от сотен тысяч до нескольких миллиардов на  $1 \text{ см}^2$  [Buczowski et al., 2001]; фильтр ФиТреМ в обьеме аналогичен мешку, в малую внутреннюю полость которого поступает фильтрат, затем стекающий порциями через силиконовый шланг в пробоотборники для анализа.

Цель работы — исследование свойств трековых мембранных фильтров (материал ПЭТФ) производства фирмы ИННИТ (Дубна) при их эксплуатации в опытах для дальнейшего выделения и изучения последовательных фракций органического и минерального вещества коллоидной размерности в природных водах [Алехин и др., 2010; Alekhin et al., 2017].

**Материалы и методы исследований.** Для изучения свойств трековых фильтров в аспекте их дальнейшего применения в экспериментах по выделению размерных фракций из природных вод проведен ряд экспериментов с измерением скорости фильтрации и определением содержания нелетучего органического углерода в дистиллированной воде.

**Оборудование и условия экспериментов.** В ходе эксперимента была собрана установка, состоящая из полипропиленового контейнера, куда полностью погружали фильтр, а затем пробу воды. После прохождения фильтра вода попадала в нижнюю емкость с пробоприемником. Фильтрация осуществлялась без прилагаемого давления и без перемешивания, защемленный воздух из фильтра был удален. В качестве фильтра использовали ядерный трековый фильтр ФиТреМ-0,45. Фильтрующий элемент фильтра представляет собой многослойную фильтрационную систему и содержит три слоя: грубую полимерную подложку (рис. 1, *а*), на поверхность подложки накатан слой ПЭТФ — пленки с эффективным исходным диаметром пор  $0,4\text{--}0,45 \text{ мкм}$  (рис. 1, *б*); для придания мембране прочности на слое ПЭТФ дополнительно сверху формируют рыхлый проницаемый слой из смеси порошков полиэтилена высокого давления и полипропилена методом термопрессования (термонакатки). Рабочий размер двусторонней фильтрационной пластины составляет  $6\text{--}19,3 \text{ см}^2$ . Фильтры этой конструкции редко применяют в полупромышленных установках очистки воды, однако их использование полностью оправдано при лабора-

торных и полевых экспериментах по выделению размерных фракций, а также в бытовых условиях при отсутствии напорного водоснабжения.

Перед использованием фильтры вымачивают в дистиллированной воде для уменьшения влияния загрязнения поверхности мембраны.

**Эксперимент с дистиллированной водой.** Для оценки изменения скорости фильтрации дистиллированную воду пропускали через фильтр (рис. 2) по следующей схеме: 1) перед экспериментом фильтр вымачивали в воде в течение 10 сут.; 2) на первом этапе было пропущено 2 л воды, затем следовала остановка на 15 мин.; 3) пропущено 1,5 л воды, затем остановка на 4 ч.; 4) пропущено 5 л воды, остановка на 5 мин.; 5) пропущено 1 л воды, далее остановка в течение 9 дней; 6) пропущено 5 л воды. На протяжении всего эксперимента фильтр оставался погруженным в воду.

На рис. 2 видно, что каждый раз при возобновлении фильтрации после остановки скорость фильтрации пробы увеличивалась по сравнению с минимальной на предыдущем этапе. Стартовая скорость не воспроизводится с погрешностью до 30%.

Чтобы отобразить общую закономерность замедления скорости фильтрации, каждая непрерывная серия фильтрации, ограниченная остановками, была нормирована на последнее значение предыдущей серии. Этим способом была получена непрерывная кривая экспоненциального уменьшения скорости фильтрации в процессе эксперимента (рис. 3).

Для объяснения эффекта уменьшения скорости прохождения дистиллированной воды через фильтр были рассмотрены следующие версии: 1) загрязнение дистиллированной воды диатомовыми водорослями при водоподготовке, что вызвало частичную блокировку пор фильтра; 2) задержка в порах дефрагментированных частиц фильтра, которые могли сохраниться после процедур формирования — прошивки треков в ПЭТФ и их травления; 3) присутствие посторонних загрязнителей (микроорганизмов, остатков минеральных и органических частиц); 4) неполная эвакуация защемленного воздуха из части гидрофобных пор; 5) изменение водопроницаемости мембраны в связи с накоплением отрицательного заряда на поверхности пор, обусловленное диссо-

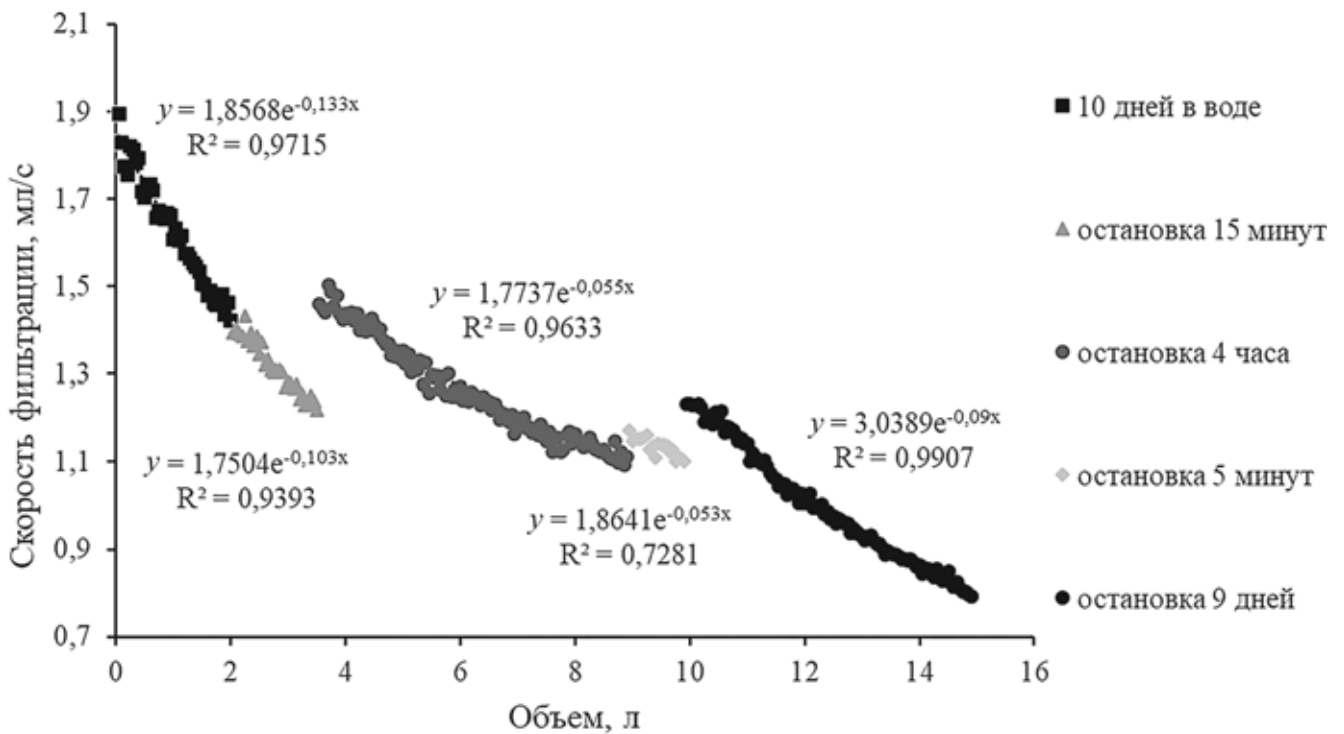


Рис. 2. Изменение скорости фильтрации (мл/с) по мере пропуска distilled water с остановками через фильтр ФиТреМ 0,45 мкм ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

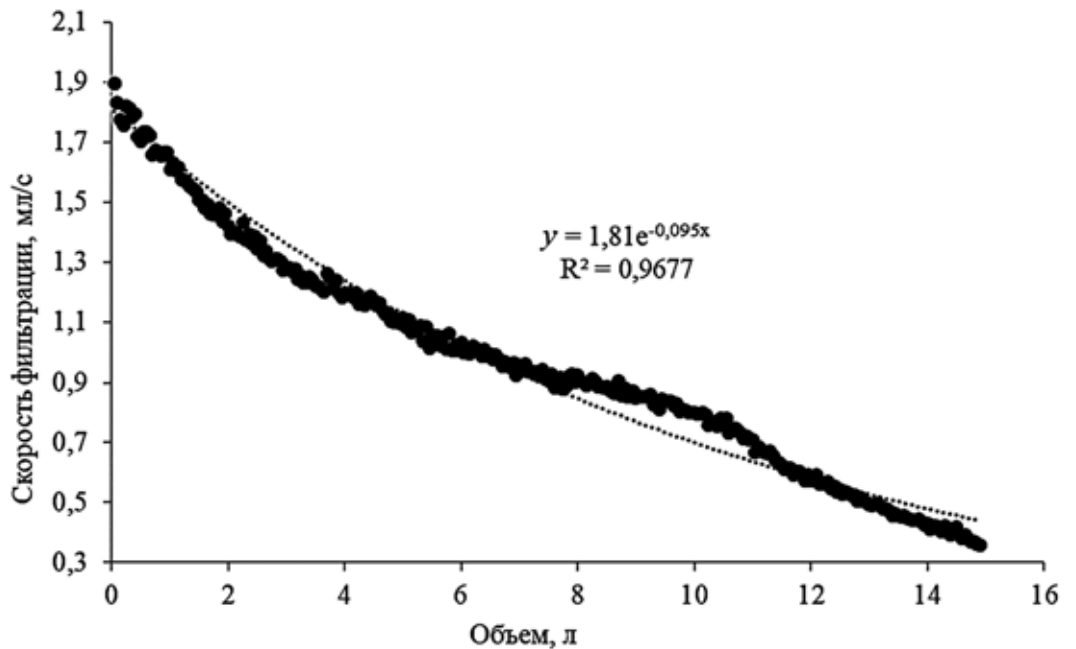
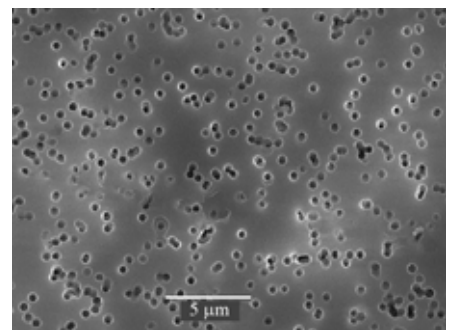


Рис. 3. Нормированное общее замедление скорости фильтрации в процессе пропуска distilled water

циаций COOH-групп, что приводит к снижению объемной скорости фильтрации; б) уплотнение мембраны и частичная диссоциация COOH-групп с поверхности и из порового пространства фильтра в водный раствор, влияющее на двойной электрический слой мембраны;

Для исключения неверных предположений поверхность мембраны была сфотографирована на сканирующем электронном микроскопе (Jeol JSM-6480LV). На фото (рис. 4), видно, что поверхность фильтра после прохождения через него

Рис. 4. Электронная микрофотография поверхности трековой мембраны после пропуска distilled water



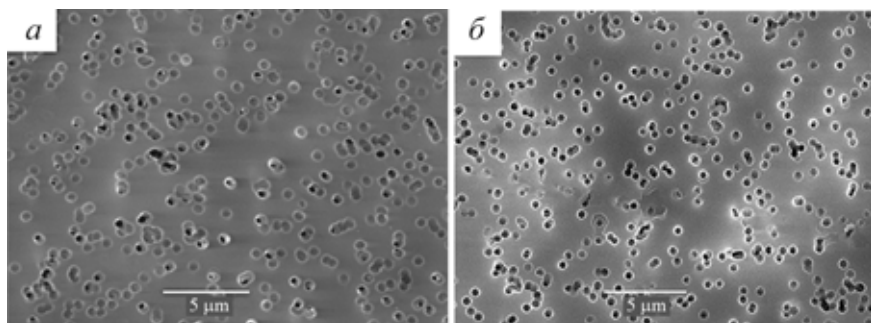


Рис. 5. Электронные микрофотографии поверхности мембраны: *a* — трековая мембрана до пропускания воды, *б* — трековая мембрана после пропускания дистиллированной воды

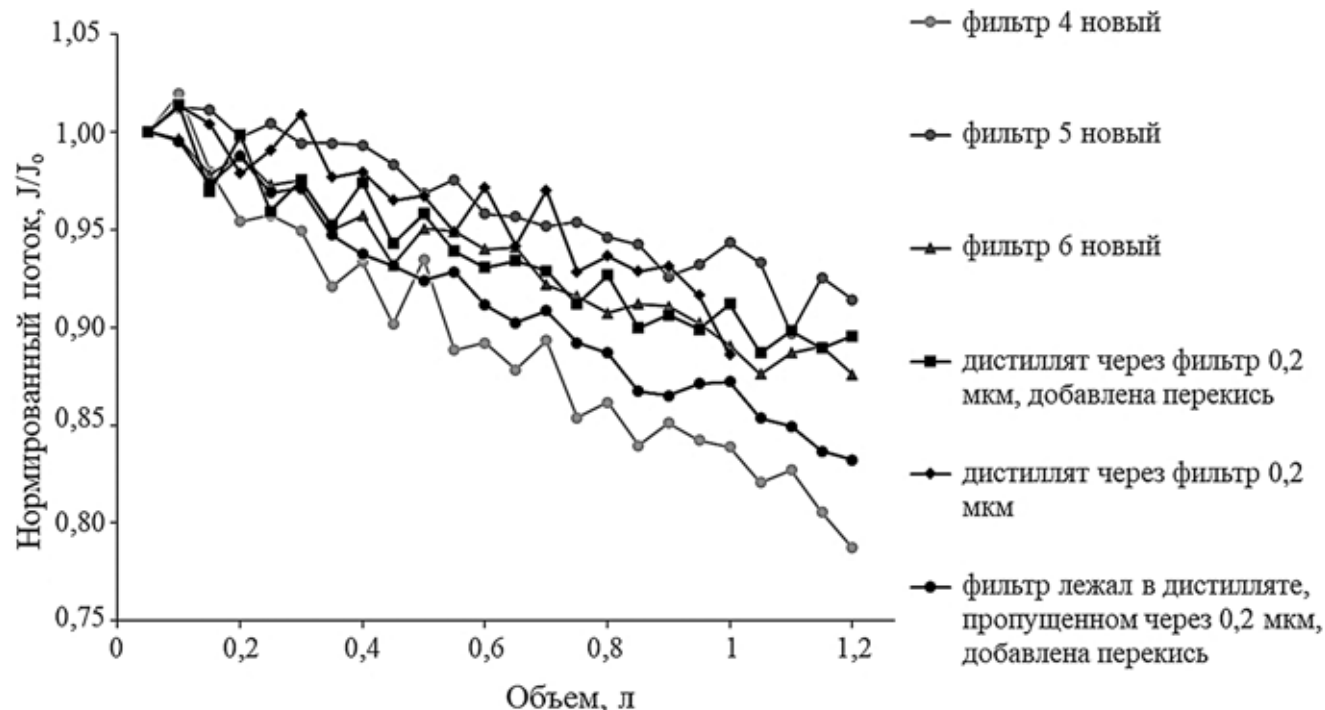


Рис. 6. Нормированный поток дополнительно очищенной дистиллированной воды и воды, не прошедшей очистку

воды не загрязнена диатомовыми водорослями, что исключает предположение о водоподготовке, допускающей загрязнение фильтра водорослями.

Для исключения следующего предположения сравнили исходные фильтры и фильтры, эксплуатируемые в установках с дистиллированной водой (рис. 5).

На фото под сканирующим электронным микроскопом видно, что поровое пространство исходных фильтров содержит материал фильтра, очевидно, не удаленный после травления в щелочи при изготовлении. По мере прохождения водных проб зашумленный в поровом пространстве материал вымывается, и площадь сквозных пор увеличивается, что пропорционально повышает скорость фильтрации. Такой эффект не наблюдается в наших экспериментальных работах, и, следовательно, можно утверждать, что в порах не происходит задержка дефрагментированных частиц фильтра.

Для исключения допущения о загрязнении дистиллята микроорганизмами или другими частицами были дополнительно проведены этапы доочистки перед фильтрацией, а именно: 1) дис-

тиллированную воду предварительно пропускали через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм; 2) дистиллированную воду предварительно пропускали через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, затем к ней добавляли перекись (10 мл 30%-ной  $H_2O_2$  на 5 л  $H_2O$ ); 3) фильтр на несколько часов помещали в дистиллированную воду, предварительно пропущенную через фильтр ФиТреМ с диаметром пор 0,2 мкм с добавлением перекиси водорода (10 мл 30%-ной  $H_2O_2$  на 5 л  $H_2O$ ).

Для расчета относительной скорости замедления фильтрации был рассчитан поток через мембрану  $J$ :

$$J = \frac{Q_p}{A_m},$$

где  $J$  — поток, мл/мин/см<sup>2</sup>;  $Q_p$  — скорость потока фильтрата через мембрану, мл/мин;  $A_m$  — площадь поверхности мембраны, см<sup>2</sup>. Значение  $J$  в каждый момент времени было нормировано на значение потока  $J_0$  в начальный момент времени.

На графике (рис. 6) видно, что относительное замедление скорости фильтрации не зависит от

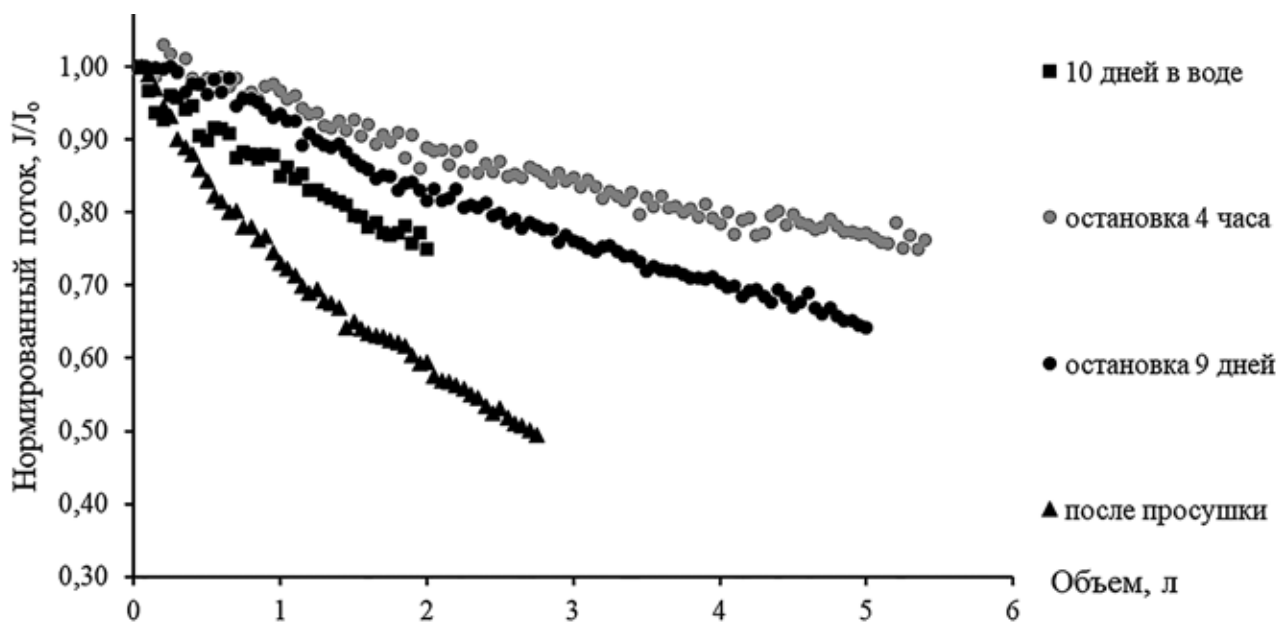


Рис. 7. Сравнение нормированного потока по дистиллированной воде через новый фильтр с остановками и через тот же фильтр после просушки

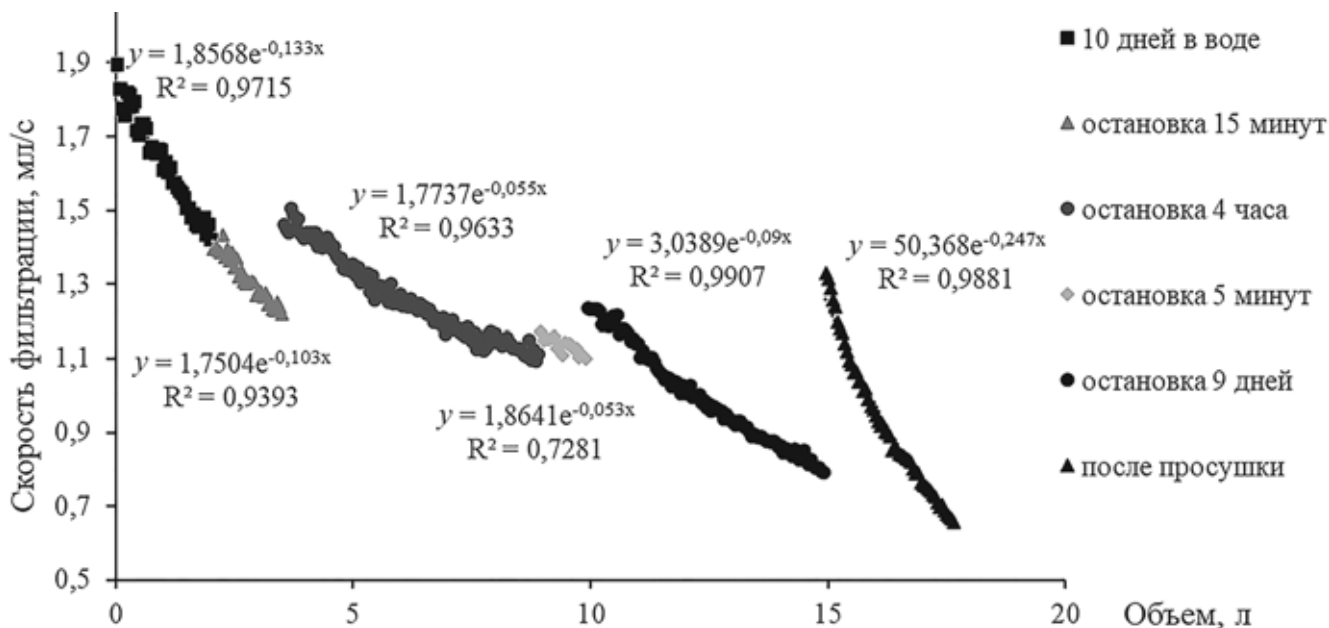


Рис. 8. Изменение скорости фильтрации через новый фильтр с остановками и через тот же фильтр после просушки по мере пропускания 17,5 л дистиллированной воды

добавления перекиси водорода или пропускания дистиллята через предфильтр с меньшим диаметром пор. Относительное замедление скорости фильтрации дистиллированной воды с перекисью водорода и воды, пропущенной через предфильтр 0,2 мкм, может оказаться как больше, но с новыми фильтрами и дистиллированной водой без добавления  $H_2O_2$ , так и меньше, что делает указанное предположение также неверным.

Очевидно, что для таких фильтров велика вероятность присутствия в порах защемленного воздуха, который может накапливаться по мере прохождения новых порций воды (газовый фильтрационный эффект). Чтобы исключить эффект влияния воздуха в порах, фильтры вымачивали

достаточно долго (до 10 дней) в бидистиллированной воде, а также, по мере фильтрации, откачивали воздух. Отметим, что откачка воздуха не влияет на увеличение скорости фильтрации. В дополнение к проверке этой гипотезы фильтр был полностью высушен, и процесс фильтрации запущен заново с такими же начальными условиями, какие применялись к новым фильтрам. На рис. 7 и 8 показаны графики замедления скорости фильтрации. После просушки фильтра интенсивность замедления (рис. 7) возрастала по сравнению с исходными фильтрами. Также можно отметить, что начальная скорость фильтрации просушенного фильтра заметно ниже, чем для нового сухого фильтра (рис. 8), что свидетельствует о неполной

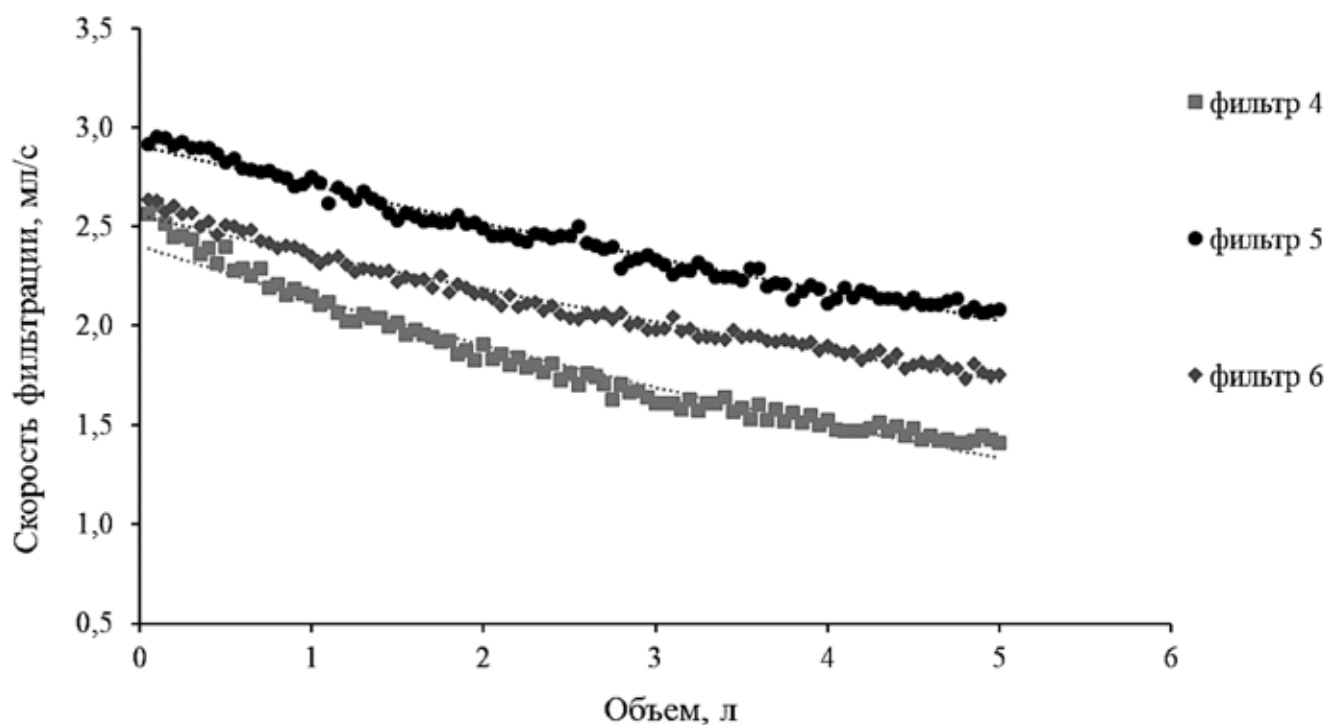


Рис. 9. Зависимости скорости фильтрации от профильтрованного объема в 3-х фильтрах

регенерации фильтра после просушки, что делает четвертое предположение также неверным.

Наиболее вероятная гипотеза экспоненциального замедления скорости фильтрации дистиллированной воды — изменение водопроницаемости мембраны. Ранее в работе [Дмитриев и др., 2001] было показано, что при пропускании дистиллированной воды через ПЭТФ-мембрану происходит уменьшение водопроницаемости. Такой эффект авторы связывают с накоплением отрицательного заряда поверхности пор из-за диссоциации  $\text{COOH}$ -групп с поверхности фильтра и порового пространства при травлении треков [Апель, Кравец., 1991]. Также в работе [Дытнерский, 1995] обсуждается вероятное уплотнение полимерного материала фильтра, которое может влиять на водопроницаемость.

Для подтверждения гипотезы о диссоциации карбоксильных групп дистиллированная вода была проанализирована на содержание нелетучего органического углерода (НЛОС) до и после фильтрации. Определение содержания органического углерода проводили на автоматическом анализаторе  $\text{TOC-Vcph}$  («Shimadzu»). Было взято 8 фильтров, диаметр которых составлял 42 мм, отмытых в дистиллированной воде для уменьшения загрязнения исходной поверхности. Через них пропускали воду объемом около 300–500 мл, которую затем анализировали. Дистиллированная вода до фильтрации не содержала органического вещества.

Возрастающее содержание органического вещества в воде (содержание нелетучего органического углерода после фильтрации через 8 мембран с размером пор 0,45 мкм варьирует от 1,7 до 2,7 мг/л,

среднее содержание 1,93 мг/л), прошедшей через фильтр, подтверждает гипотезу о диссоциации карбоксильных групп с поверхности пор и фильтра, а также необходимость мониторинга концентрации органического вещества гуминовой природы методами спектрофотометрии [Алехин и др., 2010]. Предположительно в процессе фильтрации фильтр также уплотняется и часть карбоксильных групп переходит в водный раствор, что объясняет увеличение содержания органического вещества в пермеате и уменьшение скорости фильтрации воды после просушки фильтра, что связано с изменением водопроницаемости, обусловленным частичным разрушением поверхности мембраны.

**Результаты обработки данных изучения трековых мембран ФиТреМ статистическими методами.** При проведении эксперимента по фильтрации было использовано несколько фильтров. На рис. 9 показаны зависимости скорости фильтрации от профильтрованного объема в трех новых фильтрах с одинаковой структурой и размером пор. Как видно на этом рисунке, скорость фильтрации дистиллированной воды при одинаковых начальных условиях различна.

Для выявления причин такого поведения новые фильтры были изучены на растровом электронном микроскопе до фильтрации. Для набора статистических данных о распределении пор в фильтре (количество слившихся и одинарных пор), определения диаметра поры и расчета площади пор сделано 29 фотографий для фильтра 0,45 мкм.

Расчет площади пор и их распределения по геометрической форме на трековой мембране выполнен с использованием программы STIMAN

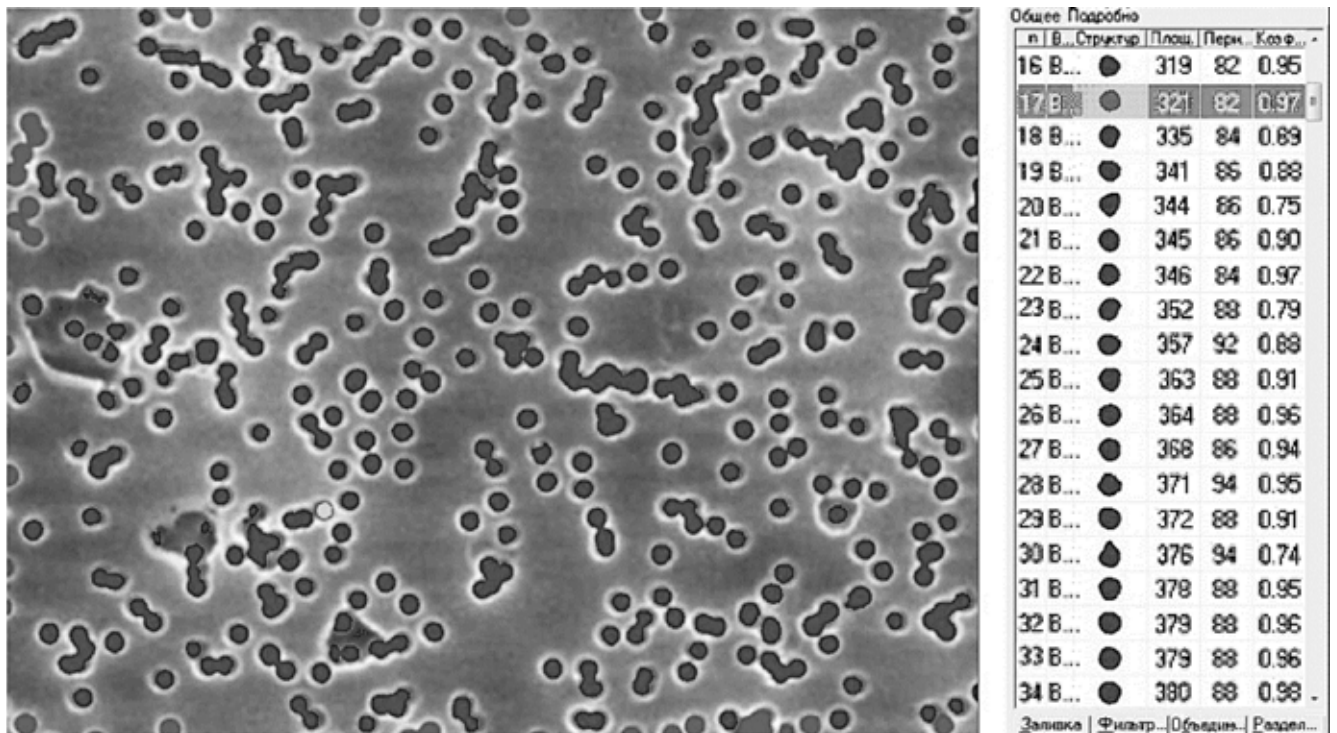


Рис. 10. Фото, полученное с использованием программы Stiman (краевые поры при обработке не учитывались), по [Соколов и др., 2004]

[Соколов и др., 2004], работающей с фотографиями, снятыми на электронном микроскопе (рис. 10). Была рассчитана площадь одинарных и слившихся пор для каждого снимка. Затем по ним рассчитана средняя площадь: для одинарных пор — 0,152 мкм<sup>2</sup> (1576 одинарных пор), для слившихся — 0,181 мкм<sup>2</sup> (702 слившиеся поры), для всех пор она составила 0,222 мкм<sup>2</sup>. Количествен-

ное распределение пор по радиусам иллюстрирует рис. 11.

При пересчете полученных данных на средний диаметр пор для фильтров с заявленным диаметром пор 0,45 мкм диаметр для одинарных пор составил 0,49 мкм, для слившихся пор — 0,6 мкм и для всех пор — 0,53 мкм. При работе с электронным микроскопом также выполнены замеры размеров

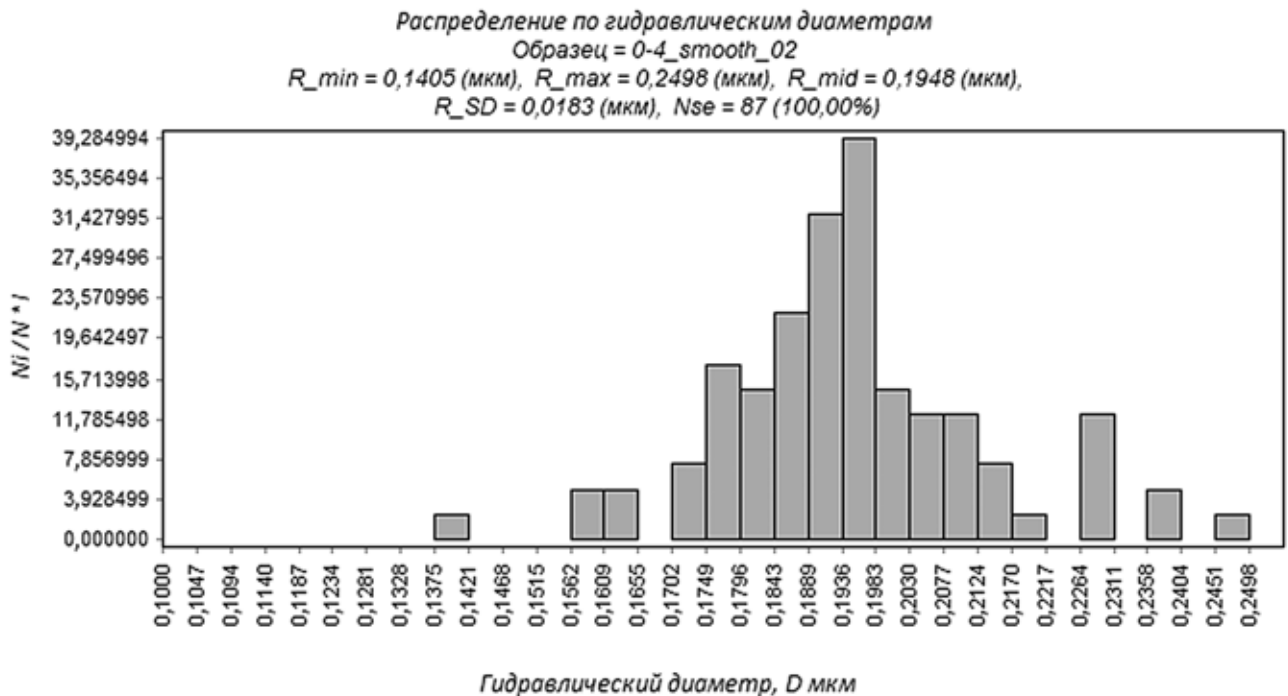


Рис. 11. Распределение диаметров пор фильтра с номинальным диаметром 0,45 мкм по данным статистической обработки



*Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Изучение характеристик микроструктуры твердых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Изв. РАН. Сер. физическая. 2004. Вып. 68, № 9. С. 1332–1337.

*Alekhin Y.V., Kozachenko E.A., Makarova M.A.* et al. Comparison of molecular-mass particles distribution of colloidal dimensions by data of cascade and continuous filtrations of natural waters // Experiment in GeoSci. 2017. Vol. 23, N 1. P. 159–162.

*Alekhin Y.V., Pina S.M., Ivleva E.A.* Continuous-flow membrane filtration (CFMF) as a new method to study the narrow size fractions of colloidal dimension // 16th Intern. Symp. on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th In-

tern. Symp. on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference) E3S Web Conf. Vol. 98. France: EDP Sciences, 2019. P. 1–5.

*Apel P.* Track etching technique in membrane technology // Radiation Measurements. 2001. N 34. P. 559–566.

*Buczowski M., Sartowska B., Wawszczak D., Starosta W.* Radiation resistance of track etched membranes // Radiation Measurements. 2001, N 34. P. 597–599.

*Fabris R., Lee E.K., Chow C.W.K.* et al. Pre-treatments to reduce fouling of low-pressure micro-filtration (MF) membranes // J. Membrane Sci. 2007. N 289. P. 231–240.

*Howe K.J., Clark M.M.* Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. // Environmental Sci. & Technology. 2002. N 36. P. 3571–3576.

Поступила в редакцию 09.09.2019

Поступила с доработки 00.00.2020

Принята к публикации 00.00.2020