

C350

A-763



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2464/84

18-84-60

П.Ю.Апель, В.М.Коликов, В.И.Кузнецов,
Б.В.Мchedlishvili, И.Л.Потокин, Л.И.Самойлова

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА,
СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ
ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ С УЛЬТРАТОНКИМ
СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ

Направлено в "Коллоидный журнал"

1984

Фильтрация через новый тип пористых мембран - ядерные фильтры /1,2/ - один из современных методов коллоидной и физической химии /3,4/. За счет малой дисперсии размеров пор фильтров этим способом удается получать особо чистые биопрепараты /5,6/, стабилизировать вина /7/, проводить очистку воды /8/ и т.д.

Одним из критериев, по которому идет оценка пригодности данного типа мембраны для того или иного технологического процесса, является величина ее удельной производительности. Начальная производительность ядерных фильтров /например, по воде/ сравнима или даже превосходит производительность пористых мембран на основе дериватов целлюлозы. Однако при фильтрации реальных суспензий вследствие закупорки пор производительность ядерных фильтров с течением времени падает, уменьшается также избирательность процесса мембранного разделения /9/ вследствие образования слоя осадка и концентрационной поляризации. Для устранения этих эффектов требуется улучшение как структуры пор самих фильтров, так и гидродинамики процесса фильтрации.

Настоящее сообщение посвящено изучению структуры и фильтрационных свойств ядерных фильтров нового типа, имеющих ультратонкий селективный слой, а также разработке таких приемов фильтрации, которые позволяют повысить избирательность и производительность этого процесса.

Для связности дальнейшего изложения опишем, хотя бы в общем виде, традиционную технику получения ядерных фильтров и приемы синтеза нового типа этих мембран. Обычная технология ядерных фильтров включает в себя следующие стадии: полимерную пленку облучают ускоренными на циклотроне тяжелыми ионами, в результате чего вдоль треков заряженных частиц в пленке образуются каналы сильного радиационного повреждения; затем проводят дополнительное облучение этой пленки ультрафиолетовым светом для увеличения степени деструкции материала в зоне треков; после этого облученную пленку подвергают химической обработке - щелочному травлению - для получения в ней на месте треков сквозных пор. Как известно /6/, форма пор получаемых таким способом фильтров с диаметром 0,2 мкм и выше близка к цилиндрической, т.е. ядерные фильтры такого типа - типичные представители изотропных мембран. При получении же фильтров нового типа /10/ облучение полимерной пленки ускоренными на циклотроне ионами ^{129}Xe ведется через металлическую маску с отверстиями. При этом условия облучения подбирают так, чтобы длина пробега этих ионов в массе полимера была меньше, чем толщина пленки, а доза облучения обеспечивала полное вытравливание щелочью материала пленки под отвер-

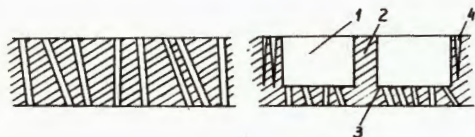


Рис.1. Схема структуры пор изотропных /слева/ и анизотропных /справа/ ядерных фильтров. 1 - "колодец"; 2 - его стенка; 3 - пористое дно "колодца"; 4 - закрытая система пор.

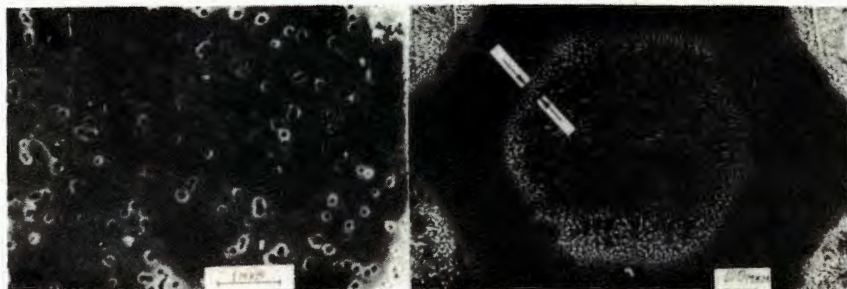


Рис.2. Микрофотография рабочей /слева/ и опорной /справа/ сторон анизотропного ядерного фильтра. Стрелками показан участок, для которого получен панорамный срез /см. рис.3/.

ствиями в маске на глубину, равную длине пробега ионов. В образующемся после вытравливания тонком полимерном слое затем по описанной выше обычной технологии формируется пористая структура с системой открытых пор. Участки же пленки, защищенные маской при первичном облучении, образуют армирующую сетку, которая придает мембране механическую прочность. Схематичное изображение пористой структуры таких анизотропных ядерных фильтров, которая должна получаться по указанной технологии, приведено на рис.1.

В данной работе исследовались изотропные и анизотропные ядерные фильтры из лавсановой /полиэтилентерефталатной/ пленки толщиной 10-20 мкм.

На рис.2-3 представлена микроструктура ядерных фильтров нового типа. Непротравленные места такой мембраны образуют как бы ячеистый каркас - подложку. Сами же фильтрующие каналы /поры/ расположены на дне "колодцев" /рис.1/. На рис.3 хорошо заметно наличие тупиковых пор, расположенных в толще каркаса-подложки, и сквозных пор в дне "колодцев". Стенки каждого такого "колодца" плавно переходят в тонкое пористое дно, на поверхности которого /особенно ближе к стенкам/ хорошо заметны нитевидные структуры - нерастравленные щелочью до конца перегородки между треками ионов. Длина пор сквозной структуры в зависимости от условий облучения и травления исходной полимерной пленки составляет 1/3-

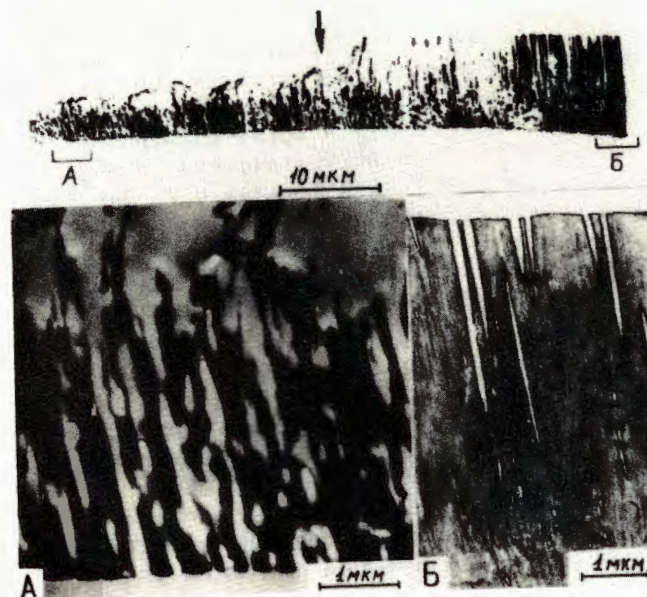


Рис.3. Панорамный срез анизотропного ядерного фильтра. А - открытая пористая структура /дно "колодца"/. Б - закрытая система пор /каркас - подложка/. Стрелкой показана опорная сторона мембраны.

1/10 от общей толщины фильтра /около $1 \div 3$ мкм для фильтра толщиной 10 мкм/. Вследствие этого удельная производительность по воде анизотропных фильтров с ультратонким селективным слоем в 2-5 раз выше, чем у обычных изотропных ядерных фильтров с такими же величинами диаметров пор и пористости. Так, например, производительность по воде анизотропно ядерного фильтра с диаметром пор 0,25 мкм, пористостью открытой системы пор 4-8%, толщиной селективного слоя 4 мкм /при общей толщине фильтра 20 мкм/ составляет 15-20 мл/мин·см²·атм. Изотропный ядерный фильтр с такими же параметрами и длиной фильтрующих каналов 20 мкм имеет производительность 3-6 мл/мин·см²·атм.

На рис.4-6 показано изменение производительности обычных и анизотропных ядерных фильтров в ходе фильтрации суспензий латексов, вирусов и водопроводной воды. Видно /рис.4/, что производительность анизотропных мембран во многом зависит от того, с какой стороны ведут фильтрацию: при подаче со стороны, обозначенной на рис.3 стрелкой, нитевидная структура дна "колодцев" закрывает просвет пор, затрудняя прохождение жидкости через поры. Такая анизотропия ультратонких ядерных фильтров вызывает необходимость определять опорную и рабочую стороны подобных

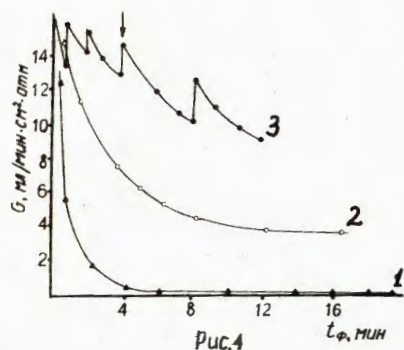


Рис.4. Изменение производительности анизотропных ядерных фильтров G в процессе концентрирования суспензии полистирольных латексов. t_f - время фильтрации. Размеры частиц латекса: 0,288 мкм; диаметр пор фильтра 0,25 мкм. Подача жидкости с опорной /1/ и рабочей /2,3/ сторон при постоянном /2/ и знакопеременном /3/ давлении. Стрелкой показан один из моментов изменения давления.

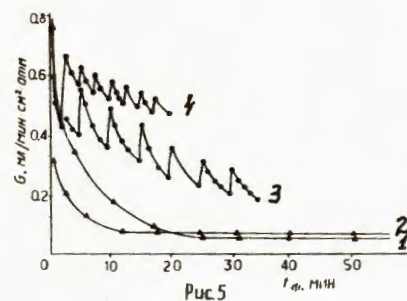


Рис.5. Изменение производительности изотропных ядерных фильтров /1,3,4/ и ацетатцеллюлозных мембран "Владипор" УАМ-500 /2/ в процессе концентрирования суспензии вируса бешенства, штамм Внуково-32. Подача жидкости при постоянном /1,2/ и знакопеременном /3,4/ давлении. Средний диаметр пор ядерных фильтров - 0,07 мкм, пористость - 8%.

мембран. Это легко тестируется: опорная сторона резко отличается от рабочей своей матовостью /за счет более интенсивных рассеяния и поглощения света в нитевидной структуре/.

Фильтрация со стороны рабочего слоя таких мембран сопровождается обычным для процессов мембранного разделения на изотропных ядерных фильтрах снижением производительности. Для уменьшения подобного эффекта при использовании обоих типов ядерных фильтров мы проводили регенерацию мембран в ходе самого процесса фильтрации. Это достигалось с помощью кратковременной подачи обратного тока жидкости /на 5-10 с/. Подобное изменение направления давления - движущей силы процесса - создает множественные "гидравлические удары", в результате чего входные отверстия пор освобождаются от доли забивших их частиц. Это значительно уменьшает явления, связанные с концентрационной поляризацией и с образованием во время фильтрации слоя осадка /верхние кривые на рис.4,5 и 6/.

Увеличение производительности ядерных фильтров и уменьшение эффектов концентрационной поляризации позволили повысить эффективность мембранного разделения: так, например, при концентрировании вирусных суспензий и модельных смесей /латекс с размерами частиц $d = 0,288$ мкм и сывороточный альбумин/ на ядерных фильтрах в указанных режимах содержание примесных белков в концентрате практически не увеличивается. При использовании же процесса диафильтрации через ядерные фильтры удается резко уменьшить содержание этих примесей в концентрате /см. таблицу/.

Рассмотренный выше путь улучшения массообменных процессов в мембранной технологии, использующей ядерные фильтры, не влияет напрямую на их избирательность /селективность/. Однако существует путь увеличения производительности, который связан непосредственно с регулированием в ходе фильтрации эффективного диаметра пор фильтра. Дело в том, что на поверхности пор мембраны при фильтрации через нее растворов образуются, как известно, граничные слои полярных жидкостей /11/, достигающие порой значительных размеров. На рис.7 показано, как вариацией температуры

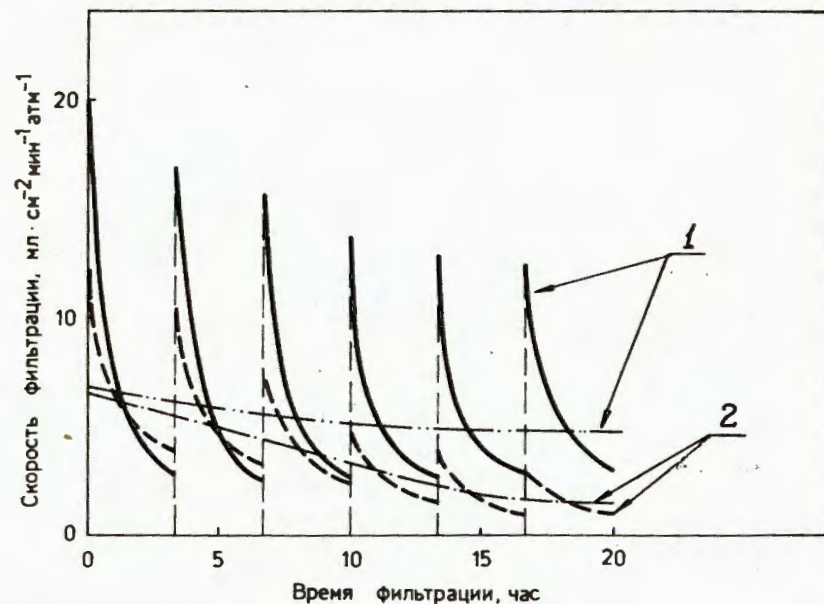


Рис.6. Восстановление с помощью "гидроудара" производительности ядерных фильтров /диаметр пор 0,2 мкм, пористость 10% /1/ и фильтров Millipore /диаметр пор $d = 0,22$ мкм/ /2/ в процессе очистки водопроводной воды. Штрих-пунктиром показан ход изменения средней величины производительности фильтров с течением времени.

раствора можно направленно изменять производительность процесса фильтрации водных растворов за счет разрушения слоев связанной воды. Величина граничных слоев, вычисленная по результатам этих опытов, невелика и составляет для ядерных фильтров 0,0012-0,0015 мкм, т.е. 4-5 слоев молекул воды. Это совпадает с данными, полученными для ядерных фильтров методом ЯМР-спектроскопии /12/. Наиболее активное разрушение связанных слоев воды на-

Селективные свойства ядерных фильтров в различных режимах микрофльтрации

Образец фильтра	Режим фильтрации	Тип суспензии	Степень концентрирования	Содержание примесных белков, мг/мл	До концентрирования	после концентрирования
Тип / Диаметр пор, мкм			вани	мг/мл	вани	вани
Изотропный	Без изменения знака давления	Вирус гриппа /d = 0,13 мкм/	2	0,117	0,117	0,208
Изотропный	Давление знакопеременное	" "	8	0,218	0,218	0,310
Изотропный	Давление знакопеременное	" "	2	0,324	0,324	0,400
Изотропный	Давление знакопеременное	" "	8	0,117	0,117	0,124
Изотропный	Давление знакопеременное	" "	10	0,218	0,218	0,211
Изотропный	Давление знакопеременное	Вирус бешенства /d = 0,085 x /с диафильтрацией/	10	1,280	1,280	< 2 · 10 ⁻³
Анизотропный	Без изменения знака давления	Модельная смесь /латекс и альбумин/120		1,02	1,02	1,09
Анизотропный	Давление знакопеременное	" "	100	0,97	0,97	< 10 ⁻³

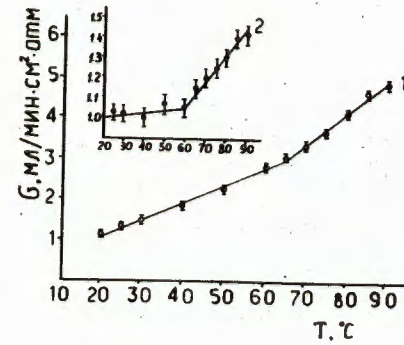


Рис.7. Влияние температуры воды на производительность /1/ ядерных фильтров с диаметром пор 0,033 мкм и пористостью 4%. Кривая 2 получена с учетом изменения вязкости (η) воды при увеличении температуры от 20°C до t °C. По оси ординат отложена величина приве-

$$\text{денного расхода } G_r = \frac{G_t \cdot \eta_t}{G_{20} \eta_{20}}$$

чинается при температуре 60-70°C. Производительность фильтрации при этой температуре возрастает более чем в 3 раза по сравнению с процессом, идущим при 20°C /получено для ядерных фильтров с диаметром пор около 0,03 мкм/.

Таким образом, исследованные ядерные фильтры с ультратонким селективным слоем и режимы фильтрации с их участием /при использовании знакопеременного давления и приемов, связанных с устранением граничных слоев воды/ могут с успехом использоваться для повышения производительности и избирательности процесса мембранного разделения сложных коллоидных систем.

Ядерные фильтры /как изотропные, так и анизотропные/ с диаметром пор 0,5-2,0 мкм были использованы для 10-100-кратного концентрирования вирусов и суспензий бактерий. Использовали вирус бешенства /штамм МНИИВП-74/, вирус гриппа /штаммы A/Texas/77a/H₃N₂/ и A/Уфа 771/771E/ H₁N₁ //, бактерии - Escherichia coli /средние размеры частицы d = 1,3x4,0 мкм/, Micrococcus agilis /d = 0,2x5,0 мкм/ и Corynebacter diphtheroides /d = 0,2x5,0 мкм/. Скорость фильтрации 25-100 мл/мин.см² атм. Смесь первых двух типов бактерий разделяли фильтрацией через ядерные фильтры с диаметром 2,0 мкм и пористостью 4% /степень задержки 100% и 20% соответственно/. Ядерные фильтры с диаметром пор 1,21 мкм были использованы для очистки E.coli от мелких примесей /в основном - белков/ диафильтрацией.

Авторы считают своим долгом поблагодарить Г.Н.Флерова за постановку задачи и постоянный интерес к работе, а также Ю.Г.Иванова и Н.Ф.Каржавину за любезно предоставленные данные по восстановлению производительности изотропных ядерных фильтров с помощью "гидроудара".

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н., Барашенков В.С. УФН, 1974, т. 114, с. 351.
2. Flierow G.N., Baraschenkow W.S. Schwere Ionen Lösen Technische Probleme. Bild der Wissenschaft, 1974, p. 64.

3. Флеров Г.Н. и др. Авторское свидетельство СССР №520778 от 1.07.75 г. ОИПОТЗ, 1977, №27, с. 200.
4. Черкасов А.Н. и др. Коллоидн. журнал, 1978, №6, с. 1155.
5. Мчедlishвили Б.В. и др. В кн.: Этиология и профилактика гриппа. Труды Института им. Пастера, Л., 1978, с. 43.
6. Мчедlishвили Б.В. и др. Коллоидн. журнал, 1978, №1, с. 59.
7. Акапьев Г.Н. и др. ОИЯИ, Б1-14-8376, Дубна, 1974.
8. Барашенков В.С. и др. ОИЯИ, Б1-14-7857, Дубна, 1974.
9. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. "Химия", М., 1978, с. 170.
10. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, 18-81-658, Дубна, 1981.
11. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. "Химия", М., 1978, с. 200.
12. Мчедlishвили Б.В., Коликов В.М. В кн.: 4 Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. ОИЯИ, Р18-82-117, Дубна, 1982, с. 138.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 февраля 1984 года.

Апель П.Ю. и др.

18-84-60

Пористая структура, селективность и производительность ядерных фильтров с ультратонким селективным слоем

Сообщаются результаты исследований структуры и фильтрационных свойств ядерных фильтров, имеющих ультратонкий селективный слой, а также приемы фильтрования, позволяющие повысить избирательность и производительность этого процесса. Рассмотрены способ регенерации фильтров путем кратковременной подачи обратного тока жидкости и температурная зависимость производительности фильтров с ультратонким селективным слоем.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой.

Apel P.Yu. et al.

18-84-60

Porous Structure, Selectivity and Productivity of Nuclear Filters with Ultrathin Selective Layer

The results of the investigation of structure and filtration properties of the nuclear filters with ultrathin selective layer are presented. The methods allowing to increase the rate and selectivity of filtration process are also considered. It is shown that reestablishing of flow rate by means of backwash of nuclear filters is very effective. The temperature dependence of flow rate of nuclear filters with ultrathin selective layer is examined.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984