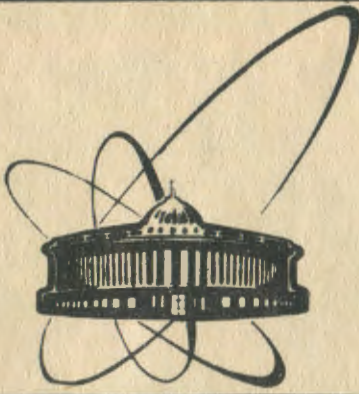


90-443

Ученые исследования
ФИАН



**объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна**

Д18-90-443

**В. В. Овчинников, И. А. Белушкина, Е. Д. Воробьев,
В. Д. Шестаков**

**ЯДЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ
НА ФИНИШНОЙ ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА
ОТ МИКРОЧАСТИЦ С РАЗМЕРАМИ БОЛЕЕ 0,3 МКМ**

Направлено на конференцию "Микроэлектроника-90",
Минск; Конгресс "ХИСА'90", Чехословакия,
и в журнал "Powder Technology"

1990

1. Введение

Ядерная полимерная мембрана представляет собой пленку со множественным количеством сквозных цилиндрических отверстий, имеющих дисперсию размеров не более 2-5%. Низкая пористость мембраны (5-20%) компенсируется ее малой толщиной, что дает производительность фильтрации, сравнимую с волокнистыми фильтрационными материалами. Однако эффективность очистки воздуха мембранами данного класса для микрочастиц с размерами меньше диаметра пор была признана недостаточной^{/5,6/}, и в дальнейшем ядерные мембраны служили исследователям только в качестве модельной пористой среды^{/7-10/}.

Применяемые сегодня в мировой практике для ультратонкой очистки воздуха фильтры типа HEPA и ULPA имеют эффективность до 99,9999%. Фильтрационные материалы этого класса изготавливают на основе стекловолокон, целлюлозно-асбестовой бумаги, перхлорированных или ацетилцеллюлозных волокон диаметром 2 мкм и менее. Все эти волокнистые материалы имеют очень развитую внутреннюю поверхность, а отсюда и очевидные преимущества по захвату микрочастиц - высокую пылеемкость фильтра. С другой стороны, очень развитая внутренняя поверхность фильтра может приводить к появлению собственных пылевывделений - к фону материала, который заметен только в условиях высокой степени чистоты входящего воздуха. Величина и характер собственных пылевывделений определяются типом волокнистого материала, условиями его формирования и эксплуатации, сроком службы. Экспериментальным путем собственный фон легко оценить из зависимости проскока микрочастиц от количества слоев волокнистого фильтрационного материала^{/11/}.

Разработчики фильтров тонкой очистки введением различных пластифицирующих добавок в мелкодисперсную стекловолоконную основу добиваются эффективности свыше 99,9999%^{/12/}. Однако дальнейшие работы в данном направлении становятся все более трудоемкими.

В настоящей работе предполагается решение проблемы сверхтонкой очистки воздушных и газовых сред применением фильтров, не имеющих собственных пылевывделений, - ядерных полимерных мембран.

Для микрочастиц с размерами, превышающими размеры пор, ядерные мембраны имеют абсолютную задерживающую способность, но при этом довольно низкую производительность. Повышение производительности мембран за счет увеличения размеров пор ведет к падению эффективности фильтрации^{/5-10/}. Кроме того, пылеемкость существующих типов ядерных мембран крайне низка. В этой связи их применение целесообразно на наиболее ответственной стадии фильтрации - финишной, когда воздух очищают еще на 1-2 порядка. При этом требуемая эффективность очистки должна быть $\geq 99,0\%$.

Оценки показывают, что при чистоте подаваемого на мембрану воздуха, соответствующей классу 100 Федерального стандарта США 209Д, ее срок службы не ниже, чем у волокнистых материалов типа HEPA и ULPA.

2. Материалы и методика

Исследуемые мембраны представляют собой полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) пленку толщиной 10 мкм. Все они были изготовлены в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (141980, Дубна, СССР). Основные характеристики мембран приведены в табл.1.

Таблица 1
Характеристики ядерных мембран

№	Электронно-микроскопический диаметр пор, мкм	Газодинамический диаметр пор, мкм	Плотность пор, см ⁻²	Пористость %
1	0,20	0,38	1.10 ⁸	14
2	0,35	0,40	7,5.10 ⁷	10
3	0,30	0,40	1.10 ⁸	12
4	0,45	0,50	1.10 ⁸	16
5	0,50	0,63	6.10 ⁷	23
6	0,50	0,60	2,5.10 ⁷	9
7	0,80	0,90	1,6.10 ⁷	10
8	1,00	1,06	1,8.10 ⁷	14
9	1,00	1,20	1,4.10 ⁷	16
10	1,25	1,50	5,9.10 ⁶	10
11	2,25	2,20	3,7.10 ⁶	11
12	1,75	2,40	4,0.10 ⁶	12

В силу того, что для большинства мембран в табл.1 пористость выше 5%, из-за множественного наложения косых пор газодинамический диаметр превышает электронно-микроскопический. Тогда как для более низких пористостей электронно-микроскопический размер всегда несколько выше, например, из-за кратерообразной формы пор у поверхности^{13/}. Влиянием количества перекрытий косых пор на эффективность фильтрации мембраны в дальнейшем пренебрежем. Как было показано в работе^{18/}, для Nuclearone мембран варьирование пористости не приводит к заметным изменениям в эффективности очистки. На рис.1 схематически представлена установка измерения селективных свойств мембраны. Ядерная мембрана 1 закреплялась в фильтродержателе 2.

Концентрацию микрочастиц в проходящем воздухе измеряли фотоэлектрическим счетчиком аэрозолей 3. Полный поток воздуха, проходящего через

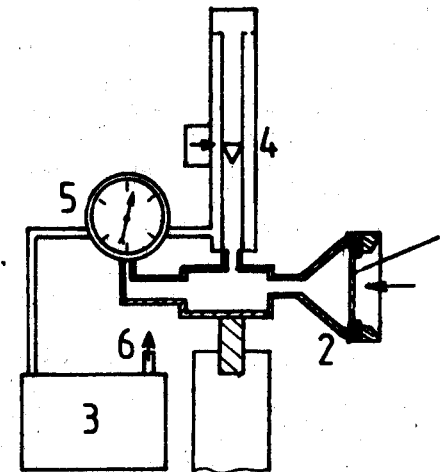


Рис.1. Схематический вид испытательного стенда: 1 - ядерная мембрана; 2 - воронка-фильтродержатель; 3 - счетчик аэрозолей; 4 - ротаметр; 5 - измеритель давления; 6 - выходной патрубок для воздуха.

мембрану 1 и счетчик 3, контролировали по ротаметру 4. Его величина была фиксированной: 1 л/мин. Задание при таком потоке небольших перепадов давлений было осуществлено с использованием стандартных фильтродержателей на 36 и 40 мм в диаметре.

При измерениях эффективности фильтрации перепад давлений был выбран как варьируемый параметр, определяющий одну и ту же скорость потоков воздуха в порах мембраны, вне зависимости от числа пор^{17/}.

Во всех измерениях на вход мембран подавали наружный воздух из лабораторного помещения класса 100000. Счетчиком аэрозолей регистрировали выходную концентрацию C_2 . Зная входную концентрацию C_1 , можно определить проскок частиц P и эффективность фильтрации Ψ :

$$\Psi = 1 - P, P = C_2/C_1. \quad (1)$$

Измерения эффективности мембран, выполненные с помощью фотоэлектрического счетчика аэрозолей ПК ГТА 0,3-002, были лимитированы диаметром частиц 0,3 мкм. Однако данные результаты по эффективности очистки воздушных сред ядерными мембранами важны нам с точки зрения большого диапазона размеров микрочастиц более 0,3 мкм, которые могут быть задержаны. В экспериментах перепад давлений варьировали от 100 до 2000 Па. Это позволяло осуществлять сепарирование частиц в режиме диффузионного механизма захвата. Действительно, согласно классической кинетической теории фильтрации аэрозолей, частицы улавливаются фильтром за счет эффектов касания, инерции и диффузии. Когда преобладает захват частиц по механизмам касания и инерции, эффективность фильтра будет расти с увеличением размеров частиц и скорости потока воздуха (перепад давлений).

Когда захват определяется диффузионным механизмом, эффективность соответственно будет падать. Комбинация этих механизмов ведет к появлению минимума в зависимости эффективности фильтрации от размера микрочастиц. Ниже этого экстремума захват частиц будет определяться, в основном, диффузией, выше - эффектами касания и инерции. Соответственно размеры наиболее проникающих частиц убывают с ростом перепада давлений благодаря увеличению инерционности частиц и уменьшению диффузионного захвата за счет уменьшения времени пролета частицей поры.

Следует особо подчеркнуть, что измерения эффективности фильтрации были сделаны до того, как могло быть обнаружено существенное забивание мембраны.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты испытаний 12 образцов ядерных мембран представлены на рис. 2 в виде зависимости эффективности фильтрации мембраны от безразмерного параметра d/D (d - диаметр частицы, D - газодинамический диаметр пор) при перепадах давлений 250-300, 1000 и 2000 Па.

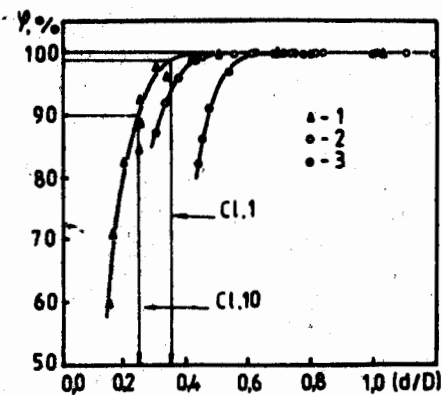


Рис.2. Эффективность фильтрации мембраны в зависимости от параметра (d/D) при различных избыточных давлениях воздуха: 1,2,3 - 250-300, 1000 и 2000 Па.

Полученные данные показывают, что уменьшение перепада давлений ведет к росту эффективности фильтрации (рис.2), функция $\eta = f(d/D)$ при фиксированном давлении представляет собой универсальную зависимость. Отсюда следует, что для эффективности очистки 99,0 и 99,9% (степень очистки для классов 10 и 1 при условиях на входе, соответствующих классу 100) необходимо иметь параметр d/D не менее 0,24 и 0,37 соответственно (при перепаде давлений 250 Па) - рис.2. Предельное значение параметра d/D будет возрастать с увеличением перепада давлений, как это и следует из упомянутой нами теории фильтрации аэрозолей. Тогда при выборе размеров пор ядерной мембраны следует также руководствоваться гидродинамическими условиями течения воздуха.

С этой целью были построены зависимости эффективности фильтрации от чисел Стокса при различных лобовых скоростях течения воздуха - рис.3. Здесь же для сравнения даны экспериментальные данные, полученные ранее на мембранах типа Nuclepore /10/

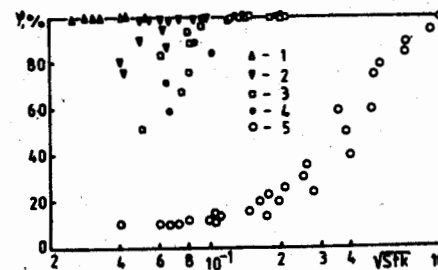


Рис.3. Эффективность фильтрации мембраны в зависимости от чисел Стокса при различных лобовых скоростях воздуха: 1,2,3,4 - $0,0069 \pm 0,008$; $0,119 \pm 0,014$ и $0,160 \pm 0,011$ м/с соответственно; 5 - данные, полученные на Nuclepore мембране из поликарбоната с диаметром пор 3 мкм при скоростях воздуха на входе $0,22-1,60$ м/с /10/.

Из представленных результатов видно, что эффективность фильтрации заметно снижается с ростом лобовой скорости потока. Это, согласно теории фильтрации аэрозолей, характерно для диффузионного механизма захвата микрочастиц. Так как при этом уменьшается время прохода микрочастицами пор мембраны и, следовательно, уменьшается число частиц, достигших за это время поверхности. Чем меньше лобовая скорость течения воздуха, тем более эффективно работает мембрана, независимо от размеров частиц.

В этой связи удобно представить экспериментальные результаты в функции от параметра ξ - отношения времени прохода частицей пары τ к среднему времени диффузии в воздухе θ . Соответствующая формула для оценки проскока микрочастиц через круглую трубу в ламинарном режиме течения воздуха дана в работе /14/:

$$\begin{aligned} P &= 1 - 2,56 \xi^{2/3} + 1,2 \xi + 0,177 \xi^{4/3}, \quad \xi < 0,02 \\ P &= 0,819 \exp(-3,657 \xi) + 0,097 \exp(-22,3 \xi) + \\ &0,032 \exp(-57 \xi), \quad \xi > 0,02, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\xi = \frac{\tau}{\theta} = 4D_p L / U D^2$, L - толщина мембраны; U - скорость воздуха в поре; θ - коэффициент диффузии микрочастиц в воздухе.

На рис.4 представлены экспериментальные данные для эффективности фильтрации мембран в зависимости от параметра ξ для микрочастиц 0,5 и 0,3 мкм. Здесь же приведены экспериментальные значения, полученные на мембранах Nuclepore по аэрозоли хлористого натрия размером ме-

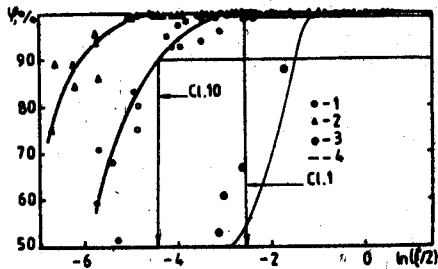


Рис.4. Эффективность фильтрации мембраны в зависимости от параметра (ξ) для различных размеров микрочастиц: 1,2 \rightarrow 0,5 и 0,3 мкм; 3 - аэрозоль хлористого натрия с размером 0,04 мкм $^{1/5}$; 4 - теоретическая кривая $^{1/4}$.

нее 0,04 мкм $^{1/5}$. Теоретическая кривая, построенная на основе выражения (2), находится значительно правее всех экспериментальных значений. Эти расхождения можно объяснить осаждением части микрочастиц на поверхности мембраны, что и было предложено в работе $^{1/5}$.

Просмотр ядерной мембраны с помощью электронного микроскопа показал наличие микрочастиц как на поверхности, так и внутри пор - рис.5а,б.

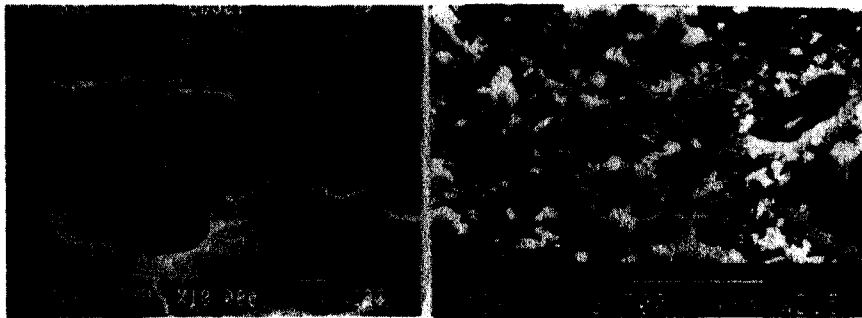


Рис.5. Электронные микрофотографии поверхности ядерной мембраны: а - захват микрочастиц поверхностью мембраны (на вход подавался воздух из помещения класса 100); б - внутрипоровое осаждение частиц (большой период эксплуатации мембраны).

С другой стороны, по характеру расположения экспериментальных точек на рис.4 можно сказать, что чем меньше размеры частиц, тем ближе они ложатся к теоретической зависимости. По-видимому, это связано с переходом к чисто диффузионному механизму захвата микрочастиц в порах $^{1/4}$. При этом следует учитывать захват также на поверхности мембраны.

Из представленных результатов следует, что для повышения степени очистки воздуха от класса 100 до 10 и 1 (по микрочастицам 0,3 мкм) требуется $\xi \geq 0,037$ и $0,135$ соответственно. Или, при переходе к перепаду давлений $\Delta P = 64 \xi^2 D_p / D^4$, где ξ - коэффициент вязкости воздуха, соответственно $\Delta P \leq 940/D^4$ и $140/D^4$ (здесь ΔP в Па, а D - в мкм). Для более мелких частиц, судя по кривым на рис.4, можно использовать теоретическую кривую, возле которой наиболее близко ложатся экспериментальные значения по аэрозолям диаметром менее 0,04 мкм $^{1/5}$. В этом случае для достижения классов 10 и 1 должно быть $\xi \geq 0,212$ и $0,286$, а $\Delta P \leq 109/D^4$ и $80/D^4$ соответственно.

Следует отметить, что в работе $^{1/7}$ для мембраны Nuclepore с размерами пор 0,6 мкм эффективность фильтрации в зависимости от размеров микрочастиц имеет минимум, глубина которого уменьшается с уменьшением перепада давлений ΔP , смещаясь в сторону больших размеров микрочастиц. Поскольку подобного результата можно ожидать и для ядерных ПЭФ мембран, оценка эффективности фильтрации по теоретической кривой (2) будет заниженной и слишком упрощенной.

Наконец, для того, чтобы связать размеры пор ядерной мембраны и ее гидродинамические условия эксплуатации с требованиями, предъявляемыми к потокам воздуха в чистых комнатах, необходимо построить еще одну зависимость. На рис.6 даны кривые, связывающие диаметр пор мембраны, имеющей 10% пористость, с ее удельной производительностью по

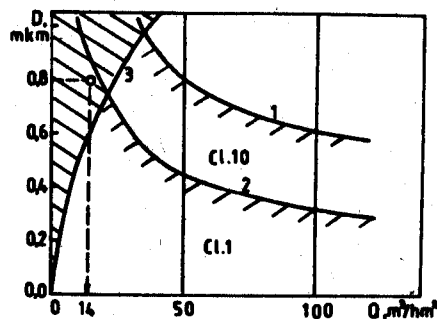


Рис.6. Диаметр пор как функция удельной производительности ядерной мембраны по воздуху: 1,2 - кривые, определяющие границы по перепадам давлений для достижения классов 10 и 1 соответственно; 3 - рабочая область вентилятора ЦР-2 (до 600 Па).

воздуху. Кривые построены с учетом предельных значений для перепадов давлений, обеспечивающих достижение чистоты воздуха по 10 и 1 классам (микрочастицы $\geq 0,3$ мкм). Здесь же показана рабочая область вентилятора ЦР-2, применяемого советской промышленностью для воздухообеспечения чистых комнат. Его максимальное напорное давление достигает 600 Па.

В пределах рабочей области давлений вентилятора выбирается наиболее приемлемое значение размера пор, а отсюда - удельная производи-

ность мембраны. Суммарную рабочую площадь ядерной мембраны оценивают исходя из требований для потоков воздуха в чистой зоне.

Этот подход можно продемонстрировать на простом примере. При перепаде давлений 250-300 Па для очистки воздуха до класса 1 по стандарту США 209Д по соответствующей кривой на рис.2 для микрочастиц 0,3 мкм (в диапазоне $d/D \geq 0,37$ - диаметр пор менее 0,81 мкм) выберем размер пор ядерной мембраны в 0,8 мкм. По соответствующей кривой на рис.4 получим $\Delta P < 400$ Па. Поскольку максимальное напорное давление вентилятора составляет 600 Па, с учетом падения давления на предфильтре (обеспечивающего достижение степени очистки до класса 100) выберем значение перепада давлений в 300 Па. На рис.6 отметим эту точку, которой будет соответствовать удельная производительность мембраны (с пористостью 10%) $14 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Тогда для создания в чистой зоне скорости ламинарного потока воздуха 0,5 м/с (с единичного потолочного элемента размером 610x610 мм) потребуется около 50 м^2 ядерной ПЭТФ мембраны. Из испытанных нами образцов наиболее близко к выбранному лежит образец № 7 - табл.1.

Данный подход был нами реализован при изготовлении опытного образца фильтровального блока с рабочей поверхностью ПЭТФ ядерной мембраны в 1 м^2 . Его испытания были проведены в микроклиматической камере КМК-4 класса 100 (по микрочастицам 0,5 мкм) и подтвердили реальность достижения классов 10 и 1 Федерального стандарта США 209Д по микрочастицам $\geq 0,3$ мкм. Более детально результаты были сообщены в работах^{15,16}.

Заключение

В сравнении с волокнистыми фильтрами ядерные полимерные мембраны не являются источником пылевыведений. Последняя особенность наиболее привлекательна для использования этого типа мембран на финишной очистке воздуха, когда уже достигнута степень чистоты воздуха, соответствующая классу 100 Федерального стандарта США 209Д, что определяет их длительный срок эксплуатации без регенерации.

Однако прямые цилиндрические каналы в тонкой полимерной пленке не обеспечивают достаточно высокой эффективности фильтрации. В связи с этим с особой тщательностью нужно подходить к выбору диаметров пор и гидродинамическим условиям их эксплуатации, чтобы достичь эффективности, например, не менее 99,0%.

Проведенные исследования позволили найти границы эффективной работы ядерных мембран в помещениях класса 10 и выше по микрочастицам $\geq 0,3$ мкм, а также дать анализ смещения этих границ для микрочастиц меньших размеров. В качестве основных параметров были выбраны - d/D и ΔP . Однако окончательный выбор диаметра пор и перепада давлений возможен только с привязкой к рабочей области напорного давления

вентилятора. Это позволяет также оценить требуемую для данной чистой комнаты площадь ядерной мембраны.

Следует отметить, что данная работа представляет собой лишь один из этапов исследований ядерных мембран на пути их применения для сверхтонкой очистки воздушных и газовых сред в технологии чистых помещений. Дальнейшие исследования, на наш взгляд, должны быть направлены по пути детального изучения влияния на эффективность фильтрации таких факторов, как электростатический заряд на мембране и на частицах, геометрия пор и пр.

Авторы благодарны О.Л.Ореловичу, сотруднику ОПЯФ, за электронно-микроскопический анализ образцов, а также М.М.Алексовичу (ПО "Тисса", г.Ужгород) за оказанную помощь при контроле микрозагрязнений.

Литература

1. Ballew H.W. Basic of Filtration and Separation. Nucleopore Corp., Pleasanton, California, 1978, 88 p.
2. Fisher В.Е., Spohr R. Rev. Mod. Phys., 1983, v.55, N 4, p.907.
3. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, № 4, с.35.
4. Буклет "Ядерные мембраны". ОИЯИ, 89-230, Дубна, 1989, 6 с.
5. Кирш А.А., Спурны К.Р. Журн. ПМТФ, 1969, № 3, с.109.
6. Spurny K.R., Lodge J.P., Frank E.R., Sheesley D.C. Environ. Sci. Technol. 1969, N 3, p.464.
7. Liu B.Y.H., Lee K.W. Environ. Sci. Technol. 1976, N 10, p.345.
8. Parker R.D., Buzzard G.H. J. Aerosol Sci., 1978, v.9, p.7.
9. Kanaoka G., Emi H., Aikura T.J. Aerosol. Sci., 1979, v.10, p.20.
10. Ye Y., Pui D.Y.H. Transport and Deposition of Aerosol Particles. Presentation in AAAR '89.
11. Банцеров В.Д., Долгушев А.И., Каракеян В.И. и др. Электронная промышленность, 1988, вып.10 (178), с.11.
12. Fell Clean Air Systems, Ltd. Clean Rooms. 1988. GB. 4 p.
13. Александров О.Е., Селезнев В.Д., Овчинников В.В. и др. Поверхность. Физика, химия, механика 12 (1988) 11.
14. Gormley P.G., Kennedy M. Proc. Roy. Irish. Acad. 1949, Sect. A - 52, No.12, p.163.
15. Воробьев Е.Д., Овчинников В.В., Шестаков В.Д. Сообщение ОИЯИ 18-89-529, Дубна, 1989.
16. Воробьев Е.Д., Овчинников В.В., Шестаков В.Д. Материалы международного совещания "Ускорительные капиллярные мембраны и их применение в народном хозяйстве", ПНР, Варшава, 1990 г.

Рукопись поступила в издательский отдел
18 июня 1990 года.