



## Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions

Ilya V. Korolkov<sup>a,b,\*</sup>, Arman B. Yeszhanov<sup>a,b</sup>, Maxim V. Zdorovets<sup>a,b,c,\*\*</sup>, Yevgeniy G. Gorin<sup>a,b</sup>, Olgun Güven<sup>c</sup>, Saule S. Dosmagambetova<sup>a</sup>, Nikolai A. Khlebnikov<sup>c,d</sup>, Konstantin V. Serkov<sup>c</sup>, Marina V. Krasnopyrova<sup>b</sup>, Olga S. Milts<sup>b</sup>, Dmitriy A. Zheltov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> L.N.Gumilyov Eurasian National University, Satpaev str., 5, 010008 Nur-Sultan, Kazakhstan

<sup>b</sup> The Institute of Nuclear Physics, 050032, Ibragimov str., 1, Almaty, Kazakhstan

<sup>c</sup> Ural Federal University, 620002, Mira str. 19, Ekaterinburg, Russia

<sup>d</sup> Institute of Solid State Chemistry, UB RAS, 620990, 91 Pervomaiskaya st., Ekaterinburg, Russia

<sup>e</sup> Department of Chemistry, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Low-level liquid radioactive waste  
Desalination  
Hydrophobic modification  
Track-etched membranes  
Membrane distillation  
Styrene grafting

### ABSTRACT

The work concerns the purification of saline solutions and concentration of low-level liquid radioactive wastes (LLRW) produced from nuclear research reactor (WWR-K) by membrane distillation in direct contact configuration (DCMD) using track-etched membranes (TEMs). Poly(ethylene terephthalate) (PET) TEMs were hydrophobized by UV-induced grafting of styrene. Modification of PET TEMs (pore sizes from 135 to 268 nm) at optimal conditions led to increasing of contact angle to 104°. Hydrophobic PET TEMs were investigated by XPS, FTIR, SEM, liquid entry pressure (LEP) and goniometric. Prepared membranes were tested in DCMD of saline solutions and LLRW. The effect of membrane pore diameter, temperature, concentration on fluxes and rejection degree was studied. Salt rejection was evaluated by conductivity and atomic emission method (for Cs, Mo, Sr, Sb, Al, Ca, Fe, K, Mg and Na). Decontamination factors of radioisotopes (for <sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, and <sup>241</sup>Am) were evaluated by gamma-ray spectroscopy. Salt rejection and decontamination factors were found to depend on pore diameter and conditions of DCMD. In most cases the degree of rejection was between 90 and 100%. Decontamination factor of <sup>137</sup>Cs reached to 1727.

### 1. Introduction

Wastewater treatment and desalination are very important considering the problem of shortage of drinking water in the world is expected to increase in subsequent 20 years [1]. Therefore the search for effective water purification method has always been an urgent task. Among water pollutants, the most important ones are oil products, surfactants, pesticides, phenols, heavy metals, etc. On the other side, development of nuclear power plants [2], tragedy of Fukushima Daiichi [3], and the environmental problems of the former nuclear test sites including those in Kazakhstan (Semipalatinsk nuclear test site) [4] led to the fact that treatment and concentration of liquid low-level radioactive wastes (LLRW) have received attention all over the world [5]. LLRW because of their large volumes and low levels radioactive materials should be concentrated and then solidified with cement, glass, asphalt or bitumen [6]. Among the methods of water purification and

LLRW concentration a special role is played by membrane processes characterized by high selectivity, efficiency and low energy consumption [7,8]. The most commonly used membrane technologies for water treatment are reverse and forward osmosis, nano-, ultra-, and micro-filtration and membrane distillation (MD) [9]. Over the last decade, the interest to develop and improve MD has increased due to its high rates of rejection for non-volatile components, high separation and decontamination factors, low working pressure, less sensitivity to fouling and feed salinity and low feed temperature requirements [9–12]. To date, purifying water by MD from salt [13–17], dyes [18], heavy metal ions [2,3], radioactive wastes [6,19] have been studied. Moreover, MD started to be used for desalination plants already under operation by some companies [20]. MD process could be categorized into four types of configurations, the most studied type despite some limitations [9,21] is DCMD due to its simplicity and availability. Poly(vinylidene fluoride), polypropylene and poly(tetrafluoroethylene) are considered

\* Corresponding author at: L.N.Gumilyov Eurasian National University, Satpaev str., 5, 010008 Nur-Sultan, Kazakhstan.

\*\* Corresponding author at: L.N.Gumilyov Eurasian National University, Satpaev str., 5, 010008 Nur-Sultan, Kazakhstan.

E-mail addresses: [korolkovelf@gmail.com](mailto:korolkovelf@gmail.com) (I.V. Korolkov), [mzdorovets@gmail.com](mailto:mzdorovets@gmail.com) (M.V. Zdorovets).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115694>

Received 17 April 2019; Received in revised form 11 June 2019; Accepted 12 June 2019

Available online 12 June 2019

1383-5866/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



the most acceptable materials for use in membrane distillation [22–26], at the same time, the major drawbacks of these polymers are possible fouling, insufficient water fluxes and high cost [9]. Thus, the task of finding new types of membranes and materials with good hydrophobic properties and high degrees of purification is relevant. To overcome these negative properties of used membranes, researchers try to enhance membrane stability by methods of plasma and laser treatment, coating and graft polymerization of hydrophobic compounds [27–30]. Another way is testing of new types of membranes suitable for MD. Hollow fiber membranes [25,31–33] are the most studied in MD. On the other hand regular geometry of the pores with the ability to control their amount per unit area and excellent distribution of pore sizes together with low thickness and tortuosity of track-etched membranes (TeMs) can be considered as new materials for MD applications. Their unique properties can lead to enhancement of selectivity and efficiency of MD process and make them suitable for potential application in MD. TeMs can be used in processes of precision ultrafiltration and microfiltration of liquids and gas scrubbing; in the system of analytical control of substances; food, pharmaceutical and chemical industries; microelectronics; synthesis of nanostructures [34–38]. Moreover, in our recent works [39,40] and Gancarz's et al. work [41] TeMs were started to be tested in MD [40,41]. To expand the research and to reduce the cost of surface modification, in this work we present the results of styrene graft polymerization on PET TeMs and test them in MD of saline and LLLRW solutions.

## 2. Experimental part

### 2.1. Preparation of the membranes and their modification

TeMs were prepared by irradiation with  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  ions with an energy of 1.75 MeV/nucleon and ion fluence of  $4.3 \cdot 10^7$  ion/cm<sup>2</sup>, 12 µm thick PET films using the DC-60 accelerator in Astana branch of Nuclear Physics Institute. Then membranes with certain pore diameters were obtained by means of photosensitization for 30 min from each side and chemical treatment in 2.2M NaOH at 85 °C for certain periods. Prepared membranes were dried and kept between paper sheets under ambient conditions before use.

The preparation of hydrophobic PET TeMs was carried out by UV-induced graft polymerization of styrene, since styrene is one of the most accessible and widely used hydrophobic monomer. The photo-initiated grafting of styrene was performed on PET TeMs samples with sizes of 10 cm × 15 cm. The samples were washed in an ultrasonic bath for 10 min (in water). Benzophenone (BP) was used as an initiator of graft polymerization. The membranes were soaked in 5% N,N-dimethylformamide solution of BP for 24 h then removed, dried, quickly washed in ethanol (to remove excess BP) and placed in a solution of styrene in carbon tetrachloride with concentration of 5–40%. CCl<sub>4</sub> was chosen as solvent since it is transparent in UV-vis region, it can dissolve the monomer and this solvent has low chain transfer constant [45–47]. Irradiation was carried out under UV lamp OSRAM Ultra Vitalux E27 (UVA: 315–400 nm, 13.6 W; UVB: 280–315 nm, 3.0 W) for 15–120 min. Finally the samples were washed in CCl<sub>4</sub>, dried at 50 °C and weighed to determine the degree of grafting.

### 2.2. Membrane characterization

Agilent Cary 600 Series FTIR Spectrometer with ATR accessory was used to record FTIR spectra to study different chemical groups appeared after modification. Scan range: 400–4000 cm<sup>−1</sup>, resolution 4.0 cm<sup>−1</sup>. Spectral analysis was conducted by using Agilent Resolution Pro. X-ray photoelectron spectra were recorded on a Thermo Scientific K-Alpha spectrometer in the Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” Yekaterinburg, Russia. The pressure in the analysis chamber was maintained at  $2 \cdot 10^{-6}$  Pa or lower. Processing of the data was carried out by Avantage software. Scanning electron microscope

JEOL JSM-7500F, and atomic force microscope Smart SPM-1000 AIST-NT (with tip radius not exceeding 10 nm) were used for pore diameters evaluation and characterization of morphology after PET TeMs modification. The gas flow rate was measured at a pressure drop of 20 kPa. Gas permeability test was used to estimate effective pore sizes of the membranes [42]. Contact angle (CA) was measured from five different positions of the sample using Digital Microscope 1000× magnification using static drop method at room temperature. Liquid Entry Pressure (LEP) was determined by using deionized water flow measurements according to recommendations described in [43,44]. A circular sample with the radius of 1.25 cm was clamped inside the sealed chamber, and a test was run with air at gradually increasing pressure.

### 2.3. Membrane distillation

DCMD rig used for the tests is described and presented in our previous work [40]. The permeate flux was measured by weighing. Saline solution of 7.5–30 g/L NaCl as well as LLLRW samples obtained from WWR-K research nuclear reactor (Almaty, Kazakhstan) were tested. The degree of salt rejection was calculated by the change in conductivity that was measured using Hanna Instruments HI2030-01. OPTIMA-8000 ICP-Optical Emission Spectroscopy (the spectral range is 165–900 nm with resolution of < 0.009 nm at 200 nm) was used to estimate elemental content of solutions before and after MD. Gamma-ray spectroscopy Canberra GM1520 with semiconductor Ge detector and the energy range (25–3000) keV was used to estimate activity of some radioisotopes on the example of  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{241}\text{Am}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Preparation of hydrophobic membrane

Fig. 1a shows linear relationship of grafting degree with time at constant concentration of monomer 10% and distance from UV-source (7 cm). Grafting degree reaches 12% after 120 min of grafting.

Increase in the concentration of styrene leads to an increase in the degree of grafting to 43% at 40% styrene concentration as it is shown in Fig. 1c.

Hydrophobic properties were evaluated by the method of CA measurements. The results of contact angle (CA) measurements from 5 different positions for each samples of PET TeMs before and after graft polymerization are presented in Fig. 2 and Table 1. Increasing of grafting degree led to increasing CA from 52° for untreated PET TeMs to 98° for PET TeMs-g-PS with a degree of grafting of 43%. Contact angle depends on both chemical nature and roughness of the surface [48,49].

From the AFM images (Fig. 3), roughness increased from  $2.15 \pm 0.04$  nm to  $5.16 \pm 1.01$  nm with grafting. Thus, hydrophobicity of the membrane is almost totally due to grafting of hydrophobic polystyrene. Analysis of previously published works on using styrene as hydrophobic agent shows us that contact angle of different materials can be increased up to 94–104° [49,50] and in some cases to 161° (on tunable nanostructures polystyrene) [48].

The membrane surface morphological changes taking place with the variation in the time of grafting was monitored in order to investigate the coating uniformity and changes that can occur in pore diameter. SEM images of surface of PET TeMs depending on grafting time are presented in Fig. 4. Decrease in the pore diameter from  $302 \pm 25$  nm to  $273 \pm 21$  nm is observed, moreover, morphological structure of the surface is much smoother than unmodified surface. Decreasing of pore size is due to formation of PS layer inside the pores. Data on contact angle measurements and pore sizes for grafted PET TeMs at various conditions are presented in Table 1.

SEM images of cross-sections of PET TeMs (Fig. 5) before and after grafting show the formation of grafted layer of PS and change in the morphology of pore walls. This is additional confirmation of grafting of polystyrene along the pore walls.

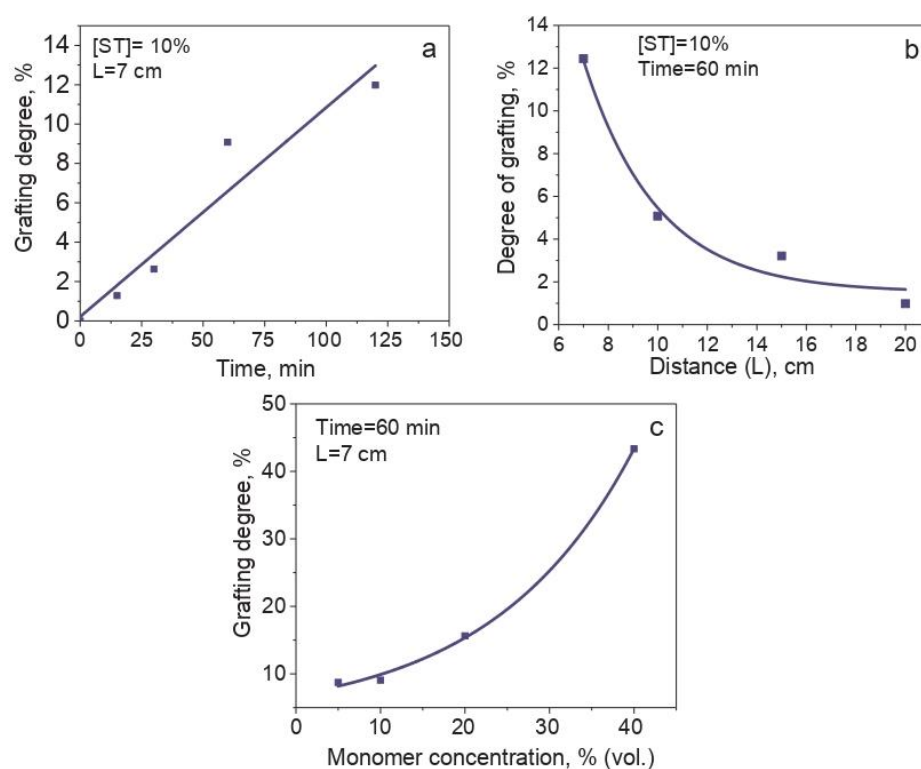


Fig. 1. Grafting degree depends on irradiation time (a), distance to UV-source (b) and monomer concentration (c) (pore diameter  $d \approx 300$  nm).

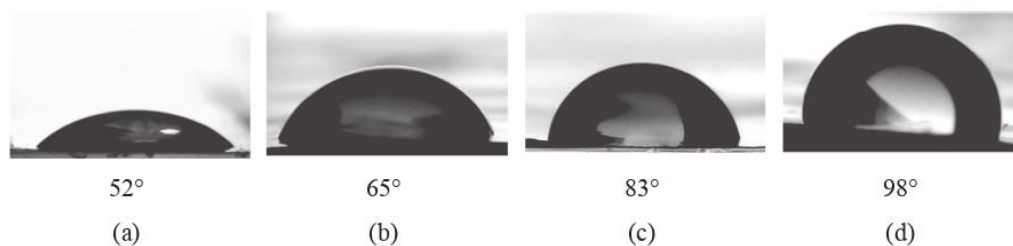


Fig. 2. CA for initial PET TeMs ( $d \approx 300$  nm) (a), grafted PET TeMs during 60 min and styrene concentration of 5% (b), 20% (c) and 40% (d).

Table 1

Contact angle values and pore sizes for grafted PET TeMs at various conditions.

No. sample	Time of grafting, min	Concentration of monomer, %	Grafting degree, %	Contact angle, ° ± 5°	Effective pore size, nm	Pore size (from SEM analysis), nm	LEP, MPa
1	0	–	–	52	300 ± 5	302 ± 25	–
2	15	10	1	63	289 ± 4	293 ± 17	0.02
3	30	10	3	65	275 ± 6	280 ± 15	0.02
4	60	10	9	67	272 ± 6	277 ± 22	0.03
5	120	10	12	67	270 ± 5	273 ± 21	0.03
6	60	5	9	65	275 ± 5	281 ± 25	0.02
7	60	20	16	83	265 ± 6	270 ± 22	0.09
8	60	40	43	91	261 ± 4	268 ± 21	0.14
9*	60	40	40	99	215 ± 6	220 ± 15	0.34
11**	60	40	38	104	131 ± 3	135 ± 15	0.39

\* PET TeMs with initial pore size of 250 nm.

\*\* PET TeMs with initial pore size of 150 nm.



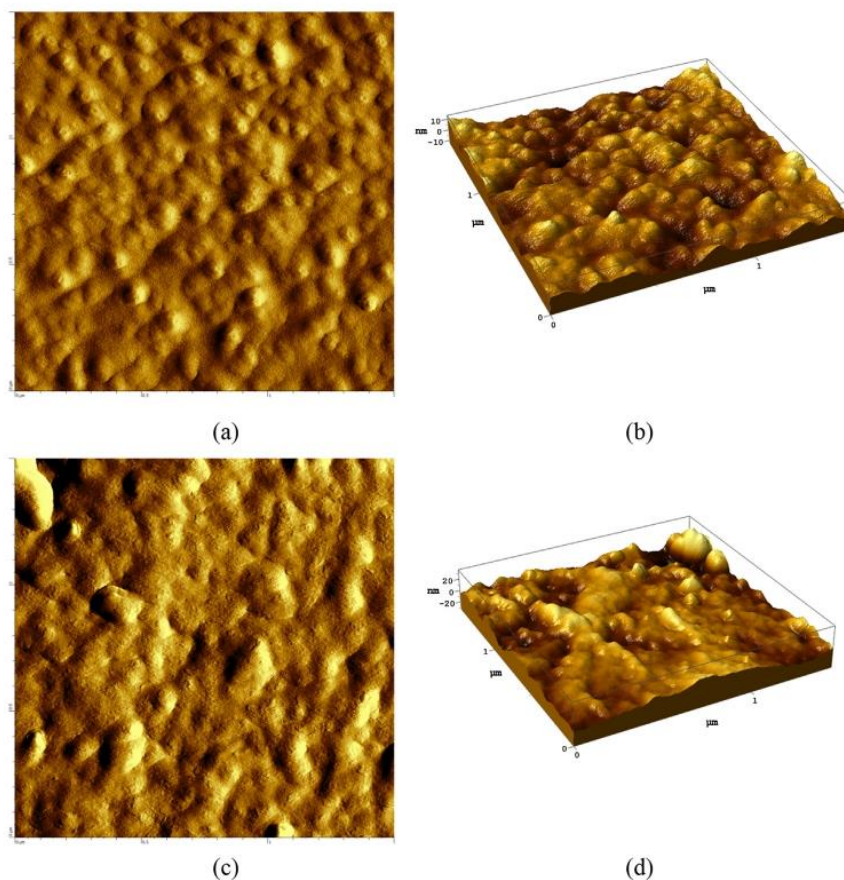


Fig. 3. AFM pictures of initial PET TeMs (a and b) and PET TeMs-g-PS (40% monomer concentration, time of irradiation – 1 h).

Thus, according to the above given results, the optimal conditions for the modification of PET TeMs by UV-induced graft polymerization of styrene leading to maximum hydrophobization of membranes with preservation of the pore structure are: grafting time: 60 min, distance to the UV source: 7 cm, monomer concentration: 40%.

FTIR-ATR spectroscopy was used to evaluate chemical changes in PET TeMs surface before and after grafting. Typical FTIR-ATR spectrum of initial PET TeMs (Fig. 6) consist of main absorption peaks at  $2972\text{ cm}^{-1}$  (aromatic C-H),  $2910\text{ cm}^{-1}$  (aliphatic C-H),  $1715\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1471\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  bending),  $1410\text{ cm}^{-1}$  (ring CH in plane bending),  $1341\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  wagging),  $1238\text{ cm}^{-1}$  (C(=O)-O stretching),  $1018\text{ cm}^{-1}$  (ring CCC bending),  $970\text{ cm}^{-1}$  (O- $\text{CH}_2$  stretching),  $847\text{ cm}^{-1}$  (ring CC stretching). Wavenumbers and assignments of the spectra are in good agreement with previously published works [40,51].

Graft polymerization of polystyrene (40% concentration at different time) led to appearance of new peaks in FTIR spectra characteristic of polystyrene:  $1580$ ,  $1450$  ( $\text{CH}_2$ -deformation),  $700$  ( $\text{CH}_2$ -rocking mode),  $530\text{ cm}^{-1}$  (CH-aromatic),  $1480\text{ cm}^{-1}$  (C=C aromatic) [52]. The most characteristic changes in the spectrum after grafting as a function of time were observed for the peak at  $700\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 7). For a quantitative assessment, the values of the  $A_{700}/A_{1410}$  spectroscopic indexes were calculated on the basis of peak area (A), results are presented in Table 2. We observed consistent increase in peak area at  $700\text{ cm}^{-1}$  with increasing graft time from 1.9 for 15 min of grafting to 2.81 for the sample of PET TeMs-g-Styrene grafted for 120 min.

We employed XPS analysis for further investigation of the surfaces of PET TeMs before and after grafting of styrene (at constant monomer

concentration 40%, pore diameter 268 nm). Elemental composition determined by XPS was summarized in Table 3. By grafting PS onto PET TeMs, we found that the relative atomic percent of carbon increased from 72% to 76% after grafting for 60 min and to 77% after grafting for 120 min, while the amount of oxygen decreased from 28% to 23% after grafting for 120 min. The high-resolution C1s (Fig. 8) and O1s (Fig. 9) spectra were analyzed for further studying the properties of the grafted surfaces. The C1s peaks are attributed to C-C/C-H at 284.7 eV, C-O/C-OH at 286.4 eV, and C=O at 288.8 eV. The O1s peaks are attributed to C-O (531.7 eV) and C=O (533.2 eV). Moreover,  $\pi$ - $\pi^*$  shake up satellite peaks were observed in both C1s (at 291.2 eV) and O1s (at 538.7 eV) XPS spectra. The results of XPS spectra are consistent with previously published works [53–55]. Styrene grafting led to increasing C content in survey spectra and C-C/C-H content in high-resolution C1s spectra from 66.1 to 69.4% after grafting for 60 min and to 69.9% after grafting for 120 min. At the same time we observed decreasing of oxygen-content groups from the surface. It is due to atomic ratio in polystyrene molecule. O1s spectra shows us that adsorption of benzophenone led to increasing of C=O bond from 42.5 to 45.1%, further grafting of PS lead to return C-O/C=O ratio to value for initial PET TeMs, it is due to reaction of adsorbed benzophenone with polymer surface and monomers under UV-irradiation with formation of benzophenone ketyl radical and benzopinacol [56].

### 3.2. Desalination by membrane distillation

Membrane distillation of hydrophobic PET TeMs prepared at optimal conditions (40% styrene in  $\text{CCl}_4$ , 60 min UV-irradiation,

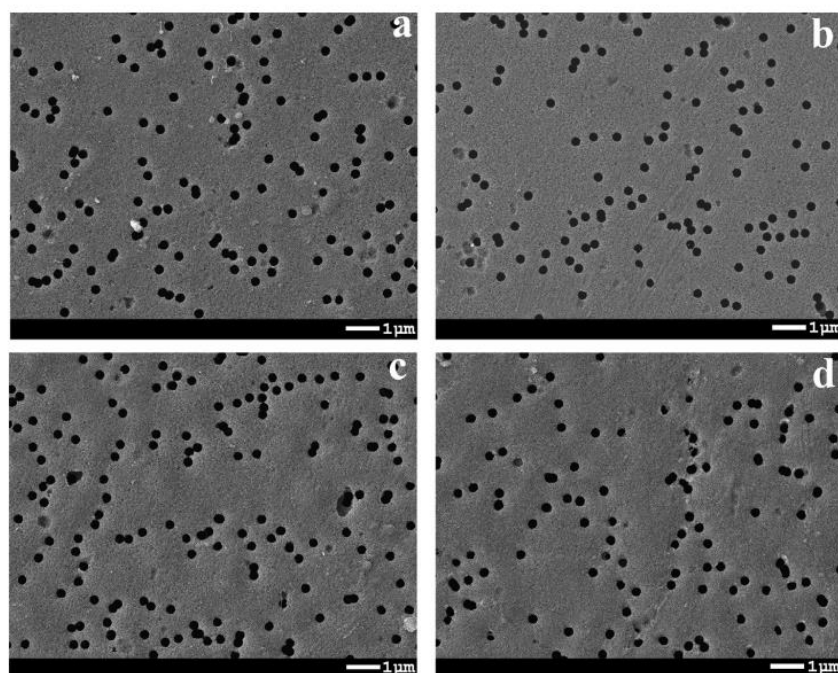


Fig. 4. SEM images of the surfaces of PET TeMs before (a) and after 30 min (b), 60 min (c) and 120 min grafting of PS (monomer concentration 40%).

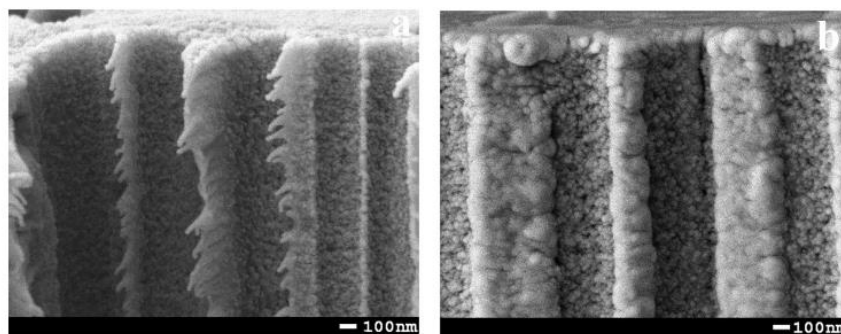


Fig. 5. SEM images of cross-section view of PET TeMs before (a) and after (b) grafting (grafting degree 40%).

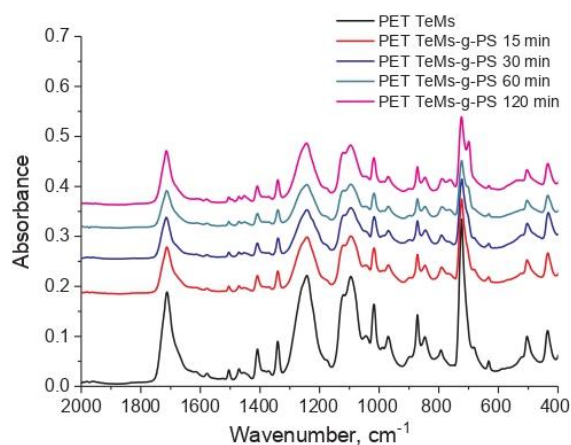


Fig. 6. FTIR spectra of PET TeMs (sample #8) before and after grafting in the range from 2000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ .

$L = 7$  cm) with different pore sizes of 135, 220 and 268 nm, was performed in direct contact mode with temperature control near the membrane surface. The experimental rig have been described in our previously published work [40]. The effect of temperature difference between feed and permeate side, effect of membrane pore diameter and NaCl concentration on water flux and rejection rate were studied and results are presented in Figs. 10 and 11. It was found that water flux increased from  $155 \text{ g/m}^2 \text{ h}$  to  $286 \text{ g/m}^2 \text{ h}$  with increase of temperature difference from 50 to  $70^\circ\text{C}$  between feed and permeate side (Fig. 10b). It can be explained by Antoine equation [5]:

$$P_i^0(T) = \exp \left[ 23.1964 - \frac{3816.44}{46.13 - T} \right]$$

The vapor pressure will exponentially increase with temperature increase, which in turn will lead to increase in driving force. Moreover, at higher temperature, viscosity of feed solution decrease [57] that would also led to increasing of water flux.

Fig. 10a shows effect of salt concentration on average water flux. Salt concentration influences the feed solution vapor pressure. Results show a linear decreasing of water flux with increasing of salt



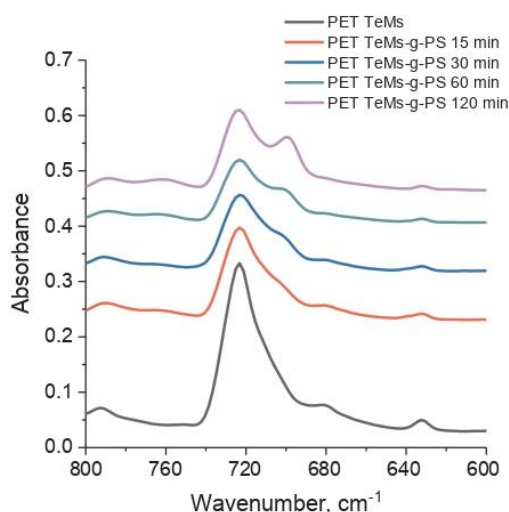


Fig. 7. FTIR spectra before and after grafting (from 800 to 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Table 2

Area under the peak at  $700\text{ cm}^{-1}$  calculated from normalized spectra at  $1410\text{ cm}^{-1}$  of grafted PET TeMs with styrene at different time.

Irradiation time	$A_{700}$
15 min	1.90
30 min	2.13
60 min	2.69
120 min	2.81

concentration in all membranes with different diameters. For instance, for membrane with a pore diameter of 268 nm, water flux decreased from 285 to 219  $\text{g/m}^2\text{ h}$  (23.16%) with increasing salt concentration from 7.5 to 30  $\text{g/L}$ . This can be explained by increasing partial pressure and viscosity of feed solution and decreasing of water activity at highly concentrated solution, that would led to improvement of mass and heat transfer resistance [9,58]. This dependence was also observed by different authors [5,59].

Degree of salt rejection (R) was evaluated by measurements of electrical conductivity of permeate side for 5 h of MD operation (Fig. 11) by using equation:

$$R = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

where  $C_0$  is the concentration of salt at feed side ( $\text{g/L}$ ),  $C_1$ , concentration of salt at permeate side ( $\text{g/L}$ ). We observe slight increase in conductivity with time for membranes with pore diameter of 135 and 220 nm and significant increase for membranes with pore diameter of 268 nm. Degree of rejection is highly dependent of pore diameter. Increasing of pore diameter from 135 to 268 nm led to dramatic decrease of salt rejection from 99.5 to 85.2%. It is due to not sufficient degree of

hydrophobicity (LEP 0.14 MPa and CA is  $91^\circ$ ) [7], that can led to salt breakthrough through the membrane. This effect investigated by EDX analysis was also observed in our previously published work [40].

### 3.3. Membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes (LLRW)

LLRW was obtained from Research Nuclear Reactor WWR-K (Almaty, Kazakhstan). Atomic emission method was used to analyze main ions such as Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, Sb, Sr, Mo, Cs of LLRW (Table 4) and Gamma Ray Spectrometer was used to control activity of some radioisotopes:  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  before and after treatment (Table 5).

In DCMD experiment, hydrophobic PET TeMs with different pore diameters (the same as in the previous experiment) were used to evaluate water fluxes and decontamination factor (D) efficiency of LLRW as a function of pore diameter. Decontamination factor (D) was evaluated by equation [40]:

$$D = \frac{a_f}{a_p} \quad (1)$$

where  $a_f$  is specific activities of the feed and  $a_p$  is specific activities of the permeate solution.

Removal efficiency of the species was primarily evaluated by electrical conductivity measurements, which can be also used for overall efficiency of DCMD for metal ions rejections. Results are presented in Fig. 12a, that are correlated with previously obtained results on NaCl rejection. Fig. 12b shows increasing average water fluxes from 198.5  $\text{g/m}^2\text{ h}$  for the membrane with 135 nm pore diameter to 980  $\text{g/m}^2\text{ h}$  for the membrane with 268 nm pore diameter.

According to Table 4, all degrees of rejection were more than 90%, most of them being close to 100%. For comparison, commercially available PTFE hollow fiber membrane with pore diameter of 220 nm was used. The presented data showed that modified PET TeMs have advantages in comparison with PTFE hollow fiber membranes. Results on decontamination factors of radioisotopes are presented in Table 5. PET TeMs-g-PS with pore diameter of 220 nm showed decontamination factor for  $^{60}\text{Co}$  of 85.4, for  $^{137}\text{Cs}$  of 1727.3 and for  $^{241}\text{Am}$  of 4.9. While decontamination factor for  $^{60}\text{Co}$  is 10.1, for  $^{137}\text{Cs}$  is 438.8 and for  $^{241}\text{Am}$  2.04 using standard PTFE membrane. Thus, the use of TeMs with a narrow pores size distribution allows us to achieve better purification from radioactive wastes.

## 4. Conclusions

This work considered an effective and simple method of PET TeMs hydrophobization with styrene (at optimal conditions of 40% styrene, 60 min of grafting) and subsequently using them in desalination and purification of low-level liquid radioactive wastes. Track-etched membranes showed great decontamination factors and salt rejections (close to 100%) in comparison with commercially available PTFE hollow fiber membrane. Increasing of pore diameter from 135 to 268 nm led to increasing of water fluxes together with decrease of salt rejection. DCMD was controlled by gravimetric and conductometric analysis. Purified solutions were studied by gamma-ray spectroscopy and atomic emission method before and after treatment. Decontamination factors of  $^{137}\text{Cs}$ ,

Table 3  
XPS surface composition of the samples.

Sample	Atomic concentration, %		High resolution $\text{C}_{1s}$ moieties, %			High resolution $\text{O}_{1s}$ moieties, %	
	C	O	C–C/C–H	–COH/C–O–C	C=O	C–O	C=O
PET TeMs	71.89	28.11	66.1	19.8	14.1	57.5	42.5
PET TeMs-benzophenone	72.01	27.99	66.3	19.2	14.5	54.9	45.1
PET TeMs –g-Styrene 60 min	76.18	23.82	69.4	18.6	12.0	55.4	44.6
PET TeMs –g-Styrene 120 min	77.04	22.96	69.9	18.3	11.8	57.1	42.9

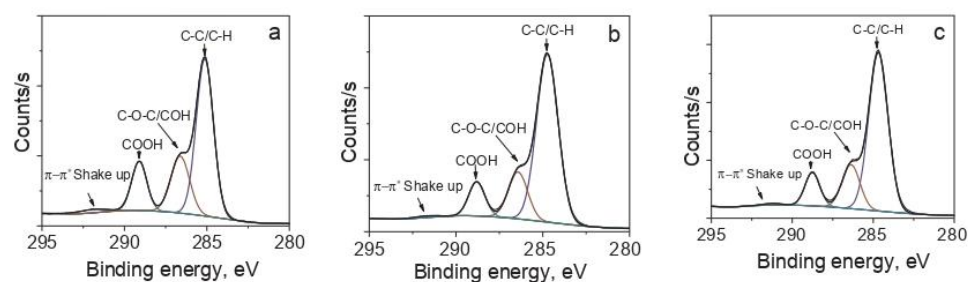


Fig. 8. High-resolution XPS C1s spectra of initial PET TeMs (a), PET TeMs -g-Styrene 60 min (b) and PET TeMs -g-Styrene 120 min (c) (pore diameter is 268 nm).

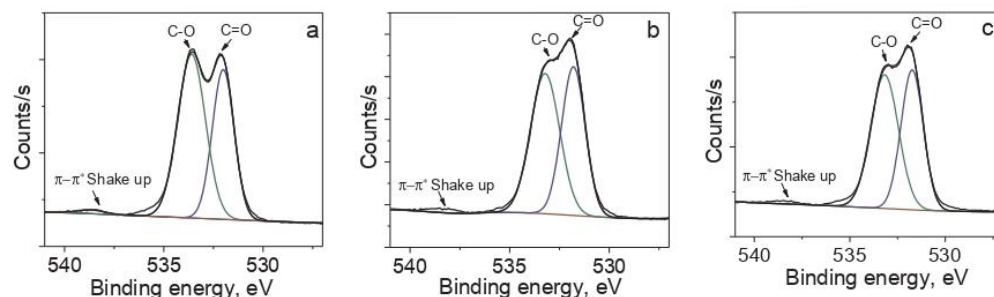


Fig. 9. High-resolution XPS O1s spectra of initial PET TeMs (a), PET TeMs -g-Styrene 60 min (b) and PET TeMs -g-Styrene 120 min (c) (pore diameter is 268 nm).

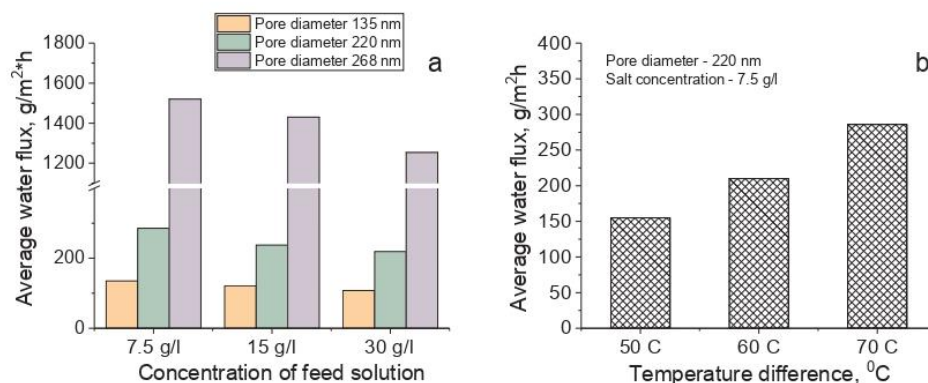


Fig. 10. MD water flux (a) at different pore radii of PET TeMs-g-PS (modified with 40% styrene during 60 min) at constant temperature 70 °C and temperature difference dependence on average water flux (b).

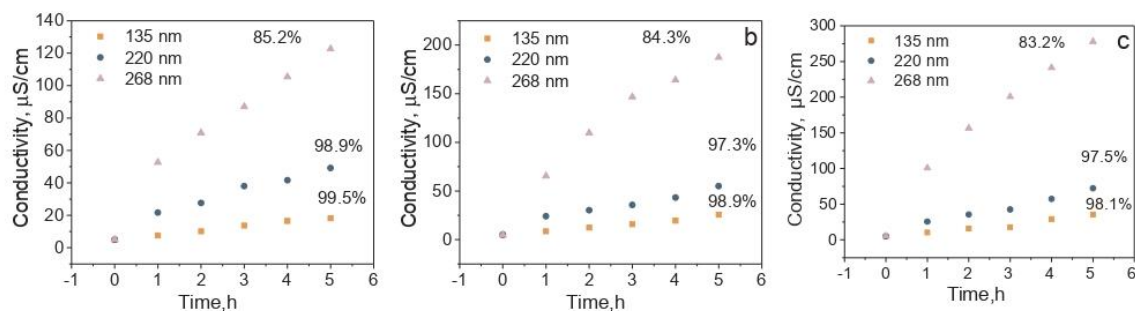


Fig. 11. Electrical conductivity during continuous DCMD tests using hydrophobized PET TeMs with different pores for NaCl solutions with concentration of 7.5 g/l (a) 15 g/l (b) and 30 g/l (c) at constant temperature 70 °C.

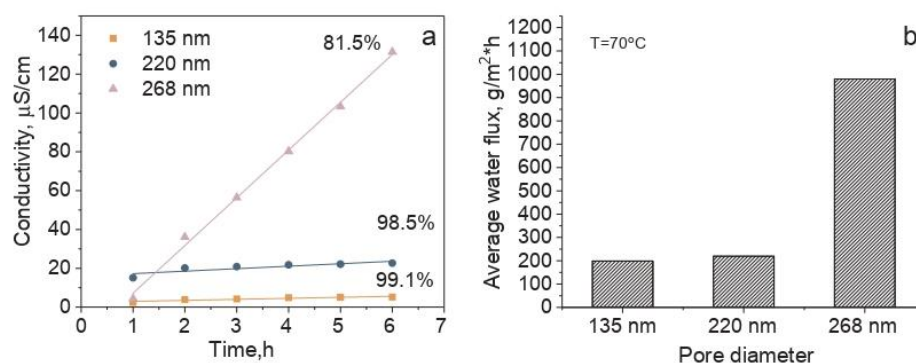


**Table 4**  
Chemical composition of the waste solution and the effluent after DCMD process.

Element	Concentration in the feed, µg/L	Concentration in the permeate (PET TeMs-g-PS, d = 268 nm), µg/L	Concentration in the permeate (PET TeMs-g-PS, d = 220 nm), µg/L	Concentration in the permeate (PET TeMs-g-PS, d = 135 nm), µg/L	Concentration in the permeate (PTFE hollow fiber membrane d = 220 nm), µg/L
Cs ( $\sigma = \pm 26\%$ )	304	1.45	0.33	< 0.05	34.3
Mo ( $\sigma = \pm 15\%$ )	458	1.11	< 0.3	< 0.3	76.0
Sr ( $\sigma = \pm 15\%$ )	136	< 0.5	< 0.5	< 0.5	11.1
Sb ( $\sigma = \pm 15\%$ )	46.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	8.96
Al ( $\sigma = \pm 16\%$ )	660	< 3	< 3	< 3	< 30
Ca ( $\sigma = \pm 16\%$ )	1780	55.3	52	44	208
Fe ( $\sigma = \pm 10\%$ )	383	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 6
K ( $\sigma = \pm 15\%$ )	249 200	377	414	150	7476
Mg ( $\sigma = \pm 15\%$ )	1046	2.52	4	2	< 10
Na ( $\sigma = \pm 15\%$ )	4710 000	13 200	3200	540	601

**Table 5**  
Radioisotope composition of feed waste solution and permeate solution after DCMD process.

Radioisotope	Activity of the feed (Bq/kg)	Activity of the permeate (PET TeMs-g-PS, d = 220 nm) (Bq/kg)	Decontamination factor (D)	Concentration in the permeate (PTFE hollow fiber membrane d = 220 nm)	Decontamination factor D
<sup>60</sup> Co	85.4 ± 6.1	< 1.0	85	16.5 ± 1.1	10
<sup>137</sup> Cs	1900 ± 27	< 1.1	1727	4.33	439
<sup>241</sup> Am	< 2.2	< 0.45	5	< 0.49	2



**Fig. 12.** Electrical conductivity (a) and MD water flux (b) during continuous DCMD tests using hydrophobized PET TeMs with different pores for radioactive waste solution ( $T = 70^\circ\text{C}$ ).

which is hardly removable from the processed waste by most of the known methods, reached to 1727.

## 5. Compliance with ethical standards

**Funding:** The research titled “Preparation of track-etched membranes with specified properties for membrane distillation and forward osmosis” (grant No AP05132110) was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

## References

- [1] Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines, 2017.
- [2] F. Jia, Y. Yin, J. Wang, Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation, *Prog. Nucl. Energy* 103 (2018) 20–27, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2017.11.008>.
- [3] F. Jia, J. Li, J. Wang, Y. Sun, Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation, *Ann. Nucl. Energy* 103 (2017) 363–368, <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.02.003>.
- [4] T. Evseeva, E. Belykh, S. Geras'kin, T. Majstrenko, Estimation of radioactive contamination of soils from the “Balapan” and the “Experimental field” technical areas of the Semipalatinsk nuclear test site, *J. Environ. Radioact.* 109 (2012) 52–59, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.01.002>.
- [5] H. Liu, J. Wang, Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation, *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 307–315, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.045>.
- [6] G. Zakrzewska-Trznadel, Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste, *Desalination* 321 (2013) 119–130, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.022>.
- [7] L. Eykens, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, Membrane synthesis for membrane distillation: a review, *Sep. Purif. Technol.* 182 (2017) 36–51, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.035>.
- [8] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi: 10.1002/9781118359686.
- [9] D. González, J. Amigo, F. Suárez, Membrane distillation: perspectives for sustainable and improved desalination, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 238–259, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078>.
- [10] L. Eykens, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, Coating techniques for membrane distillation: an experimental assessment, *Sep. Purif. Technol.* 193 (2017) 38–48, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.070>.
- [11] M.S. Khayet, T. Matsuura, *Membrane distillation: principles and applications*, Elsevier, 2011 < [https://books.google.kz/books/about/Membrane\\_Distillation.html?id=5yzHdm8vQqMC&redir\\_esc=y](https://books.google.kz/books/about/Membrane_Distillation.html?id=5yzHdm8vQqMC&redir_esc=y) > (accessed July 24, 2017).
- [12] J. Zhang, N. Dow, M. Duke, E. Ostarcevic, J.-D. Li, S. Gray, Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination, *J. Membr. Sci.* 349 (2010) 295–303, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.056>.
- [13] J. Zuo, S. Bonyadi, T.S. Chung, Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 497 (2016) 239–247, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.038>.



- [14] A.L. McGaughey, R.D. Gustafson, A.E. Childress, Effect of long-term operation on membrane surface characteristics and performance in membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 543 (2017) 143–150, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.040>.
- [15] F.A. Banat, J. Simandl, Desalination by membrane distillation: a parametric study, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998) 201–226, <https://doi.org/10.1080/01496399808544764>.
- [16] A. Larbot, L. Gazagnes, S. Krajewski, M. Bukowska, Wojciech Kujawski, Water desalination using ceramic membrane distillation, *Desalination* 168 (2004) 367–372, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.021>.
- [17] A.M. Alklaibi, N. Lior, Membrane-distillation desalination: status and potential, *Desalination* 171 (2005) 111–131, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.024>.
- [18] A. Criscuolo, J. Zhong, A. Figoli, M.C. Carnevale, R. Huang, E. Drioli, Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation, *Water Res.* 42 (2008) 5031–5037, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.014>.
- [19] D. Rana, T. Matsuura, M.A. Kassim, A.F. Ismail, Radioactive decontamination of water by membrane processes – a review, *Desalination* 321 (2013) 77–92, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.007>.
- [20] Achmad Chafidz, Saeed Al-Zahrani, Mansour N. Al-Otaibi, Choo F. Hoong, Tan F. Lai, Manoharan Prabu, Portable and integrated solar-driven desalination system using membrane distillation for arid remote areas in Saudi Arabia, *Desalination* 345 (2014) 36–49, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.017>.
- [21] B.B. Ashoor, S. Mansour, A. Giwa, V. Dufour, S.W. Hasan, Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): a comprehensive review, *Desalination* 398 (2016) 222–246, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.043>.
- [22] P. Wang, T.-S. Chung, Recent advances in membrane distillation processes: membrane development, configuration design and application exploring, *J. Memb. Sci.* 474 (2015) 39–56, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016>.
- [23] D. Singh, K.K. Sirkar, Performance of PVDF flat membranes and hollow fibers in desalination by direct contact membrane distillation at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.* 187 (2017) 264–273, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.012>.
- [24] D. Zhao, J. Zuo, K.-J. Lu, T.-S. Chung, Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation, *Desalination* 413 (2017) 119–126, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.012>.
- [25] Y. Zhang, X. Wang, Z. Cui, E. Drioli, Z. Wang, S. Zhao, Enhancing wetting resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation, *Desalination* 415 (2017) 58–66, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.011>.
- [26] S.Y.K. Varij Panwar, Cheong Lee, Dynamic mechanical, electrical, and actuation properties of ionic polymer metal composites using PVDF/PVP/PSSA blend membranes, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 928–937, <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2012.05.081>.
- [27] Z. Cui, E. Drioli, Y.M. Lee, Recent progress in fluoropolymers for membranes, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 164–198, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008>.
- [28] M. Barsbay, O. Güven, Grafting in confined spaces: functionalization of nanochannels of track-etched membranes, *Radiat. Phys. Chem.* 105 (2014) 26–30, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.05.018>.
- [29] Y. Kong, X. Lin, Y. Wu, J. Chen, J. Xu, Plasma polymerization of octa-fluorocyclobutane and hydrophobic microporous composite membranes for membrane distillation, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 191–199, <https://doi.org/10.1002/app.1992.070460201>.
- [30] Y. Wu, Y. Kong, X. Lin, W. Liu, J. Xu, Surface-modified hydrophilic membranes in membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 72 (1992) 189–196, [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80199-T](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80199-T).
- [31] S. Munirasu, F. Banat, A.A. Durrani, M.A. Haija, Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation, *Desalination* 417 (2017) 77–86, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.019>.
- [32] S.M. Seyed Shahabadi, H. Rabiee, S.M. Seyed, A. Mokhtare, J.A. Brant, Superhydrophobic dual layer functionalized titanium dioxide/polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (TiO<sub>2</sub>/PH) nanofibrous membrane for high flux membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 537 (2017) 140–150, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.039>.
- [33] Z. Xu, Z. Liu, P. Song, C. Xiao, Fabrication of super-hydrophobic polypropylene hollow fiber membrane and its application in membrane distillation, *Desalination* 414 (2017) 10–17, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.029>.
- [34] I.V. Korolkov, O. Güven, A.A. Mashentseva, A.B. Atici, Y.G. Gorin, M.V. Zdorovets, A.A. Taltenov, Radiation induced deposition of copper nanoparticles inside the nanochannels of poly(acrylic acid)-grafted poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes, *Radiat. Phys. Chem.* 130 (2017) 480–487, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.10.006>.
- [35] I.V. Korolkov, D.B. Borgekov, A.A. Mashentseva, O. Güven, A.B. Atici, A.L. Kozlovskiy, M.V. Zdorovets, The effect of oxidation pretreatment of polymer template on the formation and catalytic activity of Au/PET membrane composites, *Chem. Pap.* 71 (2017) 2353–2358, <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0229-1>.
- [36] A.L. Kozlovskiy, I.V. Korolkov, G. Kalkabay, M.A. Ibragimova, A.D. Ibrayeva, M.V. Zdorovets, V.S. Mikulich, D.V. Yakimchuk, A.E. Shumskaya, E.Y. Kaniukov, Comprehensive study of Ni nanotubes for bioapplications: from synthesis to payloads attaching, *J. Nanomater.* 2017 (2017) 1–9, <https://doi.org/10.1155/2017/3060972>.
- [37] I.V. Korolkov, A.A. Mashentseva, O. Güven, Y.G. Gorin, M.V. Zdorovets, Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes, *Radiat. Phys. Chem.* 151 (2018) 141–148, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.06.007>.
- [38] I.V. Korolkov, A.A. Mashentseva, O. Güven, Y.G. Gorin, A.L. Kozlovskiy, M.V. Zdorovets, I.S. Zhidkov, S.O. Cholach, Electron/gamma radiation-induced synthesis and catalytic activity of gold nanoparticles supported on track-etched poly(ethylene terephthalate) membranes, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 31–39, <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2018.06.039>.
- [39] I.V. Korolkov, A.B. Yeszhanov, Y.G. Gorin, M.V. Zdorovets, Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 1–7.
- [40] I.V. Korolkov, Y.G. Gorin, A.B. Yeszhanov, A.L. Kozlovskiy, M.V. Zdorovets, Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization, *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2017.11.006>.
- [41] I. Gancarz, M. Bryjak, J. Kujawski, J. Wolska, J. Kujawa, W. Kujawski, Plasma deposited fluorinated films on porous membranes, *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 233–242, <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2014.11.059>.
- [42] M. Mulder, Transport in Membranes, in: Basic Princ. Membr. Technol., Springer Netherlands, Dordrecht, 1996, pp. 210–279. doi: 10.1007/978-94-009-1766-8\_5.
- [43] F.E. Ahmed, B.S. Lalia, R. Hashaiekh, Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 535 (2017) 89–93, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.035>.
- [44] M.C. García-Payo, M.A. Izquierdo-Gil, C. Fernández-Pineda, Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2000) 420–431, <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7106>.
- [45] M.M. Nasef, Gamma radiation-induced graft copolymerization of styrene onto poly(ethylene terephthalate) films, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1003–1012, [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000801\)77:5<1003::AID-APP7>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000801)77:5<1003::AID-APP7>3.0.CO;2-K).
- [46] M. Nomura, Y. Minamino, K. Fujita, M. Harada, The role of chain transfer agents in the emulsion polymerization of styrene, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 1261–1270, <https://doi.org/10.1002/pol.1982.170200509>.
- [47] J. Pavlinec, E. Borsig, The effect of mixed solvents pyridine-carbon tetrachloride on the radical polymerization of methyl methacrylate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 2305–2312, <https://doi.org/10.1002/pol.1981.170190916>.
- [48] J. Xu, M. Li, Y. Zhao, Q. Lu, Control over the hydrophobic behavior of polystyrene surface by annealing temperature based on capillary template wetting method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 302 (2007) 136–140, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.030>.
- [49] B. Arkles, Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification, 2015. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [50] Y.B. Guo, L. Yang, D.G. Wang, Preparation and hydrophobic behaviours of polystyrene composite coating, *Surf. Eng.* 32 (2016) 95–101, <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000016>.
- [51] I. Donelli, G. Fredi, V.A. Nierstrasz, P. Taddei, Surface structure and properties of poly(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1542–1550, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.011>.
- [52] C.Y. Liang, S. Krimm, Infrared spectra of high polymers VI. Polystyrene, *J. Polym. Sci.* 27 (1958) 241–254, <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202711520>.
- [53] A. Doren, M.J. Genet, P.G. Rouxhet, Analysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) by XPS, *Surf. Sci. Spectra* 3 (1994) 337–341, <https://doi.org/10.1116/1.1247762>.
- [54] M.M. Browne, G.V. Lubarsky, M.R. Davidson, R.H. Bradley, Protein adsorption onto polystyrene surfaces studied by XPS and AFM, *Surf. Sci.* 553 (2004) 155–167, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.01.046>.
- [55] Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, A. Ishitani, N. Kosugi, H. Kuroda, A study of XPS O1s spectrum of poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 28 (1990) 1813–1821, <https://doi.org/10.1002/pola.1990.080280713>.
- [56] M.H. Schneider, Y. Tran, P. Tabeling, Benzophenone absorption and diffusion in poly(dimethylsiloxane) and its role in graft photo-polymerization for surface modification, *Langmuir* 27 (2011) 1232–1240, <https://doi.org/10.1021/la103345k>.
- [57] L. Korson, W. Drost-Hansen, F.J. Millero, Viscosity of water at various temperatures, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 34–39, <https://doi.org/10.1021/j100721a006>.
- [58] M. Khayet, Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 164 (2011) 56–88, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>.
- [59] M. Khayet, Treatment of radioactive wastewater solutions by direct contact membrane distillation using surface modified membranes, *Desalination* 321 (2013) 60–66, <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2013.02.023>.

## **Модификация ПЭТФ трековых мембран для мембранной дистилляции жидких радиоактивных отходов низкой активности и растворов соли**

Илья В. Корольков<sup>\*1,2</sup>, Арман Б. Есжанов<sup>1,2</sup>, Максим В. Здоровец<sup>\*\*1,2,3</sup>, Евгений Г. Горин<sup>1,2</sup>,  
Олгун Гювен<sup>5</sup>, Сауле С. Досмагамбетова<sup>1</sup>, Николай А. Хлебников<sup>3,4</sup>, Константин В.  
Серков<sup>3</sup>, Марина В. Красноперова<sup>2</sup>, Ольга С. Милтс<sup>2</sup>, Дмитрий А. Желтов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Евразийский Национальный университет им Л.Н.Гумилева, ул Сатпаева, 5, 010008,  
Астана, Казахстан

<sup>2</sup> Институт ядерной физики, 050032, ул. Ибрагимова 1, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет, 620002, ул. Мира 19, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Институт химии твердого тела, УФ РАН, 620990, ул. Первомайская 91, Екатеринбург,  
Россия

<sup>5</sup> Факультет химии, Хаджеттепе университет, 06800 Бейтепе, Анкара, Турция

\* Корреспонденция. E-mail - [korolkovelf@gmail.com](mailto:korolkovelf@gmail.com)

\*\* Корреспонденция. E-mail - [mzdorovets@gmail.com](mailto:mzdorovets@gmail.com)

### **Абстракт**

Работа посвящена очистке солевых растворов и концентрированию жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкой активности, взятые на исследовательском ядерном реакторе (ВВР-К), методом мембранной дистилляции прямого контакта (МД) с использованием трековых мембран (ТМ). Поли(этилентерефталат) (ПЭТФ) ТМ были гидрофобизированы путем прививки стирола методом фотоиницированной прививочной полимеризации. Модификация ПЭТФ ТМ (размеры пор от 135 до 268 нм) при оптимальных условиях привела к увеличению краевого угла смачивания до 104°. Гидрофобные ПЭТФ ТМ были исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), критического давления проникновения (LEP) и гониометрии. Полученные мембраны были испытаны очистки раствора соли и ЖРО методом мембранной дистилляции. Исследовано влияние диаметра пор мембраны, температуры, концентрации на производительность и степень очистки соли. Степень очистки соли оценивали методами кондуктометрии и атомно-эмиссионного анализа (для Cs, Mo, Sr, Sb, Al, Ca, Fe, K, Mg и Na). Факторы дезактивации радиоизотопов (<sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, <sup>241</sup>Am) оценивали методом гамма-спектроскопии. Установлено, что степень очистки зависят от диаметра пор и условий процесса МД. В большинстве случаев степень очистки составляла от 90 до 100%. Коэффициент дезактивации <sup>137</sup>Cs достиг 1727.



**Ключевые слова:** жидкие радиоактивные отходы низкой активности; обессоливание; гидрофобная модификация; трековые мембраны; мембранная дистилляция; прививка стирола

## 1. Введение

Очистка и обессоливание сточных вод очень важны, учитывая, что проблема нехватки питьевой воды в мире, как ожидается, обострится в ближайшие 20 лет [1]. Поэтому поиск эффективного метода очистки воды всегда был актуальной задачей. Среди загрязнителей воды наиболее важными являются нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, пестициды, фенолы, тяжелые металлы и др. С другой стороны, развитие атомных электростанций [2], трагедия Фукусима-дайити [3], экологические проблемы бывших ядерных полигонов, в том числе в Казахстане (Семипалатинский ядерный полигон) [4], привели к тому, что вопросам очистки и концентрирования жидких радиоактивных отходов низкой активности (ЖРО) уделяется внимание во всем мире [5]. ЖРО из-за их больших объемов и низких уровней содержания радиоактивных материалов необходимо концентрировать, а затем затвердевать цементом, стеклом, асфальтом или битумом [6]. Среди методов очистки воды и концентрирования ЖРО особую роль играют мембранные процессы, характеризующиеся высокой селективностью, эффективностью и низкими энергозатратами [7,8]. Наиболее распространенными мембранными технологиями очистки воды являются обратный и прямой осмос, нано-, ультра- и микрофльтрация и мембранная дистилляция (МД) [9]. За последнее десятилетие интерес к разработке и совершенствованию МД возрос из-за высоких показателей степени очистки нелетучих компонентов, высоких коэффициентов разделения, низкого рабочего давления, меньшей чувствительности к загрязнению и солености сырья, а также требований к низкой температуре концентрата [9–12]. К настоящему времени изучена очистка воды МД от солей [13–17], красителей [18], ионов тяжелых металлов [19,20], радиоактивных отходов [6,21]. Более того, процесс МД начали использовать для уже эксплуатируемых некоторыми компаниями опреснительных установок [22]. Процесс МД можно разделить на четыре типа конфигураций, наиболее изученным типом, несмотря на некоторые ограничения [9,23], является конфигурация прямого контакта из-за его простоты и доступности. Поли(винилиденфторид), полипропилен и поли(тетрафторэтилен) считаются наиболее приемлемыми материалами для использования в мембранной дистилляции [24–28], в то же время основными недостатками этих полимеров являются возможное загрязнение, недостаточная производительность и высокая стоимость [9]. Таким образом, задача поиска новых типов мембран и материалов с хорошими

гидрофобными свойствами и высокой степенью очистки является актуальной. Для преодоления недостатков используемых мембран исследователи пытаются повысить стабильность мембран методами плазменной и лазерной обработки, покрытия и прививочной полимеризации гидрофобных соединений [29–33]. Другой путь – испытания новых типов мембран, подходящих для МД. Половолоконные мембраны [34–37] являются наиболее изученными в МД. С другой стороны, регулярная геометрия пор с возможностью регулирования их количества на единицу площади и превосходное распределение пор по размерам в сочетании с малой толщиной и извилистостью трековых мембран (ТМ) могут рассматриваться как новые материалы для процесса МД. Их уникальные свойства могут привести к повышению селективности и эффективности и сделать их пригодными для потенциального применения в МД. ТМ могут применяться в процессах прецизионной ультрафильтрации и микрофильтрации жидкостей и газоочистки; в системе аналитического контроля веществ; пищевой, фармацевтической и химической промышленности; микроэлектронике; синтезе наноструктур [38–42]. Более того, в наших недавних работах [43,44] и в работе Ганкарз и др., [45] ТМ начали использоваться в МД [44,45]. Для расширения исследований и снижения затрат на модификацию поверхности в данной работе мы представляем результаты прививочной полимеризации стирола на ПЭТФ ТМ и тестирование модифицированных мембран в очистки растворов соли и ЖРО.

## **2. Экспериментальная часть**

### *2.1 Получение трековых мембран и их модификация*

Трековые мембраны получали облучением пленки ПЭТФ ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом ионов  $4,3 \cdot 10^7$  ион/см<sup>2</sup>, толщиной 12 мкм на ускорителе ДЦ-60 в Астанинском филиале Института ядерной физики. Затем путем фотосенсибилизации в течение 30 мин с каждой стороны и химической обработки в 2,2 М NaOH при 85 °С в течение определенного времени получали мембраны с порами определенного диаметра. Полученные мембраны перед использованием высушивали и хранили между бумажными листами.

Получение гидрофобных ПЭТФ ТМ осуществляли путем фотоиницированной прививочной полимеризации стирола, поскольку стирол является одним из наиболее доступных и широко используемых гидрофобных мономеров. Фотоиницированную прививочную полимеризацию стирола проводили на образцах ПЭТФ ТМ размером 10 см на 15 см. Образцы промывали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут (в воде). В качестве инициатора прививочной полимеризации использовали бензофенон (БФ). Мембраны замачивали в 5% растворе N,N-диметилформамида в БФ в течение 24 ч, затем извлекали, сушили, быстро промывали в этаноле (для удаления избытка БФ) и помещали в раствор



стирола в четыреххлористом углероде с концентрацией 5-40%. Четыреххлористый углерод был выбран в качестве растворителя, так как он прозрачен в УФ-видимой области, может растворять мономер и имеет низкую константу передачи цепи [49–51]. Облучение проводили под УФ-лампой OSRAM Ultra Vitalux E27 (УФА: 315-400 нм, 13,6 Вт; УФВ: 280-315 нм, 3,0 Вт) в течение 15-120 минут. В завершение образцы промывали в растворителе, сушили и взвешивали для определения степени прививки.

## *2.2 Характеризация мембран*

ИК-спектрометр Agilent Cary серии 600 с аксессуаром нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) использовался для изучения различных химических групп, появившихся после модификации. Диапазон сканирования: от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>, разрешение 4,0 см<sup>-1</sup>. Спектральный анализ проводили с помощью Agilent Resolution Pro. Рентгеновские фотоэлектронные спектры записаны на спектрометре Thermo Scientific K-Alpha в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии», Екатеринбург, Россия. Давление в камере анализа поддерживали на уровне  $2 \cdot 10^{-6}$  Па или ниже. Обработку данных проводили в программе Advantage. Для оценки диаметров пор и характеристики морфологии после модификации ПЭТФ ТМ использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7500F и атомно-силовой микроскоп Smart SPM-1000 AIST-NT (с диаметром иглы не более 10 нм). Расход газа измеряли при перепаде давления 20 кПа. Для оценки эффективных размеров пор мембран использовали тест на газопроницаемость [46]. Краевой угол смачивания (КУС) измеряли в пяти различных положениях образца с использованием цифрового микроскопа с 1000-кратным увеличением методом статической капли при комнатной температуре. Критическое давление проникновения (LEP) определяли путем измерения расхода деионизированной воды в соответствии с рекомендациями, описанными в [47,48]. Круглый образец диаметром 1,25 см был зажат внутри герметичной камеры и проведено измерение при постепенно увеличивающемся давлении.

## *2.3 Мембранная дистилляция*

Установка по мембранной дистилляции описана и представлена в нашей предыдущей работе [44]. Производительность пермеата измеряли взвешиванием на аналитических весах. Раствор соли NaCl с концентрацией 7,5-30 г/л, а также образцы ЖРО, полученные с исследовательского ядерного реактора ВВР-К (Алматы, Казахстан) были протестированы в мембранной дистилляции. Степень очистки соли рассчитывали по изменению электропроводности, измеренному с помощью кондуктометра Hanna Instruments HI2030-01. Для оценки элементного состава растворов до и после МД использовали ICP оптическую эмиссионную спектроскопию OPTIMA-8000 (спектральный диапазон 165-900 нм с

разрешением  $< 0,009$  нм при 200 нм). Для оценки активности некоторых радиоизотопов на примере  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  была использован гамма-спектрометр Canberra GM1520 с полупроводниковым детектором Ge и диапазоном энергий (25 - 3000) кэВ.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Получение гидрофобных мембран

На рисунке 53 изображена линейная зависимость степени прививки от времени облучения при концентрации мономера – 10% и расстоянии до УФ-источника – 7 см. Так, после 120 мин облучения степень прививки составила 12%.

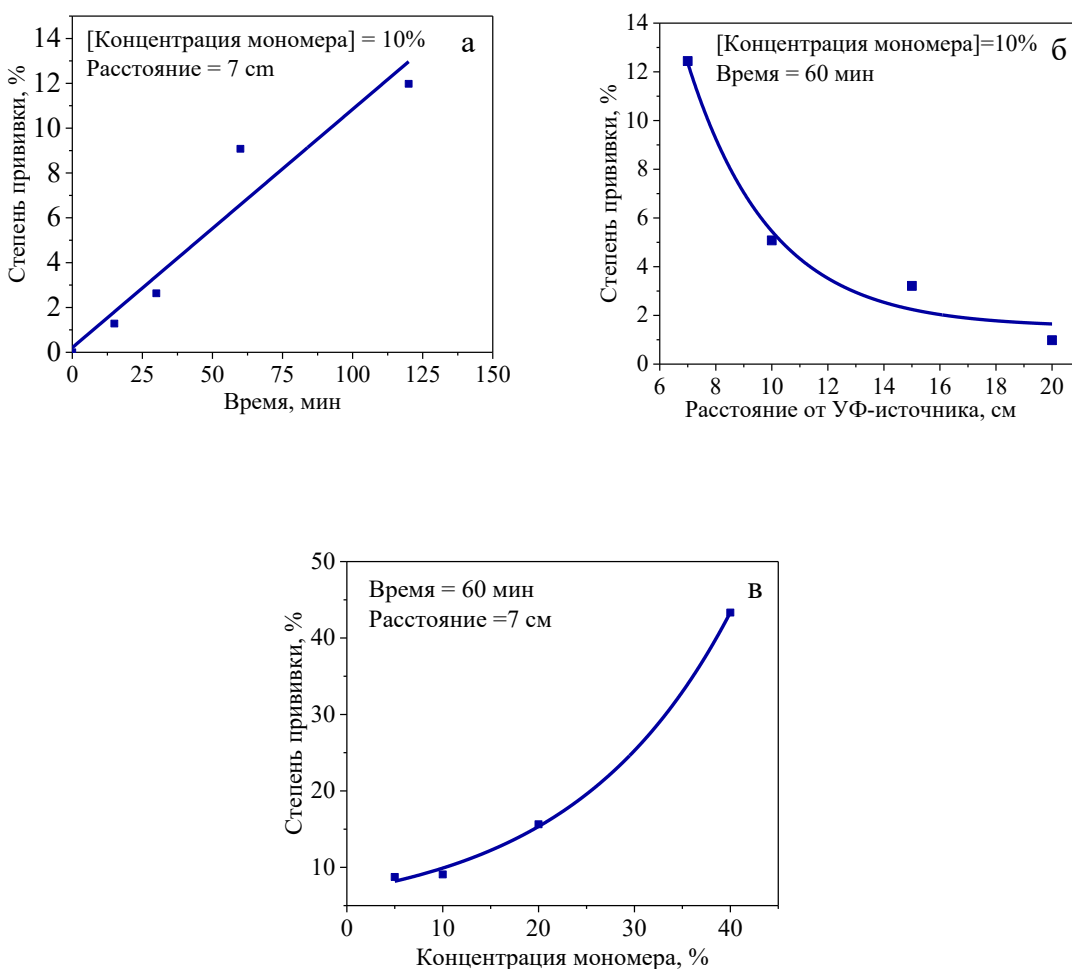


Рисунок 1 – Зависимость степени прививки от времени облучения (а), расстояния от УФ-источника (б) и концентрации мономера (в)

На рисунке 1в показано, что при увеличении концентрации стирола до 40%, степень прививки достигает максимального значения – 43%.

Для изучения гидрофобных свойств был задействован метод измерения краевого угла смачивания. Результаты КУС, измеряемых с 5 разных мест ПЭТФ до и после модификации отображены на рисунке 2 и в таблице 1. Так, при степени прививки – 43%, значение КУС



возросло с  $52^\circ$  до  $98^\circ$  для ПЭТФ-ПС. Стоит отметить, что краевой угол смачивания зависит как и от химического состава и шероховатости поверхности [52,53].

На рисунке 3 изображены микрофотографии АСМ поверхности ПЭТФ, при этом шероховатость после УФ-прививки увеличилась с  $2,15 \pm 0,04$  до  $5,16 \pm 1,01$  нм. Поэтому, можно сделать вывод, что гидрофобность мембраны практически полностью зависит от прививки стирола.

Анализ ранее опубликованных работ по использованию стирола в качестве гидрофобизатора показывает нам, что краевой угол смачивания различных материалов может быть увеличен до  $94-104^\circ$  [53,54] и в некоторых случаях до  $161^\circ$  (на перестраиваемых наноструктурах полистирола) [52].

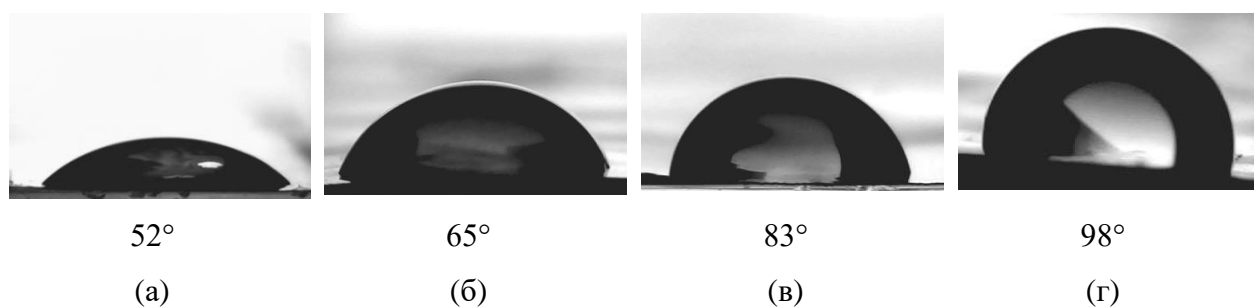
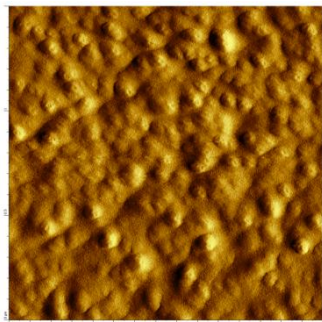
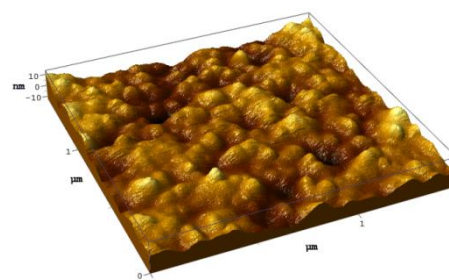


Рисунок 2 – Краевой угол смачивания исходной ПЭТФ ТМ (а), ПЭТФ-ПС с концентрацией стирола 5% (б), 20% (в) и 40% (г)

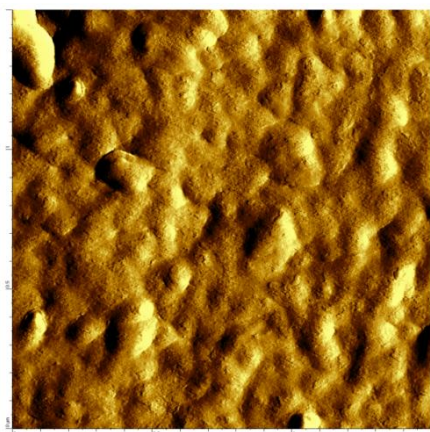
Морфологические изменения поверхности мембраны, происходящие с изменением времени прививки, отслеживались с целью исследования однородности покрытия и изменений, которые могут происходить в диаметре пор. Микрофотографии СЭМ поверхности ПЭТФ ТМ в зависимости от времени прививки представлены на рис. 4. Наблюдается уменьшение диаметра пор с  $302 \pm 25$  нм до  $273 \pm 21$  нм, причем морфологическая структура поверхности значительно более гладкая, чем у поверхности исходной мембраны. Уменьшение размера пор происходит за счет образования слоя полистирола внутри пор. Данные по измерению краевого угла смачивания и размерам пор для привитых ПЭТФ ТМ в различных условиях представлены в табл. 1.



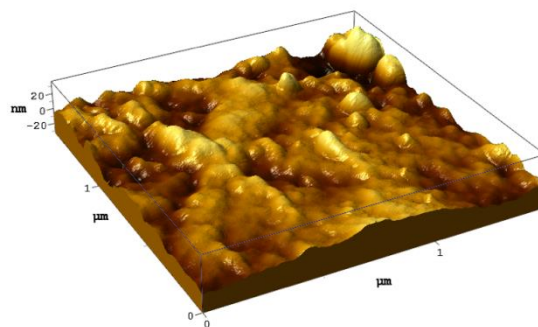
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3 – Микрофотографии АСМ исходной ПЭТФ (а,б) и ПЭТФ-г-ПС (в,г) (концентрация мономера – 40%, время облучения – 1ч)

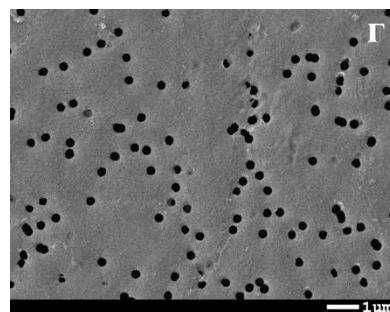
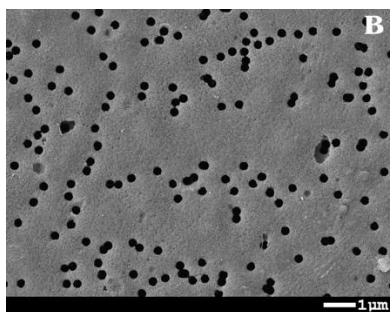
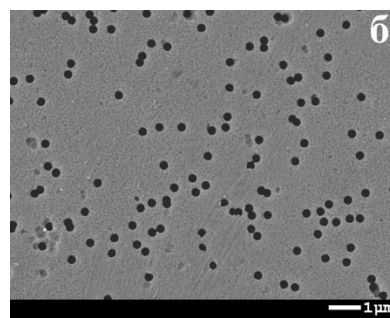
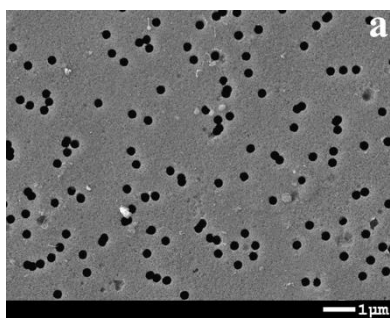


Рисунок 4 – Микрофотографии СЭМ поверхности ПЭТФ ТМ до (а) и после 30 мин (б), 60 мин (в) и 120 мин (г) времени прививки стиролом (концентрация мономера – 40%)

На рисунке 5 изображены микрофотографии СЭМ изображений бокового склоа ПЭТФ ТМ до и после модификации. Видно, что после прививки происходит формирование привитого слоя полистирола и изменение морфологии стенок пор.

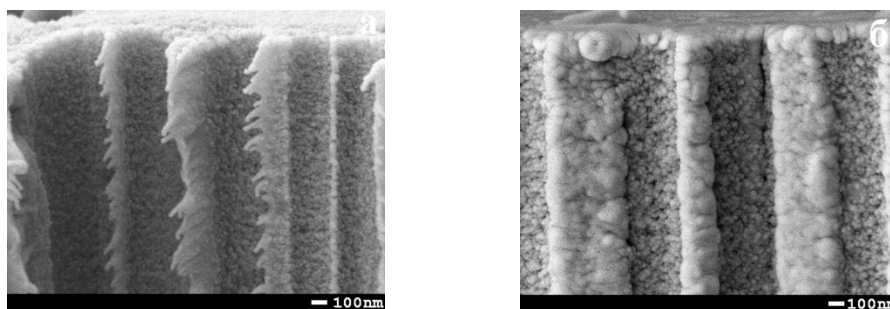


Рисунок 5 – Микрофотографии СЭМ бокового склоа ПЭТФ ТМ до (а) и после прививки (б) (степень прививки 40%)

Таблица 1 - Значения краевого угла смачивания и размера пор для привитых ПЭТФ ТМ при различных условий

№ образца	Время прививки, мин	Концентрация мономера, %	Степень прививки, %	КУС, ° ±5°	Эффективный размер пор, нм	Размер пор (СЭМ), нм	LEP, МПа
1	0	-	-	52	300±5	302±25	-
2	15	10	1	63	289±4	293±17	0.02
3	30	10	3	65	275±6	280±15	0.02
4	60	10	9	67	272±6	277±22	0.03
5	120	10	12	67	270±5	273±21	0.03
6	60	5	9	65	275±5	281±25	0.02
7	60	20	16	83	265±6	270±22	0.09
8	60	40	43	91	261±4	268±21	0.14
9*	60	40	40	98	215±6	220±15	0.34
10**	60	40	38	104	131±3	135±15	0.39

\* - ПЭТФ ТМ с исходным диаметром пор 250 нм; \*\* ПЭТФ ТМ с исходным диаметром пор 150 нм

Таким образом, оптимальными условиями для модификации ПЭТФ ТМ УФ-прививочной полимеризации стирола являются: время прививки – 60 мин, расстояние до УФ-источника – 7 см, концентрация мономера – 40%.

Химические изменения на поверхности ПЭТФ ТМ до и после прививки были изучены методом ИК-спектроскопии. На рисунке 6 изображены ИК-спектры исходной ПЭТФ ТМ, состоящие из пиков поглощения при 2972 см<sup>-1</sup> (ароматический С-Н), 2910 см<sup>-1</sup> (алифатический С-Н), 1715 см<sup>-1</sup> (группа С=О), 1471 см<sup>-1</sup> (деф.СН<sub>2</sub>), 1410 см<sup>-1</sup>(деф. кольца СН), 1341 см<sup>-1</sup> (СН<sub>2</sub>), 1238 см<sup>-1</sup> (валентное колебание С(=О)-О), 1018 см<sup>-1</sup> (деф. кольца ССС), 970 см<sup>-1</sup> (валентное колебание О-СН<sub>2</sub>), 847 см<sup>-1</sup> (валентное колебание кольца С-С). Волновые числа и назначения спектров хорошо согласуются с ранее опубликованными работами [44,55].



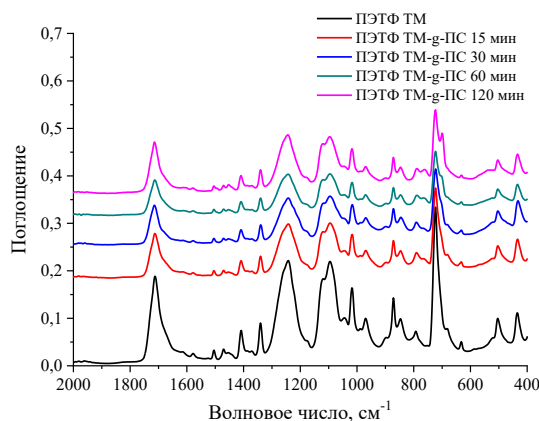


Рисунок 6 – ИК-спектры поверхности ПЭТФ ТМ до и после модификации в диапазоне от 2000 до 400  $\text{см}^{-1}$

Таблица 2 – Площадь под пиком при 700  $\text{см}^{-1}$ , рассчитанная по спектрам при 1410  $\text{см}^{-1}$  модифицированных ПЭТФ ТМ со стиролом при различном времени облучения

Время облучения	$A_{700}$
15 мин	1.90
30 мин	2.13
60 мин	2.69
120 мин	2.81

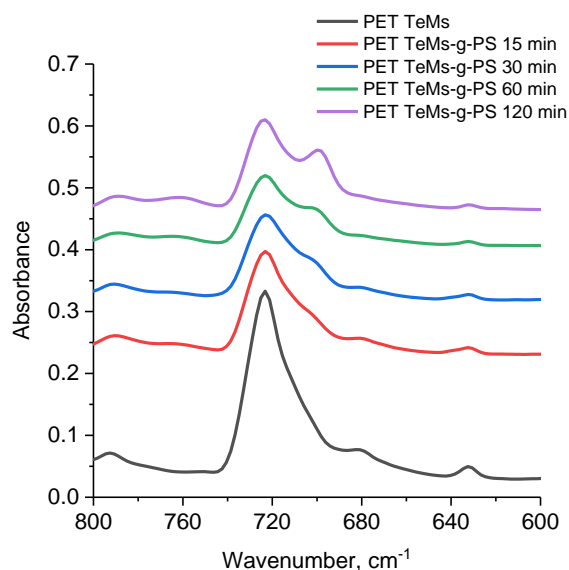


Рисунок 7 – ИК-спектры до и после прививки (с 800 до 600  $\text{см}^{-1}$ )

Прививочная полимеризация ПС привела к появлению в ИК спектрах новых пиков, характерных для ПС при 1580, 1450 (деф.  $\text{CH}_2$ ), 700 (деф.  $\text{CH}_2$ ), 530  $\text{см}^{-1}$  (аром.  $\text{C-H}$ ), 1480  $\text{см}^{-1}$  (аром.  $\text{C=C}$ ) [56]. Наибольшие характеристические изменения в спектре после прививки наблюдались при 700  $\text{см}^{-1}$  (Рисунок 7). Для количественной оценки значения спектроскопических индексов  $A_{700}/A_{1410}$  рассчитывали на основе площади пика (A), результаты представлены в таблице 2. Мы наблюдали последовательное увеличение площади пика при 700  $\text{см}^{-1}$  с увеличением времени прививки от 1,9 для 15 мин прививки до 2,81 для ПЭТФ ТМ-ПС, привитого в течение 120 мин.

Для исследования поверхности ПЭТФ ТМ до и после прививки стирола (концентрация – 40%, диаметр пор 268 нм) был использован РФЭС анализ. Данные РФЭС спектров высокого разрешения представлены в таблице 3. После прививки ПС на

поверхность ПЭТФ ТМ, содержание углерода увеличилось с 72% до 76% после 60 мин прививки, и до 77% после 120 мин, в то время как количество кислорода снизилось с 28% до 23% после 120 мин прививки. Для изучения свойств привитой поверхности были исследованы высокие разрешения долей  $C_{1s}$  (рисунок 8) и  $O_{1s}$  (рисунок 9). К пикам  $C_{1s}$  относят C-C/C-H при 284,7 эВ, C-O-C/-COH при 286,4 эВ и C=O при 288,8 эВ. К пикам  $O_{1s}$  относят C-O при 531,7 эВ и C=O при 533,2 эВ. Кроме того, были обнаружены дополнительные пики колебаний  $\pi-\pi^*$  в  $C_{1s}$  (при 291,2 эВ) и в  $O_{1s}$  (при 538,7 эВ). Результаты РФЭС спектров согласуются с ранее опубликованными работами [57–59]. Прививка стирола привела к увеличению содержания углерода в общем спектре и в связи C-C/C-H с 66,1 до 69,4% после прививки в течение 60 мин и до 69,9% после 120 мин. В то же время мы наблюдали уменьшение кислородсодержащих групп с поверхности. Это связано с атомным соотношением в молекуле полистирола. Спектры  $O_{1s}$  показывают нам, что адсорбция бензофенона приводит к увеличению связи C=O с 42,5 до 45,1%, дальнейшая прививка ПС приводит к возвращению отношения C-O/C=O к значению для исходных ПЭТФ ТМ, что обусловлено реакцией адсорбированного бензофенона с поверхностью полимера и мономерами под действием УФ-облучения с образованием бензофенонкетильного радикала и бензопинакола [60].

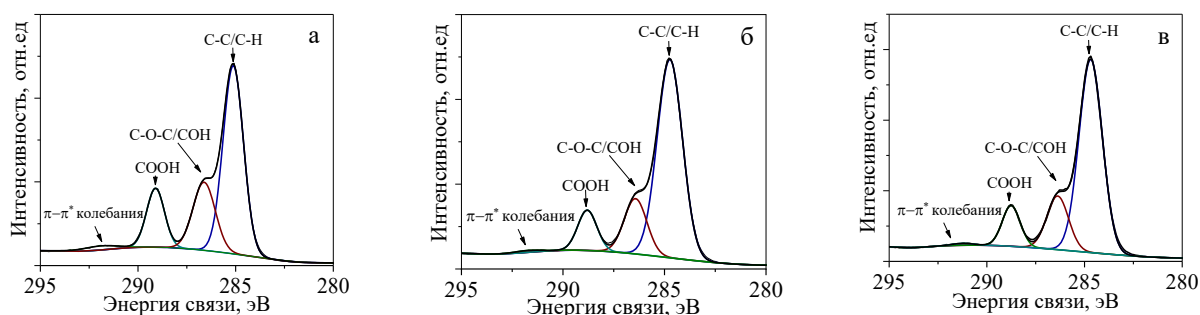


Рисунок 8 – РФЭС спектры высокого разрешения  $C_{1s}$  исходной ПЭТФ ТМ(а), ПЭТФ ТМ-g-ПС после 60 мин (б) и ПЭТФ ТМ-g-ПС после 120 мин прививки (в)

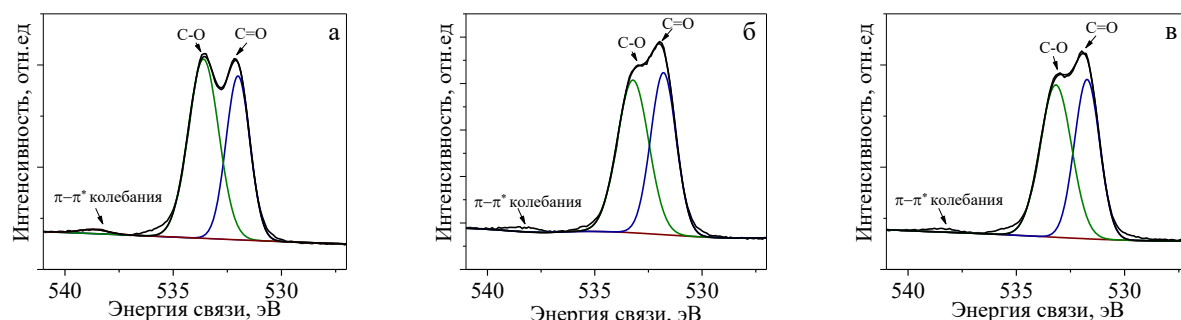


Рисунок 9 – РФЭС спектры высокого разрешения O<sub>1s</sub> исходной ПЭТФ ТМ(а), ПЭТФ ТМ-g-ПС после 60 мин (б) и ПЭТФ ТМ-g-ПС после 120 мин прививки (в)

Таблица 3 - Данные РФЭС спектров высокого разрешения

Образец	Атомная концентрация, %		Высокое разрешение доли C1s, %			Высокое разрешение доли O1s, %	
	C	O	C-C/C-H	-CONH/C-O-C	C=O	C-O	C=O
ПЭТФ ТМ	71.89	28.11	66.1	19.8	14.1	57.5	42.5
ПЭТФ ТМ-бензофенон	72.01	27.99	66.3	19.2	14.5	54.9	45.1
ПЭТФ ТМ-ПС 60 мин	76.18	23.82	69.4	18.6	12.0	55.4	44.6
ПЭТФ ТМ-ПС 120 мин	77.04	22.96	69.9	18.3	11.8	57.1	42.9

### 3.2 Обессоливание методом мембранной дистилляции

Полученные при оптимальных условиях (концентрация стирола – 40% в CCl<sub>4</sub>, время облучения – 1ч, расстояние – 7 см) модифицированные ПЭТФ ТМ-ПС с различными диаметрами пор (135, 220 и 268 нм) были протестированы в мембранной дистилляции прямого контакта. Экспериментальная установка описана в ранее опубликованной работе [44]. Было изучено влияние разницы температур между концентратом и пермеатом, а также влияние диаметра пор мембраны и концентрации NaCl на производительность и степень очистки, результаты представлены на рисунках 10-11. На рисунке 11б видно, что с увеличением разницы температур с 50 до 70°C между горячей и холодной стороной, повышается и производительность со 155 г/м<sup>2</sup>·ч до 286 г/м<sup>2</sup>·ч. Это можно объяснить уравнением Антуана [61]:

$$P_i^0(T) = \exp \left[ 23.1964 - \frac{3816.44}{46.13 - T} \right]$$

При повышении температуры давление пара также экспоненциально увеличивается, что приводит к росту движущей силы. Также, при более высокой температуры вязкость концентрата уменьшается, что приводит к увеличению производительности [62].

На рис. 10а показано влияние концентрации соли на производительность. Концентрация соли влияет на давление паров исходного раствора. Результаты показывают линейное уменьшение производительности с увеличением концентрации соли во всех мембранах различных диаметров. Например, для мембраны с диаметром пор 268 нм производительность уменьшилась с 285 до 219 г/м<sup>2</sup>·ч (23,16%) при увеличении концентрации



солей с 7,5 до 30 г/л. Это можно объяснить повышением парциального давления и вязкости исходного раствора и снижением активности воды в высококонцентрированном растворе, что привело бы к улучшению сопротивления массы и теплопередаче [9,63]. Эту зависимость также наблюдали авторы [5,64].

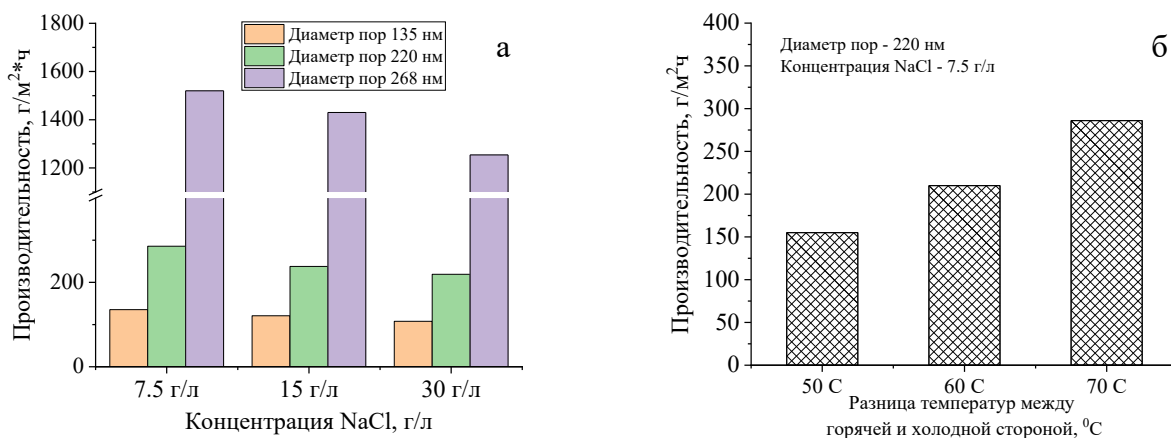


Рисунок 10 – Изменение производительности (а) при различных диаметров пор ПЭТФ ТМ-ПС и при разницы температуры между горячей и холодной стороной (б)

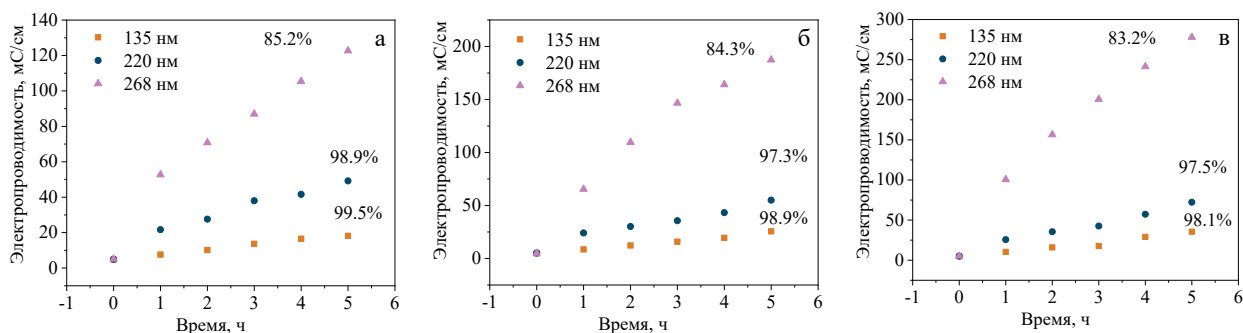


Рисунок 11 – Изменение электропроводности при различных диаметров пор ПЭТФ ТМ-ПС в очистке от раствора соли NaCl с концентрацией 7,5 г/л (а), 15 г/л (б) и 30 г/л (в) при температуре 70 °C

Степень очистки соли (R) оценивали по измерениям электропроводности пермеата за 5 часов работы МД (рисунок 11) по уравнению:

$$R = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

где  $C_0$  – концентрация соли в концентрате (г/л),  $C_1$  – концентрация соли в пермеате (г/л). Наблюдается небольшое увеличение проводимости со временем для мембран с диаметром пор 135 и 220 нм и значительное увеличение для мембран с диаметром пор 268

нм. Степень очистки соли сильно зависит от диаметра пор. Увеличение диаметра пор со 135 до 268 нм привело к резкому снижению степени очистки с 99,5 до 85,2 %. Это связано с недостаточной степенью гидрофобности (LEP 0,14 МПа и КУС 91°) [7], что может привести к проскоку солей через мембрану. Этот эффект, исследованный с помощью ЭДА анализа, наблюдался и в нашей ранее опубликованной работе [44].

### 3.3 Мембранная дистилляция жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкой активности

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкой активности были получены со второго контура исследовательского реактора ВВР-К (г.Алматы, Институт ядерной физики). Для анализа основных ионов, таких как Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, Sb, Sr, Mo, Cs входящих в ЖРО, использовали атомно-эмиссионный метод (табл. 4), а для контроля активности радиоизотопов  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  до и после очистки использовали гамма-спектрометр (табл. 5).

В процессе МД, гидрофобные ПЭТФ ТМ с различным диаметром пор использовались для оценки производительности и эффективности коэффициента дезактивации (D) ЖРО в зависимости от диаметра пор. Коэффициент дезактивации (D) оценивали по уравнению [44]:

$$D = \frac{a_f}{a_p} \quad (1)$$

где  $a_f$  – удельная активность раствора концентрата, а  $a_p$  – удельная активность раствора пермеата.

Эффективность очистки оценивали по изменению электропроводности. На рисунке 12а представлены результаты по изменению электропроводности в процессе МД, с использованием модифицированных ПЭТФ ТМ-ПС с различными диаметрами пор. На рисунке 12б показано увеличение среднего значения производительности с 198,5 г/м<sup>2</sup>ч для мембраны с диаметром пор 135 нм до 980 г/м<sup>2</sup>ч для мембраны с диаметром пор 268 нм.

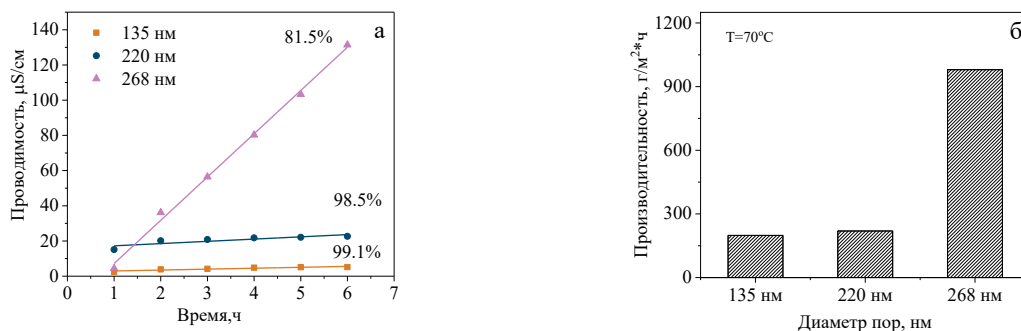


Рисунок 12 – Изменение электропроводности (а) и производительности (б) во время МД с использованием гидрофобизированных ПЭТФ ТМ-г-ПС с различными диаметрами пор для раствора ЖРО (T=70°C)

Таблица 4 – Химический состав растворов ЖРО и пермеата после процесса МД (ПЭТФ ТМ-ПС)

Элемент	Исходная концентрация, мкг/л	Концентрация в пермеате (ПЭТФ ТМ-g-ПС, d=268 нм), мкг/л	Концентрация в пермеате (ПЭТФ ТМ-g-ПС, d=220 нм), мкг/л	Концентрация в пермеате (ПЭТФ ТМ-g-ПС, d=135 нм), мкг/л	Концентрация в пермеате (ПТФЭ нановолоконные мембраны d=220 нм), мкг/л
Cs ( $\sigma=\pm 26\%$ )	304	1,45	0,33	<0,05	34,3
Mo ( $\sigma=\pm 15\%$ )	458	1,11	<0,3	<0,3	76,0
Sr ( $\sigma=\pm 15\%$ )	136	<0,5	<0,5	<0,5	11,1
Sb ( $\sigma=\pm 15\%$ )	46,3	<0,3	<0,3	<0,3	8,96
Al ( $\sigma=\pm 16\%$ )	660	<3	<3	<3	<30
Ca ( $\sigma=\pm 16\%$ )	1780	55,3	52	44	208
Fe ( $\sigma=\pm 10\%$ )	383	<0,6	<0,6	<0,6	<6
K ( $\sigma=\pm 15\%$ )	249 200	377	414	150	7476
Mg ( $\sigma=\pm 15\%$ )	1046	2,52	4	2	<10
Na ( $\sigma=\pm 15\%$ )	4 710 000	13 200	3200	540	601

Из таблицы 4 видно, что все степени очистки составляли более 90%, большинство значений близки к 100%. Для сравнения использовали коммерчески доступные ПТФЭ-нановолоконные мембраны с диаметром пор 220 нм. Представленные данные показали, что модифицированные ПЭТФ ТМ обладают преимуществами по сравнению с волокнистыми мембранами из ПТФЭ по степени очистки.

Изменение коэффициентов дезактивации радиоизотопов представлены в таблице 5. ПЭТФ ТМ-g-ПС с диаметром пор 220 нм показал коэффициент дезактивации для  $^{60}\text{Co}$  85,4, для  $^{137}\text{Cs}$  1727,3 и для  $^{241}\text{Am}$  4,9. В то время при использовании коммерческих ПТФЭ мембран, коэффициент дезактивации для  $^{60}\text{Co}$  составляет 10,1, для  $^{137}\text{Cs}$  - 438,8 и для  $^{241}\text{Am}$  2,04. Таким образом, использование ТМ с узким распределением пор по размерам позволяет добиться лучшей очистки от радиоактивных отходов.

Таблица 5 – Радиоизотопный состав раствора исходного раствора и пермеата после процесса МД (ПЭТФ ТМ-ПС)

Радиоизотоп	Активность исходного раствора (Бк/кг)	Активность пермеата (ПЭТФ ТМ-g-ПС, d=220 нм) (Бк/кг)	Коэффициент дезактивации (D)	Активность пермеата (ПТФЭ нановолоконные мембраны d=220 нм)	Коэффициент дезактивации (D)
$^{60}\text{Co}$	85,4 $\pm$ 6,1	<1,0	85	16,5 $\pm$ 1,1	10
$^{137}\text{Cs}$	1900 $\pm$ 27	<1,1	1727	4,33	439
$^{241}\text{Am}$	<2,2	<0,45	5	<0,49	2



## **Заключение**

В данной работе рассмотрен эффективный и простой способ гидрофобизации ПЭТФ ТМ стиролом (при оптимальных условиях концентрация стирола - 40%, 60 мин времени прививки) и последующего их использования для обессоливания и очистки низкоактивных жидких радиоактивных отходов. Трековые мембраны показали высокие коэффициенты дезактивации и степени очистки солей (близкие к 100%) по сравнению с имеющимися в продаже ПТФЭ полуволоконных мембран. Увеличение диаметра пор со 135 до 268 нм привело к увеличению производительности при одновременном снижении степени очистки. Процесс МД контролировали гравиметрическим и кондуктометрическим анализом. Растворы исследовали методами гамма-спектроскопии и атомно-эмиссионным методом до и после очистки. Коэффициенты дезактивации  $^{137}\text{Cs}$ , трудно удаляемого из перерабатываемых отходов большинством известных методов, достигали значения 1727.

## **Соответствие этическим стандартам**

**Финансирование:** Исследование «Получение трековых мембран с заданными свойствами для мембранной дистилляции и прямого осмоса» (грант № AP05132110) выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

## **Список литературы**

- [1] Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines, (2017).
- [2] F. Jia, Y. Yin, J. Wang, Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation, Prog. Nucl. Energy. 103 (2018) 20–27. doi:10.1016/J.PNUCENE.2017.11.008.
- [3] F. Jia, J. Li, J. Wang, Y. Sun, Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation, Ann. Nucl. Energy. 103 (2017) 363–368. doi:10.1016/J.ANUCENE.2017.02.003.
- [4] T. Evseeva, E. Belykh, S. Geras'kin, T. Majstrenko, Estimation of radioactive contamination of soils from the “Balapan” and the “Experimental field” technical areas of the Semipalatinsk nuclear test site, J. Environ. Radioact. 109 (2012) 52–59. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.01.002.
- [5] H. Liu, J. Wang, Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation, J. Hazard. Mater. 261 (2013) 307–315. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2013.07.045.

- [6] G. Zakrzewska-Trznadel, Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste, *Desalination*. 321 (2013) 119–130. doi:10.1016/j.desal.2013.02.022.
- [7] L. Eykens, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, Membrane synthesis for membrane distillation: A review, *Sep. Purif. Technol.* 182 (2017) 36–51. doi:10.1016/j.seppur.2017.03.035.
- [8] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. doi:10.1002/9781118359686.
- [9] D. González, J. Amigo, F. Suárez, Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 238–259. doi:10.1016/j.rser.2017.05.078.
- [10] L. Eykens, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, Coating techniques for membrane distillation: An experimental assessment, *Sep. Purif. Technol.* 193 (2017) 38–48. doi:10.1016/j.seppur.2017.10.070.
- [11] M.S. Khayet, T. Matsuura, *Membrane distillation : principles and applications*, Elsevier, 2011.  
[https://books.google.kz/books/about/Membrane\\_Distillation.html?id=5yzHdm8vOqMC&redir\\_esc=y](https://books.google.kz/books/about/Membrane_Distillation.html?id=5yzHdm8vOqMC&redir_esc=y) (accessed July 24, 2017).
- [12] J. Zhang, N. Dow, M. Duke, E. Ostarcevic, J.-D. Li, S. Gray, Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination, *J. Memb. Sci.* 349 (2010) 295–303. doi:10.1016/j.memsci.2009.11.056.
- [13] J. Zuo, S. Bonyadi, T.S. Chung, Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 497 (2016) 239–247. doi:10.1016/j.memsci.2015.09.038.
- [14] A.L. McGaughey, R.D. Gustafson, A.E. Childress, Effect of long-term operation on membrane surface characteristics and performance in membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 543 (2017) 143–150. doi:10.1016/j.memsci.2017.08.040.
- [15] F.A. Banat, J. Simandl, Desalination by Membrane Distillation: A Parametric Study, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998) 201–226. doi:10.1080/01496399808544764.
- [16] A. Larbot, L. Gazagnes, S. Krajewski, M. Bukowska, Wojciech Kujawski, Water desalination using ceramic membrane distillation, *Desalination*. 168 (2004) 367–372. doi:10.1016/j.desal.2004.07.021.
- [17] A.M. Alklaibi, N. Lior, Membrane-distillation desalination: Status and potential, *Desalination*. 171 (2005) 111–131. doi:10.1016/j.desal.2004.03.024.
- [18] A. Criscuoli, J. Zhong, A. Figoli, M.C. Carnevale, R. Huang, E. Drioli, Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation, *Water Res.* 42 (2008) 5031–5037.

doi:10.1016/j.watres.2008.09.014.

- [19] F. Jia, Y. Yin, J. Wang, Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation, *Prog. Nucl. Energy*. 103 (2018) 20–27.  
doi:10.1016/j.pnucene.2017.11.008.
- [20] F. Jia, J. Li, J. Wang, Y. Sun, Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation, *Ann. Nucl. Energy*. 103 (2017) 363–368.  
doi:10.1016/j.anucene.2017.02.003.
- [21] D. Rana, T. Matsuura, M.A. Kassim, A.F. Ismail, Radioactive decontamination of water by membrane processes - A review, *Desalination*. 321 (2013) 77–92.  
doi:10.1016/j.desal.2012.11.007.
- [22] M.P. Achmad Chafidz, Saeed Al-Zahrani, Mansour N.Al-Otaibi, Choo F.Hoong, Tan F.Lai, Portable and integrated solar-driven desalination system using membrane distillation for arid remote areas in Saudi Arabia, *Desalination*. 345 (2014) 36–49.  
doi:10.1016/J.DESAL.2014.04.017.
- [23] B.B. Ashoor, S. Mansour, A. Giwa, V. Dufour, S.W. Hasan, Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review, *Desalination*. 398 (2016) 222–246. doi:10.1016/J.DESAL.2016.07.043.
- [24] P. Wang, T.-S. Chung, Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring, *J. Memb. Sci.* 474 (2015) 39–56. doi:10.1016/j.memsci.2014.09.016.
- [25] D. Singh, K.K. Sirkar, Performance of PVDF Flat Membranes and Hollow Fibers in Desalination by Direct Contact Membrane Distillation at High Temperatures, *Sep. Purif. Technol.* 187 (2017) 264–273. doi:10.1016/j.seppur.2017.06.012.
- [26] D. Zhao, J. Zuo, K.-J. Lu, T.-S. Chung, Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation, *Desalination*. 413 (2017) 119–126. doi:10.1016/j.desal.2017.03.012.
- [27] Y. Zhang, X. Wang, Z. Cui, E. Drioli, Z. Wang, S. Zhao, Enhancing wetting resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation, *Desalination*. 415 (2017) 58–66. doi:10.1016/j.desal.2017.04.011.
- [28] S.Y.K. Varij Panwar, Cheong Lee, Dynamic mechanical, electrical, and actuation properties of ionic polymer metal composites using PVDF/PVP/PSSA blend membranes, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 928–937. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2012.05.081.
- [29] Z. Cui, E. Drioli, Y.M. Lee, Recent progress in fluoropolymers for membranes, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 164–198. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008.
- [30] M. Barsbay, O. Güven, Grafting in confined spaces: Functionalization of nanochannels of



- track-etched membranes, *Radiat. Phys. Chem.* 105 (2014) 26–30.  
doi:10.1016/j.radphyschem.2014.05.018.
- [31] Y. Kong, X. Lin, Y. Wu, J. Chen, J. Xu, Plasma polymerization of octafluorocyclobutane and hydrophobic microporous composite membranes for membrane distillation, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 191–199. doi:10.1002/app.1992.070460201.
- [32] Y. Kong, X. Lin, Y. Wu, J. Chen, J. Xu, Plasma polymerization of octafluorocyclobutane and hydrophobic microporous composite membranes for membrane distillation, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 191–199. doi:10.1002/app.1992.070460201.
- [33] Y. Wu, Y. Kong, X. Lin, W. Liu, J. Xu, Surface-modified hydrophilic membranes in membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 72 (1992) 189–196. doi:10.1016/0376-7388(92)80199-T.
- [34] S. Munirasu, F. Banat, A.A. Durrani, M.A. Haija, Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation, *Desalination*. 417 (2017) 77–86. doi:10.1016/j.desal.2017.05.019.
- [35] Y. Zhang, X. Wang, Z. Cui, E. Drioli, Z. Wang, S. Zhao, Enhancing wetting resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation, *Desalination*. 415 (2017) 58–66. doi:10.1016/j.desal.2017.04.011.
- [36] S.M. Seyed Shahabadi, H. Rabiee, S.M. Seyed, A. Mokhtare, J.A. Brant, Superhydrophobic dual layer functionalized titanium dioxide/polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (TiO<sub>2</sub>/PH) nanofibrous membrane for high flux membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 537 (2017) 140–150. doi:10.1016/j.memsci.2017.05.039.
- [37] Z. Xu, Z. Liu, P. Song, C. Xiao, Fabrication of super-hydrophobic polypropylene hollow fiber membrane and its application in membrane distillation, *Desalination*. 414 (2017) 10–17. doi:10.1016/j.desal.2017.03.029.
- [38] I. V. Korolkov, O. Güven, A.A. Mashentseva, A.B. Atıcı, Y.G. Gorin, M. V. Zdorovets, A.A. Taltenov, Radiation induced deposition of copper nanoparticles inside the nanochannels of poly(acrylic acid)-grafted poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes, *Radiat. Phys. Chem.* 130 (2017) 480–487. doi:10.1016/j.radphyschem.2016.10.006.
- [39] I.V. Korolkov, D.B. Borgekov, A.A. Mashentseva, O. Güven, A.B. Atıcı, A.L. Kozlovskiy, M.V. Zdorovets, The effect of oxidation pretreatment of polymer template on the formation and catalytic activity of Au/PET membrane composites, *Chem. Pap.* 71 (2017) 2353–2358. doi:10.1007/s11696-017-0229-1.
- [40] A.L. Kozlovskiy, I. V. Korolkov, G. Kalkabay, M.A. Ibragimova, A.D. Ibrayeva, M. V. Zdorovets, V.S. Mikulich, D. V. Yakimchuk, A.E. Shumskaya, E.Y. Kaniukov,

Comprehensive Study of Ni Nanotubes for Bioapplications: From Synthesis to Payloads Attaching, *J. Nanomater.* 2017 (2017) 1–9. doi:10.1155/2017/3060972.

- [41] I. V. Korolkov, A.A. Mashentseva, O. Güven, Y.G. Gorin, M. V. Zdorovets, Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes, *Radiat. Phys. Chem.* 151 (2018) 141–148. doi:10.1016/j.radphyschem.2018.06.007.
- [42] I. V. Korolkov, A.A. Mashentseva, O. Güven, Y.G. Gorin, A.L. Kozlovskiy, M. V. Zdorovets, I.S. Zhidkov, S.O. Cholach, Electron/gamma radiation-induced synthesis and catalytic activity of gold nanoparticles supported on track-etched poly(ethylene terephthalate) membranes, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 31–39. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.06.039.
- [43] I. V. Korolkov, A.B. Yeszhanov, Y.G. Gorin, M. V. Zdorovets, Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation, *Mater. Res. Express.* 5 (2018) 1–7.
- [44] I. V. Korolkov, Y.G. Gorin, A.B. Yeszhanov, A.L. Kozlovskiy, M. V. Zdorovets, Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization, *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 55–63. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.11.006.
- [45] I. Gancarz, M. Bryjak, J. Kujawski, J. Wolska, J. Kujawa, W. Kujawski, Plasma deposited fluorinated films on porous membranes, *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 233–242. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.11.059.
- [46] M. Mulder, Transport in Membranes, in: *Basic Princ. Membr. Technol.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996: pp. 210–279. doi:10.1007/978-94-009-1766-8\_5.
- [47] F.E. Ahmed, B.S. Lalia, R. Hashaikeh, Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 535 (2017) 89–93. doi:10.1016/j.memsci.2017.04.035.
- [48] M.C. García-Payo, M.A. Izquierdo-Gil, C. Fernández-Pineda, Wetting Study of Hydrophobic Membranes via Liquid Entry Pressure Measurements with Aqueous Alcohol Solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2000) 420–431. doi:10.1006/jcis.2000.7106.
- [49] M.M. Nasef, Gamma radiation-induced graft copolymerization of styrene onto poly(ethylene terephthalate) films, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1003–1012. doi:10.1002/1097-4628(20000801)77:5<1003::AID-APP7>3.0.CO;2-K.
- [50] M. Nomura, Y. Minamino, K. Fujita, M. Harada, The role of chain transfer agents in the emulsion polymerization of styrene, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 1261–1270. doi:10.1002/pol.1982.170200509.
- [51] J. Pavlinec, E. Borsig, The effect of mixed solvents pyridine–carbon tetrachloride on the

- radical polymerization of methyl methacrylate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 2305–2312. doi:10.1002/pol.1981.170190916.
- [52] J. Xu, M. Li, Y. Zhao, Q. Lu, Control over the hydrophobic behavior of polystyrene surface by annealing temperature based on capillary template wetting method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 302 (2007) 136–140. doi:10.1016/J.COLSURFA.2007.02.030.
- [53] B. Arkles, *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [54] Y.B. Guo, L. Yang, D.G. Wang, Preparation and hydrophobic behaviours of polystyrene composite coating, *Surf. Eng.* 32 (2016) 95–101. doi:10.1179/1743294415Y.0000000016.
- [55] I. Donelli, G. Freddi, V.A. Nierstrasz, P. Taddei, Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1542–1550. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.011.
- [56] C.Y. Liang, S. Krimm, Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene, *J. Polym. Sci.* 27 (1958) 241–254. doi:10.1002/pol.1958.1202711520.
- [57] A. Doren, M.J. Genet, P.G. Rouxhet, Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by XPS, *Surf. Sci. Spectra.* 3 (1994) 337–341. doi:10.1116/1.1247762.
- [58] M.M. Browne, G.V. Lubarsky, M.R. Davidson, R.H. Bradley, Protein adsorption onto polystyrene surfaces studied by XPS and AFM, *Surf. Sci.* 553 (2004) 155–167. doi:10.1016/j.susc.2004.01.046.
- [59] Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, A. Ishitani, N. Kosugi, H. Kuroda, A study of XPS O1s spectrum of poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 28 (1990) 1813–1821. doi:10.1002/pola.1990.080280713.
- [60] M.H. Schneider, Y. Tran, P. Tabeling, Benzophenone Absorption and Diffusion in Poly(dimethylsiloxane) and Its Role in Graft Photo-polymerization for Surface Modification, *Langmuir.* 27 (2011) 1232–1240. doi:10.1021/la103345k.
- [61] H. Liu, J. Wang, Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation, *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 307–315. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.045.
- [62] L. Korson, W. Drost-Hansen, F.J. Millero, Viscosity of water at various temperatures, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 34–39. doi:10.1021/j100721a006.
- [63] M. Khayet, Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 164 (2011) 56–88. doi:10.1016/j.cis.2010.09.005.
- [64] M. Khayet, Treatment of radioactive wastewater solutions by direct contact membrane distillation using surface modified membranes, *Desalination.* 321 (2013) 60–66. doi:10.1016/J.DESAL.2013.02.023.



Перевод выполнен в ИП «Агентство переводов «STAR Translations»», ИИН 970127451459, действующем на основании Талона №KZ79TWQ01232561 от 16.10.2020 года, переводчиком Жеренковой Мадинай Ойратовной.  
Республика Казахстан, город Нур-Султан.



Подпись: Мадина Жеренкенова Ойратовна

**Республика Казахстан, город Астана, семнадцатое октября две тысячи двадцать второго года, я, Танкеева Салтанат Булатовна, нотариус города Астана, действующая на основании государственной лицензии №21022061 от 07.07.2021 года, выданной Министерством юстиции Республики Казахстан, свидетельствую подлинность подписи, сделанной переводчиком гр.Жеренковой Мадинай Ойратовной, с английского языка на русский язык на тексте документа. Личность переводчика установлена, дееспособность и полномочия проверены.**



Зарегистрировано в реестре за №894  
Взыскано, согласно ст.611 НК РК,  
ст.30-1 Закона РК «О нотариате»,  
Нотариус: Танкеева Салтанат Булатовна



Заряды неопределен, типлен, мермен бектілген  
Всего пронумеровано, прописто и сренешено  
печатью на 10 (десяти)  
Нотариус Танкеева Салтанат Булатовна  
Парақта / листік  
ТАНКЕЕВА С



ES8006841221017203538F164868

Нотариаттық іс-әрекеттің бірегей нөмірі / Уникальный номер нотариального действия