

## Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membranes

M.V. Zdorovets<sup>a,b,c,\*</sup>, A.B. Yeszhanov<sup>a,b</sup>, I.V. Korolkov<sup>a,b,\*\*</sup>, O. Güven<sup>c</sup>, S.S. Dosmagambetova<sup>a</sup>, D.I. Shlimas<sup>a,b</sup>, Zh.K. Zhatkanbayeva<sup>a</sup>, I.S. Zhidkov<sup>c</sup>, P.V. Kharkin<sup>b</sup>, V.N. Gluchshenko<sup>b</sup>, D.A. Zheltov<sup>b</sup>, N.A. Khlebnikov<sup>c,d</sup>, I.E. Kuklin<sup>c</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:

Track-etched membranes  
Hydrophobization  
Membrane distillation  
Styrene  
Liquid radioactive waste treatment

### ABSTRACT

In this paper, we present the results of liquid low-level radioactive wastes (LLRW) treatment by direct contact membrane distillation (DCMD) using polyethylene terephthalate (PET) track-etched membranes (TeMs). PET TeMs were modified by styrene and triethoxysilane (TEVS) using UV-induced grafting. Modification led to increase in the contact angle to 99° of PET TeMs (pore size from 150 to 300 nm). Hydrophobic PET TeMs were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), goniometric analysis, gas permeability test, liquid entry presser (LEP) analysis and scanning electron microscope (SEM). Prepared membranes were tested in treatment of LLRW by DCMD. The influence of pore size on water flux and rejection degree was studied. Rejection degree was evaluated by conductometry and atomic emission methods. Decontamination factors (evaluated by gamma-ray spectroscopy) for <sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, and <sup>241</sup>Am were found to be 85, 1900 and 5 respectively. In most cases degree of rejection of Cs, Mo, Sr, Sb, Al, Ca, Fe, K, Mg and Na ions were more than 90% and close to 100%. The use of TeMs with a narrow pores size distribution and without tortuous channels allowed us to achieve better purification from radioactive wastes in comparison with hollow-fiber membranes.

### 1. Introduction

Development in nuclear power generation (Jia et al., 2018), tragedy of Fukushima Daiichi accident (Jia et al., 2017b), and the environmental problems of former nuclear test sites including those in Kazakhstan (Semipalatinsk nuclear test site) (Evseeva et al., 2012) led to the fact that treatment and concentration of liquid low-level radioactive wastes (LLRW) have received increasing attention all over the world (Liu and Wang, 2013). Because of their large volumes and low levels of radioactive materials, LLRW should be concentrated and then solidified with cement, glass, asphalt or bitumen (Zakrzewska-Trznadel, 2013). In recent years, membrane methods for separating liquid mixtures have been intensively developed with promising results to resolve a wide range of scientific and environmental problems. One such process is membrane distillation (MD), a method of separating and

concentrating aqueous solutions of substances (González et al., 2017; Wang and Chung, 2015). The advantages of MD are low energy consumption, low operating temperature, and not requirement of overpressure. The main drawback of this process is the short lifetime of the membranes due to gradual surface fouling and poor performance (Tijing et al., 2014; Wang and Chung, 2015). Despite this, MD is widely used for the desalination of seawater and groundwater (Hubadillah et al., 2018; Ruiz-Aguirre et al., 2018; Zhao et al., 2017), wastewater and natural water treatment to remove heavy metals (Attia et al., 2017; Naidu et al., 2017; Quist-Jensen et al., 2017), radionuclides and pesticides (Jia et al., 2018, 2017a; 2017c).

The membranes used for the MD process should fulfill the following requirements: hydrophobicity, high porosity, water impermeability, chemical and mechanical stability, uniform pore size distribution (Alkhudhiri et al., 2012; El-Bourawi et al., 2006). Hydrophobicity of the

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

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

E-mail addresses: [mzdorovets@inp.kz](mailto:mzdorovets@inp.kz) (M.V. Zdorovets), [i.korolkov@inp.kz](mailto:i.korolkov@inp.kz) (I.V. Korolkov).

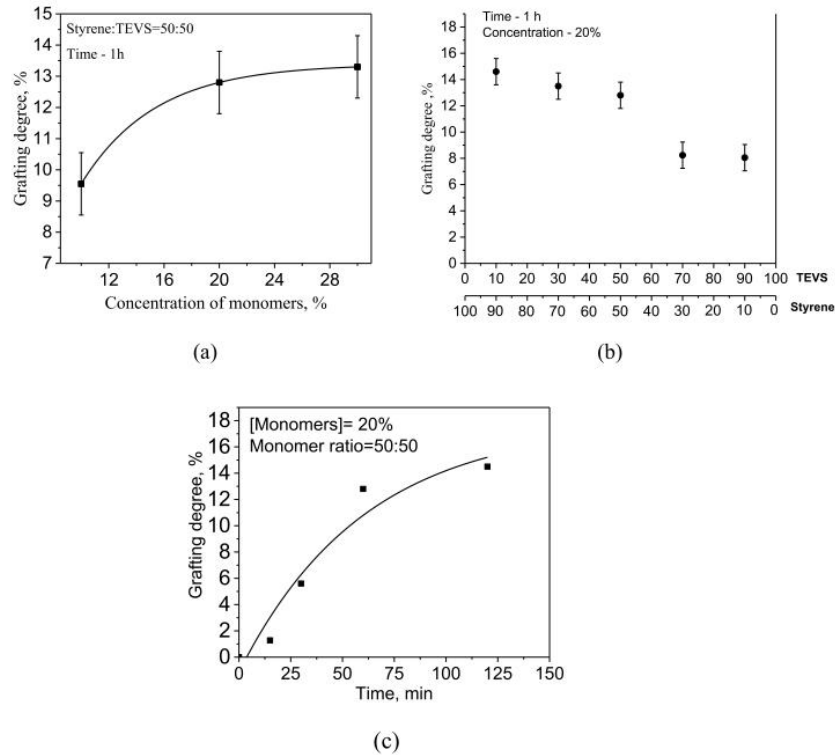


Fig. 1. The degree of simultaneous grafting of styrene and TEVS to the surface of PET TeMs with (a) various concentration, (b) monomer ratios and (c) time.

Table 1

Contact angle and pore sizes of PET TeMs obtained under various grafting conditions (total monomer concentration and monomer ratios at 1 h of grafting).

No sample	Monomer ratio	Concentration of monomer, %	Contact angle, °	Pore size (SEM analysis), nm	Effective pore size, nm	Liquid Entry Pressure (LEP), MPa	Grafting degree, %
1	PET TeMs	–	54	220 ± 20	208 ± 6	–	–
2	Styrene_TEVS (50:50)	20	99	206 ± 21	200 ± 6	0.34	13
3	Styrene_TEVS (50:50)	10	88	210 ± 24	203 ± 7	0.15	10
4	Styrene_TEVS (10:90)	20	89	200 ± 20	195 ± 7	0.13	8
5	Styrene_TEVS (90:10)	20	82	211 ± 21	203 ± 7	0.13	15
6	Styrene_TEVS (70:30)	20	85	200 ± 21	193 ± 7	0.14	8
7	Styrene_TEVS (30:70)	20	80	208 ± 23	200 ± 7	0.04	14
8	Styrene_TEVS (50:50) <sup>a</sup>	20	87	287 ± 25	283 ± 6	0.13	14
9	Styrene_TEVS (50:50) <sup>b</sup>	20	92	242 ± 27	235 ± 6	0.25	13
10	Styrene_TEVS (50:50) <sup>c</sup>	20	99	142 ± 12	131 ± 6	0.39	12

<sup>a</sup> - PET TeMs with pore size of 300 nm.

<sup>b</sup> - PET TeMs with pore size of 250 nm.

<sup>c</sup> - PET TeMs with pore size of 150 nm.

membrane surface prevents wetting and provides good separation characteristics. Wetting properties of membranes are usually evaluated by liquid entry pressure (LEP), which is defined as the pressure that must be applied before the fluid goes through a membrane. For stable operation, LEP values should not exceed 2.5 bar (Chew et al., 2017). The wetting contact angle allows estimating the hydrophobicity and hydrophilicity of membrane surface. A water contact angle above 90° is required for the treatment of salty aqueous solutions with MD (An et al., 2017).

The polymers mostly used in manufacturing membranes for MD applications are poly(tetrafluoroethylene), polypropylene, and poly(vinylidene fluoride) due to their hydrophobic nature and thermal stability (An et al., 2016; Khayet, 2011; Shirazi et al., 2014). However, these types of membranes also have their drawbacks such as poor productivity, high cost, fouling of the hydrophobic surface, which leads

to reduction in water purification (González et al., 2017; McGaughey et al., 2017). Thus, searching for new type membranes for MD is an important task.

Recently track-etched membranes (TeMs) were started to be used in the process of MD (Gancarz et al., 2015). 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 make track-etched membranes (TeMs) attractive for application in precise separation methods (He and Guo, 2015; Korolkov et al., 2018b, 2017). The most frequently used ion-track membranes are based on poly(ethylene terephthalate) (PET) (Kurakhmedov et al., 2017; Apel et al., 2018; Filippova et al., 2016; Korolkov et al., 2019, 2018c; Wang et al., 2018). As mentioned above, for membrane distillation it is important that the membrane should possess hydrophobic properties. However PET TeMs has medium-hydrophobic properties, and for



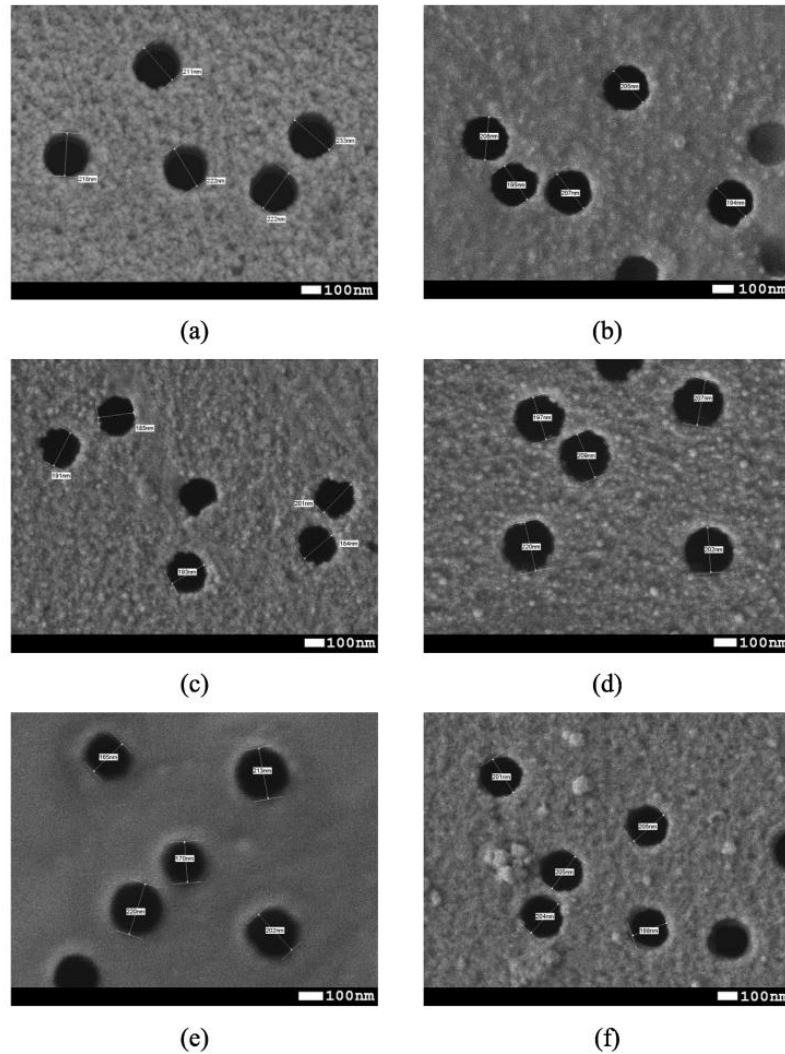


Fig. 2. SEM images of PET TeMs surfaces: (a) before and after grafting at different ratios of monomers TEVS:styrene (b) 50:50, (c) 70:30, (d) 30:70, (e) 90:10, (f) 10:90.

successful application in MD process the membranes should have water-repellent properties. The most common method of hydrophobization is to cover the surface by hydrophobic layer. In our previous work, hydrophobic PET films were obtained by covalent bonding of silicon monomers such as dichlorodimethylsilane (Korolkov et al., 2018c) and UV-induced graft polymerization of styrene (Korolkov et al., 2019) TEVS in presents of acrylic acid and N-vinylimidazole (Korolkov et al., 2018a). In the last work, the hydrophilic nature of acrylic acid did not allow to obtain large contact angle of PET TeMs. Replacing these additives with styrene may result in a better outcome.

In this paper, we consider the method of UV-graft polymerization of the surface of PET by copolymerization of styrene and triethoxyvinylsilane (TEVS). For the first time, chemically modified TeMs with narrow pore size distribution and not tortuous channels will be tested in MD of LLLRW solutions. These properties of TeMs led to high salt and radioactive isotopes rejection degree.

## 2. Experimental part

### 2.1. Chemicals

Sodium hydroxide, N,N-dimethylformamide, benzophenone, sodium chloride, trichloromethane, TEVS, styrene were purchased from Sigma-Aldrich. Deionized water (18.2 MΩ) obtained by water purification system Akvilon D-301 was used in all experiments. Purification of monomers from inhibitors was carried out by passing through a column filled with neutral alumina.

### 2.2. Preparation of the membrane and their modification

TeMs were prepared by irradiation 12 μm thick PET films with  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  ions with an energy of 1.75 MeV/nucleon and ion fluence of  $1 \cdot 10^8$  ion/cm<sup>2</sup> using the DC-60 accelerator in Astana branch of Nuclear Physics Institute of Kazakhstan. Then membranes with certain pore diameters were obtained by means of photosensitization for 30 min

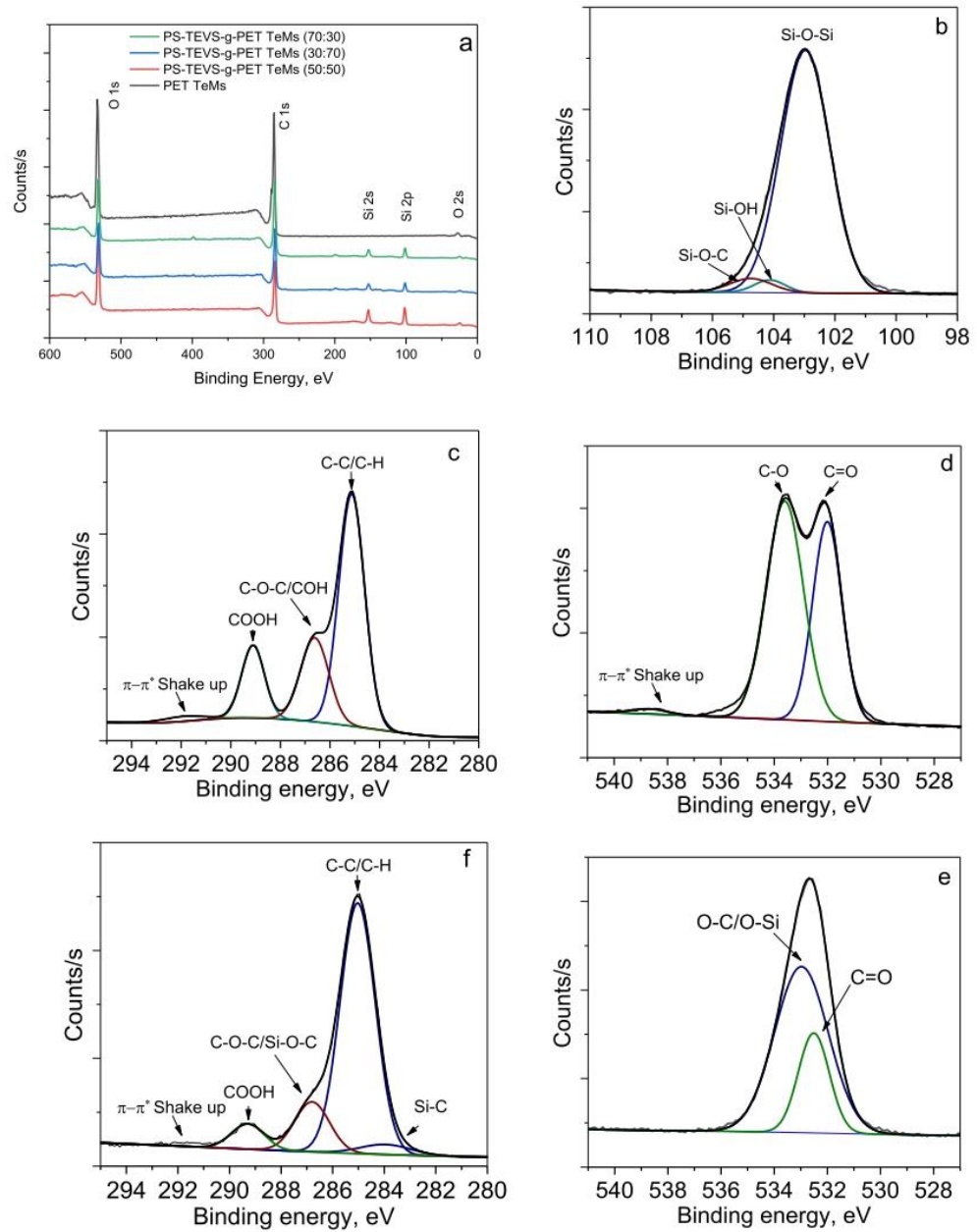


Fig. 3. XPS spectra (a) survey and high-resolution for (b)  $\text{Si}_{2p}$ , (c,f)  $\text{C}_{1s}$  and (d,e)  $\text{O}_{1s}$  of (c,d) PET TeMs and (f,e) PET TeMs-g-PS-TEVS (50:50).

Table 2

XPS surface composition of the samples.

Sample	Atomic concentration, %			High resolution $\text{C}_{1s}$ moieties, %			$\text{O}_{1s}$ moieties, %			$\text{Si}_{2p}$ moieties, %		
	C	O	Si	Si-C	C-C/C-H	-Si-O-C/C-O-C	C=O	C-O(Si-O)	C=O	Si-O-C	Si-OH	Si-O-Si
PET TeMs	71.9	28.1	–	–	66.1	19.8	14.1	57.5	42.5	–	–	–
PET TeMs-g-PS-TEVS (50:50)	66.7	22.1	11.2	4.3	77.6	14.2	3.9	74.2	25.8	4.6	3.0	92.4
PET TeMs-g-PS-TEVS (70:30)	68.5	23.2	8.3	5.9	76.9	12.9	4.3	85.8	14.2	4.9	4.5	90.6
PET TeMs-g-PS-TEVS (30:70)	68.4	22.5	9.1	8.5	74.1	12.9	4.5	87.5	12.5	4.8	5.1	90.1
PET TeMs-g-PS-TEVS (90:10)	71.5	23.1	5.4	2.1	77.2	16.6	4.1	89.8	10.2	3.8	4.7	91.5
PET TeMs-g-PS-TEVS (10:90)	67.5	22.3	10.2	9.1	74.2	12.5	4.2	80.8	19.2	6.8	5.9	87.3



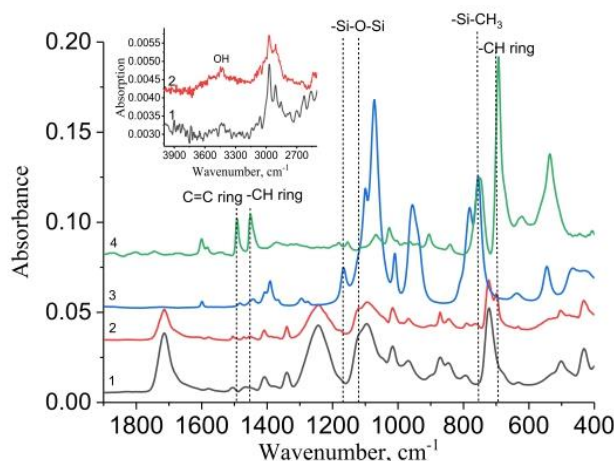


Fig. 4. FTIR-ATR spectra of 1-PET TeMs, 2 – PET TeMs-g-PS-TEVS (50:50), 3 – clean TEVS, 4 – clean styrene.

from each side and chemical treatment in 2.2 M NaOH at 85 °C for certain periods. Prepared membranes were dried and kept between paper sheets under ambient conditions before use.

PET TeMs was hydrophobized by UV-induced grafting of styrene and TEVS. PET films (10 × 15 cm) were rinsed with water in an ultrasonic bath. Then samples were dried and immersed in 5% benzophenone solution in N,N-dimethylformamide (DMF). The films removed from DMF solution were placed into chloroform solutions (containing 1.5–2% water) of monomers with 10–20% concentration with various monomer ratios. To remove dissolved oxygen from the solution, argon purging was carried out for 20 min. The UV-irradiation was carried out for certain time under UV lamp OSRAM Ultra Vitalux E27. After irradiation, samples were washed first in chloroform, and then in hot water to remove residual monomers, ungrafted homopolymers, and dried and weighed to calculate the grafting degree.

### 2.3. 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 with scan range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>, and 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 vacuum in the analysis chamber was maintained at 2·10<sup>-6</sup> Pa or lower. 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

determination of pore diameters 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 (Mulder, 1996). Contact angle (CA) was measured from five different positions of the films using Digital Microscope with 1000x 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 (Ahmed et al., 2017; García-Payo et al., 2000). A circular sample with the radius of 1.25 cm was clenched inside the sealed chamber, and a test was run with air at gradually increasing pressure.

### 2.4. Direct contact membrane distillation process

DCMD rig used for the tests is described and presented in our previous paper (Korolkov et al., 2018a). 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 nuclear research 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 concentration 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 the activity of radioisotopes.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Hydrophobization and characterization of PET TeMs

In order to impart hydrophobic properties to PET TeMs surface, UV-induced graft copolymerization of two monomers with hydrophobic nature, namely styrene and TEVS was performed. Chloroform was used as a solvent in UV-induced graft polymerization since it has good transparent properties in UV-vis region (cutoff at around 245 nm, while BP has broad absorption at 250–300 nm and from 310 to 370 nm), and chloroform well dissolves monomers. Effect of different parameters such as concentration of monomers (10–30%), ratio of monomers (50:50; 10:90; 90:10; 30:70; 70:30) and grafting time was studied to investigate the grafting process (Fig. 1).

Styrene has a high tendency for polymerization compared to TEVS (Agudelo et al., 2011), thus, as it can be seen from Fig. 1b, an increase in the styrene concentration leads to an increase in the grafting degree, and an increase in the concentration of TEVS, on the contrary leads to a decrease in degree of grafting for a given monomer concentration and grafting time. Fig. 1a shows that increasing of the monomer mixture concentration from 10 to 20% leads to a significant increase in the

Table 3  
Chemical composition of the LLLRW sample and the effluent after DCMD process.

Element	Concentration in the feed, µg/l	Concentration in the permeate (PET TeMs-g-PS-TEVS, d = 242 nm), µg/l, (degree of rejection, %)	Concentration in the permeate (PET TeMs-g-PS-TEVS, d = 206 nm), µg/l, (degree of rejection, %)	Concentration in the permeate (PET TeMs-g-PS-TEVS, d = 142 nm), µg/l, (degree of rejection, %)	Concentration in the permeate (PTFE hollow fiber membrane d = 220 nm), µg/l, (degree of rejection, %)
Cs (σ = ± 26%)	304	7.13 (97.7%)	1.18 (99.6%)	0.34 (99.9%)	34.3 (88.7%)
Mo (σ = ± 15%)	458	4.14 (99.1%)	< 0.3 (99.9%)	< 0.3 (99.9%)	76.0 (83.4%)
Sr (σ = ± 15%)	136	< 0.5 (99.6%)	< 0.5 (99.6%)	< 0.5 (99.6%)	11.1 (91.8%)
Sb (σ = ± 15%)	46.3	0.68 (98.5%)	< 0.3 (99.4%)	< 0.3 (99.4%)	8.96 (80.6%)
Al (σ = ± 16%)	660	< 12 (98.1%)	< 3 (99.5%)	< 3 (99.5%)	< 30 (95.4%)
Ca (σ = ± 16%)	1780	96.1 (94.6%)	84.2 (95.2%)	18.6 (99.0%)	208 (88.3%)
Fe (σ = ± 10%)	383	< 2.4 (99.4%)	< 0.6 (99.8%)	< 0.6 (99.8%)	< 6 (98.4%)
K (σ = ± 15%)	249 200	1523 (99.4%)	236 (99.9%)	54.6 (99.9%)	7476 (97%)
Mg (σ = ± 15%)	1046	< 4 (99.6%)	2.36 (99.8%)	< 1 (99.9%)	< 10 (99.0%)
Na (σ = ± 15%)	4 710 000	103 (99.9%)	17.6 (99.9%)	1.87 (99.9%)	601 (99.0%)



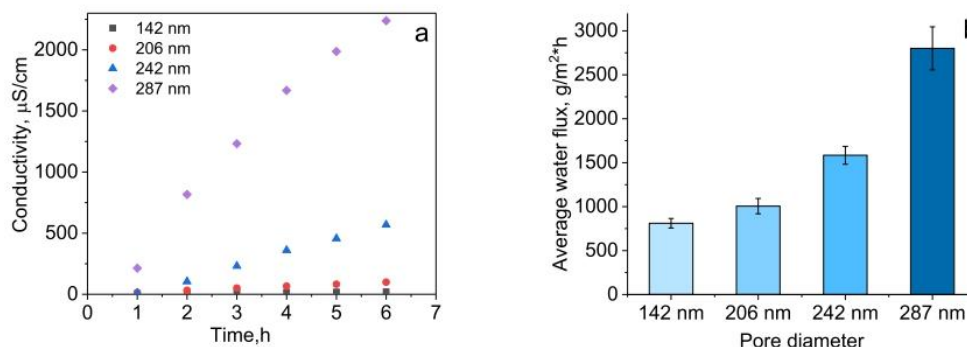


Fig. 5. Graphs of (a) electrical conductivity and (b) MD water fluxes during continuous DCMD tests using hydrophobized PET TeMs with different pores for radioactive waste solution.

grafting degree, whereas further increase in concentration leads only to a slight increase in the grafting degree. Thus, increasing concentration of monomers above 20% is not effective. Fig. 1c shows relationship of grafting degree with time at constant concentration of monomer 20% and monomer ratio 50:50. Grafting degree reaches 12.8% after 60 min and 14.5% after 120 min of grafting. An increase in the time of grafting from 60 to 120 min lead to an insignificant increase in the degree of grafting, thus, the optimum time for grafting is considered as 1 h. To evaluate the hydrophobic properties of prepared samples, the method of contact angle measurement was used (Table 1). As it can be seen from Table 1, contact angle is dependent on the degree of grafting and on the concentration of monomer and their ratio.

Along with that, the pore diameter of the membranes also significantly affects contact angle and LEP. With an increase in the pore diameter from 142 to 287 nm, the value of the capillary effect exceeds the surface tension force of a water droplet. It is also confirmed a decrease in LEP with an increase in pore diameter. However, according to the recommendation, the LEP preferentially should be  $> 2.5$  bar for a successful application in MD. The use of a membrane with a pore diameter of 287 nm may lead to liquid slipping. Thus, according to the above given results, the optimal conditions for the modification of PET TeMs with pore sizes 150–250 nm by UV-induced graft polymerization of styrene and TEVS leading to maximum hydrophobization of membranes with 99° of water contact angle and preserving the pore structure are as follows, grafting time 60 min, total monomer concentration 20% and monomer ratio of 50:50.

Analysis of previously published papers on using styrene and TEVS as hydrophobic agent shows us that contact angle of different materials can be increased up to 94–104° (Arkles, 2015; Guo et al., 2016) and in some cases to 161° (on tunable nanostructures polystyrene) (Xu et al., 2007) and 156° (Wang et al., 2019).

SEM analysis was used to determine pore sizes and investigate morphology after modification of the membranes. Electron microphotographs of the PET TeMs surfaces after grafting at different monomer ratios are shown in Fig. 2, the change in pore diameters is summarized in Table 1. The analysis shows a slight narrowing of the pore diameter with the degree of grafting. Thus, graft polymerization is carried out with preservation of the pore structure of the membranes.

As can be seen from Table 1, the membranes with higher degree of grafting do not show the maximum contact angle, this is probably also due to the different chemical composition of the surface at different ratios of monomers. FTIR and XPS analysis were used to study chemical content of the membranes. XPS analysis shows changes in chemical composition of very top layer ( $\sim 10$  nm) of the membranes before and after graft copolymerization of styrene and TEVS (at constant monomer concentration 20%, pore diameter 200 nm). Survey spectrum of pristine membrane (Fig. 3a) consists of oxygen and carbon, whereas grafting of styrene and TEVS led to emerging of new peaks corresponding to Si. Moreover low intensity peaks at around 199 eV and 398 eV

corresponding to Cl and N respectively were detected, that most likely to obtain from contamination. Top surface elemental composition determined by XPS is summarized in Table 2. Graft copolymerization of styrene and TEVS led to decreasing content of C and O and increasing silicon up to 11.2%. High-resolution  $\text{Si}_{2p}$  spectra (Fig. 3b) consist of 3 peaks at 102.9 eV (Si–O–Si) with high intensity, at 104.1 eV (Si–O–H) and 104.7 eV (Si–O–C) with low intensities, which is characteristic for silane compounds (Khung et al., 2015). A quantitative analysis of the ratio of these peaks shows that the surface at about 90–92% consists of Si–O–Si linkages, and only at 8–10% consists of Si–O–C and Si–OH linkages. High-resolution C1s spectra were recorded after grafting of styrene and TEVS at different monomer ratios (data are presented in Table 2 and spectra are shown in Fig. 3c,f). The C1s peaks of pristine PET TeMs 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, however graft copolymerization led to appearance Si–C linkage at around 282.9 eV with low intensity and peak at 286.4 eV is attributed not only to C–O/C–OH, but also to Si–O–C linkage. The authors (Khung et al., 2015) also found similar observations during hydrosilylation carried out on bifunctional molecules by using thermal treatment and photochemical treatment. High-resolution O1s spectra (Fig. 3d,e) also helped to explain surface content of PET TeMs before and after grafting. The O1s peaks of initial PET membrane are attributed to C–O (531.7 eV) and C=O (533.2 eV). Moreover,  $\pi-\pi^*$  shake up satellite peaks were observed at 538.7 eV. Graft polymerization of styrene and TEVS led to formation of O–Si/C–O peak at 532.4 eV, and C=O peak of PET appeared at 533.8 eV. From XPS spectra, it can be concluded that Si–OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> group react with formation of Si–O–Si links and a small amount of Si–OH groups. Table 2 shows that with a monomer ratio styrene:TEVS = 50:50, minimum content of Si–OH groups and oxygen was observed. It can explain the highest contact angle of the PET TeMs hydrophobized at these conditions.

To confirm graft polymerization and detect the presence of chemical group vibrations coming from TEVS and PS in modified PET TeMs, FTIR-ATR analysis was performed. FTIR-ATR spectra of original and grafted PET TeMs are shown in Fig. 4. Typical FTIR-ATR spectrum of unmodified PET TeMs 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–CH<sub>2</sub> stretching), 847  $\text{cm}^{-1}$  (ring CC stretching). The presence of grafted TEVS is confirmed by Si–O–Si and Si–C vibrations at 1180–1110, 761  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Moreover, peak at 3300–3600  $\text{cm}^{-1}$  was detected with low intensity that is corresponding to OH. OH-groups can come from hydrolysis of Si–OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> groups. The results of FTIR spectroscopy correlate with XPS analysis.

In order to study the stability of the hydrophobic surface, the membranes were kept in water at room temperature and 85 °C for 1 h to

**Table 4**  
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-TEVS, d = 142 nm), (Bq/kg)	Decontamination factor (D)	Activity of the permeate (PET TeMs-g-PS-TEVS, d = 242 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	< 1.0	> 85	16.5 ± 1.1	10
<sup>137</sup> Cs	1900 ± 27	< 1.0	> 1900	45.8 ± 1.8	42	4.33	439
<sup>241</sup> Am	< 2.2	< 0.41	5	< 0.32	> 7	< 0.49	> 2

48 h. However, no changes were recorded in both the contact angle and the FTIR-ATR spectrum. This indicates the stability of the prepared hydrophobic layer of PET TeMs.

### 3.2. Membrane distillation of liquid low-level radioactive wastes

Membrane distillation of LLLRW with hydrophobic PET TeMs prepared at optimal conditions (20% styrene, TEVS/St = 50:50 in chloroform, 60 min UV-irradiation) with different pore sizes of 142, 206, 242 and 287 nm, was performed in direct contact mode with temperature control. LLLRW was purchased from Nuclear Research Reactor WWR-K (Almaty, Kazakhstan). LLLRW consist of different ions such as Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, Sb, Sr, Mo, Cs measured by atomic emission method (Table 3) and consist of radioisotopes <sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs and <sup>241</sup>Am with different activities measured using Gamma Ray Spectrometer.

In DCMD experiment, hydrophobic PET TeMs with different pores were used to evaluate water fluxes and decontamination factor (D) since the efficiency of DCMD depends on pore diameter. Decontamination factor (D) was calculated according to (Korolkov et al., 2018a) the equation:

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

where  $a_f$  and  $a_p$  are specific activities of the feed and the permeate respectively.

Removal efficiency of wastes was primarily evaluated by electrical conductivity, which can be also used for overall efficiency of DCMD for metal ions rejections since the main components of the waste sample are Na and K which are highly effective to cause changes in conductivity.

DCMD results are presented in Fig. 5a. Membranes with pore diameters of 142, 206 and 242 nm showed minor changes in conductivity during MD, whereas using membranes with a pore diameter of 287 nm leads to a significant increase in conductivity from 214 to 2238  $\mu$ S/cm. Degrees of salt rejection for the hydrophobized PET TeMs with pore diameters of 142, 206 and 242 nm are 99.2%, 96.8% and 86.9% respectively. Fig. 5b shows us increasing average water fluxes from 810 g/m<sup>2</sup>h for the membrane with 142 nm pore diameter to 1584 g/m<sup>2</sup>h for the membrane with 242 nm pore diameter. It should be noted that according to conductivity results (degree of salt rejection is around 5%), high flux of membranes with pore sizes of 287 nm is due to wetting the channels.

According to Table 3, all degrees of rejection were more than 94%, and most of them close to 100%. For comparison, commercially available PTFE hollow fiber membrane with pore diameter of 220 nm was used under the same test conditions. Variations in ion concentration are caused by different salt concentration in feed solution. Decrease in the degree of salt rejection with an increase in the pore radius is associated with a decrease in the LEP (as it seen in Table 1). The higher the LEP, the lower the probability of liquid passing through the pores of the membranes.

Results on decontamination factors of radioisotopes are presented in Table 4. PET-g-PS-TEVS with pore diameters of 142 and 242 nm showed decontamination factor for <sup>60</sup>Co of > 85.4, for <sup>137</sup>Cs of > 1900 and 42, for <sup>241</sup>Am of 5 and > 7 respectively. It should be noted that in most cases data received was below detection limit. The decrease in the decontamination factor with an increase in the pore diameter is associated with a decrease in the LEP and the contact angle.

Decontamination factor for <sup>60</sup>Co is 10, for <sup>137</sup>Cs is 439 and for <sup>241</sup>Am > 2 using standard PTFE membrane. Thus, the use of TeMs with a narrow pores size distribution allows us to achieve better purification of LLLRW from radioactive wastes.



#### 4. Conclusions

This study consider simple and effective method of hydrophobization of PET track-etched membranes by grafting of styrene and TEVS (at optimal conditions of 20% monomer concentration at monomer ratio 50:50, 60 min of photo-grafting) and their application for effective treatment of liquid low-level radioactive wastes. Prepared membranes were characterized by methods of XPS, FTIR before and after grafting as well as after membrane distillation process, SEM, gas permeability test to study pore structure and LEP and goniometric analysis to evaluate hydrophobic properties of the membranes. DCMD was controlled by gravimetric and conductometric analysis. The effect of membrane pore diameter on water flux and rejection degree was studied. Elemental composition of waste solutions was studied by gamma-ray spectroscopy and atomic emission method. Excellent degree of salt rejection of main elements of LLLRW such as Cs, Mo, Sr, Sb, Al, Ca, Fe, K, Mg and Na has been achieved and decontamination factor for  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{241}\text{Am}$  were  $> 85$ ,  $> 1900$  and  $5$  respectively when using modified membrane with average pore diameters of  $142\text{ nm}$  (average water flux for this membrane is  $810\text{ g/m}^2\text{h}$ ). Membranes with higher pore diameters of  $206$ ,  $242$  and  $287$  have fluxes of  $1005$ ,  $1584$  and  $2800\text{ g/m}^2\text{h}$ , however degree of salt rejection and decontamination factor are not sufficient due to the fact that modified membranes with large pore diameters have lower LEP and contact angle. The optimum ratio between water flux and efficiency of salt rejection is achieved using  $142\text{ nm}$  pore radius membranes. For the first time track-etched membranes were studied in membrane distillation of liquid low-level radioactive wastes. The use of track-etched membranes with a narrow pores size distribution and not tortuous channels allows us to achieve better purification from radioactive wastes in comparison with hollow-fiber membranes.

#### Acknowledgement

This study was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant No AP05132110 "Preparation of track-etched membranes with specified properties for membrane distillation and forward osmosis").

#### References

- Agudelo, N.A., Perez, L.D., Lopez, B.L., 2011. A novel method for the synthesis of polystyrene-graft-silica particles using random copolymers based on styrene and triethoxysilane. *Appl. Surf. Sci.* 257, 8581–8586. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.021>.
- Ahmed, F.E., Lalia, B.S., Hashaikh, R., 2017. Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 535, 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.035>.
- Alkudhri, A., Darwish, N., Hilal, N., 2012. Membrane distillation: a comprehensive review. *Desalination* 287, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027>.
- An, A.K., Guo, J., Jeong, S., Lee, E.-J., Tabatabai, S.A.A., Leiknes, T., 2016. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. *Water Res.* 103, 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.060>.
- An, A.K., Guo, J., Lee, E.-J., Jeong, S., Zhao, Y., Wang, Z., Leiknes, T., 2017. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 525, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.028>.
- Apel, P.Y., Blonskaya, I.V., Lizunov, N.E., Olejniczak, K., Orelvitch, O.L., Toimil-Molares, M.E., Trautmann, C., 2018. Osmotic effects in track-etched nanopores. *Small* 14, 1703327. <https://doi.org/10.1002/sml.201703327>.
- Arkles, B., 2015. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification. *Gelst. Incht* <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Attia, H., Alexander, S., Wright, C.J., Hilal, N., 2017. Superhydrophobic electrospun membrane for heavy metals removal by air gap membrane distillation (AGMD). *Desalination* 420, 318–329. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.022>.
- Chew, N.G.P., Zhao, S., Loh, C.H., Permogorov, N., Wang, R., 2017. Surfactant effects on water recovery from produced water via direct-contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 528, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.024>.
- El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma, R., Khayet, M., 2006. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *J. Membr. Sci.* 285, 4–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.002>.
- Evseeva, T., Belykh, E., Geras'kin, S., Majstrenko, T., 2012. 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, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.01.002>.
- Filippova, E.O., Filippov, A.V., Shulepov, I.A., 2016. Experimental study of sliding friction for PET track membranes. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 125, 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/125/1/012020>.
- Gancarz, I., Bryjak, M., Kujawski, J., Wolska, J., Kujawa, J., Kujawski, W., 2015. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater. Chem. Phys.* 151, 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.059>.
- García-Payo, M.C., Izquierdo-Gil, M.A., Fernández-Pineda, C., 2000. Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 230, 420–431. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7106>.
- González, D., Amigo, J., Suárez, F., 2017. Membrane distillation: perspectives for sustainable and improved desalination. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80, 238–259. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078>.
- Guo, Y.B., Yang, L., Wang, D.G., 2016. Preparation and hydrophobic behaviours of polystyrene composite coating. *Surf. Eng.* 32, 95–101. <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000016>.
- He, Z.-B., Guo, S.-L., 2015. Applications of nuclear track membranes to filtration of medical injections and various transfusions to remove solid particles. *Phys. Procedia* 80, 131–134. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.11.081>.
- Hubadillah, S.K., Othman, M.H.D., Matsuura, T., Rahman, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Amin, S.Z.M., 2018. Green silica-based ceramic hollow fiber membrane for seawater desalination via direct contact membrane distillation. *Separ. Purif. Technol.* 205, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.089>.
- Jia, F., Li, J., Wang, J., 2017a. Recovery of boric acid from the simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation crystallization. *Ann. Nucl. Energy* 110, 1148–1155. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.07.024>.
- Jia, F., Li, J., Wang, J., Sun, Y., 2017b. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Ann. Nucl. Energy* 103, 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.02.003>.
- Jia, F., Li, J., Wang, J., Sun, Y., 2017c. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Ann. Nucl. Energy* 103, 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.02.003>.
- Jia, F., Yin, Y., Wang, J., 2018. Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Prog. Nucl. Energy* 103, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2017.11.008>.
- Khayet, M., 2011. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 56–88. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>.
- Khung, Y.L., Ngali, S.H., Scaccabarozzi, A., Narducci, D., 2015. Formation of stable Si-O-C submonolayers on hydrogen-terminated silicon(111) under low-temperature conditions. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 19–26. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.3>.
- Korolkov, I.V., Mashentseva, A.A., Güven, O., Zdorovets, M.V., 2017. Modification of track-etched PET membranes by graft copolymerization of acrylic acid and N-vinylimidazole. *Pet. Chem.* 57, 1233–1241. <https://doi.org/10.1134/S0965544117130060>.
- Korolkov, I.V., Gorin, Y.G., Yeszhanov, A.B., Kozlovskiy, A.L., Zdorovets, M.V., 2018a. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. *Mater. Chem. Phys.* 205, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.006>.
- Korolkov, I.V., Mashentseva, A.A., Güven, O., Gorin, Y.G., Zdorovets, M.V., 2018b. Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes. *Radiat. Phys. Chem.* 151, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.06.007>.
- Korolkov, I.V., Yeszhanov, A.B., Gorin, Y.G., Zdorovets, M.V., Khlebnikov, N.A., Serkov, K.V., 2018c. Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation. *Mater. Res. Express* 5. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacc39>.
- Korolkov, I.V., Yeszhanov, A.B., Zdorovets, M.V., Gorin, Y.G., Güven, O., Dosmagambetova, S.S., Khlebnikov, N.A., Serkov, K.V., Krasnopoyrova, M.V., Milts, O.S., Zheltov, D.A., 2019. Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions. *Separ. Purif. Technol.* 227, 115694. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115694>.
- Kurakhmedov, A.E., Ivanov, I.A., Aleksandrenko, V.V., Kozlovskiy, A.L., Arkhangelsky, E., Zdorovets, M.V., 2017. Asymmetrical track-etched membranes prepared by double-sided irradiation on the DC-60 cyclotron. *Petrol. Chem.* 52, 489–497. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060056>.
- Liu, H., Wang, J., 2013. Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation. *J. Hazard. Mater.* 261, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.045>.
- McGaughey, A.L., Gustafson, R.D., Childress, A.E., 2017. Effect of long-term operation on membrane surface characteristics and performance in membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 543, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.040>.
- Mulder, M., 1996. Transport in membranes. In: *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 210–279. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8_5).
- Naidu, G., Jeong, S., Johir, M.A.H., Fane, A.G., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2017. Rubidium extraction from seawater brine by an integrated membrane distillation-selective sorption system. *Water Res.* 123, 321–331. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.078>.
- Quist-Jensen, C.A., Macedonio, F., Horbez, D., Drioli, E., 2017. Reclamation of sodium sulfate from industrial wastewater by using membrane distillation and membrane crystallization. *Desalination* 401, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.007>.
- Ruiz-Aguirre, A., Andrés-Mañas, J.A., Fernández-Sevilla, J.M., Zaragoza, G., 2018. Experimental characterization and optimization of multi-channel spiral wound air



- gap membrane distillation modules for seawater desalination. *Separ. Purif. Technol.* 205, 212–222. <https://doi.org/10.1016/J.SEPUR.2018.05.044>.
- Shirazi, M.M.A., Kargari, A., Tabatabaei, M., 2014. Evaluation of commercial PTFE membranes in desalination by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 76, 16–25. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2013.11.010>.
- Tijing, L.D., Woo, Y.C., Johir, M.A.H., Choi, J.-S., Shon, H.K., 2014. A novel dual-layer bicomponent electrospun nanofibrous membrane for desalination by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. J.* 256, 155–159. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.06.076>.
- Wang, P., Chung, T.-S., 2015. Recent advances in membrane distillation processes: membrane development, configuration design and application exploring. *J. Membr. Sci.* 474, 39–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016>.
- Wang, P., Wang, M., Liu, F., Ding, S., Wang, X., Du, G., Liu, J., Apel, P., Kluth, P., Trautmann, C., Wang, Y., Wang, P., Wang, M., 2018. Ultrafast ion sieving using nanoporous polymeric membranes. *Nat. Commun.* 9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02941-6>.
- Wang, Z., Yang, W., Sun, F., Zhang, P., He, Y., Wang, X., Luo, D., Ma, W., Sergio, G.C., 2019. Construction of a superhydrophobic coating using triethoxyvinylsilane-modified silica nanoparticles. *Surf. Eng.* 35, 418–425. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1446575>.
- Xu, J., Li, M., Zhao, Y., Lu, Q., 2007. Control over the hydrophobic behavior of polystyrene surface by annealing temperature based on capillary template wetting method. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 302, 136–140. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2007.02.030>.
- Zakrzewska-Trznadel, G., 2013. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste. *Desalination* 321, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.022>.
- Zhao, D., Zuo, J., Lu, K.-J., Chung, T.-S., 2017. Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation. *Desalination* 413, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.012>.

## **Очистка жидких радиоактивных отходов низкой активности гидрофобными трековыми мембранами**

М.В. Здоровец<sup>\*1,2,3</sup>, А.Б. Есжанов<sup>1,2</sup>, И.В. Корольков<sup>\*\*1,2</sup>, О. Гювен<sup>5</sup>, С.С. Досмагамбетова<sup>1</sup>,  
Д.И. Шлимас<sup>1,2</sup>, Ж. К. Жатканбаева<sup>1</sup>, И. С. Жидков<sup>3</sup>, П.В. Харкин<sup>2</sup>, В.Н. Глущенко<sup>2</sup>, Д.А.  
Желтов<sup>2</sup>, Н.А. Хлебников<sup>3,4</sup>, И. Куклин<sup>3</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 – mzdorovets@gmail.com

\*\*Корреспонденция. e-mail – korolkovelf@gmail.com

### **Абстракт**

В данной работе представлены результаты очистки жидких радиоактивных отходов низкой активности (ЖРО) методом прямой контактной мембранной дистилляции (МД) с использованием трековых мембран (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). ПЭТФ ТМ были модифицированы стиролом и триэтоксивинилсиланом (ТЭВС) путем фотоинициированной прививочной полимеризации. Модификация привела к увеличению краевого угла до 99° (размер пор от 150 до 300 нм). Гидрофобные ПЭТФ ТМ были исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии, гониометрического анализа, теста на газопроницаемость, анализа критического давления проникновения (LEP) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Полученные мембраны были испытаны в очистке ЖРО методом мембранной дистилляции. Изучено влияние размера пор на производительность и степень очистки. Степень очистки оценивали методами кондуктометрии и атомно-эмиссионного анализа. Факторы дезактивации (оцененные с помощью гамма-спектроскопии) для <sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs и <sup>241</sup>Am оказались равными 85, 1900 и 5 соответственно. В большинстве случаев степень очистки ионов Cs, Mo, Sr, Sb, Al, Ca, Fe, K, Mg и Na была более 90% и близка к 100%. Использование ПЭТФ ТМ с узким распределением пор по размерам и без извилистых каналов позволило



добиться лучшей очистки от радиоактивных отходов по сравнению с полуволоконными мембранами.

**Ключевые слова:** трековые мембраны; гидрофобизация; мембранная дистилляция; стирол; очистка жидких радиоактивных отходов.

## 1. Введение

Развитие атомной энергетики (Жиа и др., 2018), трагедия аварии на Фукусима-дайити (Жиа и др., 2017b) и экологические проблемы бывших ядерных полигонов, в том числе в Казахстане (Семипалатинский ядерный полигон) (Евсеева и др., 2012) привели к тому, что обработке и концентрированию жидких низкоактивных радиоактивных отходов (ЖРО) уделяется все большее внимание во всем мире (Лью и Ванг, 2013). Из-за их больших объемов и низкого уровня радиоактивности ЖРО необходимо концентрировать, а затем отвердить с помощью цемента, стекла, асфальта или битума (Закрзевска-Трзнадел, 2013). В последние годы интенсивно развиваются мембранные методы разделения жидких смесей, дающие многообещающие результаты для решения широкого круга научных и экологических задач. Одним из таких процессов является мембранная дистилляция (МД) — метод разделения и концентрирования водных растворов (Гонсалес и др., 2017; Ванг и Чунг, 2015). Преимуществами МД являются низкое энергопотребление, низкая рабочая температура и отсутствие необходимости в избыточном давлении. Основным недостатком этого процесса является короткий срок службы мембран из-за постепенного загрязнения поверхности и низкой производительности (Тижинг и др., 2014; Ким и др., 2018; Лоусон и Ллойд, 1997; Ванг и Чунг, 2015). Несмотря на это, МД широко используется для опреснения морской и подземной воды (Хубадила и др., 2018; Риз-Агирре и др., 2018; Жао и др., 2017), очистки сточных и природных вод от тяжелых металлов (Аттиа и др., 2017; Найду и др., 2017; Квист-Йенсен и др., 2017), радионуклиды и пестициды (Жиа и др., 2018, 2017a, 2017c).

Мембраны, используемые для процесса МД, должны отвечать следующим требованиям: гидрофобность, высокая пористость, водонепроницаемость, химическая и механическая стабильность, равномерное распределение пор по размерам (Алхудхири и др., 2012; Эл-Бурави и др., 2006). Гидрофобность поверхности мембраны предотвращает смачивание и обеспечивает хорошие разделительные характеристики. Смачивающие свойства мембран обычно оценивают по критическому давлению проникновения (LEP), которое определяется как давление, которое необходимо приложить до того, как жидкость пройдет через мембрану. Для стабильной работы, значения LEP не должны превышать 2,5 бар (Чью и др., 2017). Краевой угол смачивания позволяет оценить гидрофобность и гидрофильность

поверхности мембраны. Для очистки водных растворов от соли требуется чтобы значение краевого угла смачивания было более  $90^\circ$  (An et al., 2017).

Полимерами, которые в основном используются в производстве мембран для МД, являются поли(тетрафторэтилен), полипропилен и поли(винилиденфторид) из-за их гидрофобной природы и термической стабильности (Ан и др., 2016; Хайет, 2011; Ширази и др., 2014). Однако у этих типов мембран есть и свои недостатки, такие как низкая производительность, высокая стоимость, загрязнение поверхности, что приводит к снижению очистки воды (Гонсалес и др., 2017; МакГоуи и др., 2017). Таким образом, поиск мембран нового типа для МД является важной задачей.

В последнее время в процессе МД начали использовать трековые мембраны (ТМ) (Ганкарз и др., 2015). Регулярная геометрия пор с возможностью регулирования их количества на единицу площади и узкое распределение пор по размерам в сочетании с малой толщиной и извилистостью делают трековые мембраны (ТМ) привлекательными для применения в прецизионных методах разделения (Хе, Гу, 2015; Корольков и др., 2018в, 2017). Наиболее часто используются трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) (Апель и др., 2018; Филиппова и др., 2016; Корольков и др., 2019, 2018в; Курахмедов и др., 2017; Ван и др., 2018). Как было сказано выше, для мембранной перегонки важно, чтобы мембрана обладала гидрофобными свойствами. Однако ПЭТФ ТМ обладает среднегидрофобными свойствами, и для успешного применения в процессе МД мембраны должны обладать водоотталкивающими свойствами. Самый распространенный метод гидрофобизации – покрытие поверхности гидрофобным слоем. В нашей предыдущей работе гидрофобные ПЭТФ пленки были получены путем ковалентного связывания мономеров кремния, таких как дихлордиметилсилан (Корольков и др., 2018), и фотоиницированной прививочной полимеризации стирола (Корольков и др., 2019) ТЭВС в присутствии акриловой кислоты и N-винилимидазола (Корольков и др., 2018а). В последней работе гидрофильная природа акриловой кислоты не позволяла получить большой краевой угол смачивания ПЭТФ ТМ. Замена этих добавок стиролом может привести к лучшему результату.

В данной работе рассматривается метод фотоиницированной прививочной полимеризации поверхности ПЭТФ путем сополимеризации стирола и триэтоксивинилсилана (ТЭВС). Впервые химически модифицированные ТМ с узким распределением пор по размерам и не извилистыми каналами будут испытаны в МД в очистки ЖРО. Эти свойства ТМ привели к высокой степени очистки солей и радиоактивных изотопов.

## **2. Экспериментальная часть**

### **2.1. Реактивы**



Гидроксид натрия, N,N-диметилформамид, бензофенон, хлорид натрия, трихлорметан, ТЭВС, стирол были приобретены у Sigma-Aldrich. Во всех экспериментах использовалась деионизированная вода (18,2 МОм), полученная с деионизатора Аквилон Д-301. Очистку мономеров от ингибиторов проводили пропусканием через колонку, заполненную оксидом алюминия.

## *2.2. Получение мембран и их модификация*

ТМ получали путем облучения пленок ПЭТФ толщиной 12 мкм ионами  $^{84}\text{Kr}^{15+}$  с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом ионов  $1 \cdot 10^8$  ион/см<sup>2</sup> на ускорителе ДЦ-60 в Астанинском филиале Института ядерной физики. Затем образцы фотосенсибилизировали в течение 30 мин с каждой стороны и химически обрабатывали в 2,2 М NaOH при 85°C в течение определенного времени, получали мембраны с порами определенного диаметра. Полученные мембраны перед использованием высушивали и хранили между бумажными листами.

ПЭТФ ТМ был гидрофобизирован методом фотоинициированной прививочной сополимеризации стирола и ТЭВС. Пленки ПЭТФ (10x15 см) промывали водой в ультразвуковой ванне. Затем образцы высушивали и погружали в 5% раствор бензофенона в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Пленки, извлеченные из раствора ДМФА, помещали в раствор мономера, содержащий хлороформ (содержащие 1,5-2% воды) с концентрацией 10-20% при различном соотношении мономеров. Для удаления растворенного кислорода из раствора проводилась продувка аргоном в течение 20 мин. УФ-облучение проводили в течение определенного времени на УФ-лампе OSRAM Ultra Vitalux E27. После облучения образцы промывали сначала в хлороформе, а затем в горячей воде для удаления остаточных мономеров, непривитых гомополимеров, высушивали и взвешивали для расчета степени прививки.

## *2.3. Характеризация мембран*

ИК-спектрометр Agilent Cary серии 600 с аксессуаром НПВО использовался для получения спектров различных химических групп, появившихся после модификации, с диапазоном сканирования от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> и разрешением 4,0 см<sup>-1</sup>. Спектральный анализ проводили с помощью Agilent Resolution Pro. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были сняты на спектрометре Thermo Scientific K-Alpha в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии», Екатеринбург, Россия. Вакуум в камере для анализа поддерживали на уровне  $2 \cdot 10^{-6}$  Па или ниже. Для определения диаметра пор и характеристики морфологии после модификации ПЭТ 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. Испытание на газопроницаемость использовалось для оценки эффективных размеров пор

мембран (Мулдер, 1996). Контактный угол смачивания (КУС) измеряли в пяти различных положениях образца с помощью цифрового микроскопа с 1000-кратным увеличением методом статической капли при комнатной температуре. Критическое давление проникновения (LEP) определялось с помощью измерений расхода деионизированной воды в соответствии с рекомендациями, описанными в (Ахмед и др., 2017; Гарсия-Пайо и др., 2000). Круглый образец диаметром 1,25 см был зажат внутри герметичной камеры и проведено испытание с воздухом при постепенно увеличивающемся давлении.

#### 2.4. Мембранная дистилляция

Установка по мембранной дистилляции, использованная для испытаний, описана и представлена в нашей предыдущей статье (Корольков и др., 2018а). Поток пермеата измеряли взвешиванием. Были протестированы растворы солей NaCl с концентрацией 7,5-30 г/л, а также образцы ЖРО, полученные с исследовательского ядерного реактора ВВР-К (Алматы, Казахстан). Степень очистки солей рассчитывали по изменению электропроводности, измеренному с помощью кондуктометра Hanna Instruments HI2030-01. Для оценки концентрации элементов в растворе до и после МД использовали ИСР-оптическую эмиссионную спектроскопию OPTIMA-8000 (спектральный диапазон 165-900 нм с разрешением <0,009 нм при 200 нм). Для оценки активности радиоизотопов использовали гамма-спектрометр Canberra GM1520 с полупроводниковым детектором Ge и диапазоном энергий (25 - 3000) кэВ.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Гидрофобизация и характеристика ПЭТФ ТМ

Для придания гидрофобных свойств поверхности ПЭТФ ТМ была проведена фотоиницированная прививочная сополимеризация двух мономеров гидрофобной природы, стирола и ТЭВС. Хлороформ использовался в качестве растворителя, поскольку он обладает хорошими свойствами прозрачности в УФ-видимой области, а также хорошо растворяет мономеры. Влияние различных параметров, таких как концентрация мономеров (10-30%), соотношение мономеров (50:50; 10:90; 90:10; 30:70; 70:30) и время прививки, было изучено для изучения процесса прививочной полимеризации (Рисунок 1).

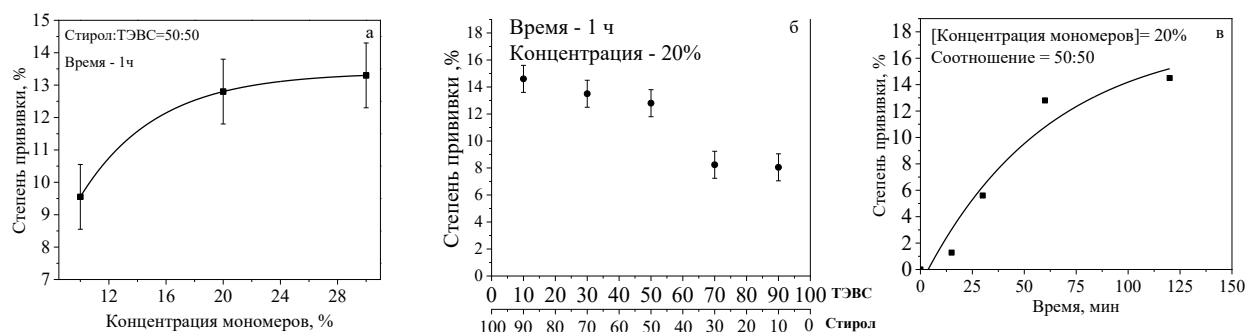




Рисунок 1 – Зависимость степени прививки стирола и ТЭВС на поверхность ПЭТФ ТМ при различной концентрации мономеров (а), соотношения мономеров (б) и времени прививки (в)

Стирол имеет высокую склонность к полимеризации по сравнению с ТЭВС (Агудело и др., 2011), при этом, как видно из рис. 1б, увеличение концентрации стирола приводит к увеличению степени прививки, а увеличение концентрация ТЭВС, наоборот, приводит к снижению степени прививки при данной концентрации мономера и времени прививки. На рис. 1а видно, что увеличение концентрации мономерной смеси от 10 до 20% приводит к значительному увеличению степени прививки, тогда как дальнейшее увеличение концентрации приводит лишь к незначительному увеличению степени прививки. Таким образом, увеличение концентрации мономеров выше 20% неэффективно. На рис. 1в показана зависимость степени прививки от времени при постоянной концентрации мономера 20% и соотношении мономеров 50:50. Степень прививки достигает 12,8% через 60 мин и 14,5% через 120 мин прививки. Увеличение времени прививки с 60 до 120 минут приводит к незначительному увеличению степени прививки, поэтому оптимальным временем прививки считается 1 час. Для оценки гидрофобных свойств приготовленных образцов использовали метод измерения краевого угла (таблица 1). Как видно из табл. 1, краевой угол зависит от степени прививки, концентрации мономера и их соотношения.

Вместе с тем диаметр пор мембран также существенно влияет на краевой угол и LER. При увеличении диаметра пор от 142 до 287 нм величина капиллярного эффекта превышает силу поверхностного натяжения капли воды. Также подтверждается снижение LER с увеличением диаметра пор. Однако, в соответствии с рекомендацией, LER предпочтительно должен быть  $>2,5$  бар для успешного применения в МД. Использование мембраны с диаметром пор 287 нм может привести к проскоку жидкости. Таким образом, согласно приведенным выше результатам, оптимальными условиями модификации ТМ ПЭТФ с размером пор 150-250 нм являются время прививки 60 мин, общая концентрация мономеров 20% и соотношение мономеров 50:50.

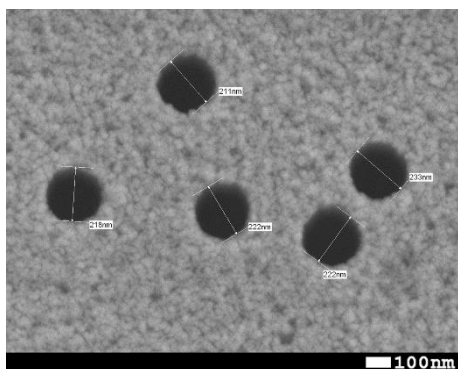
Анализ ранее опубликованных работ по использованию стирола и ТЭВС в качестве гидрофобизатора показывает нам, что краевой угол смачивания различных материалов может быть увеличен до  $94-104^\circ$  (Арклес, 2015; Гуо и др., 2016), а в некоторых случаях до  $161^\circ$  (на перестраиваемых наноструктурах полистирола) (Жу и др., 2007) и  $156^\circ$  (Ван и др., 2019).

Таблица 1 - Краевой угол смачивания и размеры пор ПЭТФ ТМ, полученные при различных условиях прививки

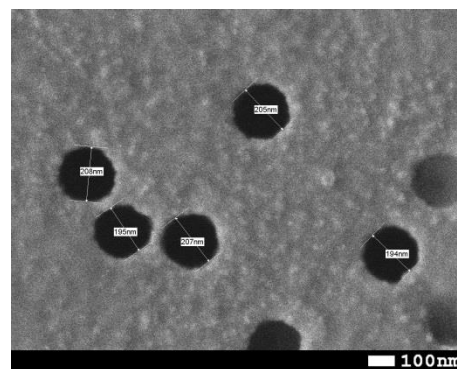
№ образца	Соотношение мономеров	Концентрация мономера, %	КУС, °	Диаметр пор (СЭМ), нм	Эффективный размер пор, нм	Давление проскока жидкости (LEP), МПа	Степень прививки, %
1	ПЭТФ ТМ	-	54	220±20	208±6	-	-
2	Стирол_ТЭВС (50:50)	20	99	206±21	200±6	0.34	13
3	Стирол_ТЭВС (50:50)	10	88	210±24	203±7	0.15	10
4	Стирол_ТЭВС (10:90)	20	89	200±20	195±7	0.13	8
5	Стирол_ТЭВС (90:10)	20	82	211±21	203±7	0.13	15
6	Стирол_ТЭВС (70:30)	20	85	200±21	193±7	0.14	8
7	Стирол_ТЭВС (30:70)	20	80	208±23	200±7	0.04	14
8	Стирол_ТЭВС (50:50)*	20	87	287±25	283±6	0.13	14
9	Стирол_ТЭВС (50:50)**	20	92	242±27	235±6	0.25	13
10	Стирол_ТЭВС (50:50)***	20	99	142±12	131±6	0.39	12

\* - ПЭТФ ТМ с диаметром пор 300 нм; \*\* - ПЭТФ ТМ с диаметром пор 250 нм; \*\*\*- ПЭТФ ТМ с диаметром пор 150 нм

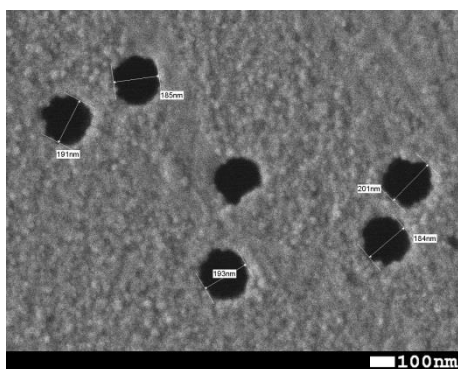
СЭМ анализ использовали для определения размеров пор и исследования морфологии после модификации мембран. Электронные микрофотографии поверхностей ПЭТФ ТМ после прививки при различных соотношениях мономеров показаны на рис. 2, изменение диаметров пор суммировано в табл. 1. Анализ показывает небольшое сужение диаметра пор в зависимости от степени прививки. Таким образом, привитая полимеризация осуществляется с сохранением пористой структуры мембран.



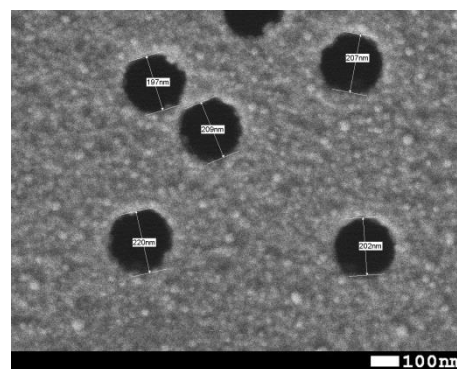
(a)



(б)

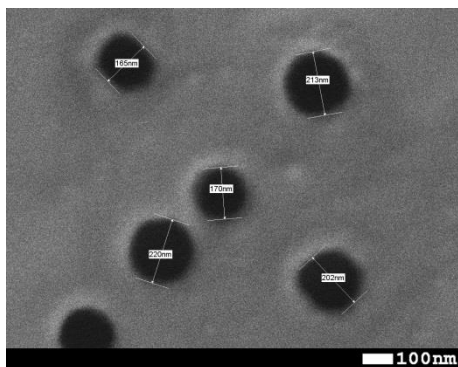


(B)

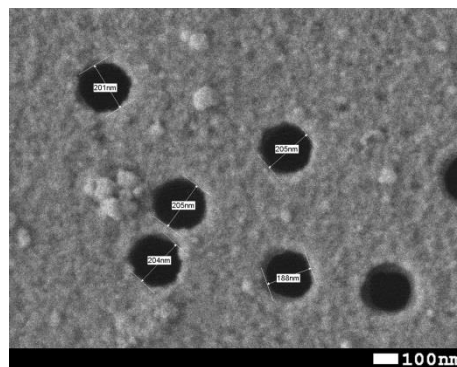


(г)





(д)



(е)

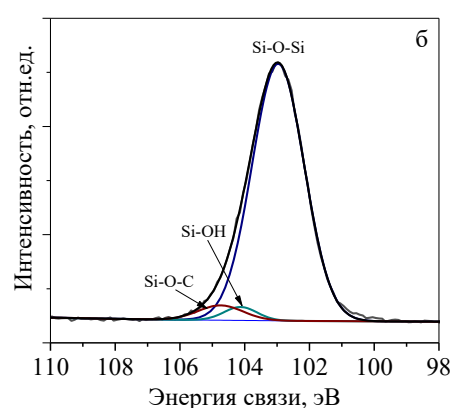
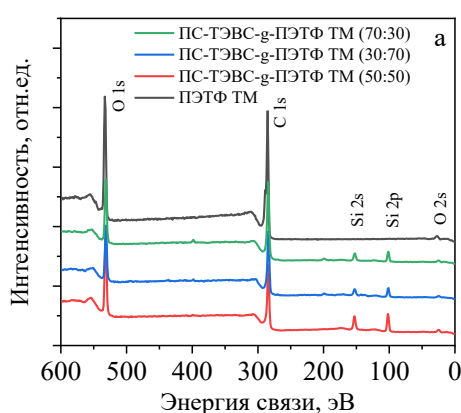
Рисунок 2 - Микрофотографии СЭМ поверхности исходной ПЭТФ (а) и после прививки мономеров стирола и триэтоксивинилсилана при соотношениях 50:50 (б), 70:30 (в), 30:70 (г), 90:10 (д), 10:90 (е)

Как видно из табл. 1, мембраны с более высокой степенью прививки не имеют максимального краевого угла смачивания, вероятно, это также связано с разным химическим составом поверхности при разном соотношении мономеров. Для изучения химического состава мембран использовали анализ ИК-спектроскопии и РФЭС. РФЭС-анализ показывает изменения химического состава самого верхнего слоя ( $\sim 10$  нм) мембран до и после привитой сополимеризации стирола и ТЭВС (при постоянной концентрации мономера 20%, диаметре пор 200 нм). Обзорный спектр исходной мембраны (рис. 3а) состоит из кислорода и углерода, тогда как прививка стирола и ТЭВС привела к появлению новых пиков, соответствующих Si. Кроме того, были обнаружены пики низкой интенсивности около 199 эВ и 398 эВ, соответствующие Cl и N соответственно, что, скорее всего, связано с загрязнением. Элементный состав верхней поверхности, определенный методом РФЭС, приведен в таблице 2. Привитая сополимеризация стирола и ТЭВС привела к снижению содержания C и O и увеличению содержания кремния до 11,2%. Спектры Si2p высокого разрешения (рис. 3б) состоят из 3 пиков при 102,9 эВ (Si-O-Si) с высокой интенсивностью, при 104,1 эВ (Si-O-H) и 104,7 эВ (Si-O-C) с низкой интенсивностью, что характерно для силановых соединений (Кунг и др., 2015). Количественный анализ соотношения этих пиков показывает, что поверхность примерно на 90-92% состоит из связей Si-O-Si и только на 8-10% состоит из связей Si-O-C и Si-OH. Спектры C1s высокого разрешения были записаны после прививки стирола и ТЭВС при различных соотношениях мономеров (данные представлены в таблице 2, а спектры показаны на рисунке 3в,е). Пики C1s исходных ПЭТ ТеМ относятся к C-C/C-H при 284,7 эВ, C-O/C-OH при 286,4 эВ и C=O при 288,8 эВ, однако привитая сополимеризация привела к появлению связи Si-C при около 282,9 эВ с низкой интенсивностью и пик при 286,4 эВ относится не только к связи C-O/C-OH, но и к связи Si-O-C. Авторы (Кунг и др., 2015) также

обнаружили аналогичные наблюдения при гидросилилировании бифункциональных молекул с использованием термической и фотохимической обработки. Спектры O1s высокого разрешения (рис. 3 г,д) также помогли объяснить поверхностное содержание ПЭТФ ТМ до и после прививки. Пики O1s исходной ПЭТФ мембраны относятся к C-O (531,7 эВ) и C=O (533,2 эВ). Кроме того, наблюдались пики  $\pi-\pi^*$  при 538,7 эВ. Прививочная полимеризация стирола и ТЭВС привела к образованию пика O-Si/CO при 532,4 эВ, а пика C=O ПЭТФ появился при 533,8 эВ. Из спектров РФЭС можно сделать вывод, что группы Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> реагируют с образованием связей Si-O-Si и небольшого количества групп Si-OH. Из таблицы 2 видно, что при соотношении мономеров стирол:ТЭВС=50:50 наблюдается минимальное содержание групп Si-OH и кислорода. Это может объяснить наибольший краевой угол смачивания ПЭТФ ТМ, гидрофобизированных в этих условиях.

Таблица 2 – Данные РФЭС спектров высокого разрешения

Образец	Атомная концентрация, %			Высокое разрешение доли C <sub>1s</sub> , %				Доля O <sub>1s</sub> , %		Доля Si <sub>2p</sub> , %		
	C	O	Si	Si-C	C-C/C-H	-Si-O-C/C-O-C	C=O	C-O(Si-O)	C=O	Si-O-C	Si-OH	Si-O-Si
ПЭТФ ТМ	71.9	28.1	-	-	66.1	19.8	14.1	57.5	42.5	-	-	-
ПЭТФ-g-ПС-ТЭВС (50:50)	66.7	22.1	11.2	4.3	77.6	14.2	3.9	74.2	25.8	4.6	3.0	92.4
ПЭТФ-g-ПС-ТЭВС (70:30)	68.5	23.2	8.3	5.9	76.9	12.9	4.3	85.8	14.2	4.9	4.5	90.6
ПЭТФ-g-ПС-ТЭВС (30:70)	68.4	22.5	9.1	8.5	74.1	12.9	4.5	87.5	12.5	4.8	5.1	90.1
ПЭТФ-g-ПС-ТЭВС (90:10)	71.5	23.1	5.4	2.1	77.2	16.6	4.1	89.8	10.2	3.8	4.7	91.5
ПЭТФ-g-ПС-ТЭВС (10:90)	67.5	22.3	10.2	9.1	74.2	12.5	4.2	80.8	19.2	6.8	5.9	87.3



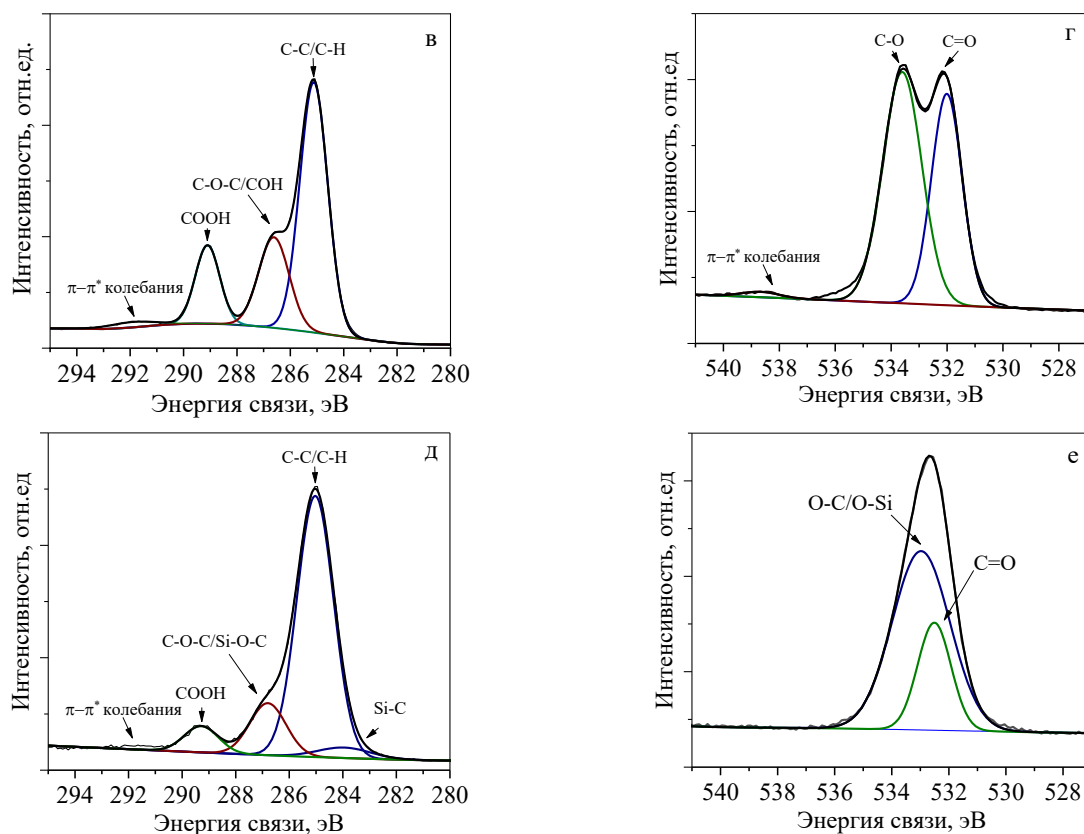


Рисунок 3 – Общий РФЭС спектр (а), спектр высокого разрешения Si2р (б), C1s (в,д), O1s (г,е) исходной ПЭТФ ТМ (в,г) и ПЭТФ-г-ПС-ТЭВС (50:50) (д,е)

Для обнаружения присутствия колебаний химических групп, исходящих от ТЭВС и полистирола (ПС) в модифицированных ПЭТФ ТМ, был проведена ИК-спектроскопия. Спектры исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ показаны на рисунке 4. Типичный спектр исходных ПЭТФ ТМ состоит из основных пиков поглощения при  $2972\text{ см}^{-1}$  (ароматические C-H),  $2910\text{ см}^{-1}$  (алифатические C-H),  $1715\text{ см}^{-1}$  (C=O),  $1471\text{ см}^{-1}$  (изгиб  $\text{CH}_2$ ),  $1410\text{ см}^{-1}$  (кольцо CH),  $1341\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ),  $1238\text{ см}^{-1}$  (C(O)O-),  $1018\text{ см}^{-1}$  (CCC),  $970\text{ см}^{-1}$  (O- $\text{CH}_2$ -растяжение),  $847\text{ см}^{-1}$  (кольцо CC-растяжение). Наличие привитого ТЭВС подтверждается колебаниями Si-O-Si и Si-C при 1180-1110,  $761\text{ см}^{-1}$  соответственно. Кроме того, пик при 3300-3600  $\text{см}^{-1}$  был обнаружен с низкой интенсивностью, что соответствует OH. OH-группы могут образовываться в результате гидролиза групп  $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ . Результаты ИК спектроскопии коррелируют с РФЭС анализом.



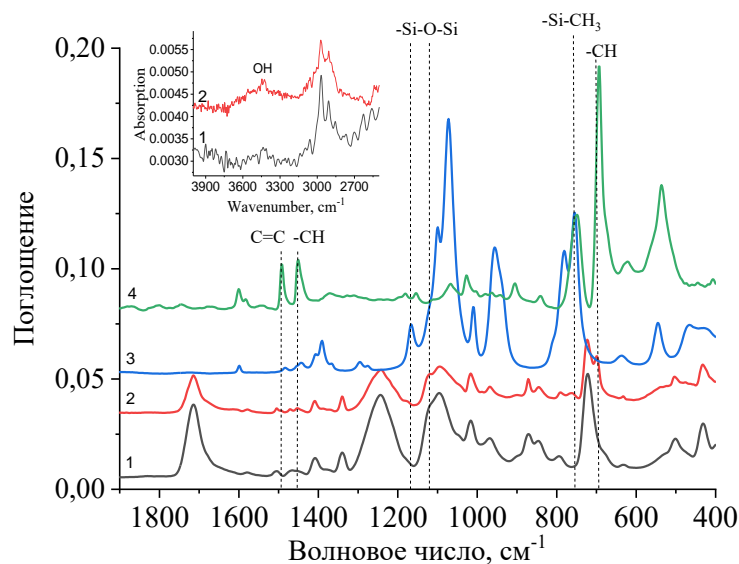


Рисунок 4 – ИК-спектр 1 – исходной ПЭТФ ТМ, 2 – ПЭТФ ТМ-g-ПС-ТЭВС (50:50), 3 – исходного ТЭВС, 4 – исходного стирола

Для изучения стабильности гидрофобной поверхности, мембраны выдерживали в воде при температуре 85°C с 1 ч до 48 ч. Однако, каких-либо существенных изменений не было зафиксировано. Это свидетельствует о стабильности гидрофобного слоя ПЭТФ ТМ.

### 3.2 Мембранная дистилляция ЖРО

Мембранную дистилляцию ЖРО с гидрофобными ПЭТФ ТМ, приготовленными в оптимальных условиях (20 % стирола, ТЭВС/Стирол=50:50 в хлороформе, 60 мин УФ-облучения) с различными размерами пор 142, 206, 242 и 287 нм, проводили в режим прямого контакта с контролем температуры. ЖРО были взяты с исследовательского ядерного реактора ВВР-К (Алматы, Казахстан). ЖРО состоят из различных ионов, таких как Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, Sb, Sr, Mo, Cs, измеренных атомно-эмиссионным методом (таблица 3), и радиоизотопов  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  с различной активностью, измеренной с помощью гамма-спектрометра.

В МД для оценки производительности и коэффициента дезактивации (D) использовались гидрофобные ПЭТФ ТМ с различными порами, поскольку эффективность зависит от диаметра пор. Коэффициент дезактивации (D) рассчитывали по (Корольков и др., 2018а) по уравнению:

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

где  $a_f$  и  $a_p$  - активности концентрата и пермеата соответственно.

Эффективность очистки ЖРО в первую очередь оценивалась по электропроводности, которая также может быть использована для общей эффективности МД ионов металлов,

поскольку основными компонентами ЖРО являются Na и K, которые очень эффективно вызывают изменения проводимости.

Результаты МД представлены на рисунке 5а. Мембраны с диаметром пор 142, 206 и 242 нм показали незначительные изменения проводимости, тогда как использование мембран с диаметром пор 287 нм приводит к значительному увеличению проводимости с 214 до 2238 мкСм/см. Степени очистки соли для гидрофобизированных ПЭТФ ТМ с диаметром пор 142, 206 и 242 нм составляют 99,2 %, 96,8 % и 86,9 % соответственно. На рис. 5б показано увеличение производительности с 810 г/м<sup>2</sup>ч для мембраны с диаметром пор 142 нм до 1584 г/м<sup>2</sup>ч для мембраны с диаметром пор 242 нм. Следует отметить, что по результатам электропроводности (степень очистки соли - 5 %) высокий поток мембран с размером пор 287 нм обусловлен смачиванием каналов.

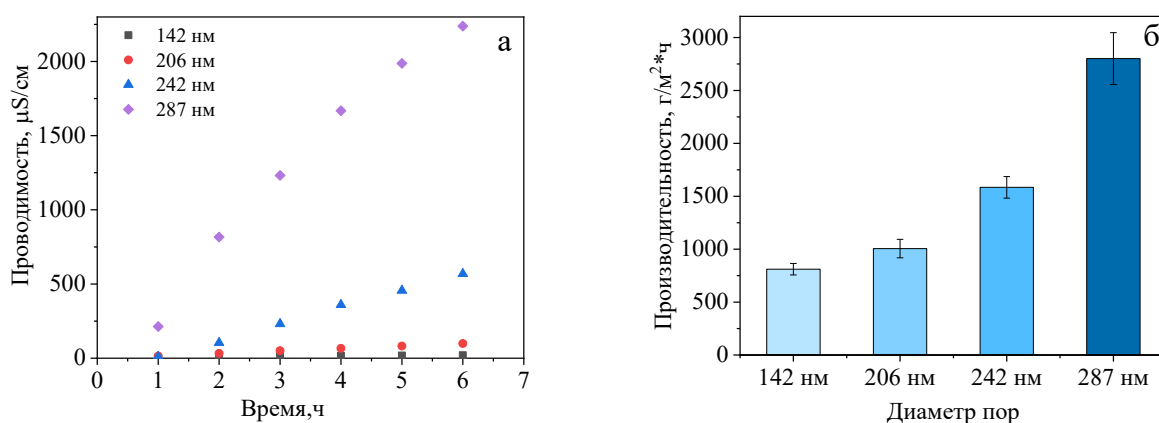


Рисунок 5 – Изменение электропроводности (а) и производительности (б) во время МД с использованием гидрофобизированных ПЭТФ ТМ (ТЭВС/Стирол) диаметрами пор

Согласно табл. 3, все степени очистки составили более 94 %, а большинство из них близки к 100 %. Для сравнения в тех же условиях испытаний использовали коммерчески доступную полуволоконную мембрану из ПТФЭ с диаметром пор 220 нм. Различия в концентрации ионов вызваны разной концентрацией солей в исходном растворе. Снижение степени очистки соли с увеличением диаметра пор связано с уменьшением LEP (как это видно из табл. 1). Чем выше LEP, тем меньше вероятность прохождения жидкости через поры мембран.

Таблица 3 – Химический состав растворов ЖРО и пермиата после процесса МД

Элемент	Исходная концентрация, мкг/л	Концентрация в пермеате (ПЭТФ ТМ-g-ПС-ТЭВС, d=242 нм), мкг/л (степень очистки, %)	Концентрация в пермеате (ПЭТФ ТМ-g-ПС-ТЭВС, d=206 нм), мкг/л (степень очистки, %)	Концентрация в пермеате (ПЭТФ ТМ-g-ПС-ТЭВС, d=142 нм), мкг/л (степень очистки, %)	Концентрация в пермеате (ПТФЭ нановолоконные мембраны d=220 нм), мкг/л (степень очистки, %)
Cs ( $\sigma=\pm 26\%$ )	304	7,13 (97,7%)	1,18 (99,6%)	0,34 (99,9%)	34,3 (88,7%)
Mo ( $\sigma=\pm 15\%$ )	458	4,14 (99,1%)	<0,3 (99,9%)	<0,3 (99,9%)	76,0 (83,4%)

Sr ( $\sigma=\pm 15\%$ )	136	<0,5 (99,6%)	<0,5 (99,6%)	<0,5 (99,6%)	11,1 (91,8%)
Sb ( $\sigma=\pm 15\%$ )	46,3	0,68 (98,5%)	<0,3 (99,4%)	<0,3 (99,4%)	8,96 (80,6%)
Al ( $\sigma=\pm 16\%$ )	660	<12 (98,1%)	<3 (99,5%)	<3 (99,5%)	<30 (95,4%)
Ca ( $\sigma=\pm 16\%$ )	1780	96,1 (94,6%)	84,2 (95,2%)	18,6 (99,0%)	208 (88,3%)
Fe ( $\sigma=\pm 10\%$ )	383	<2,4 (99,4%)	<0,6 (99,8%)	<0,6 (99,8%)	<6 (98,4%)
K ( $\sigma=\pm 15\%$ )	249 200	1523 (99,4%)	236 (99,9%)	54,6 (99,9%)	7476 (97%)
Mg ( $\sigma=\pm 15\%$ )	1046	<4 (99,6%)	2,36 (99,8%)	<1 (99,9%)	<10 (99,0%)
Na ( $\sigma=\pm 15\%$ )	4 710 000	103 (99,9%)	17,6 (99,9%)	1,87 (99,9%)	601 (99,0%)

Результаты по коэффициентам дезактивации радиоизотопов представлены в табл. 4. ПЭТФ-g-ПС-ТЭВС с диаметром пор 142 и 242 нм показал коэффициент дезактивации по  $^{60}\text{Co}$  >85,4, по  $^{137}\text{Cs}$  >1900 и 42, по  $^{241}\text{Am}$  5 и >7 соответственно. Следует отметить, что в большинстве случаев полученные данные были ниже предела обнаружения. Снижение коэффициента дезактивации с увеличением диаметра пор связано с уменьшением LEP и краевого угла смачивания.

Коэффициент дезактивации для  $^{60}\text{Co}$  равен 10, для  $^{137}\text{Cs}$  439, а для  $^{241}\text{Am}$  >2 при использовании мембраны из ПТФЭ. Таким образом, использование ТМ с узким распределением пор по размерам позволяет добиться более качественной очистки ЖРО низкой активности.

Таблица 4 – Радиоизотопный состав раствора исходного раствора и пермеата после процесса МД

Радиоизотоп	Активность исходного раствора (Бк/кг)	Активность пермеата (ПЭТФ ТМ-g-ПС-ТЭВС, d=142 нм) (Бк/кг)	Коэффициент дезактивации (D)	Активность пермеата (ПЭТФ ТМ-g-ПС-ТЭВС, d=242 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	<1,0	>85	16,5 $\pm$ 1,1	10
$^{137}\text{Cs}$	1900 $\pm$ 27	<1,0	>1900	45,8 $\pm$ 1,8	42	4,33	439
$^{241}\text{Am}$	<2,2	<0,41	5	<0,32	>7	<0,49	>2

## Заключение

В данном исследовании рассматривается простой и эффективный метод гидрофобизации ПЭТФ ТМ путем прививки стирола и ТЭВС (в оптимальных условиях 20% концентрации мономера при соотношении мономеров 50:50, 60 мин времени облучения) и их применение для эффективной очистки жидких радиоактивных отходов низкой активности. Полученные мембраны были охарактеризованы методами РФЭС, ИК до и после прививки, а также после процесса мембранной дистилляции, СЭМ, теста на газопроницаемость для изучения структуры пор, LEP, гониометрического анализа для оценки гидрофобных свойств мембран. Процесс мембранной дистилляции контролировали гравиметрическим и кондуктометрическим анализом. Изучено влияние диаметра пор мембраны на производительность и степень очистки. Элементный состав ЖРО исследовали методами гамма-спектроскопии и атомно-эмиссионным методом. Достигнута превосходная степень очистки основных элементов ЖРО, таких как Cs, Mo, Sr, Sb, Al, Ca, Fe, K, Mg и Na, а



коэффициент дезактивации по  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  составил  $>85$ ,  $>1900$  и  $5$  соответственно при использовании модифицированной мембраны со средним диаметром пор  $142\text{ нм}$  (средний поток воды для этой мембраны  $810\text{ г/м}^2\text{ч}$ ). Мембраны с большим диаметром пор  $206$ ,  $242$  и  $287$  имеют потоки  $1005$ ,  $1584$  и  $2800\text{ г/м}^2\text{ч}$ , однако степень очистки и коэффициент дезактивации низкие из-за того, что модифицированные мембраны с большим диаметром пор имеют более низкие  $\text{LEP}$  и контактные углы смачивания. Оптимальное соотношение между производительностью и эффективностью степени очистки достигается при использовании мембран с диаметром пор  $142\text{ нм}$ . Впервые исследованы трековые мембраны в мембранной дистилляции жидких радиоактивных отходов низкой активности. Использование трековых мембран с узким распределением пор по размерам и извилистыми каналами позволяет добиться лучшей очистки от радиоактивных отходов по сравнению с полволоконными мембранами.

### **Благодарность**

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

### **Список литературы**

- Agudelo, N.A., Perez, L.D., Lopez, B.L., 2011. A novel method for the synthesis of polystyrene-graft-silica particles using random copolymers based on styrene and triethoxyvinylsilane. *Appl. Surf. Sci.* 257, 8581–8586. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.021
- Ahmed, F.E., Lalia, B.S., Hashaikh, R., 2017. Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 535, 89–93. doi:10.1016/j.memsci.2017.04.035
- Alkhudhiri, A., Darwish, N., Hilal, N., 2012. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* 287, 2–18. doi:10.1016/J.DESAL.2011.08.027
- An, A.K., Guo, J., Jeong, S., Lee, E.-J., Tabatabai, S.A.A., Leiknes, T., 2016. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. *Water Res.* 103, 362–371. doi:10.1016/J.WATRES.2016.07.060
- An, A.K., Guo, J., Lee, E.-J., Jeong, S., Zhao, Y., Wang, Z., Leiknes, T., 2017. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 525, 57–67. doi:10.1016/j.memsci.2016.10.028
- Apel, P.Y., Blonskaya, I. V., Lizunov, N.E., Olejniczak, K., Orelovitch, O.L., Toimil-Molares,

- M.E., Trautmann, C., 2018. Osmotic Effects in Track-Etched Nanopores. *Small* 14, 1703327. doi:10.1002/sml.201703327
- Arkles, B., 2015. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification, Gelest, Inc. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Attia, H., Alexander, S., Wright, C.J., Hilal, N., 2017. Superhydrophobic electrospun membrane for heavy metals removal by air gap membrane distillation (AGMD). *Desalination* 420, 318–329. doi:10.1016/J.DESAL.2017.07.022
- Chew, N.G.P., Zhao, S., Loh, C.H., Permogorov, N., Wang, R., 2017. Surfactant effects on water recovery from produced water via direct-contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 528, 126–134. doi:10.1016/J.MEMSCI.2017.01.024
- El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma, R., Khayet, M., 2006. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *J. Memb. Sci.* 285, 4–29. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.002
- Evseeva, T., Belykh, E., Geras'kin, S., Majstrenko, T., 2012. 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, 52–59. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.01.002
- Filippova, E.O., Filippov, A. V., Shulepov, I.A., 2016. Experimental Study of Sliding Friction for PET Track Membranes. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 125, 012020. doi:10.1088/1757-899X/125/1/012020
- Gancarz, I., Bryjak, M., Kujawski, J., Wolska, J., Kujawa, J., Kujawski, W., 2015. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater. Chem. Phys.* 151, 233–242. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.11.059
- García-Payo, M.C., Izquierdo-Gil, M.A., Fernández-Pineda, C., 2000. Wetting Study of Hydrophobic Membranes via Liquid Entry Pressure Measurements with Aqueous Alcohol Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 230, 420–431. doi:10.1006/jcis.2000.7106
- González, D., Amigo, J., Suárez, F., 2017. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80, 238–259. doi:10.1016/j.rser.2017.05.078
- Guo, Y.B., Yang, L., Wang, D.G., 2016. Preparation and hydrophobic behaviours of polystyrene composite coating. *Surf. Eng.* 32, 95–101. doi:10.1179/1743294415Y.00000000016
- He, Z.-B., Guo, S.-L., 2015. Applications of Nuclear Track Membranes to Filtration of Medical Injections and Various Transfusions to Remove Solid Particles. *Phys. Procedia* 80, 131–134. doi:10.1016/j.phpro.2015.11.081
- Hubadillah, S.K., Othman, M.H.D., Matsuura, T., Rahman, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Amin,

- S.Z.M., 2018. Green silica-based ceramic hollow fiber membrane for seawater desalination via direct contact membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* 205, 22–31.  
doi:10.1016/J.SEPPUR.2018.04.089
- Jia, F., Li, J., Wang, J., 2017a. Recovery of boric acid from the simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation crystallization. *Ann. Nucl. Energy* 110, 1148–1155.  
doi:10.1016/J.ANUCENE.2017.07.024
- Jia, F., Li, J., Wang, J., Sun, Y., 2017b. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Ann. Nucl. Energy* 103, 363–368.  
doi:10.1016/J.ANUCENE.2017.02.003
- Jia, F., Li, J., Wang, J., Sun, Y., 2017c. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Ann. Nucl. Energy* 103, 363–368.  
doi:10.1016/j.anucene.2017.02.003
- Jia, F., Yin, Y., Wang, J., 2018. Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Prog. Nucl. Energy* 103, 20–27.  
doi:10.1016/J.PNUCENE.2017.11.008
- Khayet, M., 2011. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 56–88. doi:10.1016/j.cis.2010.09.005
- Khung, Y.L., Ngali, S.H., Scaccabarozzi, A., Narducci, D., 2015. Formation of stable Si-O-C submonolayers on hydrogen-terminated silicon(111) under low-temperature conditions. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 19–26. doi:10.3762/bjnano.6.3
- Korolkov, I. V., Gorin, Y.G., Yeszhanov, A.B., Kozlovskiy, A.L., Zdorovets, M. V., 2018a. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. *Mater. Chem. Phys.* 205, 55–63. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.11.006
- Korolkov, I. V., Mashentseva, A.A., Güven, O., Gorin, Y.G., Zdorovets, M. V., 2018b. Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes. *Radiat. Phys. Chem.* 151, 141–148. doi:10.1016/j.radphyschem.2018.06.007
- Korolkov, I. V., Mashentseva, A.A., Güven, O., Zdorovets, M. V., 2017. Modification of Track-Etched PET Membranes by Graft Copolymerization of Acrylic Acid and N-Vinylimidazole. *Pet. Chem.* 57, 1233–1241. doi:10.1134/S0965544117130060
- Korolkov, I. V., Yeszhanov, A.B., Gorin, Y.G., Zdorovets, M. V., Khlebnikov, N.A., Serkov, K. V., 2018c. Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation. *Mater. Res. Express* 5. doi:10.1088/2053-1591/aacc39
- Korolkov, I. V., Yeszhanov, A.B., Zdorovets, M. V., Gorin, Y.G., Güven, O., Dosmagambetova, S.S., Khlebnikov, N.A., Serkov, K. V., Krasnopyorova, M. V., Milts, O.S., Zheltov, D.A., 2019. Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid



- radioactive wastes and salt solutions. *Sep. Purif. Technol.* 227, 115694.  
doi:10.1016/j.seppur.2019.115694
- Kurakhmedov, A.E., Ivanov, I.A., Aleksandrenko, V. V., Kozlovskiy, A.L., Arkhangelsky, E., Zdorovets, M. V., 2017. Asymmetrical track-etched membranes prepared by double-sided irradiation on the DC-60 cyclotron. *Pet. Chem.* 57, 489–497.  
doi:10.1134/S0965544117060056
- Liu, H., Wang, J., 2013. Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation. *J. Hazard. Mater.* 261, 307–315. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2013.07.045
- McGaughey, A.L., Gustafson, R.D., Childress, A.E., 2017. Effect of long-term operation on membrane surface characteristics and performance in membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 543, 143–150. doi:10.1016/j.memsci.2017.08.040
- Membranes and modules for transmembrane distillation, 1988. . *J. Memb. Sci.* 39, 25–42.  
doi:10.1016/S0376-7388(00)80992-8
- Mulder, M., 1996. Transport in Membranes, in: *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 210–279. doi:10.1007/978-94-009-1766-8\_5
- Naidu, G., Jeong, S., Johir, M.A.H., Fane, A.G., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2017. Rubidium extraction from seawater brine by an integrated membrane distillation-selective sorption system. *Water Res.* 123, 321–331. doi:10.1016/J.WATRES.2017.06.078
- Quist-Jensen, C.A., Macedonio, F., Horbez, D., Drioli, E., 2017. Reclamation of sodium sulfate from industrial wastewater by using membrane distillation and membrane crystallization. *Desalination* 401, 112–119. doi:10.1016/J.DESAL.2016.05.007
- Ruiz-Aguirre, A., Andrés-Mañas, J.A., Fernández-Sevilla, J.M., Zaragoza, G., 2018. Experimental characterization and optimization of multi-channel spiral wound air gap membrane distillation modules for seawater desalination. *Sep. Purif. Technol.* 205, 212–222.  
doi:10.1016/J.SEPPUR.2018.05.044
- Shirazi, M.M.A., Kargari, A., Tabatabaei, M., 2014. Evaluation of commercial PTFE membranes in desalination by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 76, 16–25. doi:10.1016/J.CEP.2013.11.010
- Tijing, L.D., Woo, Y.C., Johir, M.A.H., Choi, J.-S., Shon, H.K., 2014. A novel dual-layer bicomponent electrospun nanofibrous membrane for desalination by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. J.* 256, 155–159. doi:10.1016/J.CEJ.2014.06.076
- Wang, P., Chung, T.-S., 2015. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *J. Memb. Sci.* 474, 39–56.  
doi:10.1016/j.memsci.2014.09.016
- Wang, P., Wang, M., Liu, F., Ding, S., Wang, X., Du, G., Liu, J., Apel, P., Kluth, P., Trautmann,

- C., Wang, Y., Wang, P., Wang, M., 2018. Ultrafast ion sieving using nanoporous polymeric membranes. *Nat. Commun.* 9. doi:10.1038/s41467-018-02941-6
- Wang, Z., Yang, W., Sun, F., Zhang, P., He, Y., Wang, X., Luo, D., Ma, W., Sergio, G.C., 2019. Construction of a superhydrophobic coating using triethoxyvinylsilane-modified silica nanoparticles. *Surf. Eng.* 35, 418–425. doi:10.1080/02670844.2018.1446575
- Xu, J., Li, M., Zhao, Y., Lu, Q., 2007. Control over the hydrophobic behavior of polystyrene surface by annealing temperature based on capillary template wetting method. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 302, 136–140. doi:10.1016/J.COLSURFA.2007.02.030
- Zakrzewska-Trznadel, G., 2013. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste. *Desalination* 321, 119–130. doi:10.1016/j.desal.2013.02.022
- Zhao, D., Zuo, J., Lu, K.-J., Chung, T.-S., 2017. Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation. *Desalination* 413, 119–126. doi:10.1016/j.desal.2017.03.012

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



Подпись:

*Жеренкенова Мадина 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.Жеренкеновой Мадинай Ойратовной, с английского языка на русский язык на тексте документа. Личность переводчика установлена, дееспособность и полномочия проверены.**



Зарегистрировано в реестре за №895  
Взыскано, согласно ст. 611 НК РК  
ст. 30-1 Закона РК «О нотариате»,  
Нотариус: *Танкеева С.*



НОТАРИУС

*Танкеева С.* ТАНКЕЕВА С.

директа / листах

Зарядиғы немірімен, тіпінген, мермен бекітілген  
Всего пронумеровано, прошито и скреплено  
печатью на *19 (19) листов*



ES3106841221017210013P625717

Нотариаттық іс-әрекеттің бірегей нөмірі / Уникальный номер нотариального действия