

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический
Специальность 14.04.02 «Ядерные физика и технологии»
Кафедра Техническая физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование физико-химических свойств биполярных трековых мембран для разделения и обессоливания модельных растворов

УДК 544.076.34:546-38:544.35

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Токтасынова Алуа Жанаткызы		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В.В.			

КОНСУЛЬТАНТЫ

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсобережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент Каф. Мен. ИСГТ	Верховская М.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
«Техническая физика»	Шаманин И.В.	д.ф.м.н		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
Профессиональные компетенции	
P1	Способность самостоятельно приобретать с помощью информационных технологий и использовать в практической деятельности новые знания и умения, в том числе в новых областях знаний, непосредственно не связанных со сферой деятельности, расширять и углублять свое научное мировоззрение.
P2	Готовность к созданию новых методов расчета современных физических установок и устройств, разработке методов регистрации ионизирующих излучений, методов оценки количественных характеристик ядерных материалов.
P3	Способность применять экспериментальные, теоретические и компьютерные методы исследований в профессиональной области.
P4	Способность самостоятельно выполнять экспериментальные или теоретические исследования для решения научных и производственных задач с использованием современной техники и методов расчета и исследования.
P5	Способность оценивать риск и определять меры безопасности для новых установок и технологий, составлять и анализировать сценарии потенциально возможных аварий, разрабатывать методы уменьшения риска их возникновения.
P6	Способность провести расчет, концептуальную и проектную проработку современных физических установок и приборов.
P7	Способность формулировать технические задания, использовать информационные технологии и пакеты прикладных программ при проектировании и расчете физических установок, использовать знания методов анализа эколого-экономической эффективности при проектировании и реализации проектов.
P8	Способностью к анализу технических и расчетно-теоретических разработок, к учету их соответствия требованиям законов в области промышленности, экологии, технической, радиационной и ядерной безопасности и другим нормативным актам.
P9	Способность на практике применять знание основных понятий в Области интеллектуальной собственности, прав авторов, предприятия-работодателя, патента обладателя, основных положений патентного законодательства и авторского права Российской Федерации.
P10	Способность проводить поиск по источникам патентной информации, определять патентную чистоту разрабатываемых объектов, подготавливать первичные материалы к патентованию изобретений, официальной регистрации компьютерных программ и баз данных.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический

Направление подготовки (специальность) 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»

Кафедра Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ (Подпись) (Дата) (ФИО)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	Токтасыновой Алуа Жанаткызы

Тема работы:

Исследование физико-химических свойств биполярных трековых мембран для разделения и обессоливания модельных растворов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№770/с 10.02.2017

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследование физико-химических свойств биполярных трековых мембран для разделения и обессоливания модельных растворов.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Обзор трековых мембран, их получение и применение. 2. Моделирование процесса электрического дрейфа ионов Са и Mg в водных растворах солей с помощью селективной фильтрации через

	биполярную трековую мембрану. 3. Экспериментальное подтверждение рекомендованных условий для разрабатываемого процесса дрейфа ионов Са и Mg в водных растворах солей. 4. Механизм воздействия внешних электрических полей на структуру раствора. 5. Экономическое обоснование проведения НИР. Выводы по работе. Заключение.
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	доцент каф. Мен. ИСГТ Верховская Марина Витальевна
«Социальная ответственность»	ассистент каф. ПФ ФТИ Гоголева Татьяна Сергеевна
По иностранному языку	старший преподаватель каф. ИЯ ФТИ Ермакова Янина Викторовна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Литературный обзор	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В.В.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Токтасынова Алуа Жанаткызы		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	Токтасыновой Алуа Жанаткызы

Институт	Физико-технический	Кафедра	Техническая физика
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Ядерные физика и технологии / Изотопные технологии и материалы

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:	- вредных проявлений факторов производственной среды (микроклимат, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующее излучение); - опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной и взрывной природы).
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме:	- электробезопасность; - пожаровзрывобезопасность; - химическая безопасность; - требования охраны труда при работе на ПЭВМ.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	- действие фактора на организм человека; -приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); - предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности:	- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); - пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т. С.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Токтасынова Алуа Жанаткызы		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	Токтасыновой Алуа Жанаткызы

Институт	ФТИ	Кафедра	Технической физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Ядерные физика и технологии / Изотопные технологии и материалы

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость сырья и материалов Размер окладов и выплат исполнителям проекта
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Согласно проектной документации
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления во внебюджетные фонды

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Разработка анализа конкурентоспособности
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	Планирование работ; построение иерархической структуры ВКР
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	График проведения ВКР – диаграмма Ганта
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Оценка сравнительной и финансовой эффективности

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. Мен. ИСГТ	Верховская М.В.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Токтасынова Алуа Жанаткызы		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический

Направление подготовки (специальность) 14.04.02 «Ядерные физика и технологии»

Уровень образования Магистратура

Кафедра Технической физики

Период выполнения (весенний семестр 2016/2017 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация
(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
17.03.2017	Разработка ТЗ на ВКР	20
24.03.2017	Составление и утверждение технического задания	10
25.03.-31.03.2017	Выбор направления исследования и способов решения задач	10
1.04.-14.04.2017	Сбор и изучение научно-технической литературы	10
15.04.-18.04.2017	Выбор материала и метода модификации полимерной мембраны	5
19.04.-14.05.2017	Проведение процессов химической и плазменной модификации	10
15.05.-20.05.2017	Определение характеристик модифицированных мембран, исследование поверхностных и физико-химических свойств модифицированных мембран	10
21.05.-23.05.2017	Анализ и обработка полученных результатов	5
24.05.2017	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	5
25.05.-02.06.2017	Оформление пояснительной записки	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В.В.			

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Техническая физика	Шаманин И.В.	д.ф.-м.н		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 122 страниц, 32 рисунков, 20 таблиц, 70 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: мембрана, трековая мембрана, биполярная мембрана, полиэтилентерефталатная пленка, разделение, вольт-амперная характеристика.

Объектом исследования являются биполярные трековые мембраны из полиэтилентерефталатных пленок марки ПЭТ – М.

Целью диссертационной работы являлось исследование физико-химических свойств биполярных ТМ для проведения исследований селективного разделения солей металлов в растворах под действием электрических полей.

В процессе исследования проводились теоретические и экспериментальные работы по химической и плазменной модификации трековой матрицы.

В результате исследования сформированы латентные треки в полимере ПЭТФ при облучении ионами $_{40}\text{Ar}^{8+}$; изучен процесс химического травления в ПЭТФ; получена биполярная ТМ; исследованы их структура и физико-химические свойства; исследовано влияние электрического поля на структуру неорганического раствора CaCl_2 и MgCl_2 , проходящего через трековую мембрану; получены экспериментальные зависимости электрического напряжения от направления тока; рассчитаны коэффициенты разделения (k_r) растворов с заданной концентрацией.

Область применения: химическая очистка и разделение растворов малых концентраций.

Экономическая эффективность/значимость работы: Разработанная на основе проведенных исследований методика электромембранного разделения является одним из самых эффективных способов в научной практике для разделения растворов низких концентраций с низкими энергозатратами.

В будущем планируется разработать разделительную ячейку для электробаромембранного процесса разделения.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	8
СОДЕРЖАНИЕ.....	9
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	12
ВВЕДЕНИЕ	13
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Классификация мембран.....	15
1.2 Получение и применение трековых мембран	17
1.3 Облучение	20
1.3.1 Время облучения пленки.....	21
1.3.2 Доза облучения пленки	21
1.4 Получение сквозных пор	22
1.5 Потери энергии и пробег ускоренных ионов в полимерной плёнке.....	23
1.6 Методы модификации поверхности полимерных мембран	24
1.7 Электромембранные методы разделения	26
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	32
2.1 Объект исследования	32
2.2 Выбор материала для изготовления трековых мембран.....	33
2.3 Выбор метода модификации поверхности трековой мембраны.....	34
2.3.1 Метод магнетронного распыления.....	34
2.3.2 Химическая модификация	36
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
3.1 Вычисление потерь энергий и пробегов ионов $^{40}\text{Ag}^{8+}$ в полимере ПЭТФ	38
3.2 Методика и установка для получения латентных треков.....	40
3.3 Формирование сквозных пор в облученной пленке.....	42
3.4 Методика магнетронного нанесения Al_2O_3 на поверхность ТМ матрицы	46
3.5 Химическая термоиницированная прививочная полимеризация стирола на поверхность ПЭТФ ТМ.....	47
3.6 Лабораторная установка для мембранного разделения.....	48
3.7 Методы изучения свойств мембран и растворов	50
3.7.1 Определение количества полимера, осажденного на мембране.....	50
3.7.2 Определение плотности пор.....	50
3.7.3 Измерение контактного угла.....	50
3.7.4 Титриметрический метод	51
3.7.5 Спектрофотометрический метод	53

3.8 Электронно-микроскопические методы	54
3.9 Исследование процесса электромембранного разделения ионов CaCl_2 и MgCl_2 в растворе с помощью биполярной трековой мембраны	55
4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	56
4.1 Исследование процесса модификации ПЭТФ ТМ методом магнетронного распыления.	56
4.2 Исследование процесса ХТП стирола к ПЭТФ	59
4.3 Исследование элементного состава образцов	60
4.4 Оптические свойства модельных растворов до и после разделения.....	62
4.5 Измерение вольт-амперных характеристик мембран	63
5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	67
5.1 Техничко-экономическое обоснование ВКР	67
5.2 Потенциальные потребители результатов исследования	68
5.3 SWOT-анализ	68
5.4 Планирование работы	71
5.4.1 Планирование этапов и работ по выполнению НИОКР	72
5.4.2 Определение трудоемкости выполнения НИОКР	73
5.4.3 Разработка календарного плана работ	75
5.5 Бюджет научно-технического исследования	78
5.5.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	78
5.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	80
5.5.3 Затраты на электроэнергию	81
5.5.4 Основная заработная плата исполнителей темы	81
5.5.5 Дополнительная заработная плата исполнителей темы.....	83
5.5.6 Отчисления во внебюджетные фонды	83
5.5.7 Накладные расходы	84
5.5.8 Формирование бюджета затрат НИОКР.....	84
5.6 Ресурсоэффективность.....	85
6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	89
6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	89
6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на электроустановке и ПЭВМ	91
6.2.1 Организационные мероприятия	91
6.2.2 Технические мероприятия	91

6.2.3 Условия безопасной работы	94
6.3 Химическая безопасность.....	96
6.4 Электробезопасность	99
6.5 Пожарная и взрывная безопасность	101
ВЫВОДЫ	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ.....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А	115
STUDY ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES.....	115
OF BIPOLAR TRACK MEMBRANES FOR SEPARATION AND DESALTING OF MODEL SOLUTIONS	115
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	129

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter

АТМ – асимметричная трековая мембрана.

БМ – биполярная мембрана

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ПЭТФ пленка – полиэтилентерефталатная пленка

ТМ – трековая мембрана

ХТП – химическая термоиницированная прививка

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мембраны находят широкое применение в различных сферах производства, и с каждым годом применение мембран расширяется [1, 2, 3]. Это связано с простотой аппаратного оформления, малой энергоемкостью, малыми габаритными размерами и высокой эффективностью мембранных технологий. Во многих случаях альтернативных технологических решений не существует, либо же другие технологии экономически не выгодны.

Большое разнообразие требований, предъявляемых к процессам мембранного разделения, методов и материалов для получения мембран обусловили их многообразие. Мембранные процессы разделения используют в химической, нефтехимической, газовой, фармацевтической, микробиологической, атомной, электронной, пищевой промышленности, при хранении сельскохозяйственной продукции, медицине, водоподготовке с различными целевыми назначениями, в аналитическом приборостроении, для регулирования состава газовой среды и в других областях [4, 5, 6, 7].

Современные проблемы производства чистых и сверхчистых веществ, опреснения воды, концентрирования пищевых и других растворов, очистки промышленных сточных вод могут быть решены с использованием мембранной технологии, которая включена в перечень критических технологий, отнесенных к приоритетным направлениям развития науки и техники XXI века [8].

Мембранные методы разделения жидких и газообразных сред, природных вод и промышленных растворов базируются на разных принципах разделения и механизмах переноса молекул, ионов, частиц, но все они имеют общий фрагмент системы – мембрану. Химическая природа мембраны, структура и функциональные свойства определяют и область ее применения. При создании высокоэффективных мембран определенного целевого назначения возникает комплекс разнообразных физико-химических и материаловедческих проблем, для решения которых необходимы

фундаментальные исследования структуры и функциональных свойств мембран.

Актуальной проблемой для потребителей мембран является выбор материалов с оптимальным набором свойств, обеспечивающих высокую эффективность и экономичность того или иного процесса. В этих условиях перед специалистами, разрабатывающими мембраны новых поколений, стоит важная задача создания сбалансированных мембранных структур, сочетающих необходимые функциональные свойства с достаточной механической прочностью, химической и термической устойчивостью.

Цель работы: исследование физико-химических свойств биполярных ТМ для проведения исследований селективного разделения солей металлов в растворах под действием электрических полей.

В соответствии с поставленной целью было необходимо провести следующие исследования:

1. Изучить основные закономерности процессов химического травления пленок полиэтилентерефталата облученного ускоренными тяжелыми ионами аргона;
2. Исследовать режимы травления треков и определить оптимальные условия для избирательного травления сквозных треков в пленках ПЭТФ;
3. Изучить физико-химические свойства ПЭТФ ТМ и модифицированных мембран;
4. Изучить влияние оксидного слоя на селективные свойства трековых мембран при разделении растворов солей.
5. Изучить влияние химической термоиницированной прививки стирола на разделительные свойства трековых мембран при разделении растворов солей.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Классификация мембран

Мембраны, использующиеся в различных мембранных процессах можно классифицировать по разным признакам. Наиболее простой является классификация всех мембран на природные (биологические) и синтетические, которые, в свою очередь, подразделяются на различные подклассы исходя из свойств материала (рисунок 1).

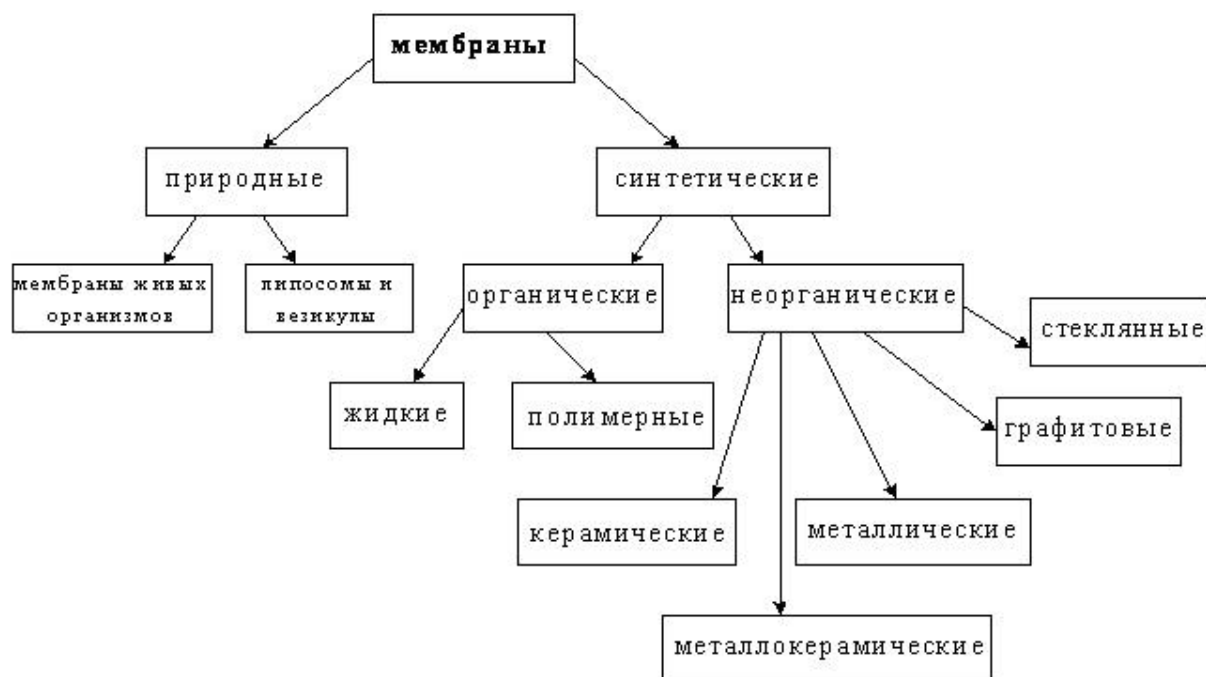


Рисунок 1 – Классификация мембран по материалу и происхождению

Другой способ классификации мембран позволяет разделить твердые синтетические мембраны на пористые и непористые – по морфологии, симметричные и асимметричные – по структуре, композиционные и однородные по материалу, а также на плоские, трубчатые и полуволоконные – по форме (рисунок 2).

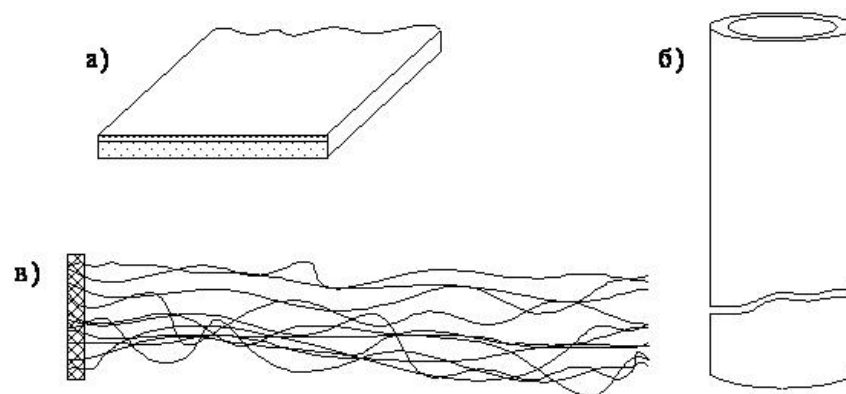


Рисунок 2 – Мембраны различных форм:

а) плоские, б) трубчатые, в) пучок полых волокон

Под асимметричными понимаются мембраны, состоящие из двух или более структурно неоднородных слоев одного и того же материала, а под композиционными – мембраны, состоящие из химически неоднородных слоев (рисунок 3). В этих случаях крупнопористый слой большей толщины называют подложкой, а мелко- или непористый слой – селективным, т. к. именно он обеспечивает разделительные свойства мембран.

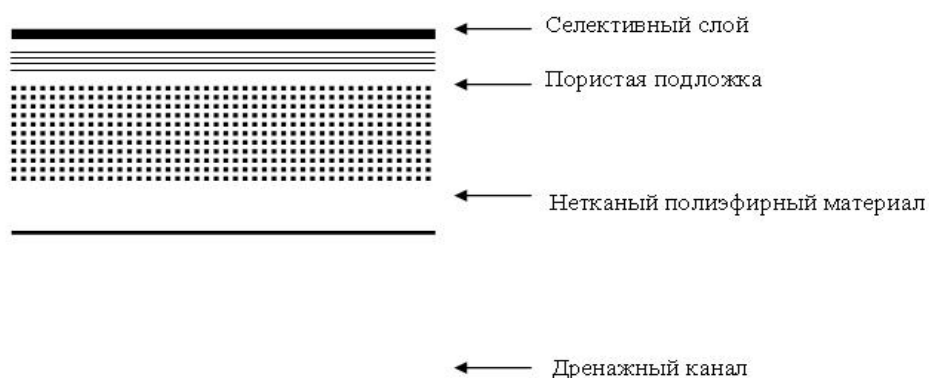


Рисунок 3 – Композиционная мембрана

Половолоконные мембраны – это трубчатые мембраны с диаметром менее 0,5 мм. Трубчатые мембраны с диаметром от 0,5 до 5 мм называются капиллярными.

Жидкие мембраны обычно представляют собой жидкость, заполняющую поры пористой мембраны и содержащую молекулы вещества-переносчика, которое и обеспечивает транспорт.

Пористые мембраны используются для разделения молекул и частиц, различных по размеру. Селективность таких процессов (микрофильтрация, ультрафильтрация) в основном определяется соотношением размера пор и размера разделяемых частиц, а материал мембраны мало влияет на разделение.

Непористые мембраны способны отделять друг от друга молекулу примерно одинакового размера, но с различной растворимостью и/или коэффициентом диффузии. Селективность таких процессов (обратный осмос, первапарация, диализ, мембранное газоразделение) практически полностью зависит от специфических свойств материала мембраны [9].

1.2 Получение и применение трековых мембран

Трековые мембраны (ТМ) - это тонкие пористые кристаллические слои, металлические фольги или полимерные пленки (обычно толщиной 5-25 мкм). От других мембран они отличаются особенностями структуры пористой системы, а именно, правильной, обычно цилиндрической, формой пор, определенным числом пор на единицу площади мембраны и рекордно узким их разбросом по размерам. Перечисленные особенности ТМ - следствие метода их формирования [10].

Формируются ТМ в две основные стадии (рисунок 4). Сначала исходные материалы облучаются высокоэнергетичными частицами (ускоренными тяжелыми многозарядными ионами на ускорителе или осколками деления тяжелых ядер в ядерном реакторе), либо через маску пучком синхротронного излучения. В результате в материале образуются зоны деструкции (нарушения структуры материала), направленные вдоль прямолинейных траекторий бомбардирующих частиц, — латентные треки. Затем треки химически протравливаются до образования сквозных пор заданного диаметра, величина которого задается режимами облучения и травления. При этом природа травителя определяется

материалом облученной пленки. Например, для травления треков в наиболее распространенном для производства ТМ в России полиэтилентерефталате используются щелочные растворы. Эта стадия превращения облученной пленки в мембрану и дала термин трековая мембрана.

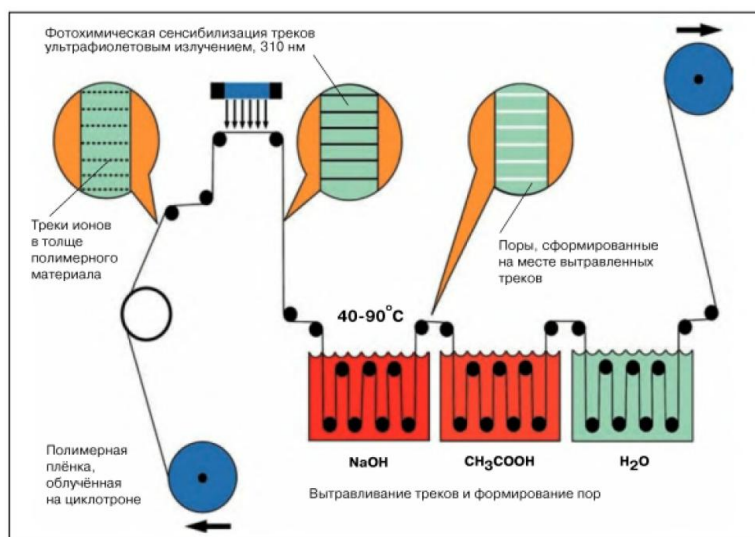


Рисунок 4 – Схема технологической установки для получения трековых мембран для плазмафереза (ультрафильтрационная очистка плазмы крови)

Процесс формирования трека тяжелого иона в полимерном материале является комплексным физико-химическим процессом. Согласно многочисленным работам, посвященным механизму создания трековых структур, выделяют несколько стадий формирования трека. На первой стадии тяжелый ион, проходя через вещество и взаимодействуя с электронами материала, передает часть своей кинетической энергии, ионизируя и возбуждая при этом атомы среды взаимодействия. Вторичные электроны в ходе прохождения тяжелого иона образуют радиационные дефекты в сердцевине трека – зоне наибольшей концентрации возбужденных и ионизированных атомов. Степень разрушения в оболочке и в сердцевине трека различны, так как ковалентные связи основной цепи и боковых групп полимерного материала рвутся, тем самым формируя меньшую плотность материала в сердцевине трека на 10% [11, 12], что определяет избирательность травления. Свободный объем,

образующийся вдоль траектории прошедшего иона, способствует проникновению химического реагента и ускоряет реакцию химической деструкции сегментов молекул и образованию новых химических связей. Таким образом, необлученные области полимера травятся медленнее, чем поврежденный материал. В работе [13] приводятся данные, что этот эффект обусловлен сшиванием молекул на расстоянии 10 – 50 нм от оси трека.

Травление – взаимодействие жидкой агрессивной среды с полимерным телом с последующей реакцией химической деструкцией макромолекул – является сложным многоступенчатым процессом, включающим различные фазы [14]: диффузия активного вещества к поверхности полимера, адсорбция активного компонента на поверхности, проникновение активного компонента, химическая реакция активного компонента с полимером, диффузия продуктов деструкции к поверхности полимера, десорбция продуктов с поверхности. В сложноэфирных полимерах, в том числе в полиэтилентерефталате, протекает химическая реакция взаимодействия травителя (водный раствор гидроксида щелочных металлов) с разрывом сложноэфирных связей, отщеплением молекул этиленгликоля и терефталат – иона с образованием на поверхности карбоксильной и гидроксильной группы, определяющие отрицательный электрический заряд поверхности материала. В целях увеличения избирательности травления треков используют метод фотоокисления продуктов радиолиза в треках под действием ультрафиолетового (УФ) излучения. Это позволяет повысить избирательность в десятки раз [15].

Как правило, для формирования латентных треков используют ионы Хе, Kr, Ne, имеющие большую удельную потерю энергии (МэВ/мкм) [12], однако проведенные исследования [16] показали возможность использования более легких ионов – ${}^{40}\text{Ar}^{+8}$, способных формировать сквозные треки в ПЭТФ толщиной (10 – 15) мкм.

Особенности пористой структуры ТМ делают их в фундаментальной области почти идеальной моделью для исследования физико-химического механизма мембранной фильтрации, а в практической сфере обеспечивают им

рекордную по сравнению с мембранами других типов селективность (задерживающую способность). Размеры пор трековых мембран лежат в диапазоне от нескольких единиц до нескольких сот нанометров (трековые нано-, ультра- и микрофльтрационные мембраны). Таким образом, согласно современной классификации [9], трековые мембраны – типичные наноматериалы.

Трековые мембраны в последние годы находят все более разнообразное применение для очистки природных вод и анализа загрязнений окружающей среды, очистки жидкостей и газов. Необходимо отметить применение ТМ для создания чистых лабораторных и производственных помещений. Благодаря особенностям пористой структуры трековые мембраны обладают самым малым, по сравнению с мембранами других типов, гидродинамическим сопротивлением в условиях диффузионного режима переноса газа. ТМ успешно служат для очистки белков и вирусов, лекарственных препаратов, производства антивирусных вакцин. Одна из важных областей применения трековых мембран – их использование для получения шаблонных металлических и диэлектрических наноструктур.

1.3 Облучение

При изготовлении трековых мембран важную роль играет время и доза облучения пленки. При не соблюдении данных параметров можно получить дефектный конечный продукт или же испортить продукт в целом. Даже при небольших дефектах трековая мембрана становится непригодной для использования в промышленных целях. Поэтому при успешном использовании мембран необходимо чтобы все поры имели одинаковый размер и ориентацию и они не должны перекрываться, т.к. слившиеся поры дадут возможность для проникновения более крупных частиц, т.е. ухудшат качество фильтрации.

1.3.1 Время облучения пленки

Облучение пленки производится в две стадии. На первой стадии процесса происходит передача энергии заряженной частицы веществу. Продолжительность облучения определяется параметрами заряженной частицы (зарядом, массой, энергией), а также тормозной способностью облучаемого вещества. Высвобождающиеся δ -электроны передают свою энергию атомам и молекулам вещества вокруг траектории первичной частицы, в результате чего они ионизируются и возбуждаются. Плотность ионизации, пространственное распределение ионов, соотношение доли потерь энергии на ионизацию и возбуждение зависят в конечном итоге также от параметров первичной частицы. Продолжительность первой стадии процесса (10^{-13} - 10^{-12}) с, обусловлена замедлением, это время δ -электронов до субвибрационных энергий (менее 6 эВ). На этом заканчивается непосредственное воздействие первичной частицы на вещество. В результате этого воздействия происходит образование области первичного латентного трека. После образования первичного латентного трека начинается формирование латентного трека. Затем на второй стадии процесса, в течение (10^{-12} - 10^{-9}) с, происходит перенос и перераспределение энергии, что приводит к установлению теплового равновесия в области трека. Основными механизмами на этой стадии являются: передача энергии в столкновениях продуктов ионизации, накопление энергии в форме потенциальной энергии возбужденных молекул и химически активных радикалов, люминесценция возбужденных атомов. При облучении полимеров преобладает второй механизм, а люминесценцией можно пренебречь.

1.3.2 Доза облучения пленки

При больших дозах облучения доля перекрывающихся пор будет тем меньше, чем меньше размер пор. Так как скорость фильтрации зависит от размера и количества пор, качество фильтров зависит от дозы облучения.

Установлено, что при дозах облучения $3 \cdot 10^8 \text{ см}^2$ поры практически не перекрываются. С увеличением дозы облучения даже на начальной стадии травления появляются перекрывшиеся поры.

1.4 Получение сквозных пор

Сразу после бомбардировки пленки ионами пор в ней нет. Есть треки – каналы радиационного повреждения без сквозного отверстия в пленке. Молекулы полимера неравномерно заполняют его объем. Ион, попадая в толщу полимера, рвет на своем пути его молекулы на кусочки. Некоторые кусочки оказываются газообразными. Улетучиваясь, они образуют не связанные друг с другом нано пустоты в виде отдельных маленьких пещерок по ходу иона. Треки ионов увеличивают свободный объем полимера. Затем пленка обрабатывается ультрафиолетом. Воздействие ультрафиолетового излучения на остатки разорванных молекул в треках ускоряет последующее химическое травление. Химическое травление, убирая кусочки разорванных молекул и объединяя нано пустоты, формирует из них сквозные поры заданного размера.

Для получения сквозных симметричных пор используется 0,1 молярный раствор NaOH. Мембрану с латентными треками выдерживают в данном растворе в промежутке времени от 6 до 10 минут, при температуре 70°C . При увеличении времени травления будет происходить закупоривание пор, следовательно, такая мембрана становится неработоспособной. С другой стороны, если выдерживать мембрану в растворе меньше 6 минут, не все латентные треки перейдут в сквозные поры, что скажется на дальнейшем использовании мембраны. Данная мембрана будет иметь малое количество сквозных пор, следовательно, будет непригодной для дальнейшего использования.

Выбор температуры обусловлен тем, что именно при таком значении травление мембраны наиболее эффективно. При повышении температуры

ускорение процесса травления не наблюдается. Следовательно, нецелесообразно использовать интервалы температур, превышающих 70⁰С.

1.5 Потери энергии и пробег ускоренных ионов в полимерной плёнке

Для образования латентных треков ионы аргона двигаясь, вещества теряют энергию. С уменьшением скорости иона время его пребывания вблизи атома увеличивается вероятность ионизации, и потери быстро растут.

В соответствии с определением макроскопического дифференциального сечения величина $n_0 \frac{d\sigma}{dQ} = \Sigma(E; Q)$ - есть дифференциальное по переданной энергии (Q) сечение рассеяния частицы с энергией E₀. Оно равно среднему числу столкновений на единице пути с потерей энергии Q в каждом. Но тогда $Q \Sigma(E; Q)$ - есть средняя энергия, потерянная частицей на единице пути в веществе в этих столкновениях. Если учитывать столкновения с любыми потерями энергии, то получаем выражение

$$-\frac{dE}{dx} = \int_0^{Q_{\max}} Q \Sigma(E, Q) dQ, \frac{MэВ}{см} \quad (1)$$

Если энергия частицы при движении в веществе изменяется от начальной E₀ до 0, то выражение

$$R_0(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE}{(-dE / dx)} \quad (2)$$

называется *средним пробегом* частицы с энергией E₀ в веществе.

Величина R(E₀), которая вычисляется в соответствии со средними потерями энергии на единице пути, имеет одно и то же значение для всех частиц с энергией E₀. Но число столкновений, которое испытает каждая частица с атомами вещества различно (случайное) и потерянная энергия в каждом столкновении случайная величина, значит, и пробеги частиц в веществе должны отличаться друг от друга. Средний пробег определяет среднюю длину

пути, который прошла бы частица в процессе замедления в неограниченной и однородной среде при условии, что она непрерывно теряет энергию вдоль всего пути в соответствии с тормозной способностью ($-dE/dx$) [17].

1.6 Методы модификации поверхности полимерных мембран

Гидрофобно-гидрофильный баланс, смачиваемость и адсорбционные свойства ТМ могут быть изменены различными методами плазменной обработки [18, 19, 20], химической прививки [21, 22, 23], радиационно-химической прививки [24] и нанесением тонких слоев полимеров, прочно удерживающихся на поверхности [25]. Модификация поверхности ПЭТФ ТМ - аминопропилтриэтоксисиланом изменяет знак заряда поверхности и резко изменяет адсорбционные свойства по отношению к важным биологическим молекулам [23].

Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы, позволяющее изменять свойства поверхности полимеров в достаточно широких пределах [26, 27]. Преимуществом воздействия плазмы является то, что благодаря малой глубине проникновения активных частиц плазмы в материал изменяются свойства тонкого поверхностного слоя мембраны, не меняя, при этом, его объемные свойства [28], что является критичным, с позиций сохранения механических и физико-химических свойств имплантата.

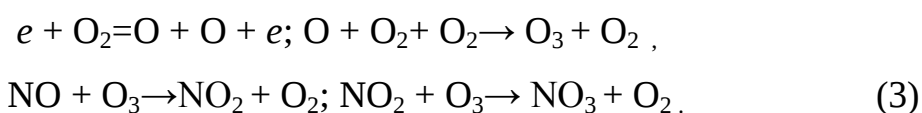
В последнее время появилось множество работ, посвященных исследованию влияния низкотемпературной плазмы на свойства полимерных материалов, в том числе и мембран [29, 30].

В работе [31] приводятся результаты исследования воздействия импульсной плазмы атмосферного давления на морфологические и химические свойства ряда полимерных материалов: полиоксиметилен ко-полимер, поликарбонат, полипропилен, полиэтилен малой плотности,

полиэтилентерефталат, полистирен, силиконовая резина. Показано, что взаимодействие поверхности с азотной или азотсодержащей плазмой приводит к образованию азотсодержащих групп в поверхностном слое полимера в форме имидных и уретанных групп, что повышает биосовместимость поверхности, увеличивая смачиваемость. Данные работы [32], в которой исследуется влияние низкотемпературной плазмы атмосферного давления на свойства поверхности пленок полипропилена и полиэтилентерефталата, а также работы [33], в которой приводятся результаты действия плазмы на свойства непредельных каучуков, показывают значительную гидрофилизацию поверхности материалов, сохраняющуюся в течение длительного времени (до 120 суток). Гидрофилизация поверхности материала после плазменного воздействия связана в первую очередь с изменением его химической структуры, а также с образованием на поверхности и в приповерхностном слое избыточного поверхностного заряда.

Низкотемпературная атмосферная плазма является источником активных веществ, таких как радикалы, возбужденные и заряженные частицы, фотоны, и способна реализовать не только изменения поверхностных свойств без существенной тепловой нагрузки материала, но и обеспечивать стерилизационный эффект [34].

Микроразряды, возникающие в барьерном разряде, инициируют протекание химических реакций: диссоциацию молекул кислорода на атомы с образованием озона и соединений азота:



Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), представленные в работе [35], показывают, что результат воздействия атмосферной плазмы на поверхность ПЭТФ комплексный: 1) с одной стороны, уменьшается количество C=C и C=O групп, а также количество бензольных групп в результате воздействия гелиевой (He) плазмы, что свидетельствует о возможном разрыве цепи ПЭТФ по связям “висячих” ароматических групп; 2) с

другой стороны, под воздействием плазмы, на поверхности формируются аминные ($\text{C}-\text{N}$), карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) и ангидридные ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) гидрофильные функциональные группы, а также комплексы углерод – кремний ($\text{C}-\text{Si}$) [35, 36]. В результате воздействия плазмы растет поверхностная энергия, увеличивается гидрофильность и шероховатость поверхности ПЭТФ. Подобного рода эффекты характерны как для плазмы высокочастотного, так и микроволнового разряда [35]. В работе [37] ПЭТФ подвергался воздействию комбинированной плазмы (10% азота и 90% гелия) и УФ-света, в результате чего наблюдались типичные для плазменного воздействия эффекты: разрыв $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ связей, присутствующие в полимере, с последующим их заполнением кислородом и азотом атмосферы, возрастание поверхностной энергии за счет полярной составляющей и гидрофильности. В работе [38] приводятся результаты сравнительного исследования влияния плазмы различного типа (рабочий газ либо кислород O_2 , либо азот N_2) на свойства поверхности ПЭТФ. В качестве основного метода анализа использовалась ИК - спектроскопия. Плазменное воздействие приводит изменению спектров ИК - оптического поглощения: уширение полосы при 1710 нм, обусловленной валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$. Кроме того, приводятся данные о стерилизующем эффекте низкотемпературной плазмы и возможности ее использования в качестве стерилизующего агента [39].

1.7 Электромембранные методы разделения

Мембранные процессы – это процессы разделения, осуществляемые на полупроницаемых мембранах под действием приложенной движущей силы. К наиболее распространенным промышленным мембранным процессам относятся обратный осмос, ультра-, микро- и нанофильтрация, диализ, электродиализ, испарение через мембрану (первапарация) и мембранное разделение газов. Кроме того необходимо упомянуть разделение на жидких мембранах (транспорт с переносчиком) и многочисленные процессы, протекающие на

биологических мембранах.

Электрохимическая обработка – это физико-химический процесс очистки и концентрирования водных растворов. Протекание электрического тока постоянной величины через слой воды сопровождается процессами, в конечном итоге которых происходит разрушение водных примесей, коагуляция коллоидов, флокуляция грубодисперсных частиц и их последующая флотация.

Предположим, что обработке подвергается вода, содержащая NaCl . Под действием постоянного тока из камеры катионы Na^+ перемещаются к катоду, а анионы Cl^- – к аноду. Ячейка образована двумя электродами, присоединенными к разным полюсам источника постоянного тока. Межэлектродное пространство заполнено водой, всегда являющейся электролитом, т.е. проводником второго рода [40].

Принцип электрохимической очистки показан на рисунке 5.

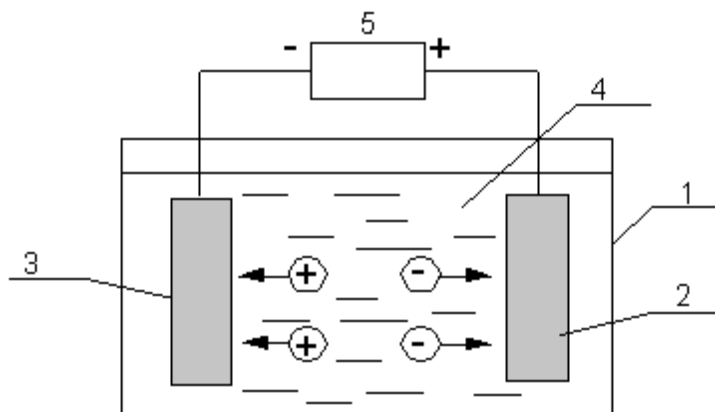


Рисунок 5 – Схема электродной ячейки:

1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – межэлектродное пространство;

5 – источник постоянного тока

Перенос электрических зарядов через слой воды – результат электрофореза, т.е. миграции полярных частиц, к электродам, имеющим противоположный знак: к аноду перемещаются частицы – носители отрицательного, к катоду – положительного заряда. У электродов полярные частицы теряют заряд, деполаризуются. Таким образом, в камере постепенно

снижается концентрация катионом и анионов, т.е. происходит обессоливание воды [41].

Электроосмос – это движение жидкости через капилляры или пористые диафрагмы при наложении внешнего электрического поля. Можно отметить, что практически нейтральная вода в порах электрически заряженной ионообменной или полупроницаемой мембраны ведет себя как электрически заряженный элемент и переносится под действием электрического потенциала [42].

Электродиализ – это массообменный процесс переноса ионов через ионообменную мембрану под действием электрического поля, приложенного к мембране. Скорость переноса ионов может изменяться, если подбирать соответствующие силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации [43].

Обычно в аппаратах применяются два вида мембран: селективно проницаемые мембраны для катионов – катионитовые (катионообменные) мембраны, и селективно проницаемые мембраны для анионов – анионитовые (анионообменные) мембраны. Их заключают между анодом и катодом.

Анионы, протекая в противоположном направлении, перемещаются в концентрированный поток сквозь анионообменную мембрану. При высокой разности электрических потенциалов, появляющийся в мембранной системе электрический ток переносит катионы в поток концентрируемого раствора из исходного, через катионообменную мембрану, расположенную со стороны катода (рисунок 6). С обратной стороны электродиализного аппарата, катионы в потоке концентрируемого раствора задерживаются анионообменной мембраной со стороны отрицательно-заряженного электрода, а анионы – катионообменной мембраной с другой стороны.

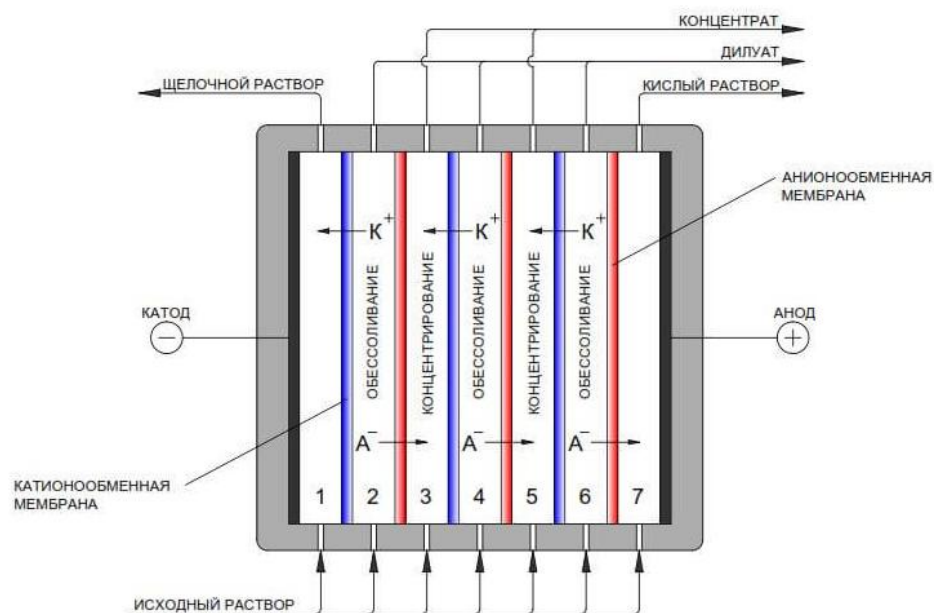


Рисунок 6 – Процесс электродиализа

Таким образом, исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита с помощью двух потоков концентрата, омывающего электродиализную ячейку с исследуемым раствором, притом перешедшие через ионообменную мембрану ионы остаются в концентрате [44].

Основные процессы электролиза с биполярными мембранами схематично изображены на рисунке 7. Под действием электрического поля ионы электролита удерживаются из межмембранного пространства как в полости обессоливания при электродиализе. Когда все ионы соли удалены, единственными ионами, которые могут переносить электрический ток, являются протоны и гидроксил ионы, которые присутствуют в деионизированной воде с концентрацией около 10^{-7} моль/л (рисунок 7).

Электропроводность деионизированной воды мала и, чтобы уменьшить высокое электрическое сопротивление слоя, между ионообменными мембранами необходимо эти мембраны расположить очень близко друг к другу, тем самым образуя биполярную мембрану. Протоны и гидроксил ионы вытесняются из биполярной мембраны под действием приложенного электрического поля. Количество удаленных из соединительного слоя биполярной мембраны ионов гидроксила и протонов восстанавливается

равновесной диссоциации воды. Удаленная таким образом вода из соединительного слоя восполняется диффундирующей через ионоселективные слои в соединительный слой водой из раствора. Таким образом, диссоциация воды протекает в разы быстрее, чем можно было бы ожидать из простой равновесной диссоциации воды.

Желательными процессами при электродиализе являются транспорт анионов через анионообменную мембрану, катионов – через катионообменную мембрану, и получение протонов и гидроксил ионов в соединительном слое биполярной мембраны. Гидроксил ионы и протоны направляются к положительно заряженному аноду и к отрицательно заряженному катоду соответственно. В идеальном случае они остаются в соседних с биполярной мембраной камерах, образуя в них щелочь и кислоту.

Концентрированная кислота и щелочь, а так же разбавленный соленый раствор собираются и выводятся из модуля.

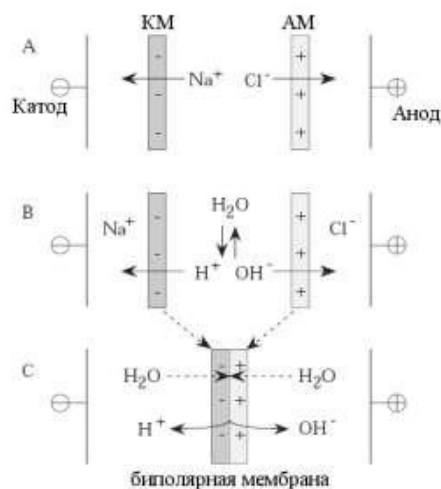


Рисунок 7 – Принцип работы биполярной мембраны. АМ – анионообменная мембрана, КМ – катионообменная мембрана

Таким образом, биполярная мембрана оказывается в контакте с концентрированной кислотой со стороны катионообменной мембраны и с концентрированной щелочью со стороны анионообменной мембраны. По своей природе мембраны содержат коионы, которые приводят к не желаемым потокам ионов, имеющих тот же заряд что и мембрана. Это снижает

эффективность процесса и приводит к загрязнению продукта, что ограничивает применение электродиализа с биполярными мембранами [45,46].

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Трековая мембрана – полимерная пленка из лавсана (полиэтилентерефталата) или поликарбоната толщиной от 10 до 25 мкм, в которой создана система сквозных пор (рисунок 8).



Рисунок 8 – Трековая мембрана

Основные характеристики:

- диаметр пор от 0,1 до 5,0 мкм;
- задаваемая дискретность по диаметру пор — 0,05 мкм;
- пористость — до 15% от площади поверхности мембраны;
- число пор на 1 см² поверхности — от 10⁵ до 3·10⁹ см²
- форма пор: цилиндр, конус, другие модификации
- расположение пор к поверхности плёнки: перпендикулярно или под углом
- распределение пор на поверхности мембраны: равномерное или в определённой конфигурации.

Свойства трековых мембран:

- высокая селективность в процессе фильтрации;
- биологическая инертность;
- радиационная безопасность;
- ровная поверхность плёнки и гладкие края пор
- низкий уровень дефектности
- малая дисперсия диаметров пор.

2.2 Выбор материала для изготовления трековых мембран

Выбор материала для изготовления трековых мембран основан на ряде требований. Основными являются: доступность материала, высокая прочность, химическая стойкость, стабильность механических свойств в широком диапазоне температур, дешевизна и другие. При учете данных требований полиэтилентерефталатная пленка является приемлемым материалом для изготовления трековых мембран (рисунок 9).

Преимущества ПЭТФ пленки:

- Полимерный гибкий материал. Если сравнивать с полиэтиленовыми плёнками, плёнка ПЭТФ обладает более высокой механической прочностью и прозрачностью;
- Прочная, очень гибкая и долговечная пленка;
- При растяжении, пленка ПЭТФ довольно трудно разрывается. Она отличается особой влагостойкостью и необыкновенной стойкостью к большинству химикатов. Интервал выдерживаемых температур от -70°C до 150°C ;
- Выпускается в рулонах шириной 900 мм, весом до 200 кг. Также её производят в роликах шириной от 10 мм и более с шагом 5 мм;
- Срок хранения – 12,5 лет со дня изготовления.
- Деструкция начинается почти при 300°C ;
- Химическая стойкость (к основным классам химических веществ);
- Низкая газо- и влагопроницаемость;
- Простая технология окраски без металлизации;
- Легко растягивается, оставаясь прочной к разрыву и проколу;
- Не требует больших теплотрат для формовки;
- Легкость цветной печати на ее поверхности;
- Возможность использования разнотипных методов переработки и вторичного использования.



Рисунок 9 – Выпускаемая полиэтилентерефталатная пленка

Свойства ПЭТФ пленки:

- Температура стеклования 70°C ;
- Температура плавления 264°C ;
- Теплостойкость 130°C ;
- Кристалличность 40 – 60%;
- Прочность на разрыв $26 - 28\text{кг/мм}^2$;
- Модуль упругости 4000МПа ;

2.3 Выбор метода модификации поверхности трековой мембраны

2.3.1 Метод магнетронного распыления

Для создания биполярного слоя на поверхности ТМ выбирался метод нанесения. В основе разработок ассиметричных ТМ лежит идея повысить производительность за счет сокращения длины поры путем создания тонкого селективного слоя. Был запатентован способ формирования конических пор при помощи одностороннего травления, который, однако, нетехнологичен и поэтому не используется на практике [47].

Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменять свойства поверхности полимеров в достаточно широких пределах [48]. Благодаря малой

глубине проникновения активных частиц плазмы в материал изменяются свойства тонкого поверхностного слоя мембраны, в то время как объемные свойства материала не претерпевают изменений [49], что является критичным, с позиций сохранения механических и физико-химических свойств исходного образца. Принципиальная возможность получения асимметрии в низкотемпературной плазме показана в работах [50, 51].

Стабильными электрофизическими свойствами пленок достигается при применении реактивного магнетронного распыления материалов.

Магнетронное распыление позволяет получать покрытия практически из любых металлов, сплавов и полупроводниковых материалов без нарушения стехиометрического состава. В зависимости от состава рабочей атмосферы (долей кислорода, азота, диоксида углерода, сернистых газообразных соединений) можно получать плёнки оксидов, нитритов, карбидов, сульфитов различных материалов. Скорость конденсации при магнетронном распылении зависит от силы тока разряда или мощности и от давления рабочего газа, что определяет жесткие требования к источникам питания. Для обеспечения воспроизводимости и стабильности процесса силу тока разряда необходимо поддерживать высокой точностью. В качестве рабочей среды при магнетронном распылении используют смесь инертного и реакционных газов. Подбором парциальных давлений компонентов газовой смеси при постоянном общем давлении, поддерживаемом высокой точностью. Это, в свою очередь требует оснащение вакуумных установок насосами, обеспечивающие постоянную скорость откачки в рабочем диапазоне давлений. Состав получаемых соединений (оксидов, карбидов, нитритов) зависит от чистоты применяемых газов и распыляемых материалов, поэтому требуются сложные системы откачки газов и высокочистые материалы для распыления.

Достоинства метода магнетронного распыления: высокая скорость осаждения пленок, низкие температуры подложки, высокая однородность, управляемость, возможность нанесения покрытия сложного состава, наиболее широкий спектр покрытий различного назначения.

Недостатки метода: проблемы с выбором материалов мишени, а также сложности с ее производством, относительная сложность технической реализации метода при получении реактивных (керамических) покрытий, относительно высокая стоимость оборудования.

Поскольку на небольшой участок площади мишени приходится большая мощность, мишени должны изготавливаться без пустот и пор, чтобы избежать локального плавления и разбрызгивания вещества.

Обеспечивая высокую скорость осаждения пленок, этот метод позволяет получать пленки с высокой химической чистотой, плотностью, адгезией к подложке и равномерностью физических свойств по площади поверхности подложки. Вследствие выше перечисленных преимуществ, применение данного метода в экспериментальных исследованиях данного проекта является наиболее подходящим.

Выбор оксида алюминия обосновывается своей стойкостью, он не растворяется в воде, не взаимодействует с растворами кислот и щелочей и может реагировать лишь с расплавленной щелочью.

2.3.2 Химическая модификация

В научно-технической литературе есть сведения о химической модификации мембран методами хлорирования, бромирования, сульфирования, адсорбция, фторирования, окисления, а также комбинацией этих методов (например, сульфирования и фторирования) [52].

Проведенный обзор литературных данных позволяет сделать вывод, что наиболее эффективным и перспективным способом химической модификации полимерных поверхностей является - химическая прививка. Его основным преимуществом перед другими методами химической модификации является более значительное улучшение селективных свойств обрабатываемых мембран, достигаемое практически на любом типе мембран и сопровождающееся значительным повышением их химической стойкости мембран.

Таким образом, другим подходом к модифицированию поверхности трековых мембран выбрали использование химической прививки или адсорбции. В работах [23, 53, 54] описаны методы модификации поверхности ТМ за счет прививки или адсорбции различных поверхностно активных веществ (ПАВ), биологически активных веществ или полимеров, позволяющие регулировать степень гидрофильности, знак и величину заряда, адсорбцию белков и некоторые другие свойства поверхности трековых мембран. В большинстве исследований, посвященных данным методам, отмечается также, что их использование не приводит к существенным изменениям структуры морфологии мембран.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Вычисление потерь энергий и пробегов ионов $_{40}\text{Ar}^{8+}$ в полимере ПЭТФ

Ионы, при взаимодействии с ядрами и электронами вещества мишени теряют энергию, при этом происходит отклонение этих частиц от начальной траектории. Чем больше начальная энергия частиц, тем больше значение пробега этих частиц в облучаемом веществе. Пробег ионов в веществе, так же как их поперечный и продольный разброс зависят от начальной энергии ионов.

В данной работе для расчета параметров энергии и пробега, использовали программу SRIM. В основе этой программы лежит расчет траекторий полета ионов методом Монте – Карло. Этот метод, позволяет рассчитывать энергии и потери ионов в интервале от 10 эВ до 2 ГэВ [55].

Для проведения расчета задавались начальные условия: энергия налетающих ионов, состав облучаемого материала (полимера ПЭТФ), плотность вещества. Строились графики по расчетным значениям R_p , dE/dx , полученные в результате SRIM расчетов.

На рисунке 10 представлена расчетная зависимость потери ионов пробега в ПЭТВ от энергии и сорта ионов.

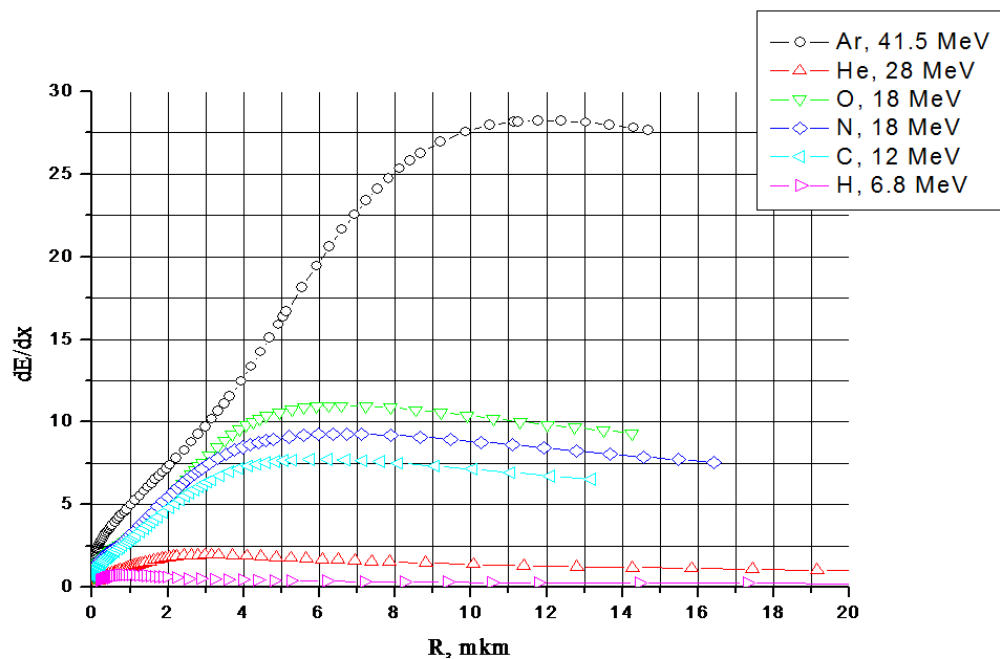


Рисунок 10 – Расчетная зависимость потери ионов пробега в ПЭТФ от энергии и сорта ионов

Из графика (10) следует, при использовании пучка ионов азота с энергией 12 МэВ, кислорода и углерода с энергиями 18 МэВ пучок ионов получают большие потери на столкновения с мишенями, в связи с этим энергия теряется полностью в образце, и остаются целые части полимера. Следовательно, при травлении поры получатся не сквозными. Кроме того самые большие нарушения облучаемой структуры происходит в конце пробега ионов, поэтому, необходимо, чтобы пробег ионов при облучении лавсана для ТМ был больше чем толщина пленки.

Таким образом, анализируя данные результаты, был сделан вывод о необходимости облучения пленки тяжелыми ионами аргона для получения сквозных цилиндрических пор.

Зависимость пробега разных ионов в лавсановой пленке от энергии изображена на рисунке 11.

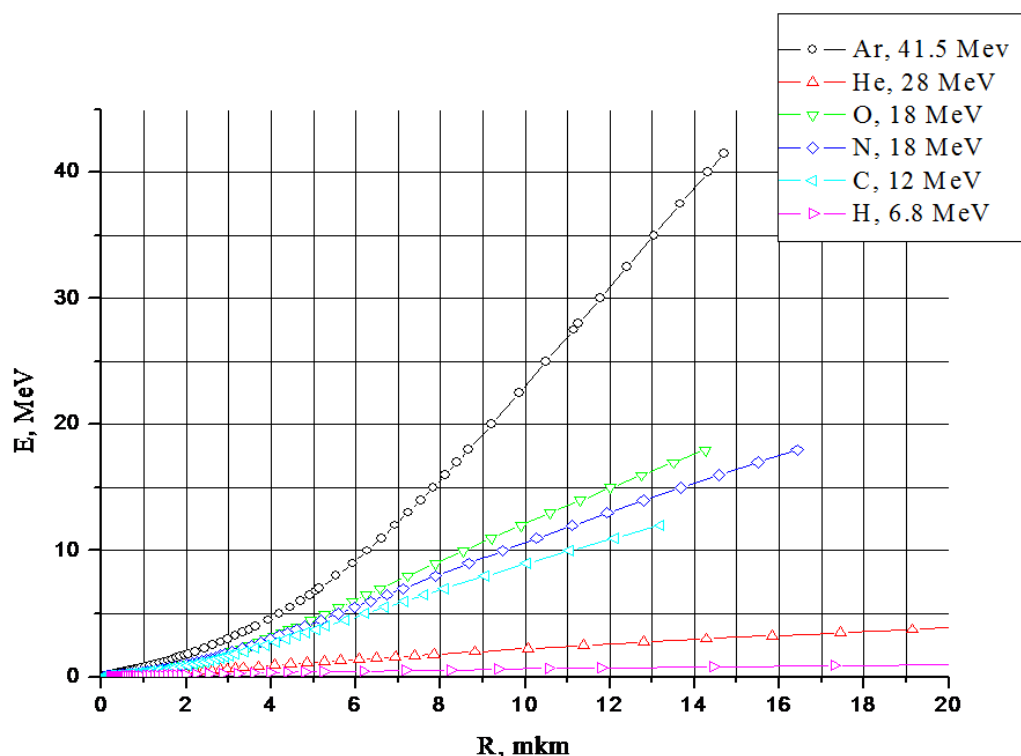


Рисунок 11– Зависимость пробега разных ионов в ПЭТФ от энергии

Как видно из графиков для получения классической ТМ, с порами от 80 до 150 нм и толщиной 10 мкм, наиболее подходящим ионом является $^{40}\text{Ar}^{8+}$ с полной энергией около 41 МэВ.

3.2 Методика и установка для получения латентных треков

Для получения трековых мембран использовали полимерную пленку ПЭТФ производство Владимирского комбината, толщиной 10 мкм. Пленки облучали ускоренными ионами аргона с энергией 41 МэВ на циклотроне Р-7М в ФГНУ НИИЯФ г. Томск.

Для измерения энергии и энергетического распределения ионного пучка использовался спектрометр с Au/Si детектором, который регистрировал рассеянные ионы от мишеней, в качестве которых использовались тонкие слои Co, Ni, Au на кремневой подложке. Для калибровки энергетической шкалы детектора использовали спектрометрический альфа – источник, укрепленный на одном из штоков с мишенями.

Варьируя флюенс ионов при облучении можно получить пористость в диапазоне $5 \cdot 10^6$ - $2 \cdot 10^9$ с точностью (5–8) %. При таком уровне пористости образцы мембран являются достаточно прочными и практически не содержат кратные (перекрывающиеся) поры.

Ускоренный пучок выводится из циклотрона с помощью электростатического дефлектора и по каналу направляется в камеру облучения пленки. Развертка пучка в горизонтальном направлении по ширине пленки производится с помощью отклоняющих пластин, к которым прикладывается линейно изменяющееся напряжение. Пучок после прохождения через систему развертки поступает в камеру, схематически показанную на рисунке 12.

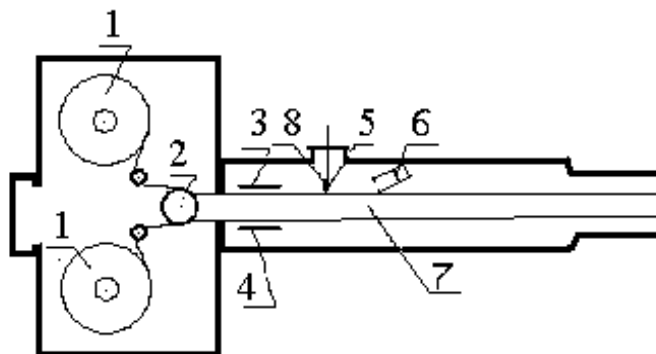


Рисунок 12 – Камера облучения пленки:

- 1 - рулон с пленкой, 2 - валик, 3 -экран с люминофором,
- 4 - экран с измерительными электродами, 5 - мишень,
- 6 - полупроводниковый детектор ионов, 7 - ионный пучок,
- 8 - образцовый альфа источник

На валике 2 (диаметр валика 100 мм) размер пучка ограничивался размерами 60×300 мм. Измерение энергии и энергетического распределения ионного пучка проводится при помощи спектрометра с полупроводниковым кремниевым детектором 6. Детектор регистрирует рассеянные ионы аргона от мишеней 5, в качестве которых используются тонкие слои Co, Ni, Au на кремниевой подложке. Использование трех мишеней позволяют более точно определить энергию налетающих ионов. Для калибровки энергетической шкалы детектора производят с помощью образцовых альфа-источников 8,

укрепленные на одном и том же штоке вместе с мишенями. В результате измерений определялась средняя энергия ионов аргона $41,0 \pm 0,5$ МэВ. Распределение интенсивности пучка по ширине пленки перед началом облучения грубо контролируется с помощью экрана 3 с покрытием из люминофора (ZnS). Более точная установка равномерного распределения интенсивности пучка по ширине пленки производится по показаниям многоканального измерителя тока, сигналы на который поступают с металлических электродов, расположенных на экране 4. Неравномерность развертки по ширине пленки не превышает 10%. После настройки системы развертки экран 4 убирается с пучка, а контроль интенсивности пучка в процессе облучения производится по сигналам с двух электродов, расположенных вне облучаемой зоны пленки.

3.3 Формирование сквозных пор в облученной пленке

После воздействия пучка ионов аргона, пленка ПЭТФ подвергалась дополнительному облучению ультрафиолетом на установке для дополнительной деструкции лавсана в облученных областях, показанной ниже (рисунок 13).

Пленка движется по валикам между люминесцентными лампами типа Э – 300 с длиной волной $\lambda = 300-320$ нм и общая длина одновременно облучаемой пленки ПЭТФ равна 9,5 м. Пленка может двигаться с различной скоростью определяемой экспериментально. При облучении ультрафиолетом происходит сенсбилизация латентной области облученной ПЭТФ [56].



Рисунок 13 – установка для проведения УФО

Для получения сквозных пор используется 0,1 М раствор гидроксида натрия. Облученные образцы с латентными треками выдерживали в данном растворе в течение 10 минут, при температуре 70⁰С. При увеличении времени травления происходит закупоривание пор, следовательно, такая мембрана становится неработоспособной.

Выбор температуры обусловлен тем, что именно при таком значении травление мембраны наиболее эффективно. При повышении температуры ускорение процесса травления не наблюдается. Следовательно, нецелесообразно использовать интервалы температур, превышающих 70⁰С.

Конечная форма пор в трековой мембране определяется главным образом двумя величинами: скоростью травления вдоль трека V_t и скорость травления неповреждённого полимера V_b , а также их отношением $\beta = \frac{V_t}{V_b}$, которое служит критерием селективности травления, и в итоге определяет конечную форму пор.

Для сравнения треков выбрали время УФО: 20, 30, 40, 50 и 60 мин. Затем облученные образцы УФО травились в концентрированном растворе щелочи NaOH в течение 10 минут до получения сквозных пор. Микрофотографии поверхности образцов приведены на рисунке 14.

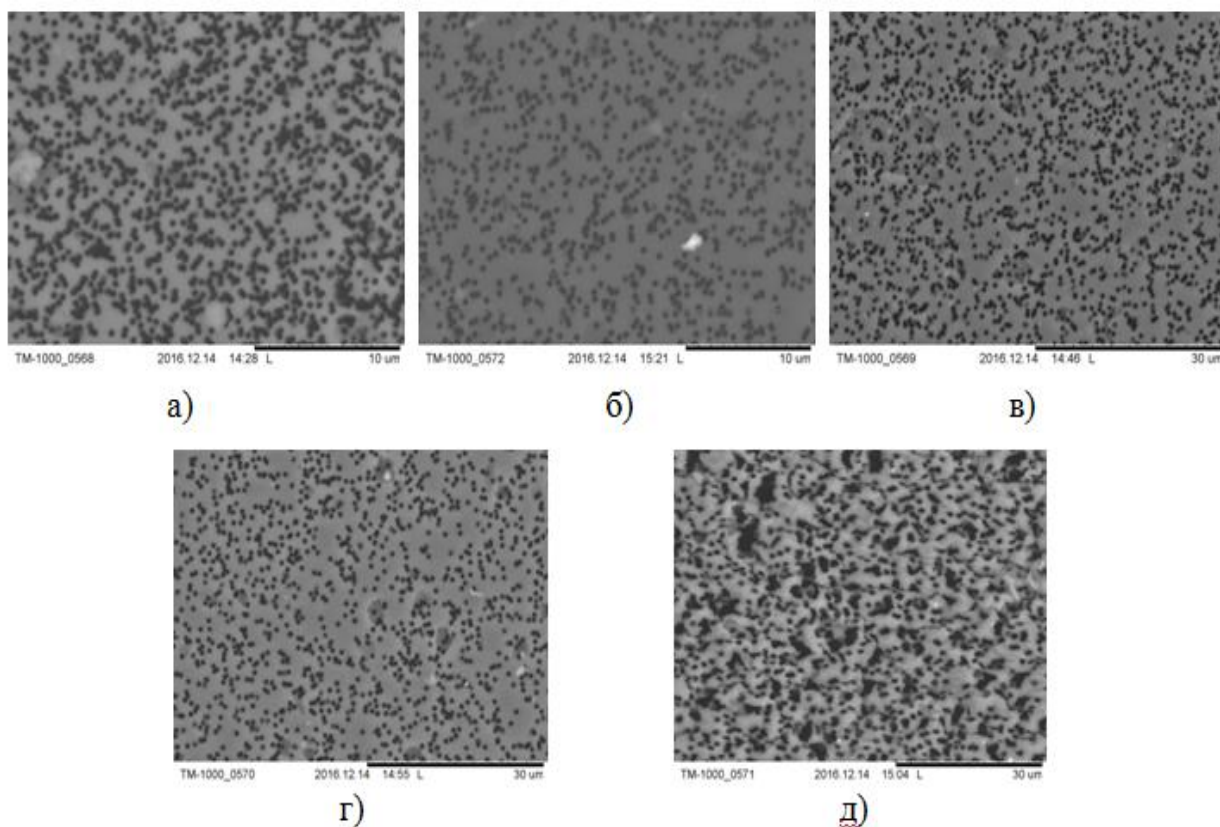


Рисунок 14 – Электронные микрофотографии поверхности ПЭТФ ТМ облученных УФО в течение 20 мин (а), 30 мин (б), 40 мин (в), 50 мин (г), 60 мин (д)

Образцы, облученные УФО в течение 50 и 60 мин после травления в течение 10 минут в растворе щелочи NaOH стали неработоспособными, потеряли прочность и легко рвутся на куски.

На рисунке 15 представлены зависимости диаметров пор этих образцов от времени УФО.

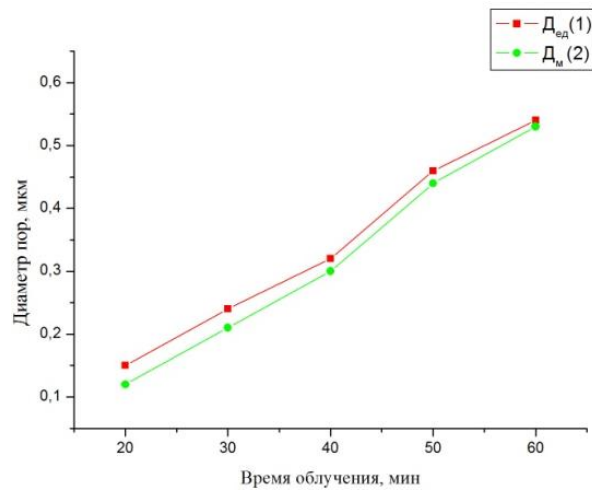


Рисунок 15 – Зависимость диаметров пор от времени УФО

Как видно из графика наиболее оптимальное время травления для получения сквозных цилиндрической формы пор является 40 мин.

На рисунке 16 представлены зависимости диаметров пор ТМ от времени травления образцов для 40 мин УФО.

Где D_e – диаметр единичных пор;

D_m – диаметр массовых пор;

Q – проницаемость по воздуху.

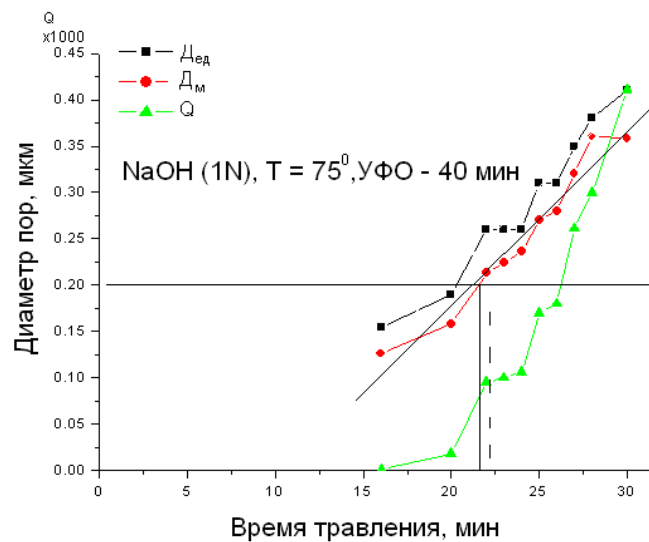


Рисунок 17 – График зависимости диаметров пор ТМ от времени травлении для 40 мин УФО

Далее по этим данным мы выбирали режимы облучение УФО и травление ПЭТФ для получения образцов ТМ.

Традиционные ТМ со сквозными цилиндрическими порами имеют диапазон диаметров пор от 0,1 до 1 мкм. Такие трековые мембраны не подходят для процессов ультра – и нанофильтрации. Для разделения высокомолекулярных соединений и деминерализации воды нужны мембраны с селективным слоем, у которых поры в диапазоне от 0,5 до 10 нм. Поэтому была поставлена задача получения на основе классической мембраны биполярных ТМ с полупроницаемыми слоями.

3.4 Методика магнетронного нанесения Al_2O_3 на поверхность ТМ матрицы

Напыление оксида алюминия на поверхность ТМ проводили на установке ВУП-5М (рисунок 18) в ТУСУР на кафедре физической электроники с помощью метода магнетронного распыления в вакууме.



Рисунок 18 - Комплект вакуумного оборудования

В качестве рабочего газа использовали аргон, скорость потока которого составляла $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. Остаточное давление воздуха в вакуумной камере до начала проведения процесса составляло $\sim 10^{-4}$ мбар, рабочее давление аргона во

время его проведения $\sim 6,8 \cdot 10^{-3}$ мбар. Процесс осаждения проводили при мощности разряда 50 Вт. В качестве мишени использовали пластину оксида алюминия толщиной 2,5 см и размером 3,5×3,5 см. Скорость распыления покрытия составляла 6 нм/мин. Толщину покрытия варьировали от 100 до 600 Å; неравномерность толщины покрытия на образцах составляла не более 5%.

3.5 Химическая термоиницированная прививочная полимеризация стирола на поверхность ПЭТФ ТМ

С целью повышения гидрофильности поверхности ТМ в одну группу исследуемых образцов была проведена термоиницированная прививочная полимеризация (ХТП) стирола. При проведении ХТП стирола образцы ПЭТФ ТМ предварительно взвешивали на весах, а затем помещали в колбу со стиролом (100 г/л). Реакционные системы барботировали азотом в течение 20 минут, чтобы избавиться от кислорода, так как кислород мешает привить образцы. Затем колбу помещали в термостат. Полимеризация проводили при 70⁰С в течение 4 ч. После окончания полимеризации образцы вынимали из колбы, промывались в толуоле, высушивали и повторно взвешивали на весах. Степень прививки α была рассчитана гравиметрическим методом [57] по формуле:

$$\alpha = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

где α – степень прививки, %;

m_0 – масса образца до прививки, г;

m_i – масса образца после прививки, г.

3.6 Лабораторная установка для мембранного разделения

При разработке установки для разделения растворов, прежде всего, необходимо было выбрать материалы химически стойкие, тип конструкции мембранного модуля, определить его габаритные и характеристические размеры, а также подобрать основные комплектующие детали для сборки мембранного аппарата: корпус, уплотнительные и соединительные элементы, элементы крепления и т.п.

Исследование про изучение процессов, воздействия внешнего электрического поля на растворы солей, проводилось в гомеотропной геометрии: направление вектора напряженности электрического поля перпендикулярно плоскости электродов. Экспериментальная лабораторная установка включает в себя двухсекционную ячейку (рисунок 19). Размеры ячейки: длина: ширина: высота – $10 \times 10 \times 10$ см. Внутренний объем – 40 дм^3 .

Между секциями расположена изолированная от раствора мембрана, которую можно легко менять. Секции изготовлены из материала полистирол, который имеет высокую электрическую прочность, инертен в различных средах (в том числе агрессивных) и технологичен. Толщина боковых стенок ячейки составляет 30 мм. Такая толщина позволила исключить неравномерное сжатие ячейки при сборке и, таким образом, обеспечивалась необходимая герметичность. Для уплотнения соединений секций и мембран применялись силиконовые прокладки толщиной 0,5 мм.

Ячейка собиралась при помощи четырех стальных шпилек (рисунок 19). Гайки увеличенной длиной для возможности более сильной стяжки ячейки. С целью исключения возможности электрического контакта металлических шпилек с электродами из Pt их основная часть, находилась ближе к наружному краю ячейки и была изолирована.



Рисунок 19 – Экспериментальная разделительная ячейка

В верхней части ячейки имеется отверстие для подачи и отбора раствора, также на боковых стенках имеются отверстия под шпильки для сборки двух секций ячейки. Наружные размеры секции: длина – 100 мм, ширина–100 мм, толщина– 20 мм. Внутренние размеры: 70×70 мм.

Преимуществами установки являются:

1. Малые габаритные размеры;
2. Простота изготовления;
3. Относительная дешевизна материала.

Для проведения исследований электромембранного разделения был использован регулируемый источник постоянного тока с визуализацией напряжения по стрелочному прибору. В схеме было предусмотрено возможность изменения полярности при подачи напряжения на Pt электродах ячейки. Так как для проведения исследований нам необходимо использовать мембрану с разными порами, данная установка позволяла достаточно просто заменять мембрану без ее разрушения.

Следует отметить отличительную особенность этой установки: в ней проводились одностороннее травление латентных треков облученного полимера, а также исследовался процесс электромембранного разделения растворов.

3.7 Методы изучения свойств мембран и растворов

3.7.1 Определение количества полимера, осажденного на мембране

В процессе исследования разделения растворов оказалось, что на одной из сторон мембраны осаждался осадок в виде геля. В качестве метода определения толщины пленок Al_2O_3 применялся весовой метод с использованием чувствительных электрических весов с 49 чувствительностью 10 гм. Количество осадка, осажденного на мембране, определяли гравиметрическим методом (57) по привесу массы мембраны, используя соотношение:

$$Q_g = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

где α – количество осадка, %;

m_0 – масса исходной мембраны, г;

m_g – масса мембраны после обработки в плазме, г.

3.7.2 Определение плотности пор

Плотность пор в образцах ТМ со сквозными порами определяли с помощью микроскопических исследований на сканирующем электронном микроскопе НІТАСНІ ТМ-1000. На электронном микроскопе получали микрофотографии поверхности мембраны, затем подсчитывали числа пор на определенной площади. Статистическая погрешность при определении плотности треков данными методами составляла, как правило, менее 5%. А также плотность пор контролировалась методом пузырька.

3.7.3 Измерение контактного угла

Степень гидрофильности поверхности пленочных образцов определяли по изменению краевого угла смачивания по воде.

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение на границе раздела вещества и воды. Если $\theta < 90^\circ$, то поверхность является гидрофильной. Поверхностное натяжение на границе раздела твёрдого тела с водой у такой поверхности меньше, чем на границе раздела твёрдого тела с воздухом. Чем меньше краевой угол смачивания, тем выше гидрофильность поверхности. На предельно гидрофильных поверхностях имеет место растекание воды. Если $\theta > 90^\circ$, то поверхность является гидрофобной. На таких поверхностях вода собирается в капли.

Исследование поверхностных характеристик образцов проводили с помощью измерения краевых углов смачивания (θ) по методу лежащей капли. Для этого каплю рабочей жидкости объемом порядка 15 мкл наносили из микрошприца на поверхность образцов. Краевой угол смачивания определяли гониометрическим методом, исходя из основных размеров капли по формулам [58]:

при $\theta < 90^\circ$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2h_k r_k}{r_k^2 - h_k^2}, \quad (6)$$

при $\theta > 90^\circ$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sqrt{2h_k r_k - h_k^2}}{r_k - h_k} \quad (7)$$

где θ – краевой угол смачивания;

r_k – радиус площади контакта капли с поверхностью, $r_k = D_k/2$;

h_k – высота капли.

Погрешность измерений краевого угла смачивания данным методом не превышает 5%.

3.7.4 Титриметрический метод

После исследования процесса электромембранного разделения ионов CaCl_2 и MgCl_2 в растворе через АСТМ с помощью автоматического титратора

определялась концентрация модельных растворов, как исходных, так и исследуемых. Для определения содержания кальция в 1 мл исследуемого раствора добавляют 2 мл 8 % NaOH, 1 мерную ложечку (0,2-0,3 г) индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую. Для определения магния в 1 мл исследуемого раствора добавляют 5 мл аммиачно-буферного раствора, 1 мерную ложечку (0,2-0,3 г) хрома темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из сиреневой в голубую [59].

Приготовление реактивов для проведения титрования:

1. Раствор Трилона Б: 0,1 н – раствор готовится из стандарт-титра (фиксанала) трилона Б с молярной концентрацией эквивалента вещества 0,1 н и фактором эквивалентности 0,5. Содержимое фиксанала разводят в 1 л дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

2. Раствор гидроксида натрия, 8 %-ный – растворяют 40 г гидроксида натрия в 460 мл дистиллированной воды.

3. Индикатор мурексид – в ступке 100 г хлорида натрия тщательно растирают с 0,2 г мурексида.

Концентрацию в растворе Ca^{2+} определяли по следующей формуле:

$$C = \frac{20,04 \cdot k \cdot M \cdot V_{\text{тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \text{ мг / л} \quad (8)$$

где 20,04 – масса моля количества вещества эквивалента кальция ($1/2 \text{ Ca}^{2+}$), г/моль;

k- поправочный коэффициент к нормальности трилона Б;

M – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л КВЭ;

$V_{\text{тр.Б}}$ – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, мл;

$V_{\text{пр}}$ – объем пробы воды, взятый для титрования, мл.

Пересчет концентрации кальция из мг/мл в моль/л КВЭ:

$$C_1 = \frac{C}{20,04}, \text{ моль / л} \cdot \text{КВЭ} \quad (9)$$

Пересчет концентрации кальция из моль/л в н КВЭ:

$$C_2 = \frac{C_1}{1000}, \text{н} \quad (10)$$

Концентрацию в растворе Mg^{2+} определяли по формуле Ж [60] воды:

$$C = \frac{12,26 \cdot k \cdot M \cdot V_{\text{г.б}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \text{мг/л} \quad (11)$$

где 12,26 – масса моля количества эквивалента Mg^{2+} , г/моль.

3.7.5 Спектрофотометрический метод

Оптические исследования полупроводниковых растворов хлоридов кальция и магния проводились на спектрофотометре с помощью спектрофотометра «СПЕКС ССП- 310», в следующих диапазонах длин волн: $\lambda = (210 - 1000)$ нм. Снимались спектральные зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$.

Для измерения оптических спектров пропускания и отражения образцов в диапазоне 200 – 1000 нм служили два измерительных стенда, в которых использованы спектрометры. Диапазон измерения на каждом стенде ограничивался источником излучения. У одного стенда диапазон измерений 200 – 400 нм обеспечивала дейтериевая лампа ЛД2 (D). Другой позволял измерять спектры отражения и пропускания в диапазоне 400 – 1000 нм, в нем источником излучения служила галогеновая лампа.

Для измерения спектра отражения в стенде использован специальный разветвленный световод, через который световой поток от лампы подавался на образец через центральное оптоволокно, а отраженный – через шесть волокон, смонтированных вокруг центрального. По спектрам $T(\lambda)$ в видимом диапазоне определялись частотные дисперсии показателей преломления и поглощения, а также толщины пленок. Относительная погрешность не превышала 5 %.

У полученных растворов были измерены оптические характеристики. С целью определения влияния времени разделения ионов через

электромембранные процессы и других параметров на оптические свойства растворов, измерялся их коэффициент поглощения как функция длины волны.

3.8 Электронно-микроскопические методы

Для изучения морфологии поверхности и элементный состав образцов использовался сканирующий электронный микроскоп «НИТАСНИ ТМ-1000» (Кафедра физической электроники, ТУСУР), оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором с программным обеспечением.

Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа с разрешением 10 нм. Топографическая съемка проводилась в режиме фокуса при увеличениях $M = 5000-10000$. Основная часть фотографий получена в режиме отраженных электронов.

В некоторых случаях проводили просмотр поперечных сколов образцов, что позволяло определять форму каналов пор. Для получения четкого скола с образцов мембран их предварительно подвергали воздействию УФ-излучения с целью разрушения исходной полимерной матрицы.

Более точно диаметр пор в ТМ определялся метод пузырька и вычислялся по формуле:

$$d = \frac{0,65}{P} \quad (12)$$

где d - диаметр пор, мкм;

P – давление, кг/см^2 .

На микрофотографиях, полученных образцов, выбиралась определенная область, и проводился рентгенофлуоресцентный анализ с заданной области. В основу метода положено сканирование электронным лучом в X- и Y-направлениях поверхности объекта (использовались детекторы рентгеновского излучения). Исследования проводились в рабочем вакууме $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па. Область сканирования располагалась перпендикулярно главной оптической оси.

3.9 Исследование процесса электромембранного разделения ионов CaCl_2 и MgCl_2 в растворе с помощью биполярной трековой мембраны

В процессе электромембранного разделения растворов происходит изменение электрохимических свойств. Эти изменения контролировались методами вольт-амперометрии.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) растворов проводили на постоянном токе в диапазоне от 0 до +7 В по методике [61] при помощи потенциостата. Меняя расстояние электродов, температуру раствора и подавая определенные значения напряжения, наблюдали за изменением тока.

Для измерений была использована двухкамерная ячейка с Pt электродами, содержащая водный раствор хлористого кальция и магния с одинаковой концентрацией справа и слева от мембраны. Объем каждой камеры составлял 150 мл, рабочая площадь мембраны – 10 см². Электроды были погружены в раствор электролита каждой из камер на расстоянии 7 мм от поверхности мембраны. Для подавления явления электродной поляризации электроды использовались с большой поверхностью. Концентрацию раствора хлористого кальция и магния составляла 0,5 моль/л.

Концентрация раствора в той и другой ванне контролировалась с помощью метода титрования, как на начальном этапе экспериментов, так и при дальнейшем проведении экспериментальных исследований по электромембранной фильтрации. В качестве индикаторов для титрования Mg^{2+} был использован хром темно-синий с аммиачно-буферным раствором, а в качестве нейтрализующего раствора – ЭДТА 0,1 н. Для титрования Ca^{2+} в качестве индикатора был использован мурексид и 8% гидроксид натрия и нейтрализующий раствор – ЭДТА 0,1 н.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

4.1 Исследование процесса модификации ПЭТФ ТМ методом магнетронного распыления

Исследование процесса модификации ПЭТФ ТМ в плазме магнетронного распыления Al_2O_3 показывает, что с ростом времени обработки наблюдается прирост массы образцов, связанный с осаждением полимера на поверхность образца. При этом толщина мембран увеличивается, а эффективный диаметр пор уменьшается (таблица 1). Это свидетельствует о том, что осаждение полимера происходит как на поверхности мембран, так и на стенках ее пор.

Таблица 1 – Изменение характеристик мембраны в процессе обработки в плазме

Параметры	Исходная ПЭТФ ТМ	Мембрана, обработанная в разряде	
		2 мин	6 мин
Увеличение массы образца, %	0,23	34,66	64,02
Толщина осажденного слоя полимера, нм	10,0	60	120
Эффективный диаметр пор, нм	85	63,5	37,5
Пористое покрытие Al_2O_3 , нм	-	5	8
Краевой угол смачивания, град	90	60	40

Электронно-микроскопическое исследование поверхности модифицированных мембран показывает, что осаждение полимера в разряде при выбранных параметрах происходит преимущественно на поверхности образцов (рисунок 20). Причем для мембраны с диаметром пор 85 нм, обработанной в течение 2 мин, наблюдается лишь незначительное уменьшение диаметра пор на поверхности, а мембраны, обработанные в течение 6 мин, значительно уменьшается в диаметре пор.

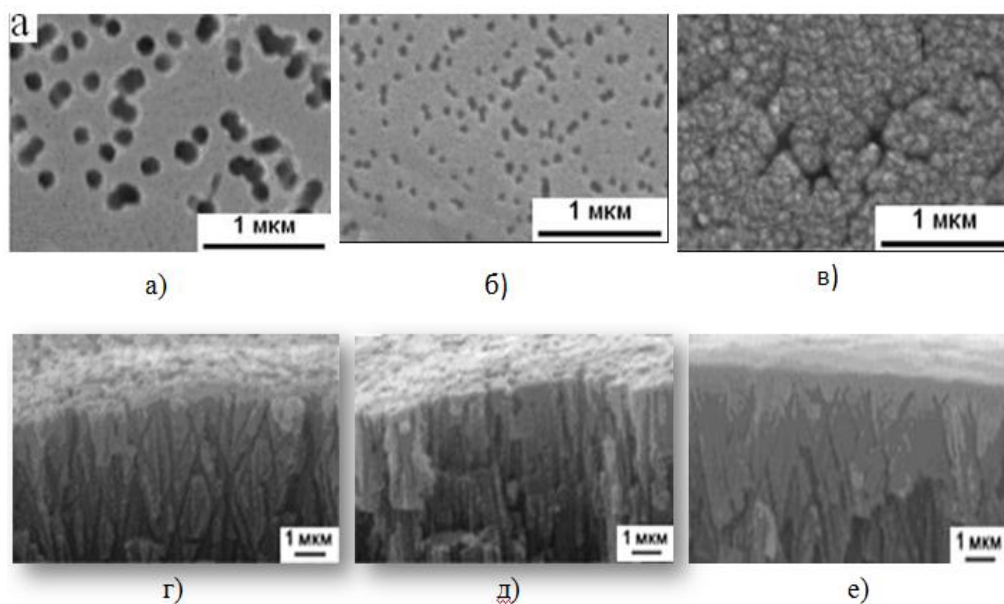


Рисунок 20 – Электронные микрофотографии поверхности и поперечных сколов исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 85 нм (а, г) и образцов мембран, напыленных на поверхность магнетронным распылением слоя Al_2O_3 в течение 2 мин (б, д), 6 мин (в, е)

Поры, данных мембран, обработанные в течение 2 мин в этом случае открыты (рисунок 20 б), толщина осажденного слоя полимера на поверхности мембраны с исходным диаметром пор 85 нм равна 63,5 нм, а для мембраны, обработанной в течение 6 мин, составляет 37,5 нм. Для мембран с диаметром пор 85 нм, обработанных в течение 2 и 6 мин, толщина осажденного слоя полимера возрастает в 1,7 раза. Исследование поверхностей и поперечных сколов (рисунок 20) таких мембран с помощью электронной микроскопии показало, что на их поверхности образуется слой Al_2O_3 , которое частично перекрывает поры.

Увеличение длительности нанесения оксида алюминия до 2 мин мембрана с исходным диаметром пор 85 нм и до 6 мин приводит к возрастанию толщины осажденного слоя полимера, что вызывает более существенное уменьшение величины газопроницаемости (таблица 1).

Проведенные расчеты показывают, что эффективный диаметр пор мембран, на поверхности которых формируется полупроницаемый слой

оксидов, существенно уменьшается. Это означает, что диаметр пор нанесенного магнетронным распылением слоя Al_2O_3 намного меньше диаметра пор исходных мембран и составляет, по-видимому, всего несколько единиц нм.

Из данных электронной микроскопии, представленных на рисунках 20 можно видеть, что оксидная пленка, образованная при распылении, сравнительно быстро увеличивается в толщине и при проведении процесса распыления Al_2O_3 уже в течение 6 мин для мембраны с исходным диаметром пор 85 нм частично закрывает поры на поверхности.

Однако из этих данных трудно определить как полимер, образованный в плазме, распределяется внутри пор мембран. Также трудно определить геометрию пор в слое полимера, осажденного на мембранной поверхности. Мы можем только предполагать, как эти процессы происходят на самом деле.

Мы полагаем, что Al_2O_3 осаждается в каналах пор на некоторой глубине от входа, но это невозможно видеть на микрофотографиях поперечных сколов мембран. При обработке в течение короткого времени (2 и 6 мин для мембраны с диаметром пор 85 нм) наблюдается формирование тонкой пленки оксида на поверхности мембран и внутренней поверхности пор на некоторой глубине от входа пленки на их поверхности и дальнейшее уменьшение диаметра пор в осажденном слое оксида. Длительное время обработки вызывает дальнейший рост оксида на поверхности мембраны, что приводит к частичному закрытию каналов пор в осажденном слое. При дальнейшем увеличении времени обработки происходит сглаживание поверхности осажденного слоя и поверхность мембран становится ровной.

Исследование поверхностных свойств исходных мембран показывает, что они характеризуется практически одинаковой степенью гидрофильности. Действительно, величина краевого угла смачивания (θ) для мембраны с диаметром пор 85 нм равна 90° . Распыление Al_2O_3 на ПЭТФ ТМ приводит к гидрофобизации их поверхности.

При магнетронном распылении с увеличением толщины покрытий полимера, угол смачивания уменьшается. Капля растекается по всей поверхности (таблица 1).

4.2 Исследование процесса ХТП стирола к ПЭТФ

С целью повышения гидрофильности поверхности ТМ была проведена химическая термоинициированная прививочная полимеризация (ХТП) стирола на поверхность пор ПЭТФ ТМ (рисунок 21).

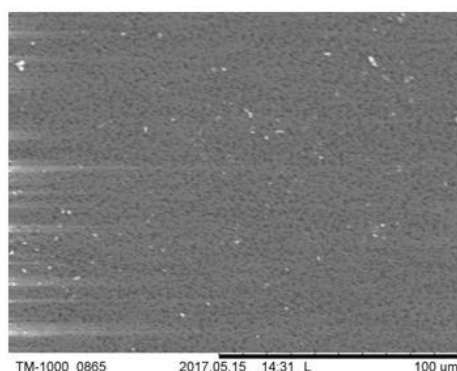


Рисунок 21 – Микрофотография привитого образца

С помощью метода растекающейся капли был измерен краевой угол смачивания материала до химической термоинициированной прививочной полимеризации и после нее. После тщательного анализа экспериментальных данных был сделан вывод, что краевой угол смачивания (θ) поверхности трековой мембраны после ХТП стирола стал меньше, чем угол θ исходной ТМ (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты ХТП стирола к ПЭТФ

Параметры	m_o , г	m_i , г	α , %	θ , град
Привитый образец	0,129	0,143	10,85	70

4.3 Исследование элементного состава образцов

Для исследования химического состава пленок использован метод рентгенофлуоресцентного микроанализа (РЭМ). Измерение РЭМ выполнено на сканирующем электронном спектрометре HITACHI TM-1000.

Исследование химического состава напыленных образцов показал содержание следующих элементов в процентном содержании: $^{27}\text{Al}^{13}$, $^{16}\text{O}^8$, $^{19}\text{F}^9$, $^{14}\text{N}^7$ (рисунок 22).

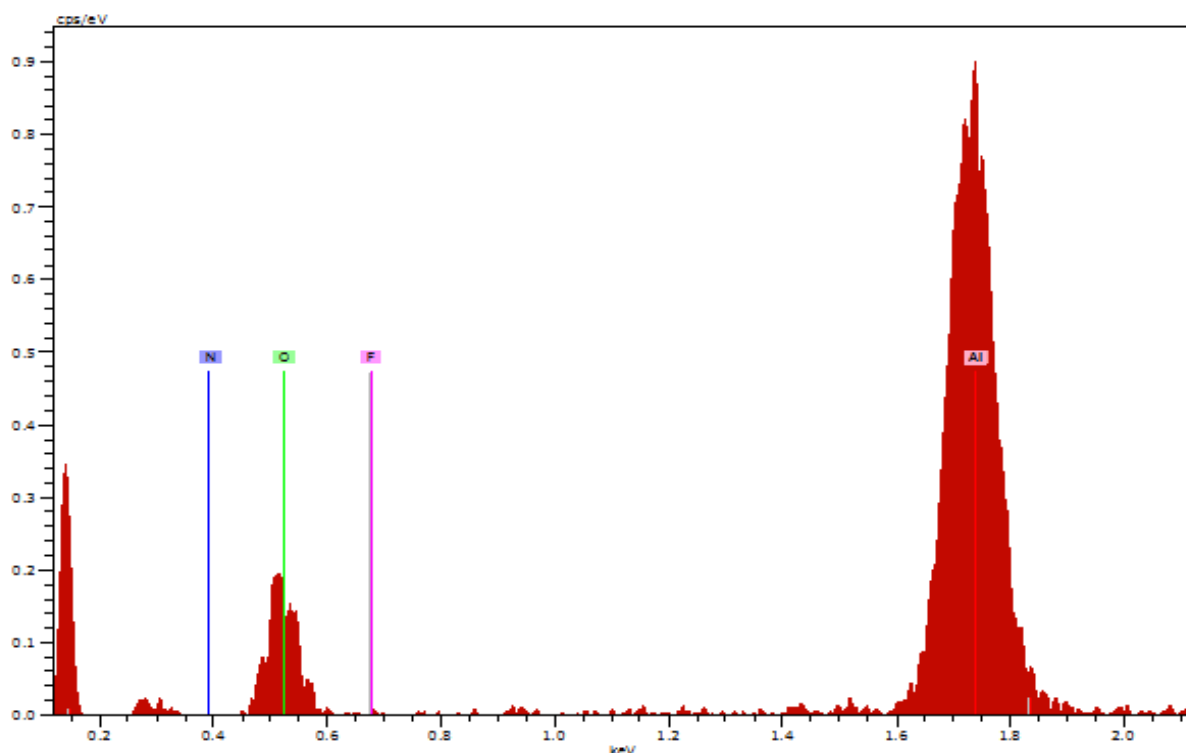


Рисунок 22 –Элементный состав ПЭТФ ТП с напыленным слоем Al_2O_3

На рисунке 23 приведено процентное содержание элементов в образцах, полученных методом магнетронного распыления оксида алюминия на поверхность ПЭТФ ТМ.

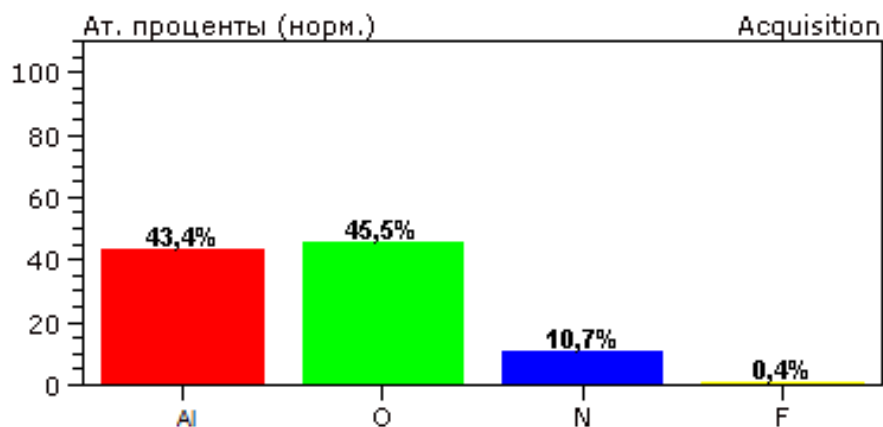


Рисунок 23 – Процентное содержание элементов в ПЭТФ ТМ с напыленным слоем Al_2O_3

В результате исследования химического состава привитого образца после фильтрации были обнаружены следующие элементы: $^{12}\text{C}^6$, $^{40}\text{Ca}^{20}$, $^{16}\text{O}^8$.

На рисунке 24 представлен спектральный анализ привитого образца.

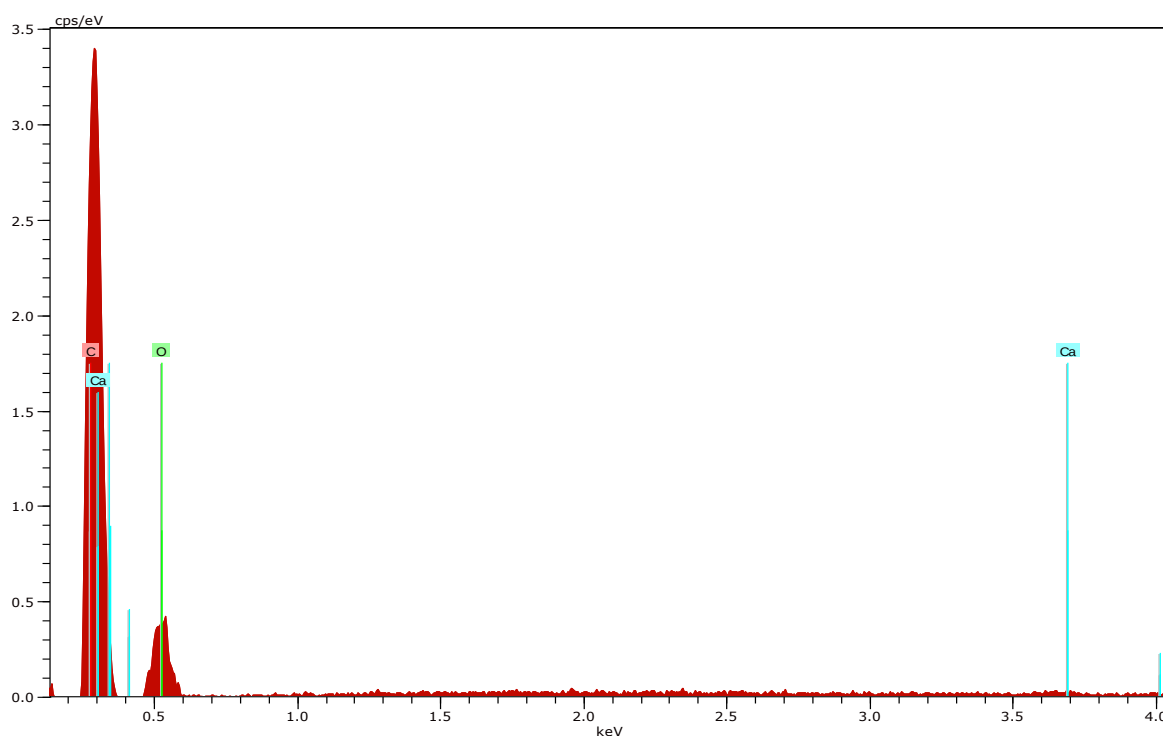


Рисунок 24 – Элементный состав привитого образца

Наличие $^{40}\text{Ca}^{20}$ подтверждает, что ионы кальция при фильтрации концентрируются на поверхности трековой мембраны. Химический состав образца представлен на рисунке 25.

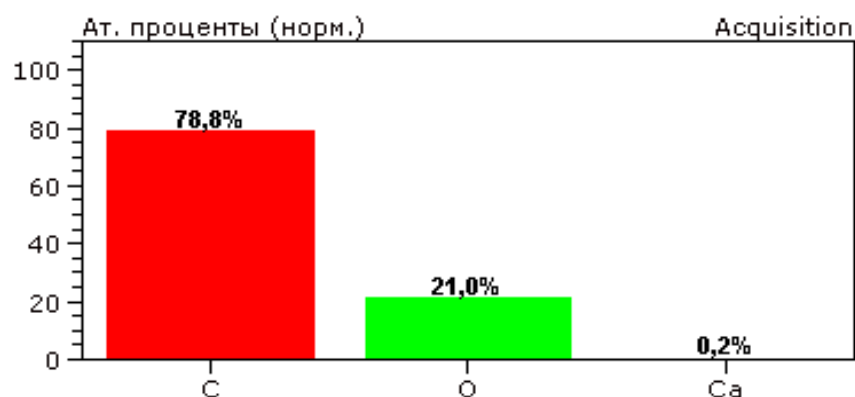
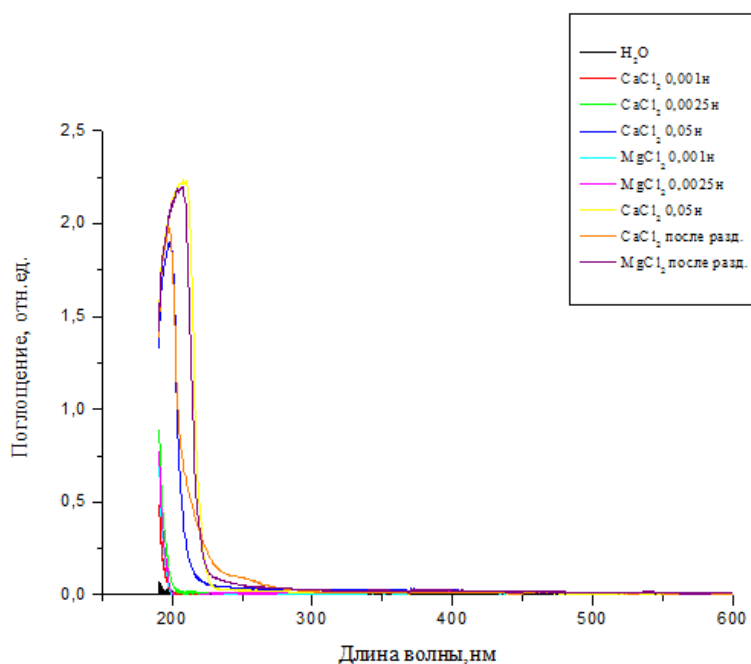


Рисунок 25 – Процентное содержание элементов в привитом образце после фильтрации

4.4 Оптические свойства модельных растворов до и после разделения

УФ-спектроскопия выявила спектры пропускания длин волн для стандартных растворов CaCl_2 и MgCl_2 . Полученные данные показали, что все растворы не пропускают свет, длина волны которых находится в ультрафиолетовой области. Пропускание начинается в видимой области спектра в диапазоне между 350-380 нм и достигает максимального значения 70-80 % в конце видимого диапазона рядом с инфракрасной областью (рисунок 26).



4.5 Измерение вольт-амперных характеристик мембран

Результаты измерения ВАХ мембран показывают, что электрическая проводимость исходных ПЭТФ ТМ не зависит от направления тока (рисунок 27) . С увеличением расстояния между электродами подвижность ионов Mg^{2+} увеличивается. Во всех образцах при нагревании раствора до $t=30^{\circ}C$ ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} перемешиваются, в результате ВАХ данного раствора сильно отличается с ВАХ исходного раствора.

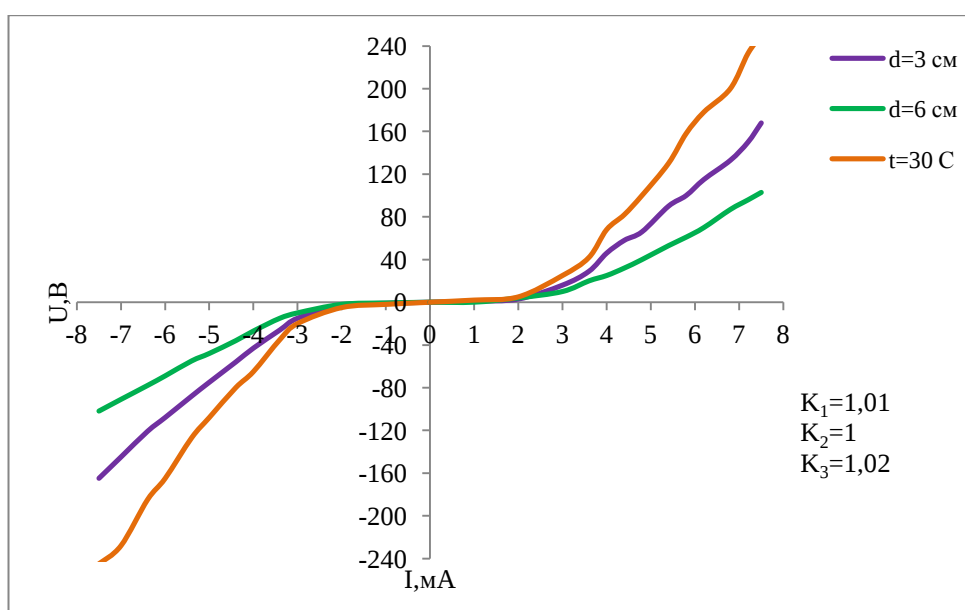


Рисунок 27 – Вольт-амперные характеристики растворов $CaCl_2$ и $MgCl_2$ с концентрациями 0,25 моль/л через ПЭТФ ТМ

Для сравнения ВАХ растворов $CaCl_2$ и $MgCl_2$ при фильтрации через исходную мембрану с цилиндрическими порами, была измерена ВАХ при разделении этих растворов с той же концентрацией, но с использованием мембран с бутылочной формой пор. Результаты исследования показали, что ВАХ этих растворов меняется при смене полярности (рисунок 28). Это означает, что разделение зависит от диаметра пор мембран используемых для разделения ионов.

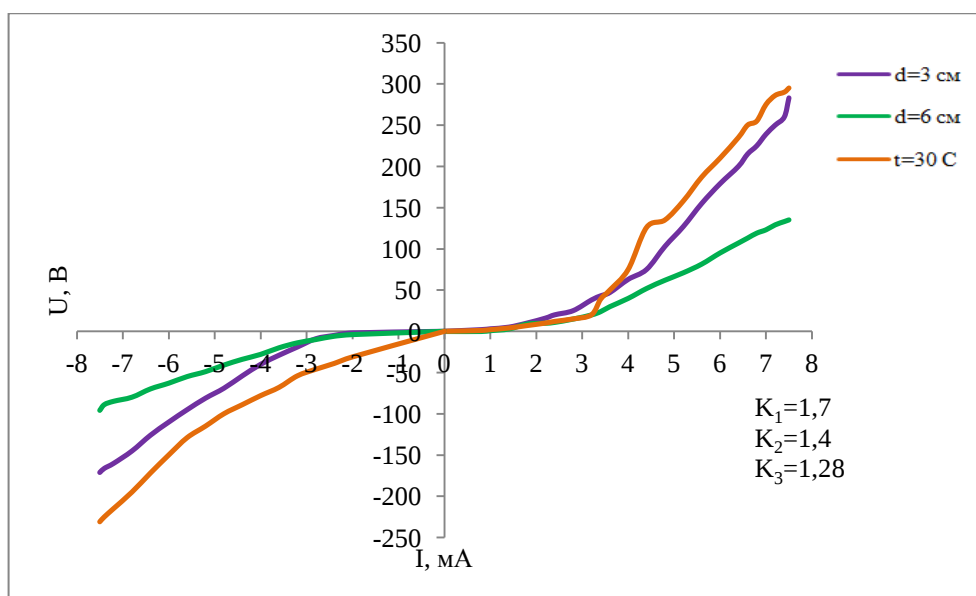


Рисунок 28 – Вольт-амперные характеристики растворов CaCl_2 и MgCl_2 с концентрациями 0,25 моль/л через мембрану с бутылочной формой пор

Анализ ВАХ модифицированных мембран показывает, что их проводимость зависит от направления тока (рисунок 29). Это означает, что осаждение слоя полимера при магнетронном распылении приводит к появлению у композитных мембран асимметрии проводимости – выпрямляющего эффекта, сходного с р-п переходом в полупроводниках.

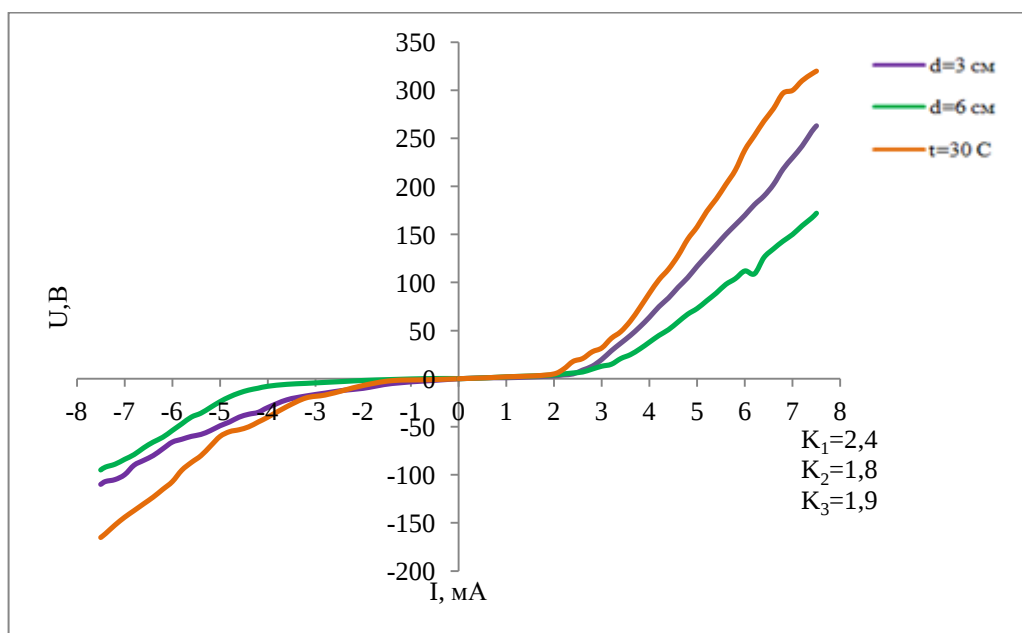


Рисунок 29 – Вольт-амперные характеристики растворов CaCl_2 и MgCl_2 с концентрациями 0,25 моль/л через ПЭТФ ТМ с напыленным слоем Al_2O_3

Анализ полученных данных показывает, что для композитных мембран с напыленным слоем Al_2O_3 уменьшение переноса ионов в порах возрастает, что может быть объяснено сужением каналов пор, а также увеличением общей толщины мембраны, что подтверждается меньшими значениями геометрической емкости композитных мембран.

Для ПЭТФ ТМ с конической формой пор эффект асимметрии проводимости известен и достаточно подробно описан в ряде публикаций [62-64]. Согласно результатам этих исследований асимметрия проводимости обусловлена не только геометрией пор, но и наличием гелевой фазы в узкой части поры, образующейся в результате набухания поверхностного слоя мембраны [62,63], или наличием на поверхности пор фиксированных заряженных групп [64].

На рисунке 30 приведена ВАХ растворов CaCl_2 и MgCl_2 с концентрациями 0,25 моль/л через мембрану с ХТП стирола.

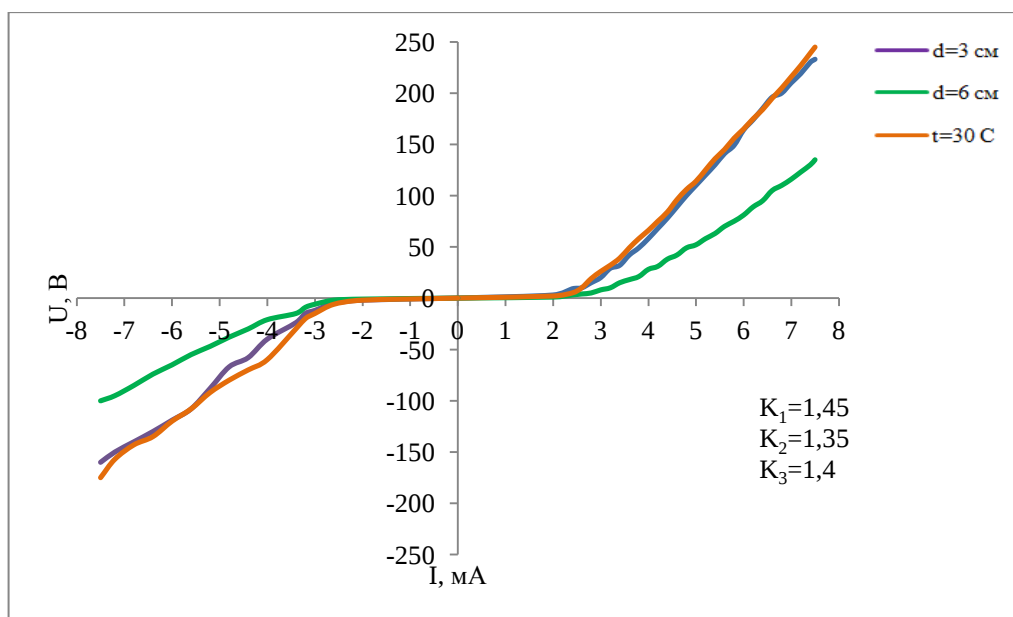


Рисунок 30 – Вольт-амперные характеристики растворов CaCl_2 и MgCl_2 с концентрациями 0,25 моль/л через мембрану с ХТП стирола

Из графика видно, что при нагревании раствора до $t=30^\circ\text{C}$ и при небольших расстояниях между электродами подвижность ионов увеличиваются, но их ВАХ друг от друга не отличаются. Поэтому, можно

сделать вывод о том, что в нашем случае, при фильтрации растворов через мембрану с ХТП стирола выбранная температура ($t=30^{\circ}\text{C}$) раствора на подвижность ионов сильно не влияет. При смене полярности наблюдается уменьшение скорости ионов, что обусловлено сужением пор при химическом воздействии.

Результаты исследования электромембранного разделения модельных растворов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание ионов кальция и магния в растворе

Образец	Содержание ионов, мг/л			
	1-полярность		2-полярность	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
ПЭТФ ТМ	1002	2553,6	2845,6	3040
ТМ с порами «бутылочной» формы	3206,4	2432	2605,2	3283,2
Мембрана, обработанная в плазме	2404,8	3769,6	2796,8	2204,4
Мембрана с ХТП стирола	2410	2796,8	2980,2	2201,6

5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

5.1 Технико-экономическое обоснование ВКР

Настоящая магистерская диссертация представляет собой исследование процессов дрейфа ионов Са и Mg в водных растворах солей с помощью селективной фильтрации через трековую мембрану.

Научно-исследовательская и опытно-конструкторская работа (НИОКР) – это комплекс разнородных процессов труда, направленных на решение определённых научных и технических проблем. Для того, чтобы затраты на НИОКР давали полную отдачу, необходимо при планировании, организации и проведении НИОКР, обеспечить её максимальную эффективность в отношении качества и времени выполнения работ. Целью планирования НИОКР является организация научного исследования, определение требуемого количества исполнителей по теме и сметы затрат по выполнению работ.

Разные исследования, в зависимости от задач, поставленных перед исполнителями, классифицируются следующим образом:

- а) Теоретические или фундаментальные;
- б) Поисковые;
- в) Прикладного характера.

Теоретические – это такие работы, которые проводятся в малоисследованных областях науки. Итогом их является установление общих закономерностей протекания тех или иных процессов.

Поисковые – это работы, проводимые с целью выявления каких-либо законов и закономерностей.

Целью прикладной НИОКР является техническое и экономическое обоснование нового технологического процесса.

Данная работа относится к числу поисковых работ.

5.2 Потенциальные потребители результатов исследования

На сегодняшний день оценка коммерческой ценности разработки является обязательным условием поиска источников финансирования научного исследования и коммерциализации его результатов. Для разработчиков эта часть имеет большое значение, так как они должны представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований.

Оценка позволяет ученому не только улучшить технические параметры, но и создать конкурентоспособную разработку, отвечающую современным требованиям, а также найти партнеров для дальнейшего проведения научного исследования и внедрения его результатов в промышленный оборот.

Конечным продуктом данного научного исследования является полимерная функциональная трековая мембрана и ее физико-химические свойства. Сегментам рынка данной продукции можно отнести здравоохранительные и учебные учреждения, физические лица.

5.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ – (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта [65]. Он проводится в несколько этапов.

В первом этапе описываются сильные и слабые стороны проекта, выявляются возможности и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Соответствия или несоответствия помогут выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках данного этапа строится интерактивная матрица проекта (таблица 5). Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы

SWOT. Каждый фактор помечаем либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (таблица 4).

Таблица 4 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ППМ. С2. Низкозатратные высокоэффективные мембранные материалы для топливных элементов. С3. Радиационно-прививочная полимеризация не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта. С4. Большие возможности управления структурой и морфологией матрицы ППМ. С5. Экологичность технологии.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Литературные данные о полимерных наполнителях немногочисленны. Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата. Сл3. Недостаток финансовых средств. Сл4. Проблемы материального обеспечения
Возможности: В1. Использование научно-исследовательские достижения ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Повышение стоимости конкурентных разработок		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У3. У руководства НИР проблемы с материально-техническим обеспечением		

Таблица 5 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	-	0	+	-
	B2	-	-	-	-	+
	B3	-	0	0	-	0

Слабые стороны проекта				
	Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4
Возможности проекта	B1	-	+	+
	B2	-	-	0
	B3	-	0	0

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	0	-	0	0	0
	У2	0	-	0	0	-
	У3	+	-	-	-	-
	У4	-	-	-	-	-

Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4
	У1	-	-	0	0
	У2	-	-	0	-
	У3	0	-	-	+

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 6).

Таблица 6 - Итоговая матрица SWOT – анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: C1. Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ТМ. C2. Низкозатратные высокоэффективные мембранные материалы для разделения модельных растворов. C3. Радиационно-прививочная полимеризация не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Литературные данные о полимерных наполнителях немногочисленны. Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата. Сл3. Недостаток финансовых средств. Сл4. Проблемы материального обеспечения
--	---	---

	С4. Большие возможности управления структурой и морфологией матрицы ТМ. С5. Экологичность технологии.	
Возможности: В1. Использование в качестве научно-исследовательского достижения ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Высокая стоимость разработок конкурентов	При использовании инновационной инфраструктуры ТПУ упрощается проведения процессов модифицирования полимерных пленок, с помощью которого появиться возможность получения ТМ различного состава. Для проведения радиационно-прививочной полимеризации применяют широкий спектр различных источников ионизирующего излучения, что возможно при использовании инновационной инфраструктуры ТПУ. Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта.	Малые источники информации по полимерным наполнителям. Естественные ограничения по радиационной безопасности не всегда позволяют выбирать желаемые интенсивности излучения и энергетический спектр. Если использовать инновационную инфраструктуру ТПУ, то появится возможность избавиться от недостатка финансовых средств.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У3 Промышленное использование пока ограничено	На сегодняшний день существует широкий спектр различных методов модифицирования, которые широко применяются в других научных организациях, поэтому может возникнуть проблема вывода ТМ на рынок	Отсутствие спроса на новые технологии, могут ограничить поступление финансовых средств.

5.4 Планирование работы

В настоящее время наука в значительной степени определяет темпы технического прогресса и роста народного благосостояния. Только рациональное использование выделяемых для науки средств, концентрация их на приоритетных направлениях, совершенствование координации деятельности научно-исследовательских учреждений, быстрое внедрение научных и

исследовательских разработок и проектов может ускорить научно-технический прогресс (НТП). Это обуславливает необходимость планирования и организации проекта.

Однако важно не только разработать ту или иную научную тему, но и провести её анализ с точки зрения экономических требований, т.е. определить затраты на разработку, продолжительность работ, рассмотреть вопрос об экономической эффективности проекта.

Экономическая часть диссертационной работы включает в себя рассмотрение следующих вопросов:

- 1) Планирование работы;
- 2) Смета затрат.

5.4.1 Планирование этапов и работ по выполнению НИОКР

Работа по теме включает в себя следующие этапы:

- 1) Обзор литературы по теме;
- 2) Сбор и обработка расчетных данных;
- 3) Подготовительный этап;
- 4) Проведение экспериментов;
- 5) Анализ результатов экспериментов;
- 5) Оформление отчёта.

Для выполнения данной дипломной работы было задействовано 2 человека:

- а) руководитель проекта;
- б) исполнитель;

Руководитель формулирует тему работы, осуществляет постановку задачи, курирует ход работ, дает необходимые консультации, контролирует проведение эксперимента на различных этапах. Исполнитель отвечает за подбор информации, сборку и обслуживание необходимого оборудования, проведение экспериментов.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления. Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Расчет параметров линейного графика требует определения продолжительности работ.

При отсутствии нормативов времени на проведение отдельных видов работ используются вероятностные оценки. Порядок составления этапов и работ приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Перечень категорий, этапов, работ и распределение исполнителей

Категория	Этап	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка ТЗ на ВКР	1	Составление и утверждение технического задания	руководитель
Выбор направления исследования	2	Изучение проблемы и подбор литературы	дипломник
	3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	дипломник
	4	Календарное планирование работ по теме	дипломник
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Экспериментальные исследования	руководитель, дипломник
	6	Анализ и обработка полученных результатов	руководитель, дипломник
	7	Расчет экспериментальных данных	дипломник
	8	Оценка эффективности полученных результатов	руководитель, дипломник
Обобщение и оценка результатов	9	Экономика, охрана труда и техника безопасности.	дипломник
	10	Подготовка к защите темы	дипломник

5.4.2 Определение трудоемкости выполнения НИОКР

Необходимо спланировать работу каждого участника эксперимента и сроки их проведения. Для оптимизации работ удобнее всего использовать классический метод линейного планирования и управления. Результатом такого

планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Для этого составляют перечень работ в той последовательности, в которой они приведены в соответствующей таблице. Расчет параметров линейного графика требует определение продолжительности работ.

Трудоемкость выполнения НИОКР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости работ $t_{ож}$ используется следующая формула:

$$t_{ож i} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5} \quad (13)$$

где $t_{ож i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, чел. –дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

$$t_{ож i} = \frac{3 \cdot t_{\min i} + 2 \cdot t_{\max i}}{5} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4 \quad (14)$$

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ож i}}{ч_i}, \quad (15)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ож i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту

же работу на данном этапе, чел.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{q_i} = 2,4, \quad (16)$$

5.4.3 Разработка календарного плана работ

Показатель технической готовности темы характеризует отношение продолжительности работ, запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что период дипломного проектирования составляет примерно 6 месяцев и дипломник выступает в качестве основного исполнителя.

Для начала следует определить удельное значение каждой работы в общей продолжительности работ:

$$Y_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (17)$$

где Y_i – удельное значение каждой работы, %;

T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

T_p – суммарная продолжительность темы, раб.дн.

$$Y_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\% = \frac{1,4}{47,9} = 3\%, \quad (18)$$

Для удобства построения календарного план-графика, длительность этапов в рабочих днях переводится в календарные дни и рассчитывается по формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k,$$

(19)

где T_{ki} – продолжительность выполнения 1 работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность одной работы в рабочих днях;

k – коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (20)$$

где $T_{\text{кз}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вд}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{нд}}$ – количество праздничных дней в году.

Расчетная величина продолжительности работ $T_{\text{к}}$ округляется до целых чисел. Расчетные данные сводятся в таблице 8, на основании которой строится календарный план-график.

На примере составления и утверждения технического задания рассмотрим методику расчета временных показателей:

$$t_{\text{min } 1} = 1 \text{ человека-день, } t_{\text{max } 1} = 2 \text{ человека-дня;}$$

$$T_{\text{pi}} = 1,4 \text{ рабочих дней;}$$

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22, \quad (21)$$

$$T_{\text{ki}} = 1,4 \cdot 1,22 = 2 \text{ календарных дня.}$$

Аналогичным образом проводим расчеты для других этапов научного исследования и сводим результаты в таблицу 8.

Таблица 8 – Временные показатели проведения НИОКР

Этап	t_{min}	t_{max}	$t_{\text{ож}}$	Исполнители	$T_{\text{р}}$, раб.дн.	$T_{\text{к}}$, кал.дн	Y_i , %
1	1	2	1,4	руководитель	1,4	2	3%
2	2	3	2,4	дипломник	2,4	3	5%
3	3	4	3,4	дипломник	3,4	4	7%
4	4	8	5,6	дипломник	5,6	7	12%
5	3	4	3,4	руководитель, дипломник	1,7	2	4%
6	2	5	3,2	руководитель, дипломник	1,6	2	3%
7	5	7	5,8	дипломник	5,8	7	12%
8	4	6	4,8	руководитель, дипломник	2,4	3	5%
9	12	16	13,6	дипломник	13,6	16	28%
10	8	13	10	дипломник	10	12	21%
Итого			53,6		47,9	58	

Календарный план-график в виде диаграммы Ганта– горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится на основе данных из таблицы 8 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. Работы на графике выделены различным цветом в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу. Календарный план-график в виде диаграммы Ганта приведен в приложении Б.

5.5 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

5.5.1 Расчет материальных затрат НТИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта. В эту статью входят затраты на сырье, материалы, используемые в процессе НТИ, комплектующие изделия и т.д.

В материальные затраты также включаются дополнительно затраты на канцелярские принадлежности, диски, картриджи и т.п. Однако их учет ведется в данной статье только в том случае, если в научной организации их не включают в расходы на использование оборудования или накладные расходы. В первом случае на них определяются соответствующие нормы расхода от установленной базы. Во втором случае их величина учитывается как некая доля в коэффициенте накладных расходов.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расх\ i} \quad (24)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

При проведении данного научно-технического исследования не проводилось закупок, влекущих материальные затраты. Затраты на канцелярские принадлежности включены накладные расходы.

Расчёт затрат по статье «Сырьё и материалы» представлен в таблице 9. В ней представлен перечень материалов, необходимых для проведения исследований с указанием потребного количества, цены за единицу и общей суммы.

Таблица 9 – Расчёт затрат по статье «Сырьё и материалы»

Материалы	Единица измерения	Потребляемое количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
1. ПЭТФ	кг	0,001	1310,1	1,31
2. Платина	г	0,05	1500	75
3. Хлорид магния	кг	0,78	300	23,4
4. Хлорид кальция	кг	0,041	43	1,76
5. Гидроксид натрия	кг	0,04	80	3,2
6. Уксусная кислота	кг	0,05	130	6,5
7. Триллон Б	кг	0,05	180	9
8. Мурексид	кг	0,0003	14000	4,2
9. Хромовый темно-синий	кг	0,0003	8000	2,4
10. Стирол	л	0,03	3000	90
11. ГСО иона - кальция	мг/см ³	1,0	97,95	97,95
12. ГСО иона - магния	мг/см ³	1,0	82,60	82,60
13. Азот газообразный технический	л	0,05	350	17,5
Итого: 414,82 рублей				

5.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

На статью «Спецоборудование» для разработки и экспериментальных работ относятся затраты на приобретение, изготовление, аренду или амортизационные отчисления специальных приборов, устройств и т.д. При выполнении данной работы всё используемое оборудование собственное.

Сумма амортизационных отчислений рассчитывается по следующей формуле:

$$C_a = \sum_i^n \frac{Ц_{бал} \cdot H_a \cdot g_i \cdot t}{\Phi_{эф}} \quad (25)$$

где $Ц_{бал}$ – стоимость i-го вида оборудования, руб;
 H_a – норма годовых амортизационных отчислений;
 g_i – количество единиц i-го вида оборудования;
 t – время работы i-го вида оборудования;
 $\Phi_{эф}$ – эффективный фонд времени работы оборудования.

Эффективный фонд рабочего времени рассчитывается по следующей формуле:

$$\Phi_{эф} = (\Phi_{кал} - \Phi_{пр,вых}) \cdot k_{см} \cdot k_{н.п.} \quad (26)$$

где $\Phi_{кал}$ – количество календарных дней в году, дни;
 $\Phi_{пр,вых}$ – количество праздничных и выходных дней в году, дни;
 $k_{см}$ – коэффициент сменности (в данном случае $k_{см}=1$);
 $k_{н.п.}$ – коэффициент неучтённых потерь ($k_{н.п.}=20\div30\%$).
Эффективный фонд рабочего времени составляет 250 дней.

Таблица 10 – Расчёт затрат по статье «Спецоборудование»

Наименование оборудования	Стоимость оборудования, руб.	Норма Амортизации, %	Время использовани я, дней	Сумма амортизационных отчислений, руб.
1. Циклотрон Р-7М	100000000	15	1	6000

2. Электронный микроскоп ТМ-1000	2150000	12,5	2	2150
3. ВЧ-магнетронное напыление 08ПХО-100Т-005	4800000	14,2	1	2726,4
Итого:	10876,4 рубля			

5.5.3 Затраты на электроэнергию

Затраты на электроэнергию определяем по следующей формуле:

$$Z_{\text{э}} = \sum_{i=1}^n (P_i \cdot T_{pi}) \cdot \tau, \quad (27)$$

где $T_{\text{раб1}} = 100$ часов – время работы компьютера;

$P_1 = 0,3$ кВт – потребляемая мощность компьютера;

$T_{\text{раб2}} = 832$ час – время в течение которого действует освещение;

$P_2 = 0,35$ кВт – мощность, необходимая для освещения лаборатории;

$T_{\text{раб3}} = 50$ часов – время работы источника питания;

$P_3 = 0,5$ кВт – потребляемая мощность источника питания;

$\tau = 5,8$ руб./кВт·ч – тариф на электроэнергию.

Тогда

$$Z_{\text{э}} = (T_{\text{раб1}} \cdot P_1 + T_{\text{раб2}} \cdot P_2) \cdot \tau = (100 \cdot 0,3 + 832 \cdot 0,35 + 50 \cdot 0,5) \cdot 5,8 = 2007,96 \text{ руб.}$$

5.5.4 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы.

Данная статья включает в себя затраты на оплату труда работников, непосредственно участвующих в выполнении НИР (включая премии, доплаты), и дополнительную заработную плату:

$$C_{зн} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (28)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.

Основную заработную плату можно рассчитать по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (29)$$

где $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.;

$T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн.

Среднедневная заработная плата работника рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (30)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года, дн.;

F_d – расчетный годовой фонд рабочего времени персонала (в рабочих днях), представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Дипломник
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени:		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни	—	—
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	247

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{б}} \cdot k_{\text{р}} = 20080,87 \cdot 1,3 = 26105,13 \text{ руб.}$$

где $З_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3.

На примере расчета основной заработной платы руководителя, проводим расчеты для дипломника, затем сводим все результаты в таблицу 12.

Таблица 12 – Результаты расчета основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{тс}}$, руб.	$K_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$, руб.	$З_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{раб}}$ раб.дн.	$З_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель	20080,87	1,3	26105,13	1081,65	6	6489,9
Дипломник	1750	1,3	2275	95,79	52	4981,08
Итого, $З_{\text{осн}}$, руб.						11470,98

5.5.5 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}, \quad (31)$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($k_{\text{доп}}=0,13$);

$З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Для руководителя:

$$З_{\text{доп}} = 0,13 \cdot 6489,9 = 843,69 \text{ руб.}$$

5.5.6 Отчисления во внебюджетные фонды

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным нормам от затрат на оплату труда работников.

Дипломная работа выполнялась с 10.04.2017 по 16.06.2017. С 01.01.2010

страховые взносы осуществляются в государственные внебюджетные фонды. На 2017 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30 %.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$c_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (32)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

$$c_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (11470,98 + 843,69) = 3694,4 \text{ руб.}$$

5.5.7 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} + Z_{\text{внеб}}) \quad (33)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 14%.

$$Z_{\text{накл}} = 0,14 \cdot (11470,98 + 843,69 + 3694,4) = 2241,3 \text{ руб.}$$

5.5.8 Формирование бюджета затрат НИОКР

Рассчитанная величина затрат НИОКР является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 13.

Таблица 13 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
Материальные затраты НТИ	414,82	Пункт 4.4.1
Затраты на электроэнергию	2007,96	Пункт 4.4.2
Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	10876,4	Пункт 4.4.3
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	11470,98	Пункт 4.4.4
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	843,69	Пункт 4.4.5
Затраты на отчисления во внебюджетные фонды	3694,4	Пункт 4.4.6
Накладные расходы	2241,3	Пункт 4.4.9
Бюджет затрат НТИ	31549,55	Сумма ст. 1-9

5.6 Ресурсоэффективность

Все научно-исследовательские работы должны проводиться с полным технико-экономическим обоснованием ожидаемой и фактической эффективности результатов разработки. В связи с многообразием форм воздействия результатов НИОКР на все стороны общественного развития, виды эффекта от выполняемых работ можно классифицировать грубо по двум признакам; по сфере проявления эффекта и характеру его воздействия на общественное развитие. По характеру воздействия на общественное развитие выделяется три основных эффекта; экономический, оборонный, социальный.

В связи с тем, что под эффектом НИОКР, в общем подразумевают полезный результат, отдача её выполнения и последующего за тем внедрения, существует система количественных и качественных характеристик оценки разных видов эффектов.

Социальный эффект можно рассматривать как совокупность его основных разновидностей:

- социально-политический,
- социально научный,
- социально-культурный.

Социально-научный эффект в росте числа открытий, изобретений, увеличение суммарного объема научно-технической информации, полученной в результате выполнения НИОКР. За последние годы появилось предложение не только определять по количественной характеристике социального эффекта, но и по системе количественных показателей его оценки.

Элементом количественной оценки социально-научного эффекта следует определение научно-технического эффекта проекта по методике. Сущность этой методики состоит в том, что на основе оценок признаков работы определяется коэффициент социально-научного эффекта НИОКР:

$$H_r = \sum_{i=1}^4 r_i k_i \quad (34)$$

где r_i - весовой коэффициент i -го признака научно – технического эффекта;
 k_i - количественная оценка i -го признака.

Количественная оценка уровня новизны определяется на основе значений баллов. Теоретический уровень полученных результатов проекта определяется на основе значений баллов, приведенных в таблице 14.

Таблица 14 - Весовые коэффициенты признаков научно-технического эффекта.

Признаки научно-технического эффекта	Примерные значения r_i
Уровень новизны	0,4
Теоретический уровень	0,4
Возможность реализации	0,3
Масштабы реализации	0,3

Оценим по данной методике научно-технический эффект данной дипломной работы и сравним её по коэффициентам научно-технического эффекта с максимально и минимально возможным.

Таблица 15 – Баллы уровней новизны.

Уровень новизны	Характеристика уровня новизны	баллы
Принципиальное	По новому или впервые улучшены известные факты, закономерности. Разработано существенное усовершенствование.	8-10

Новое	Разработано усовершенствование. Впервые прощены расчеты. Разработаны более простые способы для достижения прежних результатов.	5-7
Относительно новое	Результаты исследований систематизируются и обобщаются имеющиеся сведения. Определяют пути дальнейшего исследования. Проведена рациональная частичная модификация.	2-4
Традиционные	Работа выполнена по традиционной методике. Результат исследований носит информационный характер. Подтверждены или поставлены под сомнения известные представления, нуждающиеся в проверке.	1
Не обладающие новизной	Получен результат, который был ранее известен.	0

Таблица 16 – Вероятность реализации научных результатов (теоретических работ) по времени и масштабу реализации.

№	Время реализации	Баллы
1	В течение первых лет	5-10
2	От 5 до 10 лет	3-4
3	Более 10 лет	0-2

Таблица 17 – Масштабы реализации.

№	Масштабы реализации	Баллы
1	Одно или несколько предприятий	0-2
2	Отрасль (министерство)	3-4
3	Народное хозяйство	5-10

Настоящая дипломная работа оценивается следующим образом:

- балл уровня новизны – 4
- балл значимости теоретического уровня – 5
- балл по времени реализации – 10
- балл по масштабам реализации – 3

Коэффициент научно-технического эффекта дипломной работы составляет:

$$H_r=0,4\cdot4+0,4\cdot5+0,3\cdot5+0,3\cdot3=5,2$$

Максимальный возможный коэффициент:

$$H_{Tmax}=10,4$$

Минимально возможный коэффициент:

$$H_{Tmin}=1$$

Работа была направлена на исследование новой методики процессов дрейфа ионов Са и Mg в водных растворах солей с помощью селективной фильтрации через полимерную мембрану с ассиметричными порами.

Из проделанных расчетов следует, что основные затраты на научно-техническое исследование приходятся на оплату труда исполнителей темы. Это связано с тем, что при выполнении данной работы ввиду ее особенностей отсутствовали, либо были минимизированы прочие затраты.

В ходе выполнения данной дипломной работы был составлен календарный план по НИОКР, рассчитана смета затрат на проект, общая сумма затрат на проект равна 31549,55 руб. Произвели оценку научно-технического эффекта НИОКР, которая получилась равной 5.2. При сравнении с максимальным коэффициентом $H_{Tmax}=10,4$, пришли к выводу, что работа выполнена на среднем уровне.

Результатом исследования является процесс дрейфа ионов Са и Mg в водных растворах солей. Целевым рынком данного исследования будут являться государственные корпорации, связанные с ионообменными мембранами. В связи с обширным диапазоном практических приложений мембранные технологии быстро развиваются на целом ряде российских предприятий: ОАО «Пластполимер» (г. С.Петербург), ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология» (г. Краснодар).

Данное моделирование имеет следующие преимущества:

- перспективы развития и модифицирования;
- возможность усовершенствования;
- долговечность;

6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Охрана труда – это система законодательных, социально-экономических, организационных, технологических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека в процессе труда [66].

В данном разделе рассмотрены условия работы на электродиализной установке и ПЭВМ, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

Опасным производственным фактором, согласно [67], называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья.

Вредным производственным фактором называется такой производственный фактор воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические.

Настоящий диссертационный проект представляет собой исследование процессов дрейфа ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в водных растворах солей с помощью селективной фильтрации через полимерную мембрану с ассиметричными порами. При проведении данного исследования, работники сталкиваются с воздействиями физически опасных и вредных производственных факторов.

В таблице 18 приведены основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы.

Таблица 18 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Приготовление растворов CaCl_2 , MgCl_2 , NaOH .	Химические, токсические		ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные Вещества.
Работа с электронными приборами: УФО, вольт - амперметр, спектрофотометр, электронный микроскоп (источник питания); Обработка экспериментальных данных на ПК.		Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. СанПиН
	Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ)		2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы».
		Пожароопасность	Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.

При работе в лаборатории, на инженера воздействуют следующие опасные и вредные факторы:

1. физические:

- температура и влажность воздуха;
- шум;
- статическое электричество;
- электромагнитное поле низкой чистоты;
- наличие излучения;
- освещённость;

2. химические (токсические) вредные вещества: органические растворители (дихлорэтан), бытовые химикаты (уксусная кислота), соли тяжелых металлов, токсические газы, аэрозоли;

Психофизиологические опасные и вредные производственные факторы, делятся на: физические перегрузки и нервно-психические перегрузки.

6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на электроустановке и ПЭВМ

6.2.1 Организационные мероприятия

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правила техники безопасности. Обучение персонала технике безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа непосредственно на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией или лицом ответственным за рабочее место после обучения на рабочем месте. После чего сотруднику присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается удостоверение специального образца.

Лица, обслуживающие электроустановки не должны иметь увечий и болезней, мешающих производственной работе. Состояние здоровья устанавливается медицинским освидетельствованием.

6.2.2 Технические мероприятия

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации.

То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 31.

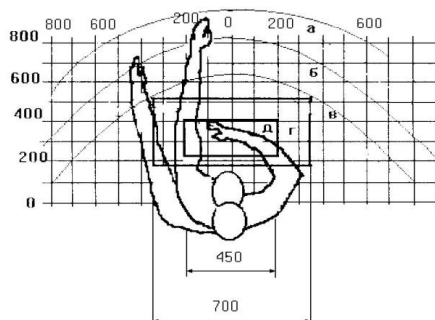


Рисунок 31 — Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук:

- дисплей размещается в зоне а (в центре);
- клавиатура – в зоне г/д;
- системный блок размещается в зоне б (слева);
- принтер находится в зоне а (справа);
- документация размещается в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680 – 800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног

высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420 – 550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте 3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15°. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов).

При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

6.2.3 Условия безопасной работы

Основные параметры, характеризующие условия труда, – это микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [68] и приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23 – 25	40 – 60	0,1
Тёплый	23 – 25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м^3 на человека – не менее 30 м^3 в час на человека; при объёме помещения более 40 м^3 на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными

требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40 %, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – 20 - 25°C, зимой – 13-15 °C.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. При выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [68] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц – 25 В/м;
- в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц – 2,5 В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц – 250 нТл;
- в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц – 25 нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение

хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкР/час. По нормам [68] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

6.3 Химическая безопасность

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по [69]. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с кислотами и щелочами – должны быть покрыты антикоррозионным материалом.

Лаборатория, в которой проводились эксперименты, характеризуются наличием значительного количества вредных для человеческого организма паров, газов и пыли различных химических веществ. Вредные вещества, их основные свойства, характер воздействия на организм человека, класс опасности и предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) приведены в таблице 20.

Таблица 20 – ПДК химических веществ

№ п/п	Наименование	Основные свойства	ПДК мг/м ³ р.з.,	Действие на организм человека
1	Кальций хлористый, CaCl ₂	Белые кристаллы плотностью 2,15 г/см ³ , t _{пл} -772°С.Обладает высокими гигроскопическими свойствами. Растворимость (г на 100 г Н ₂ О): 74 (20°С) и 159 (100°С). Водные растворы хлорида кальция замерзают при низких температурах (20%-ный – при – 18,57°С, 30%-ный – при – 48 °С).	2	Безопасен

2	Магний хлористый, водный, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Бесцветные кристаллы, плотность - $2,316 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} - 713^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} - 1412^\circ\text{C}$. Хлорид магния весьма гигроскопичен; растворимость в воде при $20^\circ\text{C} - 35,3 \%$ по массе. Хлорид магния образует кристаллогидраты с 1, 2, 4, 6, 8 и 12 молекулами воды.	0,3	Безопасен
3	Гидроксид натрия, NaOH	Белое твёрдое вещество, сильное химическое основание. Сильно гигроскопичен, на воздухе «расплывается», активно поглощая пары воды из воздуха. Плотность - $2,13 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} - 323^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} - 1403^\circ\text{C}$.	0,5	При попадании на кожу, слизистые оболочки и в глаза образуются серьёзные химические ожоги. Попадание в глаза вызывает необратимые изменения зрительного нерва (атрофию) и, как следствие, потерю зрения.
4	Уксусная кислота, х.ч. ледяная, CH_3COOH	Органическое вещество, слабая, предельная одноосновная карбоновая кислота. Плотность - $1,0492 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} - 16,75^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} - 118,1^\circ\text{C}$	5	Пары уксусной кислоты раздражают слизистую оболочку, главным образом, верхних дыхательных путей. При попадании на кожу образуется краснота и боли, затем грязновато-белые язвы.

Нормальные для работы условия в лабораториях обеспечиваются при создании приточно-вытяжной вентиляции, поддержании температуры воздуха в цехе в летнее время в пределах $18-20^\circ\text{C}$ и хорошем освещении.

Многие химические реактивы ядовиты, огнеопасны, взрывоопасны, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать меры предосторожности.

Очень осторожно следует обращаться с хлорной кислотой, так как пары ее взрываются при соприкосновении с органическими веществами и легко окисляющимися соединениями. Соли хлорной кислоты также способны взрываться, иногда даже без видимой причины. Все эти вещества требуют

особых условий хранения. В лаборатории не должно быть большого запаса таких веществ.

Правила безопасности и средства индивидуальной защиты при работе с едкими веществами:

1. При работе в химической лаборатории необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани.

2. Для защиты глаз применяют очки различных типов, щитки, маски.

3. Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей применяют резиновые перчатки. На перчатках не должно быть порезов, проколов и других повреждений. Надевая перчатки, следует посыпать их изнутри тальком.

4. Бутыли с едкими веществами следует хранить в корзинах или обрешетках, переносить только вдвоем.

5. Для приготовления кислотных и щелочных растворов необходимо прилить тонкой струей кислоту и щелочь в воду.

6. Отработанные кислоты и щелочи необходимо нейтрализовать. После чего их можно сливать в канализацию.

7. Набирать химические реактивы только специальными приборами.

8. Разлитые щелочи и кислоты необходимо нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку. В случае, когда бутылка со щелочью разбивается, осколки собирают при помощи щетки и совка, а при необходимости и надевают противогаз.

9. При выполнении работ, связанных с выделением ядовитых газов и пыли, для защиты органов дыхания следует применять респираторы или противогазы и другие средства защиты.

10. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с кислотами и щелочами — должны быть покрыты антикоррозионным материалом.

11. Лабораторное помещение, помимо общей приточно-вытяжной вентиляции, должны быть оборудованы вентиляционными устройствами для отсоса воздуха из установки для УФО и установки для травления пленки.

12. Перед уходом из лаборатории необходимо убрать за собой рабочее место, проверить выключены ли все нагревательные приборы, электроприборы.

6.4 Электробезопасность

Электронасыщенность лаборатории формирует электрическую опасность, источником которой могут быть электрические сети, электрифицированное оборудование и инструмент, вычислительная и организационная техника, работающая на электричестве.

В данной работе исследования проводились на электроустановках с напряжением 1-15В, что не вызывает опасности для риска жизни. Все электрооборудование и приборы находятся на специально отведенных местах и заземлены, что соответствует требованиям электробезопасности [70]. Так как на рабочем месте также имеются электроприборы с напряжением 220В то к работам по монтажу и настройке УОМИ допускаются лица, прошедшие первичный инструктаж и имеющие квалифицированную категорию по электробезопасности не ниже третьей.

Поражение человека электрическим током может произойти при прикосновениях:

- к токоведущим частям, находящимся под напряжением;
- к отключенным токоведущим частям, на которых остался заряд или появилось напряжение в результате случайного включения;
- к металлическим нетокведущим частям электроустановок после перехода на них напряжения с токоведущих частей.

Характер и последствия поражения человека электрическим током зависят от ряда факторов, в том числе и от электрического сопротивления тела человека, величины и длительности протекания через него тока, рода и частоты

тока, схемы включения человека в электрическую цепь, состояния окружающей среды и индивидуальных особенностей организма.

Существуют два вида поражения организма электрическим током: электрические травмы и электрические удары.

Электрические травмы – это местные поражения тканей и органов. К ним относятся электрические ожоги, электрические знаки и электрометаллизация кожи, механические повреждения в результате непроизвольных судорожных сокращений мышц при протекании тока (разрыва кожи, кровеносных сосудов и нервов, вывихи суставов, переломы костей), а также электроофтальмия – воспаления глаз в результате воздействия ультрафиолетовых лучей электрической дуги.

Электрический удар представляет собой возбуждение живых тканей организма проходящим через него электрическим током, сопровождающееся непроизвольным сокращением мышц.

Основными техническими средствами защиты являются защитное заземление и защитное отключение.

Защитное заземление предназначено для устранения опасности поражения электрическим током в случае прикосновения к корпусу и к другим нетоковедущим частям электроустановок, оказавшимся под напряжением вследствие замыкания на корпус и по другим причинам. При этом все металлические нетоковедущие части электроустановок соединяются с землей с помощью заземляющих проводников и заземлителя.

Для заземления оборудования в первую очередь используют естественные заземлители: железобетонные фундаменты, а также расположенные в земле металлические конструкции зданий и сооружений.

Системой защитного отключения называется быстродействующая защита, обеспечивающая автоматическое отключение электроустановки при возникновении в ней опасности пробоя на корпус.

Системы защитного отключения обеспечивают наибольшую электробезопасность при прикосновении к корпусам электроустановок. Но

применяются они только в сочетании с защитным заземлением и защитным занулением.

При работе с электрооборудованием для защиты от поражения электрическим током следует выполнять следующие правила техники безопасности:

- запрещается работать с незаземлённым электрооборудованием;
- категорически запрещается работать на неисправном оборудовании и приборах с оголённой проводкой;
- обо всех неисправностях, замеченных в работе сообщать руководителю или ответственному за данное оборудование.

6.5 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, легковоспламеняющиеся жидкости, изоляция кабелей;
- наличие взрывоопасных химических веществ.

При работе с пожароопасными и взрывоопасными химическими веществами необходимо соблюдать следующие правила безопасности:

1. Строго запрещается проводить работы с легко воспламеняющимися веществами вблизи огня.

2. При работе с огнеопасными и взрывоопасными веществами не рекомендуется носить одежду из синтетических материалов. При загорании эти материалы плавятся, значительно повышая степень ожоговых поражений.

3. При работе с органическими растворителями необходимо следить, чтобы они не попадали на одежду или халат. Пропитанная растворителем одежда при воспламенении за несколько секунд может вызвать тяжелые и даже смертельные ожоги.

4. Быть осторожным при высушивании огнеопасных и взрывоопасных веществ. Лучше всего ограничиться высушиванием между листками фильтровальной бумаги на воздухе.

5. Нельзя вещества, являющиеся окислителями, нагревать, растирать, толочь или просто неосторожно смешивать с веществами-восстановителями, так как это может привести к возгоранию или взрыву.

6. Перед использованием сушильного шкафа необходимо убедиться в его исправности и правильности показания термометра. Температуру следует установить с учетом свойств высушиваемого вещества. Другие вещества в это время не должны находиться в сушильном шкафу.

7. Не выливать легковоспламеняющиеся и горючие вещества в канализацию, а собирайте в герметически закрывающуюся тару.

Если случайно прольется легковоспламеняющаяся жидкость, необходимо:

- немедленно погасить в лаборатории все горелки и выключить электрические нагреватели;
- закрыть двери, выключить вентиляцию, открыть все окна и форточки;
- при уборке использовать защитные очки и перчатки;
- пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой.

- проветривание закончить после полного исчезновения запаха пролитой в лаборатории жидкости.

Успех в ликвидации пожара в химической лаборатории зависит от многих факторов, в том числе от правильно выбранных средств тушения и наличия их в достаточном количестве.

При начальной стадии пожара могут быть эффективно использованы следующие средства пожаротушения: пожарные краны, огнетушители и песок. Данные средства пожаротушения устанавливаются на видном месте с целью легкого обнаружения в случае возникновения пожара.

В качестве средства первичного пожаротушения нашли широкое применение огнетушители, благодаря простому использованию и легкости переноски к очагу пожара.

Огнетушители в свою очередь могут различаться по рабочему веществу, это обусловлено неодинаковой эффективностью пожаротушения разными моделями огнетушителей в зависимости от условий и места возникновения пожара. Углекислотные огнетушители в основном предназначены для тушения электроустановок до 1000В, к таким огнетушителям относятся: ОУ-2А; ОУ-5;

ОУ-8. Порошковый огнетушитель служит для тушения небольших очагов возгорания щелочных металлов и электроустановок, к ним относят: ОПС-6.

ОПС-10. Химический пенный огнетушитель используют для ликвидации возгораний твердых материалов и горючих жидкостей при малых площадях, на практике наибольшее распространение получил огнетушитель ОХП.

Согласно требованиям пожарной безопасности на этаже находится 2 огнетушителя ОП-3, имеется кнопка пожарной сигнализации. Помещение лаборатории оснащено противопожарными средствами: пенными огнетушителями, сухим песком, лопатами, ведрами, гидрантами.

Для безопасной эвакуации в случае пожара, проектирование путей эвакуации строго нормируется для обеспечения оптимального людского потока

и высокой быстроты эвакуации. К таким мерам можно отнести то, что допустимое расстояние от рабочего места до точки эвакуации в зависимости от категории помещения должно быть минимально возможным, а также должно быть предусмотрено не менее двух эвакуационных выходов.

План эвакуации изображен на рисунке 32.

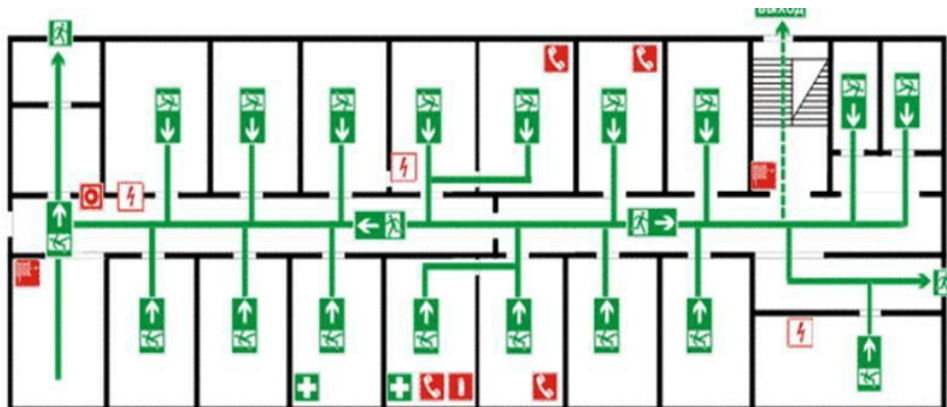


Рисунок 32 – План эвакуации

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

1. Сообщить руководству (дежурному).
2. Позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС – тел. 112.
3. Принять меры по ликвидации аварии в соответствии.

ВЫВОДЫ

1. Была создана трековая мембрана на основе полимерной пленки ПЭТФ, облучённой ускоренными ионами аргона.

2. Модификация классических трековых мембран, методом магнетронного распыления, дает возможность получать биполярные трековые мембраны с повышенной селективностью и производительностью.

3. Выявлено, что варьированием толщины нанесенных слоев оксида алюминия можно направленно изменять диаметры пор, и структуру поверхности и формировать биполярные трековые мембраны, обладающие высокой прочностью и с широким спектром характеристик.

4. Показано, что при начальных концентрациях растворов солей CaCl_2 и MgCl_2 перенос ионов Mg^{2+} через биполярную мембрану при приложении к катоду напряжения идет быстрее, чем перенос ионов Ca^{2+} .

5. Исследования показали, что полученная методом магнетронного распыления, композитная мембрана обладает асимметрией проводимости, т.е. выпрямляющим эффектом.

6. Модифицированная данным образом композитная мембрана может быть использована в электромембранных процессах разделения различных растворов солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты экспериментальных исследований режимов травления на форму и размеры пор полимерных пленок ПЭТФ, облученных на циклотроне ФТИ ТПУ ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ с энергией 41 МэВ.

Показано, что проводимость исходной ПЭТФ ТМ в растворах не зависит от направления тока источника.

Созданы экспериментальные образцы композитной трековой мембраны из ПЭТФ пленки с тонким слоем оксида алюминия на поверхности и с ХТП стирола.

Установлено, что нанесение оксида алюминия на поверхность ТМ приводит к созданию композитной мембраны с асимметрией проводимости. Это связано, во-первых, с уменьшением диаметра пор, за счет напыления, и во-вторых, возникновением межфазной границы раздела между поверхностью ТМ и слоем оксида.

Проведены исследования разделения растворов CaCl_2 и MgCl_2 через биполярную ТМ при приложении электрического поля.

Установлено, что скорость ионов кальция зависит от полярности электролита. Из экспериментальных результатов определены коэффициенты разделения.

По результатам исследований при выполнении магистерской диссертации опубликована 1 статья в электронном журнале, сделаны 2 доклада на международных конференциях.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Токтасынова А.Ж. , Ахметшарипова Т.К., Морева И.В., Егоров И.С., Сохорева В.В. Модификация трековой мембраны для электромембранного разделения растворов солей [Электронный ресурс] // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов III Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 19-23 сентября 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - С. 62
2. Токтасынова А.Ж., Акылтаева А.А., Сохорева В.В. Исследование физико-химических свойств модифицированных трековых мембран для разделения модельных растворов [Электронный ресурс] // SCI-ARTICLE.RU. 2017. URL: <http://sci-article.ru/> (дата обращения: 22.05.2017).
3. Акылтаева А.А., Токтасынова А.Ж., Сохорева В.В. Влияние ионизирующего излучения частиц протона на изменение протон-проводящих свойств поливинилиденфторида [Электронный ресурс] // World science: problems and innovations: сборник тезисов докладов X Международной научно-практической конференции, Пенза, 30 мая 2017.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Трековые мембраны – современный функциональный материал / И.В. Разумовская, В.Н. Гумирова, М.В. Сушкова, Н.П. Забалуева // Физика в школе. – 2013. № 3. – С. 34-37.
2. Технологии очистки природных вод [Электронный ресурс]: Учебное издание / Первов А.Г. - М.: Издательство АСВ, 2016.
3. Сборник трудов Всероссийской научной конференции “МЕМБРАНЫ–98”. М.: Изд. РАН. 1998. 265с.
4. Poretics Corporation Product Selection Guide, Livermore, California.1993.P.1-57.
5. Флеров Г.Н., Мchedlishvili Б.В. // Журнал Всесоюзного общества. 1987. Т. XXXII. – С. 641.
6. Nash G.B. // Clin. Hemorheol. – 1990. V. 10. – P. 353.
7. Dominique M, Mitrofanov A.V., Hochedez J.-F. et al. // Appl. Opt. – 2009. –V.48, №5. – P.834
8. Куликов Л.Б., Мchedlishvili Б.В., Барсуков И.Б., Войнов В.А., Кононов В.М., Королев А.А., Тычков Ю.М., Смольков А.В. Мембранный модуль для разделения жидких сред и способ его изготовления. Пат. РФ №2156156, приор. 02.03.2000, опубл. 20.09.2000.
9. N.N. Li, R.B. Long, and E.J.Henley, Ind. Eng. Chem., 57, 18 (1965)
10. Мchedlishvili Б. В., Волков В. В. и др. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. –2008. Т. 3, №11–12. – С. 67.
11. Spohr, R. Ion Tracks and Microtechnology / R. Spohr // Principles and Applications. Braunschweig. – 1990. – P. 269 – 272.
12. Ярославцев, А. Б. Мембраны и мембранные технологии / А. Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
13. Апель, П. Ю. Кондуктометрические исследования структуры треков многозарядных ионов в различных полимерах / П. Ю. Апель // Химия высоких энергий. – 1991. – Т. 25. – С. 132.

14. Fleischer, R. L. Nuclear Tracks in Solids / R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker // CA: University of California Press. – 1975. – P. 605.
15. Apel, P. Yu. Tracks of very heavy ions in polymers / P. Yu. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Traumann, V. Vulsadakis // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. – 1997. – V. B130. – P. 55 – 63.
16. Головков, В. М. Особенности получения трековых мембран с помощью циклотрона типа У-120 / В. М. Головков, А. И. Комов, В. А. Коньков // Известия ВУЗов. Физика. – 1998. – № 4. – С. 187 – 192.
17. Получение микро- и nanoострийных структур на массивной основе с помощью осаждения металла в поры трековой мембраны / Головков В. М., Мирончик В. Г., Сохорева В. В. // Всероссийская научная конференция "Мембраны - 2007", Москва, 1-4 окт., 2007: Программа. Тезисы докладов. – С. 77.
18. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. –2009. Т. 43. – С. 227
19. Апель П.Ю., Вутсадакис В., Дмитриев С.Н., Оганесян Ю.Ц. Способ получения асимметричной трековой мембраны. Патент РФ № 2220762. БИПМ. – №9. – 2004. – С.278.
20. Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Dmitriev S.N., Orelovich O.L., Presz A., Sartowska B. // Nanotechnology. – 2007. V. 18. 305302.
21. Marchand-Brynaert J., Deldime M., Dupont I., Dewez J. L., Schneider Y. J. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 173. P. 236.
22. Maekawa Y., Suzuki Y., Maeyama K., Yonezawa N. Yoshida M. // Langmuir. 2006. V. 22(6). P.2832.
23. Хохлова Т.Д., Мчедлишвили Б.В. Адсорбция белков на трековых полиэтилентерефталатных мембранах, модифицированных - аминопропилтриэтоксисиланом // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. – С. 846
24. Zhitariuk N.I., Kuznetsov V.I., Shtanko N.I. // Environ. Prot. Eng. – 1989. V. 15. – P. 169.

25. Апель П.Ю., Березкин В.В., Васильев А.Б., Жданов Г.С., Раскач О.В., Хохлова Т.Д., Цыганова Т.Д., Мchedlishvili Б.В. // Мембраны. 2006. №3(31). С.45.
26. Dmitriev, Sergue N. Water permeability of poly(ethylene) terephthalate track membranes modified in plasma / Serguei N. Dmitriev, Lyubov I. Kravets, Vladimir V. Sleptsov, Vera M. Elinson // Desalination. – 2002. – № 146. – P. 279 – 286.
27. Фортова, В. Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. В.Е. Фортова. – М.: Наука, – 2000. – 386 с.
28. Kravets, L. I. Modification of properties of polymer membranes by lowtemperature plasma treatment / L. I. Kravets, S. N. Dmitriev, A. B. Gilman // High Energy Chemistry. – 2009. – Т. 43. – № 3. – С. 181 – 188.
29. Кравец, Л. И. Исследование поверхностных и электрохимических свойств полипропиленовой трековой мембраны модифицированной в плазме неполимеризующихся газов / Л. И. Кравец, А. Б. Гильман, М. Ю. Яблоков // Препринт Объединенного института ядерных исследований. – Дубна. –2012. – С. 1 – 21.
30. Zhou, J. Surface modification of polypropylene membrane to improve antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor: Ar plasma treatment / J. Zhou, W. Li, J.-Sh. Gu, H.-Y. Yu // Membrane Water Treatment. – 2010. – V. 1. – № 1. – P. 83 – 92.
31. Slepicka, P. Argon plasma irradiation of polypropylene / P. Slepicka, A. Vasina, Z. Kolska // Nucl. Instrum. and Meth. D. – 2010. – V. 268. – № 11 – 12. – P. 2111 – 2114.
32. Головятинский, С. А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления / С. А. Головятинский // Вестник Харьковского университета. – 2004. – № 62. – С. 80 – 86.
33. Акишев, Ю. С. Экспериментальные и теоретические исследования воздействия неравновесной низкотемпературной плазмы атмосферного давления на поверхность полимерных пленок / Ю. С. Акишев, М. Е. Грушин, Н. А. Дятко, В. Б. Караульник, И. В. Кочетов // 5-й Международный симпозиум по

теоретической и прикладной плазмохимии: материалы симпозиума. – Иваново. 2008 – С. 360 – 363.

34. Провоторова, Д. А. Модификация непереламываемых каучуков в низкотемпературной плазме с целью улучшения их адгезионных свойств / Д. А. Провоторова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 9. – С. 7 – 9.

35. Dowling, D. P. Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Amorphous Polyethylene Terephthalate for Enhanced Heatsealing Properties / D .P. Dowling, J. Tynan, P. Ward, A. M. Hynes, J. Cullen // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2013. – V. 35. – P. 1 – 8.

36. Kwang-Hyuk, Ch. Effect of Ar Ion Beam Pre-Treatment of Poly(ethylene terephthalate) Substrate on the Mechanical and Electrical Stability of Flexible InSnO Films Grown by Roll-to-Roll Sputtering System / Ch. Kwang-Hyuk, K. Han-Ki // Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 52. – P. 45 – 49.

37. Navaneetha, K. Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethyleneterephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma / K. Navaneetha, V. Pandiyaraj, R. Selvarajan // Vacuum 83. – 2009. – P. 332 – 339.

38. Aflori, M. Combined treatments for the improving of the PET surfaces hydrophilicity / M. Aflori, M. Drobeta // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2015. – V. 10. – № 2. –P. 587 – 593.

39. Novak, I. Investigation of poly(ethylene terephthalate) treated by low-temperature plasma / I. Novak, I. Chodak, J. Sedlia // Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Forestry and Wood Technology. – 2010. – № 72. – P. 83 – 89.

40. М. Т. Брик. Энциклопедия мембран в двух томах // Киево-Могилёвская академия, 2005. – 660 с.

41. Десятов А. В, Баранов А. Е, Баранов Е. А, Какуркин Н. Н, Асеев А. В., под редакцией Коротеев А. С. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды.- М.:Химия, 2008. – 240с.

42. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.

43. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения: Пер.с англ. Под ред. проф. Дытнерского Ю.И. – М.: Химия, 1981. – 464 с., ил.
44. Л.Г.Колзунова. Баромембранные процессы разделения: задачи и проблемы. Вестник ДВО РАН. Владивосток – 2006. №5.– С.72-74.
45. Заболоцкий В.И., Березина Н.П, Никоненко В.В. и др. Развитие электродиализа в России // РЖ Мембраны. – М., 1999, с.4-27.
46. Улащик В.С. Электрофорез лекарственных веществ: Учебное пособие/ В.С Улащик. Изд.: Белорусская наука. Минск, 2010. – 404 с.
47. Bean C.P., DeSorbo W. Porous bodies and method of making. US Patent №3770532, Nov. 3, 1973.
48. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV/Под ред. В.Е. Фортова. – М.: Наука. – 2000. – 386 с.
49. Кравец Л. И., Гильман А. Б., Яблоков М. Ю., Елинсон В. М., Миту Б., Динеску Г. Исследование поверхностных и электрохимических свойств полипропиленовой трековой мембраны модифицированной в плазме неполимеризующихся газов // Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна. - 2012. - С. 21.
50. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M. // Desalination. –2002. V. 144. –Р. 27.
51. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2009. Т.43.– С.227.
52. Кабанов В. Я. Получение полимерных мембран для топливных элементов методом радиационной прививочной полимеризации. // Химия высоких энергий. – 2004. Том 38, № 2. – С. 83-91
53. Кочкодан В.М., Брык М.Т., Мchedlishvili Б.В. и др. Привитая полимеризация стирола на поверхности полиэтилентерефталатных ядерных фильтров //Укр. хим. журн. –1987. Т.53, № 1. – С.29-31.
54. Сергеев А.В., Нечаев А.Н., Первов Н.В., Власов С.В., Мchedlishvili Б.В. Трековые мембраны как элемент темплейтного синтеза наноструктур //Критические технологии. Мембраны, 2004. № 1 (21), – С. 19-28.

55. Колесов Ю. Моделирование систем. Объектно-ориентированный подход / Ю. Колесов, Ю. Синеченков // Из-во: BHV, 2006 .- 192 с.
56. Track membranes with optimized structure (TMOS) / V.I. Kuznetsov, L.V. Kuznetsov, V.D. // Shestakov - Radiat. Meas. –1995. Vol. 25, N 1-4. – P. 735-738.
57. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия. 1971. Т.2. - 456 с.
58. Misak M.D. Equations for determining I/H versus S values in computer calculations of interfacial tension by the pendent drop method/ Journal of Colloid and Interface Science – 1968. V.27, №1. –P.141–142.
59. ГОСТ ИСО 7980-1986. Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод. – Введ. 2002-01-27. – М., 2002. - I, 10 с.
60. ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Метода определения жесткости. – Введ. 2014-01-01. – М., 2014. – IV, 15 с.
61. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург // Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 424 с.
62. Apel P. Yu., Korchev Yu. E., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. –2001. –V. 184, No. 3. –P. 337.
63. Siwy Z., Apel P., Baur D., Dobrev D., Korchev Yu., Neumann R., Spohr R., Trautmann C., Voss K. // Surface Science. –2003. V. 532-535. –P. 1061.
64. Ramirez P., Apel P.Yu., Cervera J., Mafe S. // Nanotechnology. 2008. V. 19, No. 315707. 12 p.
65. Гаврикова Н. А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение / учебно-методическое пособие.– Томск. – 2014. –С. 73.
66. ГОСТ 12.0.002-80. Система стандартов безопасности труда. Термины и определения. – Введ. 2002.01.02. – М: 2002. – I, 5 с.
67. Об основах охраны труда в Российской Федерации: Федеральный закон от 17 июля 1999 №181 – ФЗ // Российская газ. – 1999. – 24.07.
68. ГОСТ 12.0.003-74. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. – Введ.1976.01.01. – М.: 1976, 34 с.

69. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ. 01.01.76.- М: 1976, 7 с.

70. ГОСТ 12.1.019-2009/ ССБТ. Электробезопасности. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Введ. 2011.01.01. – М.: 2011, 13 с.

**STUDY ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES
OF BIPOLAR TRACK MEMBRANES FOR SEPARATION AND
DESALTING OF MODEL SOLUTIONS**

Processes of modifying the surface of the track matrix obtained by chemical reactions and plasma exposure for selective separation of metal salts in solution under the influence of electric fields are studied. Research on physical and chemical properties of the modified membranes was carried out.

Introduction

Membranes are now widely used in different areas of production and the use of membranes is increasing every year [1, 2, 3]. This is due to the simplicity of the hardware, small energy intensity, small size dimensions, and the high efficiency of membrane technologies. In many cases, alternative technology solutions do not exist, or other technologies are not economically profitable.

The wide variety of requirements for membrane separation processes, methods and materials for obtaining membranes has led to their diversity. Membrane processes of separation are used in chemical, petrochemical, gas, pharmaceutical, microbiological, atomic, electronic, food processing, storage of agricultural products, medicine, training with various targets, analytical instrumentation, regulation of the gas environment and other areas [4, 5, 6, 7].

Current problems in the production of clean and purity substances, the desalination of water, the concentration of food and other solutions, and the treatment of industrial wastewater can be solved with the use of membrane technology, which is included in the list of critical technologies identified as priority areas for the development of science and technology in the twenty-first century [8] .

Membrane methods of dividing liquid and gaseous environments, natural waters and industrial solutions are based on different principles of separation and mechanisms for the transport of molecules, ions, particles, but they all share a

common fragment of the system, the membrane. The chemical nature of the membrane, structure and functional properties also define its scope. When creating high-impact membranes of a specific target, a variety of physicochemical and material problems are created that require fundamental research into the structure and function of the membrane.

A topical issue for membrane users is the choice of materials with the best set of properties to ensure a process is highly efficient and economical. In these circumstances, it is important for specialists who develop the membranes of the new generations to create balanced membrane structures combining the necessary functional properties with sufficient mechanical strength, chemical and thermal stability.

1.1 Classification of membranes

Membranes used in different membrane processes can be classified according to different characteristics. The simplest is the classification of all membranes into natural (biological) and synthetics, which in turn are divided into different subclasses based on material properties (figure 1).

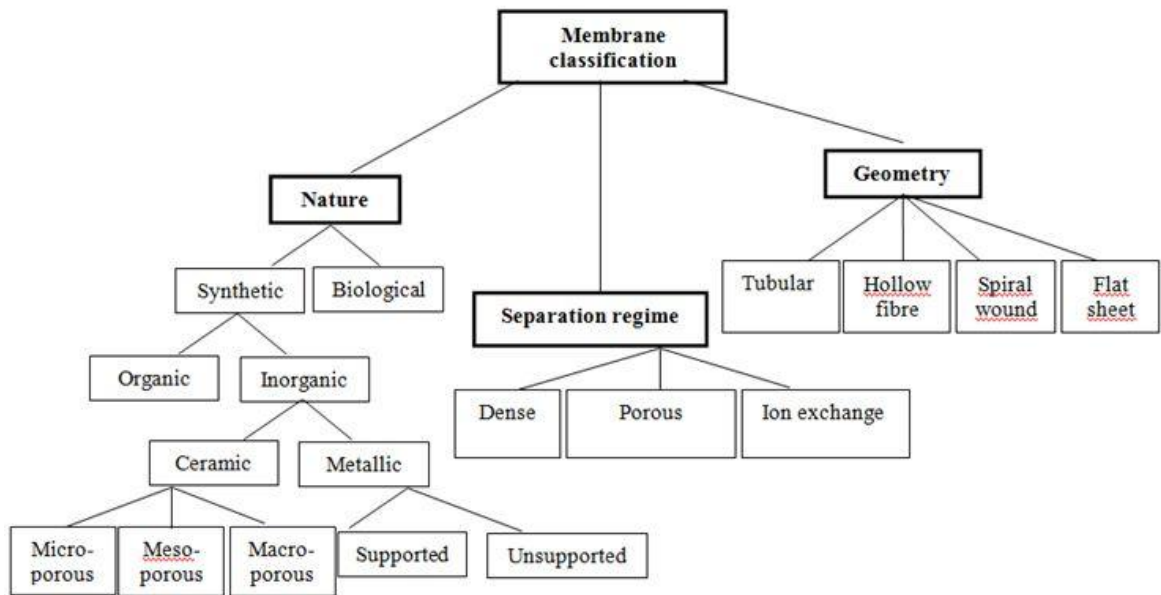


Figure 1 – Classification of membrane by material and origin

Another way of classifying membranes allows to divide the solid synthetic membranes on porous and non porous-on morphology, symmetric and asymmetric-in structure, composition and homogeneous - by material, as well as on the flat, tubular and hollow fiber - in form (figure 2).

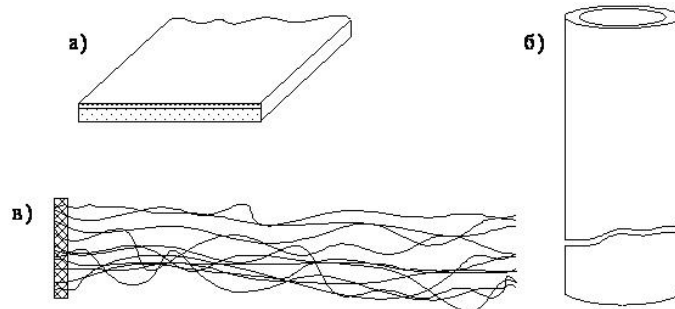


Figure 2 – Membranes of various forms: (a) flat, (b) tubular, (c) a bundle of hollow fibers.

Under asymmetrical refers to the membrane, consisting of two or more structurally inhomogeneous layers of the same material, but under the composite membrane are composed of chemically heterogeneous layers (figure 3). In these cases, large-pore layer thicker called substrate, and finely-or non-porous layer-selective, because it provides the separation properties of membranes.

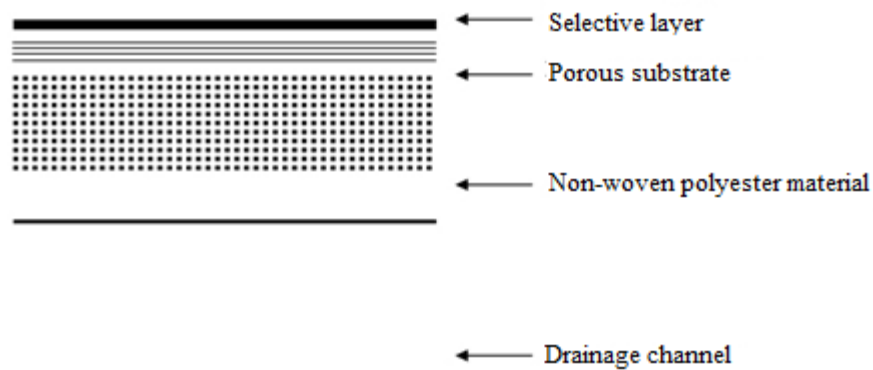


Figure 3 – Composite membrane

Hollow fiber membrane is a tubular membrane with a diameter less than 0,5 mm. Tubular membrane with a diameter from 0,5 to 5 mm are called capillary.

Liquid membranes are usually a fluid that fills the pores of the porous membrane and containing the molecule-carrier that provides transportation.

Porous membrane is used for separation of molecules and particles of different size. Selectivity of such processes (microfiltration, ultrafiltration) is mainly determined by the ratio of pore size and the size of the particles, and the shared material has little effect on membrane separation.

Non porous membranes are capable of separating one from the other molecule are roughly the same size, but with different solubility and/or diffusion coefficient. Selectivity of such processes (reverse osmosis, pervaporation, dialysis, membrane gas separation plants) depends almost entirely on the specific material properties of the membrane [9].

1.2 Obtaining and application of track membranes

Track membrane (TM) is a thin porous crystalline layer of metal foil or polymer films (usually with a thickness of 5-25 μm). From other membrane porous structure peculiarities they differ in the system, namely, proper, usually cylindrical, shape as long as a certain number of pores per unit area of the membrane and a record narrow spread them by size. The features of TM listed are the result of the method of their formation [10].

TM is formed into two main stages (figure 4). First, the raw materials are exposed to high-energy particles (accelerated heavy multiply charged ions on the accelerator or fission fragments of heavy nuclei in a nuclear reactor), either through mask beam of synchrotron radiation.

As a result, the material consists of the destruction zones (material structure violations), which are routed along the straight paths of bombarding particles, which are latent tracks. The tracks are then chemically are etchant until the end of the specified diameter, which is determined by the exposure and etching modes. However, the nature of the etchant is determined by the material of the irradiated film. For example, alkaline solutions are used for the etching of the tracks in Russia's most common production of PET TM. This is the stage of transforming the irradiated film into a membrane and has given the term track membrane (figure 4).

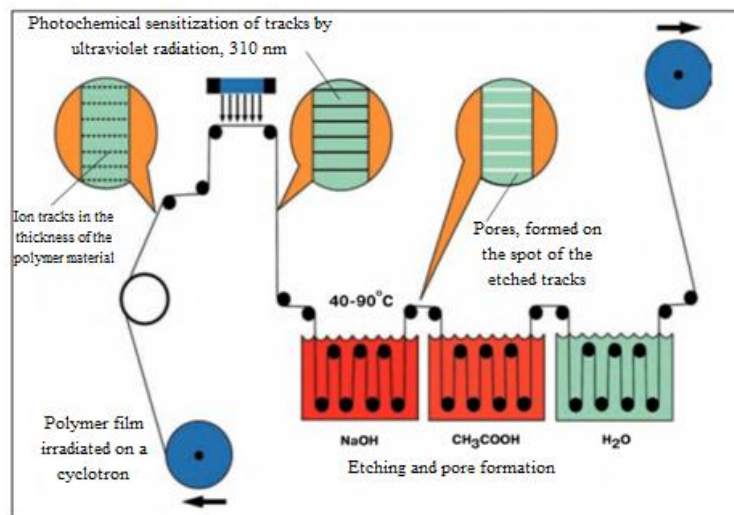


Figure 4 – Technological scheme of the installation to obtain track membranes for plasmapheresis (ultrafiltration purification of blood plasma)

The process of formation of a heavy ion track in a polymer material is a complex physicochemical process. According to numerous works devoted to the mechanism of creating track structures, several stages of track formation are singled out. In the first stage, a heavy ion, passing through matter and interacting with the electrons of the material, transfers part of its kinetic energy, ionizing and exciting the atoms of the interaction medium.

Secondary electrons during the passing of heavy ions form radiation defects at the core of the track - in the zone of greatest concentration of excited and ionized atoms. The degree of destruction in the shell and at the core of the track varies, because the bonds links of the main chain and the side groups of the polymer material are broken, thereby creating a smaller density of the material at the core of the track by 10% [11, 12], which determines the selectivity of the etching.

The free volume along the trajectory of the past ion facilitates the penetration of the chemical reagent and speeds up the reaction of chemical destruction segments of molecules and the formation of new chemical links. Thus, unirradiated areas of polymer etched more slowly than damaged material. The work [13] shows that this effect is due to on molecules at a distance of 10-50 nm from the axis of the track.

Etching-the interaction of a liquid aggressive environment with a polymeric body with a subsequent reaction of chemical destruction macromolecules-is a

complex multiple process, including the various phases [14]: diffusion of the active substance to the surface of the polymer, adsorption of the active component on the surface, penetration of the active component, chemical reaction of the active component with polymer, diffusion of products destruction to the surface of the polymer, desorption products from the surface. In ester polymers, including polyethylene terephthalate, a right tributary of the etchant interaction chemical reaction (alkali metal hydroxide, aqueous solution) with ester linkages, removal of molecules of ethylene glycol terephthalate-ion with formation on the surface of the carboxyl and hydroxyl groups, define a negative electric charge of surface material. In order to increase the selectivity of etching, the tracks use the method of photo-oxidation of the products of the radiolysis in the track under ultraviolet (UV) radiation. This increases selectivity by a dozen times [15].

As a rule, for the formation of latent tracks use ions Xe, Kr, Ne, having greater specific loss of energy (MeV/mkm) [12], [16] studies have shown the ability to use lighter ions - $^{40}\text{Ar}^{+8}$ capable of forming cross-cutting tracks in PET thickness (10-15) μm .

Features of porous structure of TM make them in fundamental areas of almost perfect model to study the physicochemical mechanism of membrane filtration, and in the practical sphere gives them record compared with other membranes types of selectivity (retardation).

The size of track membranes is in the range of several units to several hundred nanometers (track nano-, ultra- and microfiltration membranes). Thus, according to modern classification [9], track membrane is typical of nanomaterials.

Track membranes in recent years have found an increasingly diverse application for purifying natural waters and analyzing environmental pollution, cleaning liquids and gases. It should be noted the use of TM to create clean laboratory and production facilities. Due to the features of the porous structure the track membranes possess the gas-dynamic resistance, which is the smallest, in comparison with other types of membranes, under conditions of the diffusion regime of gas transfer. TM successfully serves for the purification of proteins and viruses,

medicines, production of antiviral vaccines. One of the important applications of track membranes is using them to get template metal and dielectric nanostructures.

1.3 Irradiation

The time and dose of film irradiation play an important role in the manufacture of track membranes. If these parameters are not met, you can get a defective end product or spoil the product as a whole. Even with small defects, the track membrane becomes unsuitable for industrial use. Therefore, the success use of membranes should be that all the pores have the same size and orientation, and they must not overlap, because the fusion with the pores will provide an opportunity to penetrate larger particles, i.e. degrade quality filtering.

1.3.1 Time of irradiation

Irradiation of the film is carried out in two stages. The first stage of the process is the transmission of the energy of the charged particle to the substance. The duration of the irradiation is determined by the parameters of the charged particle (in the vicinity, mass, energy) and the braking capacity of the irradiated substance. Free δ -electrons transmit their energy atoms and molecules of the substance around the trajectory of the primary particles, with the result that they are ionized and excited. Ionization density, spatial distribution of ions, the ratio of energy losses on ionization and excitation will eventually depend also on the parameters of the primary particles. The duration of the first stage of the process (10^{-13} - 10^{-12}) s, due to deceleration, is the time of δ -electrons to subvibrational energies (less than 6 eV). This concludes the direct action of the primary particle on the substance. As a result of this influence, the region of the primary latent track is formed. After the formation of the primary latent track, the formation of a latent track begins.

Then in the second stage of the process, within (10^{-12} - 10^{-9}) with a transfer occurs and the redistribution of energy that leads to a thermal equilibrium in the field

track. The main mechanisms at this stage are: energy transfer in collision ionization products, energy accumulation in the form of potential energy of excited molecules and chemically active radicals, luminescence excited atoms. Polymer irradiation is dominated by a second mechanism, and luminescence can be neglected.

1.3.2 The dose of irradiation

At high irradiation doses, the fraction of overlapped pores will be the smaller, the smaller the pore size. Because the filtration rate depends on the size and number of pores, the quality of the filters depends on the dose of irradiation. It is established that the pores do not overlap at irradiation doses of $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^2$. With increasing radiation dose, overlapping pores appear even at the initial stage of etching.

1.4 Generation of through-pores

Immediately after the bombing, the film has no ions. There are tracks-channels of radiation damage without through-hole in the film. A polymer molecule is unevenly filling its volume. Ion, getting into the thick of the polymer, vomits on its way its molecules to bits. Some pieces turn out to be gaseous. As they evaporate, they form unrelated nano voids in the form of individual small caves along the course of the ion. The ions of tracks increase the free volume of the polymer. The film is then processed ultraviolet. The effects of ultraviolet radiation on the remnants of broken molecules in the tracks accelerate subsequent chemical etching. Chemical etching, by degenerating pieces of broken molecules and combining nano voids, forms the pores of the specified size.

To get end-to-end symmetric pores used 0,1 molar solution of NaOH. The membrane with latent tracks is hold in this solution in a time interval of 6 to 10 minutes, at a temperature of 70°C . If you increase the time etching will occur blocking pores, hence this membrane becomes unworkable.

On the other hand, if the membrane is kept in the solution for less than 6 minutes, not all latent tracks will pass into the through pores, which will affect the further use of the membrane. This membrane will have a small amount of through pore, therefore, it will be unsuitable for further use.

The choice of temperature is due to the fact that it is at this value that membrane etching is most effective. At higher temperatures accelerate the etching is not observed. Therefore, it is not advisable to use intervals of temperatures in excess of 70°C.

1.5 Electromembrane separation methods

Membrane processes separation processes is carried out on a semipermeable membranes under the influence of the applied driving force. The most common industrial membrane processes include reverse osmosis, ultra-, micro-and nanofiltration, dialysis, electrodialysis, volatilization through a membrane (pervaporation) and membrane separation of gases.

Additionally, you must mention the liquid separation membranes (transport carrier) and numerous processes in biological membranes

Electrochemical processing is a physical-chemical process of purification and concentration of aqueous solutions. The flow of electric current constant value through the layer of water is accompanied by processes, which ultimately comes the destruction of water impurities, coagulation of colloids, flocculation of coarse particles and their subsequent flotation.

Suppose you are processing water that contains NaCl. Under the permanent current, the Na^+ cations are moved to the cathode and the anion Cl^- to the anode. The cell is formed by two electrodes attached to the various poles of the DC source. The interelectrode space is filled with water, which is always an electrolyte, i.e. a conductor of the second type [40].

The principle of electrochemical cleaning is shown in figure 5.

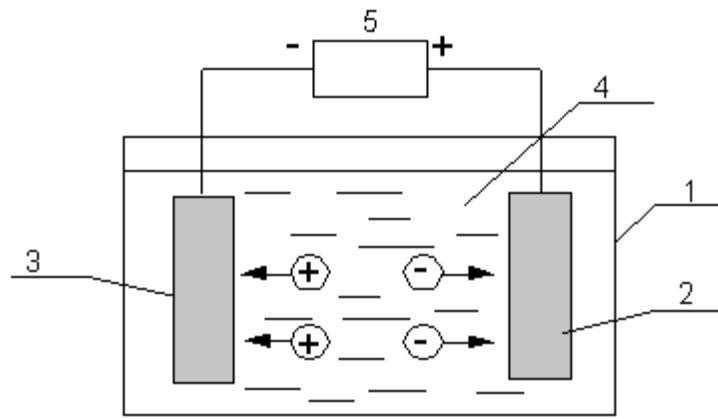


Figure 5-Scheme of the electrode cell:

1 - hull; 2-anode; 3 - cathode; 4 - interelectrode space;
5 - direct current source

The transfer of electrical charges through the water layer is the result of electrophoresis, i.e. the migration of polar particles, to electrodes having the opposite sign: move to the anode is negative media particles, to the cathode is the positive charge. At the electrodes polar particles lose their charge, depolarize. Thus, in the chamber the concentration of the cation and anions is gradually reduced, i.e. desalination of water occurs [41].

Electro-osmosis is the movement of fluid through capillaries or porous diaphragm when applying an external electric field. It may be noted that practically neutral water in the pores of the electrically charged ion or semi-permeable membrane behaves like an electrically charged item and moves under the influence of electric capacity [42].

Electrodialysis is a mass transfer process of ions through an ion-exchange membrane under the action of an electric field applied to the membrane. The rate of ion transport can change if the appropriate current is selected. This transfer can be carried out against the concentration gradient [43].

Typically, two types of membranes are used in apparatuses: selective membranes for cations - cation (cation-exchange) membranes, and selective membranes for anions - anion (anion-exchange) membrane. They are enclosed between the anode and the cathode.

The anions, flowing in the opposite direction, move into the concentrated stream through the anion-exchange membrane. With a high electrical potential difference, the electric current that appears in the membrane system transfers cations to the concentrated solution stream from the source, through a cation exchange membrane located on the side of the cathode (figure 6). On the reverse side of the electrodialysis apparatus, the cations in the flow of the concentrated solution are retained by the anion exchange membrane from the side of the negatively charged electrode, and the anions by the cation exchange membrane on the other hand.

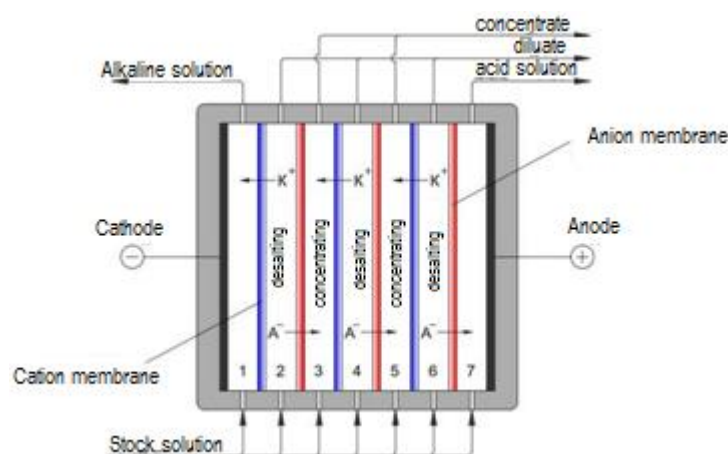


Figure 6 – Electrodialysis process

Thus, the original solution is purified from the dissolved electrolyte by using two concentrate streams, washing electrodialysis cell with the test solution, while the ions ionic membrane remain in concentrate [44].

The main processes of electrolysis with bipolar membranes are schematically depicted in figure 7. Under the electric field, the electrolyte ions are kept from intermembrane space as in the desalination cavity of the electrical dialysis. When all the salt ions are removed, the only ions that can carry electric current are protons and hydroxyl ions, which are present in deionized water with a concentration near 10^{-7} mol/l (figure 7).

Electrical conductivity of deionized water is small and to reduce the high resistance of the layer between the ion-exchange membranes must arrange these membranes are very close to each other, there by forming a bipolar membrane.

Protons and hydroxyl ions are expelled from bipolar membrane under the influence of an applied electric field.

The number of hydroxyl and proton ions removed from the connecting layer of the bipolar membrane is restored to the equilibrium dissociation of the water. The water thus removed from the connecting layer is replenished by diffusing through the ion-selective layers into the connecting layer with water from the solution. Thus, the dissociation of water flows into a more rapid rate than could be expected from a simple equilibrium dissociation of water.

The desired processes for electric dialysis are transport of anion through anion exchange membrane, cations through cation exchange membrane, and the retrieval of proton and hydroxyl ions in the junction layer of the bipolar membrane. Hydroxyl ions and protons are directed to a positive charged anode and to a negatively charged cathode, respectively. Ideally, they remain in the chambers adjacent to the bipolar membrane, forming alkali and acid in them.

Concentrated acid and alkalinity, as well as diluted saline solution, are collected and disassembled from module.

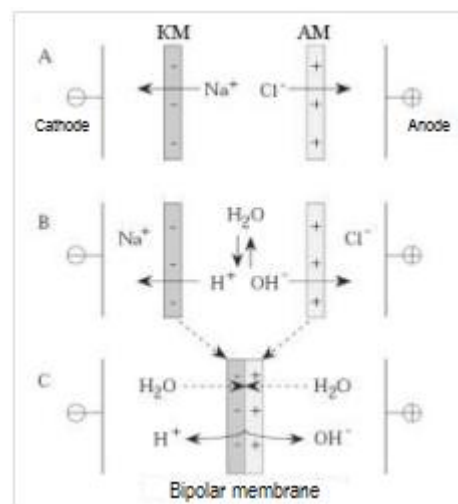


Figure 7– The operating principle of the bipolar membrane
AM-anion-exchange membrane, KM-cation exchange membrane

Thus, bipolar membrane turns out to be in contact with concentrated acid by cation-exchange membranes and with concentrated alkali by the anion exchange membrane. By their nature, membranes contain co-ions, which lead to unwanted

streams of ions having the same charge as the membrane. This reduces the efficiency of the process and leads to the contamination of the product, which limits the use of the electrodialysis with bipolar membranes [45, 46].

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Календарный план-график (диаграмма Ганта) проведения НИОКР

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал.дн.	Продолжительность выполнения работ, неделя														
			февраль			март			апрель			май			июнь		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1. Составление и утверждение ТЗ	н.р.	2	■														
2. Изучение проблемы, обзор литературы	д.	3	■	■													
3. Изучение литературы, выбор методов решения проблем	н.р.+д.	4		■	■												
4. Календарное планирование работ по теме	д.	7			■												
5. Экспериментальные исследования	н.р.+д.	2				■	■										
6. Анализ и обработка полученных результатов	н.р.+д.	2					■	■									
7. Расчет экспериментальных данных	д.	7						■	■	■							
8. Оценка эффективности полученных результатов	н.р.+д.	3								■	■						
9. Экономика, охрана труда и техника безопасности	д.	16									■	■	■				
10. Социальная ответственность	д.	12												■	■	■	

■ - научный руководитель
■ - дипломник

