

**ПРОИЗВОДСТВО НА МЕМБРАННИ ФИЛТРИ И НЯКОИ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ИЗПОЛЗВАНЕ НА МЕМБРАННАТА ФИЛТРАЦИЯ**

**Б. Бонев, И. Марковска**

Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, 8010 Бургас, България, *b\_bonev2002@yahoo.com*, *imarkovska@btu.bg*

**PRODUCTION OF MEMBRANE FILTERS AND CERTAIN RESTRICTIONS ON USE OF MEMBRANE FILTRATION**

**B. Bonev, I. Markovska**

University “Prof. D-r Asen Zlatarov”, 8010 Burgas Bulgaria, *b\_bonev2002@yahoo.com*

**ABSTRACT**

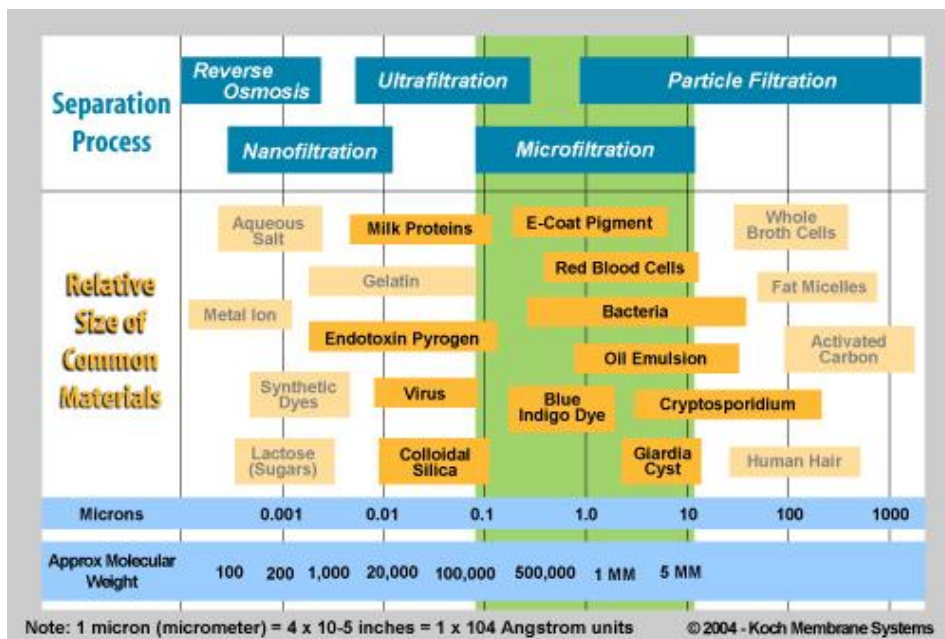
This work describes the main types of membranes for laboratory and industry used in the chemical and pharmaceutical industry for sterile solutions or to separate colloidal suspensions and solutions. Methods for producing various types of membranes are briefly reviewed. The architecture of the membranes used for filtration, the quantitative characteristics and some limitations of membrane filtration are discussed. Deep filters are compared with membrane filters.

*Key words: Membrane, Membrane filtration, Application*

**1. Основни процеси на филтрация**

Активното участие на науката след 1970 г. за развитие и технологично прилагане на мембранните процеси в изследователски и промишлени задачи, създаде условия за бърз напредък на промишлеността, бита и медицината. Сериозен дял от приложените иновативни решения касаещи обработката на флуиди и газове са свързани с прилагането на мембранните процеси. развитието на мембранната техника в ЕС е в съответствие с тенденциите за развитие на това направление в света [1].

В зависимост от размерите на частиците намиращи се в разтворите, които се подлагат на сепариране са обособени четири основни процеси на филтрация (фиг.1)



Фиг.1. Основни процеси на филтрация и области на приложение.

**Диализа и обратна осмоза**- това са процеси, при протичането на които се отделят най-малките частици с размери от порядъка на 10 ангстрьома (1 nm) и по-малки. Обикновено това са молекули с молна маса под 1000 или йони. Обратната осмоза се използва за очистване или обезсоляване на води. Най-често тези процеси се прилагат за обработката на по-големи обеми течности [2].

**Ултрафилтрация**- процес, в хода на който се отделят макромолекули и частици с размери от 1-20 nm. Такива частици имат молекулна маса в границите 1000-100 000. Ултрафилтрацията се прилага за концентриране или обезводняване на разтвори, белтъчини или други макромолекули и за разделяне на колоидни системи [3,4].

**Микрофилтрация**- процеса е предназначен за извеждане от разтвора на колоидни частици с размери от 20 nm до 10  $\mu\text{m}$ . Близо до долната граница на размерите на частиците сепарирани при процеса микрофилтрация са вирусите и тук трудно може да се разграничи процеса микрофилтрация от процеса ултрафилтрация. Горната граница на частиците разделяни чрез микрофилтрация преминава в процеса макрофилтрация (в литературата вместо този термин се използва и термина обикновена филтрация) [5-7].

**Макрофилтрация**- процес за извеждане от разтвори или суспензии на големи частици. Техният размер като правило надвишава 10  $\mu\text{m}$ . Цел на макрофилтрацията е да избистри даден разтвор или да сепарира частиците от даден разтвор за по-натъжната им обработка. Обикновено за този процес не се използват мембрани, а влакнести филтри или както още се наричат дълбочинни филтри, изработени от целулоза, азбест, полимери или стъклоvlakна. Макрофилтрацията често се комбинира с мембранната филтрация като предварителна степен за отделяне на наличните големи частици, което от своя страна позволява да се повиши скоростта на обработваната течност над мембраните за обратна осмоза или ултрафилтрация.

## 2. Мембрани и филтри за микрофилтрация.

За сега са разработени три типа полупропускливи прегради за микрофилтрация - влакнести или дълбочинни филтри, традиционните микропорести мембранни филтри и капилярно-порести или ядрени мембрани, порите на които се образуват в резултат на облъчването им със заредени частици (разпад на уран – фирма Нуклепор) и последваща обработка [8].

Дълбочинните филтри се използват основно за макрофилтрация, но при размери на частиците близки до долната граница, те могат да се ползват и за микрофилтрация. Фините дълбочинни филтри обикновено се изработват от стъклоvlakно и могат да задържат частици с номинални размери 0,7  $\mu\text{m}$ . Преимуществото на дълбочинните филтри спрямо мембраните е много по-голямата им производителност при задържане на частици с един и същи размер. Но дълбочинните микрофилтри имат и редица недостатъци:

1. Частиците се задържат вътре в матрицата на филтъра, следователно, не могат да се използват за анализ.
2. Могат да емитират във филтрат части от влакнестият материал.
3. Не могат да се изпитват за цялостност по метода на първото мехурче.
4. Поради голямата си филтрувална площ те могат да абсорбират много голямо количество от компонентите във филтрувания разтвор.
5. При случаите на филтруване под налягане, първоначално задържаните частици могат да преминат във филтрат.
6. При продължителни цикли на филтруване, в обема им може да се размножат микроорганизми, част от които могат да попаднат във филтрат.

При дълбочинните филтри по-голямата част от задържаното вещество е разположено на 20-30 % под повърхността им. По-дебелия филтрационен слой не винаги притежава по-голям капацитет спрямо по-тънките. Особеностите характерни за процесите на филтруване с

дълбочинните филтри се определят основно от свойствата на филтруващия материал (стъкло, целулоза и др.) а не от дебелината на филтруващия слой.

Традиционните мембранни филтри са значително по-тънки от дълбочинните, но също притежават мрежеста структура и действат в крайна сметка като дълбочинните. Разработени са много мембрани с различни форми, размери и широк диапазон на селективност. Този тип филтри са най-пригодни за микрофилтрация и могат да се изпитват за цялост.

Филтруващите канали на ядрените мембрани (мембраните Нуклепор) имат правилна цилиндрична форма. Тези мембрани са най-близо до истинските сита, спрямо всеки друг тип промишлени филтри и значително по-тънки от традиционните мембранни филтри. Те имат значително по-ниска производителност и се колматират много по-бързо. Те се използват основно за много точно и отговорно разделяне, когато частиците трябва да се задържат задължително на повърхността на мембраната (например за микроскопски анализ) или при необходимост за разделяне на самите частици по размери. Тези филтри могат да се използват и за микрофилтрация на разтвори в промишлени условия, но ниската им относителна производителност и характерната за тях бърза колматация ги правят ниско ефективни. Съдейки по данните в каталозите на фирмите Милипор и Нуклепор, относителната производителност на ядрените мембрани в диапазона 0,1-0,8  $\mu\text{m}$  е 1,5-7 пъти по-голяма от ацетилцелулозните или нитроцелулозните мембрани. Трябва да се отбележи, че те имат 5-10 пъти по-малка порестост от порестите мембрани и са от 10 до 50 пъти по-тънки.

Мембранните филтри изработени от ядрени мембрани са в две модификации- във вид на патрони и дискове с диаметър от 13-293 mm и размери на порите от 0,1-10  $\mu\text{m}$ .

На практика мембранната филтрация се явява разновидност на процеса филтрация, при който филтъра представлява тънка преграда с дебелина под 0,1 mm и е с висока порестост. Диаметърът на порите на мембранните филтри се контролира и поддържа постоянен в процеса на изработването им.

### **3. Препоръки на мембранните филтри.**

Мембранните филтри имат следните препоръки:

1. Не изискват специално отношение към тях и могат да се доставят навсякъде където се предполага, че може да се използват.
2. Могат да се произвеждат по един и същ метод при точно контролирани условия.
3. Поради високата им порестост през тях е възможно да се пропускат течности с голяма скорост.
4. Чрез мембранните филтри могат да се задържат частици с размерите на бактерии.
5. Възможно е някои от тях да работят като сита, т.е. да разделят частици с различни размери.

Мембранните инсталации включват в себе си наред с мембраните монтирани във филтродържатели (модули) и целият комплекс от устройства и технически средства обезпечавачи процеса на мембранното разделяне. Макар, че мембраната се явява най-важния компонент, тя не може самостоятелно да допринесе някаква полза. Само оформените след това с тях мембранни модули могат да осигурят условия за успешното осъществяване на техните функции. Значителна част от научния и техническия потенциал свързан с мембранните технологии е насочен все още към разработването на нови типове мембрани и съответно и мембранно оборудване.

Преди всичко, при стартиране на проектите на мембранни инсталации предназначени за практическо прилагане в дадена област, следва да се отговори на следните въпроси:

1. Каква среда ще се разделя (филтрува) – газ или течност?
2. Какво се явява целеви продукт на филтрацията – филтрат или задържания продукт върху мембраните? Ако е последното, нужно ли е провеждане на специални анализи, например претегляне, микроскопиране или оцветяване. В случай на необходимост от такъв

тип анализи на задържаните продукти от мембраните, те трябва да се подбират с такива качества, че да са съвместими с условията на провежданите анализи.

3. Какъв е най-малкият размер на частиците подложени на разделяне? Като правило размера на порите на мембраните трябва да се подбира така, че той да бъде по-малък от най-малките частици подложени на разделяне, при максимално възможна производителност. Трябва да се има предвид, че съществува разлика между максималния размер на порите получен чрез метода на първото мехурче (bubble point test) и среден размер на порите т.е. размера на средните пори на дадената мембрана.

4. Какъв е обема на разделяната течност? Ако той е малък, то необходимото оборудване е твърде просто, но ако се обработват големи обеми, то инсталацията трябва да бъде проектирана за съответните обеми.

5. Как ще работи инсталацията - под налягане или процеса на разделяне ще се осъществява под вакуум? Ако е първото, то какво трябва да е диференциалното налягане.

6. Какъв разтвор се подлага на разделяне, воден или неводен? В последния случай както мембраната, така и целият модул трябва да бъдат устойчиви към разтворителя.

7. От какъв материал са изработени съединителните тръбопроводи, с които ще се оборудва инсталацията- поливинилацетат, силикон, тефлон или тръби от неръждаема стомана? Каква е температурата при която ще се извършва разделянето? Процесът периодичен ли ще бъде или непрекъснат? Необходими ли са специални изисквания по отношение на филтрата (например стерилни условия)?

8. Каква е производителността на инсталацията? С какво работно време ще бъде мембранната инсталация?

Успешното реализиране на разделителния процес чрез мембранен процес изисква решаването на тези въпроси.

#### **4. Ограничения за прилагане на процеса**

Използването на мембраните не е толкова проста задача както изглежда на пръв поглед. Често се явяват неочаквани ограничения за прилагане на процеса, както и някои трудности и редица проблеми. Затова трябва да се има предвид следното [9-11]:

- Какво ни е нужно- мембрана или сито? Първата извлича от разтвора всички частици, докато ситото се използва за фракциониране по размер. Пресяването е много по-сложен процес в сравнение с филтруването и нито една от намиращите се на пазара мембрани не може да работи достатъчно ефективно като сито. За пресяване най-подходящи са ядрените мембрани тип Нуклепор.

- Частици с много по-малки размери от каналите на порите, при някои условия могат да се прилепят към мембраната. На основата на адхезионните сили тези частици оказват влияние на такива параметри на суспензията като рН, йонна сила, работно налягане, скорост на потока течност през мембраната.

- Независимо от факта, че филтрационния процес се контролира основно от повърхността на мембраната, дебелият мембрани се оказват по-ефективни за извличане на частици спрямо тънките. Това се обяснява отчасти с „дълбочинният“ ефект на дебелият мембрани, в които частиците се задържат от повърхностните сили в кривините на каналите на мембраната.

- Известно е, че филтрацията е процес имащ статистически характер и ако се подложи на обработка достатъчно концентрирана суспензия, то отделни частици могат да се окажат във филтрата даже тогава, когато номиналният размер на порите на мембраната е значително по-малък от размерите на частиците. Това е така, защото нито една мембрана не е свършена и тя съдържа пори с по-големи размери, които по някакви причини не са открити при качествения контрол, но компрометират процеса мембранно стерилизиране.

- При филтруване на разтвор с малки обеми, част от него може да се окаже, че е задържан в мембраната. Това е нежелателно ако мембраната се използва за избистряне, например на разтвори на радиоактивни съединения.

- Трябва да се приеме като правило, че материалът, от който са направени мембраните е химически неустойчив спрямо някои химически съединения, които се съдържат във филтруемата суспензия. Въпреки, че фирмите изготвят съобщения за устойчивостта на произведените от тях мембрани, възможно е някои разтворители, които ще бъдат използвани или комбинация от тях все още да не са изследвани. При тези конкретни случаи се налага да се проведат допълнителни изследвания за химическата устойчивост на мембраната.

- Повърхността на мембраната може да има отрицателен заряд. Матрица на такива мембрани може да действа като йонообменник и селективно да адсорбира катиони на продуктите подложени на филтруване. Подобна селективна адсорбция трябва да се отчита особено ако се филтруват малки обеми.

- С изключение на мембраните ядрен тип, не съществуват други мембрани със строго цилиндрични пори. Матричната структура на традиционните мембрани е нерегулярна и нито една от тези пори не може да има постоянна форма по цялата дебелина на мембраната. Въпреки това каталозите на някои фирми произвеждащи мембрани с матрична структура съдържат информация, че техните мембрани имат цилиндрични пори.

### **Изводи**

Направен е обзор на видовете разработени мембрани на основата на полимерни материали, на техните предимства и недостатъци и е установено, че те се прилагат в почти всички области на медицината, както и при процесите свързани с обработка на големи обеми вода и водни разтвори с цел деминерализация или стерилизация.

Все още много слабо е разработването и използването на мембрани на керамична основа за посочените цели, при все, че те притежават много важно предимство пред полимерните мембрани - могат да се регенерират с много по -агресивни реагенти и при високи температури. В тази насока научните предизвикателства са много големи.

### **Благодарност**

Авторите изказват своята искрена благодарност на фонд „Научни изследвания” към Министерство на образованието младежта и науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка (проект ДДВУ-02-106/2010).

### **Литература**

1. Бонева С., Стратегически задачи за България в областта на науката и технологичното развитие в съответствие с тенденциите на политиките на ЕС в периода 2006-2013 г., сп. “Бизнес посоки”, бр.1, 2007, с.13-19

2. Takeshi Matsuura, Synthetic membranes and membrane separation processes, 1994, 467 стр.

3. Richard D. Noble, Membrane separations technology, 1995, 718 стр.

4. Marcel Mulder, Basic principles of membrane technology, 1996, 564 стр.

5. Keith Scott, Ronald Hughes, Industrial membrane separation technology, 1996, 305 стр.

6. J. Burggraaf, L. Cot, Fundamentals of inorganic membrane science and technology, 1996, 690 стр.

7. Munir Cheryan, Ultrafiltration and microfiltration handbook, [http://books.google.bg/books?id=LpiuJVxJS\\_AC&dq=microfiltration&sitesec=reviews](http://books.google.bg/books?id=LpiuJVxJS_AC&dq=microfiltration&sitesec=reviews) Technomic Pub. Co., 1998, 527 стр.

8. Ingo Pinnau, Benny D. Freeman, Membrane formation and modification, 2000, 361 стр.

9. Richard W. Baker, Membrane technology and applications, 2004, 538 стр.
10. Suzana Pereira Nunes, Klaus-Viktor Peinemann, Membrane technology in the chemical industry, 2006, 340 стр.
11. Norman N. Li , Advanced membrane technology and applications, 2008, 994 стр.