

ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА МЕМБРАНИ ЗА МИКРОФИЛТРАЦИЯ

Богдан Бонев

*Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, катедра ТВНВС, гр. Бургас,
b_bonev2012@yahoo.com*

CHARACTERIZATION OF MICROFILTRATION MEMBRANES

Bogdan Bonev

"Prof. Dr. Zlatarov " Department WTANS, Burgas, b_bonev2012@yahoo.com

ABSTRACT

The pore size of the microfiltration membranes is in the range 0.1 μm to 2 μm , but in some cases up to 15 μm . The size distribution of pores in the membrane in such a case there are more or less wide range. Microfiltration properties of the membranes are characterized by determination of the nominal diameter of the pores, i.e. the pore size, which appears as a maximum in the distribution of pores. In the work described the opportune for determining the distribution and size of the largest pores of commercial samples microfiltration membranes.

Key words: membranes, Bubble point test

Една добре проектирана система за извършване на филтрационни процеси произвежда най-голям обем краен продукт при най-ниски оперативни разходи. Постигането на тези резултати изисква да се избере филтър, чиито свойства да отговарят най-добре на нуждите при конкретното му приложение. Избора на филтър е процес, който приключва при отговора на следните въпроси:

1. Какъв е потокът, който ще се подлага на процеса филтриране?

- Размера и вида на частиците, които трябва да бъдат отстранени;
- Химичния му състав;
- Температурата;
- Вискозитета.

2. Какъв размер на порите се изисква да има мембраната или номиналното молекулно тегло за сепариране (Cut of) за да се постигне желаното разделяне?

3. Това ще бъде процес филтрация или стерилизация?

4. Какъв е желаният дебит? Или, какъв е обемът на партидата обработван флуид и оставащото време за обработката му с мембранныя процес от времето за целия технологичен процес?

5. Какво е наличното налягане в тръбопровода и какво е максималното диференциално налягане за наличния филтър?

6. Какви водопроводни връзки са необходими?

Цялостното тестване на стерилизиращите филтри е едно от основните изисквания на критични приложения (при промишлената филтрация във фармацевтичната индустрия). При обработката на стерилни разтвори, както и на храни или лекарства се изисква цялостно тестване на използваните филтри, както и на големия обем свързващи скоби и елементи (наличие на процедури при намалена видимост). При производството на храни и лекарства също така се изисква поддържане на документация, която включва съответни записи за обработваните партии и ползваните за процеса филтри.

Тестовите ползвани за контрол на филтри са разрушителни и неразрушителни.

Неразрушителен (безразрушителен) контрол

Практика на всяка фирма производител на мембрани е да провежда неразрушителен контрол, на много проби от всяка производствена партида. На всички произведени филтри стерилизиращ клас се извършва безразрушителен контрол преди продажбата им, за да се гарантира тяхната цялост. Процедурата за контрол е описана в стандарта на Американското дружество за изпитване и материални стандарти (ASMT) Метод F316. Този метод за изпитване обхваща определянето на порите на мембранни филтри с максимални размери на порите от 0,1 до 15,0 μm .

Деструктивен контрол/тест.

Например фирмата Millipore извършва този контрол за разрушително бактериално тестване в съответствие с американския стандарт ASTM F838-83 методология. Разрушителните изпитвания са най-добрият начин да се определи способността на стерилизиращия филтър да задържа бактерии. Бактериалните изпитвания гарантират, че мембраната и произвежданото устройство отговарят на екстремните критерии за изпълнение на стерилизиращите филтри. Тестът се извършва на статистическа извадка от всяка партида мембрани, както и на металните елементи от произведените устройства. По време на бактериалният тест за задържане се пропуска разтвор на хранителна среда, съдържаща бактерии (*Brevundimonas diminuta* ATCC 19146) с минимална концентрация от 10⁷ броя на cm² през 0,22 μm дискови филтърни устройства. Полученият филтрат се прекарва през втори 0.45 μm стерилен филтърен диск за анализ, който след това се поставя върху плоча с агар и се инкубира.

Недеструктивен тест

Недеструктивният контрол може да се извършва на филтри преди и след употреба. Цялостният контрол на стерилизиращите филтри, преди употреба следи за целостта на филтъра, преди обработката на съответните флуиди. Откриването на неуспешно работещи филтри дава сигнал за проблеми при производството и пропуски при тестване на съответните партиди мембрани. Този тип контрол от своя страна премахва възможността за нискокачествено производство и позволява бързото преработване на продукта.

Има три вида недеструктивен контрол – Бабъл поинт тест (bubble point test), Тест на изпитване, Тест на дифузия и Тест на водата, които се използват за хидрофобни филтри. Тестовите за определяне на налягането при задържане на поток, и налягането на разпад (pressure hold) са вариации на дифузионния тест. Строгите изисквания на фармацевтичната индустрия изискват да не се нарушава целостта на филтъра при теста, който се използва при съответното стерилизиращо приложение. За да може да се използват тестваните филтри в производствения процес, физическите тестове без разрушаване целостта на мембраните са разработени и се свързват с бактериалния тест. Спецификацията за физическия тест корелира директно с обработката при бактериалния тест. Едва след това изпитание се удостоверява, че патрона преминал физическия тест е интегриращ стерилизиращ филтър.

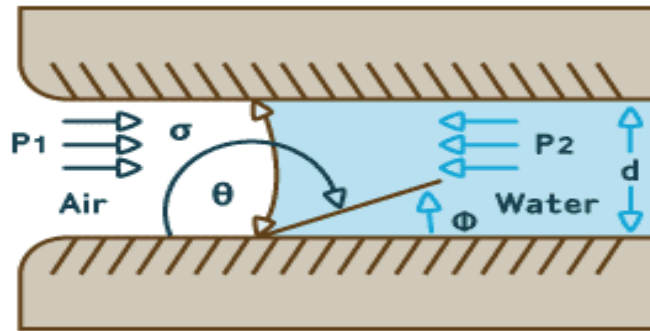
За изследване и определяне на филтруващите свойства на мембраните се използва тест - Bubble Point test (тест на първото мехурче (балонче)).

Bubble Point тест е практичен, безразрушителен тест, който се използва за определяне на размера на порите на микропорести филтри, както и за потвърждаване на целостта на филтри за стерилизация и на филтърни системи.

Това е най-широко използваният тест, с който не се нарушава целостта на изследваните мембрани и след теста те са годни за включване в работа.

Bubble Point теста се основава на факта, че течността се задържа в порите на филтъра от повърхностното напрежение и капилярните сили. Определя се минималното налягане, което ще принуди течността да напусне, да излезе от порите на изследваната мембрана. Налягането на газа което принуждава течността да напусне капилярките, трябва да бъде достатъчно, за

да се преодолее създаденото в тях повърхностното напрежение и е директна мярка за ефективния диаметър на капилярките т.е. порите през които е преминал.



Фиг.1. Капиларен ефект в порести мембрани

Формулата за определяне на Bubble Point теста е:

$$P = \frac{4k \cdot \cos \theta}{d} \sigma$$

Където:

P - налягане на газа, psi;

d - диаметър на порите, μm ;

k - коригиращ фактор;

$\cos \theta$ - контактен ъгъл на твърдите частици (стените на капилярките) с течността, 0° ;

σ - повърхностно напрежение, dynes/cm.

От теоретичната връзка между отстраняването на водата от капилярите на мембраните и установеното Bubble Point налягане може да се пресметне, че диаметъра на най-големите пори на мембраната е:

$$D = (4\sigma \times \cos \theta) / P$$

Следователно диаметъра на порите в μm зависи от P -отчетеното налягане на газа, psi, - контактният ъгъл θ между течност- твърдо вещество (което за вода обикновено се приема за нула) и повърхностно напрежение -72 dynes/cm за вода.

Тъй като няма пори в реалния филтърен елемент, които да са оформени като капиларни тръбички необходимо е да се въведе коефициент K за корекция на формулата. Тъй като σ и θ са константни величини, формулата може да бъде опростена чрез въвеждане на коефициент K1, който зависи от филтърния материал и формата на съответните пори.

$$D = K_1 / P$$

Тук D е отново максималния среден диаметър на порите в μm .

Тестът е чувствителен базирайки се на визуалната техника и се извършва рутинно като част от Millipore програмата на фирмата Millipore за осигуряване на желаното качество на продукцията от произведените мембрани на фирмата. Bubble point тестът открива малки филтърни дефекти и извън размера на порите и корелира с бактериалния проход. Той се явява цялостен преглед за тестване и отстраняване на неизправности.

Процедурата за определяне на Bubble Point за мембрани и филтри е следната:

1. Филтъра (мембраната) се намокря с подходяща течност, която обикновено е:

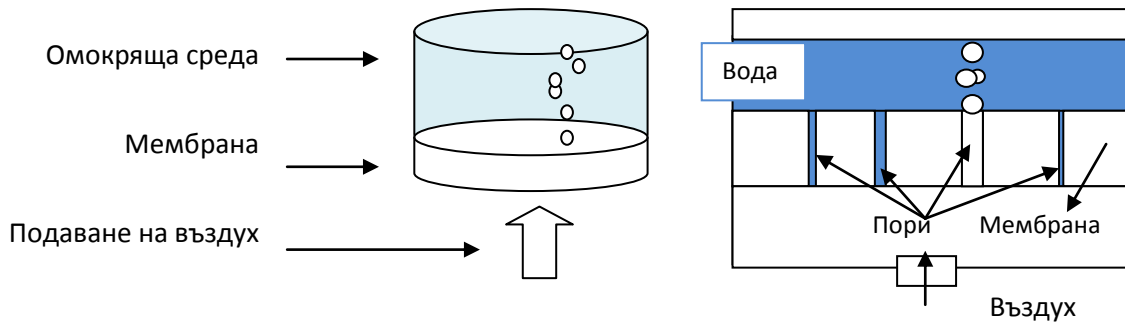
- вода за хидрофилни мембрани;
- алкохол (или смес алкохол / вода) за хидрофобни мембрани.

2. Мембраната се поставя в специално за нея изработено гнездо и се покрива с овлажняваща течност.

3. Системата се поставя под налягане до около 80% от очакваното, което е отбелязано в литературата на производителя (справочните данни за конкретната мембрана).

4. Бавното увеличаване на налягането на подавания газ под мембраната, води след определена стойност, до един непрекъснат поток от мехурчета идващ от мембраната.

5. Отчита се налягането на манометъра при поява на първото мехурче.



Фиг. 2. Принцип на процеса за определяне на порите с най-голям диаметър в порести мембрани.

За да се определи най-големият размер на порите на мембраната е необходимо да се отчете налягането при което се появява първото мехурче. Най-малкият размер на порите може да се изчисли чрез увеличаване на налягането на газа, когато всички пори са изпразнени от газовия поток през мембраната, т.е. при сух профил на мембраната. Натискът, постигнат по време на този тест може да се наложи да бъде много висок заради използвания разтвор за анализ или заради малкия размер на порите (ако се изследват мембрани за ултрафилтрация). Измерването може да се ограничава от използваните резервоари (имащи определени габарити и характеристики) или от уреда за създаване на налягането на газа.

Процедурата за определяне на Bubble Point на мембрани е същата и за съоръжения (мембранни комплекси).

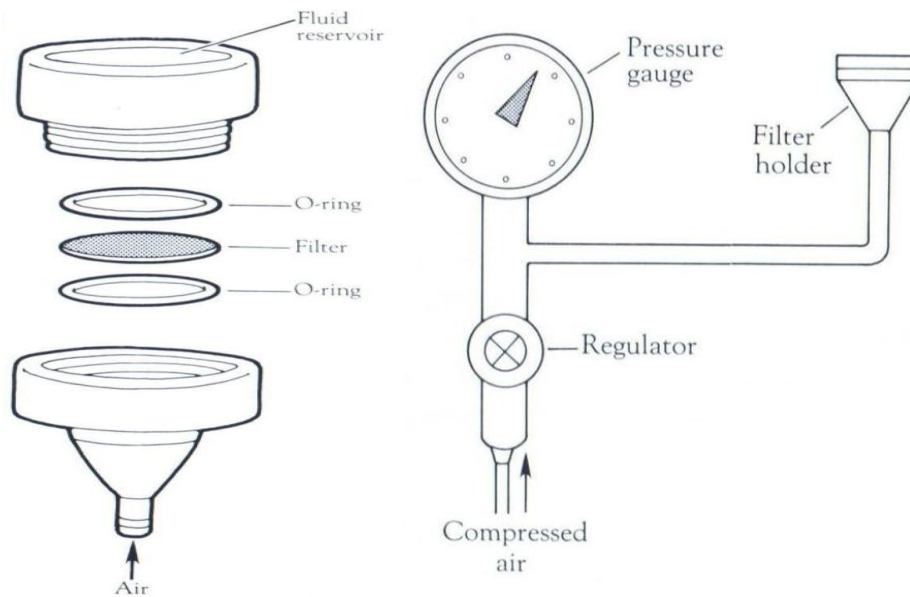
Ако Bubble Point стойността (точката – стойността на налягането когато се появило първото мехурче) е по-ниска от тази на спецификацията на изследвания продукт, това е индикация за следното:

- Използвана е течност с различно повърхностно напрежение от препоръчаните за теста течности за конкретните мембрани;
- Заложен е интегрален филтър, но с погрешен размер на порите;
- По-висока температура на средата;
- Частично омокрена мембрана.

Използването на вода като опитен разтвор за всички видове мембрани не е винаги най-добрият вариант. Водата има повърхностно напрежение от 72 dynes/cm, и ще изисква висока степен на газово налягане при изпитване на мембрани (особено на ултрафилтрационни). За да се реши този проблем се използва разтвор с по-малко повърхностно напрежение. Това се постига чрез използване на алкохоли.

Измервателни уреди

Апаратурата за Bubble Point теста се състои главно от манометър, газова бутилка, клапани, мембрана и гнездо за мембраната.



Фиг.3. Устройство за определяне на диаметъра на най-големите пори в мембрани за микро и ултрафилтрация

Когато се наблюдава постоянен поток от мехурчета на горната страна на мембраната се отчита, че налягането на газа е достигнало точката на кипене. При наляганя под допустимите за образуване на мехурче, газа може да премине през изследваната мембрана чрез дифузия.

Задържащо налягане

Прилагането на теста задържащо налягане (pressure hold), известно също като налягане на разпад или тест спад на налягането, е вариант на дифузионния тест. В този тест се използва много точен манометър за наблюдаване промяната на повишението на налягането след филтъра, което се дължи на дифузията на газа през мембраната. Тъй като за това измерване не е необходимо да се измерва газовия поток надолу по веригата след филтъра, рискът за стерилитета на веригата се елиминира. Стойността на задържащото налягане (ΔP) зависи от дифузионния поток и увеличението на обема. Това може да се изчисли с помощта на следното уравнение:

$$\Delta P = \frac{D(T)(P_a)}{V_h}$$

Където

D - скорост на дифузия (ml / min)

T – време (min)

P_a – атмосферно налягане от 1 до 14.7 psi

V_h - повишаване на обема в апарата (ml)

ΔP – пад на налягането (bar или psi)

Литература:

1. Bubble Point Test, 2008, The Scotts Laboratories, <http://www.scottlaboratories.com/products/filtration/documents/BubblePointTestSeitzXL.pdf>
2. Handbook of Industrial Membrane Technology, Chp 2. Microfiltration, Bubble-Point Test, pg 71, 1990, Marc C. Porter, Noyes Publications, USA
3. Bubble Point, 2008, Lenntech, <http://www.lenntech.com/bubble-point.htm>
4. Dickenson T., *Filters and Filtration Handbook*, Elsevier, January 1, 1997
4. <http://www.lenntech.com/library/fine/bubble/bubble-point.htm#ixzz1nCzxXV3y>