

Ultrafiltrační zařízení HF 4 SSS a zkušenosti s jeho provozem

665.766 579

Ing. KOSTAS ZGAFAS, Mikrobiologický ústav ČSAV,

Ing. JOSEF FABIÁN, CSc., Výzkumný ústav — Konzervárny a lihovary, Ing. PAVEL HOLLER, Mikrobiologický ústav ČSAV

Klíčová slova: ultrafiltrace, ultrafiltrační patrona, diafiltrace, ultrafiltrační vlákna, mikrobiální syřidlo, sulfitový výluh, sanitace

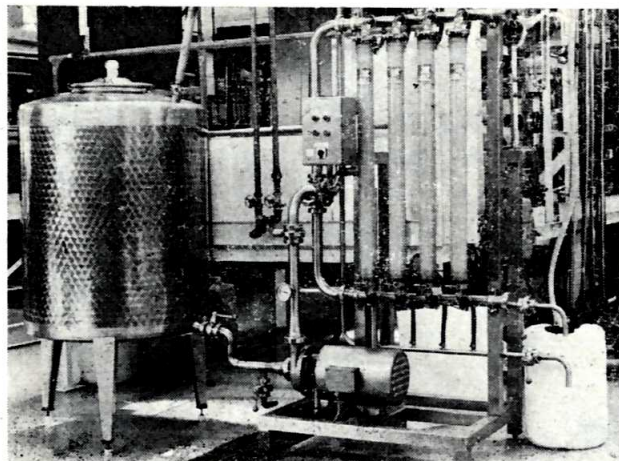
1. ÚVOD

Ultrafiltrace, jako jedna z metod membránové separace, nachází ve světě již po řadu let široké uplatnění v laboratorní i průmyslové praxi. Dává se jí přednost před tepelně-separačními metodami, a to zejména proto, že tento proces je nenáročný na spotřebu energie a nedochází při něm ke změnám fází, jako např. při vakuo-vém odpařování. Protože je ultrafiltrace založena na separaci složek podle jejich molekulových hmotností, je její použití rozšířeno převážně v biotechnologické oblasti, kde se setkáváme často s konečnými organickými produkty značných molekulových hmotností, rozpuštěnými v roztoku složek o menších molekulových hmotnostech.

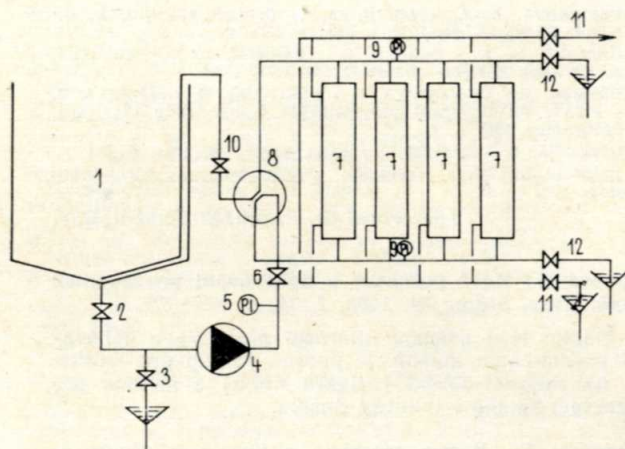
Cílem našeho příspěvku je seznámit čtenáře s ultrafiltračním zařízením HF 4 SSS, s jeho provozem a obsluhou, zároveň poskytnout informace o praktických aplikacích tohoto zařízení v Mikrobiologickém ústavu ČSAV.

2. POPIS ZAŘÍZENÍ

Ultrafiltrační zařízení HF 4 SSS (obr. 1, 2), které do-



Obr. 1. Ultrafiltrační modul HF 4 SSS



Obr. 2. Schéma ultrafiltračního zařízení

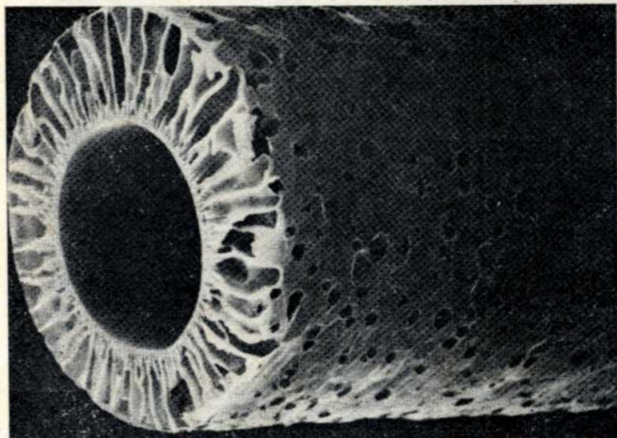
1 — zásobník, 2 — přepouštěcí ventil, 3 — výpustní ventil pro zásobník, 4 — čerpadlo, 5 — teploměr, 6 — ventil pro regulaci vstupního tlaku, 7 — ultrafiltrační patrony, 8 — čtyřcestný ventil, 9 — manometry (vstup, výstup), 10 — ventil pro regulaci výstupního tlaku, 11 — horní a spodní výpustní ventil pro permeát, 12 — horní a spodní výpustní ventil pro retentát

dává švédská firma Alfa-Laval, tvoří 4 ultrafiltrační patrony, cirkulační oběhové čerpadlo, zásobník, výpustní ventily pro vysokomolekulární složky (retentát), čtyřcestný ventil, výpustní ventily pro potrubí a zásobník, procesní potrubí a elektrický ovládací panel.

Ultrafiltrační patrony jsou výrobkem americké firmy Romicon. Obsahují 670 nebo 680 dlouhých dutých vláken s porézními stěnami (obr. 3), ve kterých probíhá vlastní ultrafiltrační proces. Póry ve stěnách vláken jsou asymetrické, tzn. že se rozšiřují ve směru z vnitřního k vnějšímu průměru vláken. Tyto patrony jsou označeny HF 26,5 43 PM X, kde X, hodnota nazývaná též „Cut-off“, udává maximální molekulovou hmotnost složek roztoku, které procházejí póry ve stěnách vláken, zatímco složky o molekulové hmotnosti vyšší, než je hodnota „Cut-off“, těmito póry neprocházejí. Vlákná jsou vyrobena z polymerního polysulfonu.

Modul se čtyřmi patronami je vhodný spíše pro provozní zkoušky, nebo pro provozní užití v menším měřítku. Pro provozní využití ve větším měřítku se vyrábějí moduly s deseti i více patronami, existují rovněž i menší moduly se zařazenou jedinou patronou kratší délky, určené pro zkoušky laboratorní.

Odstředivé čerpadlo Pomac pro cirkulaci separovaného roztoku zařízením má výkon 25 m³/h, což umožňuje velmi rychlý průtok patronami a zároveň při použití zásobníku o objemu 700 litrů mnohonásobný průchod patronami během krátké doby.



Obr. 3. Mikroskopický snímek dutého vlákna

Čtyřcestný ventil umožňuje regulaci směru průchodu roztoku patronami buď směrem vzhůru, nebo shora dolů.

3. PRINCIP ULTRAFILTRAČNÍHO PROCESU

Provoz ultrafiltračního zařízení vyplývá z obr. 2. Roztok určený k separaci je čerpán ze zásobníku přes čtyřcestný ventil do vláken v patronách, a to směrem vzhůru. Ve vlákních probíhá vlastní separace. Nízkomolekulární složky (rozpuštědla, soli) a všechny složky o molekulové hmotnosti menší než je hmotnost, kterou jsou póry ve vlákních v patronách dané hodnoty „Cut-off“ schopny zadržet, procházejí těmito póry ven z vláken do vnějšího prostoru v patronách. Po naplnění prostoru v patronách vně vláken tento nízkomolekulární roztok (permeát) odchází ven ze zařízení. Složky o molekulové hmotnosti vyšší než „Cut-off“ cirkulují vnitřkem vláken do zásobníku. Takto se celý proces značnou rychlostí opakuje. Odváděním permeátu ze zařízení se zvyšuje koncentrace vysokomolekulárního podílu (retentátu), který se tak zároveň i čistí, zmenšuje se celkový objem separovaného roztoku a hladina v zásobníku klesá. Rychlý zpětný přítok retentátu způsobuje míchání roztoku v zásobníku. Klesne-li hladina až k otvoru, ze kterého je roztok čerpán do patron, dochází k míšení se vzduchem a v patronách začne klesat tlak potřebný k separaci. Při dosažení tohoto objemu je třeba ultrafiltraci ukončit. To nastává v případě, že objem vysokomolekulárních složek je menší než tento konečný pracovní objem. Je-li celkový objem vysokomolekulárních složek větší než tento konečný pracovní objem, ukončení separačního procesu je dáno odchodem všech nízkomolekulárních složek a v zařízení cirkuluje pouze vysokomolekulární produkt.

Nelze-li se v prvním zmíněném případě s ohledem na požadované vlastnosti vysokomolekulárního produktu spokojit s tím, že je vlastně po ukončení ultrafiltrace naředěn nízkomolekulárními složkami, naskýtá se varianta dalšího zpracování tohoto produktu, a to nahrazení všech nízkomolekulárních složek čistou vodou. Konečný objem (a tím i zředění) bude sice stejný, ale roztok, ve kterém je vedle koncentrovaného vysokomolekulárního produktu obsažena pouze čistá voda, už může splňovat požadované podmínky pro vlastnosti separovaného produktu. Toto lze provést tzv. diafiltrací.

Diafiltrace spočívá v kontinuálním přidávání čisté vody během ultrafiltračního procesu do zásobníku, a to právě takovým průtokem, jakým odtéká nízkomolekulární permeát. Stejnou měrou, jak ubýváví různé nízkomolekulární frakce, se cirkulující roztok neustále zředuje čistou vodou, která tyto frakce postupně nahrazuje, až jako permeát odtéká pouze tato čistá voda.

4. MODIFIKACE ULTRAFILTRAČNÍHO ZAŘÍZENÍ

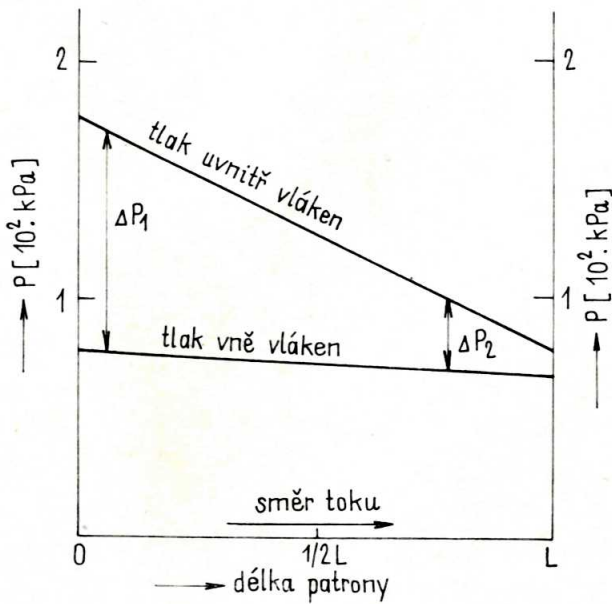
Při výběru ultrafiltračního zařízení a při jeho objednavce je vhodné zvážit možnosti jeho modifikací, které firma Alfa-Laval poskytuje.

Při ultrafiltraci látek s jemnou terciární strukturou, např. enzymů, mohou střížné síly vznikající v odstředivém čerpadle při jeho vysokých otáčkách narušit tuto strukturu a tím poklesne aktivita enzymů. Proto je vhodné, aby ultrafiltrační zařízení bylo opatřeno čerpadlem s regulací rychlosti otáček. Pokles aktivity enzymu může být též způsoben průchodem póry.

Zařízení se též dodává s dalším zásobníkem zařazeným do modulu, určeným pouze pro čisticí a sanitační roztoky. To je výhodné z hlediska snadnější manipulace.

Na obr. 4 je dále znázorněn přibližný průběh tlaků uvnitř vláken a vně vláken v závislosti na délce patrony pro případ normálního ultrafiltračního provozu.

Z obrázku vyplývá, že tlaková ztráta retentátu uvnitř vláken je podstatně větší než nepatrná tlaková ztráta permeátu vně vláken, a v důsledku toho se po délce patrony ve směru toku zmenšuje rozdíl tlaků mezi vnitřním a vnějším povrchem vlákna. Protože právě tento rozdíl tlaků určuje rychlost difúze nízkomolekulárních složek póry vlákna, zmenšuje se proto po délce patrony ve směru toku rychlost ultrafiltračního procesu.

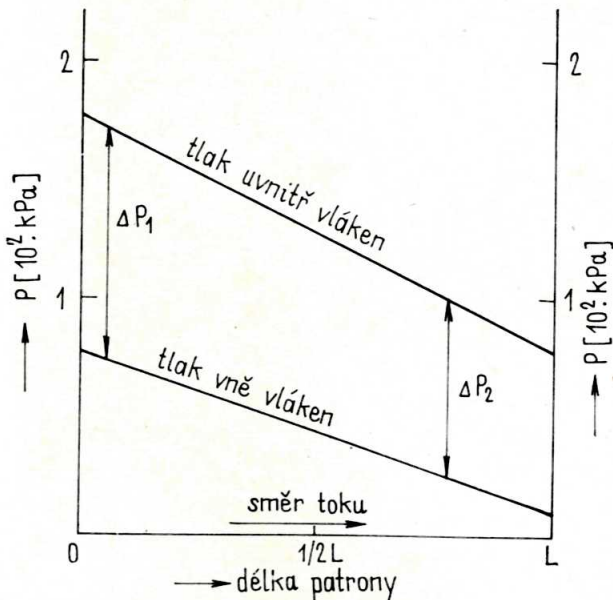


Obr. 4. Průběh tlaků po délce patrony v případě normálního ultrafiltračního provozu — permeát odchází ze zařízení

Pro zvýšení rychlosti a účinnosti ultrafiltrace po celé délce patrony zařadila firma Alfa-Laval další čerpadlo za výpustní ventil pro permeát, a to tak, že permeát cirkuluje v samostatném okruhu takovou rychlostí, že se v prostoru patrony vně vláken vytváří tlaková ztráta téměř stejně velká jako uvnitř vláken. Průběh tlaků je znázorněn na obr. 5.

Z obrázku 5 plyne, že rozdíl tlaků mezi vnitřním a vnějším povrchem vláken se již téměř nezmenšuje, a tím se dosáhne velké účinnosti ultrafiltračního procesu po celé délce patrony.

Zásobník musí být dále opatřen kónickým dnem s otvorem pro přívod roztoku k patronám umístěným v nejnižším místě tohoto dna, aby nedocházelo příliš brzy k míšení zkoncentrovaného roztoku se vzduchem a aby tak bylo možno ultrafiltraci provozovat až do pokud možno nejmenšího pracovního objemu v zásobníku.



Obr. 5. Průběh tlaků po délce patrony v případě normálního ultrafiltračního provozu — permeát cirkuluje v samostatném okruhu

5. ČIŠTĚNÍ, SANITACE A SKLADOVÁNÍ PATRON

Vzhledem k vlastnostem materiálu, z něhož jsou vlákna vyrobena a k dosažení pokud možno nejdelší životnosti patron vzhledem k jejich vysoké ceně, je nutno po každém jejich použití dodržovat závazný postup jejich čištění, sanitace a skladování. Zde výrobce stanoví několik postupů, z nichž ne všechny se ukázaly zcela vhodnými. Na našem pracovišti dodržujeme pro použité patrony postup, který se ukázal vhodným jak pro regeneraci patron částečně zanesených viskózními materiály, tak pro udržení jejich životnosti a rovněž pro zbavení patron případných mikrobiálních kontaminací. Po každém použití patron dochází k částečnému zanesení pórů vláken, a to nečistotami, nebo nerozpuštěnými molekulárními aglomeráty. Proplach patron 0,5% roztokem NaOH o teplotě 50 °C, po dobu 45 min, stačí k uvedení patron do původního stavu z hlediska průchodnosti pórů i vláken.

Proplachováním 0,02% roztokem NaOCl, po dobu 15 min, jsou patrony sanitovány. Před a po každém propláchnutí jak NaOH, tak i NaOCl je nutno patrony promyt vlažnou vodou po dobu asi 15 min.

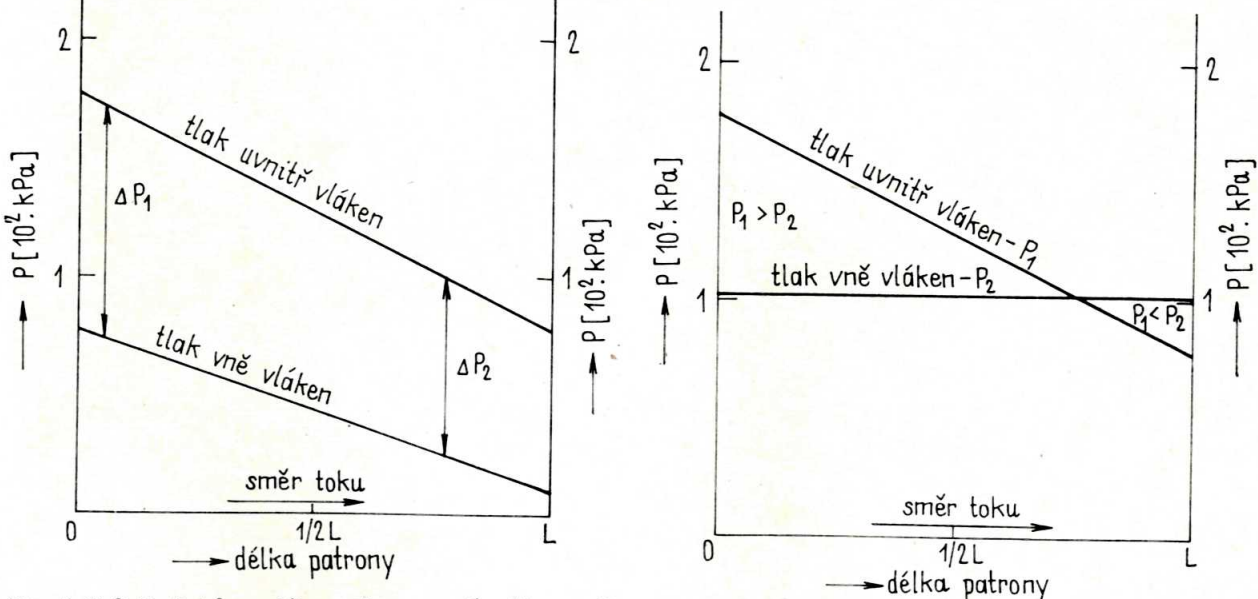
Před uskladněním patron, ať je tehdy, nepočítá-li se do 3 dnů s jejich použitím, je nutno patrony naplnit roztokem H₃PO₄ o pH 3 až 4. Před uskladněním patron se tento roztok vypustí a otvory pro permeát i retentát se uzavřou zátkami.

Obsluha zařízení jak při čištění, proplachování vodou, tak i při sanitaci je stejná jako při vlastní ultrafiltraci. Pro dokonalejší pročištění vláken a pórů v jejich stěnách je však výhodné použít úplného zpětného toku, uzavřením výpustních ventilů pro permeát. Tím se uzavře cesta roztoku póry vláken, celý objem cirkuluje mezi patronami a zásobníkem a vně vláken se zruší tlaková ztráta. Průběh tlaků v patronách je potom znázorněn na obr. 6.

Z tohoto obrázku vyplývá, že ve druhé polovině patrony ve směru toku dochází vzhledem k velké tlakové ztrátě uvnitř vláken k poklesu tlaku uvnitř vláken vůči tlaku vně vláken, a proto čisticí roztok od tohoto bodu prochází póry vláken v opačném směru, tedy zvenčí dovnitř, což je výhodné pro dokonalejší pročištění asymetrických pórů. Změnou směru toku v patronách se stejně změnil průběh tlaků a efektu opačného promývání pórů lze tak dosáhnout i ve druhé polovině patron.

6. VYUŽITÍ ULTRAFILTRAČNÍHO ZAŘÍZENÍ

Na našem pracovišti bylo ultrafiltrační zařízení zatím využito ke koncentrování lignosulfonanů ze sulfitových



Obr. 6. Průběh tlaků po délce patrony při čištění — úplný zpětný tok

výluhů a k zahušťování a čištění mikrobiálního syřidla.

Pro izolaci lignosulfonanů byly použity dva druhy sulfitových výluhů, a to filtrát po dobřelování celulosy v kyslíkovém reaktoru a filtrát po separaci krmných kvasnic. Výluhy byly před ultrafiltrací předfiltrovány na deskovém filtru. Ultrafiltrace byla prováděna na patronách PM 2, PM 5 a PM 10, tedy pro hodnoty „Cut-off“ 2000, 5000 a 10 000. Poté byly vzorky retentátu podrobeny analýze, jejíž výsledky pro výluh po separaci krmných kvasnic jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1. Složení retentátu při membránové filtraci výluhu po separaci krmných kvasnic

Patrona	Sušina (%)		Popel (kg/m ³)		Red. látky (kg/m ³)		Sodík (kg/m ³)		Síra (kg/m ³)	
	poč.	kon.	poč.	kon.	poč.	kon.	poč.	kon.	poč.	kon.
PM 2	11,5	16,6	10,8	14,5	8,2	9,9	1,0	1,1	0,8	1,0
PM 5	11,05	22,9	11,0	17,4	8,15	9,3	0,96	1,2	/	/
PM 10	12,58	25,8	11,2	21,3	8,9	11,7	1,06	1,25	0,85	1,36

Další možností ověření ultrafiltračního zařízení byla koncentrace a čištění roztoku mikrobiálního syřidla 1863. Ultrafiltrace tohoto extracelulárního enzymu byla prováděna při pH mimo oblast izoelektrického bodu, aby se zamezilo aglomeracím jednotlivých molekul a tím i ucpávání pórů v patronách. Před ultrafiltrací byl roztok (fermentační produkt) odstředěn a následně zfiltrován na deskovém filtru, protože na ultrafiltračním zařízení lze pracovat pouze s čirými roztoky. Použity byly patrony PM 30.

Současně se „zahušťováním“ roztoku enzymu byla měřena enzymová aktivita. Její vzrůst byl přibližně přímo úměrný stupni „zahuštění“. Byla též ověřena diafiltrace, jakožto vhodná metoda dodatečného pročištění zakoncentrovaného roztoku. Ukázalo se, že ultrafiltrace prováděná při vyšším přetlaku na pórech (určeném tlakovou ztrátou mezi retentátem a permeátem) způsobuje pokles aktivity enzymu. Dalším nežádoucím jevem při ultrafiltraci termolabilních látek může být rovněž značné zahřívání ultrafiltrovaného roztoku, způsobené vysokou průtokovou rychlostí celým zařízením. Při ultrafiltraci roztoku syřidla se totiž jeho teplota zvýšila během tří hodin téměř o 30 °C. Velice zajímavým zjištěním bylo, že lze nalézt takové parametry ultrafiltrace (rozdíl tlaků mezi vstupem a výstupem patron a rozdíl tlaků mezi retentátem a permeátem), aby během několikahodinového provozu téměř neklesala rychlost výstupu permeátu.

7. ZÁVĚR

Ultrafiltrační zařízení HF 4 SSS svou nenáročnou obsluhou, provedením a nízkými nároky na spotřebu energie splňuje dobře podmínky pro separaci složek na základě rozdílů jejich molekulových hmotností. Při obsluze tohoto zařízení je nutno v zájmu jeho životnosti důsledně dodržovat všechny pokyny předepsané výrobcem.

Rovněž při jeho výběru a objednávkě je důležité zvážit možnosti jeho modifikací nabízené výrobcem s ohledem na konkrétní použití.

Lektoroval Ing. F. Machek, CSc.

Zgafas, K. - Fabián, J. - Holler, P.: Ultrafiltrační zařízení HF 4 SSS a zkušenosti s jeho provozem. Kvas. prům., 34, 1988, č. 12, s. 371—374.

Článek popisuje ultrafiltrační zařízení HF 4 SSS švédské firmy Alfa-Laval a jeho různé modifikace. Jsou zde popsány procesy, které v tomto zařízení probíhají, čištění, sanitace a skladování ultrafiltračních patron. Dále jsou popsány jeho konkrétní aplikace v Mikrobiologickém ústavu ČSAV — izolace lignosulfonanů ze sulfitových výluhů a zahušťování a čištění mikrobiálního syřidla.

Згафас, К. — Фабиян, И. — Голлер, П.: Ультрафильтрационная установка HF 4 SSS и опыт по ее эксплуатации. Квас. прум., 34, 1988, № 12, стр. 371—374.

Статья описывает ультрафильтрационную установку HF 4 SSS шведской фирмы Альфа-Лавал и ее разные модификации. Здесь описаны процессы, протекающие в этой установке, очистка, санитация и хранение ультрафильтрационных патронов. Далее описываются ее конкретные приложения в Микробиологическом институте ЧСАН — изоляция лигносульфонатов из сульфитных экстрактов и сгущение и очистка микробияльного сычужного фермента.

Zgafas, K. - Fabián, J. - Holler, P.: Ultrafiltration Equipment HF 4 SSS and Experiences with Its Performance. Kvas. prům., 34, 1988, No. 12, pp. 371—374.

The ultrafiltration equipment HF 4 SSS from the firm Alfa-Laval with its various modifications is described. Except to the processes taking place in the apparatus also cleaning, sanitation and storage of ultrafiltration cartridges are described. Further, the isolation of lignosulphonates from sulphite liquors and the concentration and purification of the microbial rennet performed in the Institute of Microbiology, Academy of Sciences in Prague are described.

Zgafas, K. - Fabián, J. - Holler, P.: Ultrafilteranlage HF 4 SSS und Erfahrungen aus ihrem Betrieb. Kvas. prům., 34, 1988, Nr. 12, S. 371—374.

In dem Artikel wird die Ultrafilteranlage HF 4 SSS der schwedischen Firma Alfa-Laval und ihre verschiedene Modifikationen beschrieben. Es werden die Prozesse erörtert, die in dieser Anlage verlaufen, weiter auch die Reinigung, Sanitation und die Lagerung der Ultrafilterpatronen. Im weiteren werden die konkreten Applikationen in dem Mikrobiologischen Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften beschrieben — die Isolation der Lignosulphonate aus Sulphitlaugen und Verdickung und Reinigung von mikrobiellem Käselab.