

Elméleti összefoglalás a membrán-szeparációs műveletekhez

1. Bevezetés

A membrán-műveletek közös jellemzője, hogy valamely hajtóerő eredményeként szelektív transzport megy végbe egy membránon keresztül. A művelet lényegét jelentő membrán (latin eredetű szó, jelentése hártya, héj), olyan válaszfal, amely szelektív átteresztő képességénél fogva az anyagok szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé.

Az Európai Membrántudományi és Technológiai Társaság (ESMST) terminológiája szerint: *a membrán közbenső fázisként szolgál két fázis elválasztásakor és/vagy aktív vagy passzív válaszfalként résztvevője a vele érintkezésben lévő fázisok közötti anyagátvitelnek.*

A membránoknak azt a tulajdonságát, hogy a különböző anyagokat különböző mértékben engedik át, **permszelektivitásnak** nevezzük. A permszelektív kifejezés magában foglalja a membrán-szeparáció szempontjából fontos legjellemzőbb tulajdonságokat a **permeabilitást** (az átteresztőképességet) és a **szelektivitást**.

A membrán-szeparációs műveletek általános elve a következő:

A szétválasztandó elegyet a membrán egyik, úgynevezett betáplálási oldalára vezetjük, és kémiai potenciálkülönbséget hozunk létre a membránon keresztül. A kémiai potenciálkülönbség, mint hajtóerő hatására az elegy komponensei keresztülhaladnak a membránon és annak átellenes, úgynevezett **permeátum** oldalára kerülnek. Ha az elegy komponenseinek permeabilitása az adott membránra különböző, a permeátum összetétele eltérő a betáplálási összetételtől. Az általános hajtóerő a komponensek kémiai potenciálkülönbsége a membránon keresztül, de attól függően, hogy melyik változó játsza a meghatározó szerepet a kémiai potenciálkülönbség létrehozásában, beszélhetünk nyomás-, koncentráció-, elektrokémiai potenciál- és hőmérsékletkülönbség által létrehozott membrán-szeparációs műveletről. A legfontosabb membrán-szeparációs műveleteket és fontosabb alkalmazásait az *1. táblázatban* foglaltuk össze.

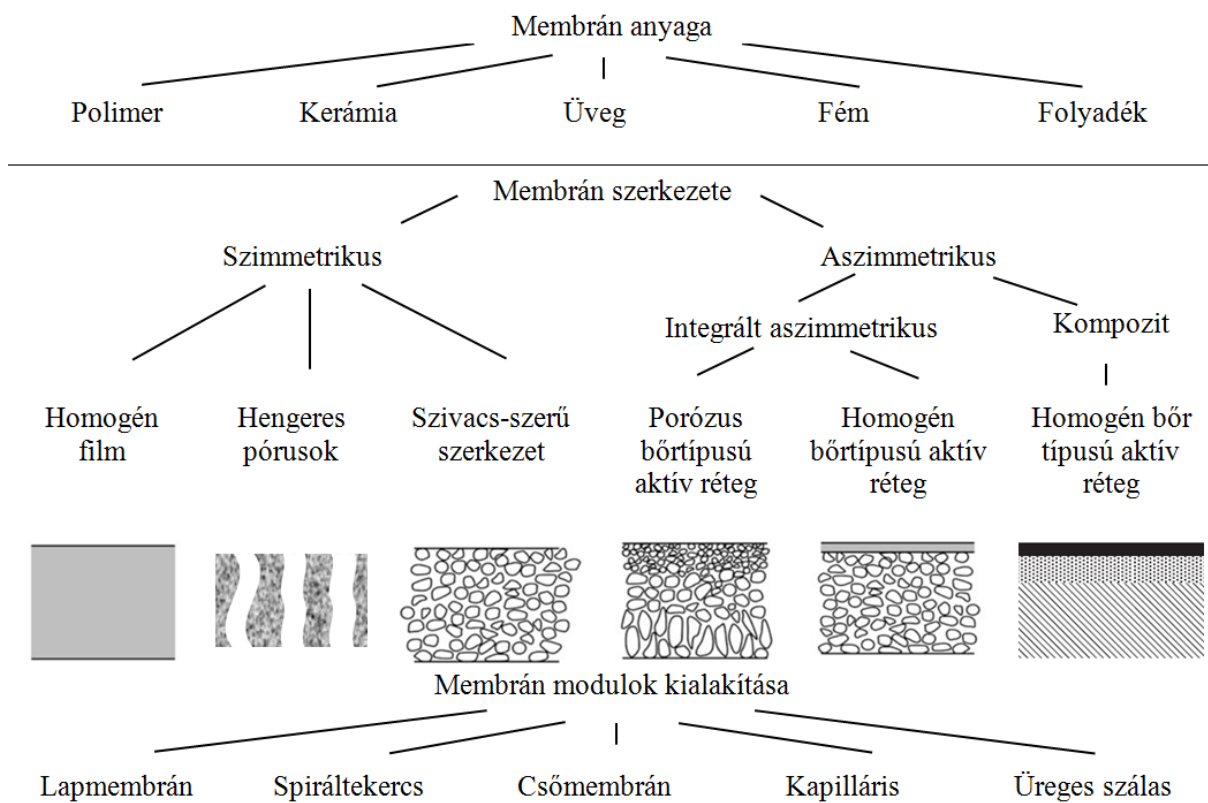
2. Membránok csoportosítása

A membrán tulajdonságaitól függően különböző típusú membránokat különböztetünk meg (2. táblázat, 1. ábra).

Halmazállapot	szilárd	folyadék
Felület	porózus	tömör
Szerkezet	szimmetrikus	aszimmetrikus
Elektrokémiai tulajdonság	töltéssel rendelkező, ionos	semleges
Felépítés, összetétel	homogén	heterogén, többrétegű

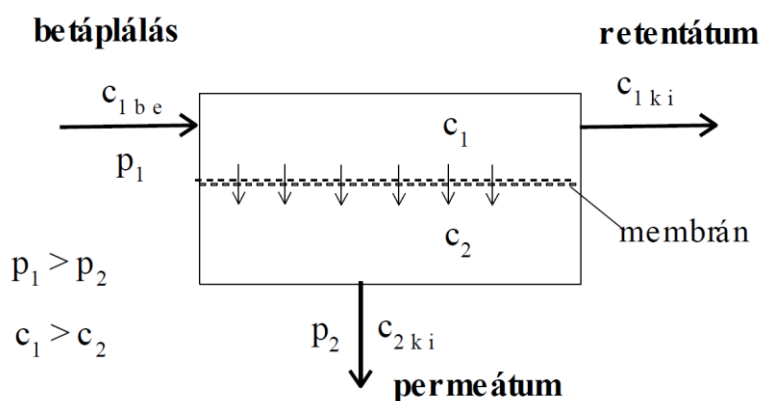
1. Táblázat: Membránműveletek és jellemzőik

Művelet	Membrán típus	Hajtóerő	Mechanizmus	Alkalmazási terület (példák)
Mikroszűrés [MF]	Szimmetrikus mikropórusos, 0,1...10 μm	Hidrosztatikus nyomáskülönbség, 10...500 kPa	Szűrési mechanizmus	Steril szűrés
Ultraszűrés [UF]	Aszimmetrikus mikropórusos, 5...500 nm	Hidrosztatikus nyomáskülönbség, 0,1...1 MPa	Szűrési mechanizmus	Makromolekulák elválasztása
Nanoszűrés [NF]	Aszimmetrikus bőrtípusú, 1...10nm	Hidrosztatikus nyomáskülönbség, 0,6...4MPa	Szűrési mechanizmus	Sűrítés, betöményítés
Fordított ozmózis [RO]	Aszimmetrikus bőrtípusú	Hidrosztatikus nyomáskülönbség, 2...10MPa	Oldódás és diffúzió	Sók, mikrorészecskék elválasztása oldatban
Dialízis	Szimmetrikus mikropórusos, 0,01...1 μm	Koncentráció-gradiens	Diffúzió konvekciómentes közegben	Sók, és kisméretű molekulák elválasztása makromolekuláktól
Elektrodialízis	Kation- és anioncserélő membrán	Elektromos potenciálgradiens	Töltéssel rendelkező részecskék (ionok) vándorlása	Ionos oldatok sómentesítése
Gázpermeáció [GP]	Aszimmetrikus homogén polimer membrán	Hidrosztatikus nyomás és koncentráció-gradiens	Oldódás és diffúzió	Gázelegyek elválasztása
Pervaporáció [PV]	Aszimmetrikus homogén polimer membrán	Gőznyomás-gradiens (nyomás és hőmérséklet)	Oldódás és diffúzió	Azeotróp elegyek elválasztása
Membrán desztilláció	Szimmetrikus hidrofób pórusos membrán	Gőznyomás-gradiens	Gőznyomás-különbség	Vizes oldatok sómentesítése
Folyadék membránokon alapuló eljárások	Folyadékmembrán	Koncentráció-gradiens	Oldódás és diffúzió a folyadékfilmben	Fémionok szelektív eltávolítása, gázszeparáció



1. ábra Membránok csoportosítása [1]

A membrán-szeparációs műveletek során a hagyományos szűrési (dead-end) eljárással ellentétben a betáplált fluidumot (folyadékot vagy gázt) a membrán felülettel párhuzamosan áramoltatják, miközben az elegy komponenseinek egy része a hajtóerő hatására keresztülhalad a membránon és a *permeátum* oldalon távozik (cross-flow). A membrán által visszatartott komponensek a betáplálási oldalt elhagyó anyagáramban (*retentátum*) feldúsulnak.

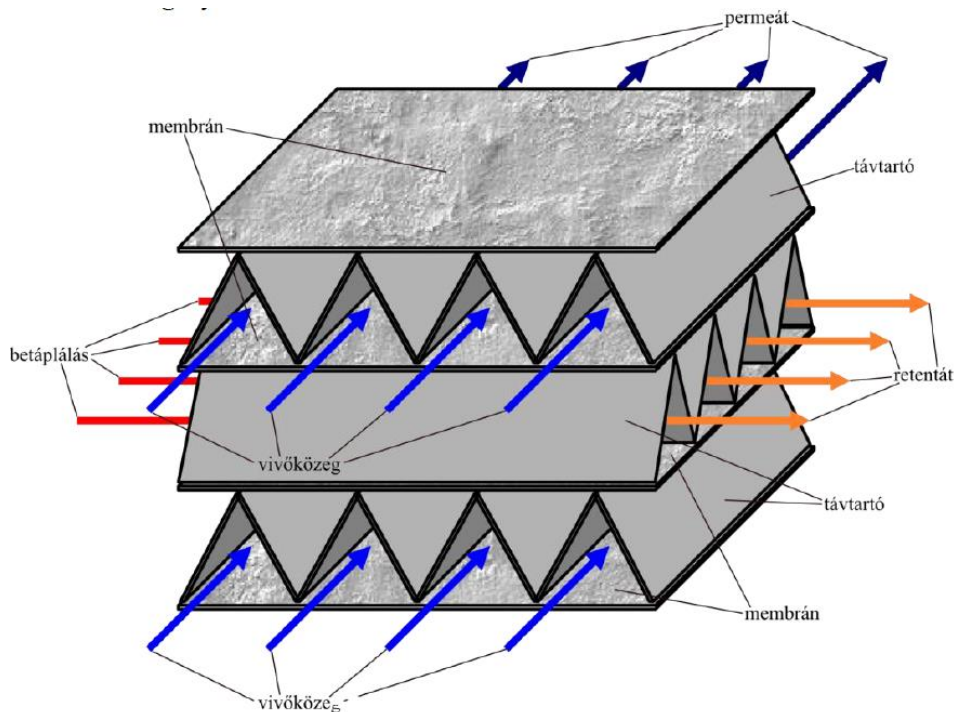


2. ábra Cross-flow típusú membrán-szeparáció

3. Membránmodulok

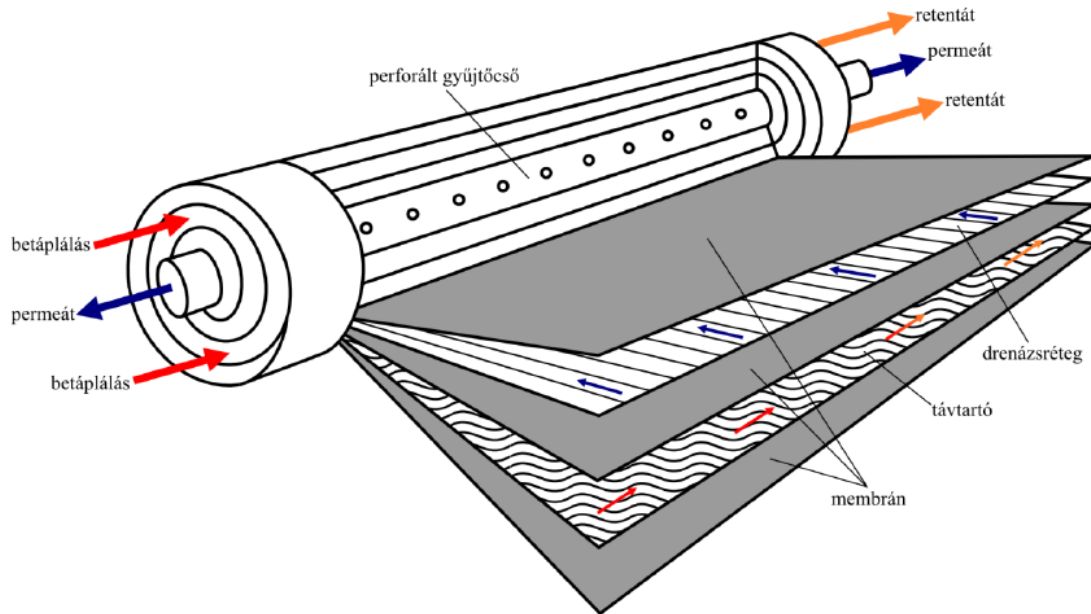
A membránszűrő egységeknek (moduloknak) több típusa ismeretes: a síkmembránt tartalmazó lapmembrán és spiráltekercs modul, valamint a cső alakú membránokból álló cső-, kapilláris- és üreges szál modul.

A lapmembrán-modul (*plate-and-frame system*) felépítése a szűrőpréshez, ill. a lemezes hőcserélőhöz hasonlít (3. ábra). A síkmembrán lapokat porózus hordozók (support plate) és távolság tartók (spacer) választják el egymástól. A betáplált oldat és a permeátum 0,5-1 mm nagyságú csatornában áramlik, a koncentrátum oldali csatornában az áramlási sebesség elérheti a 2 m/s értéket is. A síkmembrán modulok hátránya, hogy viszonylag drágák, üzemeltetésük jelentős szivattyúzási energiát igényel, kicsi a térfogategységre eső membránfelület nagysága, szerelésük nehézkes és időigényes.



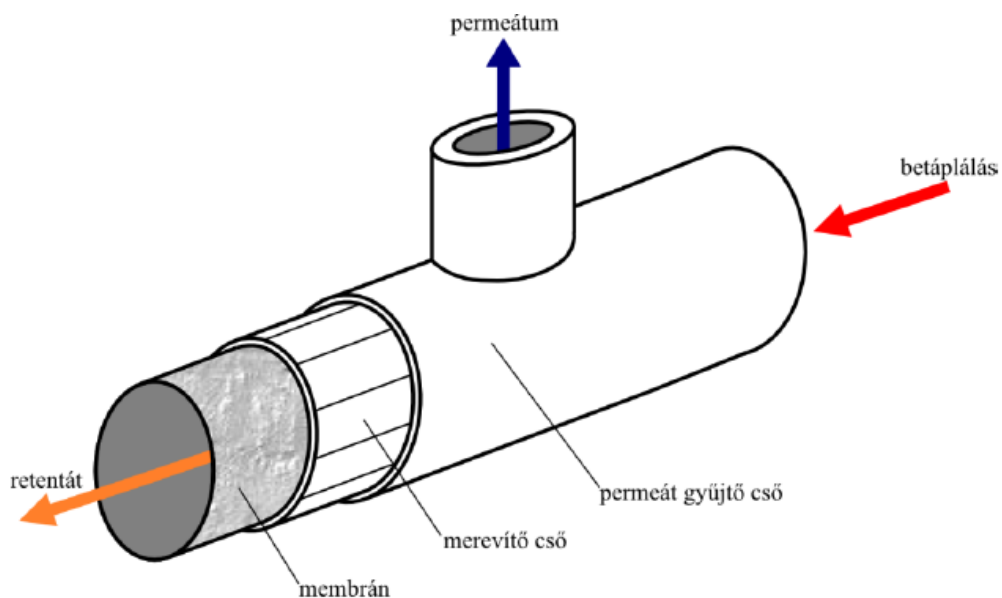
3. ábra Lapmembrán (plate and frame) modul [2]

A spiráltekercses (*spiral wound*) modul felépítését a 4. ábra szemlélteti. E modultípusnál a szendvicsszerűen összerakott lapokat (membrán, távtartó, szűrlet gyűjtőréteg) egy perforált cső köré tekercselik. A spiráltekercs modult kompozit membránból készítik.



4. ábra Spiráltekeres modul [2]

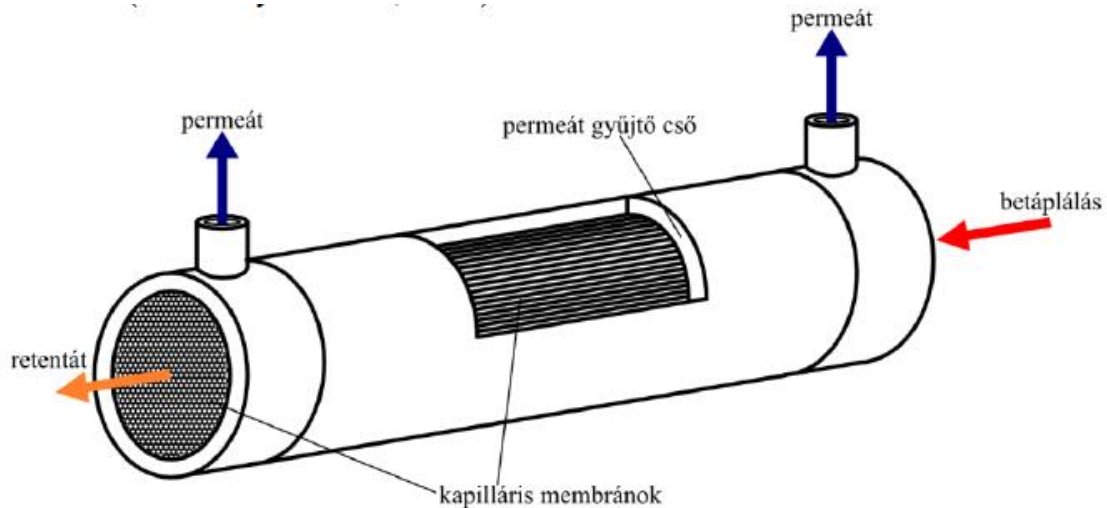
Csőmembrán modul (*tubular system*) mutat be az 5. ábra. A csőmembránok belső átmérője 10-25 mm. Az áramlás a csőben turbulens, az áramlási sebesség 2-6 m/s. A viszonylag kis térfogategységre eső membránfelület ($20-500 \text{ m}^2/\text{m}^3$) miatt csak szuszpenziók koncentrációja esetén gazdaságos a használatuk. A csőmembránok egyaránt használhatók fordított ozmózisra, ultra- és mikroszűrésre.



5. ábra Csőmembrán modul [2]

A kapilláris modul felépítése a csőköteges hőcserélőhöz hasonlít (8.12-6. ábra). A kapilláris membrán belső átmérője 0.5-4 mm. A kapilláris membránoknál nincs tartó vagy hordozó réteg, mint a sík- és csőmembránoknál, hanem maga a csőfal biztosítja a szükséges

mechanikai szilárdságot. A falvastagság 120-180 μm . Az ilyen típusú membránoknál az üzemeltetési nyomás kisebb, mint pl. az azonos célra használt spiráltekerces modulnál, mivel mechanikai stabilitása kisebb (nincs hordozó réteg). Az alacsonyabb üzemeltetési nyomás sok esetben gazdaságosabb is, kisebb a szivattyúzási munka.



6. ábra Kapilláris modul [2]

Műveleti szempontból a membránoknak két fontos jellemzője van:

- a tiszta víz átteresztő képesség (*pure water permeability*) és
- az elválasztó képesség (R).

A pórusos membrán tiszta vízátteresztő képessége a pórusok méretétől és felületegységre eső számától függ. A működő réteg pórusainak átlagos mérete a membrán elválasztóképességét, méretének szórása az elválasztás élességét szabja meg (elválasztási görbe, vágási érték).

A membránszűrésre alkalmas membránok elválasztóképességét a betáplált elegy egy adott komponensére az R visszatartási tényező jellemzi (*membrane rejection coefficient*):

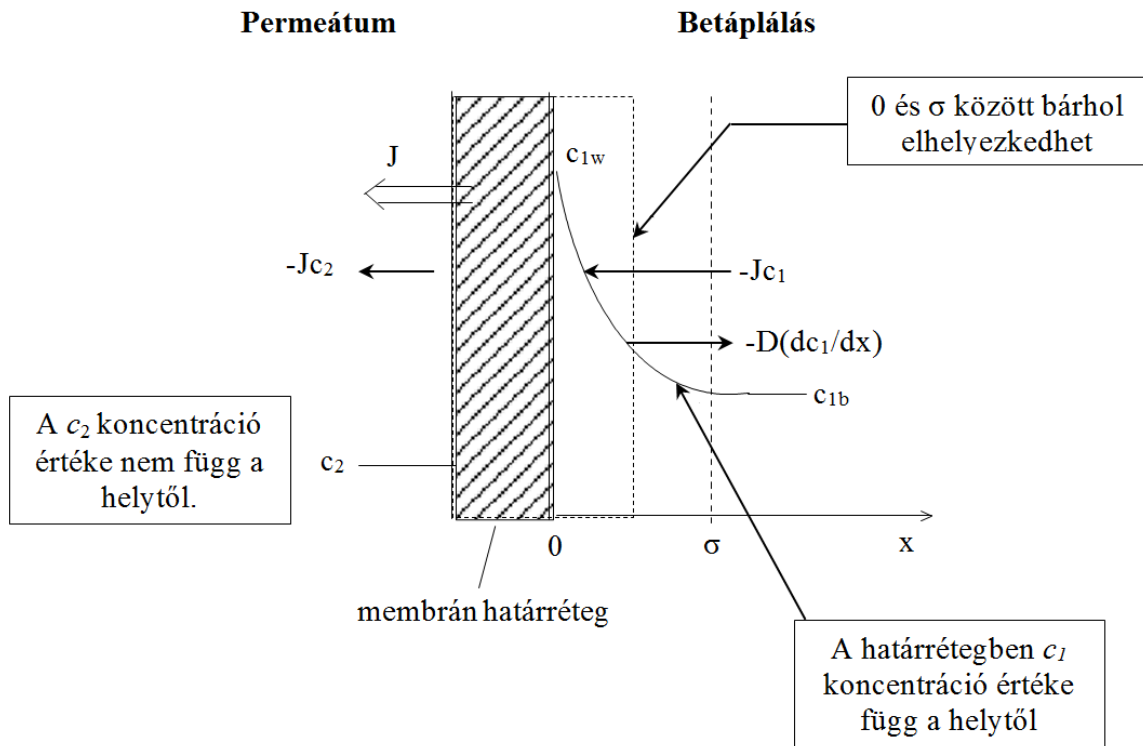
$$R = 1 - \frac{c_2}{c_1} \quad (1)$$

ahol c_1 koncentráció a membrán betáplálási oldalán

c_2 koncentráció a membrán permeát oldalán

4. Koncentráció polarizáció

Jelölje J az egységnyi felületű membránon áthaladó oldószer térfogatáramát. A membrán felé haladó térfogatáram magával ragadja a kiszűrendő komponens(ek) molekuláit. Ennek megfelelően a 7. ábrán a szaggatott vonallal keretezett részbe jobbról belépő komponensáram: Jc_1 . Ezek egy része átjuthat a membránon keresztül a permeátumba (a szaggatott vonallal keretezett rész bal oldalán kilépő komponensáram: Jc_2).



7. ábra Koncentráció polarizáció

Jelentse J_c azt a komponensáramot, ami a membrán felé halad, de nem jut át a membránon. A korábbi jelöléseket alkalmazva:

$$J_c = J(c_1 - c_2) \quad (2)$$

Mivel a membrán felé haladó komponensáram nagy részét a membrán visszatartja, a membrán közelében (a falnál) megnő az oldat koncentrációja (c_{1w}). Az oldat belsejében mérhető koncentráció értéke: c_{1b} . A határrétegben kialakuló koncentráció-gradiens (a szaggatott vonallal keretezett rész jobb oldalánál) egy ellentétes irányú diffúzióknak lesz a hajtóereje. Természetesen stacionárius állapotban a két áramlás kiegyenlíti egymást:

$$J_c = -D \frac{dc_1}{dx} \quad (3)$$

A (2) és (3) egyenletek összevonásával kapott differenciálegyenletet szeparálva, majd a membrán falától ($x=0$) az oldat belsejéig ($x=\sigma$) integrálva a (4) általános megoldást kapjuk:

$$J = \frac{D}{\sigma} \ln \frac{c_{1w} - c_2}{c_{1b} - c_2} \quad (4)$$

σ azt a távolságot jelöli (határréteg vastagság), amely után a membránál mért koncentráció érték eléri az oldatra jellemző c_{1b} koncentrációt (7. ábra). Az itt leírt jelenséget koncentráció polarizációnak nevezik.

Turbulens áramlásnál σ -t definiálhatjuk, mint az anyagátadási határréteg vastagságát és D/σ értéke az anyagátadási koefficiens: k . A koncentráció polarizáció mértékét tehát az alkalmazott membrán tulajdonságaitól is függő J áramsűrűség és az anyagátadási tényező értéke együttesen határozza meg. Ha az (1) összefüggés felhasználásával kifejezzük c_2 értékét (5) és behelyettesítjük (4)-be, megadhatjuk a betáplálás oldali koncentrációváltozást:

$$c_2 = c_{1w}(1 - R) \quad (5)$$

$$\frac{c_{1w}}{c_{1b}} = \frac{\exp(J/k)}{R + (1 - R)\exp(J/k)} \quad (6)$$

A membrán tulajdonságai mellett az oldat fizikai jellemzői és az áramlási viszonyok is döntő jelentőségűek, mivel az anyagátadási koefficiens és az előbb említett paraméterek összefüggésére turbulens áramlás esetén érvényes a (7) összefüggés:

$$\mathbf{Sh} = \frac{k \cdot d}{D} = \mathbf{const} \cdot \mathbf{Sc}^a \mathbf{Re}^b \quad (7)$$

ahol d áramlás jellemző mérete,

\mathbf{Sc} Schmidt szám pedig a kinematikai viszkozitás és a diffúziós együttható hányadosa.

A jó elválasztás érdekében megfelelő anyagátadási koefficiens (k) értéket kell biztosítani (áramlási sebesség, modul kialakítás) azért, hogy a koncentráció polarizációt minél alacsonyabb értéken tartsuk, mivel adott visszatartási tényező ($R < 1$) esetén a permeátum koncentrációja egyenesen arányos a membrán falánál kialakuló betáplálás oldali koncentrációval (c_{1w}).

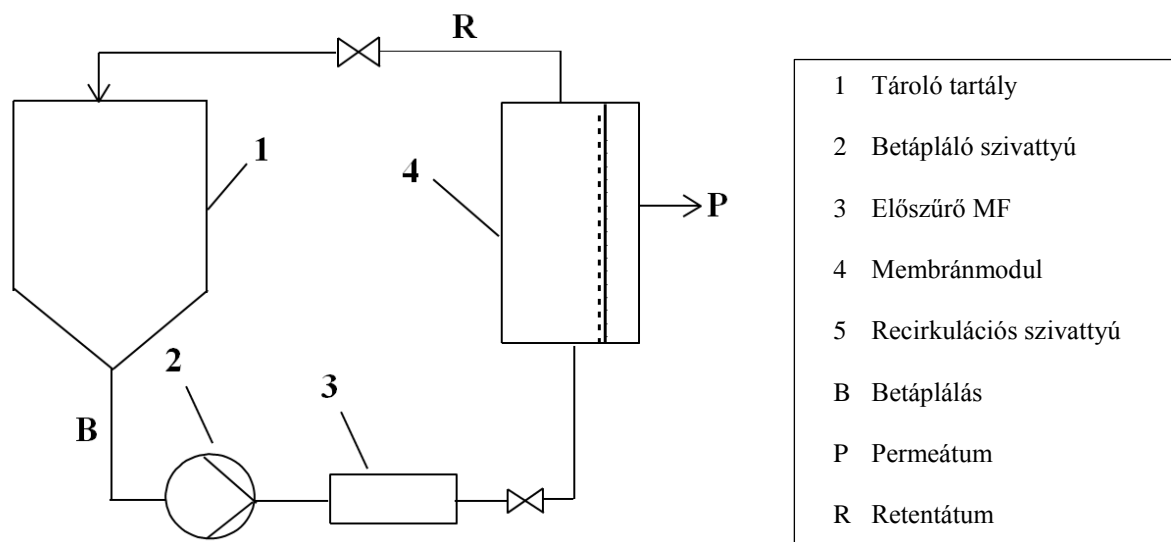
Jelentős mértékű a koncentráció polarizáció mikro- és ultraszűrésnél, ahol az anyagátadási koefficiens értékéhez képest nagy J értéke (pórusos membránok). A fordított ozmózisnál alkalmazott tömör membránok áteresztőképessége (J) kisebb, ugyanakkor az anyagátadási koefficiens értéke nagyobb (a szervesetlen sók transzportjának sebessége nagyobb, mint az ultraszűrésben elválasztott makromolekuláké), ezért a koncentráció polarizáció valamivel kevesebb gondot okoz.

5. A membránfelület elszennyeződése

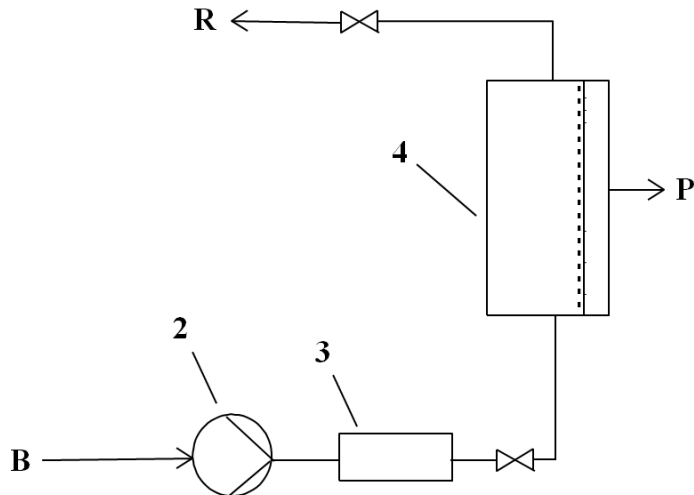
A membránszűrés műveleténél a membránfelület szennyeződése (fouling) következtében üzemeltetés során állandóan csökken az átteresztőképesség. Ezért meghatározott időközönként a szűrési műveletet tisztítási (mosási) ciklusnak kell követnie, amikor megfelelő kezeléssel (víz, tisztítószer, híg HNO_3 , 1%-os NaOCl oldat, stb.) az ellenállás-növekedést okozó lerakódásokat eltávolítjuk. A membránmodul élettartama nagymértékben függ az alkalmazott tisztítási technológiától. Helyesen kidolgozott és alkalmazott tisztítási eljárás esetén a jelenlegi modulok élettartama általában 2-3 év.

6. Üzemeltetési módok

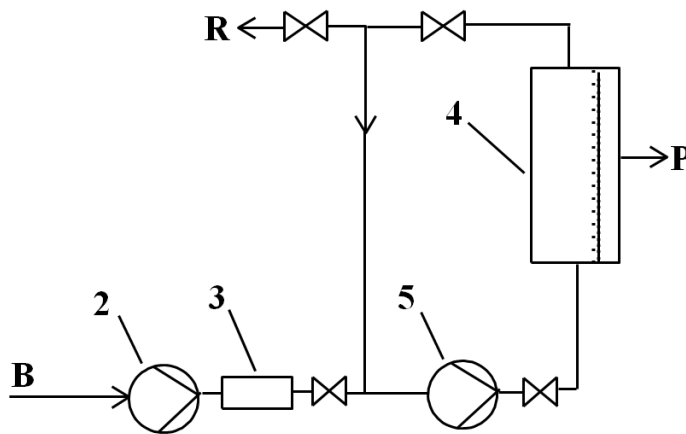
A membránszűrést szakaszosan vagy folyamatosan végezhetjük. A kisebb anyagmennyiségeket szakaszosan dolgozzuk fel (*batch operation*). A koncentrátumot addig cirkuláltatjuk, amíg a kívánt töménységet el nem érjük (8. ábra.). Ezen üzemmód hátránya, mint minden szakaszos műveleté, hogy az indítás, leállítás időigénye miatt, alacsony az időegységre eső termelékenysége és a termék minősége sarzsónként változhat. A folyamatos üzemeltetés legegyszerűbb, recirkuláció nélküli formáját (egyszeri áthaladás) a gyakorlatban ritkán, csak híg oldatok feldolgozásánál használják (9. ábra.). A koncentrációs polarizáció csökkentésére a koncentrátumot recirkuláltatják (*feed-and-bleed system*) (10. ábra.). Alkalmaznak két- és többlépcsős feed-and-bleed rendszert is. Ennek előnye, hogy csak az utolsó lépcsőben nagy az oldott anyag koncentrációja (11. ábra.).



8. ábra Szakaszos membránszűrés

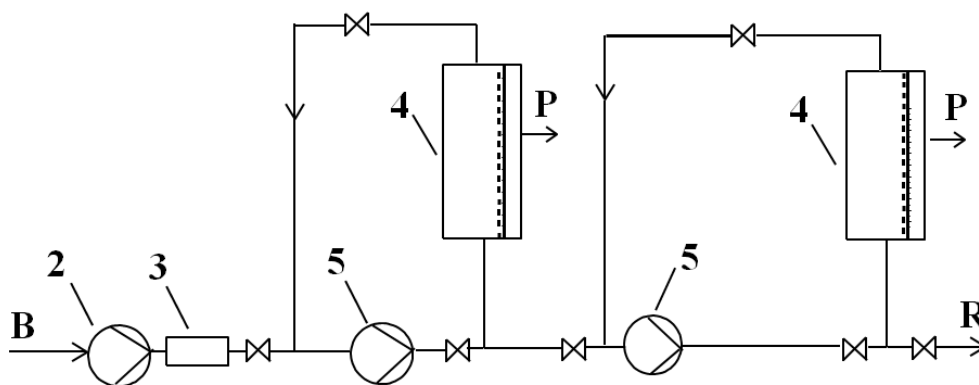


9. ábra Folyamatos membránszűrés recirkuláció nélkül



6	Tároló tartály
7	Betápláló szivattyú
8	Előszűrő MF
9	Membránmodul
10	Recirkulációs szivattyú
B	Betáplálás
P	Permeátum
R	Retentátum

10. ábra Folyamatos membránszűrés recirkulációval



11. ábra Kétlépcsős feed-and-bleed rendszer

Hivatkozások:

[1] H Strathmann et al., Basic Aspects in Polymeric Membrane Preparation, in: E. Drioli, L. Giorno, Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume I, p. 92.

[2] Cséfalvay Edit és mtsai., Vegyipari Műveletek II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok, Egyetemi tananyag, 2011, Typotex