

Membránműveletek

(Környezetbarát eljárások)

Székely Edit
BME Kémiai és Környezeti
Folyamatmérnöki Tanszék

Köszönöm Cséfalvay Editnek az előadáshoz kölcsönadott diákat!

Az előadás vázlatja

- Membránok és membránmodulok
- Műveleti megoldások
- Membránszűrés
- Anyagátadó membránműveletek
- Folyadékmembránok

A membrán

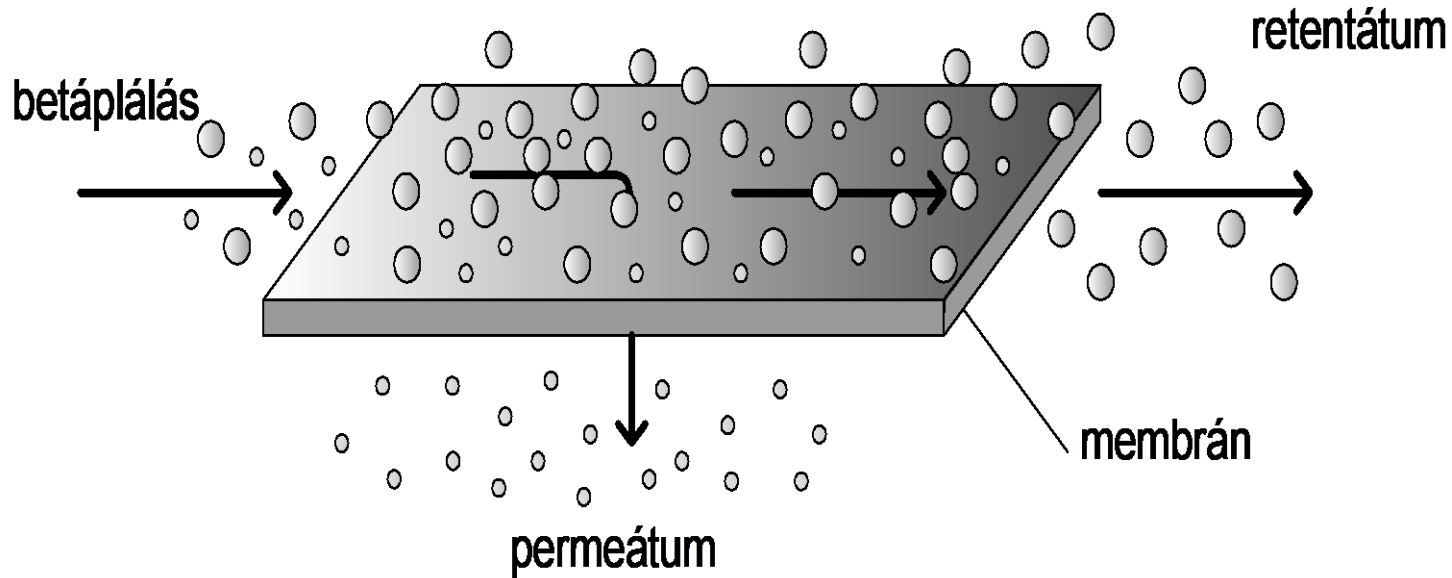
- Membrán (latin): vékony rugalmas hártya vagy lemez
- Biológiában: a sejteket ill. sejtalkotókat egymástól elválasztó hártya
- Műszaki tudomány: szelektív réteg, **szemipermeabilis** hártya csak adott komponensek számára átjárható
- Természetes membránok: növényi, állati eredetű féligáteresztő hártyák
- Nollet Abbé (1748) megfigyelése (bor hígulása)
- Fick (1855) nitrocellulóz membrán
- Zsigmondy Richárd (1918) mesterséges membránok

A membrán

- 1920-as évek vízkezelés mikroszűréssel
- 1960-70 a membránműveletek elterjedése: vízkezelés, élelmiszeripar (tejipar)
- Membrán technológiák: élelmiszeripar, gyógyszeripar, vegyipar, papír- és textilgyártás, egészségügy, ivóvíz előállítás, szennyvíztisztítás

Membránműveletek

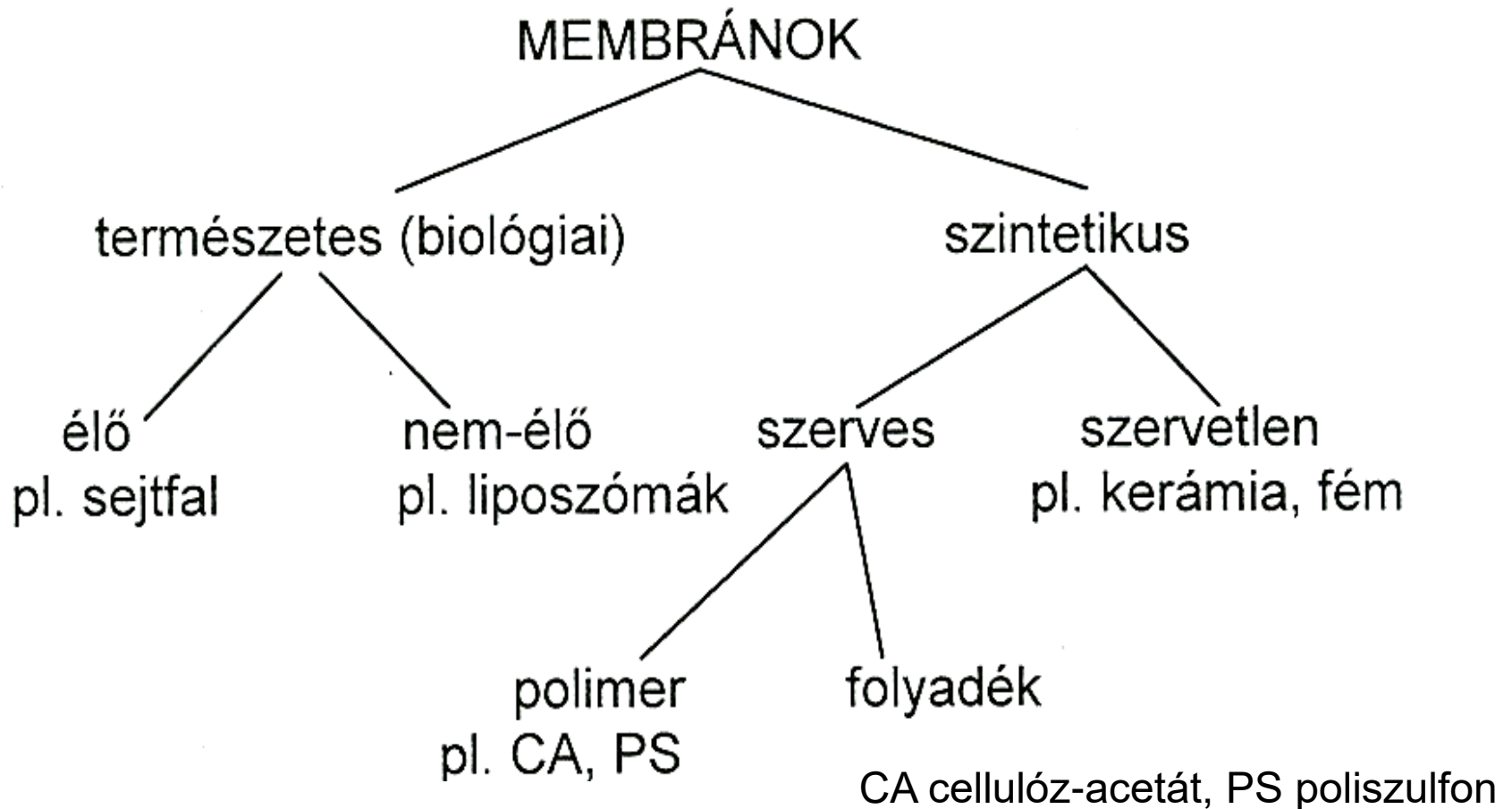
Permszelektív réteg két fázis között



A membránok csoportosítása

Szilárd

Legnagyobb jelentőségre a szilárd membránok tettek szert.



A membránok csoportosítása szerkezet szerint

- **Izotróp:** olyan membránok, amelyeknek a porozitása minden irányban egyforma.
- **Anizotróp:** az elválasztás egy vagy több hártván történik, amely egy nagyobb pórusú támasztó rétegen helyezkedik el.
- **Réteges, bőr típusú:** vékony, szelektív polimer réteg egy azonos polimerből készült, nagyobb pórusú réteggel megtámasztott.
- **Kompozit:** porózus támasztórétegre felvitt polimer aktív réteg; különböző anyagok kombinációja.
- **Dinamikus:** más néven fluid membránok.

A membránok anyagi minősége

szerves alapanyagból készült membránok

[3]

- **Cellulóz-nitrát:** az 1990-es évek végéig ez volt a legelterjedtebb (szerves oldószereknél nem használható)
- **Cellulóz-acetát:** szerves oldószerek esetén is használható, de pH:5,5-6,5 tartományban max. 75°C-ig
- **Regenerált cellulóz membránok:** pórus struktúrájuk hasonló a cellulóz-észterekből készítette membránokéhoz, oldószerekkel szemben rezisztensek
- **Poli-vinil-klorid (PVC):** szerves oldószerekkel, közepes erősségű savakkal és lúgokkal szemben ellenálló max. 65°C-ig
- **Poli-tetra-fluor-etilén (teflon):** minden erős savval, lúggal szemben ellenálló. Hőtűrő képessége nagy: 100-300°C, de nehéz jó szeparációs képességgel rendelkező membránt készíteni belőle

A membránok anyagi minősége

szerves alapanyagból készült membránok

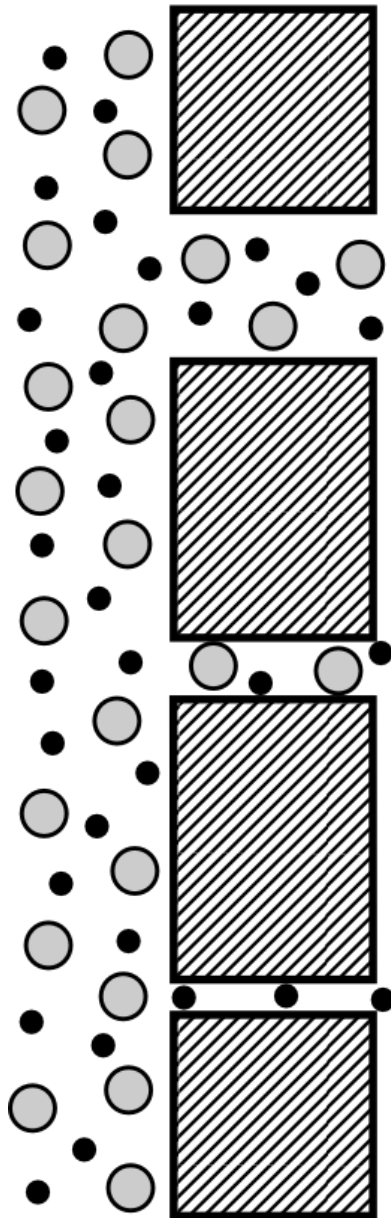
- **Acril:** elsősorban gyógyszeripari szűrőberendezéseknél használják (nem kerülhet a szűrletbe semmilyen toxikus anyag)
- **Poliamid (nylon):** flexibilis, tartós, jól bírja a sterilizációt
- **Poliszulfon (PSO):** nem tolerálják az olajat, olajos emulziókat, zsírokat és a poláris oldószereket; kiváló a hő- és pH-tűrő képessége; főként élelmiszeriparban használják UF
- **Kompozit membránok:** thin film composite (TFC vagy TFM), relatíve nagy fluxus és jó visszatartás(99,5% NaCl-ra), a támasztóréteg legtöbbször porózus PSO, az aktív réteget „in situ” polimerizálják a PSO alapon
- **Poliakrilnitril (PAN):** előnyük, hogy magas hőmérsékleten alkalmazhatóak
- **Polivinil-alkohol (PVA):** elsősorban pervaporációs membránok aktív rétege, előnye a nagy szelektivitás

A membránok anyagi minősége

szervetlen alapanyagból készült membránok

- Alumínium-oxid (Al_2O_3)
- Cirkónium-oxid (ZrO_2)
- Kerámia (SiO_2)
- Ömlesztett üvegszűrő
- Fém
- Porcelán szűrők

Pórusos membrán

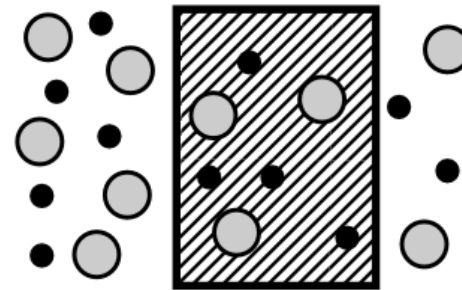


konvektív áramlás

Knudsen-diffúzió

molekulaszita

Tömör membrán

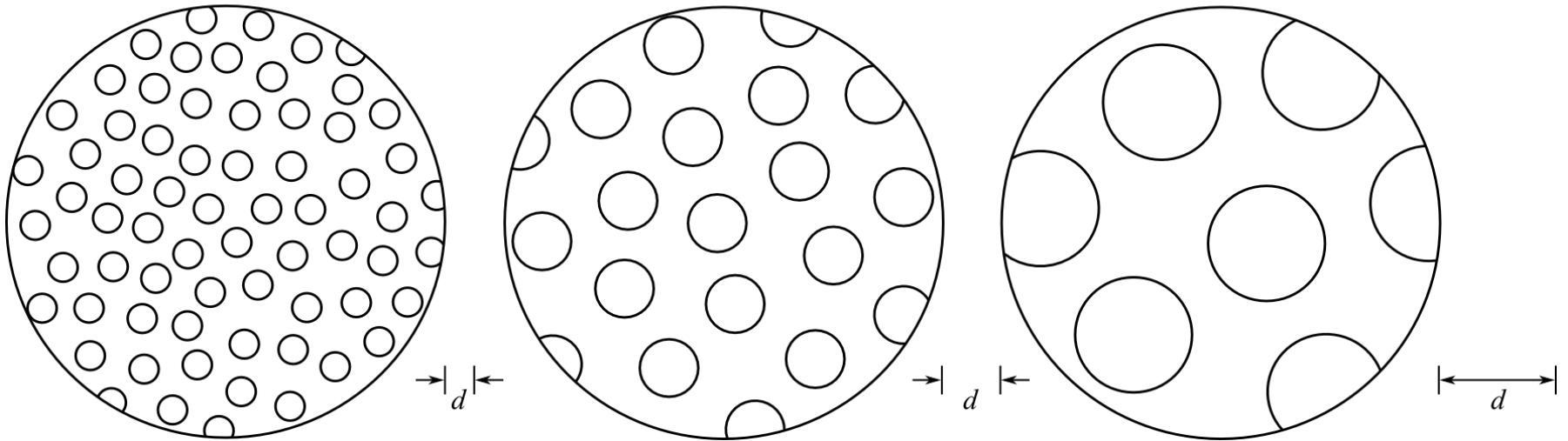


oldódás-diffúzió

Hogyan jut át az
anyag a
membránon?

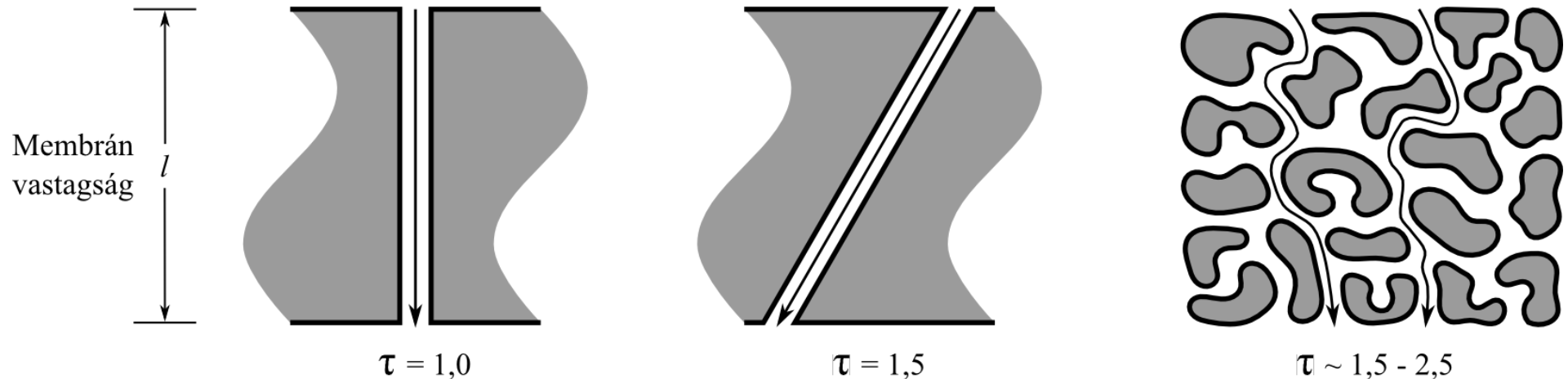
Porozitás (V_p/V), pórusméter eloszlás (d)

Azonos porozitású különböző pórusméretű membránok felületi képe



Tortuozitás (átlagos úthossz/membrán vastagság)

Különböző tortuozitású membránok keresztmetszete



Membránműveletekkel kapcsolatos alfogalmak 1.

- **Fluxus:** $J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} \left[\frac{l}{m^2 \cdot h} \right]$ vagy $J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} \left[\frac{kg}{m^2 \cdot h} \right]$

- A fluxus megfogalmazható úgy is, mint a kémiai potenciál gradiens hatására létrejövő áram.

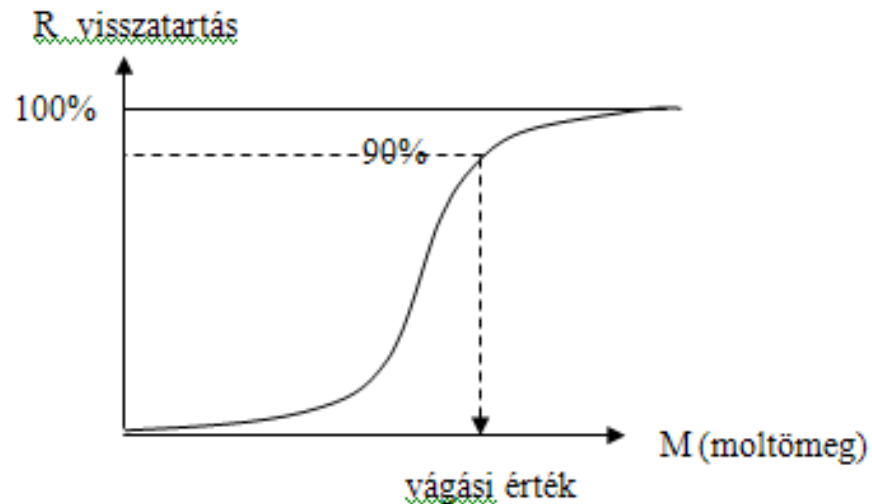
$$J = -D \cdot \frac{d\mu}{dx}$$

- **Visszatartás, vagy retenció:** adott komponensre vonatkozóan a kiindulási oldat hány %-a maradt vissza a retentátban:

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} \cdot 100 = \left(1 - \frac{c_P}{c_F}\right) \cdot 100$$

Membránműveletekkel kapcsolatos alfogalmak 2.

- **Vágási érték (Molecular Weight Cut-Off):** jelenti azt a molekulatömeget, amely súlyú molekuláknak 90%-át a membrán visszatartja.



13.2 ábra

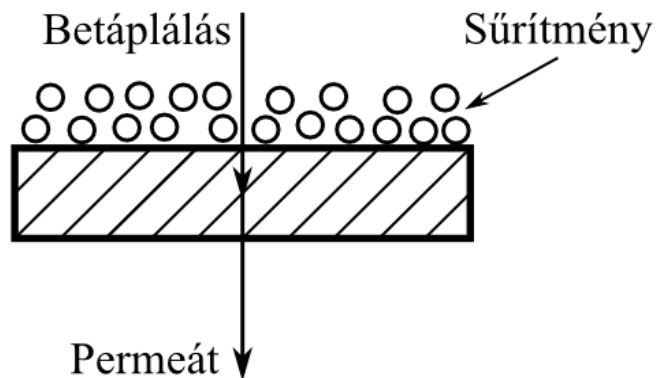
Ha $c_p = 0$, $R = 100\%$, teljes visszatartás van

- A pórusmentes, bőrtípusú membránok jellemzésére a konyhasó-visszatartást használják, melynek jellemző értéke 30–70% között mozog.
- **Transzmembrán nyomáskülönbség:** a membrán betáplálási és permeát oldala közötti nyomáskülönbség.

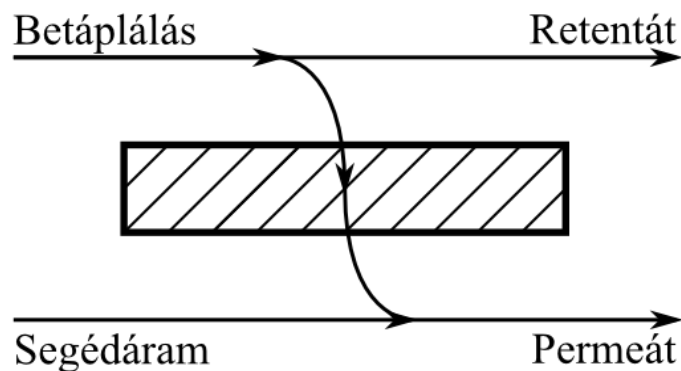
$$\Delta p_{TM} = \frac{p_{be} + p_{ki}}{2} - p_0$$

Megvalósítási módok, áramlási viszonyok

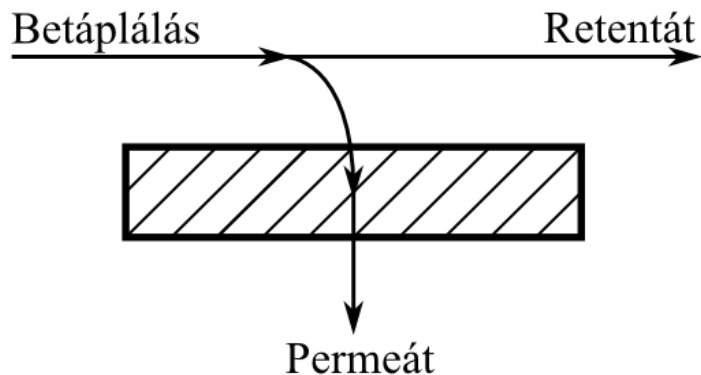
1. Dead-end: membránszűrés



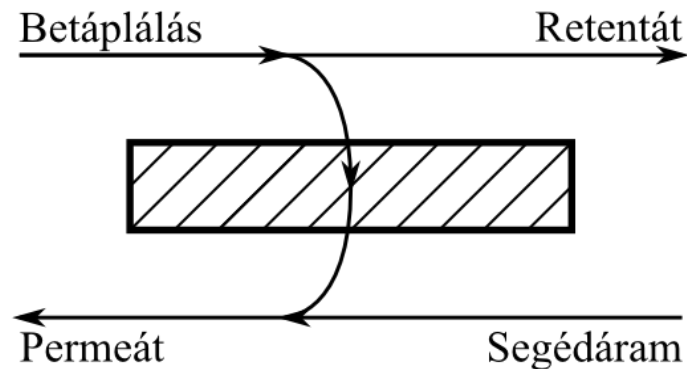
3. Co-flow: pervaporáció, gázszerparáció



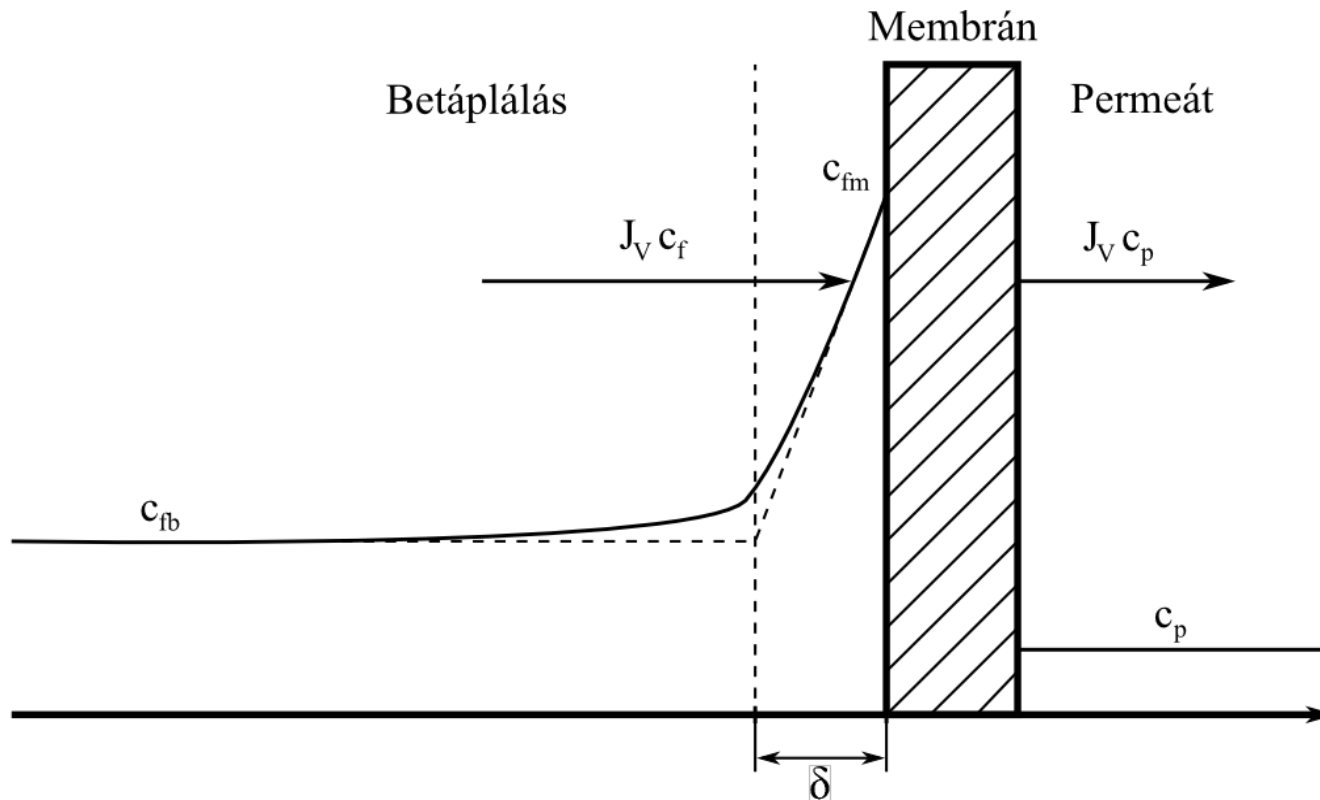
2. Cross-flow: membránszerparáció



4. Counter-flow: pervaporáció, gázszerparáció



Koncentráció polarizáció



Miért baj? Mit tehetünk ellene?

Membránszeparáció hajtóereje: Δp , a műveletek csoportosítása [4]

MEMBRÁNSZŰRÉS

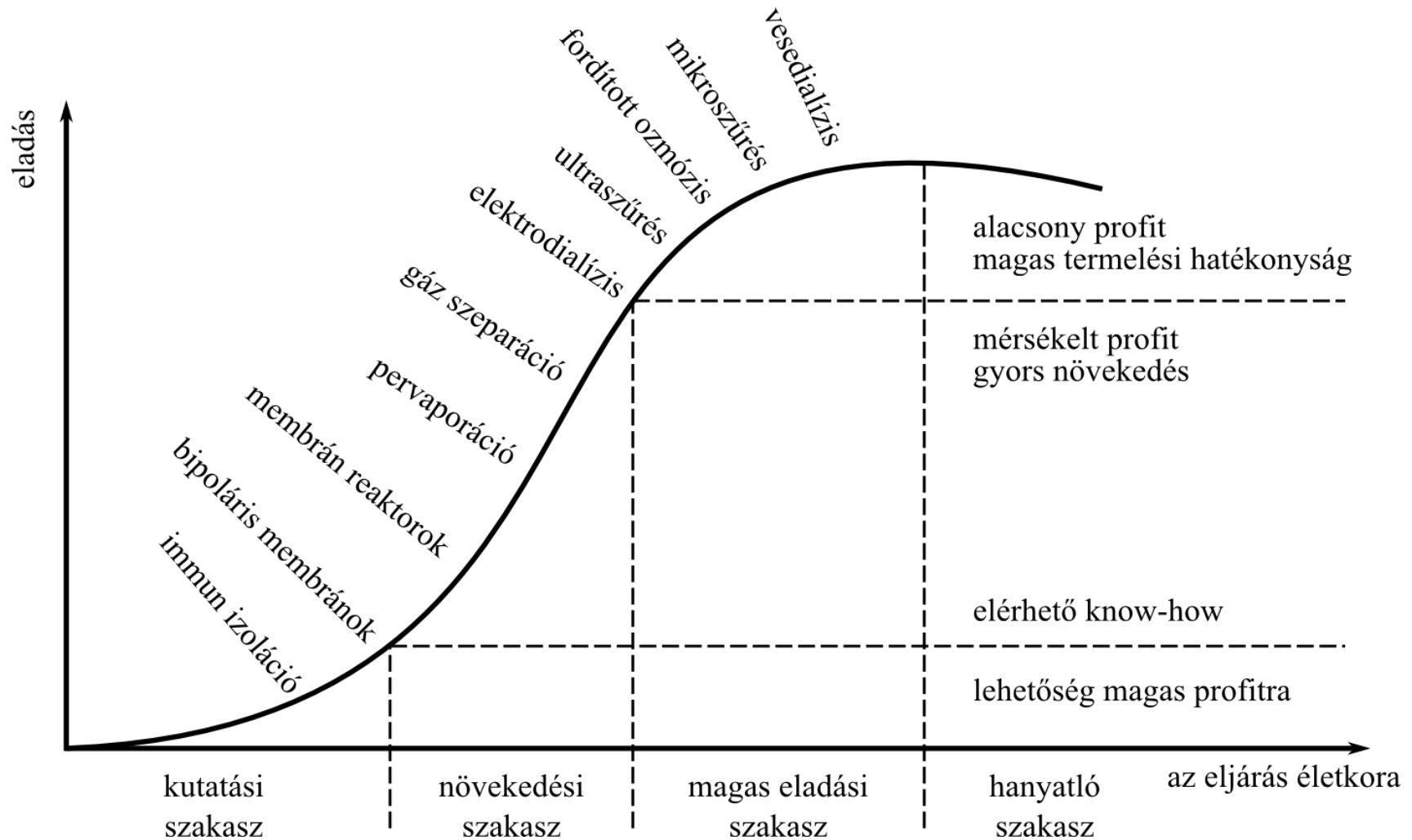
Műveletek	Membrán típusa, pórusmérete (tájékoztató értékek)	Hajtóerő	Kiszűrhető részecskék (mérete) (tájékoztató értékek)
Mikroszűrés MF	mikropórusos 0,1-1μm = = 100-1000nm	Transzmembrán nyomáskülönbség 1-3 bar	Keményítő, pigmentek baktériumok, élesztőgombák, (100 000-10 ⁶ Da)
Ultraszűrés UF	mikropórusos 0,01-0,1 μm = = 10-100nm	Transzmembrán nyomáskülönbség 3-8 bar	Makromolekulák, kolloidok, vírusok, proteinek (1 000-100 000 Da)
Nanoszűrés NF	bőrtípusú 0,001-0,01μm = = 1-10 nm	Transzmembrán nyomáskülönbség 1- 20 (30)bar	Nagyobb molekulák, cukrok, kétértékű ionok (100-1 000 Da)
Fordított ozmózis v. Reverz ozmózis RO	bőrtípusú 0,1-1nm	Transzmembrán nyomáskülönbség 10- 80 (160) bar	Egyértékű ionok, (tengervízből ivóvíz) (10-100 Da)

Anyagátadási membránműveletek

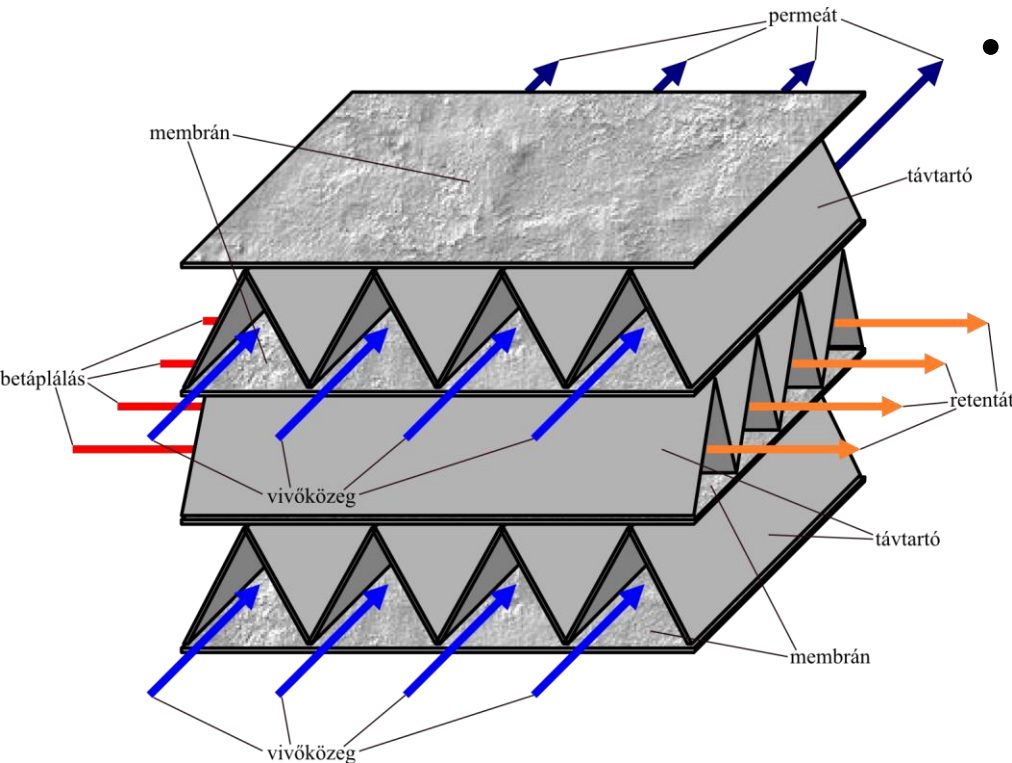
Membránszeparáció hajtóereje: ΔT , Δc , $\Delta \mu$ [4]

Műveletek	Membrán típusa, pólusmérete (tájékoztató értékek)	Hajtóerő	Kiszűrhető részecskék (mérete) (tájékoztató értékek)
Dialízis	mikropórusos 0,01-0,1 μm	koncentráció gradiens	sók és kisméretű molekulák elválasztása makromolekuláktól
Elektrolízis ED	kation- és anioncserélő membrán	elektromos potenciál gradiens	ionos oldatok sómentesítése
Gőzpermeáció GP	homogén polimer membrán	gőznyomás- és koncentráció gradiens	gőz komponenseinek elválasztása
Gázszeperáció GS	homogén polimer membrán	nyomás- és koncentráció gradiens	gázelegyek elválasztása
Pervaporáció PV	homogén polimer membrán	gőznyomás- és hőmérséklet gradiens	azeotróp elegyek szétválasztása
Membránszétilláció MD	hidrofób pórusos membrán	gőznyomás gradiens	vizes oldatok sómentesítése
Folyadékmembránon alapuló eljárások	folyadék membrán	koncentráció gradiens	fémionok szelektív eltávolítása, gázszeperáció

Életkor, profit, eladások



Membránmodulok 1.



- **Lapmodul** (plate and frame system) [4]
 - Felépítése lemezes hőcserélőhöz hasonlít
 - A membránokat (porózus támasztórétegen vékony aktív réteg) távtartók ún. spacer-ek választják el egymástól
 - A betáplált oldat és a permeátum 0,5....1 mm magasságú csatornában áramlik
 - Áramlási sebesség akár 2 m/s is lehet
 - Hátránya: drága, nagy szivattyúzási ktg, kicsi az egy-ségnyi térfogatra eső felület

Lapmembránok

(keretes szűrőpréshez hasonló)



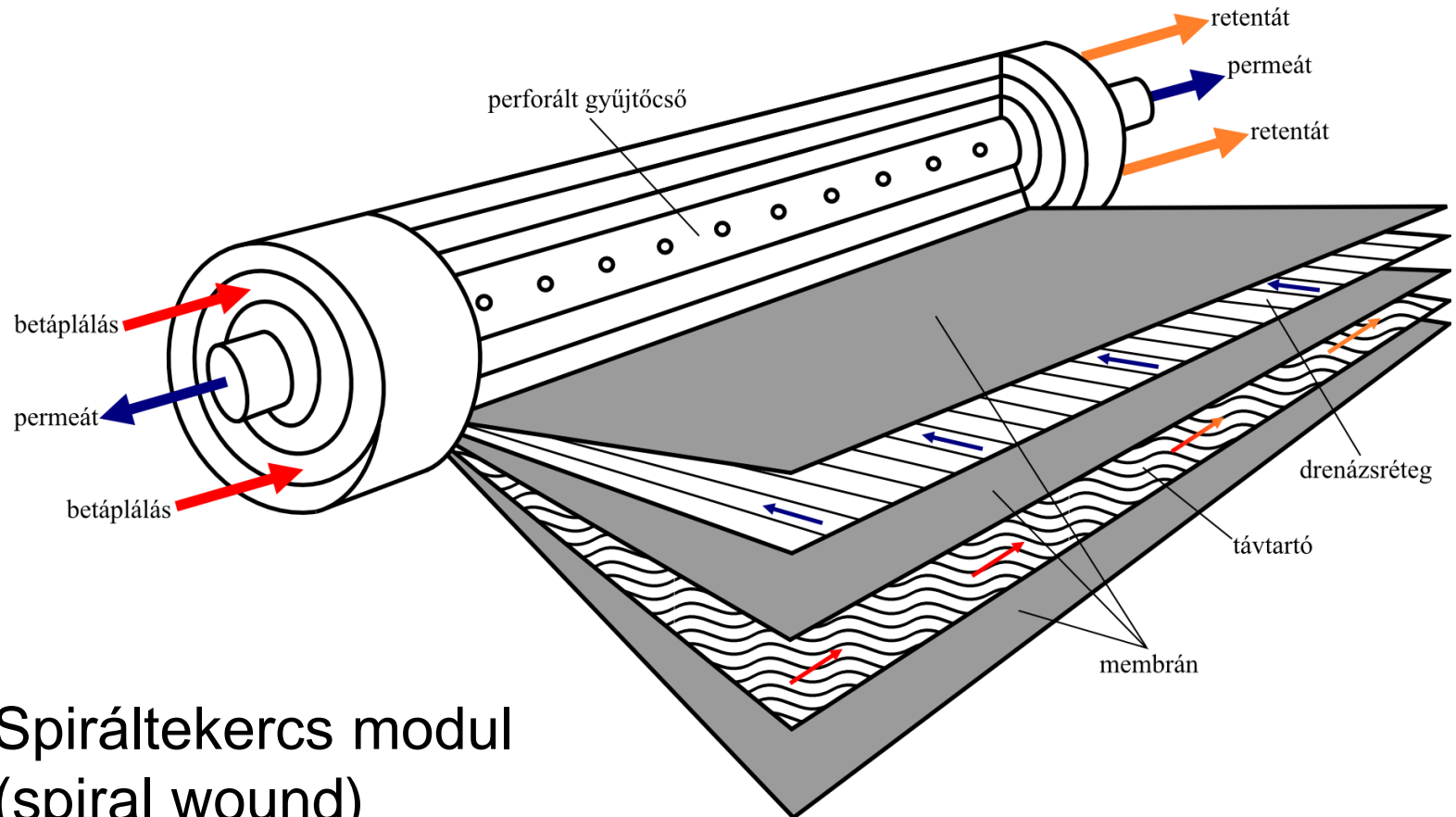
Lapmembránok

(lemezes hőcserélőhöz hasonló)



- http://www.nirossoft.com/site/item.php?ln=en&item_id=189&main_id=110

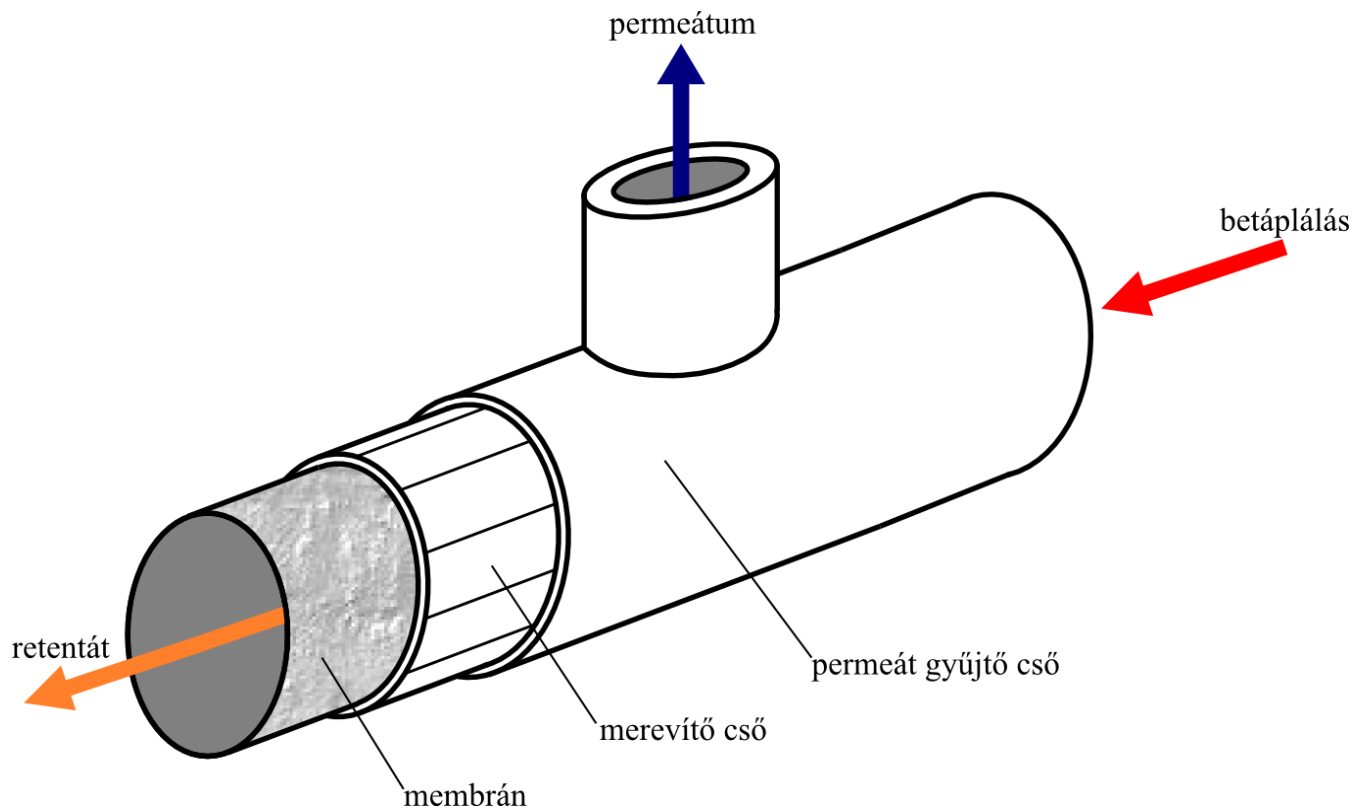
Membránmodulok 2.



- Spiráltekercs modul (spiral wound)

- Felépítése: szendvicsszerűen összerakott lapokat (membrán, távtartó, szűrletgyűjtő réteg) egy perforált cső köré tekerik
- Nagy a térfogategységre eső felület

Membránmodulok 3. :csőmembrán



Membránmodulok 3.



- Cső modul (tubular system) [4]
 - Csövek belső átmérője 10...25 mm.
 - Csőben turbulens áramlás, áramlási sebesség 2...6 m/s
 - Viszonylag kicsi a térfogategységre eső felület
 - Szuszpenziók koncentrálására alkalmazzák

Siemens csőmembrán rendszere

Macko R., Searight W.: Wastewater from processing:
Microfiltration in metal finishing plants,
Filtration+Separation, Vol.45., No.7., 30-33.

Csőmembrán



Rozsdamentes acél foglalatban kerámia membrán

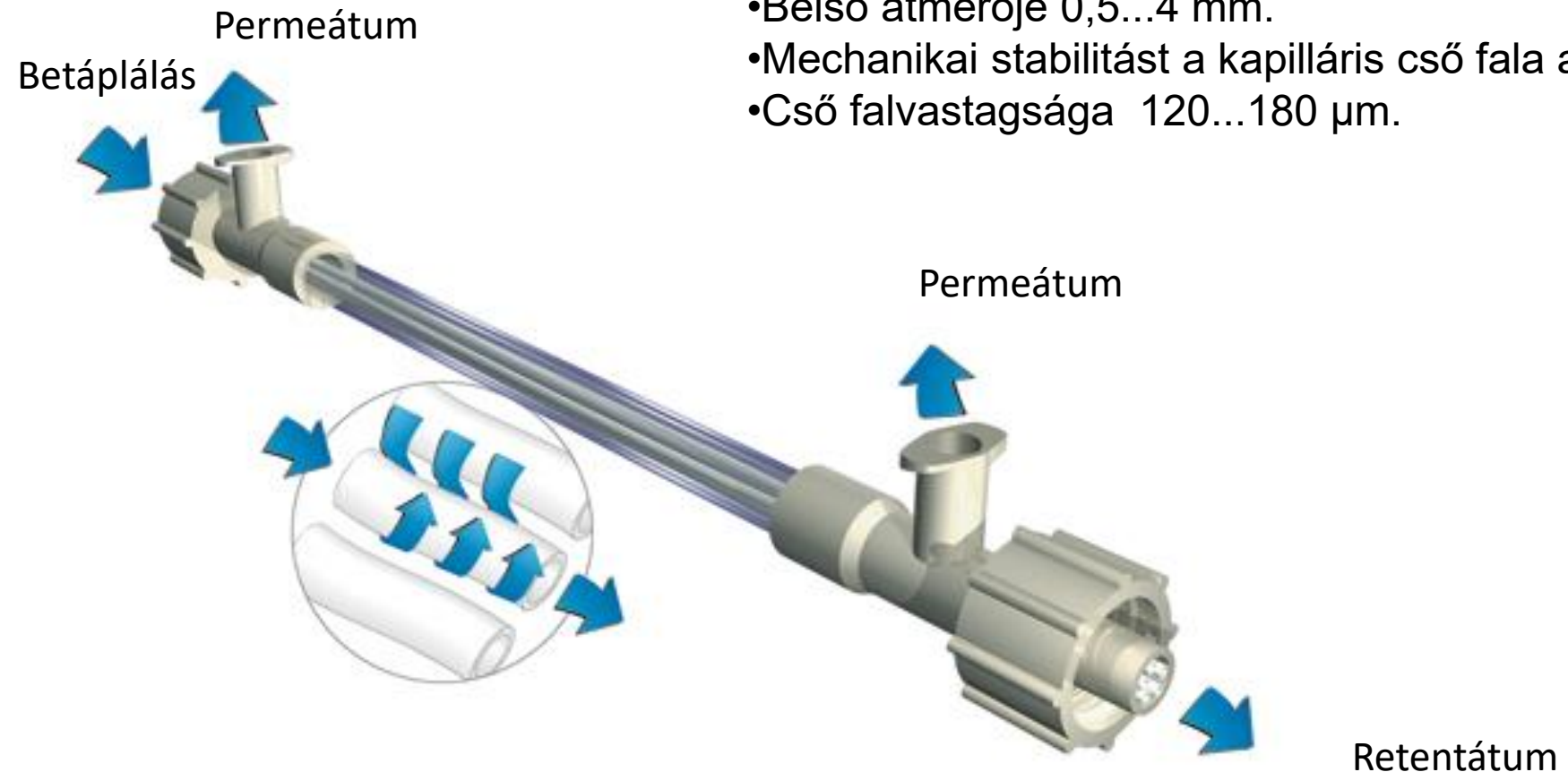


Klink G., Salewski C.: Filtering waste: From residues to nutrients,
Filtration+Separation, Vol.45., No.3., 26-29.

Membránmodulok 4.: üreges-szál (kapilláris) modul

- Kapilláris modul [4]

- Felépítés csőköteges hőcserélőhöz hasonlít
- Belső átmérője 0,5...4 mm.
- Mechanikai stabilitást a kapilláris cső fala adja
- Cső falvastagsága 120...180 μm .



GE ZeeWeed membrán modul: üreges szál membrán kazettába szerelve

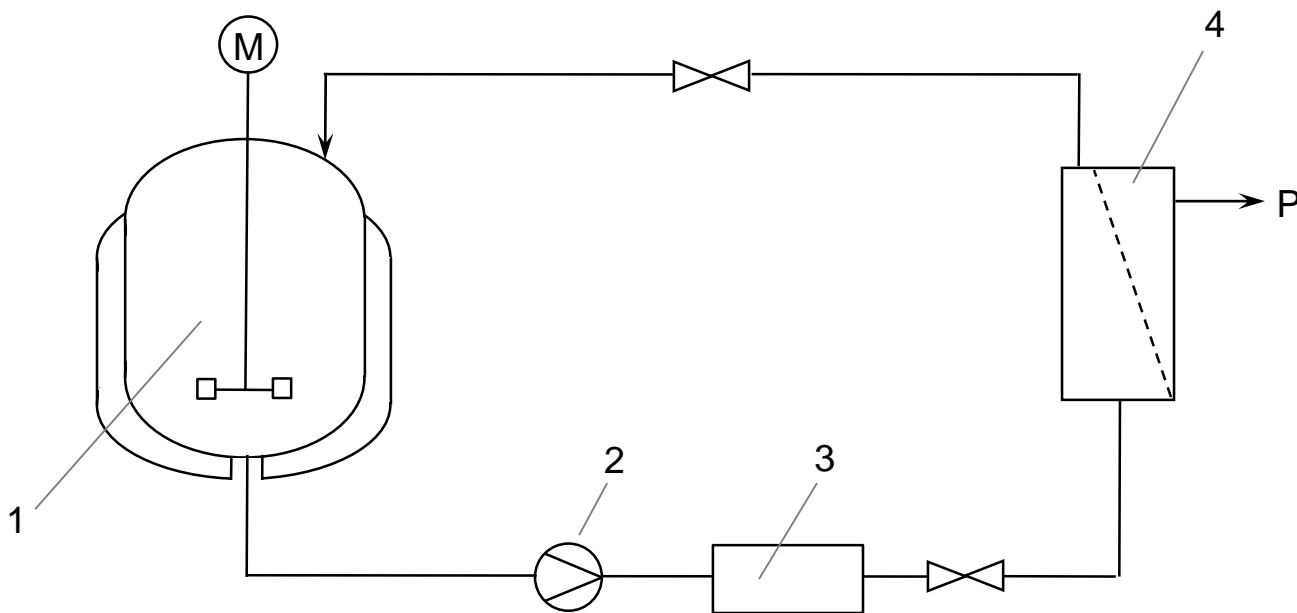


Peace J. (GE Water&Process Technologies): Membranes and wastewater: Modular treatment systems offer solutions, *Filtration+Separation*, Vol.44., No.5., 18-20.

A membránmodulokkal szemben támasztott követelmények

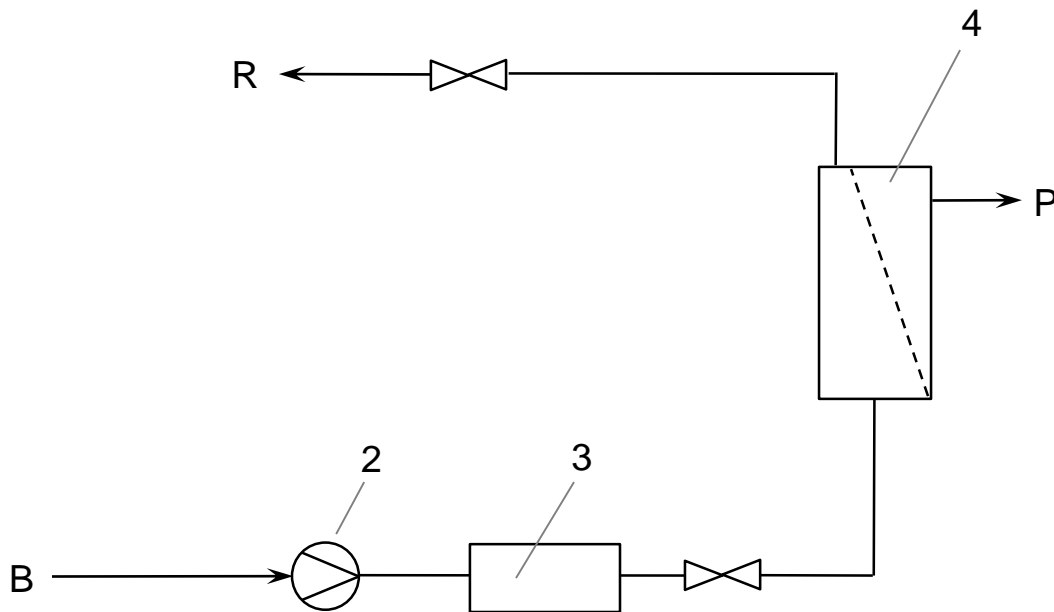
- Kompozit membránoknál vékony aktív réteg
- Nagy permeabilitás és szelektivitás
- Stabil és hosszú élettartamú membránmodul
- Ellenállás a mechanikai és kémiai igénybevételnek
- Egységnyi térfogatban minél nagyobb felület
- Ne legyen koncentráció polarizáció, vagy legyen jól kontrollálható
- Könnyen tisztítható modul
- Olcsó modul
- Olcsó karbantartás

Szakaszos membránszűrés



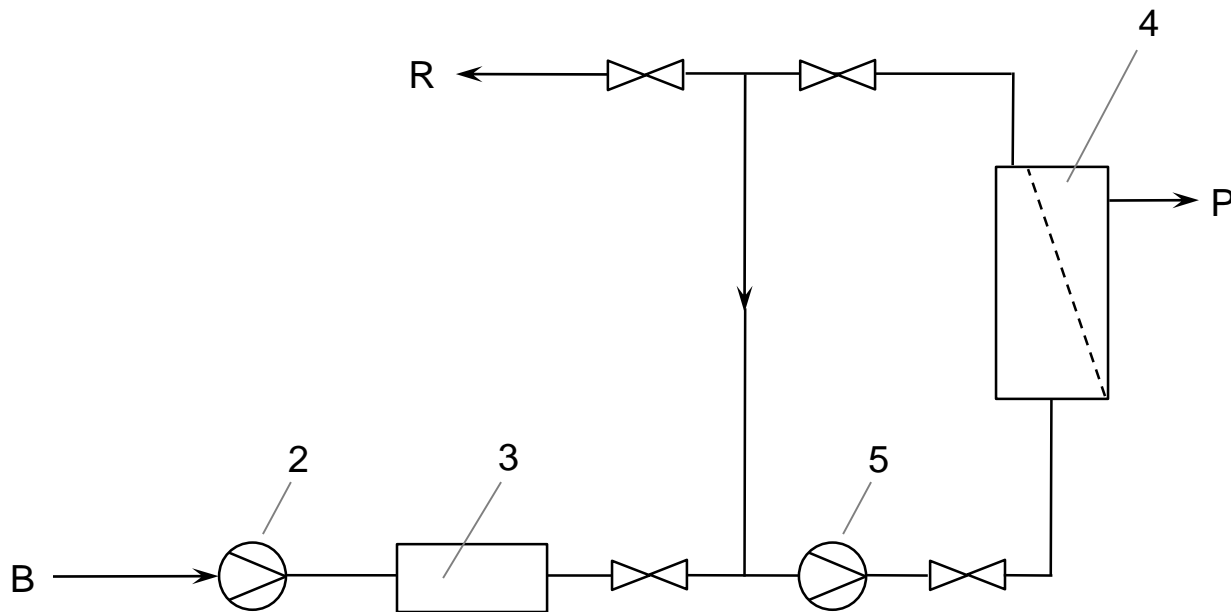
- 1. tartály
- 2. betápláló szivattyú
- 3. előszűrő, MF
- 4. membránmodul
- P permeátum

Folyamatos membránszűrés recirkuláció nélkül



- 2. betápláló szivattyú
- 3. előszűrő, MF
- 4. membránmodul
- B betáplálás
- P permeátum
- R retentátum

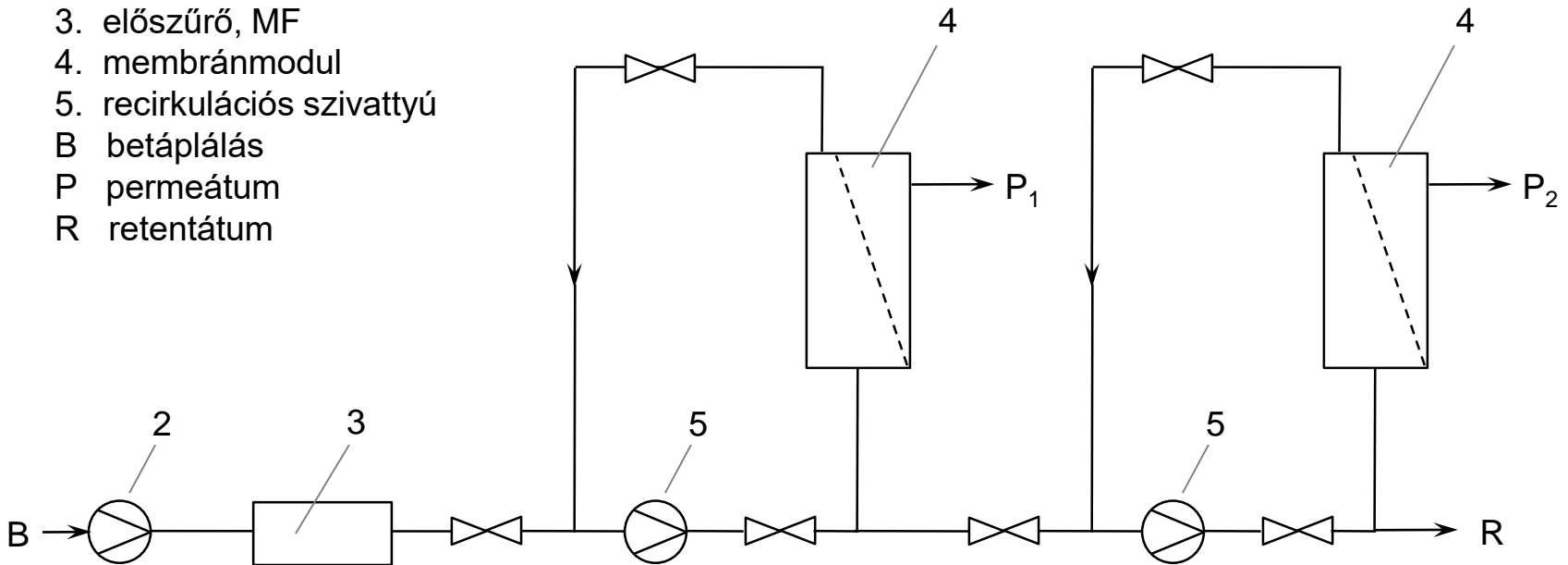
Folyamatos membránszűrés recirkulációval



- 2. betápláló szivattyú
- 3. előszűrő, MF
- 4. membránmodul
- 5. recirkulációs szivattyú
- B betáplálás
- P permeátum
- R retentátum

Kétlépcsős feed-and-bleed rendszer

- 2. betápláló szivattyú
- 3. előszűrő, MF
- 4. membránmodul
- 5. recirkulációs szivattyú
- B betáplálás
- P permeátum
- R retentátum



Köszönöm a figyelmüket!