

# MEMBRÁNOS MŰVELETEK

Bélafiné Bakó Katalin

Nemestóthy Nándor

Pannon Egyetem

2020

EFOP 3.4.3.-16-2016-00009

## ELŐSZÓ

Az anyagok elválasztását célzó műveleteken belül a membrános eljárások egyre nagyobb teret hódítanak, ezért fontosnak tűnt egy magyar nyelvű, teljes egészében csak a membránokkal foglalkozó jegyzet összeállítása. Léteznek olyan magyar egyetemi jegyzetek, tananyagok, ahol membrános műveleteket, anyagátadási mechanizmusokat bemutatnak, ismertetnek, de ezek kifejezetten egyes ágazatokhoz (vegyipari, élelmiszeripar), azok művelettani céljaihoz igazodnak. Ebben a jegyzetben célunk a membrános alapismeretek összegzése, egyfajta bevezetés e korszerű elválasztás-technikai tudományba, amelynek segítségével a többi releváns szakirodalom, tananyag, publikáció könnyebben megérthető, elsajátítható lesz.

A jegyzet 12 fejezetre oszlik, s a bevezetést, valamint a membránok előállítását, jellemzését követően az egyes membrános műveleteket veszi sorra. Végül az utolsó fejezetben tárgyalja a membrános eljárások alkalmazása során esetlegesen fellépő problémákat, azok kezelését.

Az összesített irodalomjegyzék a jegyzet végén található. Az elektronikusan vagy nyomtatott formában elérhető könyvek, könyvfejezetek, és a magyar szerzők tollából itthon megjelent fontosabb cikkek listája támpontot adhat azok számára, akik az adott tématerületen mélyebb ismeretekre szeretnének szert tenni.

A jegyzet alapvetően a Pannon Egyetem hallgatóinak meghirdetett membrános kurzusok tananyaga. A jegyzet összeállításánál felhasználtuk az intézet, egyetem gondozásában korábban megjelent szakkönyveket, egyetemi jegyzeteket, tananyagokat. A jegyzet elkészítését az EFOP 3.4.3.-16-2016-00009 pályázat támogatta. Köszönet illeti dr. Tóth Gábort az anyag összeállításában, szerkesztésében nyújtott segítségéért.

*Bélafiné dr. Bakó Katalin*  
*dr. Nemesóthy Nándor*

Veszprém, 2020. augusztus

## Tartalom

1.	BEVEZETÉS .....	5
1.1.	A membrános műveletek helye az elválasztás-technikában .....	5
1.2.	A membrán .....	7
1.3.	A membránszeparáció jellemzői .....	9
1.4.	Membrános műveletek .....	11
1.5.	Membránmodulok, konfigurációk .....	14
	Lapmodul .....	14
	Spiráltekeres modul.....	15
	Csőmembrán modul .....	16
	Üreges rostmembrán illetve kapillárismembrán modul .....	16
1.6.	A membránmodulok működtetési módozatai .....	17
1.7.	Történeti áttekintés .....	20
2.	SZINTETIKUS MEMBRÁNOK ELŐÁLLÍTÁSA.....	22
2.1.	A szintetikus membránok fajtái .....	22
2.2.	Előállítási módszerek.....	25
2.3.	Polimermembránok előállítása .....	25
	Szinterelés .....	26
	Nyújtás .....	26
	Nyommaratás .....	27
	Fázis inverzió .....	27
2.4.	Síklap- és cső-/kapilláris membránok előállítása fázis inverzióval.....	28
	Síklapmembránok előállítása .....	28
	Csőmembránok előállítása .....	29
2.5.	Kompozit membránok .....	31
	Határfelületi polimerizáció ( <i>interfacial polymerisation</i> ) .....	32
	Merítéses bevonatképzés ( <i>dip-coating</i> ).....	33
	Plazma polimerizáció ( <i>plasma polymerisation</i> ).....	33
	Homogén filmek módosítása.....	33
2.6.	Szervetlen membránok előállítása .....	34
	Szól-gél eljárás .....	35
	Membránok módosítása .....	38
	Zeolit membránok .....	38
	Üvegmembránok .....	38
	Membránfilmek .....	39
2.7.	Különleges membránok .....	39
	Ionszelektív (ionos) membránok .....	39

Bipoláris membránok .....	40
Konduktív membránok.....	41
2.8.    Vivőanyagok membránok .....	41
Műszaki textilek .....	42
3.    MEMBRÁNOK JELLEMZÉSE .....	43
3.1. Bevezetés.....	43
3.1.    Pórusos membránok jellemzése.....	43
Elektronmikroszkópia .....	44
Atomerő mikroszkópia .....	45
Folyadék permeabilitási módszer.....	46
Buborék pontos módszer .....	46
Higany penetrációs módszer .....	47
Gázadszorpciós módszer .....	48
Termoporometria.....	48
Permporometria .....	49
Folyadék kizorítás.....	50
Vágási érték meghatározása .....	51
3.2.    Pórusmentes membránok jellemzése.....	52
Permeabilitás .....	52
Fizikai módszerek .....	53
Plazma maratás.....	54
Felületi analízis .....	55
3.3.    Speciális módszerek .....	56
Ionos membránok jellemzése .....	56
Különleges membránok.....	57
4.    NYOMÁSKÜLÖNBSÉGEN ALAPULÓ MEMBRÁNOS ELJÁRÁSOK.....	58
4.1.    Bevezetés .....	58
4.2.    Mikroszűrés .....	60
4.3.    Ultraszűrés .....	65
4.4.    Nanoszűrés és fordított ozmózis.....	67
5.    GÁZSZEPARÁCIÓ .....	70
5.1.    Bevezetés .....	70
5.2.    Gázszerparáció pórusos membránokon keresztül.....	71
5.3.    Gázszerparáció nem-pórusos membránon keresztül.....	72
5.4.    Bio hidrogén tisztítása membrános művelettel.....	76
6.    PERVAPORÁCIÓ .....	79
6.1.    Bevezetés .....	79

6.2.	. A pervaporáció mint művelet .....	79
6.3.	Membránok, alkalmazási területek.....	80
7.	VIVŐANYAGOS TRANSZPORT (FOLYADÉK MEMBRÁNOK).....	85
7.1.	Bevezetés .....	85
7.2.	Folyadék membránok ( <i>liquid membranes</i> ).....	85
7.3.	Membrántípusok, alkalmazástechnikák.....	89
8.	DIALÍZIS .....	93
8.1.	Bevezetés .....	93
8.2.	Semleges molekulák dialízise.....	94
8.3.	Hemodialízis, hemoszűrés, egyéb alkalmazások.....	95
8.4.	Diffúziós dialízis.....	96
9.	MEMBRÁN DESZTILLÁCIÓ.....	99
9.1.	Bevezetés .....	99
9.2.	Membrán desztilláció .....	99
9.3.	A membrán desztilláció gyakorlati alkalmazása .....	103
10.	MEMBRÁN KONTAKTOROK.....	106
10.1.	Bevezetés .....	106
10.2.	Gáz-folyadék membrán kontaktorok .....	107
10.3.	Folyadék-folyadék membrán kontaktorok.....	109
10.4.	Pórusmentes membrán kontaktorok.....	110
10.5.	Példa alkalmazásra.....	110
11.	ELEKTRODIALÍZIS .....	112
11.1.	Bevezetés .....	112
11.2.	Elektrodialízis .....	112
11.3.	Membránok az elektrodialízisnél.....	115
11.4.	Alkalmazási területek.....	116
12.	KONCENTRÁCIÓ-POLARIZÁCIÓ, ELTÖMŐDÉS .....	119
12.1.	Anyagtranszport membránon keresztül .....	119
12.2.	Koncentráció-polarizáció .....	120
12.3.	Eltömődés .....	122
12.4.	Kritikus fluxus .....	123
12.5.	Membránok tisztítása .....	124
13.	IRODALOMJEGYZÉK.....	128

## 1. BEVEZETÉS

### 1.1. A membrános műveletek helye az elválasztás-technikában

Egy elválasztási vagy szeparációs eljárás olyan művelet, ahol egy (anyag)keveréket vagy oldatot két vagy több eltérő összetételű keverékké, oldattá konvertálunk, s melynek eredményeként a nyert termékek legalább egyike gazdagodott egy vagy több alkotórészt tekintve. A szeparáció az összetevők fizikai, vagy kémiai tulajdonságainak különbözőségét használja ki.

A szeparációs műveleteket az elválasztandó komponensek fizikai vagy kémiai tulajdonságai alapján lehet osztályozni. Az 1.1. táblázatban – a teljesség igénye nélkül – néhány példát mutatunk be.

1.1.táblázat: Szeparációs műveletek osztályozása az elválasztandó komponens fizikai-kémiai tulajdonságai alapján

<b>Fizikai/kémiai tulajdonság</b>	<b>Szeparációs művelet</b>
méret	szűrés, <i>mikroszűrés</i> , <i>ultraszűrés</i> , <i>dialízis</i> , <i>gázszeperáció</i> , <i>gélpermeáció</i> , <i>kromatográfia</i>
gőznyomás	<i>desztilláció</i> , <i>rektifikáció</i> , <i>membrán desztilláció</i>
fagyás pont	kristályosítás
affinitás	extrakció, adszorpció, abszorpció, <i>fordított ozmózis</i> , <i>pervaporáció</i> , affinitás <i>kromatográfia</i>
töltés	ioncsere, <i>elektrodialízis</i> , elektroforézis, <i>diffúziós dialízis</i>
sűrűség	centrifugálás
kémiai viselkedés	komplex képzés, <i>vivőanyag transzport</i>

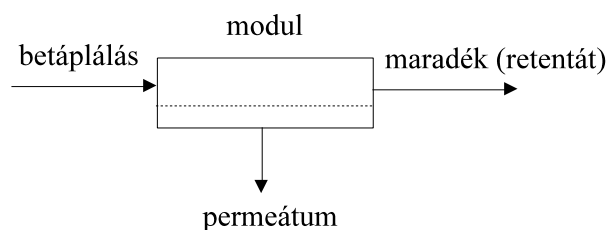
A táblázatból látható, hogy a méret, a gőznyomás, az affinitás, a töltés vagy a komponens kémiai viselkedése, természete alapján történő elválasztások soránál *membrános művelet* is fellelhető.

A szeparációs technikák – céljuk szerint – a következőképpen csoportosíthatók:

- ◆ koncentráció - a kívánt komponens kis koncentrációban van jelen, s oldószerét el kell távolítani
- ◆ tisztítás - a nem-kívánatos szennyezőket kell eltávolítani
- ◆ frakcionálás - egy keveréket kell szétválasztani két vagy több kívánt alkotórészre
- ◆ reakció elősegítése - kémiai vagy biokémiai reakció kombinálásával a termék(ek) folyamatos eltávolítása a reakciósebesség fokozása érdekében

Az elválasztás-technikai műveletek többségét be lehet sorolni a fenti műveletek egyikéhez. A különböző membrános eljárásokat, amelyek a fenti célokat képesek megvalósítani, a későbbi fejezetben fogjuk részletesen ismertetni.

A membrános eljárások alapelve az, hogy a szeparálni kívánt és betáplálásra kerülő folyadékáramot két részre osztja: a retentát vagy koncentrátum áramra (magyarul maradéknak is nevezhetjük), valamint a permeátum áramra. Ez azt is jelenti, hogy a művelet "célterméke" lehet mind a maradék, mind a permeátum (1.1. ábra). Ha célunk a koncentráció, akkor a retentát lesz a főtermék (pl. fehérje oldatok töményítése). Ha viszont egy értékes komponenst kívánunk tisztítani, mindkét folyadékáram lehet a "cél", a szennyező komponensektől függően.



1.1.ábra: A membránszeparációs műveletek alapelve

A membránszeparációs műveleteket multi-diszciplináris karakterük miatt rendkívül sok elválasztási problémánál lehet alkalmazni, mégis nehéz a "hagyományos" elválasztás-technikai eljárásokkal összehasonlítani őket. Vitathatatlan előnyeik mellett természetesen hátrányaik is vannak, amiket a következőképpen lehet összegezni:

Előnyök:

- ◆ folyamatossá tehető
- ◆ energiaigénye általában kicsiny
- ◆ könnyen kombinálható más műveletekkel (hibrid eljárások)
- ◆ enyhe körülmények szükségesek
- ◆ a méretnövelés egyszerű
- ◆ variálható
- ◆ könnyen illeszthető
- ◆ aditíveket nem igényel
- ◆ környezetbarát (nem termel veszélyes hulladékot)

Hátrányok:

- ◆ eltömődés (*fouling*)
- ◆ koncentráció-polarizáció
- ◆ a membránok élettartama rövid
- ◆ kicsi a szelektivitás vagy a fluxus
- ◆ a méretnövelési faktor közelítőleg lineáris

Meg kell jegyeznünk, hogy bár a membránszeparációs műveletek alapvetően az elválasztás-technika területéhez sorolhatók, ma már léteznek olyan membrános eljárások, amelyek más területeken nyertek alkalmazást. Ide tartoznak például a membránreaktorok, amelyekben kémiai vagy biokémiai reakciókat lehet véghez vinni.

A membrános elválasztási módszereket manapság az ipar igen sok területén alkalmazják a legkülönbözőbb szeparációs problémák megoldására. Itt példákat lehetne sorolni az élelmiszeripar (tej- vagy söripar), a metallurgia, a papír- és textilipar, a gyógyszeripar, a vegyipar, illetve a biotechnológia szerteágazó területeiről. A membrántechnika igen fontos szerepet játszik az ivóvíz és az ipari víz előállításánál is. Napjaink leggyorsabban fejlődő területe a környezetvédelem, ahol a membrántechnológia alkalmazható úgyszólván mint tisztítási technika (szennyvízkezelés), de ún. "tisztá" (hulladékszegény) technológiák részeként is.

## 1.2. A membrán

A membrán definícióját a következőképpen lehet megadni:

*A membrán - permszelektív gát két fázis között.*

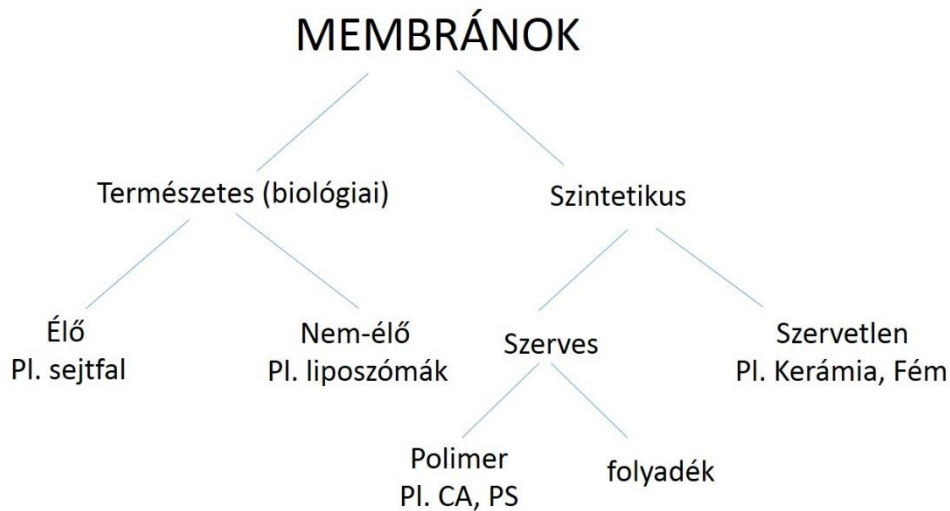
A permszelektív jelző mutatja legkarakterisztikusabban a membrános elválasztás lényegét. Azt jelenti ugyanis, hogy a membrán egyszerre permeábilis, vagyis átjárható, (bizonyos komponensek képesek átjutni rajta) és szelektív. A korábban használatos *félíg-áteresztő* kifejezés manapság már nem alkalmazható - az 1985-ben nemzetközileg elfogadott nomenklatúra szerint.

Meg kell jegyeznünk, hogy a fenti definíció makroszkopikus értelemben írja le a membránt, ugyanakkor a szeparáció többnyire mikroszkopikus szinten játszódik le. Így ez a definíció nem is mondhat semmit a membrán szerkezetéről, szerepéről, ... stb.

A membránokat sokféle szempont szerint lehet csoportosítani: vastagságuk szerint, felépítésük szerint, töltésük szerint, eredetük szerint, építőköveik szerint, ... stb. Az 1.2. ábra a membránok természete/eredete szerinti osztályozást mutatja be. Látható, hogy alapvetően a membránok lehetnek biológiai eredetűek, illetve szintetikusak. A biológiai membránok feloszthatók élő és nem-élő membrán struktúrákra. Az ún. élő membránoknak igen fontos szerepe van az élő szervezetek működésében, de részletes ismertetésük nem ennek a könyvnek a feladata. Az ún. nem-élő membránokat viszont egyre több helyen alkalmazzák speciális



orvosi, biotechnológiai elválasztási feladatoknál. Így a későbbiekben - a szintetikus membránok mellett - ezek felépítését, felhasználását is be fogjuk mutatni.

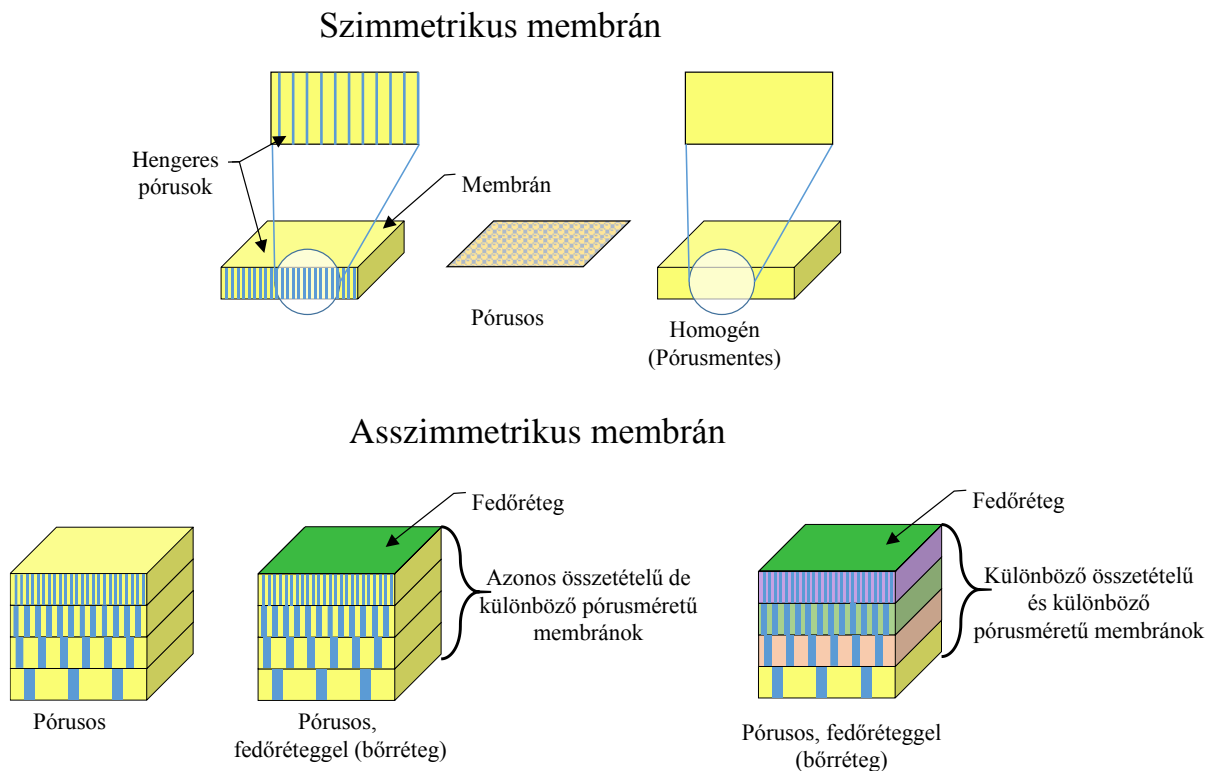


1.2. ábra: A membránok csoportosítása

A szintetikus membránok szilárd illetve folyadék állapotúak lehetnek. A szilárd membránokhoz tartoznak a szerves és szervetlen membránok. Ezen belül is megkülönböztethetünk a természetes és szintetikus polimer membránokat, illetve kerámia és fémes membránokat. A leggyakrabban alkalmazott membrántípusok besorolását, előállítását a 2. fejezetben fogjuk tárgyalni.

A szilárd membránokat morfológiai felépítésük alapján is csoportosítani lehet (1.3. ábra). A membránok két alaptípusa a szimmetrikus és az aszimmetrikus membrán. Előbbi szerkezete lehet hengeres pórusos, pórusos és nem-pórusos homogén. A szimmetrikus membránok vastagsága 10 és 200  $\mu\text{m}$  között változik, s az anyagátadási ellenállást a teljes membránvastagság adja.

Az aszimmetrikus membránok közül a legegyszerűbb az a szerkezet, amelyikben a pórusokat úgy alakították ki, hogy azok mérete felülről lefelé növekedjen. A változó pórusméret előnyösen befolyásolja a szelektivitást és a fluxust.



1.3.ábra: Membrántípusok sematikus keresztmetszeti képe

Az ún. bőrtípusú vagy fedőréteggel rendelkező asszimmetrikus membránok kifejlesztése forradalmasította a membrántechnológiát. E membránok szelektivitását egy rendkívül vékony fedőréteg (bőr) biztosítja, ami kb. 0,1-0,5  $\mu\text{m}$  vastagságú. Ezt a réteget nagypórusú szilárd támasztórétegre viszik fel (50 - 150  $\mu\text{m}$  vastag), ami szintén lehet asszimmetrikus szerkezetű. A kompozit membránoknál a szelektív fedőréteg és a támasztóréteg anyagát más és más polimer adja. Így ezek szerkezetét külön kell optimalizálni, ami nehezebb ugyan, de különleges membránok előállítását teszi lehetővé.

Az asszimmetrikus membránok előállítására számos módszert fejlesztettek ki, ezekről részletesebben a 2. fejezetben lesz szó.

### 1.3. A membránszeparáció jellemzői

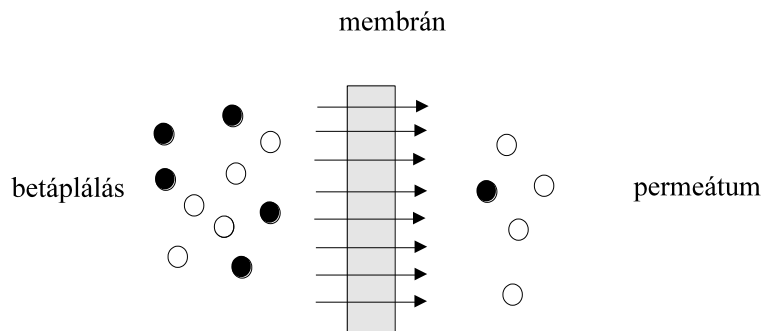
Bár a membrános elválasztás elve és elmélete egyáltalán nem új, szeparációs módszerként való alkalmazása alig fél évszázados múltra tekinthet vissza. A membrános eljárások jelenlegi helyzete tulajdonképpen átmenetinek tekinthető - gazdasági szempontból. Átmenet az ún. első generációs (mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés, fordított ozmózis, elektrodialízis, membrános elektrolízis, diffúziós dialízis, dialízis) és a második generációs (gázszeperáció, gőzpermeáció,

pervaporáció, membrán desztilláció, membrán kontaktorok, vivőanyag transzport) eljárások között. Az első csoport mindegyik tagját rutin módszerként alkalmazzák már az iparban, míg az utóbbiak most törnek be a piacra. A membrántechnika fejlődése természetesen ezzel nem zárult le, sőt felhasználási területei gyorsuló ütemben bővülnek, s a kutatás-fejlesztés során újabb és újabb membrános eljárásokat, műszaki megoldásokat, modulokat, ... stb. kísérleteznek ki.

A rendkívül széles körű membránszeparációs elvek, különféle alkalmazások dacára az összes membrános műveletnek van egy közös vonása: a membrán. A membrán minden membrános művelet középpontja, s két fázis közötti permszelektív gátnak tekinthető - amint az a definícióból is kiderült. A membránszeparáció sematikus rajzát az 1.4. ábra mutatja. Az egyik fázis általában a betáplálási oldal folyadékárama, míg a másik fázis a permeátum. Az elválasztást a membrán tulajdonságai teszik lehetővé: a megfelelően kiválasztott membránon keresztül ugyanis a betáplált keverék egyik komponense könnyebben áthalad, mint a többi. E szelektív transzport mechanizmusait az egyes membrános műveleteknél fogjuk részletesen tárgyalni.

Az ábrán bemutatott két fázis a különböző membránszeparációs műveleteknél lehet folyadék-folyadék, folyadék-gáz illetve gáz-gáz. (A gázfázist gőz is helyettesítheti.)

Egy adott membrán teljesítménye vagy hatékonysága két paraméter segítségével határozható meg: a szelektivitásával illetve áteresztőképességével.



1.4. ábra: A membrános szeparáció sematikus rajza

Ez utóbbit fluxusnak vagy permeációs sebességnek is nevezik. Definíciója: az a térfogat, amelyet a membrán egységnyi felülete egységnyi idő alatt átereszt. A fluxus használatos egységei:  $l\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$ ,  $dm^3\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$ ,  $l\cdot m^{-2}\cdot nap^{-1}$ ,  $cm^3\cdot cm^{-2}\cdot h^{-1}$ . A fluxus könnyen átkonvertálható tömegárammá, illetve mól-árammá a sűrűség illetve a móltömeg ismeretében. Gázok és gőzök transzportjánál a fluxus erősen függ a nyomástól és a hőmérséklettől, ezért ilyen esetekben

standard körülmények között kell megadni az értékeket. Ezek pedig: 0oC és 1,00 bar. Ebben az esetben 1 mól ideális gáz térfogata 22,4 l.

A membrán szelektivitása általánosságban kifejezhető a retenciával (visszatartás, retention), vagy a szelektivitási tényezővel. Híg vizes oldatoknál igen kényelmes az R retenció alkalmazása, amely a következőképpen adható meg:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (1-1)$$

ahol  $c_f$  az oldott anyag koncentrációja a betáplálási áramban (f – feed), míg  $c_p$  a permeátumban. Mivel R dimenziómentes paraméter, független az alkalmazott koncentráció egységétől. R értéke 1 (illetve százalékosan kifejezve 100 %) és 0 (%) között változhat, ahol e határok egyrészt a komponens teljes visszatartását ( $R = 1$ ), másrészt az oldott anyag és az oldószer membránon keresztüli „szabad” átáramlását jelentik ( $R = 0$ ).

A szelektivitást az ún. szeparációs (vagy szelektivitási) faktorról is megadhatjuk. Egy A és B komponensből álló keverék esetén a szelektivitási tényező  $\alpha_{A/B}$  az 1-2 egyenlet segítségével számítható, ahol  $y_A$  és  $y_B$  a két komponens koncentrációja a permeátumban, míg  $x_A$  és  $x_B$  a betáplálásnál.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (1-2)$$

A szelektivitási tényező értéke általában az egységnél nagyobb. Ha nagyjából a B komponens jut át a membránon, akkor érdemesebb  $\alpha_{B/A}$ -ként definiálni a faktort. Abban az esetben, ha a szelektivitási tényező értéke,  $\alpha = 1$ , nincs szeparáció.

Egyes esetekben ún. koncentrációs (töményítési - enrichment) faktort is meg lehet adni, amely az adott komponens kiinduló és a végső koncentrációjának az aránya (cvégső/ckiind).

#### 1.4. Membrános műveletek

A membránszeparációs eljárások során anyagátadás (transzport) történik a membránon keresztül. E transzport – általánosságban - jellemezhető a J fluxussal, amely az esetek többségében arányos a transzport hajtóerejével:

$$J = - A dX/dx \quad (1-3)$$

ahol  $A$  az adott jelenségtől függő állandó, míg  $dX/dx$  a hajtóerő, mint  $X$  gradiense az  $x$  koordináta mentén. Az egyes jelenségekre jellemző koefficienseket, egyenleteket az 1.2. táblázatban foglaltuk össze.

A membrános műveleteknél a hajtóerő lehet a nyomás, a koncentráció, az elektromos potenciál vagy a hőmérséklet gradiense. A leggyakoribb membrános eljárásokat sorolja fel az 1.3. táblázat, hajtóerejük szerint.

1.2. táblázat: Fizikai jelenségek a membrános műveleteknél

jelenség	egyenlet	törvény neve	koefficiens
anyag áram	$J_m = -D dc/dx$	Fick	diffúziós
térfogat áram	$J_v = -L_p dP/dx$	Darcy	permeabilitási
hő áram	$J_h = -\lambda dT/dx$	Fourier	hődiffuzivitás
momentum áram	$J_n = -\nu dv/dx$	Newton	kinematikai viszkozitás
elektromos áram	$J_i = -1/R dE/dx$	Ohm	konduktivitás

Az 1.3. táblázatban felsorolt membrános műveletek közül a gyakorlati alkalmazásokat tekintve a dialízis volumene a legnagyobb világszerte (a hemodialízisnek, más néven művese-kezeléseknek köszönhetően), majd a nyomáskülönbségen alapuló műveletek következnek. Ipari méretben ezidáig még a pervaporáció, a membrán desztilláció, illetve kisebb, félüzemi méretekben az elektrodialízis, a gázszeperáció, folyadék membránok, membrán kontaktorok, a tüzelőanyag cellák, valamint a membrán reaktorok egyes fajtái nyertek alkalmazást. (A membrán reaktorok a táblázat egyik oszlopában sem szerepeltethetők, mivel ezek nem hagyományos értelemben vett szeperációt foglalnak magukba. Egyre szélesedő alkalmazásuk miatt azonban külön fejezetet szentelünk nekik.) A többi művelet egyelőre fejlesztés alatt áll, illetve a laborkísérletek stádiumában van. Fontosságuknak megfelelően a további fejezetekben az előbbi műveleteket taglaljuk, utóbbiakat a 13. Különleges membrános eljárások fejezetben mutatjuk be röviden.

1.3. táblázat: Membrános műveletek csoportosítása

nyomáskülönbség	koncentráció-(aktivitás-)különbség	elektromos potenciálkülönbség	hőmérsékletkülönbség
mikroszűrés ultraszűrés nanoszűrés fordított ozmózis (nyomáscsökkentett ozmózis) (piezodialízis)	dialízis pervaporáció gázszerparáció (gőzpermeáció) vivőanyag transzport (folyadék membránok) membrán kontaktorok (ozmotikus desztilláció)	elektrodialízis (membrános elektrolízis) (tüzelőanyag cellák)	membrán desztilláció (termo- ozmózis)

A legismertebb membrános eljárások a mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és a fordított ozmózis, ezeket külön is szokták emlegetni: "nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások" (*pressure driven membrane processes*) néven. Ezek a műveletek állnak legközelebb a szűrés fogalmához, ahonnan az egész membrántudomány indult. Maga a szűrés szó alapja az európai nyelvek többségében a „filtráció” kifejezés, amely a középkori latin szóból: „*filtrum*” ered. Ez a szó pedig eredetileg filcet jelent. Ugyanis elsőként ezt az anyagot használták a szűréshez.

A nyomáskülönbségen alapuló membrános műveleteknél természetesen a nyomáskülönbség a hajtóerő, míg a membrán desztillációnál a hőmérsékletkülönbség, az elektrodialízis hajtóereje pedig az elektromos potenciál gradiens.

Számos folyamat során - beleértve a természetben lejátszódókat is - az anyagtranszport mechanizmusa inkább diffúzió, mint konvekció. Az anyagok spontán diffundálnak a magasabb kémiai potenciálú helyről az alacsonyabb felé. A membrános eljárások közül a gázszerparáció, gőzpermeáció, pervaporáció, dialízis, vivőanyag transzport (folyadék membránok) és a membrán kontaktorok azok, amelyeknél a hajtóerő a koncentráció-különbség. A gázszerparáció, a gőzpermeáció és a pervaporáció esetén a hajtóerőben részlegesen szerepet játszik a parciális nyomáskülönbség is.

Míg a nyomáskülönbségen alapuló membrános műveletek többé-kevésbé hasonló eljárások, addig az előzőekben felsorolt membránszerparációs módszerek nagymértékben különböznek egymástól. A közös bennük az, hogy szinte mindegyik esetben nem-pórusos (pórusmentes) membránt alkalmaznak. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a nem-pórusos kifejezés

semminemű felvilágosítást nem ad az elválasztandó komponensek membránon keresztüli permeabilitására vonatkozóan. Az egyes vegyületek transzportját a membránon át általában az adott anyagnak a polimer membránban mérhető koncentrációja szabja meg. A polimer anyagán belül a komponens koncentrációját pedig a polimer és az adott komponens közötti affinitás határozza meg, illetve komponens koncentrációja a szétválasztandó elegyben. Inert gázok (mint pl. hélium, nitrogén) szeparációjakor a gáz és a membrán közötti kölcsönhatás elhanyagolható és a gáz koncentrációja a membránban igen alacsony - kis nyomás alkalmazása esetén. Folyadékok elválasztásakor a folyékony komponensek koncentrációja a membránban nagyobb, vagyis a kölcsönhatás jelentős mértékű lehet. Igen nagy szerep jut ennek a kölcsönhatásnak pl. dialíziskor, ahol a polimer membrán az elválasztandó folyadékkal érintkezve megduzzad. A membrán duzzadt állapota pedig döntő mértékben befolyásolja az adott komponens diffúziós koefficiensét, s ezáltal a membrános szeparáció hatékonyságát.

### 1.5. Membránmodulok, konfigurációk

A konfiguráció kifejezés alatt a membrán térbeli elrendezését, a modul típusát értjük. Ez alapján beszélhetünk:

- lap (*flat sheet*, vagy *plate and frame*)
- spirál tekercs (*spiral wound*)
- cső (*tube*)
- és üreges szál, vagy kapilláris típusú (*hollow fiber*) modulokról.

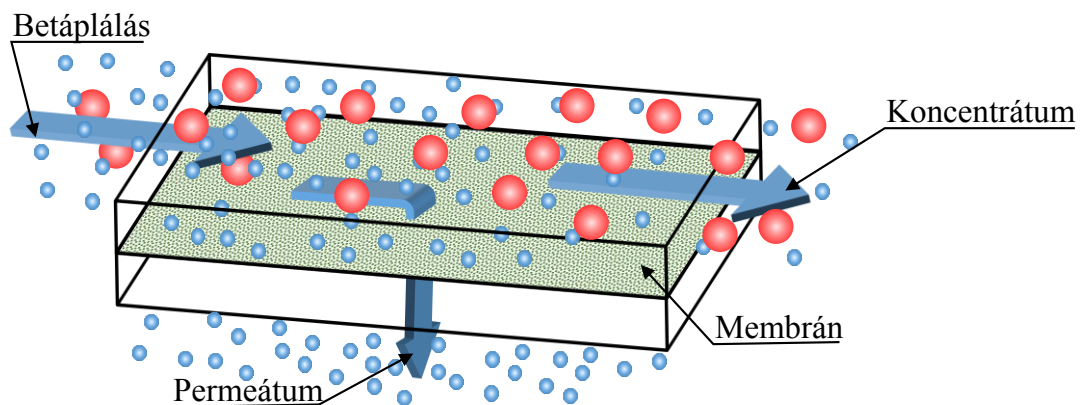
A különböző membránkonfigurációk kifejlesztése során a cél mindig az, hogy lehetőség szerint növeljük a "membránkitöltési sűrűséget" (*packing density*), azaz a modul térfogatára vonatkozó effektív membrán felületet ( $m^2/m^3$ ).

A fenti membránkonfigurációk természetesen önmagukban nem működőképesek. Egy adott rendszerbe beépített egy, vagy több membrán funkcionális egységét modulnak nevezzük. A modul tehát a legkisebb működőképes gyakorlati egység, ami a membrán(ok)on kívül a hordozó szerkezetet is tartalmazza.

#### Lapmodul

Ez volt az első iparilag alkalmazott membrán- illetve modultípus. Az egymástól tartóelemekkel elválasztott membránlapok formájukat tekintve lehetnek kör alakúak, oválisak vagy szögletesek. A membránlapokból és tartóelemekből felépülő modul elhelyezése lehet függőleges vagy vízszintes (1.5. ábra). Ennek a modultípusnak előnye az egyszerű felépítés,

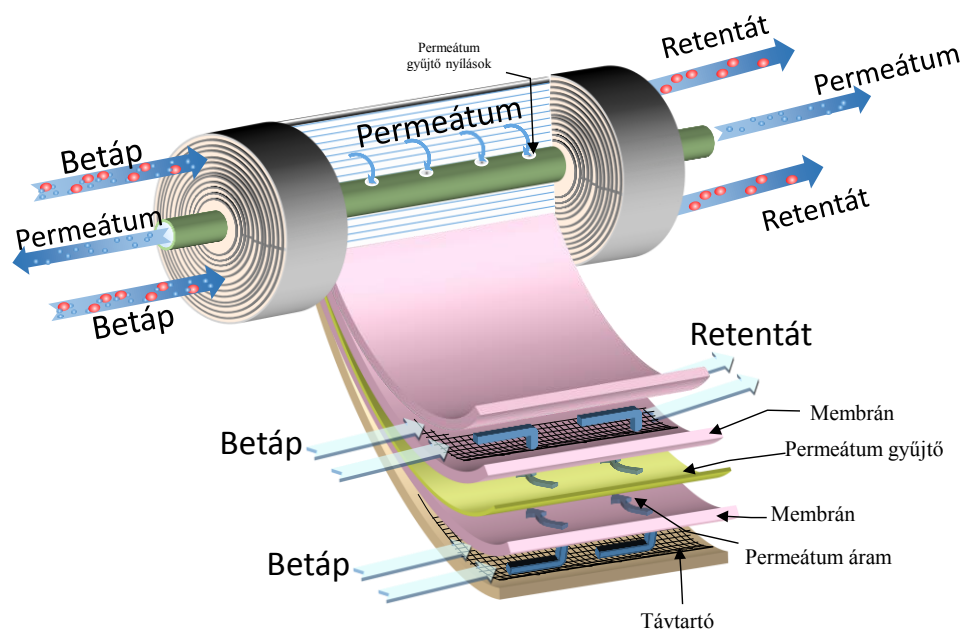
szerelhetőség, komoly hátránya viszont a nagy helyigény. A modul térfogatára vonatkoztatott membrán felület általában  $100-400 \text{ m}^2/\text{m}^3$  közé esik.



1.5. ábra: Lapmodul

### Spiráltekeres modul

A lapmembránoknál fellépő nagy helyigény problémájának megoldására fejlesztették ki az ún. spiráltekeres modulokat vagy más néven göngyölegmodulokat. Ebben a modulban a modul nagysága szerint több síklap formájú membránt tekercesnek fel együtt membrántáskák formájában, egy-egy elválasztó felülettel, spirál alakban egy perforált csőre, majd az egészet egy nyomócső burkolattal látják el (1.6. ábra). Valamennyi membrántáska két felületi membránból áll, amelyeket habalakú hordozóréteg választ el és amelyek három oldalon egymáshoz vannak hegesztve.



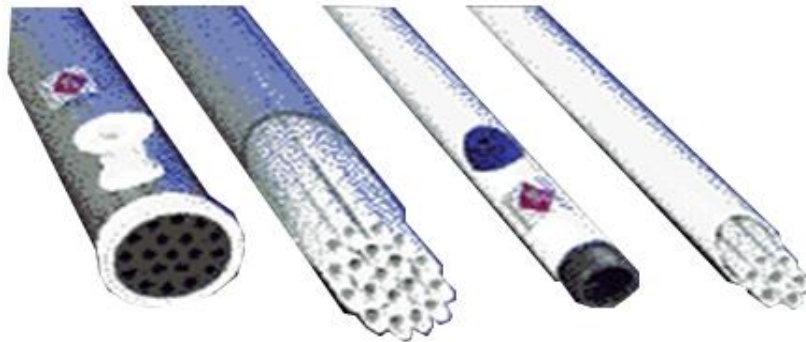
1.6. ábra: Spiráltekeres modul



A tengelyirányú átáramoltatással működő moduloknál a retentát az elválasztó felület mentén lép ki. A permeátum a hordozórétegen és a perforált csövön keresztül távozik. A térfogategységre eső membránfelület itt 300-1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> közötti érték.

### Csőmembrán modul

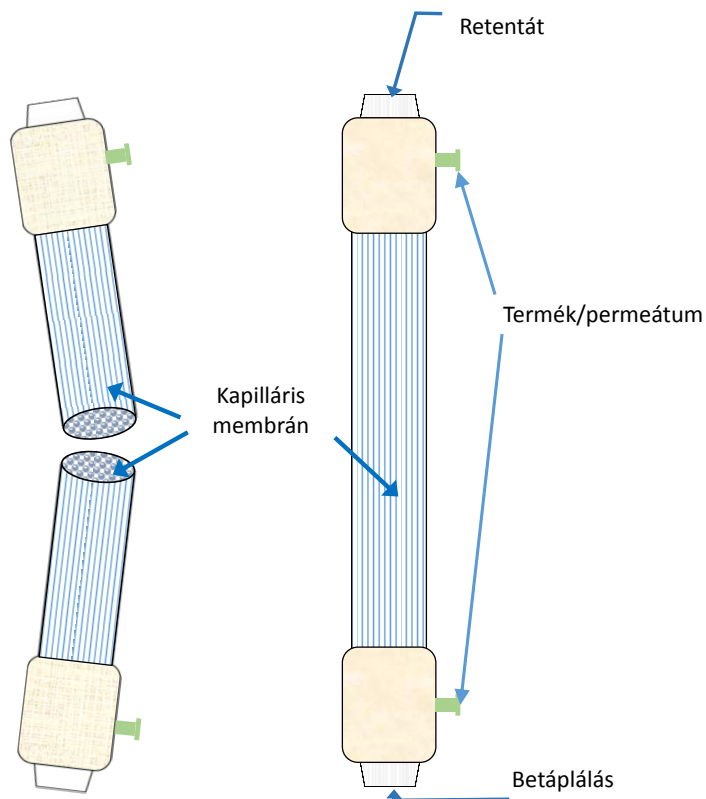
A legegyszerűbb csőmodul – a cső-a-csőben hőcserélőhöz hasonlóan – egyetlen cső alakú membránból áll, amit külső köpeny burkol. Gyakoribb azonban, hogy néhány (4-18) csövet helyeznek el egy modulon belül. (1.7. ábra). Kerámiamembránok esetében ún. monolit elrendezés is megvalósítható, ahol számos membráncső helyezkedhet el egy kerámiablokk belsejében (1.7. ábra). A térfogategységre eső membránfelület általában kisebb, mint 300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.



1.7. ábra: Cső és kapilláris modulok (kerámia)

### Üreges rostmembrán illetve kapillárismembrán modul

E modultípust nagyszámú kapillárisból összefogott membránköteg alkotja, ahol a membrán egyidejűleg "védőtest" is, azaz önhordó. A kapillárisok átmérője leggyakrabban 0,5 - 1,5 mm. A kapillárisok köteg mindkét végét műgyantába való beöntéssel rögzítik (1.8. ábra). A modulban elhelyezett kapillárisok hossza és száma változó, ezzel a modulok teljesítménye változtatható. A modult többnyire külső köpennyel látják el, de köpeny nélküli modulok is előfordulhatnak. Ezeket ún. bemerüléssel moduloknak (*immersed modules*) hívják.

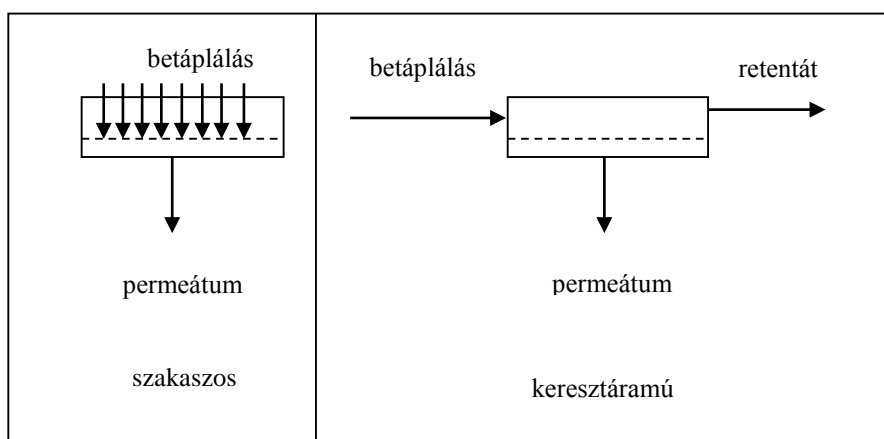


1.8. ábra: Kapilláris modulok polimer membránból

A térfogategységre jutó effektív membránfelület, azaz a "membránkitöltési sűrűség" ezeknél a modultípusoknál a legnagyobb ( $600-1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), hátrányuk viszont, hogy érzékenyebbek az eltömődéssel és koncentráció-polarizációval szemben, valamint szerelhetőségük nehézkes, egyetlen kapilláris meghibásodása esetén az egész modul javításra szorul.

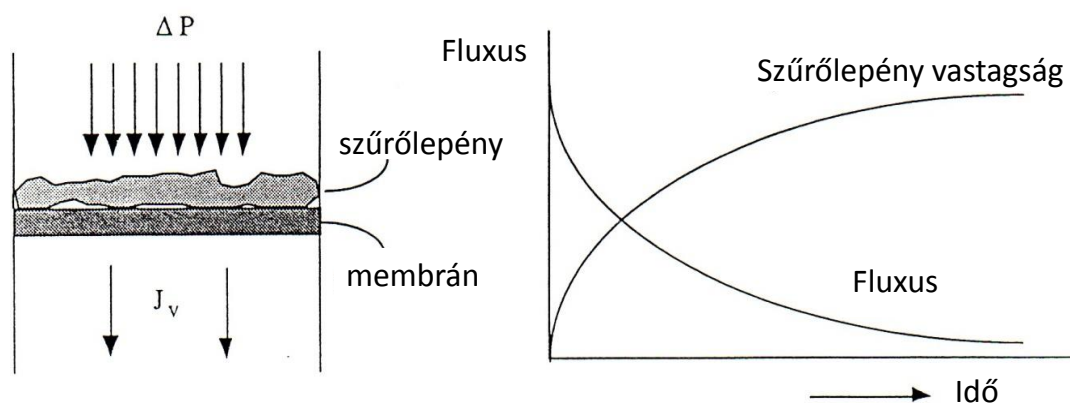
### 1.6. A membránmodulok működtetési módozatai

A membránszeparációs műveletek alkalmazása során a felépített berendezés központi része természetesen a membránmodul. Ennek működtetése alapvetően kétféle módon végezhető el: szakaszos (*dead-end*) illetve keresztáramlásos (*cross-flow*) üzemmódban (1.9. ábra).



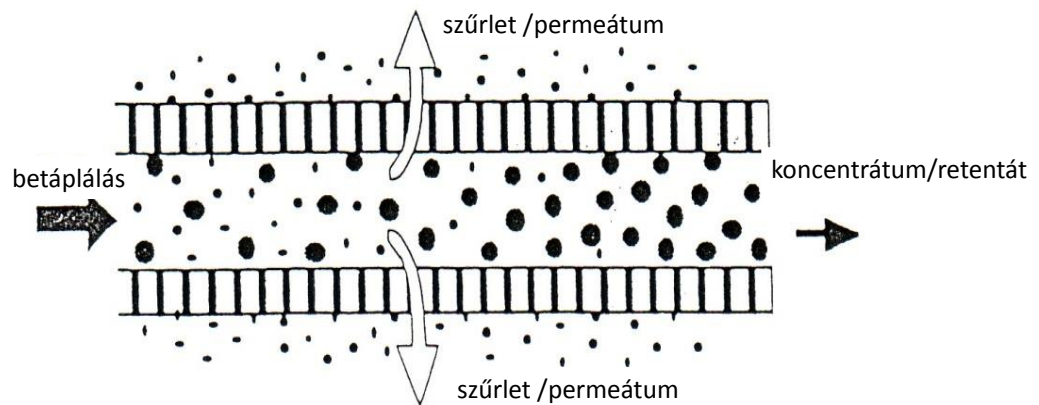
1.9. ábra: A két alapvető modulműködtetési forma

A szakaszos üzemmód a hagyományos szűrést idézi, a betáplálás árama merőleges a membránfelületre, s a szűrés során szűrőlepleny (*cake*) képződik, amely egy idő után annyira eltömi (*fouling*) a membránt (1.10. ábra), hogy a műveletet le kell állítani, a membránt kitisztítani, s ekkor indulhat újra a szeparáció.



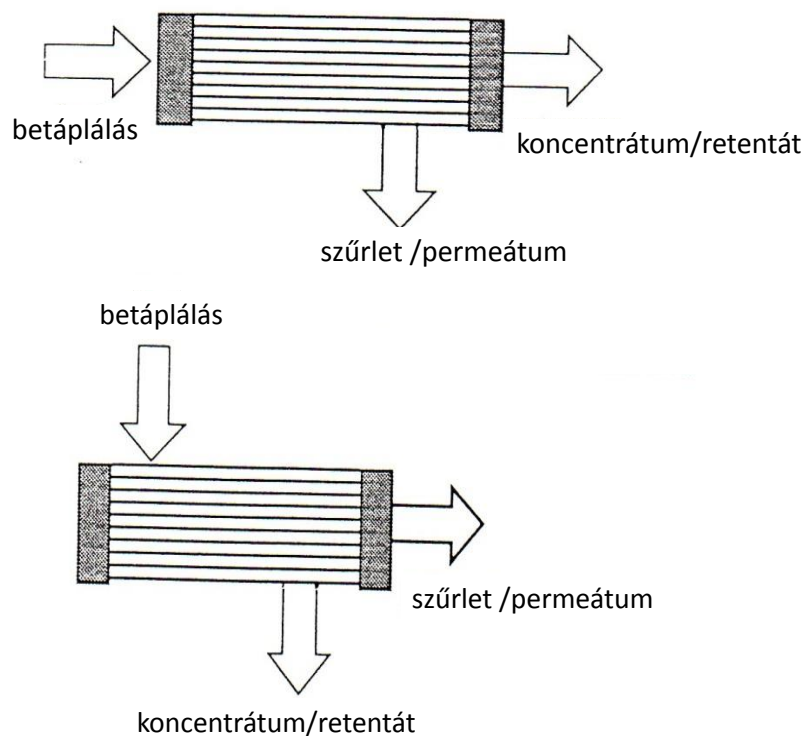
1.10. ábra: Szűrőlepleny képződés szakaszos működtetés esetén

A keresztirányú üzemmód alkalmazása folyamán a betáplálási irány párhuzamos a membrán felületével, így ez az áramlás mintegy folyamatosan „mossa” a membránt, így az eltömődés jóval kisebb arányú. Ezáltal – bizonyos körülmények között – akár folyamatos működtetés is megvalósítható (1.11. ábra).



1.11. ábra: Keresztirányú (cross flow) működtetés

A kapilláris (és a cső-) modulok működtetésénél a betáplálási áramot mind a csövecskék belsejébe, mind a köpenytérbe vezethetik, a membrán aktív felületének kiképzésétől függően, s így a permeátum vagy a köpenytérből, vagy a kapillárisok belsejéből gyűjthető. Az előbbi megoldást ún. „belülről-kifelé” (*inside-out*), míg utóbbit „kívülről-befelé” (*outside-in*) működtetésnek nevezik (1.12. ábra). Fordított ozmózisnál olyan elrendezés is elterjedt, ahol a kapillárisok egy központi csövet vesznek körül, amiben a permeátum könnyen összegyűjthető.



1.12. ábra: A kapilláris modulok működtetési lehetőségei

A két alapvető működtetési forma mellett létezik egy olyan módozat is, amit a nyomáskülönbségen alapuló eljárásoknál, illetve dialízisnél szoktak esetenként alkalmazni, s amelynek során a túlságosan besűrűsödött maradékot (retentátot) a szűrés során meghígítják (oldószerrel, pl. vízzel). Így a visszatartott anyag újra könnyen szűrhetővé válik, a szeparáció hatékonysága nő, s az értékes komponens (pl. protein) nagyobb hányadát ki lehet nyerni. E művelet neve: diaszűrés (*diafiltration*).

### **1.7. Történeti áttekintés**

A latin eredetű *membrán* szó eredeti jelentése hártya, héj. Egészen századunk első harmadáig csupán a természetes - növényi, állati – eredetű, féligáteresztő hártyákat értették alatta. Az első tudományos vizsgálódások a membrános eljárások területén a XVII. század derekára nyúlnak vissza: ekkor kezdte el a francia Nollet abbé tanulmányozni az ozmózis jelenségét féligáteresztő állati hártyák segítségével. A további tudományos kísérletek során leírták az elektro-ozmózis (Reuss 1803, Porret 1816) és a dialízis (Graham 1861) jelenségét is. A szeparációs műveletek elméletéhez kapcsolódó diffúzió, ozmotikus nyomás és az elektrolitikus transzport tanulmányozása Fick (1855), van't Hoff (1887) illetve Nernst-Planck (1889) nevéhez fűződik.

E század húszas éveiben a magyar származású Zsigmondy Richárd a Göttingeni Egyetemen a membrános eljárások, elsősorban az ultraszűrés alkalmazhatóságát, a membránon keresztül történő molekuláris anyagátmenetet vizsgálta laboratóriumi méretekben. A membrántechnikák ipari alkalmazására alkalmas mesterséges membránok előállítására Loeb és Sourirajan nevéhez fűződik. Az 1950-es évektől kezdve dinamikusán fejlődtek a membránok és membrántechnikák. Három évtized alatt akkora volt a fejlődés e területen, hogy 1984-ben a "The European Society of Membrane Science and Technology" nemzetközi szervezete felállított egy bizottságot azzal a céllal, hogy dolgozzon ki egy, a membrántechnológiákra érvényes terminológiát, amelyet kötelezővé téve elkerülhetőek az utóbbi évek eltérő definícióktól, terminológiákból származó egyre gyakoribbá váló félreértések, ellentmondások.

A membrántechnika e századi, említésre méltó mérföldköveit az 1.4. táblázatban bemutatott felsorolás tekinti át.

1.4. táblázat: A membrántechnika fejlődésének mérföldkövei

<b>jelenség</b>	<b>név</b>	<b>évszám</b>
ozmózis nyomás kvantitatív leírása	Einstein	1905
membránpotenciál	Henderson	1907
membránegyensúly	Donnan	1911
az első kereskedelmi membránok megjelenése	Sartorius	1918
cellulóz-acetát (CA) membránok előállítása	Zsigmondy	1918
anomáliák ozmózis során	Sollner	1930
tanulmány a mikroszűrés, ultraszűrés alkalmazásáról	Ferry	1936
ionos membránok	Meyer, Sievers Teorell	1936 1937
hemodialízis kifejlesztése	Kolff	1944
pórusos modell	Schmid Meares	1950 1956
aszimmetrikus membránok kifejlesztése	Loeb és Sourirajan	1962
oldódásos-diffúziós anyagátadási modell	Lonsdale	1965
gázszeparáció gazdaságos megvalósítása ipari méretekben	Henis, Tripodi	1981
bipoláris membránok megjelenése	Mani	1991

A membrántechnológia betörése az ipari alkalmazások körébe az aszimmetrikus membránok felfedezésének volt köszönhető. Ezek a membránok igen vékony, sűrű (szinte "bőr"-szerű) szelektív felső rétegből, s egy pórusos, támasztórétegből állnak. Mivel a permeáció sebessége fordítottan arányos a membrán vastagságával, s a pórusos támasztóréteg ellenállása ezeknél a membránoknál elhanyagolható (csupán támasztó funkciójuk van), az aszimmetrikus membránok fluxusa jóval nagyobb, mint a hasonló vastagságú szimmetrikusaké. Így e membránok megjelenése áttörést hozott a membránszeparáció alkalmazástechnikájában. Míg az 1960-as években - melyet a membrántechnika hajnalának nevezhetünk - a membrános világpiac közelítőleg 10 millió dollárra volt tehető, addig ez a piac napjainkban több milliárd USD nagyságrendű!

## 2. SZINTETIKUS MEMBRÁNOK ELŐÁLLÍTÁSA

### 2.1. A szintetikus membránok fajtái

A szintetikus membránok szerkezeti felépítése alapján kétféle szilárd membránfajtát különböztethetünk meg:

- pórusos membrán (1.3. ábra)
- nem-pórusos vagy pórusmentes membrán (1.3. ábra)

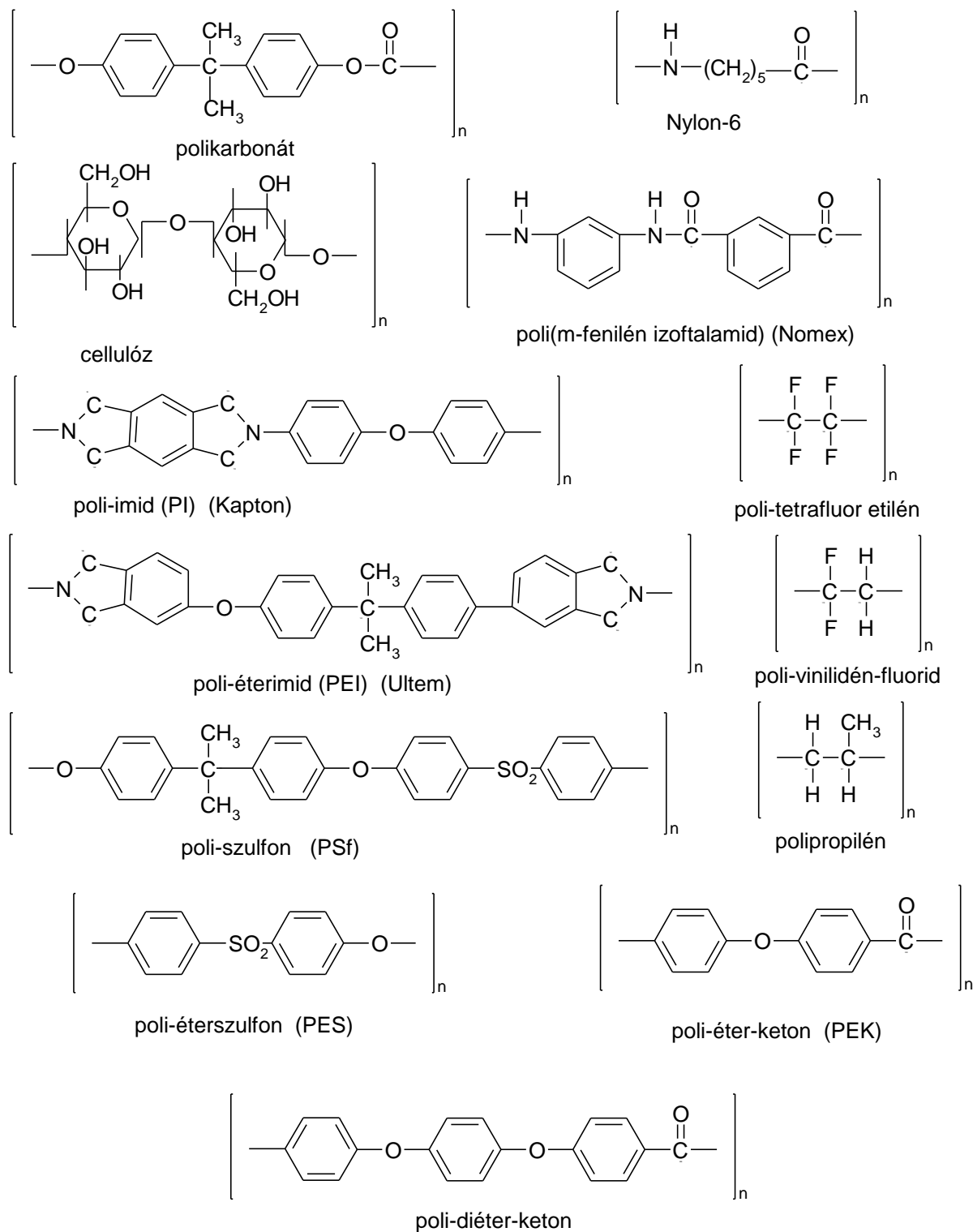
Ez a megközelítés - a könnyebb érthetőség kedvéért - kissé leegyszerűsített, nem minden membrán és membránszerkezet sorolható be e két csoportba. Ráadásul a két membránfajta között sokszor nincs éles határ: a fordított ozmózishoz használt membránok például átmenetnek tekinthetők a pórusos és a nem-pórusos membránok között. A két membrán alaptípus a következő tulajdonságokkal jellemezhető:

A *pórusos membránokkal* történő elválasztás a részecskeméret-különbség alapján történik. Ilyen membránt alkalmaznak mikro- és ultraszűrésnél. Nagy szelektivitást nyerhetünk, ha az elválasztandó részecske mérete viszonylag nagy a membrán pórusméretéhez képest. A 2.1. táblázatban a legfontosabb *pórusos* membránok fajtáit foglaltuk össze, amelyeket a mikroszűrésnél illetve az ultraszűrésnél használnak. E membránok kémiai szerkezetét a 2.1. ábra mutatja.

2.1. táblázat: Pórusos membránok (polimerek) legfontosabb fajtái

<b>Mikroszűrő membránok</b>	<b>Ultraszűrő membránok</b>
Polikarbonát	Poliszulfon/poli(éter-szulfon)
Poli(vinilidén-fluorid) (PVDF)	Poliakril-nitril (PAN)
Politetrafluor-etilén (PTFE)	Cellulóz és észterei (pl. acetát)
Polipropilén (PP)	Poliimid/poli(éter-imid)
Poliamid (PA)	Poliamid (alifás)
Cellulóz, Cellulóz-acetát (CA)	Poli(vinilidén-fluorid) (PVDF)
Poliszulfon (PS)	Poliéter-éterketon (PEEK)
Poli(éter-imid) (PEI)	
Poliéter-éterketon (PEEK)	

A *pórusmentes membránok* azokat a molekulákat képesek elválasztani, amelyek közelítőleg azonos méretűek. Itt a szeparáció az oldhatósági vagy a diffuzivitási különbségen alapul. Ez azt jelenti, hogy a membrán anyagának (a



2.1. ábra: Pórusos membrán-polimerek kémiai szerkezete

polimer) belső tulajdonságai határozzák meg a szelektivitást és az áteresztőképességet. Nem-pórusos membránok alkalmazhatók a pervaporációnál, gőzpermeációnál, gázszeparációnál és a dialízisnél.



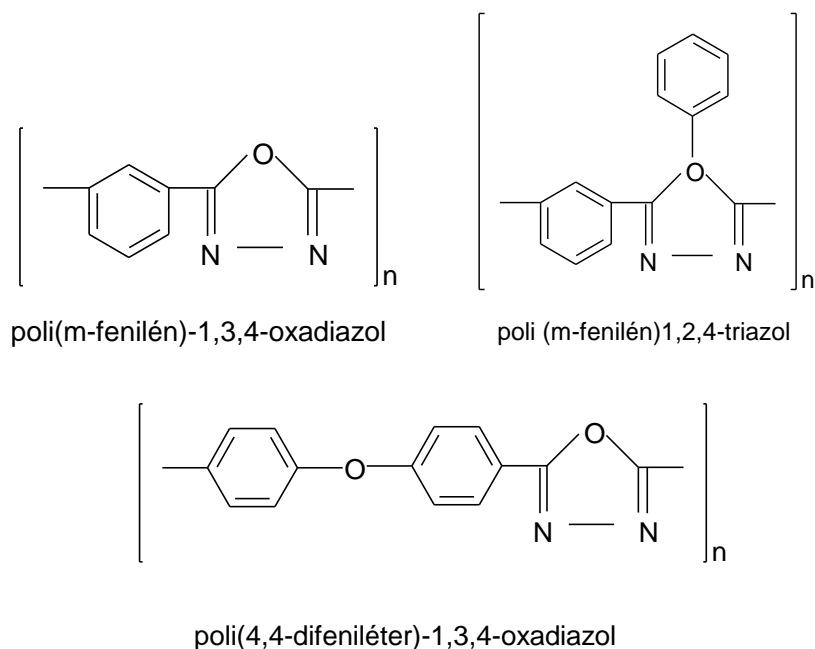
Mikroszűrő membránok készítéséhez gyakran poli-karbonát polimerfilmből indulnak ki, amelynek igen jó a mechanikai stabilitása. A PTFE, PVDF és a PP membránok hidrofób karakterűek, s kiváló kémiai és hőstabilitásukkal tűnnek ki. A membrános szeparációk többségénél azonban inkább hidrophil membránokat keresnek, mint pl. a cellulóz, illetve származékai (pl. CA). A poliamidokat az amid csoport jellemzi (- CO – NH -), s alifás, illetve aromás monomerekből egyaránt felépülhetnek. A kisebb pórusméretet igénylő ultraszűrő membránok túlnyomó többségét fázis inverziós technikával állítják elő, s ez részben más alapanyagokat követel. Az egyik legelterjedtebb polimer itt a poliszulfon, poliéter-szulfon. A poliéter-ke-tonok viszonylag új csoportja a membrán alapanyagoknak, kémiai és hőstabilitásuk jobb, mint a poliszulfonoké. A poliimidek, poliéterimidek e tekintetben pedig még előnyösebb tulajdonságokkal rendelkeznek. A poliakril-nitril membránokat igen elterjedten használják ultraszűrőként, s bár a nitril-csoport erősen poláris, maga a membrán nem kifejezetten hidrophil karakterű.

A *pórusmentes* membránokat elsősorban gáz- és gőzszeparációhoz, illetve pervaporációnál használják. E műveletekhez az adott konkrét szeparációhoz választják ki általában a membrán anyagát, így rendkívül sokféle polimer felhasználása lehetséges. A 2.2. ábra – szemléltetésül – csupán néhány példát mutat be nagy szelektivitású, nagy hőstabilitású polimerekre, amelyekből pórusmentes membránfilmek kialakíthatók.

A fentiekben bemutatott polimer-membránokon kívül más anyagokból is elő lehet állítani membránokat. Kémiai és hőstabilitásukat tekintve messze előnyösebb jellemzőkkel rendelkeznek a szervesetlen anyagokból készült membránok, mint a polimerek. Négy különböző fajtájukat lehet megkülönböztetni:

- Kerámiamembránok
- Fémmembránok
- Üvegmembránok
- Zeolitmembránok

Legfontosabb közülük a kerámiamembránok csoportja, amelyek az ún. szől-gél eljárással állíthatók elő.



2.2. ábra: Példák pórusmentes membránok kémiai szerkezetére

## 2.2. Előállítási módszerek

A legkülönbözőbb szintetikus anyagok használhatók membránok előállítására. Az alapanyag lehet szervetlen (kerámia, üveg, fém) vagy szerves (mindenfajta polimer) – a továbbiakban ez lesz az alapja a csoportosításnak. A membrán előállításánál az a célunk, hogy az alapanyagot megfelelő technikával úgy módosítsuk, hogy a kapott membránszerkezet alkalmas legyen az elválasztásra.

Igen sokféle technikát használnak szintetikus membránok készítéséhez. Néhány ezek közül csak polimer, illetve szervetlen membránok készítésére, néhány pedig mindkettőhöz alkalmazható. Léteznek ezeken kívül különleges módszerek speciális membránok előállítására (pl. ionos membránok, vivőanyagos membránok...stb.). A következő oldalakon az egyes membrántípusok készítésére alkalmas technikákat mutatjuk be röviden.

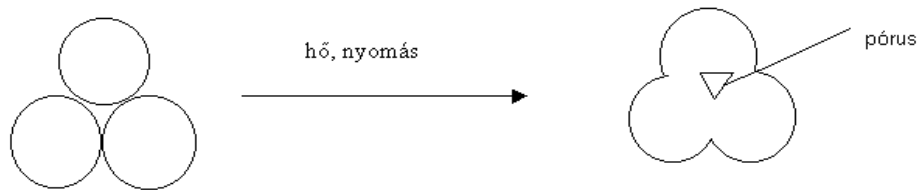
## 2.3. Polimermembránok előállítása

A szerves alapú, polimermembránok előállításának legfontosabb módszerei a következők:

- szinterelés
- nyújtás
- nyommaratás
- fázisinverzió

## Szinterelés

A szinterelés (*sintering*) viszonylag egyszerű eljárás, amellyel pórusos membránok készíthetők szerves és szervetlen alapanyagokból egyaránt. A módszer alkalmazásánál az adott részecskeméretű port összenyomják, majd magas hőfokon szinterelik. A hőmérséklet az alapanyag függvénye. A szinterelés során az egymással érintkező részecskék határfelületei "eltűnnek" (2.3. ábra).



2.3. ábra: A szinterelés elve

Szintereléssel polimer porokból (pl. polietilén, poli-tetrafluor-etilén, polipropilén), fémekből (pl. saválló acél), vagy fém-oxidokból (alumínium-oxid, cirkónium-oxid) éppúgy lehet membránt előállítani, mint grafitból (szén), vagy üvegből (szilikátok). (Poli-tetrafluor-etilén esetén ez a módszer különösen előnyös, hiszen ez a kémiai és termikusan is igen ellenálló polimer nem oldható szerves oldószerekben.) Az így nyert membrán pórusméretét a kiinduló részecskék mérete illetve méret-eloszlása határozza meg. Az eljárással 0,1 és 10  $\mu\text{m}$  közötti pórusok alakíthatók ki, ami a mikroszűrés tartománya. A porozitás általában 10-20 % között változik.

## Nyújtás

Ezzel az eljárással részlegesen kristályos szerkezetű polimer anyagokból (pl. PTFE, PP, PE) készült extrudált fóliákat, filmeket nyújtják az extrudálás irányára merőlegesen. Így a kristályos régiók az extrudálás irányával párhuzamosan helyezkednek el. A nyújtás (*stretching*) hatására kicsiny repedések lépnek fel, s pórusos szerkezet alakul ki. A nyújtással nyerhető membránok pórus mérete 0,1-től 3  $\mu\text{m}$ -ig terjed, porozitásuk jóval magasabb, mint a szintereléssel nyerhetőké: 90 %-ot is elérhet.

## Nyommaratás

A nyommaratásos eljárással (*track-etching*) egységes méretű, a membrán teljes vastagságát kitevő, egymással párhuzamos, hengeres alakú (kapilláris) pórusokat tartalmazó membránszerkezet állítható elő. A módszer lényege az, hogy a 10-20  $\mu\text{m}$  vastagságú polimerfilmet nagy energiájú, radioaktív részecske- (alfa, proton) sugárzásnak, majd ezt követően vegyszeres maratásnak (savas, vagy lúgos fürdő) vetik alá. Ez utóbbi során a töltött részecskék nyomvonalán megrongálódott anyag kioldódik. A kapott membrán pórusmérete 0,02-től 10  $\mu\text{m}$ -ig terjedhet, a porozitás azonban igen alacsony: maximum 10 %. A porozitást elsősorban a besugárzási idő határozza meg, míg a pórusátmérőt a maratási idő. Nyommaratással leggyakrabban poli-karbonát membránokat állítanak elő.

## Fázis inverzió

A legtöbb, napjainkban kereskedelmi forgalomban levő membránt fázis inverzióval nyerik. Ez igen sokoldalú eljárás, amelynek során az oldószerben oldott polimert szabályozott körülmények között alakítják át folyékony halmazállapotból szilárddá. A megszilárdulás folyamata gyakran a homogén kiinduló folyadék (oldat) szételegyedésével kezdődik. Eközben egy adott pontnál az egyik folyadékfázis (amely a polimert magasabb koncentrációban tartalmazza) megszilárdul. A fázisátmenet szabályozásával a kívánt morfológiájú membrán alakítható ki. A fázis inverziós elv sokféle módon megvalósítható.

Az *oldószer elpárolgotásával* történő kicsapás a legegyszerűbb módszer, ahol az oldószerben oldott polimert megfelelő támasztórétegre (pl. üveglap) kiöntik, s hagyják, hogy az oldószer egyszerűen elpárologjon (inert atmoszférában). Az oldat kiöntése helyett bemerítést vagy finoman elosztatott permet formájában történő felvitelt is alkalmazni lehet.

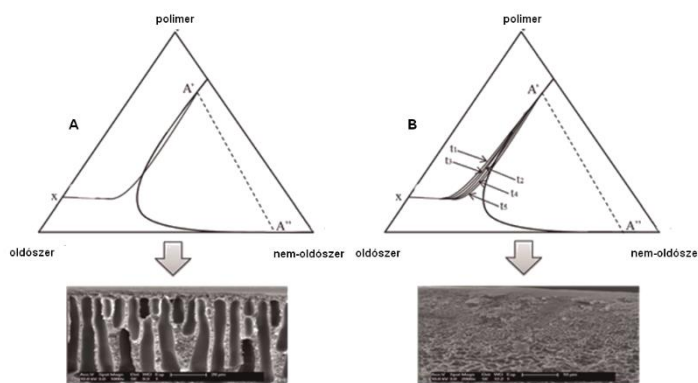
A *gőzfázisból* történő kicsapás kidolgozása Zsigmondy nevéhez fűződik (1918!). Ennél a módozatnál a vékony rétegben kiöntött polimeroldatot olyan atmoszférába helyezük, amit egy ún. nem-oldószer anyag alkot, s amely az oldathoz használt oldószerrel telítve van. Ez megakadályozza az oldószer elpárolgását a kiöntött rétegből. A technika alkalmazása során a nem-oldószer molekulák bediffundálnak a rétegbe, s ez indítja meg a membrán megszilárdulását.

A *szabályozott elpárolgotatással* való kicsapásnál a polimert oldószer és nem-oldószer keverékében kell feloldani. Mivel a nem-oldószer kevésbé illékony, az összetétel eltolódik a

magasabb nem-oldószer-polimer tartalom felé, ami a polimer megszilárdulásához, s pórusmentes, bőr típusú membrán kialakulásához vezet.

A *termikus kicsapatáskor* a polimeroldatot addig hűtik, amíg a fázisszeparáció meg nem történik. Ezzel a módszerrel mikroszűrő membránok készíthetők.

A *bemártásos kicsapás (immersion precipitation)* a leggyakrabban használt módszer a fázisinverziós technikákon belül. Lényege az, hogy az oldószer és nem-oldószer elegyében oldott polimeroldatot kiöntik, majd egy koagulációs fürdőbe mártják, amely nem-oldószer tartalmaz (2.4. ábra). A kicsapás az oldószer és a nem-oldószer molekulák közötti kicserélődés következtében történik meg. A kialakuló membránszerkezet a fázisszeparáció és az anyagátadási folyamatok kombinációjának eredményeként jön létre. Ha a folyamat gyors, nagyméretű pórusok alakulnak (A) ki, ha lassabb az anyagátadás, akkor finomabb szerkezetek jönnek létre (B).



2.4 . ábra: A bemártásos kicsapás fázisdiagramjai és a keletkező membránok morfológiája. (A: gyors fázisszétválás, B: késleltetett fázisszétválás)

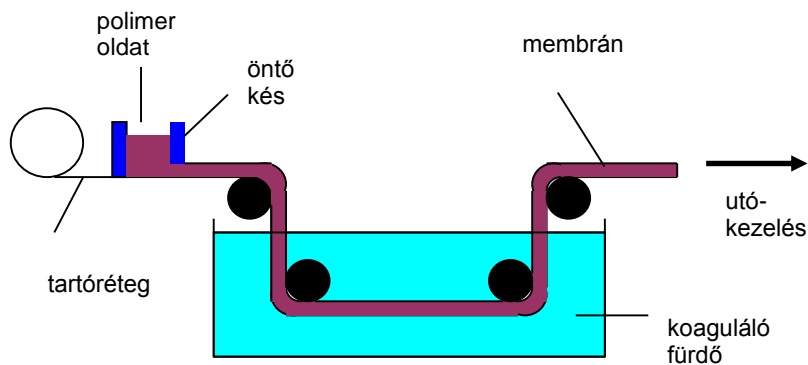
## 2.4. Síklap- és cső-/kapilláris membránok előállítása fázisinverzióval

### Síklapmembránok előállítása

A lap és spirál modulokban használható síklapmembránok a 2.5. ábrán bemutatott eljárással állíthatók elő.

Az oldószerben illetve oldószer-keverékben (amely aditíveket is tartalmazhat) oldott polimert sima felületű tartórétegre (pl. üveglap, fémlap, vagy más polimer lap) kell önteni egyenletes rétegben (pl. öntökés segítségével), amelynek vastagsága 50 és 500  $\mu\text{m}$  közötti. Ezt filmet aztán a fürdőbe mártva megkezdődik a nem-oldószer és az oldószer molekulák kicserélődése, s kicsapódik (megszilárdul) a polimer. A kicsapó, koaguláló fürdőben

alkalmazott nem-oldószer gyakran víz (ez környezetvédelmi szempontokból is előnyös), de lehet nem túl illékony szerves oldószer is (pl. metanol).



2.5. ábra: Síklapmembránok készítése

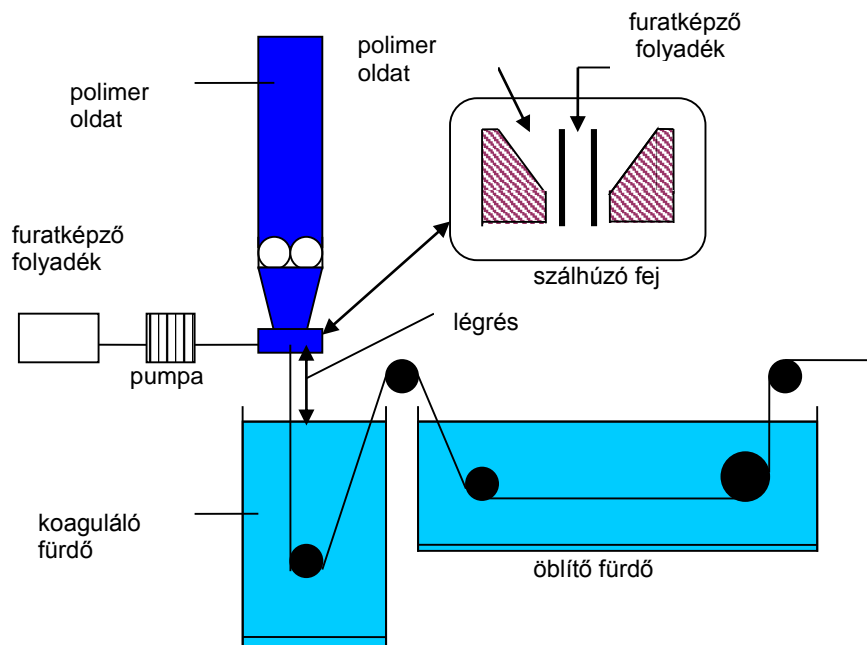
Az oldószer - nem-oldószer pár az egyik legfontosabb paramétere a membrán előállítási eljárásnak, így megválasztásuk igen nagyfokú körültekintést igényel. A további fontos paraméterek: polimer koncentráció, elpárologtatási idő, nedvességtartalom, hőfok, a polimeroldat összetétele (additívek, amelyek a viszkozitást is befolyásolják). Az előállítási körülmények döntően meghatározzák a membrán tulajdonságait, s így alkalmazását is. A kapott membrán (esetleges utókezelés után) a modulba illesztve rögtön felhasználható. Mivel ezek a síklapmembránok viszonylag egyszerűen készíthetők, gyakran alkalmazzák őket tesztelésre.

### Csőmembránok előállítása

A kapilláris vagy más néven makaróni (*hollow fiber*) modulokban, továbbá a csőmodulokban alkalmazható csöves membránok méretei között igen nagy különbség van. Így előállításukra is különböző eljárásokat fejlesztettek ki. Míg a kapilláris membránok önhordóak, addig a nagyobb csőmembránok készítéséhez támasztórétegre van szükség. A kapilláris membrán-csővecskék nedves, olvadékos és száraz szálképzéssel állíthatók elő. A nedves szálképzéssel történő kapilláris membránok készítését a 2.6. ábra szemlélteti.

Az eljárás során mindenekelőtt viszkózus polimer oldatot kell képezni. Az oldat tartalmazza a polimert, az oldószert, esetleg additíveket (egy második polimert, nem-oldószert...), s viszkozitása kb. 100 Poise-nál magasabb kell, hogy legyen. A polimeroldatot ezután - a szűrést követően - átnyomják a szálhúzó fejen (*spinneret*). A furatot képző

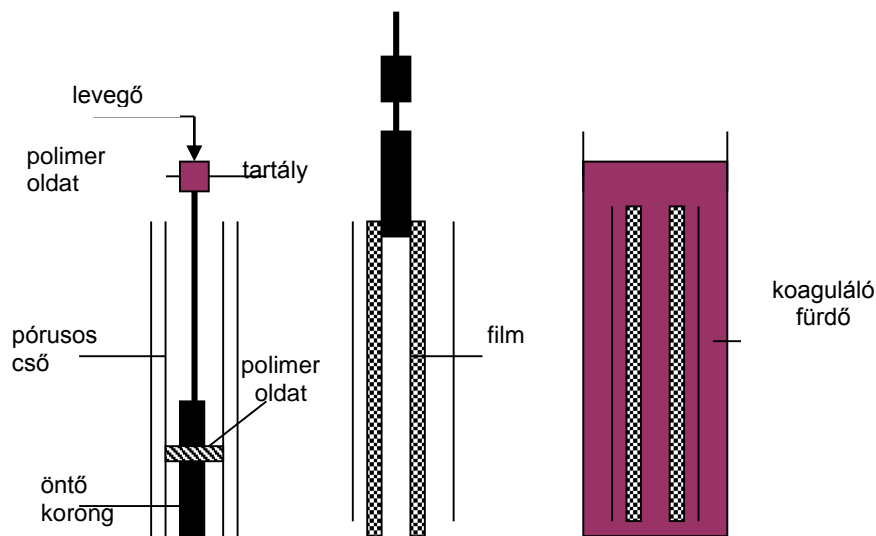
folyadékot (*bore liquid*) a szálhúzó fej belső csövecskéjén keresztül pumpálják át. A szál - rövid, levegőn vagy szabályozott atmoszférában való tartózkodási (száradási) idő után - a koaguláló fürdőbe merül, ahol a kicsapás, megszilárdulás megtörténik. Az öblítés után a szálakat összegyűjtik, feltekerceselik.



2.6. ábra: Nedves szálképzés

A legfontosabb szálképzési paraméterek: a polimeroldat extrudálási sebessége, a furatképző folyadék áramlási sebessége, az ún. szakítási sebesség, tartózkodási idő a levegőben, a szálhúzó fej mérete. E körülményeknek összhangban kell lenniük a membránképződés folyamatával, amelyet pl. a polimeroldat és a koaguláló fürdő összetétele, hőmérséklete befolyásol. A szálképzés során a szál vagy kapillaris méretét a szálhúzó fej határozza meg, a fürdőbe érve ez már nem változik. A szálképzés sebessége néhány méter percenként.

Olvadékos és száraz szálképzésnél a szálhúzó fej mérete kisebb szerepet játszik, mivel a szál méretét inkább az extrudálás illetve az ún. szakítási sebesség befolyásolja. Az olvadékos szálképzés sebessége jóval nagyobb, mint a nedvesé: több ezer méter lehet percenként.



2.7. Csőmembránok készítése

A nagyobb méretű csőmembránok előállításához megfelelő csöves támasztóréteg (pl. poliészter vagy pórusos, üreges szénrúd) szükséges (2.7. ábra). A polimeroldattal feltöltött tartályból túlnyomás segítségével pumpálják át az oldatot egy csövecskén. A csövecske végén helyezkedik el az öntőkorong (*casting bob*), amelynek kicsiny lyukain keresztül átréselik az oldatot. A pórusos támasztó cső lassú mozgásával egy filmréteg húzható a támasztócső belső felületére. A membrán csövet ezután koaguláló fürdőbe mártva a membránréteg megszilárdul.

## 2.5. Kompozit membránok

Az eddigiekben bemutatott eljárásokkal 20-200  $\mu\text{m}$  vastagságú membránok állíthatók elő, amely igen alacsony permeációs sebességet tesz csak lehetővé. Az elfogadható fluxushoz 0,1-1  $\mu\text{m}$  közötti vastagság lenne ideális, ekkor azonban e vékony, szelektív rétegeket igen nehéz mechanikusan kezelni. A membrántechnika történetében a nagy áttörést éppen az jelentette, amikor sikerült ilyen vékony membránréteget előállítani úgy, hogy azt egy támasztórétegre vitték fel. Így alakultak ki először az ún. aszimmetrikus membránok (ahol a vékony szelektív réteg, s a támasztóréteg is azonos polimerből épül fel), majd a kompozit membránok (ahol a két réteg különböző eredetű). Ez utóbbiak nagy előnye, hogy a rétegeket külön-külön lehet optimalizálni a szelektivitás, fluxus, kémiai, mechanikai és termikus ellenállóképesség szempontjából.

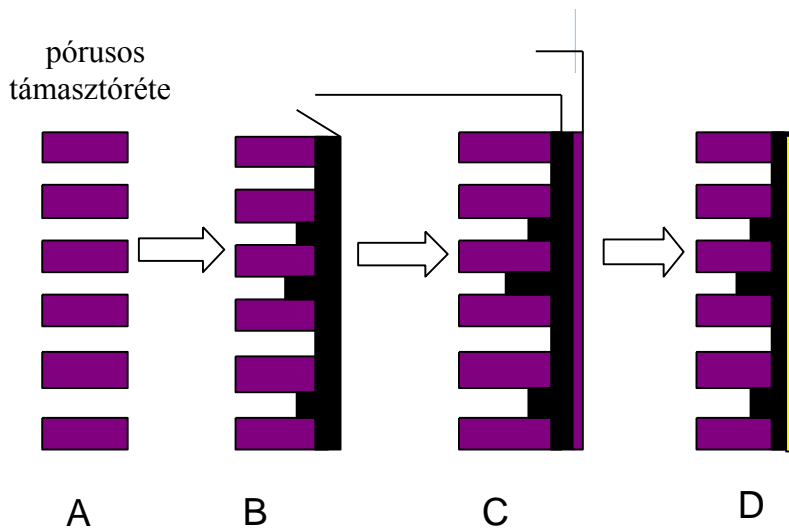
A kompozit membránokhoz - támasztóréteggént – pórusos membránt szoktak alkalmazni, amelyet a korábban bemutatott eljárások egyikével nyernek. Az ultravékony szelektív



membránréteg készítésére sokféle eljárást kidolgoztak. Egy részük fizikai úton történő bevonatképzés, más részük viszont kémiai reakcióval jár együtt.

### Határfelületi polimerizáció (*interfacial polymerisation*)

Ultravékony rétegek pórusos támasztörétre történő kialakítására szolgáló eljárás, amelynek során két nagyon reaktív monomer polimerizációja játszódik le két egymással nem elegyedő oldószer határfelületén (2.8. ábra).



2.8. ábra: Kompozit membrán előállítása határfelületi polimerizációval

A támasztöréteget, ami általában mikro-, vagy ultraszűrő membrán, az egyik reaktív monomert (vagy prepolimert, gyakran amin típusú vegyület) tartalmazó vizes oldatba merítik. Aztán a filmet (vagy a kapillárist) egy vízzel nem elegyedő oldószerbe teszik, amelyben a másik monomer van feloldva (gyakran pl. sav-klorid). A két monomer reakciójakor sűrű polimer fedőréteg alakul ki. Sokszor hőkezelést is alkalmaznak, hogy teljessé tegyék a reakciót, illetve, hogy a vízoldható monomer molekulák között (prepolimer) keresztkötést alakítsanak ki.

A határfelületi polimerizáció előnye az, hogy a reakció saját magát inhibeálja, további reaktánsok egymással való érintkezését maga a kialakuló réteg akadályozza meg. Így ez a jelenség extra vékony filmréteget (50 nm!) eredményez.

### **Merítéses bevonatképzés (*dip-coating*)**

Ez az egyszerű és hasznos eljárás is rendkívül vékony fedőréteggel rendelkező kompozit membránok előállítására alkalmas. Ebben az esetben aszimmetrikus ultraszűrő membránt (kapillárist, vagy sík lapot) merítenek egy oldatba, mely a polimert, pre-polimert vagy monomert tartalmazza igen kicsi koncentrációban (1 % alatt). Amikor kivesszük a membránt a fürdőből, egy vékony réteg tapad rá az oldatból. A filmet ezután kemencébe teszik, ahol az oldószer elpárolog és keresztkötések alakulnak ki. Ezáltal a vékony fedőréteg rögzül a pórusos alsó réteghez. A keresztkötés sokszor rendkívül fontos, mivel a bevonatnak gyakorlatilag nincs mechanikai ill. kémiai stabilitása, s a keresztkötés nélkül a szeparációs képessége sem megfelelő.

### **Plazma polimerizáció (*plasma polymerisation*)**

Plazma polimerizációval is készíthető igen vékony filmréteg pórusos réteg felületén. A plazmát gázionizációval nyerik magas frekvencián (10 MHz-ig) alkalmazott elektromos kisülésekkel. Két fajta plazmareaktort használnak: az egyikben (i) az elektródok a reaktor belsejében vannak elhelyezve, míg a másikon (ii) a tekercs a reaktoron kívül van. A plazma polimerizációs berendezésnél a reaktorban a nyomást  $10\text{-}10^3$  Pa ( $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  mbar) között tartják. A gáz a reaktorba történő belépésnél ionizálódik, s az ionok a reaktorba külön bevezetett részecskékkel (monomerek) ütközve igen reakcióképes komponenseket hoznak létre. Ezek egymással való reakciója révén egy idő múltán olyan nagy molekulásúlyúak lesznek, hogy leülepsznek, pl. a reaktorba helyezett membrán felületére. Így rendkívül vékony, 50 nm vastagságú réteg nyerhető. A gáz illetve a monomer áramlásának szabályozása, valamint a polimerizációs idő, a vákuum a legfontosabb tényezők a folyamat során. A kapott polimer szerkezetét általában nehéz befolyásolni, s gyakran keresztkötések tartalmaz.

### **Homogén filmek módosítása**

A homogén filmszerű (nem pórusos) membránok tulajdonságai kémiai vagy fizikai módosítással drasztikusan megváltoztathatók, különösen, ha ionos csoportot alkalmazunk. Ilyenfajta elektromos töltéssel rendelkező membránokat használnak pl. az elektrodialízisnél, de más membránszeparációs műveleteknél is meglepően jó eredményt mutatnak.

A homogén, pórusmentes membránok kémiai módosítására példa a polietilén, amelyet pl. szulfon-csoporttal illetve kvaterner aminocsoporttal reagáltatva kation- ill. anioncserélő anyaggá lehet változtatni. Ezek az ionos csoportok pl. hidrofóbból hidrofíllé módosítják a

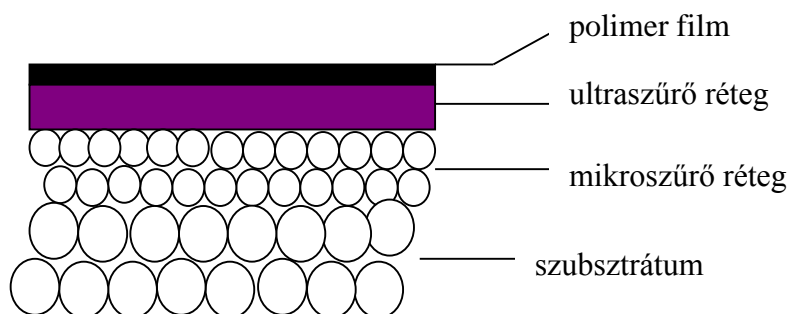
polimert. De hasonló módosítások végezhetőek el poli-tetrafluoretilén, vagy poliszulfon membránok esetén is.

A membránfilmek fizikai módosításának egy példája az ún. "grafting", amit elektronbesugárással (200 keV) lehet létrehozni. A membrán besugárzásakor reakcióképes helyek képződnek. Ezt követően a membránt monomer fürdőbe helyezik, ahol a monomer a filmben diffundál, s ott a sugárzás érte helyeken megindul a polimerizáció. A polimer láncok kovalens kötással rögzülnek a membrán felületéhez. Monomerként akrilsavat, vinil-acetátot, metakrilsavat, s egyéb, telítetlen vegyületeket, ... stb. használnak. Alkalmazásukkal ionos ill. semleges csoportokat egyaránt be lehet vinni, s az eredetitől teljesen eltérő tulajdonságú membránokat lehet létrehozni.

## 2.6. Szervetlen membránok előállítása

A szervetlen membránok igen fontos membrántípusúvá váltak a polimermembránokhoz képest különleges tulajdonságaik miatt. Míg polimermembránok esetén az alkalmazási hőfokkorlát sosem lépheti túl az 500 °C-ot, addig a szervetlen anyagok, mint pl. a kerámiák ellenállnak rendkívül magas hőmérsékletnek is, s szélsőséges körülmények között is alkalmazhatók. Az egyes alkalmazási céloknak megfelelően különböző rétegekből felépülő szervetlen kompozit membránokat fejlesztettek ki. A teljes membránvastagságon belül azonban az aktív fedőréteg csupán néhány mikrométer, s a pórusméret 1 nm alatti. Egy többrétegű membrán sematikus rajzát a 2.9. ábra mutatja.

A szervetlen membránok rétegeinek előállítását a legalsó rétegnél, az ún. szubsztrátumnál kezdik. Ez többféle módszerrel történhet, pl. száraz por alakú kiinduló anyagok izosztikus sajtolásával; kerámia por, kötőanyagok és rugalmasságot adó anyagok extrudálásával vagy öntésével (*slip-casting*).

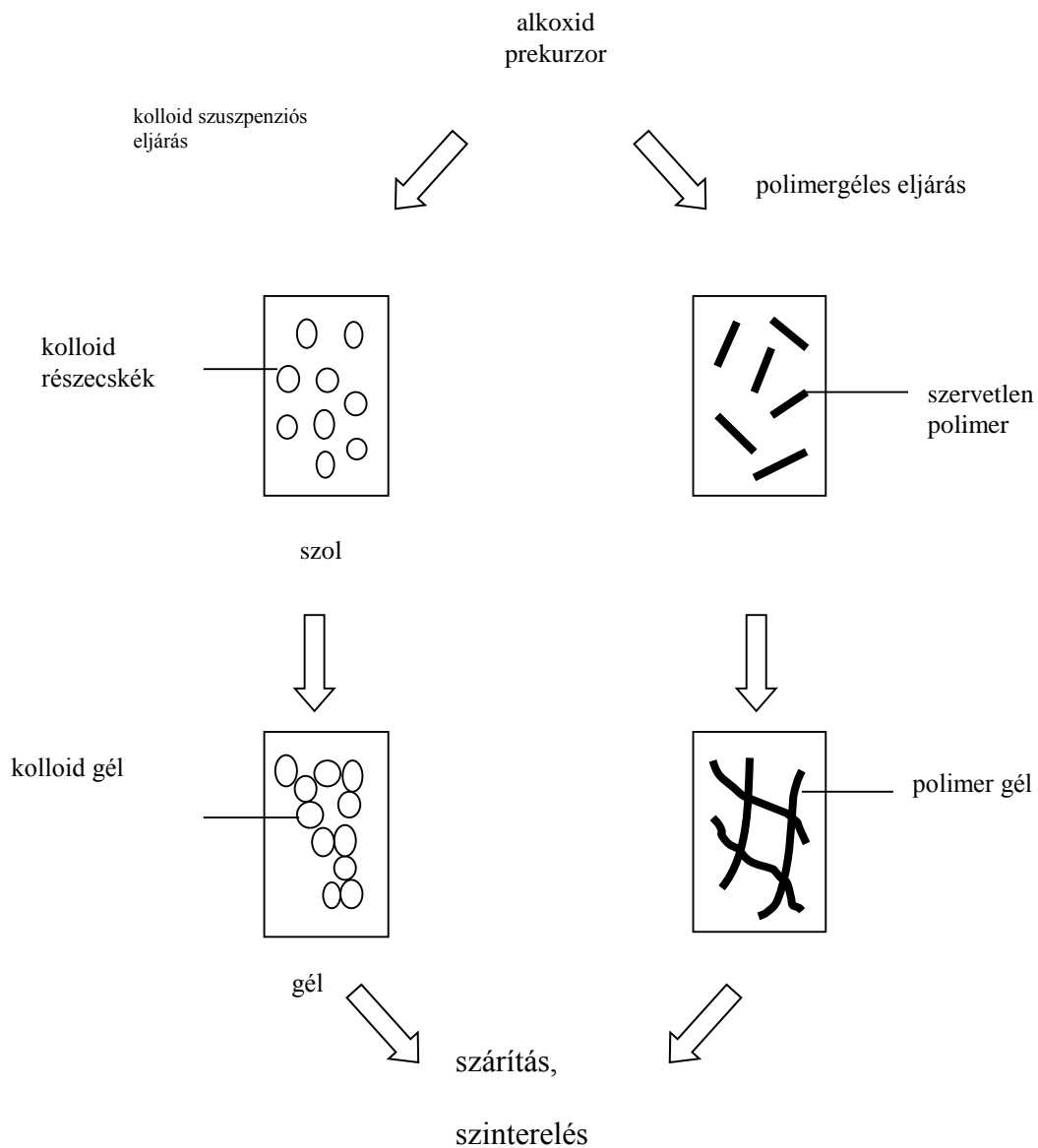


2.9. ábra: Többrétegű szervetlen membrán szerkezete

Ezeket a rétegeket aztán szinterelik, s így 5-15  $\mu\text{m}$  pórusméretű, 30-50 % porozitású támasztóréteget nyernek. Erre a rétegre vékony filmet készítenek pl. szuszpenziós bevonással, ami szűk pórusméret-eloszlást eredményez, általában 0,2-1 $\mu\text{m}$  közötti, s mikroszűrőként használható. Kisebb pórus méret kialakításához nanorészecskék szükségesek. Ahhoz, hogy stabilizálni lehessen e részecskéket és vékony, hibamentes felszín nyerjenek, az ún. szól-gél eljárást szokták széleskörűen alkalmazni. Ezzel a módszerrel nanométeres méretű mezopórusok nyerhetők, amelyek ultraszűrésre alkalmasak. Fordított ozmózis, vagy gázszeparációs célokra felhasználható membránok esetén további rétegek felvitele válhat szükségessé, amelyhez különféle technikák, pl. gőztérből való kiüleptetés (*vapour deposition*), vagy felületi diffúziós transzport állnak rendelkezésre, továbbá lehetőség van a felület utólagos kémiai módosítására is.

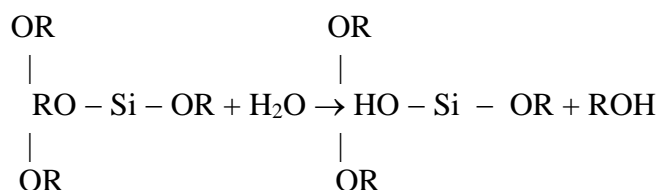
### **Szól-gél eljárás**

A 80-as évek elején kifejlesztett szól-gél eljárás a szervesetlen membránok esetén éppoly áttörést eredményezett, mint a Loeb-Sourirajan-féle aszimmetrikus polimer membrán előállítására. Mikroszűrő fém- ill. szénmembránok típusai már régóta ismertek voltak, de a relatíve nagy pórusméret miatt ezek alkalmazhatósága igen korlátozott volt. A szól-gél eljárással ultraszűrőnek is alkalmas mezopórusos réteg alakítható ki. Ráadásul ez a réteg további filmek alapjául szolgálhat. Az eljárásnak két különböző útja ismert: a kolloid szuszpenziós ill. a polimer géles (2.10. ábra).



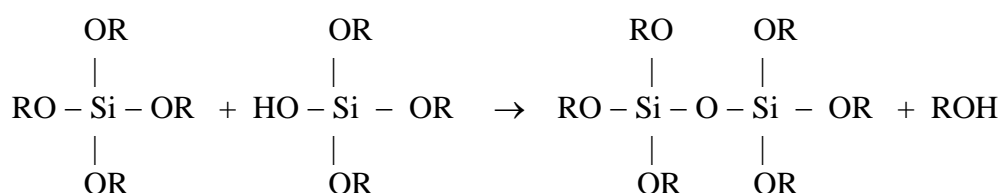
2.10. ábra: Kerámia membránok előállítása szol-gél folyamattal

Mindkét útnál egy prekuzort használnak, amelyet hidrolizálnak vagy polimerizálnak. Ezeket az eljárásokat szabályozni kell, hogy a megfelelő szerkezetet nyerhessék. Prekuzorként alkoxidot szoktak alkalmazni, melynek segítségével a kolloid szuszpenziós út során a következő reakció játszódik le:



A hidrolízist követően ún. szólt kapunk (kolloid részecskék folyadékban diszpergálva), amelyben az alkoxid OH-csoportja képes reagálni más komponensekkel és polioxo-metalát képződik. Az oldat viszkozitása nő, ami a polimerizációs folyamatot jelzi. A szólt sav hozzáadásával stabilizálják. Gyakran szerves polimert, pl. poli-vinil-alkoholt is adnak a rendszerhez. A viszkozitás növekedtével csökkenő tendenciát mutat az újabb pórusok kialakulása, s a felületi feszültség csökkentésével ill. a koncentráció emelésével, a részecskék agglomerizálódnak, s végül gél alakul ki. A gél háromdimenziós szilárd hálózati struktúra. E gél szerkezetnek szárítása a legkritikusabb lépése a szerves membránok előállításának. Mivel a részecskék meglehetősen kicsik, nagy kapilláris erők ébrednek (sokszor a 200 MPa-t meghaladva). E probléma kiküszöbölésére többféle módszert alakítottak ki: az egyik a szuperkritikus szárítás; a másik, szélesebb körben elterjedt módszer szerint pedig szerves kötőanyagokat adagolnak, amelyek képesek a feszültségeket csökkenteni. Ezek a kötőanyagok hőkezeléssel eltávolíthatók. A szárítás után adott hőfokon a membránt szinterelik és így stabilizálják a végső morfológiáját.

A polimergél út folyamán olyan prekuzort választanak, amelynek kicsi a hidrolízis sebessége. Kis mennyiségű víz hozzáadásával szerves polimer alakul ki a következő reakció szerint:



A polimerláncokból végül polimerhálózat épül ki (gél!). A reakcióhoz szükséges vizet közvetlenül, de nagyon lassan, fokozatosan szabad csak adagolni, különben más kémiai reakciót indít el. Nem minden kerámiaanyag alkalmas mindkét módszerhez, a szerkezethez és a rendszerhez megfelelő paramétereket kell választani.

## Membránok módosítása

A szól-gél eljárással nanométer méretű pórusok alakíthatók ki. Ahhoz, hogy a kerámiamembránok gázszeparációra vagy fordított ozmózisra is alkalmasak legyenek, a struktúrát tovább kell finomítani. Ez többféle módszerrel megoldható.

A kerámiamembránok igen jól alkalmazhatók magas hőmérsékletű folyamatoknál, pl. membránreaktorokban, ahol a szeperációs funkción túl a katalizátort is tartalmazzák. Itt célszerű a membránfelület módosításakor a katalizátort is felvinni.

A membrán módosításához különféle bevonatképzési módszereket lehet alkalmazni (pl. alkoxidok felületi polimerizációja víz segítségével, vagy kémiai kicsapás gőzből...), amelynek eredményeként vékony folytonos film, ill. nanorészecskék képződnek az adott felületen.

## Zeolit membránok

A zeolit membránok nemrégiben kerültek az érdeklődés középpontjába. A zeolitok kristályos, mikropórusos alumínium-szilikátok: négy oxigén ion tetraédes formában egy szilícium vagy alumínium ionhoz kapcsolódva alkotja az alapszerkezetet. A kristályszerkezet háromdimenziós. A zeolitok igen pontosan definiált pórus szerkezettel rendelkeznek, a pórusméret a kation típusától függ ( $\text{Ca}^{2+} - 5\text{Å}$ ,  $\text{Na}^+ - 4\text{Å}$  és  $\text{K}^+ - 3\text{Å}$ ). A nagy mennyiségű alumíniumot tartalmazó zeolitok hidrofil karakterűek, míg a túlnyomórészt szilikátot tartalmazók hidrofóbok.

Az utóbbi időben kezdtek el kifejleszteni olyan eljárásokat, amelyekkel többrétegű szervesetlen membrán felületére zeolit fedőréteget tudnak felvinni. Ehhez pl.  $\text{SiO}_2$  vizes szol oldatába mártották az előkészített támasztó réteget, s különleges körülmények közt (pl. autoklávban) szilikalit típusú bevonatot nyertek, amely végső szerkezetét kalciumos kezelés (*calcination*) után nyerte el.

## Üvegmembránok

Kerámia, fém és szén alapú membránokon túl üvegből is készíthetők szervesetlen membránok. Két ismert üveg a Pyrex és a Vycor, mindkettő tartalmaz  $\text{SiO}_2$ -ot,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ot és  $\text{Na}_2\text{O}$ -t. E membránok nagy hátránya a gyenge mechanikai stabilitás. Előnyük viszont, hogy felületük könnyen módosítható.

## **Membránfilmek**

A szervesetlen membránok nemcsak pórusos, hanem filmszerű, pórusmentes alakban is előállíthatók, s használhatók. Ilyenek pl. a vékony fémlamezek (palládium, ezüst ill. ezek ötvözetei). Az esetek többségében ötvözeteket használnak, hogy csökkentsék a tiszta fém csillogó karakterét. Ezek a fém(ötvözet)ek a legtöbb anyagot nem engedik át, kivéve az atomos oxigént és hidrogént. Ebből következően ezek a membránok (pl. palládium) rendkívül magas szelektivitással rendelkeznek a hidrogén szeparációjára az összes többi gázhoz képest. A hidrogén transzportja a membránon át úgy történik, hogy a molekula először disszociál a felületen H atomokra, amelyek átdiffundálnak a fémen, majd újból összekapcsolódva deszorbeálódnak a másik oldalon. A permeabilitás sajnos meglehetősen kicsi, s ez nagy hátrány. A problémát kompozit membránok segítségével lehet megoldani, ahol rendkívül vékony palládium bevonatot alakítanak ki a pórusos hordozón.

## **2.7. Különleges membránok**

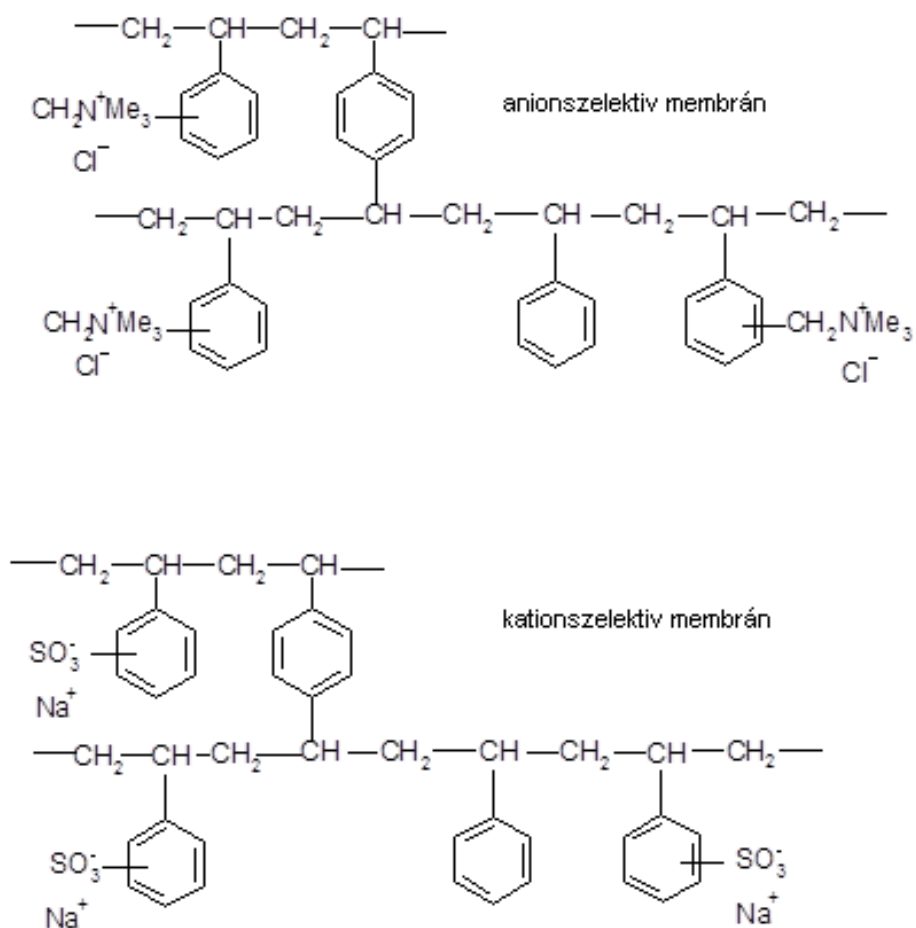
### **Ionszelektív (ionos) membránok**

Az ionos vagy ionszelektív (régebbi nevükön ioncserélő) membránok lehetnek heterogének és homogének. Heterogén ionszelektív membránt előállíthatunk ioncserélő gyanta és filmképző polimer összekeverésével, majd a keverékből filmet öntve. Az ilyen membránok elektromos ellenállása meglehetősen nagy, a mechanikai ellenállásuk viszont kicsi. Homogén membránokat úgy lehet előállítani, hogy polimer filmhez ionos csoportot illesztünk. Így a töltés egyenletesen oszlik el a membrán felületén. A nagymértékű duzzadás elkerülése érdekében ezek a polimerek gyakran keresztkötésűek.

A 2.11. ábra anion- és kation-szelektív membránok lehetséges alapanyagait mutatja be. Az ionszelektív membránokkal szemben támasztott két legfontosabb követelmény a nagy elektromos vezetőképesség, illetve a nagy ionos permeabilitás. Előbbi növelhető, ha az ionos töltések számát emeljük, de akkor a polielektrolit duzzadása fokozódik. Ezért a keresztkötés kialakítása igen fontos. A keresztkötés mértéke a töltés sűrűséggel együtt határozza meg a szorpciót. Fentiek eredményeként a membránon belüli diffúziós koefficiens ionokra a  $10^{-6}$  (erősen duzzadó membránok) és a  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (erősen keresztkötött) tartományban van. Egy jó ionszelektív membránnál alapkövetelmény a magas szelektivitás, viszonylag kismértékű



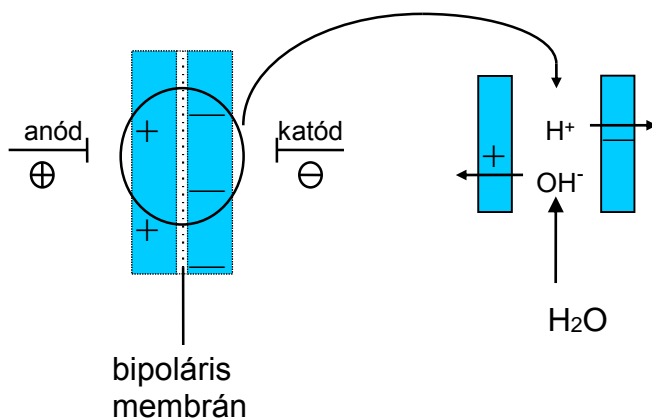
duzzadás mellett a megfelelő mechanikai ellenállás is. E membránok elektromos ellenállása 2-10  $\Omega/\text{cm}^2$  nagyságrendű, míg a töltés-sűrűség értéke átlagosan 1-2 mekv/g száraz polimer.



2.11. ábra: Anion- és kationszelektív membránok felépítése

### Bipoláris membránok

A bipoláris membránok kationszelektív és anionszelektív membránt egyaránt tartalmaznak. A két réteg közé egy támasztófilmet helyeznek, ami egyesíti a két membránt. Ha egy bipoláris membránt két elektród közé teszünk és egyenfeszültség alá helyezzük a rendszert, az elektromosságot a jelenlévő ionok vezetik. Ha nincs jelen ion, akkor az elektromos áram a víz disszociációját segíti elő, s így hidroxil és hidrogén ionok keletkeznek a membrán belső rétegében (2.12. ábra).



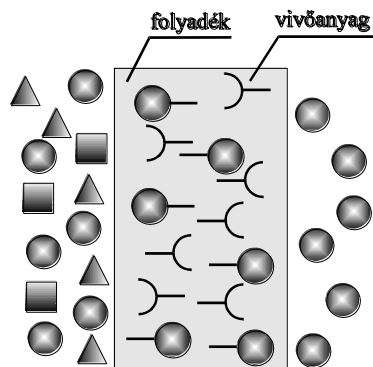
2.12. ábra: Bipoláris membránok felépítése

### Konduktív membránok

A konduktív vagy más elnevezéssel vezetőképességgel rendelkező membránok speciális alapanyaguk révén képesek az elektromos vezetésre. Léteznek ugyanis olyan szerves anyagok (monomerek), amelyek polimerjének a fajlagos vezetőképessége 10 S/cm-nél nagyobb, vagyis a vezetők közé tartozik. Ilyen pl. a polipirrol, politiofén, poli(p-fenilén). E különleges makromolekulák nemcsak vezetik az áramot, de ún. elektro-aktivitásuk is van: feszültség hatására reverzibilis fizikai-kémiai változások mennek végbe bennük, így szeparációs tulajdonságaik is változhatnak. Ezzel elektrokémiai úton szabályozhatók, sőt adaptációs képességük révén „intelligens membránoknak” nevezik őket kifejlesztőik.

### 2.8. Vivőanyagos membránok

A *vivőanyagos membránszeparációnál* a transzport nem a membrán anyagán, vagy tulajdonságain múlik, hanem egy specifikus vivőanyag molekulán, amely egy meghatározott anyag, vegyület transzportját segíti elő. A vivőanyag kétféleképpen lehet jelen: a membrán mátrixhoz kötve (fix) vagy egy folyadékban oldva (mozgékony), amint az a 2.13. ábra vázlatán is látható. Ez utóbbi esetben a vivőanyagot tartalmazó folyadék egy pórusos membrán pórusaiban helyezkedik el. A membránnal elválasztandó komponensre vonatkozó permszelektivitást a vivőanyag határozza meg. Speciális vivőanyagokat alkalmazva rendkívül magas szelektivitás érhető el. Az elválasztani kívánt komponens lehet gáz vagy folyadék, ionos vagy nem-ionos vegyület.



2.12. ábra: Vivőanyagos membrán

### Műszaki textilek

A műszaki területeken alkalmazott textilanyagok membránként való alkalmazásának tulajdonképpen nincs akadálya, az egyetlen gondot az okozza, hogy a jellemzésüket legtöbbször magának a felhasználónak kell elvégeznie. Előállításuk a textiliparban használatos eljárásokkal történik, alapanyagként természetes (pl. cellulóz) és szintetikus (pl. poli-észterek) szálakat használnak. Szövött és ún. nem-szövással (*non-woven*) előállított anyagokkal egyaránt találkozhatunk a kereskedelmi forgalomban levő műszaki textilek között.

### **3. MEMBRÁNOK JELLEMZÉSE**

#### **3.1. Bevezetés**

A membrános műveletek rendkívül sokféle elválasztási probléma megoldásában használhatók, amelyek szinte mindegyikénél speciális, akár egyedi membránstruktúrára van szükség. Ezért a membránok szerkezetileg és funkciójukat tekintve is nagymértékben különböznek egymástól. A membránon keresztül történő anyagátadás (transzport) és a membránszerkezet közötti összefüggés leírására igen sok erőfeszítést tettek már a kutatók, s így széles a köre a membránok jellemzésére kidolgozott módszereknek is.

Amint azt a membránok előállításáról szóló fejezetben láthattuk, alapvetően két membránstruktúra létezik e műveleteknél: a pórusos és a pórusmentes szerkezet. Ennek megfelelően e két fajta membrán jellemzésének módszerei erősen eltérnek egymástól, s külön fogjuk tárgyalni őket a továbbiakban. A speciális módszerekre (pl. az ionos membránok jellemzése) pedig a fejezet végén, külön alpontra térünk ki.

#### **3.1. Pórusos membránok jellemzése**

A pórusos membránokat jellemző paraméterek körül sokszor félreértések merülnek fel. Be kell látnunk, hogy a pórusok jellemzésénél igazából nem a membrán (várható) elválasztását, működését írjuk le, hanem a morfológiai paramétereket határozzuk meg. Az egyik igen fontos probléma itt az, hogy a mérés előtt gyakran nem definiálják pontosan, milyen pórusalakot vagy geometriát tételeztek fel a pórus sugarának meghatározásánál. Egy másik gyakori gond az, hogy a pórusoknak a membránban nem azonos a méretük általában, hanem egy pórusméret eloszlás jellemzi őket. Egy ilyen eloszlási görbét jellemezhet pl. az ún. abszolút méret (amely az adott méretű részecskéket teljes egészében visszatartja), vagy az ún. nominális érték, amely pl. 95%-át tartja vissza,...stb. Ezekon túl azt is figyelembe kell venni a mérések során, hogy tulajdonképpen nem a membránt vagy magukat a pórusokat jellemezzük, hanem egy adott molekula/részecske permeációját/visszatartását.

Két alapvető jellemzési módszer különböztethető meg a pórusos membránok jellemzésénél:

- A.) Szerkezettel összefüggő paraméterek meghatározása: pórusméret, illetve pórusméret-eloszlás, fedő (aktív) réteg vastagsága és a felület porozitása
- B.) Permeációval összefüggő paraméterek: az aktuális elválasztási paramétereket meghatározása olyan molekulákkal, amelyeket a membrán többé-kevésbé visszatart (vágási érték – *cut off* – kimérése)

Pórusos membránokat a mikroszűrésnél és az ultraszűrésnél alkalmaznak leginkább. Vannak olyan módszerek, amelyek mindkét típusú pórusos membrán jellemzésére alkalmasak, míg mások csak a nagyobb pórusok (mikroszűrés) illetve kizárólag a kisebb pórusok (ultraszűrés) leírására nyújtanak megfelelő információt. Ebben a fejezetben a mikro- és ultraszűrésnél egyaránt használt eljárások közül az A. csoportba tartozó mikroszkópos módszereket illetve a folyadék permeabilitási mérést (B. csoport) mutatjuk be, valamint a mikroszűrésnél alkalmazott buborékpontos eljárást és a higany penetrációs módszert (A. csoport), végül az ultraszűrő membránok jellemzésére szolgáló gázadszorpciót, termoporometriát, permporometriát, folyadék kiszorítást (A. csoport) és a vágási érték meghatározására alkalmas metódust (B. csoport).

### **Elektronmikroszkópia**

Két alapvető fajtája létezik az elektronmikroszkópos készülékeknek: a pásztázó elektronmikroszkóp (*scanning electron microscope, SEM*) és a transzmissziós elektron mikroszkóp (*transmission electron microscope, TEM*). Előbbit használják elterjedten membránok jellemzésénél, felbontása az 5-10 nm tartományban van. A SEM működése azon alapszik, hogy egy 1-25 kV energiájú keskeny elektronsugarat bocsátanak a membránminta felületére. A beeső elektronok ún. (kis energiájú) másodlagos elektronokat szabadítanak fel az atomokból a felületen, és ezek határozzák meg a képet, amit a képernyőn láthatunk.

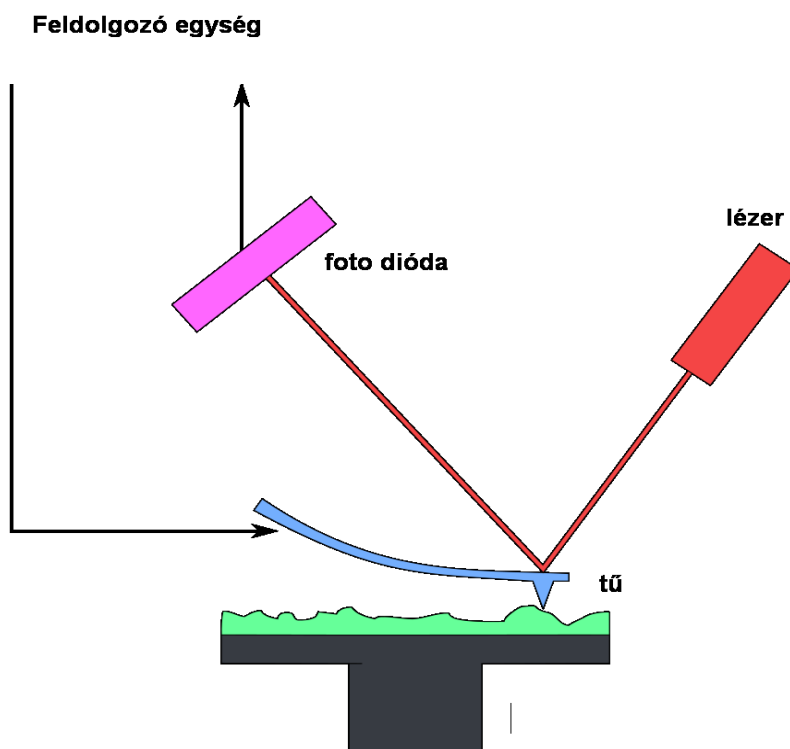
A módszer előnye, hogy a teljes struktúráról (membrán aktív felülete, keresztmetszete, alsó szerkezete) tiszta képet képes adni, hátránya viszont, hogy a membrán előkészítése igen nagy körültekintést igényel. Külön problémát okoz hogy az alkalmazott membrán anyagaink nagy része nem vezető (polimer membránok), így az elektron sugarak hatására feltöltődik, ami a

mérőműszert is károsíthatja. Ennek kiküszöbölésére a szigetelő anyagú membránok felületét valamilyen jó vezető anyaggal vonják be (arany, szén).

Szintén figyelembe kell venni, hogy maga a mérés vákuumban végezhető, hogy az elektronsugarak ne szóródjanak, ez azonban hatással van magára a vizsgált membránra is annak mérete, pórusszerkezete megváltozhat. Ezért az így nyert adatok csak kellő figyelemmel értékelhetőek a membrán alkalmazásánál.

### Atomerő mikroszkópia

Atomerő mikroszkóppal a felület előkészítése nélkül légköri nyomáson vizsgálhatunk membránokat, kiküszöbölve az elektronmikroszkópiánál megfigyelhető káros hatásokat. Ilyenkor a felület fölött egy rugalmas száron rögzített vizsgálotűt mozgatunk, melynek pontos helyzetét lézer fényvel állapítjuk meg. A tű a felület felett rezeg néhány nm távolságban, így a van der Waals erők vizsgálhatóak (*nem kontakt mód*), vagy kicsit nagyobb amplitúdóval rezgetve időnként közvetlenül a felszínbe ütközik (*tapping*), így annak morfológiája vizsgálható.



3.1. ábra: Az atomerő mikroszkópia alapelve

### Folyadék permeabilitási módszer

Ha feltételezhetően kapilláris (henger alakú) pórusok vannak a vizsgálandó membránban, a pórusméret a membránon keresztüli fluxus segítségével is meghatározható, feltéve, hogy állandó nyomást alkalmazunk. A Hagen-Poiseuille egyenlet alapján:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta \cdot \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (3-1)$$

ahol  $J$  a fluxus,  $\Delta P$  a nyomáskülönbség membrán két oldala között,  $\Delta x$  a membrán vastagsága. Az arányossági tényező a pórus sugara ( $r$ ), a folyadék viszkozitása ( $\eta$ ), a felület porozitása ( $\varepsilon = n\pi r^2/\text{felület}$ ) és az ún. tortuozitási faktor ( $\tau$ ).

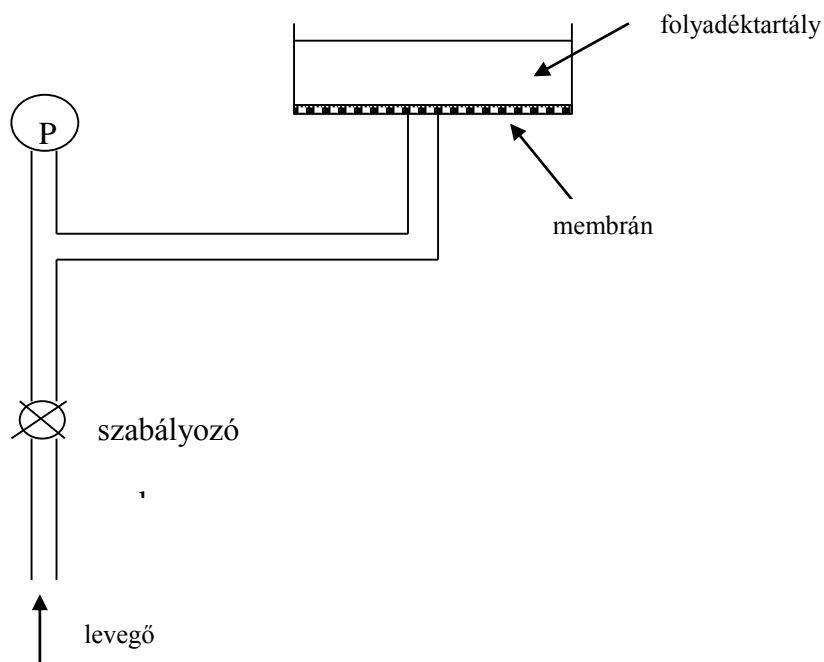
Maga a mérési módszer igen egyszerű: a membránon keresztüli (víz)fluxust mérjük az alkalmazott nyomás függvényében. Egy adott, minimális nyomásnál a legnagyobb pórusok permeabilisakká válnak. Minél nagyobb a membrán pórusmérete, annál kisebb nyomásra van szükség. Ettől a nyomástól kezdve a fluxus egyenesen arányos a nyomással. Ebben a tartományban alkalmazható a fenti egyenlet, s a pórusméret-eloszlás számítható.

### Buborékpontos módszer

Ezzel az egyszerű módszerrel (*bubble-point*) az adott membrán legnagyobb pórusának méretét lehet meghatározni. A mérés során (3.2. ábra) lényegében azt a nyomásértéket kell megmérni, ami ahhoz szükséges, hogy levegő tudjon átbuborékolni a folyadékkal töltött membránon keresztül. A készülékbe helyezett membránra folyadékot rétegeznek (pl. vizet), ami az összes pórust feltölti. A membrán alja levegővel érintkezik, s a levegő nyomását fokozatosan emelve levegőbuborékok fognak áthatolni a membránon, egy adott nyomásnál. Az a levegőbuborék tud átjutni a membránon, amelyiknek a sugara megegyezik a pórus sugarával. S ez az áthatolás a legnagyobb méretű pórusnál fog legelőször bekövetkezni. A nyomás és a pórusméret (pontosabban a megfelelő levegőbuborék mérete) közötti összefüggést a Laplace-egyenlet adja meg:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos \theta \quad (3-2)$$

ahol  $r_p$  a kapilláris alakúnak feltételezett pórus sugara és  $\gamma$  a felületi feszültség a folyadék-levegő határrétegen. A kontaktszög ez esetben 0, így  $\cos \theta = 1$ . Mivel a víz/levegő határfelületen a felületi feszültség meglehetősen nagy, ha kis pórusok vannak jelen, nagy nyomást kell alkalmazni. Ezen segíteni lehet, ha víz helyett másik folyadékot használunk (pl. alkoholt). Sajnos azonban a különböző folyadékoknál mérhető legnagyobb pórusméret eltérő lesz a különféle oldószereknél.



3.2. ábra: A buborékponos mérés alapelve

### Higany penetrációs módszer

Ez az eljárás (*mercury intrusion*) a buborékponos mérés egy változata. Lényege az, hogy a higanyt a száraz membrán anyagába préselik, s mérik a higany térfogatát a nyomás függvényében. Az alacsonyabb nyomásoknál a nagyobb pórusok telnek meg higannyal, majd fokozatosan növelve a nyomást a kisebb pórusok is telítődnek, míg a maximális higany penetrációt el nem érjük. A mérés elve szintén a Laplace-egyenlet. Mivel a higany térfogata igen pontosan mérhető, a pórusok méretét is, eloszlását is nagy pontossággal meg lehet határozni. Hátránya a technikának, hogy a készülék igen drága (ezért nem is terjedt el széles körben), s a kis pórusokhoz nagy nyomást kell alkalmazni, ami tönkretelheti a membrán szerkezetét, s hamis eredményt kapunk.



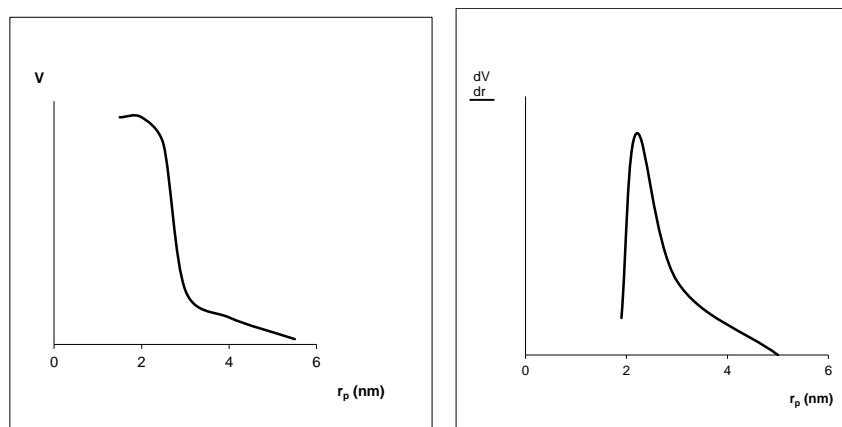
## Gázadszorpciós módszer

A gázadszorpciós-deszorpciós módszer jól ismert technika pórusos anyagok pórusméretének és eloszlásának meghatározására. Egy inert gáz adszorpciós és deszorpciós izotermája kimérhető a relatív nyomás függvényében. Ehhez gyakran (folyékony) nitrogént használnak. Egy adott minimális nyomáson a legkisebb pórusok megtelnek a nitrogénnel, majd ahogy a nyomást növeljük, a nagyobb pórusok is telítődnek. A teljes pórustérfogat az adszorbeált gáz mennyiségéből számítható. Kerámiamembránok esetén lehet a legpontosabb mérési adatokhoz jutni e módszerrel, mivel ezen membránok pórusstruktúrája viszonylag homogén (uniform), s az eloszlás keskeny tartományt ölel fel.

Az eljárás előnye, hogy viszonylag egyszerű (ha a megfelelő készülék rendelkezésre áll). A fő probléma az, hogy olyan modellt találjunk a pórusok geometriájára, ami az izotermák alapján lehetővé teszi a pórusok méretének és eloszlásának meghatározását.

## Termoporometria

Ez a módszer a szilárd/folyadék (pl. víz) átalakulás kalorimetriás mérésén alapul. A meghatározás során vizet fagyasztunk ki a különböző méretű pórusokban. Ahogy a pórusméret csökken, egyre alacsonyabb hőmérsékleten szilárdul meg a víz. Minden egyes pórusméretnek megfelel egy fagyáspont. Az adott méretű pórusban lezajló folyadék-szilárd fázisátmenet hőeffektusát differenciál kaloriméterrel (*differential scanning calorimeter, DSC*) lehet mérni. A 3.3. ábra egy ilyen mérésnél nyerhető diagramokra mutat be példát, ahol a pórusméret-eloszlást egy olvadási folyamat során kapták.

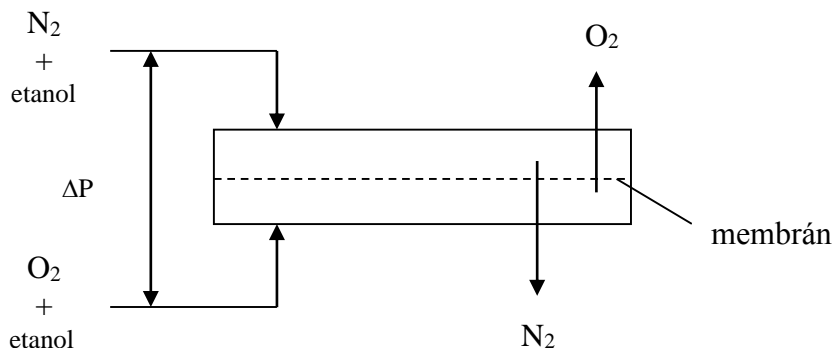


3.3. ábra: Pórusméret-eloszlás mérése termoporometria segítségével  
(kumulatív pórustérfogat és pórusméret-eloszlás görbe)

A termoporometria alkalmazásánál általában előnyösebb a fagyás helyett az olvadási folyamatot nyomon követni, mert ez kevésbé érzékeny a kinetikai effektusokra. Az olvadási görbe a túlhűtési fok ( $\Delta T$ ) függvényében mérhető DSC segítségével. A túlhűtés mértéke és a pórus méret közötti, Brun-féle összefüggés ( $r_p = 0.68 - 32,33/\Delta T$ ), valamint a túlhűtés és a hőeffektus közötti kapcsolat ismeretében, a kumulatív pórus térfogat nyerhető a pórus méret függvényében, illetve ennek deriváltjaként a pórusméret eloszlás határozható meg.

### Permporometria

A termoporometrikus mérésnek megvan az a hátránya, hogy azokat a „vak” pórusokat is jelzi, amelyek a transzportban nem vesznek részt. Ezt küszöböli ki egy újabb technika, a permorometria. Ez a módszer a pórusok blokkolásán alapszik, amit kondenzálható gáz (gőz) segítségével végeznek, s amely a gázfluxus membránon keresztüli mérésével van összekapcsolva. A kísérleti berendezés sematikus vázlatát a 3.4. ábrán látható. Itt etanol a kondenzálható gőz.



3.4. ábra: Berendezés permoporometria méréséhez

A meghatározás során először egységhez közeli relatív nyomást alkalmazva az összes pórust kitölti a folyadék és a membrán alatti illetve feletti gázok nem tudnak átjutni a membránon (permeáció = 0). Csökkentve a relatív nyomást, a lekondenzált gőz eltávozik a legnagyobb pórusokból a Kelvin-egyenletnek megfelelően:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta \quad (3-3)$$

ahol  $p$  és  $p_0$  a nyomás értékeket jelöli,  $\gamma$  a felületi feszültség,  $V$  a térfogat,  $\theta$  kontaktszög;  $s$  gázáramlás mérhető ezeken a nyitott pórusokon keresztül. Tovább csökkentve a nyomást, egyre kisebb pórusok is szabaddá válnak a gázdifúzió számára. Ahogy a relatív nyomás a 0 felé közelít, az összes pórus átjárhatóvá válik. A gázáramlás mérésével így információt nyerhetünk a pórusméret-eloszlásról.

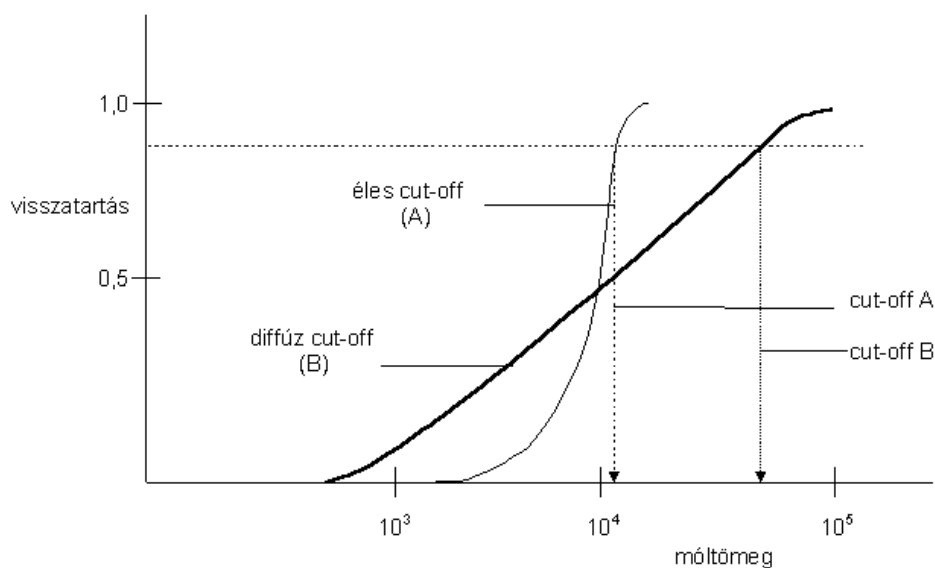
A mérési nehézségek miatt a permoporometria bonyolultabb eljárás, mint a többi, membránok jellemzésére kidolgozott módszer. A legfőbb probléma: fenntartani ugyanazt a gőznyomást a membrán mindkét oldalán és pontosan szabályozni a gáz áramlását. Ezen kívül kapilláris membránok esetén igen nehéz alkalmazni a módszert. A kondenzálható gáz (gőz) kiválasztásánál nagy figyelmet kell fordítani arra, hogy inert legyen a polimerrel szemben, ne duzzassza a membrán anyagát (hiszen ez esetben változnak a pórus méretei!). Előnye viszont a módszernek, hogy csak az aktív pórusokat veszi figyelembe.

### **Folyadékiszorítás**

Ez az eljárás a gázáramlásos buborék-pontos módszerhez hasonlít leginkább. A különbség az, hogy itt folyadékot használnak gáz helyett arra, hogy egy másik folyadékot kiszorítson, ami a pórusokban helyezkedett el. A két folyadéknak természetesen nem szabad elegyedni. A kiszorításhoz nyomást kell alkalmazni. Egy adott nyomásértéknél – a (3-2) Laplace-egyenletnek megfelelően – a második folyadék elkezdi kiszorítani az első folyadékot a legnagyobb pórusokból. Növelve a nyomást, a kisebb pórusokban is lejátszódik a folyamat,  $s$  a fluxus növekedését tapasztaljuk. A fluxust a pórusugár függvényében meghatározva olyan görbét kapunk, amelyből a pórusméret-eloszlás számítható. Az eljárást kétféle módon lehet kivitelezni: vagy a nyomást változtatjuk lépésről-lépésre és a folyadék áramát mérjük, vagy a folyadékáramot változtatjuk fokozatosan és a nyomást mérjük. A módszer előnye, hogy kizárólag az aktív pórusokat jellemzi, hátránya viszont, hogy a méréshez alkalmazott folyadék esetleg a membrán anyagának duzzadását okozza,  $s$  ezzel megváltoztathatja a pórusok méretét. Ezenkívül a méréshez szükséges berendezés meglehetősen bonyolult.

## Vágási érték meghatározása

Számos membrányártó cég használja a vágási érték (*cut off*) fogalmát ultraszűrő membránjainak jellemzésére. E fogalmat azzal a molekulatömegű anyaggal definiálják, amelynek 90%-át visszatartja a membrán. Ezt sokan „abszolút” értéknek tartják, pedig gyakori, hogy az adott értéket bizonyos fenntartásokkal kell kezelni. Ennek illusztrálására a 3.5. ábrán egy ún. „éles” vágási értékű membrán illetve egy „diffúz” vágási értékkel rendelkező membrán jellemző visszatartási görbéjét mutatjuk be, amit egy adott makromolekula visszatartásának mérésével (*solute/macromolecule rejection measurement*) határoztak meg.



3.5. ábra: Éles és diffúz vágási értékű membrán visszatartási görbéje

Látható, hogy egy „valódi” membrán nem jellemezhető pusztán egyetlen paraméterrel, mint pl. adott móltömeg. Más faktorok sokkal fontosabban lehetnek, mint pl. a meghatározáshoz használt makromolekula alakja és flexibilitása, kölcsönhatása membrán anyagával, és a koncentráció-polarizáció, valamint az eltömődés (*fouling*) jelensége. Könnyen belátható, hogy nem mindegy: globuláris proteinnel (pl. albumin), elágazó láncú poliszachariddal (pl. dextrán), vagy lineáris, flexibilis molekulával (pl. poli-etilén-glikol) történt a mérés. A membránhoz közeli határréteg viselkedése, a koncentráció-polarizáció – az a jelenség, amikor a visszatartott molekula koncentrációja a membrán primer oldalán a betápláláshoz képest megnő, s egy különleges filmréteg jön létre – hatását szintén figyelembe kell venni. Erre sokféle elméleti közelítést kidolgoztak már a szakemberek.

Összefoglalva tehát, a makromolekulák membrán által történő visszatartásának mérésével egyszerűen lehet jellemezni az adott membrán pórusméretét, s az eljárást igen gyakran alkalmazzák az iparban, de a kapott adatot megfelelő körültekintéssel kell interpretálni.

### 3.2. Pórusmentes membránok jellemzése

A pórusmentes membránok molekuláris léptékű szeparációra alkalmasak. Azonban itt leginkább nem a molekulaméret vagy tömeg számít, hanem a polimermembrán kémiai természete és morfológiája, valamint a polimer és az elválasztani kívánt komponens közötti kölcsönhatás fontos. A pórusmentes membrán keresztül történő transzport az ún. oldódásos-diffúziós mechanizmus szerint játszódik le, és a szeparáció vagy az oldódás, vagy a diffúzió sebességének különbsége alapján történik. Így e membránokat nem célszerű a korábban leírt, pórusos membránoknál használt módszerekkel jellemezni, hanem új eljárások szükségesek, amelyeknél a kémiai struktúrához kötődő fizikai tulajdonságokat határozzák meg. Ez alapján a következő módszerek ismeretesek a pórusmentes membránok leírására:

- Permeabilitás
- Más fizikai módszerek
- Plazmamaratás (*plasma etching*)
- Felületi analízis

#### Permeabilitás

Az egyik legegyszerűbb módja a pórusmentes membránok jellemzésének a gázokkal és folyadékokkal szembeni áteresztőképességnek, permeabilitásnak a meghatározása. A membránok gázokra vonatkozó áteresztőképességét nagyon egyszerű berendezéssel lehet mérni: a pórusmentes membránt tartalmazó cellát nyomás alá helyezik az adott gázzal, s a membránon átjutó gáz mennyiségét mérik. A gáz permeabilitását, vagy permeabilitási koefficiensét (P) folytonos gáz áramlás esetén a

$$J = P/l \quad (3-4)$$

összefüggés adja, ahol  $l$  a membrán vastagsága,  $J$  a gázáramlás, egységnyi nyomásra vonatkoztatva. A permeabilitási koefficiens membránfelület egységére, időegységre és hajtóerő-egységre vonatkoztatva szokták megadni, így mértékegysége:  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$

<sup>1</sup>. Ehelyett gyakran az ún. Barrer egységet használják, amely:  $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ . Oxigén és nitrogén esetére számos polimer permeabilitását vizsgálták, s megállapították, hogy a permeabilitási értékek 6 (hat!) nagyságrenden belül változtak.

A folyadékokkal szembeni áteresztőképességet hasonló berendezéssel lehet meghatározni, csupán annyi a különbség, hogy a cellába folyadékot kell helyezni, s a permeátum-oldalon vákuumot kell alkalmazni. Ezáltal a készülék leginkább egy pervaporációs tesztcellához hasonlít. A maximális hajtóerő elérése érdekében a permeátum-oldalon alkalmazott nyomás kb. az egy-tizede kell, hogy legyen annak a telítési nyomásnak, amely az adott folyadékot a mérés hőmérsékletén jellemzi. A permeátumot pl. folyékony nitrogénnel hűtött csapdáknak lehet gyűjteni, s mennyisége egyszerűen súlyméréssel meghatározható.

### **Fizikai módszerek**

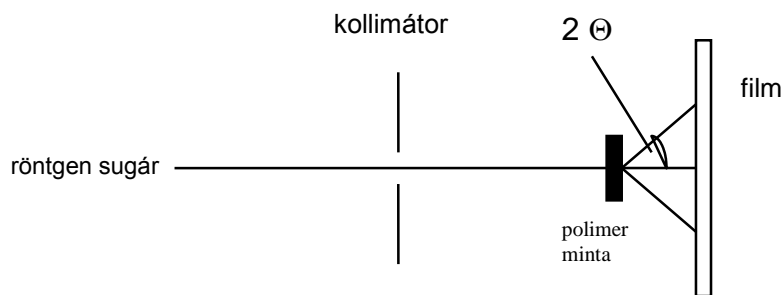
A polimerek fizikai tulajdonságai közül sok fontos lehet membránként való alkalmazásukkor. Ilyenek pl. az ún. üvegesedési átmeneti hőmérséklet, kristályszerkezet, sűrűség – amelyeket sokféle módszerrel lehet mérni. Néhányat ezek közül az alábbiakban mutatunk be.

A differenciális „pásztázó” kalorimetria (*differential scanning calorimetry – DSC*), és a differenciális termikus analízis (*differential thermal analysis – DTA*) tulajdonképpen azonos technikákat jelölnek, amelyeket a polimerben mintában zajló átalakulások, kémiai reakciók mérésére használnak. A mérés során polimer és a referencia minta melegítése vagy hűtése közben DSC-vel azt az energiát lehet meghatározni, ami a két minta közti hőmérsékletkülönbségnek felel meg, DTA-val pedig maga a hőmérsékletkülönbség mérhető. Exoterm és endoterm folyamatok (üvegesedési átmenet, kristályosodás, olvadás...stb.) egyaránt jellemezhetők, kinetikailag is. S mód van a kristályosodási fok meghatározására is.

A polimerek sűrűsége (illetve ennek reciproka) sok szempontból szintén rendkívül fontos tulajdonság. Kapcsolatban állhat a szabad térfogattal, a diffuzivitással, s így a permeabilitással, valamint információt adhat a kristályszerkezetre, kristálytartalomra vonatkozóan. Egy polimermintát sűrűségét sokféle technikával meg lehet határozni, pl. piknométerrel, vagy sűrűség-gradiens oszloppal, ami nem más, mint különböző sűrűségű oldatok, egymásra rétegezve. Ezek előállíthatók egy nagy és egy kis sűrűségű, egymással korlátlanul elegyedő folyadék különböző arányú keverékeiből (pl. NaBr és víz). A minta sűrűségét úgy lehet megállapítani, hogy megnézzük, melyik összetételű (sűrűségű) keverékben lebeg.

A sűrűségmérés Archimédész-törvénye alapján is kivitelezhető: ismert sűrűségű folyadékba mártják a polimermintát, s az ekkor keletkező nyomást (ami egyenlő a kiszorított térfogat tömegével) mérleg segítségével lehet mérni.

Széles szögű röntgen diffrakcióval (*wide-angle X-ray diffraction* – WAXS) a polimer morfológiájáról nyerhetünk információkat. Ez a technika különösen alkalmas a kristály góccok méretének, alakjának jellemzésére, s a kristályosodás fokának meghatározására. A 3.6. ábra egy WAXS berendezés sematikus vázlatát mutatja. A mérés során röntgensugarat engednek a polimermintára és a szórt röntgensugár intenzitását a diffrakciós szög ( $\Theta$ ) függvényében mérik. A kapott görbéken a kristályos régiók éles csúcsokat eredményeznek, míg az amorf részekenél széles csúcsok láthatók.



3.6. ábra: WAXS berendezés vázlata

### Plazma maratás

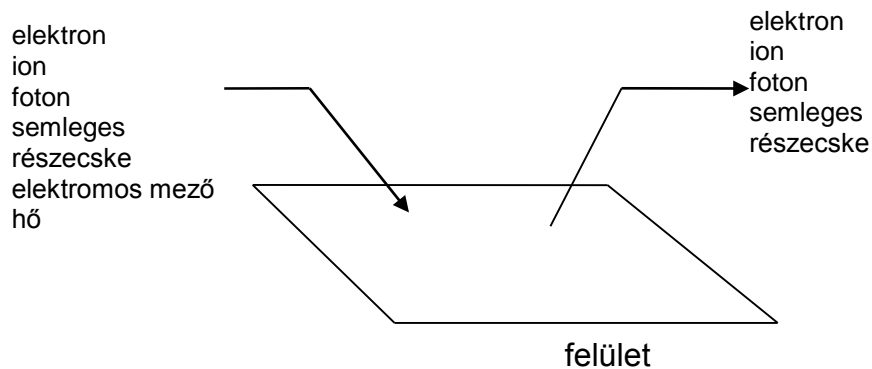
Ez az új technika lehetővé teszi, hogy meghatározzák az aszimmetrikus, illetve a kompozit membránok felső, szelektív rétegének vastagságát és tulajdonságait. A méréskor reakció játszódik le a polimermembrán felülete és a rábocsátott, kisüléssel keltett plazma között. Ez a fedőréteg lassú eltávolításával jár. Egy vákuumrendszer segítségével az illékony reakciótermékek ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) kinyerhetők. A maratás függvényében meghatározott gáztranszport jellemzőiből információkat kaphatnak a réteg vastagságára, morfológiájára vonatkozóan. Mivel ezek a szelektív fedőrétegek meglehetősen vékonyak (0,1-5  $\mu\text{m}$ ), a maratási sebességet igen kicsire kell választani (0,1  $\mu\text{m}/\text{min}$  nagyságrend).

## Felületi analízis

A membránok alkalmazástechnikájában igen gyakran előfordul, hogy a membrán felületi tulajdonságait meg kell változtatni: pl. csökkenteni az adszorpciós képességet, speciális csoportokat bevezetni, ...stb. Kompozit membránoknál a meghatározó, szelektív fedőréteget általában különleges módszerekkel állítják elő, amelynek eredményeként sokszor nem teljesen ismert e felület kémiai természete. Ezért igen fontos, hogy az ilyen membránfelületek tulajdonságait meghatározzuk.

A felületi analízis módszereinek alapkonceptióját a 3.7. ábra mutatja. A szilárd felületet valamilyen módszerrel gerjesztik, majd az emissziós termékeket – amelyek a felületről: speciális csoportok, atomok kötések jelenlétéről nyújtanak információkat - detektálják.

A mérésekhez leggyakrabban elektronspektroszkópiát (*electron spectroscopy for chemical analysis - ESCA*), röntgen-fotoelektron-spektroszkópiát (*X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*), szekunder ionspektroszkópiát (*secondary ion mass spectrometry - SIMS*), Auger-elektronspektroszkópiát (*AES*), Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiát (*FT-IR*) használnak.



3.7. ábra: A felületi analízis alapkonceptiója

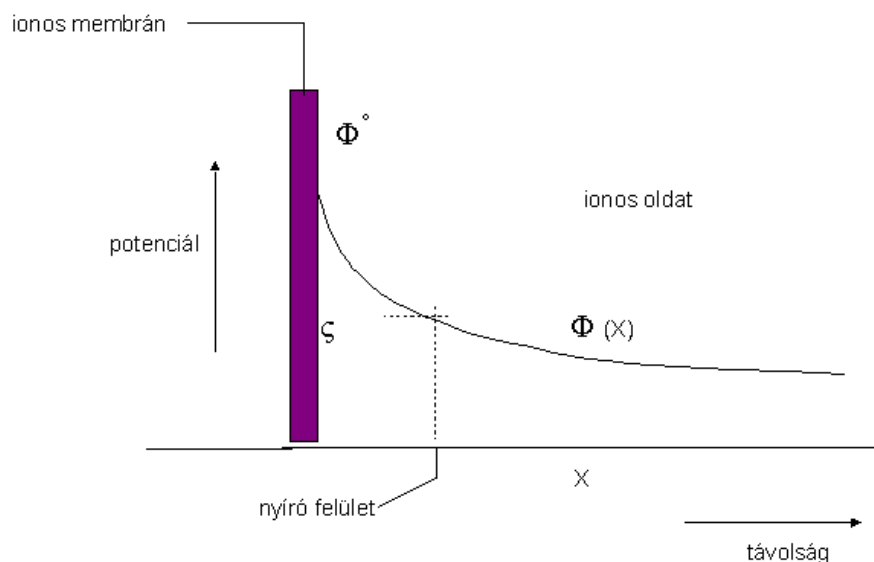


### 3.3. Speciális módszerek

#### Ionos membránok jellemzése

Az ionos membránok jellegzetessége – a töltéssel rendelkező csoportok jelenléte. A töltés – az oldódás, diffuzivitás, pórusméret (eloszlás) mellett – egy újabb szeparációs elv megvalósulását jelentheti. Az ionos, vagy ion-cserélő membránokat nemcsak az elektromos hajtóerőt igénylő membrános eljárásoknál (pl. elektrodialízis) alkalmazzák, hanem más helyzetekben is, ahol az elektromosság, töltésnek szerepe lehet.

Ha egy ionos membrán ionokat tartalmazó oldattal érintkezik, az oldat ionjainak megoszlása figyelhető meg mind az oldatban, mind a membránban. Ha a membrán negatív töltésű, természetesen a pozitív töltésű részecskéket vonzza a membrán felületéhez, míg az anionok igyekeznek eltávolodni a membránfelülettől. Pozitív töltésű membránoknál fordított a helyzet. Így tehát mindkét esetben elektromos kettősréteg alakul ki. E kettősrétegben két zóna figyelhető meg: a membránfelülethez közel egy rétegni „rögzített” ion található, mivel ezek az ionok elektromos erővel kötődnek a felülethez. Távolabb az ionok mozgékonyabbak, ez az ún. diffúziós zóna. A 3.8. ábra az elektromos feszültség (potenciál) alakulása látható a távolság függvényében.



3.8. ábra: Az elektromos potenciál a távolság függvényében

Ha egy ionokat tartalmazó oldatot a felület mentén áramoltatunk, a mozgékony ionok egy réteg kevésbé mozgékony ion mentén mozognak, s ez a nyíró felület kísérleti úton meghatározható, illetve az ehhez tartozó potenciál – az ún. zéta  $\zeta$  potenciál – mérhető. Gyakran azt feltételezik, hogy az elektromos feszültség ( $\Phi$ ) exponenciális csökken a távolsággal:

$$\Phi = \Phi^0 \exp(-\kappa x) \quad (3-5)$$

ahol  $\kappa$  (az ún. Debye hossz) az a távolság, ahol a zárójelben levő érték  $-1$  lesz, az exponenciális értéke így  $0,37$ . Az ezzel számított potenciálértéket szokták venni annak a potenciálnak (zéta  $\zeta$  potenciál), ami megadja a kettős réteg vastagságát.

Az ionos membránok jellemzésénél tehát a következő paraméterek használhatók: felületi töltés, zéta potenciál, elektromos ellenállás és ionos permeabilitás. Ha egy ionos felület elektrolittal érintkezik, s elektromos feszültséget, vagy hidrodinamikai nyomáskülönbséget alkalmazunk, érdekes, ún. elektro-kinetikai jelenségeket figyelhetünk meg, amelyek információval szolgálhatnak a töltés sűrűségről, s a zéta potenciálról. Ez utóbbi meghatározható pl. az áttörési feszültség mérésével (*streaming potential*) is, ahol ionos oldatot különböző hidrodinamikai nyomások alkalmazásával kényszerítenek át ionos membránon. A mérés során kapott elektromos potenciál adatokból számítható a zéta potenciál.

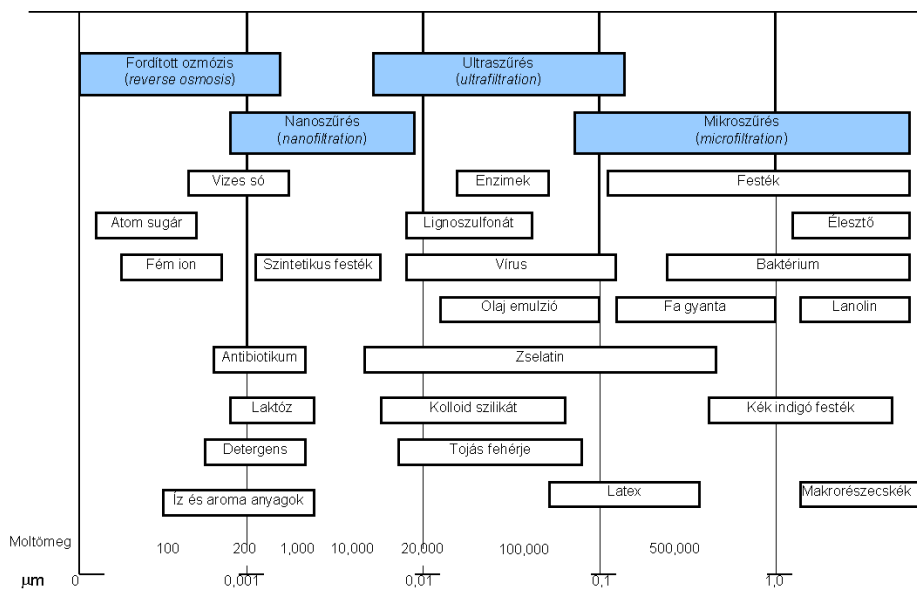
### **Különleges membránok**

A 2. fejezetben bemutatott különleges membrántípusok jellemzésére a legkülönbözőbb speciális módszereket kell alkalmazni, amelyeket a leginkább a membrános szeparáció célja szerint célszerű kiválasztani. Például konduktív membránok esetén természetesen a fajlagos vezetőképesség mérése igen fontos. Vivőanyag szeparációnál pedig a szelektivitás a membrán leglényegesebb tulajdonsága.

## 4. NYOMÁSKÜLÖNBSÉGEN ALAPULÓ MEMBRÁNOS ELJÁRÁSOK

### 4.1. Bevezetés

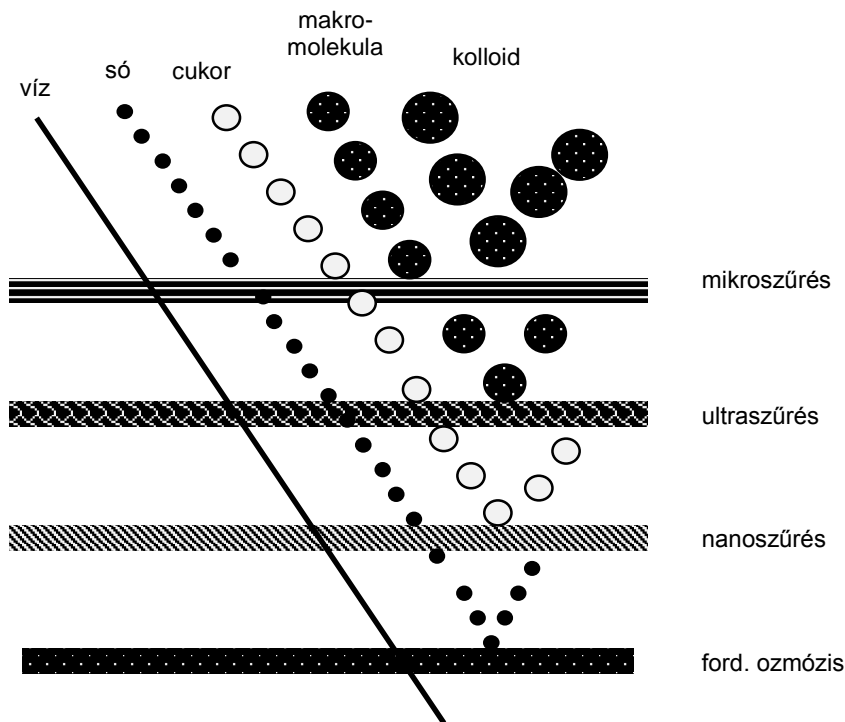
A nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknál - ahogy azt a nevük is mutatja - a membrános művelet hajtóereje a membrán két oldala között fennálló nyomáskülönbség. Számos nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárást lehet alkalmazni híg vizes, vagy szerves oldatok tisztítására illetve koncentrálására. Valamennyi ilyen eljárásra jellemző a folytonos fázisú oldószer és a viszonylag kis koncentrációban jelen levő oldott anyag. Az oldott anyag, vagy részecske mérete és fizikai, kémiai tulajdonságai határozzák meg az alkalmazandó membrán szükséges tulajdonságait. Az oldott anyag részecske méretének megfelelően különböző membrános eljárásokat fejlesztettek ki, ezek: a mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és a fordított ozmózis. E membrános műveletek méret szerinti alkalmazhatósági tartományát a 4.1. ábra mutatja.



4.1. ábra: A nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások alkalmazási területei mérettartomány szerint

A mikroszűréstől a fordított ozmózis felé haladva a részecske (vagy molekula) mérete egyre csökken, következésképpen az alkalmazott membrán pórusmérete is egyre kisebb. De ez együtt jár a membrán anyagátadási ellenállásának növekedésével, s így az ugyanazon fluxushoz szükséges nyomáskülönbséget fokoznunk kell. Azonban a különböző eljárások között nem lehet éles határvonalat húzni. A 4.2. ábra a mikroszűréstől a fordított ozmózisig szemlélteti az

egyres nyomáskülönbségen alapuló eljárásokat, a 4.1. táblázatban pedig a jellemző szeparációs tartományt és az alkalmazott nyomást tüntettük fel.



4.2. ábra: A mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és a fordított ozmózis összehasonlítása

Jól látható, hogy a szeparálandó részecske méretének növekedésével (a fordított ozmózistól a mikroszűrés felé haladva) a jellemző nyomásértékek csökkennek, ami az alkalmazott, egyre nagyobb pórusú membránoknak, azok kisebb ellenállásának köszönhető. (A megadott értékek természetesen itt is rugalmasan kezelendők.)

4.1. táblázat: Mérettartomány és alkalmazott nyomás az egyes eljárásoknál

Membrános eljárás	Mérettartomány	Nyomás (Mpa)
Mikroszűrés	0,1-10 $\mu\text{m}$	0,01-0,1
Ultraszűrés	1-500 kDa	0,1-1
Nanoszűrés	>300 Da, ill. <50 % kisebb NaCl retenció	0,5-2
Fordított ozmózis	25-99,9 % NaCl retenció	2-10

Az 1. fejezetben bemutatott membránmodulok mindegyikét lehet alkalmazni a nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknál. Mind a kapilláris (hollow fiber), mind a spirál modulokat sok helyütt használják az iparban a mikroszűrést, ultraszűrést, nanoszűrést és fordított ozmózist igénylő területeken. A síklap modulokat – jóval előnytelenebb felület/térfogat arányuk miatt – nagy méretben ma már nem alkalmazzák. Viszont kis térfogatú biológiai, biokémiai, egészségügyi minták feldolgozására nagyon elterjedt az ún. „cartridge” rendszerű kiskészülékek használata. Ezek az eldobható, egyszer használatos, kis felületű szűrőmembránok parányi házba vannak előre beépítve, s fecskendőhöz illeszkedő be- és kimeneteket alakítanak ki rajtuk. Kezelésük, használatuk egyszerű, megbízhatóan működnek, sokféle célra alkalmasak, de áruk kissé borsos (legalábbis a hazai felhasználók számára).

#### 4.2. Mikroszűrés

A mikroszűrés az a membrános művelet, amely a legközelebb áll a hagyományos értelemben vett "szűrés"-hez. A mikroszűrő membránok pórus mérete 10-től 0,05  $\mu\text{m}$ -ig terjedhet. Ez a szuszpenziók és emulziók tartománya.

A mikroszűrő membránokon keresztüli térfogatáram, vagyis a fluxus,  $J$  - Darcy törvényének megfelelően - egyenesen arányos az alkalmazott  $\Delta P$  nyomással:

$$J = A \Delta P \quad (4 - 1)$$

ahol  $A$  a permeabilitási állandó, amely tartalmazza a porozitás és a pórusméret illetve pórusméret-eloszlás hatásait, valamint az elválasztandó folyadékelegy viszkozitását. A pórusokon keresztüli lamináris áramlás leírására mind a Hagen-Poiseuille, mind a Kozeny-Carman egyenlet alkalmazható. Ha a membrán pórusai egyenesek (kapillárisok), a Hagen-Poiseuille összefüggés felhasználásával  $A \cong \varepsilon r^2$ , vagyis:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta \cdot \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (4 - 2)$$

ahol  $r$  a pórus sugara,  $\Delta x$  a membrán vastagsága,  $\eta$  a dinamikus viszkozitás és  $\tau$  az ún. tortuozitási faktor, amely hengeres pórusok esetén egységnyi.

Ún. noduláris szerkezet (szorosan illeszkedő gömb alakú részecskék halmaza) esetén a Kozeny-Carman egyenletet lehet használni. Eszerint:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot S^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (4 - 3)$$

ahol  $K$  dimenziómentes állandó, amely a pórus geometriájától függ,  $S$  a térfogategységben levő gömb alakú részecskék felülete és  $\varepsilon$  a porozitás.

Mindkét elv szerint a felállított összefüggésekben a viszkozitás fordítottan arányos a fluxussal, s mindkét esetben olyan egyszerű szerkezeti paraméterek befolyásolják a térfogatáramot, mint a porozitás vagy a pórusméret.

A dialízis után a mikroszűrés a legrégebb óta alkalmazott membrános eljárás, s e membránok előállítása már 1946 (a nitrocellulóz felfedezése) óta foglalkoztatja a szakembereket. Manapság mikroszűrő membránokat igen sokféle szerves és szervetlen anyagból állítanak elő, számos technikát alkalmazva. Szerves polimer alapanyagokból leggyakrabban szintereléssel, nyújtással, nyommaratással illetve fázis inverzióval készítenek mikroszűrő membránokat. E módszerek leírása a 2. fejezetben található. Polimer membránok helyett gyakran használnak szervetlen membránokat is mikroszűrési céllal, mivel ezek vegyi és termikus ellenálló képessége kitűnő. Ráadásul pórusméretük igen pontosan szabályozható a kialakításnál, így a pórusméret-eloszlás többnyire rendkívül szűk. Kerámiamembránokat leginkább szintereléssel, szol-gél eljárással illetve anódos oxidációval lehet előállítani.

A szintetikus polimermembránoknak alapvetően két csoportját különböztethetjük meg: a hidofil illetve a hidrofób tulajdonságúakat. A kerámiamembránok leginkább alumínium-oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), vagy cirkónium-oxid ( $\text{ZrO}_2$ ) alapúak. De elvileg más anyagok is szóba jöhetnek. A leggyakrabban használt membrántípusokat a 4.2. táblázatban foglaltuk össze.

4.2. táblázat: Mikroszűrő membránok anyaga

Jellemző	Membrán anyaga
Hidrofób polimer	Poli-tetrafluor-etilén (PTFE, teflon) Poli(vinilidén-fluoride) (PVDF) Polipropilén (PP) Polietilén (PE)
Hidrofil polimer	Cellulóz észterek Polikarbonátok (PC) Poliszulfon/poliéterszulfon (PSF, PES) Poliimid/poli(éterimid) (PI, PEI) Alifás poliamid (PA) Poliéter-éterketon (PEEK)
Kerámia	Alumínium-oxid ( $Al_2O_3$ ) Cirkónium-oxid ( $ZrO_2$ ) Titán-dioxid ( $TiO_2$ ) Szilícium-karbid (SiC)
Egyéb szervesetlen	Üveg ( $SiO_2$ ) Szén Fémek: saválló acél, palládium, ezüst

A mikroszűrő membránok tehát pórusos membránok, szerkezetileg egyaránt lehetnek szimmetrikusak és aszimmetrikusak (ld. 1.3. ábra). Átlagos pórusméretük a 0,1 - 2,0  $\mu m$  tartományba esik, ezért jellemzésük viszonylag egyszerű. A leginkább alkalmazott jellemzési módszerek a pásztázó elektronmikroszkóp (SEM), a buborékpontos módszer, a higany penetrációs és a permeációs mérések. Ezekről az eljárásokról az előző fejezetben esett szó. A mikroszűrés alkalmazása során a fő probléma, amivel számolni kell, a fluxus csökkenése. Ennek oka egyrészt a koncentráció-polarizáció, másrészt a fouling, az eltömődés. Mindkét jelenséget egy későbbi fejezetben fogjuk részletesen tárgyalni.

A mikroszűrés alkalmazható szakaszos műveletként (*dead-end*) és cross-flow módban egyaránt (ld. első fejezet). Bármelyiket is választjuk, egy idő után a visszatartott részecskék

akkumulálódni fognak, s ún. szűrőlepenyt képeznek a membrán felületén, amely további ellenállást jelent a szűrés során. Ez az adszorpciós jelenség befolyásolható a membrán anyagának körültekintő megválasztásával. A hidrofób karakterű membránokra általában nagyobb mértékű adszorpció jellemző, különösen proteinek esetén. Ráadásul a hidrofób membránokat a víz nem képes nedvesíteni normál nyomáson, ezért többnyire előkezelést igényelnek (pl. alkohollal).

A mikroszűrés során az esetek túlnyomó többségében az eltömődés nem kerülhető el, el kell fogadnunk ezt a jelenséget mint a művelet szükségszerű velejáróját. Ez viszont azt is jelenti, hogy a membrán felületét rendszeresen tisztítanunk kell. A megfelelő tisztítási eljárás kiválasztása igen fontos, hiszen tekintettel kell lennünk nemcsak a lerakódott részecskékre, de a membrán, sőt a modul anyagára is. Leggyakrabban kémiai módszereket alkalmaznak a membrán tisztítására. Ilyenkor tisztítószerekkel választják le a szennyeződést a felületről. Ha a membrán alkalmazásánál előírás a sterilitás is (pl. biotechnológiai eljárások), akkor még fontosabb szerepet kap a membrán ellenállóképessége. Sterilizációhoz leginkább gőzt szoktak alkalmazni, illetve különféle vegyszereket (aktív klór).

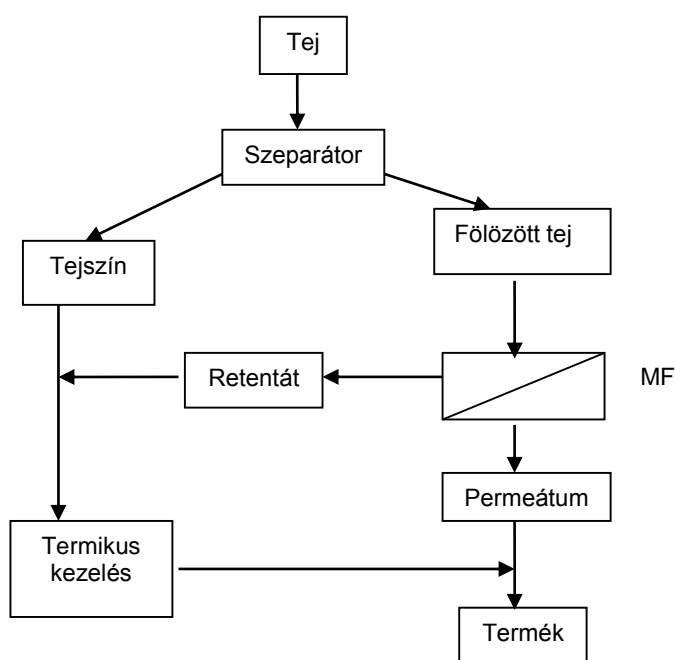
A mikroszűrés ipari alkalmazása igen széleskörű. A legfontosabb alkalmazási területeket a 4.3. táblázatban foglaltuk össze. Az analitikai minta-előkészítés során a korábban említett *cartridge* rendszerben használják a mikroszűrést, ahol még mindig a szakaszos üzemmód a legelterjedtebb. A nagyobb volumenű alkalmazástechnikáknál azonban már egyre inkább áttérnek a keresztáramlásos módszerre. Az élelmiszeriparon belül az alkoholmentes illetve szeszes italok gyártásánál sterilizációra és az italok lebegő szennyezéseinek eltávolítására használják a mikroszűrést. A gyógyszeriparban szintén sterilizációra, illetve a hatóanyagok köztes lépéseinél keletkező emulziók, oldatok kezelésénél alkalmazzák ezt a membrános eljárást. Az alkalmazások viszonylag új területe a biotechnológia illetve az orvos-biológia. A mikroszűrést ezeken a területeken a sejtek leválasztására és kinyerésére alkalmazzák, illetve plazmaforézis néven ismert az az eljárás, ahol a plazma, értékes komponenseivel együtt elválasztható a vérsejtektől.

Az italok közül a tej kezelésére is használják például a mikroszűrést. Az ún. *Bactocatch* eljárás során (4.3. ábra) a főlözött tejet mikroszűrő modulon vezetik keresztül. A membrán a nyers tejben jelenlevő összes mikrobát, baktériumot visszatartja, így a permetáumként kapott szűrt tej eltarthatósága



4.3. táblázat: A mikroszűrés alkalmazási területei

Alkalmazási területek
Italok és gyógyszerkészítmények ún. hideg sterilizése
Sejtek kinyerése
Gyümölcslevek, borok és sörök tükrösre szűrése
Ultratiszta víz előállítása a félvezető ipar számára
Fémek kinyerése kolloid oxidok/hidroxidok formájában
Szennyvíztisztítás
Folytonos fermentációk megvalósítása
Olaj-víz emulziók elválasztása



4.3. ábra: A tejiparban alkalmazott Bactocatch eljárás

jelentősen javul, míg íze, összetétele nem változik a kíméletes művelet során. A betáplált tej kb. 5 %-a marad vissza az eljárás során koncentrátumként. Ezt rövid idejű, magas hőmérsékletű

pasztörizálásnak vetik alá, majd az első lépésben leválasztott tejszínhez keverik. További előnye a műveletnek, hogy a pasztörözést általában túlélő baktériumok is hatékonyan eltávolíthatók így.

### 4.3. Ultraszűrés

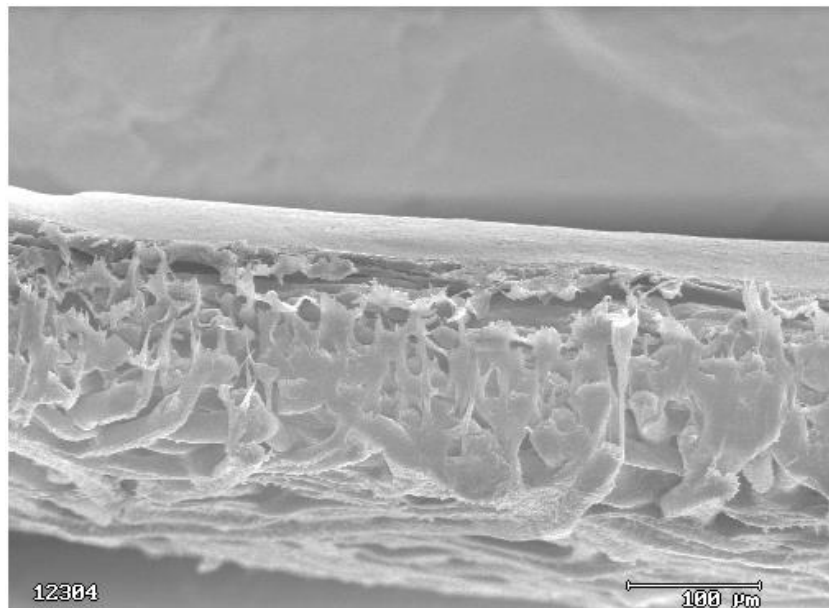
Az ultraszűrés a mikroszűrés és a nanoszűrés közötti mérettartományban használható membrános eljárás. Az ultraszűrő membránok pórusmérete 500 nm és 1 nm közötti lehet. Az ultraszűrést általában makromolekulák és kolloidok leválasztására alkalmazzák, az oldott anyagok molekulatömegének alsó határa néhány ezer Dalton lehet. A mikroszűrő membránokhoz hasonlóan az ultraszűrő membránok is pórusosak, amelyeknél a visszatartást elsősorban az oldott részecskék, anyagok mérete és alakja határozza meg, és az anyagtranszport egyenesen arányos az alkalmazott nyomással, ahogyan azt az előzőekben matematikailag is megfogalmaztuk.

A legfontosabb különbség a mikroszűrés és az ultraszűrés között tehát a pórusméret. Az ultraszűréshez a kisebb pórusok kialakítási technikája miatt aszimmetrikus membránokat használnak, s ezen belül is leginkább kompozitokat. A rendkívül vékony (<1  $\mu\text{m}$ ) szelektív fedőréteg így is meglehetősen nagy ellenállást jelent a mikroszűrésnél jóval kisebb pórusok miatt. Egy ultraszűrő membrán aktív rétegeről és támasztórétegeről készült elektronmikroszkópos felvételt mutat a 4.4. ábra, ahol a hidrofíl karakterű membránnak mind a támasztórétege, mind a szelektív rétege cellulóz-acetátból készült.

Ultraszűrő membránokat manapság már leginkább polimerekből, fázisinverziós technikával állítanak elő. A leggyakrabban előforduló anyagok a következők:

- poliszulfon/poli(éter szulfon)/szulfonált poliszulfon
- poli(vinilidén fluoride)
- poliakrilnitril és származékai
- cellulóz származékok
- poliimid/poli(éterimid)
- alifás poliamidok
- poliéter-éterketon

Fentiekén kívül szerves kerámia anyagokat is használnak ultraszűrő membránként (szol-gél eljárás). Az ultraszűrő membránokat sokszor alkalmazzák hordozó réteggé nanoszűrő, fordított ozmózis, gázszeparációs illetve pervaporációs membránok készítésénél.



4.4. ábra: Szelektív réteg és támasztóréteg egy ultraszűrő membrán (cellulóz-acetát) keresztmetszeti képén (elektron mikroszkópos felvétel)

Az ultraszűrést igen gyakran alkalmazzák makromolekulák oldatának koncentráálására, ahol e nagy molekulákat a membránnak vissza kell tartania, míg a kicsiket (és az oldószert) át kell eresztene. Az ilyen célú, megfelelő membrán kiválasztásának megkönnyítéséhez vezették be a vágási érték (*cut off*) fogalmát.

A *cut off* kísérleti úton történő meghatározásán túl számos módszer használható az ultraszűrő membránok jellemzésére. Sajnos, a mikroszűrésnél jól bevált technikák: a higany-penetrációs módszer vagy a SEM itt nem használható. Más módszereket kellett kifejleszteni, pl. a termoporometriát, folyadékiszorítást, vagy a permporometriát, ahogy azt az előző fejezetben ismertettük. Ezekon kívül általános technikák is alkalmazhatók itt, mint pl. a gáz adszorpció-deszorpció, permeabilitási mérések, ...stb.

Igen fontos hangsúlyoznunk, hogy - hasonlóan a mikroszűréshez -, a membrános művelettel elérhető teljesítmény nem határozható meg a membrán belső tulajdonságai alapján, s nem egyforma az egyes szeparációs eljárásoknál. Ennek oka a koncentráció-polarizáció és az eltömődés (*fouling*). Az elválasztási eljárás tervezése során legalább olyan fontos e hátrányok

elkerülésére való törekvés, mint az alkalmazandó membrán és a modul (az egész rendszer) tulajdonságai.

Ultraszűrő membránokkal igen sokféle alkalmazási területen találkozhatunk (4.4. táblázat) az élelmiszeriparban (különösen a tejiparban), gyógyszeriparban, textiliparban, vegyiparban, festékiparban, metallurgiában, papír- és bőriparban, ...stb. Ultraszűrést használnak pl. a tej koncentrálsakor, sajtgyártásnál, a savó feldolgozásánál, a burgonyakeményítő kinyerésénél, gyümölcslevek lebegő szennyeződésinek eltávolításánál,...stb. Az ultraszűrést ipari méretekben manapság még leginkább vizes oldatok kezelésénél alkalmazzák. Kutatás-fejlesztési kísérletek folynak azonban a nem-vizes közegű alkalmazások kidolgozására is. Ehhez azonban új, vegyileg ellenállóbb membránokat kell kifejleszteni.

4.4. táblázat: Példák az ultraszűrés alkalmazási területeire

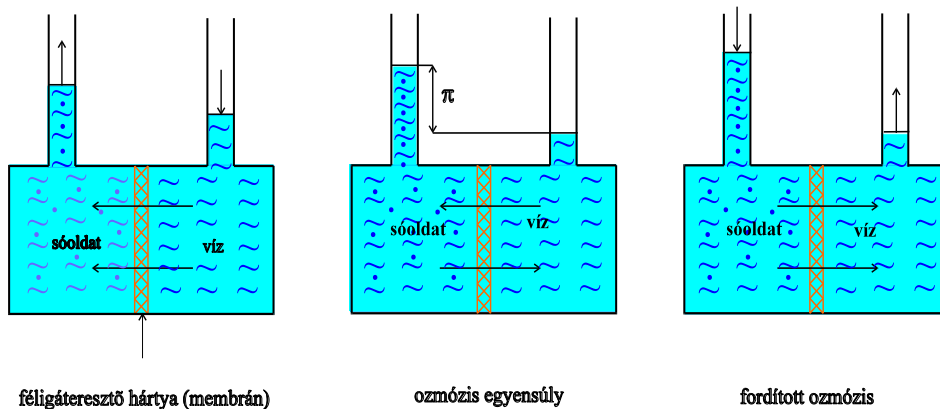
<b>Alkalmazástechnika</b>	<b>Iparág</b>
Festékvisszanyerés	Autóipar
Tej koncentrálsaja sajtgyártáshoz	Tejipar
Savó frakcionálása	Tejipar
Tejpor előállítása	Tejipar
Írező oldat visszanyerése	Textilipar
Zselatin koncentrálsaja	Élelmiszeripar
Gyümölcslevek szűrése	Élelmiszeripar
Lignoszulfonátok kinyerése	Papíripar
Olajos szennyvizek, emulziók szeparálása	Metallurgia, gépgyártás

#### 4.4. Nanoszűrés és fordított ozmózis

A nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások közül a nanoszűrés és fordított ozmózis akkor alkalmazható, ha kis molekulatömegű oldott anyagok, pl. szervesen sók, vagy kicsiny szerves molekulák, mint a glükóz oldószertől való elválasztását kell megoldani. Az ultraszűréshez képest tehát kisebb vegyületek szeparációjáról van szó, amihez kisebb pórusméretű, következésképp nagyobb ellenállású membránt kell használnunk. Valójában a nanoszűrő és fordított ozmózis membránok átmenetet képeznek az ultraszűrésnél alkalmazott

pórusos membránok és a nem-pórusos, sűrű membránok között (ez utóbbiakat pl. pervaporációnál, gázszeparációnál használják). A megnövekedett membránellenállás miatt jóval nagyobb nyomást kell alkalmazni a megszokott mennyiségű permeátum eléréséhez. Ráadásul e kis molekulatömegű anyagoknál az ozmózisnyomás is számottevő, amit szintén le kell győzni. (A tengervíz ozmózisnyomása pl. 25 bar!)

Az ozmózis és a nanoszűrés/fordított ozmózis kapcsolatát szemlélteti a 4.5. ábra.



4.5. ábra: Ozmózis és fordított ozmózis

A membrán az oldott anyagot (pl. só) nem engedi át, míg az oldószert (víz) átterszi. Ha az alkalmazott nyomás kisebb, mint az ozmózisnyomás, a víz a hígabb oldat (pl. tiszta víz) felől fog áramlani a töményebb felé. Ha viszont a nyomás nagyobb, mint az ozmózisnyomás az adott esetben, a víz a töményebb oldat felől áramlik a hígabb felé. Mindezeket figyelembe véve a valódi fluxus (vízáram -  $J$ ) az alábbi egyenlettel írható le (feltételezve, hogy oldott anyag egyáltalán nem jut át a membránon, vagyis a retenció  $R = 100\%$ ):

$$J = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4 - 4)$$

ahol  $\Delta P$  az alkalmazott nyomáskülönbség, míg  $\Delta \pi$  az ozmózisnyomás.

Ha az oldott anyag retenciója nem tökéletes - a gyakorlatban ez szokott előfordulni -, akkor a meghatározott ozmózisnyomásnál kisebb értéket kell figyelembe venni. Az  $A$  betűvel jelzett víz permeabilitási (vagy más néven hidrodinamikai permeabilitási) koefficiens egy adott

membránra nézve állandó, s értékét az oldhatóság és a diffuzivitás határozza meg. A membránok szelektivitását leginkább a retenciós, vagy visszatartási koefficienssel lehet jellemezni (ld. 1 -1 egyenlet).

A nanoszűrésnél alkalmazott nyomás általában 10 és 20 bar közötti, míg fordított ozmózisnál 20-tól 100 barig terjed. Ezek az értékek jóval magasabbak, mint az ultraszűrésnél megszokottak.

A nanoszűrő és a fordított ozmózis membránok mindegyike aszimmetrikus szerkezetű. Ezen belül is egyszerű, integrális aszimmetrikus lehet, illetve kompozit. Előbbi típusnál mind a vékony szelektív réteg, mind a támasztóréteg ugyanabból az anyagból készült. Előállításukhoz leginkább fázis inverziós technikát alkalmaznak. A legfontosabb ide tartozó anyagok a cellulóz-észterek (cellulóz di- és triacetát), az aromás poliamidok, valamint a polibenz-imidazolok, polibenz-imidazonok, poliamid-hidrazidok poliimidek. Kompozit membránok előállításánál az első lépés mindig a tág pórusú támasztóréteg elkészítése. Ezek sokszor aszimmetrikus ultraszűrő membránok. A rendkívül vékony szelektív réteg felvitelére aztán többféle módszert alkalmaznak: merítéses bevonatképzést, helyben történő polimerizációt, vagy határfelületi polimerizációt.

A fordított ozmózis elvileg igen tág alkalmazási körrel rendelkezik. Ezeket két fő csoportba lehet sorolni: oldószer tisztítás, ahol a permeátum lesz a termék, illetve koncentráció, ahol a betáplált anyag maradéka a termékünk. Előbbi alkalmazások zöme a víz-tisztításhoz kapcsolódik: tengervíz és brakkvíz (édes vízzel kevert tengervíz) sótalanítása édesvíz előállítása céljából, vagy ultratiszta víz termelése a félvezető ipar számára. Koncentrációra elsősorban az élelmiszeriparban használják a fordított ozmózist, pl. gyümölcslevek, tej, kávé, cukoroldatok besűritésére, továbbá a galvanizálóknál környezetvédelmi célokra.

A nanoszűrő membránok visszatartása, retenciója - nyitottabb struktúrájuknak köszönhetően - jóval kisebb az egyértékű ionokkal szemben ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), mint a fordított ozmózis membránoké. A kétértékű ionokat ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) viszont hasonlóképpen visszatartják, mikroszennyezőkkel, kis molekulatömegű oldott anyagokkal együtt (pl. herbicidek, rovarölő szerek, cukrok, színezékek, ...stb.). Így a nanoszűrést az említett komponensek szeparációjára használják kb. 500 Daltontól néhány ezerig.

## 5. GÁZSZEPARÁCIÓ

### 5.1. Bevezetés

A gázszeperáció (gőzpermeáció) (*gas separation, vapour permeation*) során gázok keverékének elválasztása a cél. A gázszeperáció hajtóereje alapvetően a koncentrációgradiens, de a nyomáskülönbségnek is fontos szerepe van a művelet kivitelezésnél. A gázszeperáció pórusmentes és pórusos membránokon keresztül egyaránt elképzelhető. A pórusos és a nem-pórusos membránokon át zajló gázszeperáció mechanizmusa azonban igen eltérő, így külön tárgyaljuk őket.

A membrános gáz- és gőzszeperáció ipari jelentőségű műveleti területté vált az elmúlt negyven évben főként a vegyiparban és a petrokémiában. A módszer hatékonysága nagyban függ a membránként használható anyagoktól, melyekkel szemben a gázszeperáció még nagyobb kihívásokat támaszt, mint a folyadék fázisú szeperációk.

A membrános gázszeperáció elméleti alapjait IXX. században rakták le J. K. Mitchell, T. Graham and S. von Wroblewski, Az első ipari megoldásokat korábban más területeken használt membránokkal: poliszulfon (Prism, Monsanto, USA), polivinil-trimetil-szilán (PVTMS, Szovjetunió) érték el, ma azonban évente több mint 1000 új polimer jelenik meg tudományos közleményekben és az ipari gyakorlat is százas nagyságrendben használ fel membrán alapanyagokat.

A jelenség első megfigyelői Graham (1829) és Mitchel (1831) voltak, akik észlelték, hogy látszólag tömör természetes gumi illetve szintetikus polimer anyagokon (szeptum) keresztül gáztranszport valósul meg, Mitchel hidrogén – szén-dioxid gázelegyet választott eredményesen szét. A folyamat elméleti leírását szintén Graham végezte el mintegy három évtizeddel később. Megállapította, hogy a kialakuló fluxus nem csak a molekulák gáz fázisban megfigyelhető diffúziós sebességétől függ, hanem több tényező függvénye, amelyet affinitásként adott meg, lefektetve ezzel a későbbi oldódásos – diffúziós modell alapját .

A húszas évek végén Zsigmondy Richárd előállította az első használható vastagságú cellulóz acetát membránt, ami a későbbi gáz szeperációs membránok alapjául szolgált. Szintén gyorsította a gázszeperációs membránok fejlesztését a második világháború során az urándúsítás diffúziós technológiája.

Az első ipari gázszeperációs modulokat a nyolcvanas évek elején készítették el, majd elterjedtek elsőként a földgáziparban, később a nitrogén előállításnál, valamint a biogáz tisztítás során.

Napjainkban egyre több területen növekvő mértékben terjed el a gázszeparációs technikák között a membrános eljárások alkalmazása. Miközben fejlesztik az alkalmazásokat, keresik a jobb, jobban használható membrán anyagokat modulokat.

A membrános eljárások hatékonyságát alapvetően három szinten tudjuk befolyásolni: természetesen fontos a megfelelő membrán anyag, hiszen az meghatározza az elérhető maximális szelektivitást és permeabilitást. Azonban a modul kialakítás optimalizálásával tudjuk ezeket az értékeket megközelíteni. Kihasználni és huzamosabban működtetni az optimalizált modult csak megfelelő rendszerintegrációval lehetséges.

## 5.2. Gázszeparáció pórusos membránokon keresztül

Gáznemű anyagok elválasztása céljából történő membrános művelet során, ha a gázok transzportja viszkózus áramlásként írható le (pl. mikroszűrő membránokon keresztül), szeparáció nem játszódhat le, mivel a gázmolekulák szabad úthossza igen rövid a membrán pórusátmérőjéhez képest. A pórus méretét csökkentve elérhetjük, hogy a gázmolekulák szabad úthossza nagyobbá válik, mint a pórusátmérő. Ezt a fajta gázáramlást Knudsen-áramlásnak nevezzük, s a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$J = \frac{\pi \cdot r^2 D_k \Delta p}{RT \delta} \quad (5-1)$$

Ahol  $J$  a póruson keresztüli fluxus,  $\delta$  a pórus hossza ( $\delta = \tau \cdot l$ ),  $\Delta p$  a nyomáskülönbség,  $r$  a pórus sugara,  $T$  a hőmérséklet és  $D_k$  a Knudsen diffúziós koefficiens, amelynek az értékét a következőképpen szokták meghatározni:

$$D_k = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} \quad (5-2)$$

ahol  $T$  a hőmérséklet,  $M_w$  a molekula tömege,  $r$  a pórus sugara.

Az 5-1 és 5-2 egyenletből jól látszik, hogy az áramlás fordítottan arányos a molekulatömeg négyzetgyökével, s ez az egyetlen paraméter, amely meghatározza az áramlást egy adott membrán és nyomáskülönbség esetén. Így két gáz szeparációját a Knudsen-áramlás mechanizmusa szerint a két molekulatömeg négyzetgyökének aránya határozza meg. Ez azt

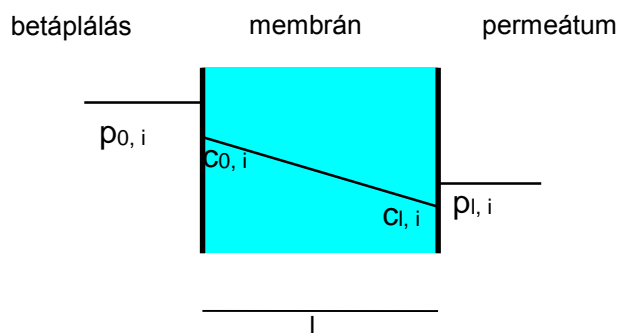


jelenti, hogy meglehetősen alacsony szeparációs faktor nyerhető. Nagyobb szeparációs faktor csak kaszkád rendszerű üzemmódban érhető el, ez azonban nem igazán gazdaságos. Az egyetlen alkalmazási területe mostanáig ezért a pórusos membránnal történő gáz szeparációnak az uránium hexafluorid ( $^{235}\text{UF}_6$ ) töményítése, amely igen drága anyag. (Az  $^{235}\text{UF}_6$  és az  $^{238}\text{UF}_6$  közötti szeparációs faktor értéke 1,0064!) Franciaországban működtetnek egy ilyen üzemet, ahol pórusos kerámiamembránt használnak.

A Knudsen-áramlásnak azonban van egy másik fontos vetülete is. A nem-pórusos membránokkal történő gázzeparáció során, ha kompozit membránt használnak, ahol a sűrű aktív réteget pórusos támasztóréteg tartja, a pórusos rétegben fellépő Knudsen-áramlás hozzájárulhat az össz áramláshoz.

### 5.3. Gázzeparáció nem-pórusos membránon keresztül

A nem-pórusos membránon át történő gázzeparáció a különböző gázoknak az adott membránon keresztül mérhető permeabilitásától függ. Az 5.1. ábrán vázoltuk fel az esetet.



5.1. ábra: Két gáz elválasztása nem-pórusos membránon keresztül

A nem-pórusos szerkezeten át történő gázdifúzió legegyszerűbb leírását a Fick-törvény adja:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (5-3)$$

ahol  $D$  a diffúziós koefficiens és  $dc/dx$  a hajtóerő: a koncentrációgradiens a membrán keresztmetszetén. Steady-state körülmények között ez az egyenlet kiintegrálható:

$$J_i = \frac{D_i(c_{0,i} - c_{l,i})}{l} \quad (5-4)$$

ahol  $c_{0,i}$  és  $c_{l,i}$  a két oldalon mérhető koncentráció, míg  $l$  a membrán vastagsága. A koncentrációkat a Henry-törvényben szereplő parciális nyomások határozzák meg:

$$c_i = S_i p_i \quad (5-5)$$

ahol  $S_i$  az  $i$ . komponens oldhatósági koefficiense a membránban. A Henry-törvény főként az amorf, elasztomer polimerek esetén alkalmazható, mivel az oldhatóság gyakran sokkal komplexebb az üveges átmeneti hőfok alatt. Az 5-4 és az 5-5 egyenleteket kombinálva kapjuk meg a gázszeparáció leírására általában használt képletet:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} \quad (5-6)$$

A  $D$  diffúziós koefficiens és az  $S$  oldhatósági koefficiens szorzataként kapjuk meg az ún. permeabilitási koefficiens ( $P$ ):

$$P = D S \quad (5-7)$$

Így az 5-6 egyenlet egyszerűsíthető:

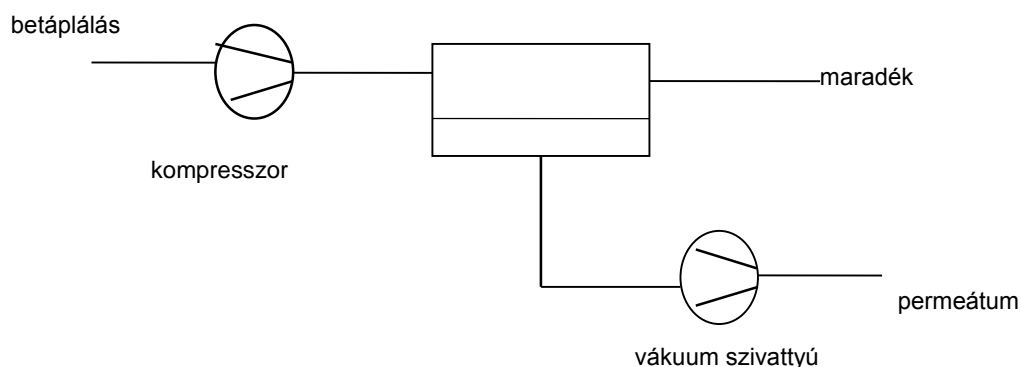
$$J_i = \frac{P_i(p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (5-8)$$

Ebből a képletből világosan kitűnik, hogy a membránon át történő áramlás (fluxus) egyenesen arányos a (parciális) nyomáskülönbséggel és fordítottan arányos a membrán vastagságával. A szelektivitás ideális esetben megadható a permeabilitási koefficiensek hányadosával:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (5-9)$$

Számos gázelegy esetén a valódi szeparációs faktor nem egyezik meg az ideális szelektivitási faktoral, mert nagy nyomás alkalmazásakor, amikor a gáz és a polimer között kölcsönhatás lép fel, a membrán anyaga módosulhat. Emiatt általában a permeabilitás nő, a szelektivitás viszont csökkenni szokott.

A valódi szeparációs faktor függ a membrán két oldala közötti nyomások arányától is. Nagy értékek esetén érhető el a szeparációs hatékonyság maximuma. Ez megvalósítható vagy a (primer) betáplálási oldalon alkalmazott nagy nyomás alkalmazásával, és/vagy vákuum létesítésével a permeátum (szekunder) oldalon (5.2. ábra).



5.2. ábra: Gázszerelés sematikus ábrája

A gázszerelés során a gáz kitágul, ahogy a membránon keresztülhatol, s ezzel egy különleges jelenség lép fel, ez a Joule-Thomson hatás. Az ilyen jellegű adiabatikus tágulásakor az ideális gázok hőfoka nem változik, a valódiaké azonban nagymértékben változhat. S ez a hőmérséklet-változás erősen befolyásolhatja a permeációs tulajdonságokat. Pl. ha a hőfok csökken, a fluxus általában szintén csökken, míg a szelektivitás nő. A Joule-Thomson jelenség - a kísérleti tapasztalatok alapján - CO<sub>2</sub> esetében a legszembetűnőbb, ez a gáz okozza legnagyobb hőfokesést a nagynyomású gázszerelés során. S ezzel mindenképpen számolni kell a széndioxid szerelési folyamatán.

A permeabilitási koefficiens (P) igen jellemző paraméter a gázszeparációnál. Viszonylag könnyen mérhető, ha ismert az alkalmazott membrán vastagsága. A permeabilitási koefficiens sokszor ún. Barrer egységben adják meg ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Hgcm}^{-1} = 0,76 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ (STP) m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ). A membránvastagság ismeretének hiányában gyakran GPU (Gas Permeation Unit) mértékegységben adják meg P értékét ( $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Hgcm}^{-1}$ ). Egy adott gáz permeabilitása általában sokkal nagyobb elasztomer polimerekben, mint üveges állapotúakban, a láncok nagyobb mobilitása miatt. Az egyes gázok permeabilitása adott membrán esetén nemcsak a gáz méretétől függ, hanem a kondenzációra való hajlamától is. A gőzök permeabilitása így (standard körülmények között mérve) ugyanazon membránnál több nagyságrenddel meghaladhatja a gázokét.

Egy adott gáz permeabilitása 6 nagyságrenden belül mozoghat az alkalmazott polimer membrántípusától függően (!). Ugyanakkor a különféle gázok és gőzök permeabilitása hasonlóan tág határok között mozoghat egy ugyanazon membrán esetén. Látható tehát, hogy a gázszeparációs műveletekhez - elvileg - nagyon sokféle polimer anyag felhasználható a szeparációs céltól függően.

Azoknál az elválasztási problémáknál, ahol a komponensek kölcsönhatása a membránnal igen különböző (pl. gázok és gőzök szeparációja), így a permeabilitások aránya (szelektivitás) nagy, leginkább nagy áteresztőképességű anyagot szoktak választani. Ezek általában elasztomerek, mint pl. a szilikon gumi, vagy természetes gumi. Az elasztomerek szelektivitása azonban számos szeparáció során kicsiny, ilyenkor az üveges állapotú polimereket alkalmazzák, bár ezek permeabilitása jóval kisebb.

Az 5-8 egyenletből kitűnik, hogy az áteresztőképesség fordítottan arányos a membrán vastagságával. Ezért gázszeparációs célokra főként aszimmetrikus és kompozit membránokat használnak. Aszimmetrikus membránok előállíthatók a bemártásos kicsapás technikájával a fázis inverzió belül, s az így kapott membránok alkalmasak kompozit membránok támasztórétegeként is. A kompozit membránok rendkívül vékony, szelektív réteget merítéses bevonatképzéssel, határfelületi illetve plazmapolimerizációval készítenek.

E membránok esetén a hidrodinamikai ellenállást tehát a vékony szelektív réteg jelenti. E rétegnek teljességgel hibamentesnek kell lennie, mivel a hibák erőteljesen csökkentik a szelektivitást, anélkül, hogy a fluxust jelentősen növelnék. Üveges állapotú polimerből meglehetősen nehéz hibamentes aktív réteget készíteni. Az is előfordulhat, hogy az aktív réteg molekulái behatolnak a támasztórétegbe és a membrán teljes ellenállása megnő. Ezért néha egy nagy áteresztőképességű harmadik réteget visznek fel az aktív réteg és a támasztóréteg közé. Ez lehet pl. poli-dimetil-xilán, amely mintegy közbülső, ragasztó réteg funkcionál, s egyrészt

elősegíti a hibamentes aktív réteg készítését, másrészt megkönnyíti a szelektív réteg felvitelét a támasztórétegre.

A gázszeparáció alkalmazási területeit (ld. 5.1. táblázat) alapvetően két részre lehet osztani attól függően, hogy nagy vagy kicsi permeabilitású membránt használunk. Nagy permeabilitású anyagokat alkalmazhatunk, ha nem szükséges a nagy szelektivitás. Pl. oxigénben dúsított levegő előállítására, vagy égetéshez; steril levegő aerob fermentációkhoz. De ide tartozik a gőzök és a nem-kondenzálódó gázok elválasztása, pl. nitrogén szeparációja levegőből, vagy metán kinyerése hosszabb szénláncú szénhidrogének mellől. Ezeknél nagyobb szelektivitás érhető el viszonylag jó áteresztőképesség mellett. A hidrofób elasztomer anyagok permeabilitása sokkal kisebb nitrogénre vagy metánra nézve, mint szerves gőzökre, így ezekre az alkalmazási területekre igen előnyös, ha jó áteresztőképességű membránt választunk.

5.1. táblázat: A gázszeparáció alkalmazási területei

<b>Alkalmazások</b>
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> szeparációja pl. CH <sub>4</sub> földgázból való kinyerésekor
H <sub>2</sub> és He elválasztása más gázoktól vegyipari célokra
H <sub>2</sub> S szeparációja metántól földgázokból
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> elválasztása oxigénben illetve nitrogénben dúsított levegő előállításánál
H <sub>2</sub> O (vízgőz) eltávolítása gázokból (légkondicionálás)
SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> és NO <sub>x</sub> kinyerése füstből, hulladék gázokból

Közepes szelektivitás eléréséhez kis permeabilitású membrán anyagokat célszerű választani, amelyek üveges állapotú polimerek lehetnek. A gyakorlatban a permeabilitás és a szelektivitás közötti egyensúly megteremtésével lehet hatékony membrános eljárásokat kidolgozni.

#### **5.4. Bio hidrogén tisztítása membrános művelettel**

A biohidrogén szeparáció igen komplex mérnöki feladat. Ennek oka, hogy a hidrogén nem önmagában, tisztán keletkezik, hanem a fermentáció jellegétől függő szennyezett egyéb gázokkal, főként szén-dioxiddal, de emellett számolni kell bizonyos nyomgázok jelenlétével is,

úgy mint kén-hidrogén, ammónia, nitrogén. Emellett, a fermentort elhagyó gázelegység telített vízgőzzel. Ezért jelentkezik kifejezetten hátrányként, hogy az általános gyakorlat szerint, a szakirodalmi publikációk döntő részében csupán ideális körülmények között (tisztá, egykomponensű gázokkal) tesztelik a membránokat. Eme módszer hátulütője, hogy a kapott eredmények, a meghatározott permeabilitás és szelektivitás értékekkel csupán becsülni tudjuk az adott gáz szeparációs membrán valós kondíciók közötti viselkedését, amikor is egy bonyolult összetételű gázkeverékből kell megoldani a hidrogén minél szelektívebb kinyerését, koncentrációját. Másként fogalmazva, az esetek nagy részében semmit sem tudunk a gáz szeparációs membránok felhasználhatóságáról, igénybevétel miatt bekövetkező öregedéséről, várható élettartamáról, s ezen információkat csak és kizárólag kevert (biner-, terner-, kvaterner-, valamint nyers fermentációs elegyek) gázokkal végzett, tartami mérések elvégzésén keresztül tudjuk megszerezni.

Az ideális körülmények között meghatározott permeációs viselkedéshez viszonyított eltérés fő oka, hogy a gázkomponensek jelentősen képesek befolyásolni egymás transzport tulajdonságait, s kölcsönhatásba lépnek a membrán anyagával (akár módosítva is azt). Ezen folyamatok eredőjeként egy megváltozott szeparációs hatékonysággal kell, hogy számoljunk (legtöbbször szelektivitás csökkenés, permeabilitások növekedése), mely jellemzően még inkább számottevő nagy betáplált nyomások alkalmazása esetén, pl. a szén-dioxid okozta ún. *plaszticitáció (penetrant induced plasticization)* kialakulása miatt. Az eddigiek alapján nyilvánvaló, hogy a szeparálandó gáz összetétele, valamint a membrán üzemeltetési körülményei, mint említésre került a nyomásviszonyok, ezen felül pedig az elválasztás hőmérséklete szignifikáns hatással rendelkeznek. Például a vízgőz olyan komponens, mely bizonyítottan képes koncentráció-polarizáció létrehozására, ami a szeparációs hatékonyságot negatívan befolyásoló jelenség.

A hidrogén koncentrációjára alkalmas polimer membránok között alapvetően két jól elkülöníthető csoportból, (1) H<sub>2</sub>-szelektív és (2) CO<sub>2</sub>-szelektív választhatunk. Előbbi csoport tagjainak jellemzője, hogy a hidrogén, mint termék a permeátumban dúsul, míg utóbbi esetben ezen értékes komponens a retentátumban koncentrációját növeli. Fontos megjegyezni, hogy a két különböző osztályba tartozó gáz szeparációs membránok üzemeltetési körülményei távol eshetnek egymástól, melynek oka a membránok anyagainak jelentősen eltérő jellegzetességeiben és ebből adódó viselkedésében keresendő.

Hogy a két típus közül melyiket válasszuk, nagyban függhet a tervezett szeparáció jellegzetességeitől, de az általában mindenképp előnyös, ha a termék hidrogén upstream oldali nyomáson vagy ahhoz közel marad, hiszen így egy energiaigényes rekomprimálást akár el is

lehet kerülni, amennyiben a gázra a technológia valamely következő lépésében nyomás alatt van szükség. Ilyen kívánalmak esetén a CO<sub>2</sub>-szelektív membránok választása célszerű lehet.

A szeparációs folyamat egy további, kiemelten fontos paramétere az ún. permeátum elvételi arány (*stage-cut*), mely nagymértékben hat az elérhető hidrogéntisztaságra. Ez a mérőszám tulajdonképpen azt mutatja meg, hogy a membránra betáplált gázáram mekkora részét vesszük el permeátumként.

A membránok konfigurációja, geometriája szintén lényeges kérdésként jelenik meg. Alapvetően elmondható, hogy gázszeparációs célra leginkább ún. kapilláris csöves (*hollow-fiber*) kialakítást alkalmaznak, melyek előnye a relatíve kis modul térfogatban elérhető nagy permeációs felület.

Mint a membránok előnyei között ismertetésre került, körültekintő tervezéssel jól csatolhatók bioreaktorokhoz, potenciálisan akár biohidrogén fermentorokhoz. Az ilyen integrált konstrukcióban a hidrogén termelése és tisztítása, magyarul az upstream és downstream műveletek egy berendezésen belül valósulhatnak meg. Ennek pozitív hozadéka lehet, hogy a hidrogén folyamatos eltávolítása, más szóval fermentorbeli parciális nyomásának csökkentése kedvezően hat a hidrogéntermelő mikrobakonzorcium aktivitására, hatékonyságára. Továbbá, a szeparációval integrált bioreaktor lehetőséget ad arra, hogy a membránt direkt módon teszteljük a nyers, mikrobiológiai eredetű gázeleggyel, s ily módon egy reális képet kaphatunk a membránok valós teljesítőképességéről, valamint annak időbeli változásáról.

## 6. PERVAPORÁCIÓ

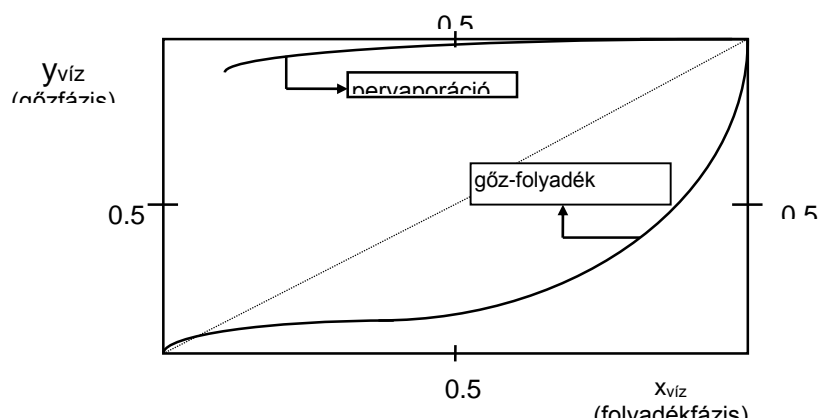
### 6.1. Bevezetés

A pervaporáció (*pervaporation*), vagy pervaporatív szeparáció olyan membrános technika, ahol a folyadék elegy elválasztása részben elpárologtatással együtt megy végbe. Az eljárás hajtóereje a koncentrációgradiens, bár a nyomás is szerepet játszik az elválasztáskor. A művelet során az elválasztandó folyadékelegy érintkezik a membránnal a primer oldalon atmoszférikus nyomáson, míg a permeátum gőzfázisként nyerhető ki a szekunder oldalon, kis (parciális) gőznyomást alkalmazva. Ezt vivőgáz vagy vákuum segítségével lehet megvalósítani.

### 6.2. . A pervaporáció mint művelet

A pervaporáció meglehetősen komplex folyamat, anyag- és hőátadás egyaránt lejátszódik. A membrán gátat képez a folyadék- és a gőzfázis között, s benne történik meg maga a fázisváltás (folyadék - gőz). Ez azt is jelenti, hogy a permeálandó komponens párolgásához szükséges hőt biztosítani kell a folyamat során.

Mivel mind a folyadék, mind a gőze jelen van, a pervaporációt sokszor a desztillációhoz hasonlítják. Ha egyfajta extraktív desztillációként fogjuk fel a műveletet, a membrán a harmadik komponens. A desztillációnál a szeparáció a gőz-folyadék egyensúlyon alapul, míg a pervaporációnál a komponensek oldhatósági és diffuzivitási különbségén. A gőz-folyadék egyensúly azonban jelentős hatással van a pervaporációnál lejátszódó szeparációra, mivel közvetlenül befolyásolja a hajtóerőt. A 6.1. ábrán a gőz-folyadék egyensúlyi görbe és a pervaporációs jellemzők egyaránt láthatók etanol-víz elegy esetén (hőmérséklet: 20 °C).



6.1. ábra: Gőz-folyadék egyensúlyi görbe és a pervaporáció jellemzői etanol-víz elegyre vonatkozóan (PAN membrán)



A pervaporáció folyamata lényegében három lépésből áll:

- szelektív szorpció a membrán primer oldalán
- szelektív diffúzió a membránon át
- deszorpció a gőzfázisba a permeátumoldalon

A pervaporációnál lejátszódó transzport ennek megfelelően az ún. oldódási-diffúziós mechanizmussal írható le, ahol a szelektivitást a szelektív szorpció és/vagy a szelektív diffúzió határozza meg. Valójában ugyanazok a membránok használhatók itt is, mint a gáz-szeperációnál, mivel az elválasztandó komponensnek a membránhoz való affinitása a pervaporációnál is igen fontos. Azonban a folyadékok affinitása a polimerek felé jóval erősebb, mint a gázoké, így oldhatóságuk is sokkal jobb (ahogyan a gőzüké is).

A pervaporáció legfontosabb műveleti paraméterei – a többi membrános eljáráshoz hasonlóan – a fluxus és a szelektivitás. Ezek a definícióit a pervaporációnál a következőképpen szoktuk megadni. A fluxus az a permeátum mennyiség, amely egységnyi idő alatt a membrán egységnyi felületén átjut. Mértékegysége lehet pl. kg/h.m<sup>2</sup>, vagy dm<sup>3</sup>/h.m<sup>2</sup>. A szelektivitás definíciója:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (6-1)$$

ahol  $y_A$  és  $x_A$  az A komponens koncentrációja a permeátumban, illetve a betáplált elegyben, míg  $y_B$  és  $x_B$  hasonlóképpen a B komponens koncentrációja.

Egy adott komponens permeabilitását a diffuzivitása és az oldhatósága szorzataként adtuk meg a gáz szeperációnál. Ez pervaporációnál is alkalmazható, folyadékok esetén azonban a diffuzivitás és az oldhatóság nem állandó, hanem erősen függ az összetételtől.

### 6.3. Membránok, alkalmazási területek

A pervaporációhoz – a gáz szeperációk döntő többségéhez hasonlóan – nem-pórusos (ún. film-) membránokat használnak. A membránnal szemben támasztott követelmények is hasonlóak. Ennek megfelelően itt is elsősorban aszimmetrikus és kompozit membránokat

alkalmaznak leginkább. Fontos, hogy a támasztóréteg pórusai megfelelő méretűek legyenek. Ha túl kicsik, a nyomásvesztés akkor lehet, hogy kapilláris kondenzáció játszódik le a permeátum oldalon. Viszont ha túl tágasak a pórusok, akkor nehézséget jelenthet a hibamentes, vékony szelektív réteg felvitele. Ezért sokszor háromrétegű kompozit membránokat állítanak elő pervaporációs célokra. Az előállítási technikák gyakorlatilag ugyanazok, mint amiket a gázszeparációnál leírtunk.

A membrán anyagának kiválasztása az alkalmazástól függ. A gázszeparációtól eltérően az elasztomerek nem mutatnak sokkal nagyobb permeabilitást, mint az üveges állapotú polimerek. A folyadékok nagyobb affinitása miatt azonban az elválasztandó komponensek igen nagymértékben megváltoztathatják a polimer belső szerkezetét. Ráadásul a duzzadás során az a hőfok is csökkenhet, amely fölött még üveges állapotú a polimer. A polimer duzzadása a pervaporáció során bizonyos határok között előnyös, sőt kívánatos. Ez ugyanis növeli a permeabilitást. Ha viszont túlságosan nagymértékű a duzzadás, az jelentősen csökkentheti a szelektivitást. Az optimum valahol e két szélsőség között van, a membrán súlyára vonatkoztatva 5-25 % körül. A kristályos állapot a membránon belül nem előnyös, mert csökkenti a permeabilitást. Keresztkötést azokban az esetekben szoktak alkalmazni, amikor a membrán különben túlságosan megduzzadna.

Az alábbiakban néhány polimertípust soroltunk fel, amelyeket pervaporációs elválasztásokhoz fejlesztettek ki:

- poli-metil-glutamát (PMG)
- poli-dimetil-sziloxán (PDMS)
- poli-vinilalkohol (PVA)
- cellulóz acetát (CA)
- poli-akrilonitril (PAN)
- poli-tetrafluoretilén (PTFE)
- poli-vinilpirrolidon (PVP)
- sztírol-butadién gumi (SBR)
- nitril-butadién gumi (NBR)
- cellulóz tripropionát (CTP)
- poli-akril sav (PAA)

A pervaporációs elválasztás akkor hatékony igazán, ha híg oldatok esetén használjuk, kismennyiségű vagy nyomnyi szennyezés eltávolítására (6.1. táblázat). A membránok szempontjából alapvetően három terület különböztethető meg:

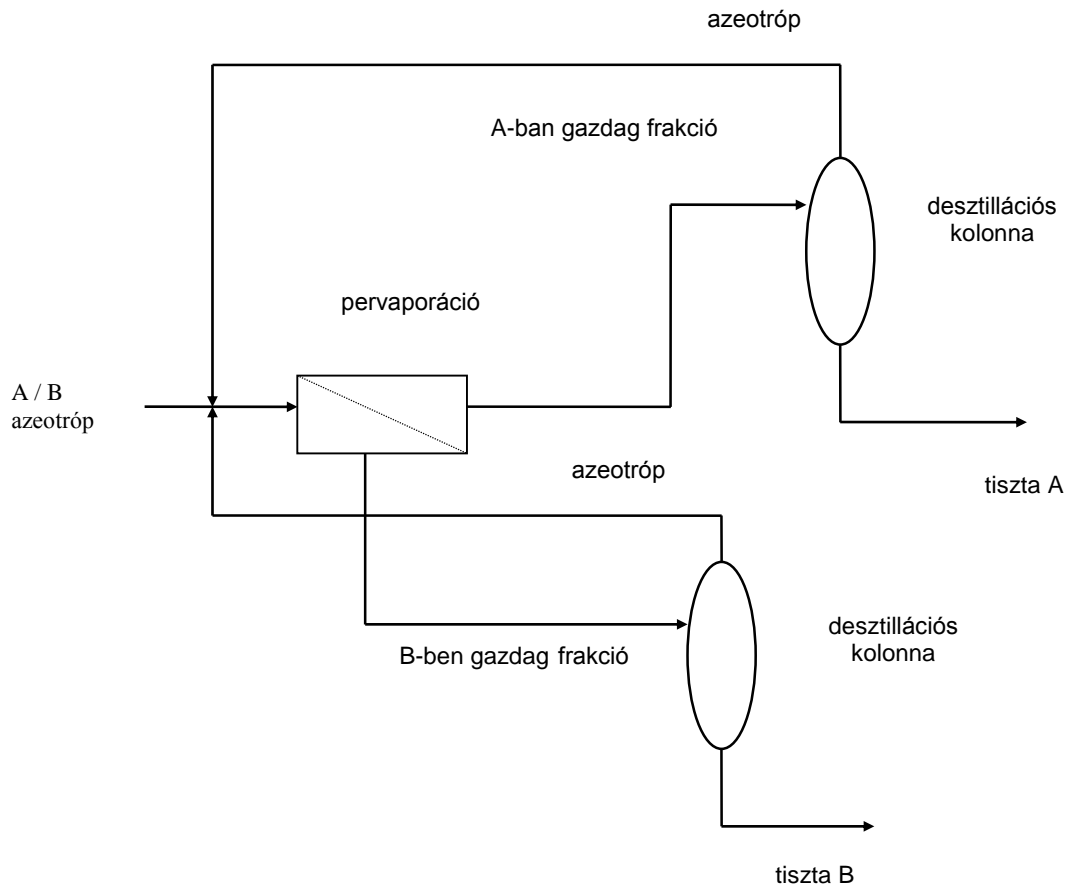
- hidrofil membránokat célszerű használni víztelenítésre,
- a hidrofób membránok alkalmasak szerves anyagok vizes oldatokból történő eltávolítására,
- organofil membránok alkalmazhatók szerves-szerves elegyek szeparációjánál.

6.1. táblázat: A pervaporáció alkalmazási lehetőségei

Membrán típusa	Alkalmazás
Hidrofil membrán	etil-alkohol, propil-alkohol, i-butil alkohol és egyéb oldószerek vízmentesítése, regenerálása
Hidrofób membrán	ipari szennyvízből kismennyiségű (illékony) szerves anyag (pl. fenol) eltávolítása alkohol kinyerése a fermentáció során illékony zamat és aromaanyagok kinyerése
Organofil membrán	aromás vegyületek szeparációja finomítói elegyekből; extrahálószer regenerálása; használt oldószerek tisztítása

A pervaporációt tehát elsősorban kis mennyiségben jelen levő folyadék folyadék-elegytől való elválasztására szokták alkalmazni. Ha nagy szelektivitású membránt használunk, csupán a tiszta, kinyerendő komponens elpárolgásához szükséges hőt kell biztosítanunk. Ez a tény igen vonzóvá teszi a pervaporációt az azeotróp elegyek szétválasztásánál. Ilyen esetekben ugyanis a "normál" desztilláció nem alkalmazható. Sok, azeotrópot képező víz-szerves oldószer biner elegy víztelenítése megoldható pervaporációval. Azonban, ha az azeotróp összetétel valahol az 50 %-os összetétel körül van, akkor a pervaporációt érdemesebb desztillációval kombinálva alkalmazni, ahol a pervaporációt csak az azeotróp összetétel „megtörésére” használjuk. Az

ilyen hibrid eljárások (6.2. ábra) sok esetben rendkívül hatékonyak és gazdaságosabbak, mint a hagyományos, külön-külön alkalmazott szeparációs módszerek.

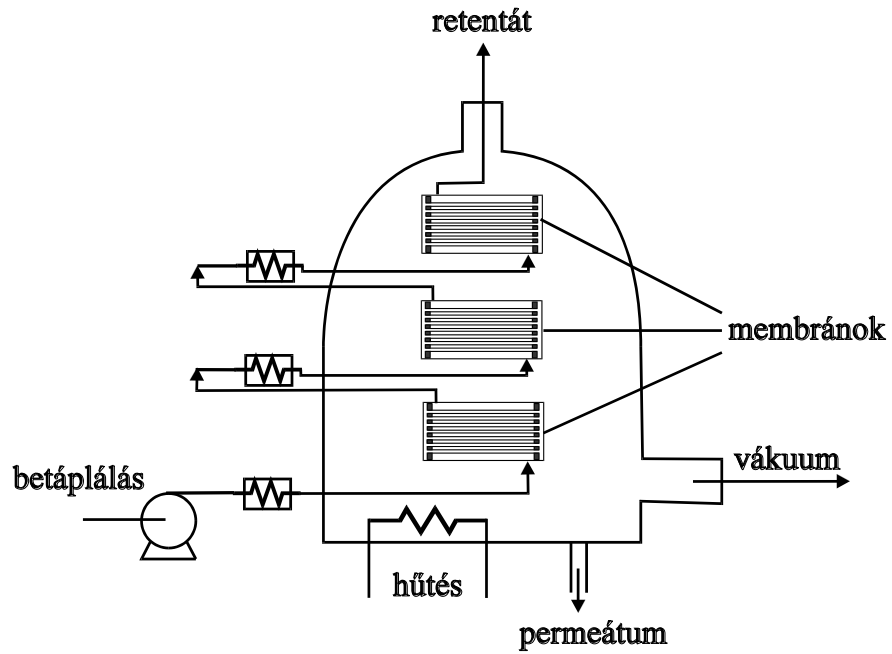


6.2. ábra: Hibrid desztillációs/pervaporációs művelet vázlata azeotróp elegyek szétválasztására

A pervaporációt elsősorban a vegyiparban alkalmazzák ipari méretekben, bár manapság már található üzemek az élelmiszeripar és a gyógyszeripar területén is. A leginkább preferált terület az oldószerek, azon belül is az alkoholok (etanol) víztelenítése. A 6.3. ábrán egy nagyipari méretű, folyamatos működtetésű pervaporációs berendezés vázlata látható.

A 6.3. ábrán vázolt berendezésnél három, egymáshoz sorosan kapcsolt ún. „nyitott” lapmodul található egy harang alakú saválló acélból készült konténerben, amelyet vákuum alá helyeznek. Mindegyik modul egy-egy sorozatnyi lapmembránt tartalmaz, amiket inert szövet

választ el. A betáplált elegyet előmelegítik, illetve a modulok között újra felmelegítik. Az elpárolgó permeátum a konténer hűtött falára csapódik le, amelyet aztán összegyűjtenek.



6.3. ábra: Ipari méretű pervaporációs berendezés felépítése

## 7. VIVŐANYAGOS TRANSZPORT (FOLYADÉK MEMBRÁNOK)

### 7.1. Bevezetés

Az eddigiek során a membránt szilárd anyagként írtuk le. Azonban definíciója nem zárja ki, hogy egy folyadék, vagy folyadékfilm válasszon szét két fázist egymástól. Amint az a Membránok előállítása című fejezet utolsó bekezdésében olvasható, léteznek olyan membránok, amelyeknél a szeparáció, a transzport nem a membrán anyagán, tulajdonságain múlik, hanem egy speciális vivőanyagon. A szilárd membránokhoz hasonlóan itt is akkor fog fellépni szeparáció, ha a komponenseknek a folyadékfilmben való oldhatósága és diffuzivitása különbözik. Mindazonáltal, ha egy vivőanyag található a membránon belül, amely komplexet képez egy adott komponenssel, a fluxus nagymértékben növelhető. Ha ezt a vivőanyagot a folyadék membránban oldjuk, akkor mozgékony lesz. Szilárd membránok esetén viszont a vivőanyagot fizikai vagy kémiai úton lehet kötni, rögzíteni a membránhoz. Ebben az esetben természetesen mozgékonyága jelentősen lecsökken. Ezért a vivőanyagot túlnyomó többségben folyadék membránok alkalmazásával történik.

A vivőanyagot transzport (*facilitated, vagy carrier mediated transport*) jellegzetessége az, hogy a művelet során reverzibilis kémiai reakció, vagy komplex képzés játszódik le a diffúziós folyamattal párhuzamosan. E két folyamat egymáshoz viszonyított sebessége alapján két esetet lehet megkülönböztetni:

- a diffúzió a sebességet meghatározó lépés (a reakció gyors)
- a reakció a sebességet meghatározó lépés (lassú reakció és viszonylag gyors diffúzió)

Ez utóbbi eset meglehetősen ritkán fordul elő, így a továbbiakban csak az első esetre koncentrálnunk.

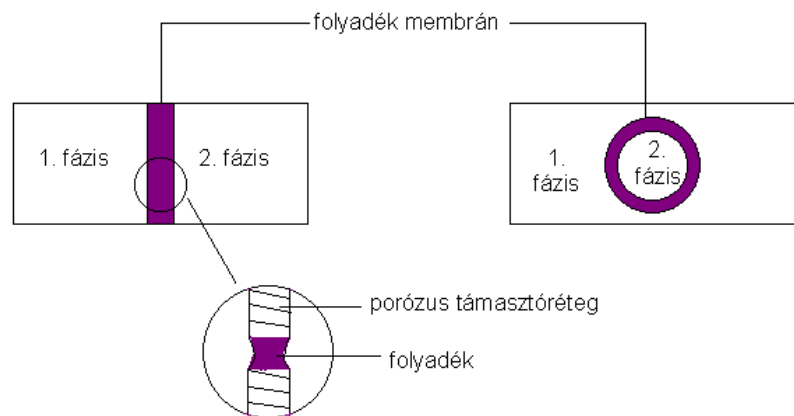
### 7.2. Folyadék membránok (*liquid membranes*)

A folyadék membránoknak két alapvető típusa létezik, amint az a 7.1. ábrán látható.

A.) A folyadékfilmet pórusos szilárd membrán pórusaiban rögzítjük. A szilárd membrán csupán mint a folyadékfilm támasztórétege funkcionál. Ezt a fajta membránt rögzített vagy támasztóréteges folyadék membránnak (*supported liquid membrane, SLM*) hívjuk. Ilyen

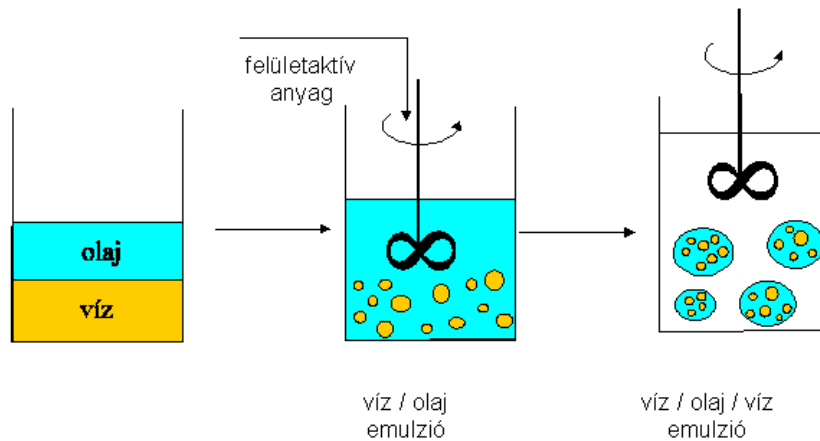
membrán könnyen előállítható hidrofób pórusos membrán impregnálásával, ahol a megfelelő szerves oldószer abszorbeálódhat a membrán pórusaiba.

B.) A másik típusú folyadék membrán az ún. emulziós fajta (*emulsion liquid membrane, ELM*). Ennek elkészítése úgy történik (7.2. ábra), hogy két nem elegyedő fázist (pl. vizet és olajat) erőteljesen összekeverünk, s így emulziós cseppecskék képződnek (0,5-10  $\mu\text{m}$  méretben), amiket felületaktív anyag hozzáadásával lehet stabilizálni. Ezt a - tegyük fel, hogy víz-az-olajban - emulziót egy nagyobb edénybe öntve, amely esetünkben vizesfázist tartalmaz, víz-olaj-víz emulzió képződik, ahol a koncepció szerint az olajfázis lesz a folyadék membrán.



7.1. ábra: A folyadék membránok típusai

Az elválasztandó komponens(ek)e)t tartalmazó fázis az esetek többségében vizes oldat, így a folyadék membrán általában vízzel nem elegyedő szerves fázis. E folyadék membránoknál a szelektivitást túlnyomórészt az elválasztandó



7.2. ábra: Emulziós folyadék membrán készítése

komponensnek a vizes fázis és a szerves oldószer közötti megoszlási hányadosa határozza meg. Így a művelet szelektivitása nem túl nagy. Jóval nagyobb szelektivitást lehet azonban nyerni, ha a folyadék membránhoz olyan vivőanyagot adunk, amelynek kifejezett affinitása van egy adott komponenshez. Ezáltal a vivőanyag meggyorsíthatja a komponens transzportját. Ezt a fajta műveletet nevezzük vivőanyag transzportnak. A kálium ionok transzportját pl. korona éterek képesek jelentősen felgyorsítani, mivel reverzibilis komplexet képeznek vele.

A vivőanyag transzport során tehát az adott komponens elválasztását nagymértékben segíti egy speciális vivőanyag. Gyakran előfordul az is, hogy két komponens transzportját összekapcsolják, ezt kapcsolt transzportnak (*coupled transport*) hívják. Két fajtáját lehet megkülönböztetni:

- egyenáramú transzport, ahol a két komponens ugyanabban az irányban áramlik
- ellenáramú transzport, ahol a két komponens ellentétes irányban mozog.

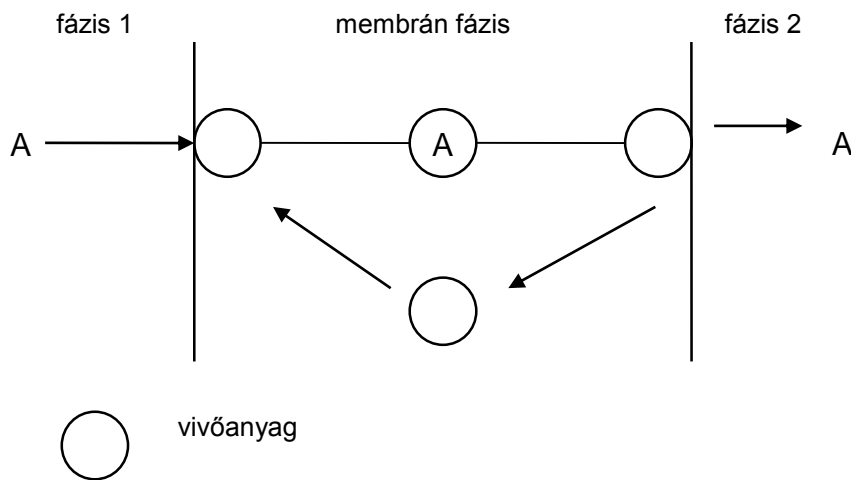
Egyenáramú transzport játszódik le pl. ionok esetén. Kationok transzportja során anionok transzportja is fellép, a semlegesség megőrzése céljából.

Az ellenáramú transzport rendkívül érdekes lehet, mivel általa megvalósítható bizonyos esetekben a komponens transzportja saját koncentráció gradiense ellenében, vagyis a hígabb oldat felől a töményebbe.

A vivőanyag transzport lejátszódási mechanizmusának lépései a következők (7.3. ábra):



- a komponens (A) beoldódása a (folyadék) membránba
- komplex képződése a fázis-membrán határfelületen
- a vivőanyag-komponens komplex diffúziója a membránon át
- a komplex megszűnése, szétesése
- a komponens kiszabadulása a membrán fázisból
- a szabad vivőanyag molekula visszadiffundál



7.3. ábra: Vivőanyag transzport folyadék membránban

A vivőanyag transzport legfontosabb jellemzője a komplexképzés. Ennek reverzibilisnek kell lennie, különben transzport nem jön létre. A vivőanyag és a komponens közötti affinitás igen tág határok között változhat. Ha az affinitás igen nagy, erős komplex jön létre, ami viszont lassú komplex-felbomláshoz vezethet. Míg gyenge komplex esetén az affinitás gyengébb, a komplexképződés lassabb, s a művelet szelektivitása megint csak kicsi. Egy optimumot kell tehát találni. A szóba jöhető reverzibilis komplexek kötési energiái tipikusan a 10 és 50 kJ/mol tartományba esnek, amelyek pl. a hidrogénkötés, sav-bázis, kelát-, klatrát-komplex típusú kölcsönhatásoknak felelnek meg.

Amint az az előzőekből kiderült, a vivőanyag transzportnál tehát két effektusnak van döntő szerepe: a határfelületi komplex képződési/bomlási sebességének és a komplex membránon keresztüli diffúziójának. E két folyamat együttes fellépésének eredményeként a

fluxus itt már nem arányos a hajtóerővel, sőt az elválasztandó elegyben jelenlévő komponens igen kicsi koncentrációjánál is számottevő fluxus érhető el.

A vivőanyag transzportnál kihasznált kölcsönhatás tehát leggyakrabban a komplexképzés. Az utóbbi időszakban azonban más kölcsönhatások alkalmazási lehetőségeit is vizsgálni kezdték, ilyen pl. az ionos kapcsolódás, az affinitáson alapuló kölcsönhatás (akár az antigén-antitest reakció), vagy a szubsztrát és az enzim között létrejövő kötés.

### **7.3. Membrántípusok, alkalmazástechnikák**

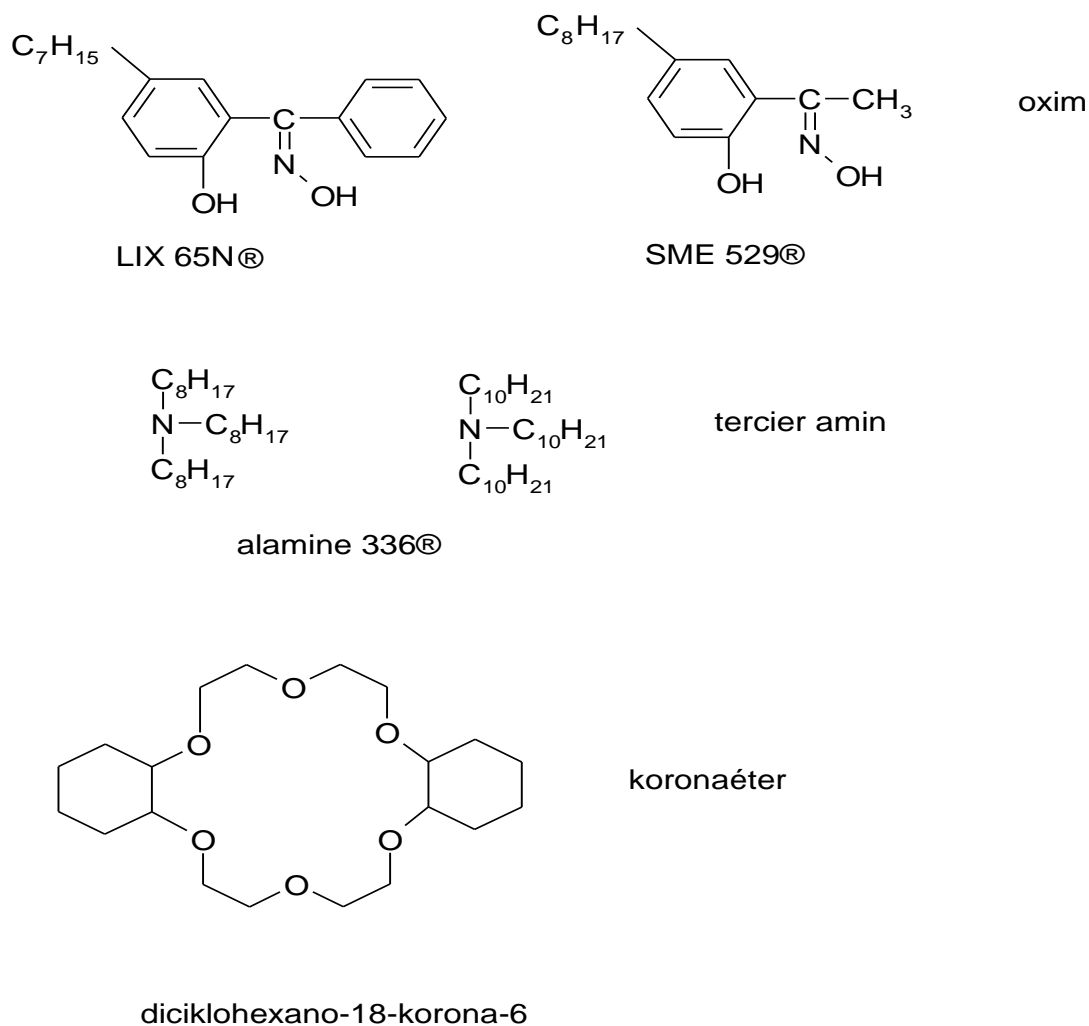
A vivőanyagos folyadék membránok két alapvető összetevője a szerves oldószer és a vivőanyag. Támasztóréteges folyadék membránoknál ide kell még sorolnunk a membránt is. Ezek anyagának kiválasztása döntő fontosságú a hatékony elválasztás megvalósításánál. A membrán szerepe ennél a szeparációnál csupán a megfelelő támaszték biztosítása. A szilárd membrán megfelelő pórusokkal kell, hogy rendelkezzen a felületén és teljes szerkezetében, hogy optimális fluxust érhesünk el. A leggyakrabban alkalmazott hidrofób membránanyagok a poli-propilén, poli-etilén és a poli-tetrafluor-etilén. A másik követelmény az, hogy a membrán vékony legyen, hiszen a fluxus fordítottan arányos a membrán vastagságával (ha a koncentráció-polarizáció hatását elhanyagoljuk).

A szerves oldószer kiválasztása során is érdemes betartani néhány alapvető követelményt. A szerves oldószernek nem szabad oldódnia a vizes fázisban, s illékonyága is kicsi legyen. Ezeken túl természetesen oldódnia kell benne a vivőanyagnak és a komplexnek is. Egy másik igen fontos paraméter a szerves fázis viszkozitása. Sok esetben a vivőanyag illetve a komplex jelentősen megnöveli a folyadék viszkozitását, s mivel a diffuzivitás fordítottan arányos a viszkozitással, lassíthatja a folyamatot. A vivőanyag koncentrációjának növelésével tehát csak egy bizonyos határig növelhetjük a fluxust, utána a szerves fázis viszkozitása annyira megnőhet, hogy a fluxus csökkenni kezd.

A támasztóréteges folyadék membránok alkalmazásánál felmerülő legsúlyosabb probléma a pórusokban elhelyezkedő folyadék instabilitása. Bármilyen kevésbé is oldódik a választott szerves oldószer a vizes fázisban, a szeparáció folyamán hosszabb idő alatt az oldószermolekulák emulziós cseppeket képezhetnek a vizes oldattal, s így jelentős mennyiségű oldószert veszíthetünk el. Ráadásul felléphet vivőanyag-vesztés is. Az általában nagy ionerősség miatt az ozmózisnyomás-különbség is jelentős lehet, ami szintén növeli a rendszer instabilitását.

E problémák kiküszöbölése érdekében a folyadék membrán fázist gélessé lehet alakítani. Kis mennyiségű zselizáló ágens, polimer hozzáadásával (pl. poli-vinil-klorid, poli-akrilnitril) a folyadék film erősen duzzadó keresztmetsésű polimerként (gél) fog viselkedni, folyadék helyett, s így a rendszer stabilitása növelhető.

A vivőanyag kiválasztása kulcsfontosságú ennél a szeparációnál. Gyakorlatilag minden egyes elválasztani kívánt komponensnek külön meg kell keresni a megfelelő vivőanyagot, ami igen nehézvé teszi a feladatot. A folyadék-extrakció során nyert információk sokat segíthetnek a kiválasztásnál. A napjainkig viszonylag gyakran alkalmazott vivőanyag-típusok az oximok, tercier aminok, koronaéterek, kobalt-komplexek (7.4. ábra).



7.4. ábra: Gyakran alkalmazott vivőanyag molekulák

A folyadék membránok alkalmazása eddig a kationok, anionok, gázok és bizonyos kis molekulatömegű szerves molekulák csoportjára korlátozódott (7.1. táblázat). Kationok és anionok elválasztására viszonylag könnyű vivőanyagot találni, s igen jó hatékonysággal lehet megoldani réz, higany, nikkel, kadmium, cink, ólom (környezetvédelem!), illetve az anionok közül a nitrát, kromát és egyes uránt tartalmazó anionok kinyerését.

A gázok elválasztása teljesen más eset. Itt az oxigén-nitrogén elválasztását, kénhidrogén földgázból való kinyerését, valamint az ammónia, kén-dioxid, és NO<sub>x</sub> füstgázokból történő eltávolítását kell megemlítenünk.

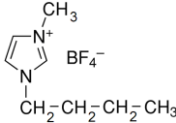
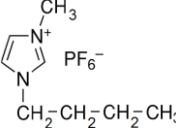
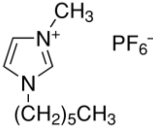
Végül a szerves molekulák csoportjából két példa: szénhidrogéneket szeparáltak folyadék membránokkal (alifás-aromás elválasztás), illetve fenolt nyertek ki szennyvízből.

7.1. táblázat: Folyadék membránok alkalmazási területei

<b>Alkalmazások</b>	
Kationok kinyerése	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
Anionok kinyerése	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Gázok elválasztása	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> szeparáció, H <sub>2</sub> S kinyerése földgázból NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> és SO <sub>2</sub> elválasztása füstgázokból
Szerves anyagok szétválasztása	Benzol/hexán Xilol izomerek Fenol kinyerési szennyvízből

A gázok elválasztására egy konkrét példát mutatunk be, ahol nem-illékony, környezetbarát ionos folyadékokat használtunk (egyetlen) vivőanyagként. Polivinildifluorid (PVDF) membrán volt a támasztóréteg, amelynek nagy porozitása, kiváló kémiai- és hőstabilitása alkalmassá tette erre a feladatra. Háromféle ionos folyadékot vizsgáltunk (7.2. táblázat), s a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gázelegy elválasztását tanulmányoztuk. Méréseink alapján kiderült, hogy 30 °C-on, 2 bar nyomáskülönbség mellett mindhárom ionos folyadék a CO<sub>2</sub>-ra szelektív. A pontos szelektivitási értékeket a táblázat mutatja.

7.2. táblázat: A gázseparációnál használt ionos folyadékok

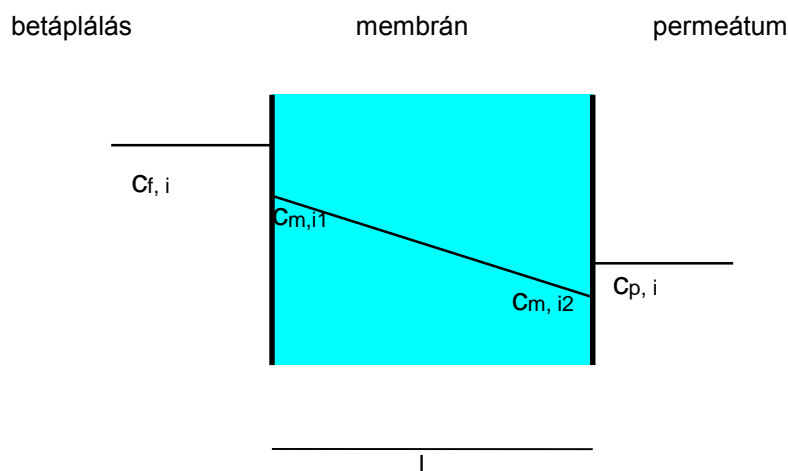
Rövid név	Név	Szerkezeti képlet	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> szelektivitás
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metil imidazolium tetrafluor-borát		52,3
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-butil-3-metil imidazolium hexafluor-foszfát		70,1
[hmim][PF <sub>6</sub> ]	1-hexil-3-metil imidazolium hexafluor-foszfát		21,1

## 8. DIALÍZIS

### 8.1. Bevezetés

A membrános műveletek közül a dialízis volt az első, amelyet ipari méretben kezdtek használni a cellulóz feldolgozás során ún. Cerini dializátorként Olaszországban 1930 körül. Manapság a legnagyobb felhasználók a művese állomások.

A dialízis (*dialysis*) olyan membrános eljárás, ahol a komponensek saját koncentrációgradiensük szerint diffundálnak át a membrán egyik oldaláról a másikra. Az elválasztás alapja a komponensek diffúziós sebessége közötti különbség, amely a móltömegbéli (méret) és az oldhatóságbeli különbségre vezethető vissza. A dialízis vázlatát a 8.1. ábra mutatja. Ahhoz, hogy magas fluxust érjünk el, a lehető legvékonyabb membránt kell alkalmazni.



8.1. ábra: Koncentráció profilok a dialízis során

Dialízis során a transzport nem-pórusos membránon keresztül, diffúziós mechanizmussal játszódik le. A diffúziós ellenállás csökkentése érdekében duzzadó membránokat használnak. A "normál" dialízis folyamán semleges molekulákat választunk szét. Ha elektrolitok szeparációja a cél, ahol az ún. Donnan effektus felléphet, az a Donnan dialízis, vagy diffúziós dialízis.

## 8.2. Semleges molekulák dialízise

A „klasszikus” dialízis alapja a diffúzió, amelyre a Fick-törvény érvényes. Állandósult állapotban a transzportra ( $J$ ) felírható (integrálás után), hogy:

$$J_i = \frac{D_i}{l} \Delta c_i \quad (8-1)$$

ahol  $D_i$  a diffúziós koefficiens,  $l$  a membrán vastagsága.

A komponens diffúziójával párhuzamosan egy ozmotikus áram (oldószer) is elindul az ellenkező irányba, amely hígítani fogja a szeparálandó elegyet, s mértéke arányos az ozmotikus nyomás-különbséggel. A két áramlás tulajdonképpen csatolt áramlásként fogható fel. A komponens diffúziója következtében a két oldal közti koncentráció különbség csökken a folyamat előrehaladtával, az ozmózis nyomások közötti különbség is csökken, s így az ozmotikus áram is. Másrészt az oldószer áramlása szintén csökkenti a komponens koncentrációját, s ezáltal is hozzájárul a folyamat lecsengéséhez.

Dialízissel kis molekulatömegű komponenseket szoktak elválasztani nagyobbaktól. Elegendően nagy permeációs sebesség eléréséhez duzzadó membránokat alkalmaznak, ami azt is jelenti, hogy a membrán szelektivitása csökkeni fog. Egy optimumot kell tehát találni a diffúziós sebesség és a duzzadás mértéke között. Ezen felül a membránnak a lehető legvékonyabbnak kell lennie. Vizes oldatok dialíziséhez membránként hidrofil anyagokat használnak, az alábbi felsorolás szerint:

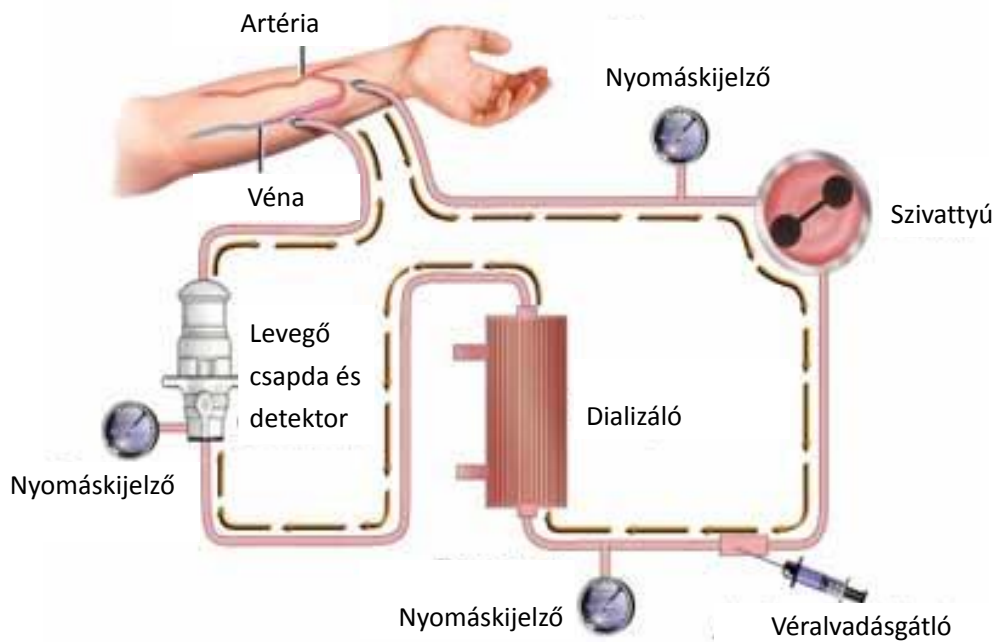
- cellofán, kuprofán, (regenerált cellulózok)
- cellulóz acetát,
- poliakrilsav,
- polivinilalkohol,
- polimetil-metakrilát,
- etilén és vinil-acetát (vagy vinil-alkohol) kopolimerje,
- poliéter.

Ha kevésbé hidrofil membránra van szükség, akkor pl. polikarbonátok alkalmazhatók.

### 8.3. Hemodialízis, hemoszűrés, egyéb alkalmazások

A dialízis messze leggyakoribb alkalmazása a hemodialízis, amely – a hasi, vagy más néven peritoneális dialízissel együtt – azon vértisztító eljárások közé sorolható, amiket végstádiumú veseelégtelenségben (urémiában) szenvedő betegeknél alkalmaznak szervezetük méregtelenítésére. E betegeknél ugyanis nagymértékben felhalmozódnak az ún. urémiás toxinok a kiválasztás elégtelensége miatt, s ezek nagy veszélyt jelentenek a szervezetre. Az urémiás toxinok közé tartoznak a kis molekulatömegű (max. 200 daltonig) anyagcseretermékek (pl. kreatinin, karbamid, húgysav, és a nitrogén, kálium, foszfor ionok..) és egyes oligopeptidek (5 000-10 000 dalton), amelyek fehérjék lebontásakor keletkeznek.

A hemodialízishez (8.2. ábra) napjainkban szinte kizárólag 0,8-2,5 m<sup>2</sup> felületű kapilláris membránmodulokat használnak. Igen fontos szempont itt a membrán anyagának biokompatibilitása. Manapság Magyarországon főleg regenerált cellulózt alkalmaznak, amelynek biokompatibilitása nem a legjobb, de viszonylag olcsó. A cellulóz-acetát illetve – triacetát membránok ilyen szempontból jobbak, de a biokompatibilitása a poli-szulfon membránoknak és a legutóbbi években felfedezett platinaháló hordozóra felvitt poli-akril-nitril membránoknak a legjobb (ezek természetesen rendkívül drágák).



8.2. ábra: Hemodialízis



A humán kezeléseknél rendkívüli módon ügyelni kell a higiéniaára. A dialízis modulok sterilizését általában etilén-oxiddal oldják meg, illetve azoknál a betegeknek, akik allergiásak erre az anyagra, sugárzással kezelik a modulokat.

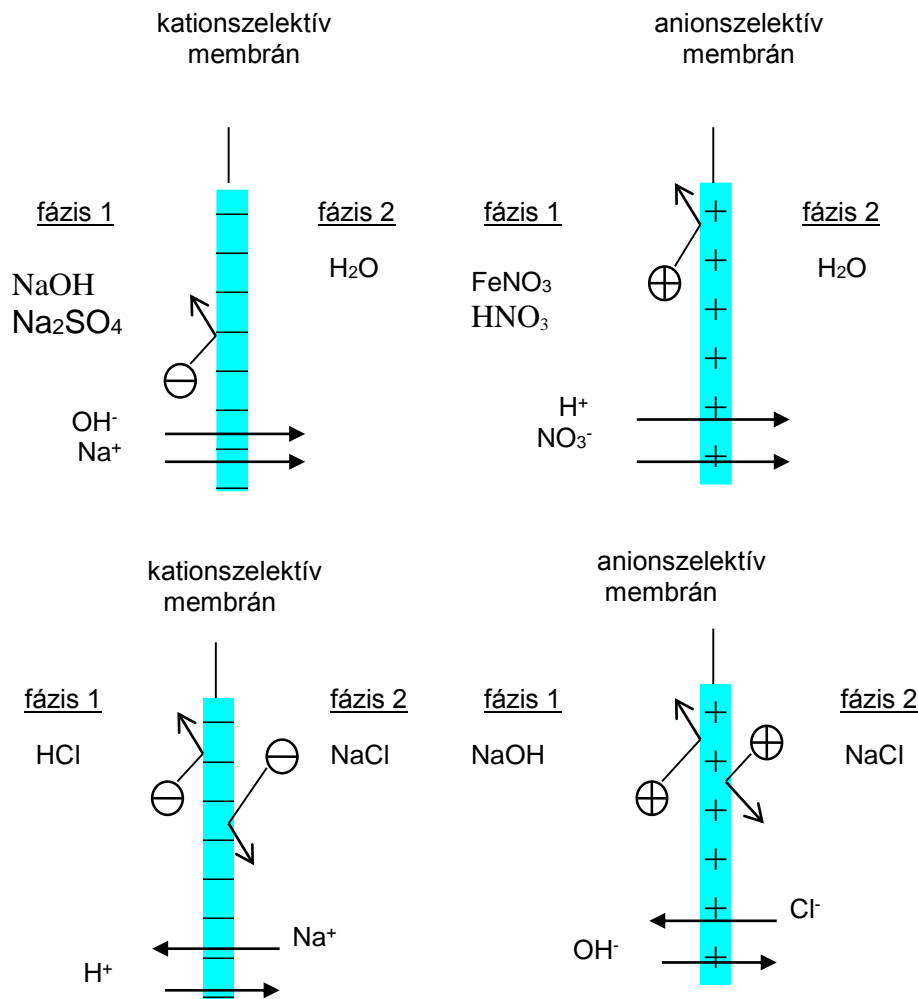
Maga a hemodialízis-kezelés úgy zajlik, hogy a beteg artériájából a vért 200 ml/perc sebességgel, szivattyúval áramoltatják a membrán belső csövecskéiben (*lumen*), majd onnan visszaáramlik a beteg vénájába. Ezalatt a modul külső köpenyében (*shell side*) 500 ml/perc sebességgel, ellenáramban ún. dializáló oldatot cirkuláltatnak, amelynek ionösszetétele az életfontosságú ionokra nézve izotóniás (fiziológiás sóoldat). Ebbe a vizes oldatba jutnak át az eltávolítandó ionok, molekulák. A permeáció mechanizmusa nem tisztán diffúzió, hanem – a membrán két oldala közötti transzmembrán nyomás (TMP) szabályozásával – konvektív áram is felléphet, ami segíti a folyamatot.

A nagyobb moltömegű (hulladék) anyagcseretermékek vérből való eltávolítására pórusos membránokat is használnak. Ekkor a folyamat neve hemoszűrés (*hemofiltration*), s igen hasonlít az ultraszűréshez. A hemoszűrés mechanizmusa eltér a hemodialízistől, s jóval magasabb fluxus is elérhető. Emiatt a beteg túl sok folyadékot veszíthet, amit a kezelés folyamán pótolni kell (nehogy a páciens kiszáradjon a művelet közben).

A dialízis alkalmazási területeihez tartozik még a viszkóz előállítása során a nátronlúg eltávolítása a kolloid hemicellulózsból, valamint alkoholmentes sör előállítása (alkohol kinyerés). De találkozhatunk dialízissel a biotechnológiában és a gyógyszeriparban is, ahol elsősorban sómentesítésre, biotermékek kinyerésére, tisztítására illetve frakcionálásra használják.

#### **8.4. Diffúziós dialízis**

A diffúziós dialízis során ionok áramlanak keresztül olyan membránokon, amelyek töltéssel rendelkeznek. A membrán két oldala közti koncentrációkülönbség – a dialízishez hasonlóan – itt is fontos szerepet játszik. Azonban az ionok/töltések jelenléte miatt ún. Donnan-egyensúly lép fel, amelynek során a fellépő transzportot a Nernst-Planck egyenlet írja le. Ez pedig az elektromos potenciál különbséget is figyelembe veszi. A 8.3. ábra mutatja a diffúziós dialízis eseteit.



8.3. ábra: A diffúziós és a Donnan-dialízis elve

Bázikus közegben kationszelektív membránt alkalmazva a membrán képes visszatartani az összes aniont, kivéve a hidroxil-ionokat, s így a nátronlúg visszanyerhető a sós oldatból. Hasonló folyamat játszódik le savas-sós oldatnál is. Itt pozitív töltéssel rendelkező anion-szelektív membránt alkalmazunk, amely minden kationt visszatart. Tehát a sav visszanyerhető.

A Donnan-dialízis koncepciója kissé eltér ezektől, bár a mechanizmus nagyon hasonló (ezért használjuk továbbra is dialízis szót). Itt is ionszelektív membránokat használunk. Kationszelektív membrán esetén a kationok (a proton is) képesek átdiffundálni a membránon. Esetünkben a proton a szekunder fázisba, míg a nátrium ionok a másik irányba (a semlegességre törekvés jegyében) haladnak. Mivel a proton mozgékonyága jóval nagyobb, elektromos potenciál lép fel, amely gyorsítja a nátrium transzportját. S ez a folyamat már nem írható le az

egyszerű, dialízisnél használt összefüggéssel. Anionszelektív membrán esetén a folyamat hasonló, csak itt az anionok képesek vándorolni a membránon át.

Mérnöki szempontból a diffúziós dialízis igen egyszerű és energiakímélő eljárás, ahol az oldatokat ellenáramban kell csupán áramoltatni a membrán két oldalán. Nem szükséges külső hajtóerő alkalmazása (mint pl. nyomás az ultraszűrésnél). A diffúziós dialízist sok helyütt alkalmazzák savak, illetve lúgok visszanyerésére. HF-t és HNO<sub>3</sub>-t gyakran használnak pl. a saválló acél gyártásánál. Ezek visszanyerése (FeNO<sub>3</sub> mellől) könnyen megoldható ezen az úton. Az ioncserélők regenerálására használt savak, illetve a textil üzemekben keletkező lúgos oldatok is visszanyerhetők így.

## 9. MEMBRÁN DESZTILLÁCIÓ

### 9.1. Bevezetés

A legtöbb membrános eljárás izotermikus művelet, ahol a hajtóerő a koncentráció-, nyomás-, vagy elektromos potenciálkülönbség. Vannak azonban olyan membrános technikák, ahol a két szeparált oldal között hőmérsékletkülönbség áll fenn. Ilyenkor hő áramlik a magasabb hőmérsékletű oldal felől az alacsonyabb felé. Ez a hőtranszport egyszerű egyenlettel írható le, amelyet Fourier-törvénynek nevezünk. E képletben a hőáramlást előidéző hajtóerő a hőfokkülönbség. A konduktív hőtranszport ( $J_h$ ) homogén membránon át tehát a következőképpen írható le:

$$J_h = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (9-1)$$

ahol az arányossági tényező,  $\lambda$ , a hővezetőképesség, mértékegysége  $W/m^{\circ}C$ . A (9-1) differenciálegyenlet állandósult állapotban  $T_o$  a primer oldali betáplálás hőfok és  $T_1$  a szekunder oldali hőfok közötti tartományban integrálható ( $l$  - a membrán vastagsága):

$$J_h = \frac{\lambda}{l} (T_o - T_1) \quad (9-2)$$

A hőtranszport mellett anyagáramlás felléphet, amit hő-ozmózisnak, vagy hő-diffúzióknak nevezhetünk. Ilyenkor fázisváltás nem történik. Ezek a membrános eljárások nem nyertek ez idáig gyakorlati alkalmazást. Ellentétben a membrán desztillációval, amit az alábbiakban ismertetünk.

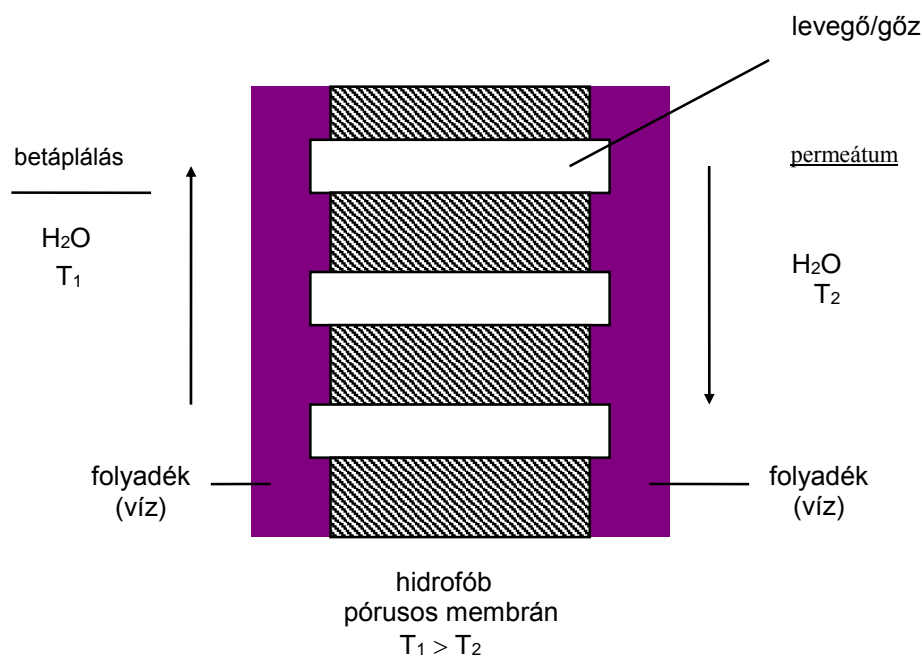
### 9.2. Membrán desztilláció

A membrán desztilláció olyan eljárás, ahol két, különböző hőmérsékletű folyadékelegyet pórusos membrán választ el. A folyadékok nem nedvesíthetik a membránt, különben a pórusok azonnal feltöltődnek a kapilláris erőknek köszönhetően. Így pórusos hidrofób membránokat szoktak itt használni vizes oldatok esetén. A membrán desztilláció sematikus rajzát a 9.1. ábra mutatja.

Ha a fázisok tiszta vizet tartalmaznak, és nincs hőmérsékletkülönbség, a rendszer egyensúlyban van, és nem lép fel transzport. Ha azonban az egyik fázis hőfoka magasabb, a

hőmérsékletkülönbség gőznyomás-különbséget okoz. Tehát a gőzmolekulák a membrán pórusain át vándorolni kezdenek a magasabb gőznyomású helyről (magasabb hőfok) az alacsonyabb felé. Az így leírt transzport három lépésből áll:

- párolgás a magasabb hőmérsékletű oldalon
- a gőzmolekulák transzportja a membrán pórusain át
- kondenzáció az alacsonyabb hőmérsékletű oldalon

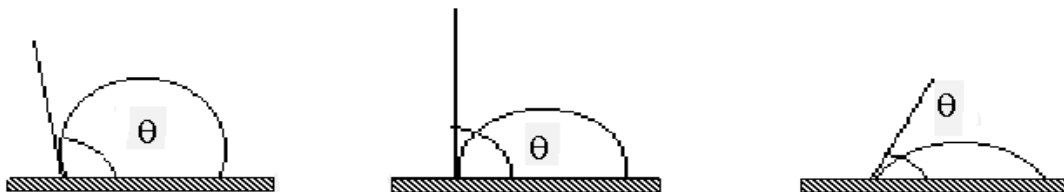


9.1. ábra: A membrán desztilláció elve

A membrán desztilláció során a membrán közvetlenül nem vesz részt a szeparációban. Szerepe itt csupán annyi, hogy gátat képezzen a két fázis között. A szelektivitást teljes mértékben a gőz-folyadék egyensúly határozza meg. Ez azt jelenti, hogy a legnagyobb parciális nyomással rendelkező komponensnek lesz a legnagyobb a permeációs sebessége. Ekképpen pl. etanol-víz elegyek esetén, mindkét komponens át fog haladni a membránon, de az etanol permeációs sebessége mindig relatíve nagyobb lesz. Sóoldatok esetén viszont, csupán a víznek lesz gőznyomása, hiszen pl. a NaCl-é elhanyagolható, ami azt jelenti, hogy csak víz fog átjönni a membránon, s így meglehetősen magas szelektivitás érhető el.

Az illékony komponensek membránon keresztüli fluxusát egyrészt a rendszer paraméterei, másrészt a membrán jellemzői határozzák meg. Ez utóbbiak közé tartozik az anyag hidrofób karaktere, s így nedvesíthetősége, a pórusszerkezet, pórusméret-eloszlás, a membrán vastagsága. A pórusméret-eloszlásnak viszonylag szűknek kell lennie, különösen a nagy pórusok tartományában, mivel a nagy pórusok nedvesednek meg először. A rendszer paraméterei közül a komponensek gőznyomás-különbsége a döntő, amit a hőfok-különbség határoz meg. Az egyéb paraméterek (pl. hidrodinamikai feltételek, áramlási sebesség...) és a modultervezés szerepe kisebb, de ezek is hatást gyakorolnak a hőfok-eloszlásra, s így befolyásolják a hajtóerőt.

A membrán desztillációnak az az alapelve, hogy desztilláció játszódik le a pórusos membránon keresztül. A legfontosabb követelmény a művelet során, hogy a membránt nem nedvesítheti a folyadék. A nedvesítést a folyadék és a membrán anyaga közötti kölcsönhatás határozza meg. A nedvesítésről adott esetben a kontaktszög ( $\theta$ ) mérésével lehet információt szerezni. Ez úgy történik, hogy (9.2. ábra) egy csepp folyadékot csöppentünk egy nem-pórusos, sima polimer anyagra, s megmérjük a közöttük fennálló szöget. Ha a kontakt szög nagyobb, mint  $90^\circ$ , a folyadék és a polimer között kicsi az affinitás, míg  $0$  és  $90^\circ$  közé eső értékeknél nagyobb. Ez utóbbi esetben a folyadék nedvesíteni fogja a felületet.



9.2. ábra: Kontakt szög mérése

Ha az anyag pórusos, a folyadék bejut a pórusokba a nedvesítés során. Ezt a jelenséget a Laplace-egyenlet írja le:

$$\Delta p = -\frac{2\gamma_l}{r} \cos \theta \quad (9-3)$$

ahol  $\Delta p$  a folyadék behatolásához szükséges nyomáskülönbség,  $\gamma_1$  a folyadék felületi feszültsége,  $r$  a pórus sugara. Ha a membránanyag felülete és a folyadék közötti jellemző kontaktszög  $\theta > 90^\circ$ , akkor  $\cos\theta < 0$  és  $\Delta p > 0$ , vagyis egy adott (kis) nyomás alkalmazásánál folyadék fog a membránba hatolni. Tehát a nedvesíthetőség csupán három faktortól függ:

- pórusugár ( $r$ ),
- a folyadék felületi feszültsége ( $\gamma_1$ ),
- a membrán anyag felületi energiája ( $\theta$  vagy  $\cos\theta$ ).

A nedvesítési nyomás fordítottan arányos a membrán pórusméretével, vagyis a nagy pórusok nedvesítéséhez már igen kicsiny nyomás elegendő. A folyadékok felületi feszültsége elsősorban a folyadékmolekulák közötti intermolekuláris kölcsönhatásoktól függ, mint pl. diszperziós erők, poláris erők, hidrogén-kötés. Szénhidrogénekben (pl. hexán) ez gyenge, így kicsi a felületi feszültségük ( $18,4 \cdot 10^{-3}$  N/m). Pl. víz esetében viszont erősek ezek az erők, s így a felületi feszültség is nagyobb ( $72,8 \cdot 10^{-3}$  N/m). A harmadik fontos tényező a polimer felületi feszültsége. Nedvesítés többnyire akkor lép fel, ha a szilárd anyagnak nagy a felületi feszültsége. Hogy a nedvesítést elkerüljük, a maximális pórusméretet viszonylag kicsinek kell választanunk, a folyadék felületi feszültsége legyen nagy (pl. víz), a membrán anyagának pedig kicsi (pl. poli-propilén, poli-etilén, poli-tetrafluor-etilén (teflon), poli(vinilidén-fluorid)). Ha szerves oldószer van jelen a folyadékban, a felületi feszültség arányosan csökken. Ezáltal a nedvesítéshez szükséges nyomás is csökken. A jelenlevő oldószer koncentrációjának növekedésével elérhetjük, hogy spontán nedvesedés indul meg (pl. 40 tömeg% etanol tartalomnál a vizes oldat már nedvesíteni fogja az eredetileg, tiszta víznél még nem nedvesíthető poli-propilén membránt). Ezért a membrán desztillációs művelet tervezésénél előre meg kell határoznunk azt a koncentrációtartományt, ahol az adott membrán még használható.

A már említett, erősen hidrofób jellegű membránok használhatók leginkább vizes oldatok membrán desztillációjánál. Mivel a szelektivitást a gőz-folyadék egyensúly határozza meg, a membrán tulajdonságai tovább nem optimálhatók. A fluxus azonban igen. Itt a legfontosabb paraméter a porozitás. A 70-80 %-os porozitás mellett azonban a 0,2-0,3  $\mu\text{m}$  nagyságú pórusok a kívánatosak. A pórusméret maximuma különösen érdekes a nedvesíthetőség szempontjából. Ennek az értéknek nem szabad túl messze esnie az átlagos pórusmérettől. Ezekén túl fontos, hogy a membrán a lehető legvékonyabb legyen. Valójában a hidrofób mikroszűrő membránok minden további fenntartás nélkül alkalmazhatók ennél a műveletnél is.

A hidrofób, víztaszító karakterű, pórusos membránok tehát a vízgőzt átengedik, a vízcseppeket viszont nem, így ezeket az anyagokat széles körben felhasználják manapság ún. lélegző textilek (esőkabátok, sportmezek...stb.) előállítására is.

A membrán desztilláció esetén a membrán modul szekunder oldalán leggyakrabban vízfelvevő folyadékot keringtetünk, ami a membrán felszínével közvetlenül érintkezik. Ezt közvetlen érintkezéses membrán desztillációnak (*direct contact membrane distillation*, DCMD) nevezi a szakirodalom. Megvalósítható azonban más módokon is a szeparáció, pl. a szekunder oldalon légréssel elválasztott kondenzációs felületet alkalmazva (*air gap membrane distillation*, AGMD), vagy vivőgázzal eltávolítva a permeátumot (*sweeping gas membrane distillation*, SGMD), sőt akár vákuumot is használhatunk (*vacuum membrane distillation*, VMD).

### **9.3. A membrán desztilláció gyakorlati alkalmazása**

A membrán desztilláció alkalmazási területeit (9.1. táblázat) két csoportra oszthatjuk attól függően, hogy célunk a permeátum (i), vagy a maradék (koncentrálás) (ii) kinyerése. Előbbihez (i) tartozik az ultratiszta víz előállítása pl. a félvezető ipar, erőművek számára, illetve a tengervíz sótalanítása. A permeátumként nyerhető víz minősége igen jó, még akkor is, ha a betáplált elegy viszonylag tömény. Szintén ehhez a csoporthoz sorolható az olyan illékony szerves komponensek (VOC) kinyerése vizes oldatokból, mint pl. a klórozott szénhidrogének. Ezek a toxikus szennyezők gyakran előfordulnak felszíni vizekben, vagy ipari szennyvizekben. A biotechnológiában is sikerrel alkalmazzák ezt a membrános műveletet: illékony bio-termékek fermentléből való kinyerését lehet megoldani így, pl. etanol, butanol, aceton, aroma-komponensek.

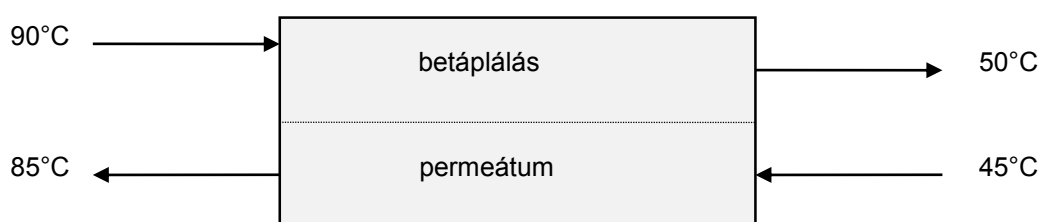
Az oldatok koncentrálását célul tűző csoportban (ii) a membrán desztillációt pl. szennyvizek töményítésére, sav- illetve só-oldatok koncentrálására lehet használni a víz fokozatos eltávolításával.



9.1. táblázat: A membrán desztilláció alkalmazási területei

Cél	Alkalmazási terület
Permeátum kinyerése (i)	Ultratiszta víz gyártása (félvezető ipar, erőművek)
	Sótalanítás
	Illékony szerves komponensek (VOC) szeparációja vizes oldatokból
	Illékony fermentációs termékek kinyerése
Koncentráció (ii)	Szennyvizek víztartalmának csökkentése
	Savas oldatok töményítése
	Sóoldatok koncentrációja

A membrán desztillációs folyamat tervezésénél figyelembe kell vennünk, hogy a legegyszerűbb, két – membránnal elválasztott – egységet tartalmazó rendszerrel a magasabb hőmérsékletű oldalon a párolgás következtében a hőfok csökkeni fog, míg a másik oldalon a kondenzáció miatt nőni. Ezért a kereskedelmi forgalomban levő rendszereknél a folyamat kivitelezése ellenáramban történik (9.3. ábra), ahol állandó hőmérsékletkülönbséget lehet fenntartani a membrán két oldala között (a gőznyomás-különbség viszont nem lesz konstans!).



9.3. ábra: Ellenáramú membrán desztillációs készülék vázlatja

Az ábrán jól látszik, hogyan változhat a két fázis hőmérséklete. A felmelegedő primer oldali folyadékkelet hőjének nagy részét vissza lehet nyerni egy hőcserélő segítségével, így a művelet energiaigénye jelentős mértékben csökkenthető.

A vizes oldatokból történő kis koncentrációban jelenlevő illékony komponensek kinyerésének hatékonyságát javítani lehet, ha a szekunder oldalon víz helyett vákuumot alkalmazunk. Így ugyanis a hajtóerőt megnövelhetjük. Ezt a fajta rendszert sokan összekeverik a pervaporációval. De mivel itt az elválasztás a gőz-folyadék egyensúlyon alapul, ez valójában membrán desztilláció. A membrán desztilláció egyik nagy előnye a "hagyományos" desztillációval szemben (különösen labor méretű felhasználásoknál), hogy a térfogatra vonatkoztatott felület jóval nagyobb lehet, pl. kapilláris modulokat alkalmazva.

## 10. MEMBRÁN KONTAKTOROK

### 10.1. Bevezetés

Az előző fejezetben, amelyben a membrán desztillációt tárgyaltuk, bemutattuk, hogy a membránon keresztül megvalósítható a desztilláció művelete. Azonban nemcsak ennek az ipari szétválasztási eljárásnak létezik membrános változata, hanem pl. az extrakciónak is. A membránnal kombinált extrakciós eljárást ún. membrán kontaktorokkal (*membrane contactors*) lehet véghezvinni (korábbi elnevezések: pertrakció, persztrakció, ... stb.). Ez az elnevezés mind a gáz-, mind a folyadékfázisú metódusoknál használható.

Ezeknél az eljárásoknál az elválasztás hatékonysága alapvetően az adott komponensnek a két fázis közötti megoszlási hányadosától függ, s a membrán csupán határfelületként szolgál - a membrán desztillációhoz hasonlóan. Általánosságban elmondható, hogy nem a jobb anyagátadási viszonyok, hanem a nagyobb térfogategységre eső felület (különösen a kapilláris és spirál modulokban) teszi ezeket a membrános műveleteket a hagyományos extrakciónál vonzóbbá. Például töltött oszlopok (vagy tálcás kolonnák) esetén a tipikus felület/térfogat érték a 30-300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> tartományba esik, míg membrán kontaktoroknál ez 1600-tól 6600-ig terjedhet. További előnyeik: az elárasztási és a diszpergált fázis kisodródási veszélyének megszűnése. Hátrányaik közt kell említenünk, hogy egy újabb fázis van jelen: a membrán, amely a típusától illetve a rendszertől függően a teljes anyagátadási ellenálláshoz jelentős mértékben hozzájárulhat. A rendszer instabilitását esetleg az is növelheti, hogy nyomás alkalmazásakor a membrán nedvesítéséhez szükséges nyomást elérve, folyadékpenetráció lép fel. Gázfázisú szeparáció folyamán viszont, alacsony nyomások esetén a folyadékfázis elpárologhat.

A membrán kontaktorok két csoportra oszthatók: folyadék-folyadék illetve gáz-folyadék fázisúakra. Előbbi esetben mindkét fázis folyadék, utóbbinál az egyik fázis gáz vagy gőz, a másik pedig folyadék. A gáz-folyadék membrán kontaktoroknál két további eset különböztethető meg: vagy a gáz/gőz transzportja valósul meg a gázfázisból a folyadékfázisba, vagy fordítva: a gáz/gőz a folyadékfázisból a gázfázisba kerül.

Az elválasztandó komponens transzportja három lépésben történik:

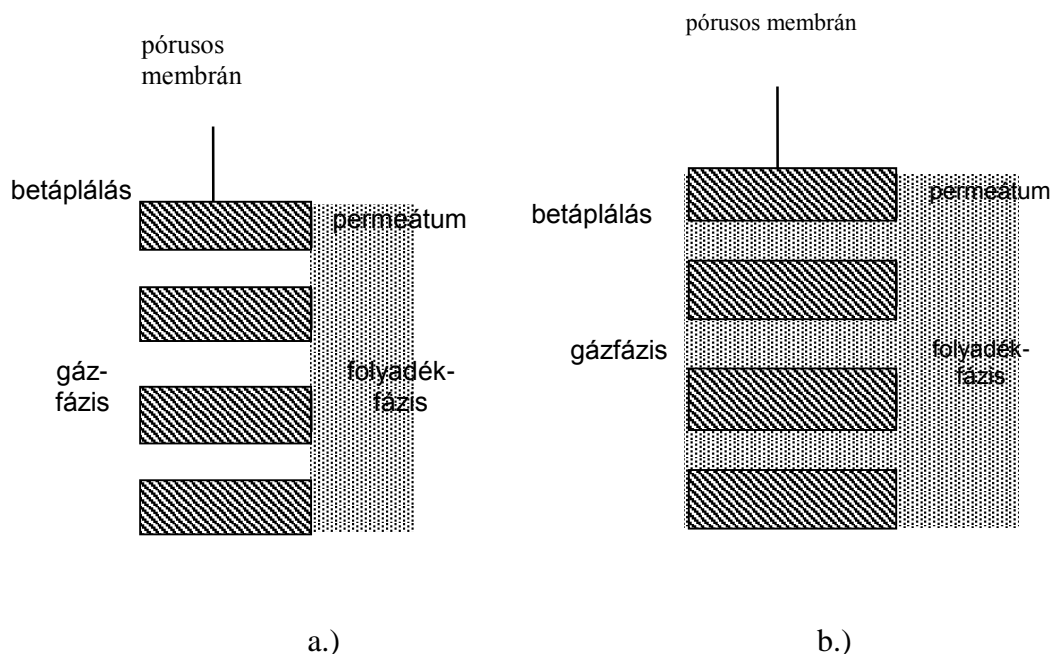
- transzport a betáplált oldatból a membránig
- diffúzió a membránon keresztül
- transzport a membrántól a permeátum fázisig.

Az össz anyagátadási ellenállás a három fázisból tevődik össze, amelynek meghatározó része általában a membrán ellenállása. Ezenkívül az esetek többségében nem hanyagolható el a határfelületi réteg ellenállása sem.

## 10.2. Gáz-folyadék membrán kontaktorok

A legelterjedtebben használt gáz-folyadék membrán kontaktor az ún. oxigenátor, amely a vér oxigéntartalmát fokozza. Az ilyen berendezésekben a primer oldalon tiszta oxigént, vagy levegőt áramoltatnak (leginkább kapilláris modulokban), míg a másik oldalon a vér áramlik. Az oxigén parciális nyomás-gradiense miatt oxigén diffundál a vérbe, s eközben  $\text{CO}_2$  diffundál a vérből a gáz fázisba.

Általában pórusos membránokat alkalmaznak a membrán kontaktorokban, hiszen itt csak a fázisok elválasztására szolgálnak (bár bizonyos esetekben szilikongumiból készült pórusmentes membránok alkalmazása is lehetséges). Alapvetően két esetet különböztethetünk meg (10.1. ábra).



10.1. ábra: Gáz-folyadék kontaktorok

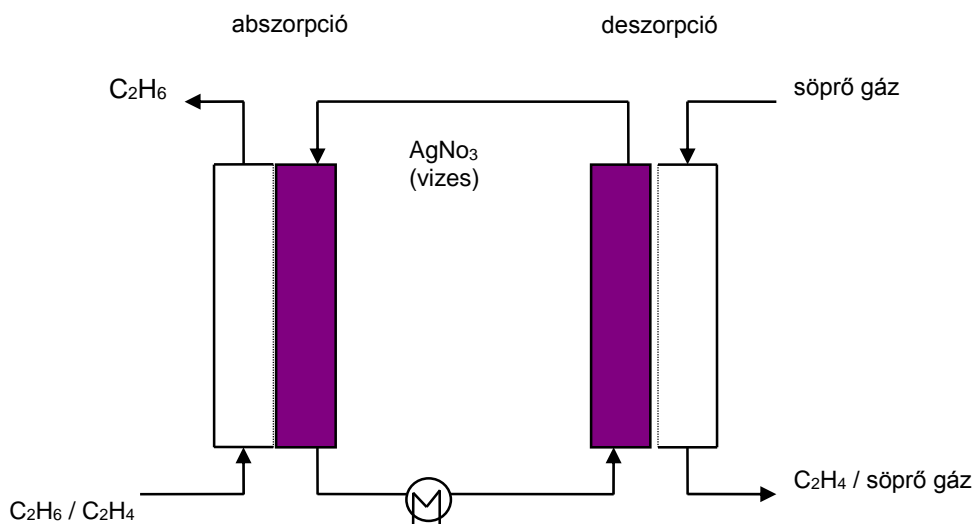
Ha hidrofób membránokat (pl. poli-tetrafluor-etilén, poli-etilén, poli-propilén) használunk, és folyadékfázisként vizes oldatokat, amely nem nedvesíti a membránt, akkor a pórusokat a

gázfázis fogja kitölteni (bal oldali ábra). Ez azt jelenti, hogy a nedvesítést elkerülendő, a hozzá szükséges nyomást nem szabad átlépni. Másrészt viszont, ha hidrofil membránt használunk, a vizes fázis nedvesíti a membránt, s tölti ki a pórusokat (jobb oldali ábra).

A véroxigénátorokon kívül ez a fajta buborékmentes oxigénbevitel alkalmazható pl. fermentációk, aerob szennyvíztisztítás során is. Hasonló módszerrel juttatható be pl.  $\text{CO}_2$  is alkoholos illetve alkoholmentes italokba (sör, víz, szénsavas üdítők). Ezekben az esetekben a primer oldalon áramlik a gáz, kitölti a membrán pórusait, s a gázfázisból a folyadékfázisba jut át.

A vízből történő oxigénel távolítás során – éppen ellenkezőleg – a folyadékfázisból kell kinyernünk a gázt, pl. nitrogéngáz áramoltatásával a szekunder oldalon.

Mindkét eljárás egyidejű alkalmazásával olyan speciális elválasztásokat is megoldhatunk, mint pl. telített/telítetlen szénhidrogének elválasztása (10.2. ábra).



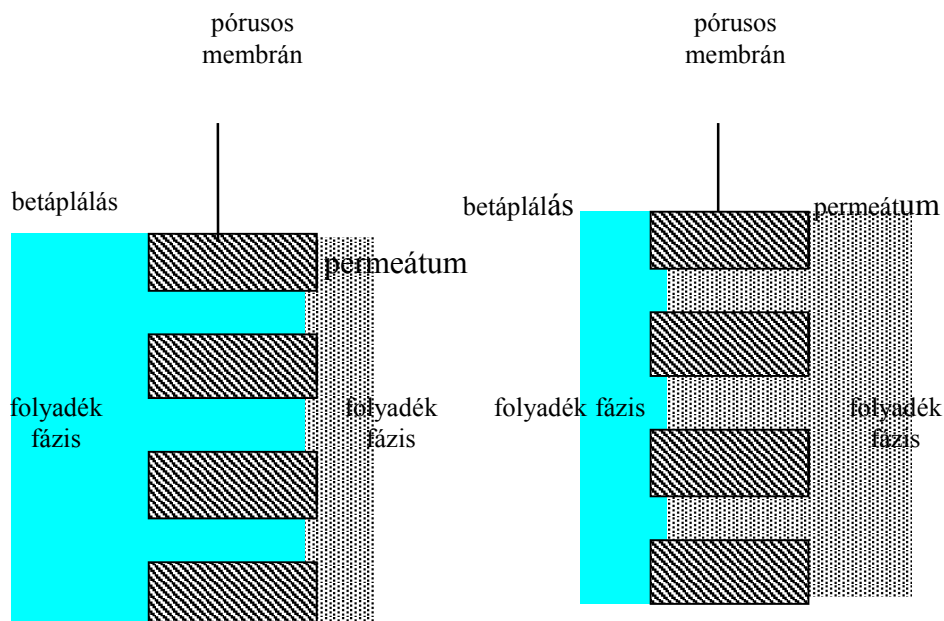
10.2. ábra: Etán-etilén szétválasztása abszorpciós/deszorpciós membrán kontaktorral

Mivel a telítetlen etilén (propilén) gáz komplexet képez az ezüst ionokkal, vizes ezüst-nitrát oldatot alkalmazhatunk a membrán szekunder oldalán, amely abszorbeálni tudja a telítetlen komponenseket. A következő lépésben a gáz komponens deszorpciója céljából egy másik, ún. söprő (*sweep*) gáz alkalmazásával az etilén (propilén) ebben a gázfázisban dúsul fel. Viszonylag kis mennyiségű ezüst-nitrát oldattal megvalósítható így az etán-etilén szétválasztása.

Hasonló módszerrel lehet kinyerni savas jellegű gázokat ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) füstgázokból, biogázból, földgázból; illetve ammónia szeperációja is megoldható ily módon.

### 10.3. Folyadék-folyadék membrán kontaktorok

A folyadék-folyadék membrán kontaktorok alkalmazásakor a két folyadékfázist pórusos, vagy pórusmentes membrán választja el. Pórusos membránok esetén a szétválasztandó folyadékelegy vagy nedvesíti a membránt, vagy nem. Tegyük fel, most az a feladatunk, hogy egy szerves oldatból nyerjünk ki egy komponenst, s a szekunder oldalon vizesfázis áramlik. Ha itt hidrofób, pórusos membránt használunk (10.3. A. ábra), a szerves oldat (primer oldal) nedvesíteni fogja a membránt, s kitölti pórusait. A vizes oldat nem nedvesíti a membránt, s nem elegyedik a szerves oldattal. A permeátum-oldalon határfelület alakul ki, s a folyadék-folyadék extrakció itt fog lejátszódni.



10.3. A és B ábra: Folyadék-folyadék membrán kontaktorok

Ha a szétválasztandó elegyünk vizes oldat (10.3. B. ábra), és a membrán továbbra is hidrofób, akkor a primer oldalon a betáplált elegy nem nedvesíti a membránt, hanem a szekunder oldali szerves fázis tölti ki a pórusokat. Vagyis az a határfelület, amelyen keresztül az extrakció lejátszódik, most a primer oldalon alakul ki.

Az anyagátadást – mint már említettük – a három jelenlévő fázis összes ellenállása határozza meg. Az anyagátadás hatékonyságának fokozása érdekében mindkét fázisban célszerű viszonylag nagy sebességű áramlást biztosítani. Ez azonban nyomásesést eredményezhet, amely destabilizálhatja a határfelületet, különösen, ha felületaktív anyagok is jelen vannak. Ez a probléma (részben) megoldható, ha a nem-nedvesítő folyadékfázis nyomását kismértékben emeljük.

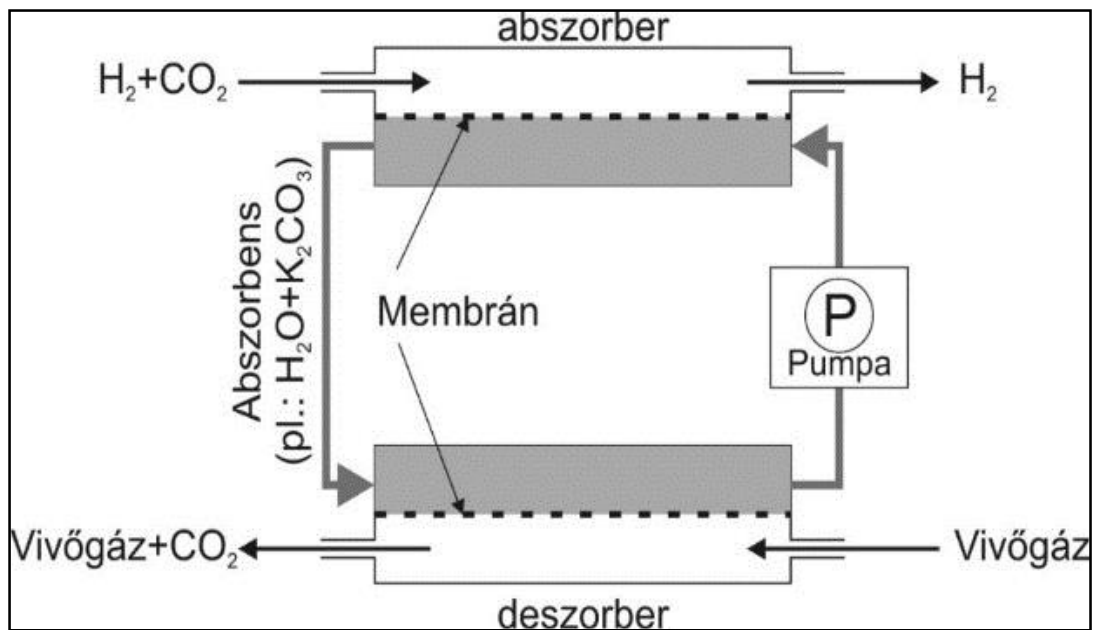
A folyadék-folyadék fázisú membrán kontaktorok a hagyományos extrakciós eljárások alternatíváiként alkalmazhatók, pl. nehéz fémek, illékony szerves vegyületek, fenol, biotermékek, növényvédő-szerek kinyerésénél.

#### **10.4. Pórusmentes membrán kontaktorok**

A gáz-folyadék illetve folyadék-folyadék membrán kontaktorok működése pórusos membránokkal sokszor instabil a fellépő nyíróerők, ozmotikus áramlás és a nyomásgradiens miatt. Ezek a hátrányok kiküszöbölhetők pórusmentes membránokkal illetve a pórusos membrán felületére vitt bevonat alkalmazásával. Egy igen jó példa pórusmentes membrán alkalmazására a véroxigenátoroknál használt szilikongumi membrán. Nagy előnyük ezeknek a pórusmentes rendszereknek, hogy nincs meniszkusz, és igen stabilak. Másrésztől viszont figyelembe kell venni, hogy a pórusmentes felület plusz anyagátadási ellenállást jelent, ami csökkenthető a membrán duzzasztásával, vagy a bevonat vékonyításával. A pórusmentes membrán kontaktorok egyaránt alkalmazhatók gáz-folyadék illetve folyadék-folyadék rendszereknél.

#### **10.5. Példa alkalmazásra**

A gáz-folyadék kontaktorok alkalmazására mutatunk be egy ipari példát, ahol hidrogén és szén-dioxid gázokat tartalmazó elegy elválasztása volt a cél. Itt a szén-dioxid nem egyszerűen áthalad a membránon, hanem a másik oldalon elnyelődik egy szorbens folyadékban.



10.4. ábra: Gáz-folyadék membránkontaktor oldószer regenerálással

A membránkontaktorban lezajló folyamatban a szétválasztandó komponenseket tartalmazó gázelegyet a membrán betáplálási oldalán (*feed side*) adott nyomáson vezetik be, míg a fogadó (permeátum) oldalon (*stripping side*), ahol membránon átmenő anyag közömbösítése végbemegy, általában valamilyen – az eltávolítandó összetevőhöz jelentős affinitással rendelkező – szorbens folyadékot cirkuláltatnak. Ennek hatására a fogadó oldali abszorbensben adott anyagok szelektíven elnyelődnek (kompenzálódnak), míg a betáplált anyagáram maradéka a retentátum (10.4. ábra).

Amennyiben a szorbens folyadék regenerálásra kerül, az jellemzően egy zárt cirkulációs körben kialakított deszorpciós egységben történik (10.4. ábra). Ebben az abszorpciós oldalhoz képest valamivel magasabb a hőmérsékletet, továbbá valamilyen vivőgázt vagy vákuumot is alkalmazhatnak, ami a membrán felületétől folyamatosan elviszi a szelektíven kinyert komponens(ek)e)t, fenntartva ezzel a megfelelő hajtóerőt.

A membránkontaktoros eljárásoknál elrendezésük szerint főként kapilláris csöves kialakítású modulokat alkalmaznak, előnyös felület/térfogat arányuk miatt. Itt a betápot és a szorbens folyadékot a csövek ellentétes oldalán, ellenáramban áramoltatják, például csőoldalon és köpenyoldalon vagy fordítva.



## 11. ELEKTRODIALÍZIS

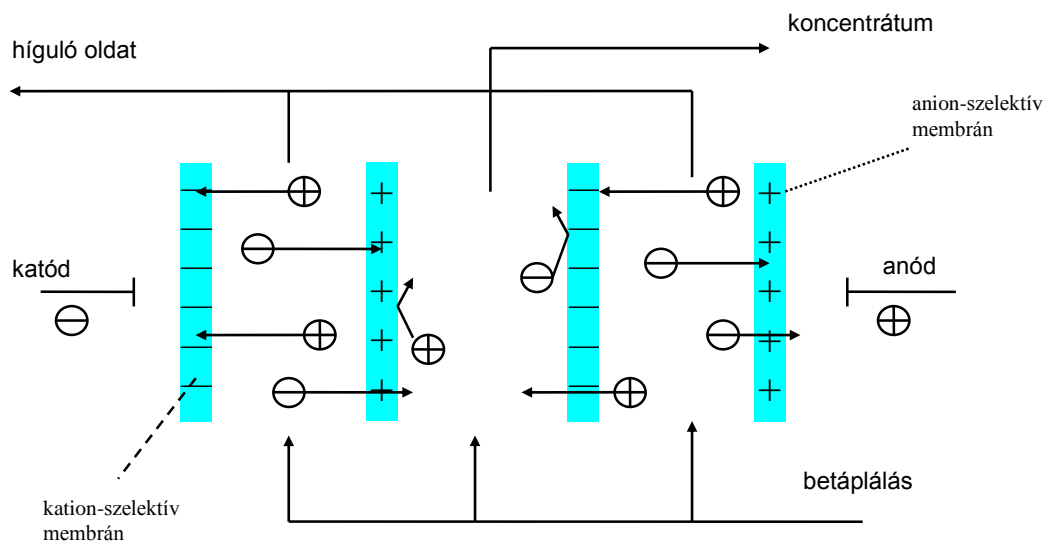
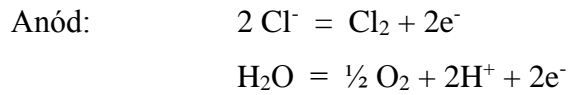
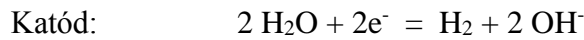
### 11.1. Bevezetés

Az elektrodialízis olyan membránszeparációs művelet, amelynek hajtóereje az elektromos potenciálkülönbség. A folyamat során tulajdonképpen a töltéssel rendelkező ionok, molekulák vezetőképességét használjuk az elektromos áram közvetítésére. Ha egy sóoldatot elektromos potenciálkülönbség (feszültség) alá helyezünk, a pozitív ionok a negatív elektród (katód) felé vándorolnak, míg az anionok a pozitív elektród felé (anód). Töltéssel nem rendelkező részecskékre nincs hatással ez a hajtóerő, s így a töltött komponensek elválaszthatók a töltéssel nem rendelkezőktől. Az elektromosan töltött membránokat az ionok vándorlásának szabályozására használjuk. Alapvetően kétféle típust különböztethetünk meg: a kation-szelektív membránok a pozitív töltésű ionokat engedik át, míg az anion-szelektív membránok a negatívokat. Az ionoknak e membránokon át történő transzportját a Donnan-mechanizmus írja le. Az elektromos potenciálkülönbség és az elektromosan töltött membránok együttes alkalmazása többféle elrendezésben megvalósítható. Az elektrodialízis (*electrodialysis*) és a membrános elektrolízis (bipoláris membránokkal) során a megvalósuló szeparáció hajtóereje az elektromos potenciálkülönbség. A tüzelőanyag-cellákban szintén töltött membránokat alkalmaznak, de a cél itt kémiai energia átalakítása elektromos energiává. Ebben a fejezetben az elektromos hajtóerőn alapuló membrános eljárások közül csak a leginkább elterjedt elektrodialízist vizsgáljuk részletesen.

### 11.2. Elektrodialízis

Az elektrodialízis folyamán (11.1. ábra) elektromosan töltött membránokat használnak vizes oldatból ionok eltávolítására. Számos kation- és anionszelektív membránt helyeznek el váltakozó sorrendben a katód és az anód közötti térben. Amikor az ionokat tartalmazó szeparálandó oldatot (pl. NaCl) keringetni kezdik ebben a térben, semmi sem fog történni egészen addig, amíg egyenáramot nem kapcsolnak a rendszerre. Ekkor az ionok vándorolni fognak a megfelelő elektród felé. Azonban az anionok nem tudnak áthatolni a negatív töltésű membránon, illetve a kationok a pozitívon. Így összességében az ionok koncentrációja minden második egységben emelkedik, míg a többi egységben csökken. Tehát hígabb és töményebb oldatot tartalmazó egységek alakulnak ki, váltakozva. Az elektródokon mindeközben

elektrolízis játszódik le: a negatív töltésű elektródon (katód) hidrogén gáz és hidroxil-ionok képződnek, míg az anódon klór, oxigén és hidrogén ionok, a következő reakcióséma alapján:



11.1. ábra: Az elektrodialízis elve

A gyakorlatban sok száz membrán-párt építenek be egy cellába, s így a hajtóerőt igen hatékonyan lehet kihasználni. A koncepció, hogy elektromos potenciálkülönbséget és elektromosan töltött membránokat együttesen alkalmazzunk, igen sokféle módon kihasználható szeparációs célokra.

A membránon keresztül áramló ionok mennyisége egyenesen arányos az elektromos árammal ( $I$ ). A jelenséget a következő egyenlet írja le:

$$I = z F Q \Delta c / e \quad (11-1)$$

ahol  $z$  a vegyérték,  $F$  a Faraday állandó ( $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ coulomb/ekvivalens}$ , vagyis  $\text{As/ekv}$ ),  $Q$  az áramlási sebesség,  $\Delta c$  a betáplált és a permeátumban kapott oldatok koncentrációja közötti különbség és  $e$  az áram hatékonysága. Ez utóbbi a cellában levő membrán párok számával van összefüggésben és arról tájékoztat, hogy az alkalmazott elektromos áram teljes mennyiségének

hányad része fordítódik az ionok transzportjára. Elméletileg 1 F elektromosság 1 ekvivalens kationt képes szállítani a katódhoz (ez pl. 23 g nátrium iont jelent), illetve 1 ekvivalens aniont az anódhoz (pl. 35,5 g klorid ion). Az elektromos áram és az elektromos potenciál közötti összefüggés az Ohm-törvény értelmében a következő:

$$U = I R \quad (11-2)$$

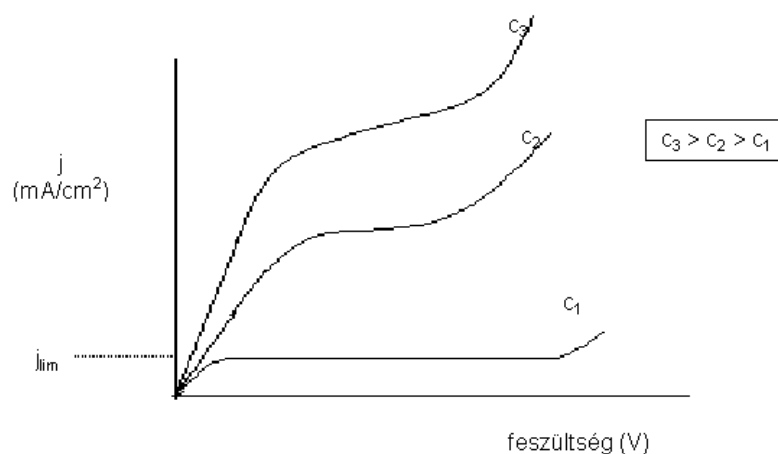
ahol  $R$  a membrán cellák összellenállását jelenti. Az  $R$  összellenállást a membrán párok ellenállásának ( $R_p$ ) és párok számának ( $N$ ) szorzata adja:

$$R = R_p N \quad (11-3)$$

Egyetlen membránpár ellenállása a négy sorba kapcsolt ellenállás összege, amelybe beletartozik az anion-cserélő membrán, a kation-cserélő membrán, a híguló (diluátum) illetve a töményedő (koncentrátum) cella ellenállása.

A felületegységre eső áramsűrűséget ( $j$ ) az alkalmazott feszültség és a membránegység összellenállása határozza meg. Az áramsűrűség növelése több ion vándorlásához vezet. Azonban az áramsűrűséget nem lehet korlátlanul növelni (11.2. ábra,  $c_1$  koncentráció), létezik egy ún. kritikus áramsűrűségi érték ( $j_{lim}$ ). Ezen értékig terjedő tartományt az ohmikus szakasznak nevezzük, mert itt az Ohm törvénynek megfelelően az áram, illetve áramsűrűség a feszültséggel arányos. A kritikus értéket meghaladva egy platót ér el az áramsűrűség, ami azt jelenti, hogy itt az ellenállás nő. Ebben a tartományban ez az áramsűrűségi érték szükséges ahhoz, hogy az összes ion transzportja megtörténjen. Ha a feszültséget tovább növeljük, nincs már jelen olyan ion, ami felvenné a töltést. E határon túl vízbontás fog fellépni, ami ionokat hoz létre.

Különböző ionkoncentrációk esetén a kritikus áramsűrűség értéke más és más lesz. Nagyobb koncentrációknál ( $c_2, c_3$ )  $j_{lim}$  is nő, és a plató már nem olyan hangsúlyos. A kritikus áramsűrűség értékét erősen befolyásolja az anyagátadás hatékonysága.



11.2. ábra: Áramsűrűség - feszültség görbe elektrodialízisnél, különböző ionkoncentrációk esetén

Ezen felül még két fontos effektus létezik az elektrodialízisnél, amelyek hatással vannak a művelet teljesítményére. Az egyik az ozmotikus áramlás, amely mindig, elkerülhetetlenül fellép, hiszen ionok vándorlása történik, s így ozmózisnyomás-különbség alakul ki, ami a víz ozmotikus transzportját segíti elő a hígabb oldat felől a töményebbe. A másik hatás az, hogy nagy ionkoncentrációk esetén a Donnan-jelenség kevésbé hatékonyá válik, s nagyobb lesz a rendszer energiafogyasztása. Ezért az elektrodialízist leginkább viszonylag híg oldatoknál érdemes alkalmazni.

### 11.3. Membránok az elektrodialízisnél

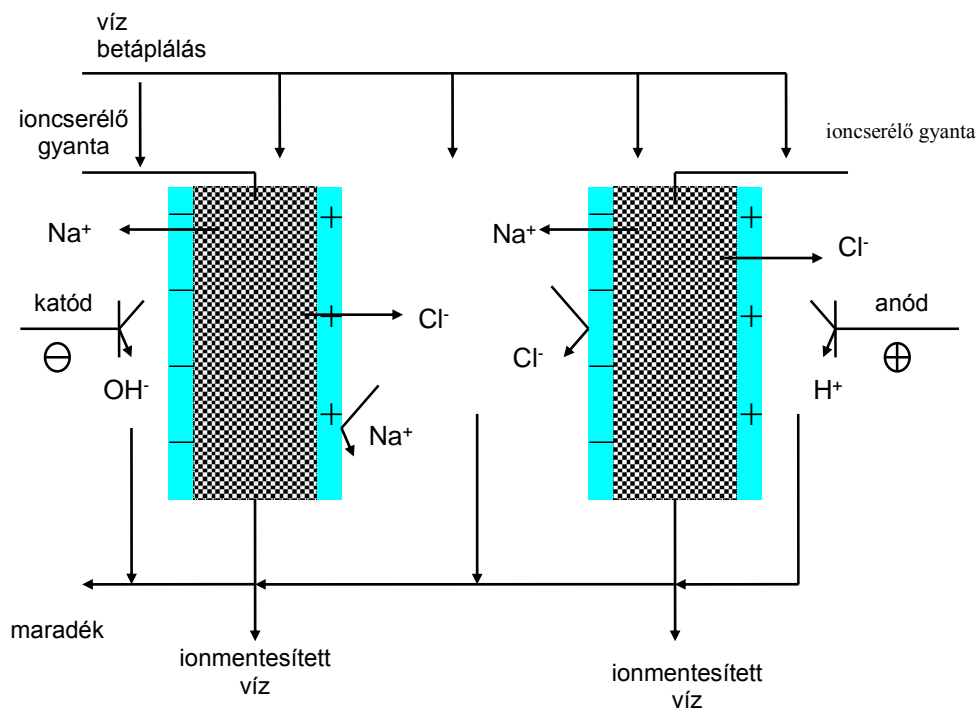
Az elektrodialízishez olyan membránok szükségesek, amelyek ionokra szelektívek, vagyis ionszelektív (korábban ioncserélő) membránok. Ezek vagy az anionok, vagy a kationok transzportját teszik lehetővé. Az anionszelektív membránok pozitív töltésű csoportokat hordoznak a felületükön, ehhez pl. kvaterner ammónium sókat csatolnak a polimerhez (ld. 2.10. ábra). A kationszelektív membránokat negatív töltésű csoportok felvitelével alakítják ki, pl. szulfonsav-, vagy karboxilsav-csoportok.

Az ionszelektív membránok előállítási módjaira illetve jellemzésükre, a  $\zeta$  zéta potenciál szerepére a 2. és 3. fejezetben tértünk ki.

#### 11.4. Alkalmazási területek

Az elektrodialízis legfontosabb alkalmazása az ún brakkvízből történő ivóvíz előállítása, ahol a diluátum a termék. Ezzel szemben a fordított esetben, pl. só előállításakor a koncentrátum lesz a termék. Ezeken kívül egyre több ipari alkalmazástechnikáról számolnak be, ahol vizes oldatokból kell ionokat leválasztani. Ilyen pl. a tejsavó ásványi anyagtartalmának eltávolítása (deminalizáció), gyümölcslevek savtartalmának csökkentése, kazántápvizek előállítása vagy szerves savak kinyerése fermentléből. Az egyik legérdekesebb alkalmazási terület az aminosavak egymástól történő elválasztása. Mivel ezek bázikus és savas csoportot egyaránt tartalmaznak (amfoter molekulák), a pH változtatásával vándorlási irányuk befolyásolható. A minden egyes aminosavra jellemző izoelektromos ponton pedig töltés nélküli részecskeként viselkednek. Ez a különleges karakter teszi lehetővé egymástól való elválasztásukat elektrodialízis segítségével.

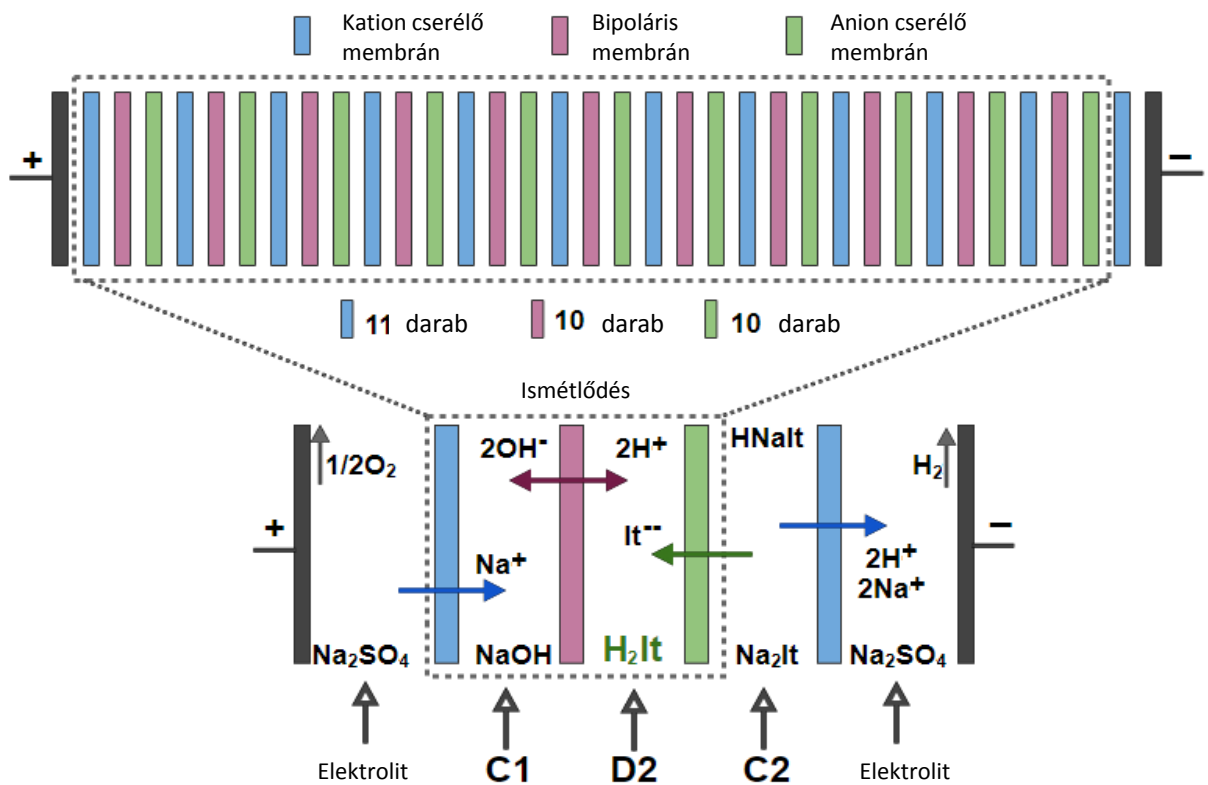
Az elektrodialízis és a hagyományos gyantás ion-csere kombinált alkalmazásával környezetkímélő és folyamatos eljárással lehet vizek sótalanítását, ionmentesítését megoldani. Ultratiszta víz előállítására gyakran alkalmaznak ioncserés eljárást, ioncserélő gyanták felhasználásával. Azonban a gyanta regenerálása mindig gondot jelentett. Az elektrodialízissel való kombináció során (11.3. ábra) viszont a regenerálás folyamatos üzemben és igen elegáns módon történik. Az anód és a katód közötti teret öt részre osztják az ionszelektív membránok. Ezek közül kettő cella ioncserélő gyantával van feltöltve. Az ionmentesíteni kívánt vizet bevezetik a rendszerbe, ahol az ioncsere megtörténik a kevert ágyas gyantán, s ezekből a cellákból nyerhető ki a tiszta víz. Az alkalmazott elektromos feszültség hatására azonban a gyantán visszamaradó ionok elvándorolnak ezekből a cellákból töltésüknek megfelelően a katód vagy az anód felé. Így vagy az elektródot tartalmazó cellába jutnak, vagy a középső, koncentrátum cellába. Ezek pedig folyamatosan eltávoznak a rendszerből.



11.3. ábra: Kombinált ion-csere és elektrodialízis

Osztrák szakemberek a Fertő-tó egyik kis üdülőtelepén állítottak üzembe egy elektrodialízis üzemeltetést 1997-ben, amelyet az ivóvíz nitrát-mentesítésére használnak (*electrodialytic nitrate removal – ENR*). A berendezésben egyértékű anion-szelektív membránokat alkalmaznak, ami igen magas nitrát-szelektivitást és nagyarányú (a kevésbé oldható sók - pl.  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  - koncentrációjától függően) vízkinyerést tesz lehetővé. A különleges környezetvédelmi igényeket is kielégítő üzem csak a nyári (turista) szezonban üzemel. A keletkező koncentrátum degradációja külön szennyvízkezelő telepen történik.

Az elektrodialízishez használt membránok területén újabb fajta, ún. bipoláris membránok alkalmazása nyert teret az utóbbi időszakban. Ezek a membránok vízbontásra képesek, s a folyamatban biztosítani tudják a hidroxil és hidroxónium ionokat (lúg- ill. savképzéshez). A 11.4. ábra egy konkrét példát mutat felhasználásukra itakonsav kinyerése során.



11.4. ábra: Bipoláris membránok alkalmazása elektrodialízisnél

Az eljárás során párhuzamosan bipoláris, anion- és kationszelektív membránok vannak a két elektróda között elhelyezve. Ha az anion- és kationszelektív membrán közé bevezetjük a sóoldatot (Na-itakonát, C2) és elektromos potenciálkülönbséget létesítünk az anód és katód között, a kationok elindulnak a katód felé, áthatolnak a kationszelektív membránon és a hidroxil ionnal lúgot képeznek (NaOH, C1). Másrészt az itakonsav ionok az anód felé vándorolnak, áthaladnak az anionszelektív membránon és savat képeznek a protonokkal ((itkonsav, D2). Ezzel a környezetkímélő technikával egy lépésben megkaphatjuk az itakonsavat sav formában és a lúg is tisztán visszanyerhető, s újra felhasználható.

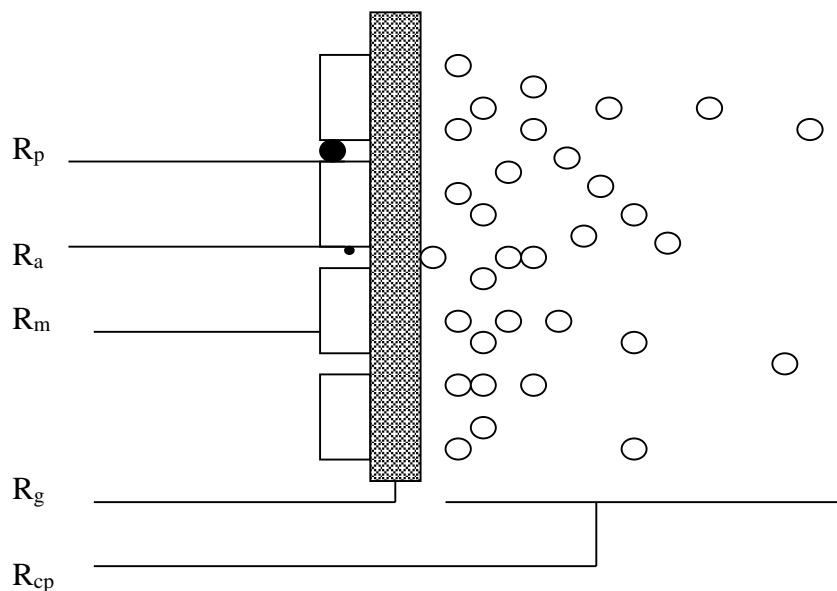
## 12. KONCENTRÁCIÓ-POLARIZÁCIÓ, ELTÖMŐDÉS

### 12.1. Anyagtranszport membránon keresztül

A membránokon keresztül megvalósuló szeparáció során a fluxus ( $J$ ) egyenes arányban áll a hajtóerővel ( $dX/dx$ ), s fordítottan arányos a viszkozitással ( $\eta$ ) és az elválasztáskor fellépő teljes ellenállással ( $R$ ):

$$J = \frac{dX}{dx} \frac{1}{\eta \cdot R} \quad (12-1)$$

Ideális esetben az ellenállást csupán a membrán jelenti. A gyakorlatban azonban a teljes ellenállás sokféle tényezőből tevődik össze. A 12.1. ábrán látható vázlat az ellenállás azon elemeit mutatja, amelyek fontos szerepet játszanak az anyagtranszport során, vagyis a membrán ellenállásán ( $R_m$ ) kívül még a koncentráció-polarizáció ( $R_{cp}$ ), a kialakuló gélréteg ( $R_g$ ), az adszorpció ( $R_a$ ) és az eltömődés ( $R_p$ ) okozta ellenállást. A továbbiakban ezen ellenállások fontosabb aspektusait, hatását tárgyaljuk.

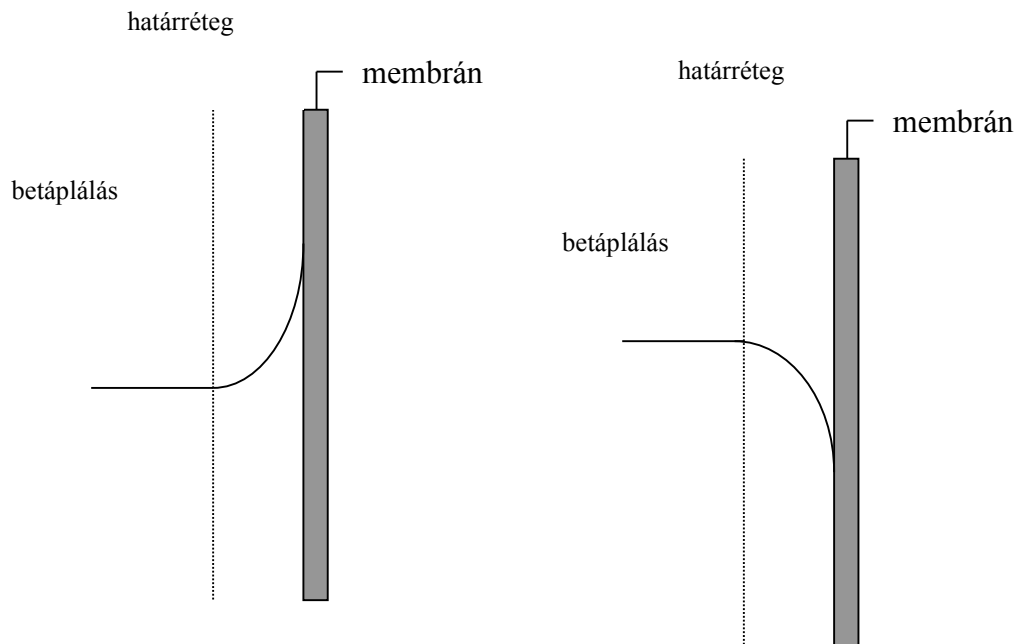


12.1. ábra: A membránon keresztüli anyagtranszport során fellépő ellenállások fajtái



## 12.2. Koncentráció-polarizáció

A membránok segítségével megvalósítható szeparációs eljárások során gyakran tapasztalható, hogy az eljárás hatékonysága az idő előrehaladtával gyengül, a fluxus csökken. E viselkedés oka a koncentráció-polarizáció (*concentration polarisation*) és az eltömődés (*fouling*). A 12.2. ábra kétféle koncentráció-profilról szemléltet. A bal oldali ábrán a nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknál előforduló jelenség látható, (ahol az anyagátadás leginkább konvekciós úton történik), míg a jobb oldali ábrán bemutatott jelenség a többi membrános műveletre jellemző, ahol az anyagátadásnál a diffúzió játszik nagyobb szerepet.



12.2. ábra: Koncentráció-profilok a különféle membrános műveleteknél

A nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknál – feltételezve, hogy a szürendő oldat csupán egy oldott anyagból és az oldószerből áll – a szeparáció során a hajtóerő fellépésekor az oldatból az oldószer átjut a membránon, míg az oldott anyagot a membrán (nagyreszt) visszatartja. E visszamaradt oldott részecskék feldúsulnak, akumulálódnak a membrán felületén, s koncentrációjuk itt fokozatosan nő. E jelenség egy diffúziós visszafeláramlást eredményez (az oldott részecskék a betáplálási áram felé vándorolnak). A szeparációs idő előrehaladásával az egyensúlyit megközelítő (*steady-state*) állapot alakul ki: az oldott

részecskék konvekciós árama a membrán felé egyenlővé válik a részecskék fluxusának és diffúziós visszafelé áramlásának az összegével.

A 12.2. ábra jobb oldalán ábrázolt koncentráció-profil abban az esetben alakul ki, ha a transzport elsősorban diffúziós úton zajlik le a membránszeparáció során, pl. elektrodialízis, pervaporáció, gázszeperáció, dialízis, vívíanyagos transzport vagy membrán kontaktorok esetén. E műveleteknél a membránon leggyorsabban átjutó komponens koncentrációjának alakulását befolyásolják a membrán közvetlen környezetében lejátszódó jelenségek. Itt, ha a membránon keresztüli transzport a határfelületi rétegben történő transzportéhoz képest gyors, akkor ez utóbbi réteg hatására a koncentráció-profil az ábrán látható módon alakul (az elválasztandó komponens koncentrációja a membránfelülethez egészen közel lecsökken). A határfelületi réteg kiterjedtsége az adott folyamattól függ.

A koncentráció-polarizáció a nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknál többféle következménnyel járhat. Kis molekulatömegű oldott anyagoknál a membránfelületen jelenlevő megnövekedett koncentráció a retenciót csökkentheti. Ugyanakkor a nagy molekulatömegű részecskék – egy másodlagos „szűrőréteget” képezve a membránfelületen – növelhetik a szelektivitást, s elősegíthetik a kis molekulatömegű anyagok visszatartását is. A fluxus – mivel a hajtóerővel arányos – mindenképpen csökken. A fluxusesés ott lesz jelentős mértékű, ahol erős a koncentráció-polarizáció hatása: mikroszűrésnél, ultraszűrésnél, mivel itt voltak a kiindulási fluxusok is nagyobbak. Ugyanakkor nanoszűrésnél, fordított ozmózisnál jóval enyhébb mértékű.

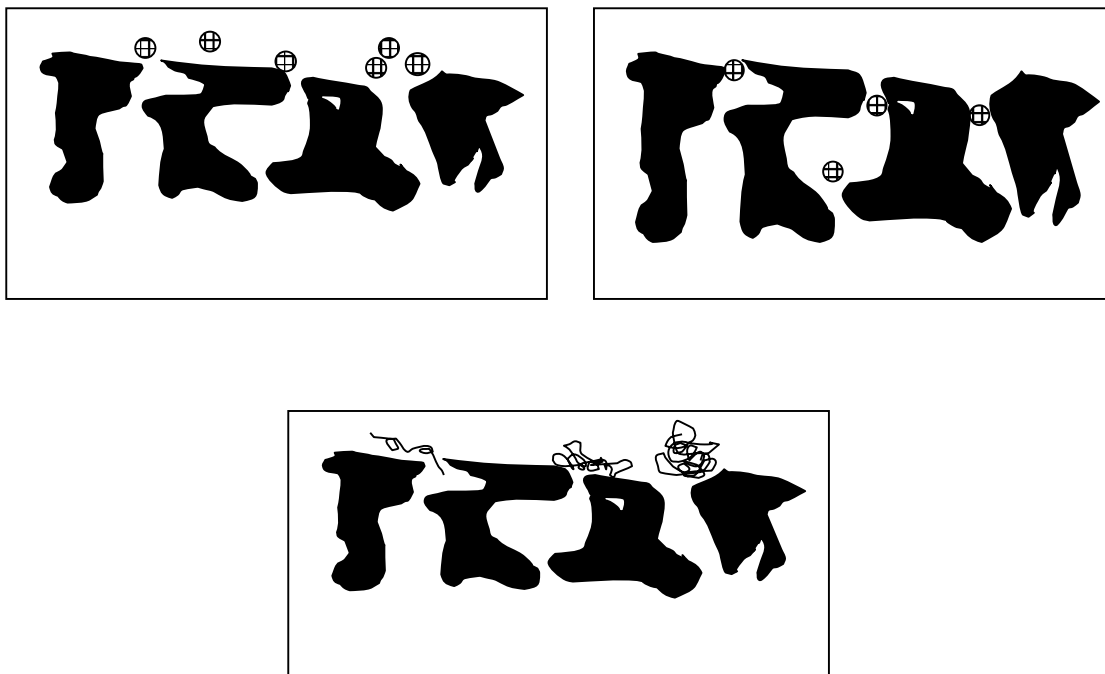
A többi membrános műveletnél a koncentráció-polarizáció hatása nem annyira súlyos, mint a mikroszűrésnél vagy az ultraszűrésnél tapasztalható. Ennek az az oka, hogy az elérhető fluxus az említetteknel általában a legnagyobb, míg az elválasztandó makromolekulák diffúziós koefficiense a legkisebb. A többi műveletnél jóval kisebb fluxussal dolgozunk, s az elválasztandó, kisebb molekulasúlyú anyagok diffúziója gyorsabb.

Az egyetlen kivétel, ahol igen komoly mértékű koncentráció-polarizáció jelentkezhet, az elektrodialízis. Itt az ioncserélő membránon keresztül az adott ion transzportja az elektromos erőternek köszönhetően igen gyors, s így a membránhoz közel a primer oldalon csökken a koncentráció-profil, míg a szekunder oldalon (ahol az adott ionra nézve töményedik az oldat) a koncentráció nagyobb lesz, mint a primer oldalon! Ez pedig fordított irányú diffúziós hajtóerőt eredményez.

A nem-izotermikus membrános műveleteknél (membrán desztilláció, termo-ozmózis) a koncentráció-polarizációval analóg jellegű ún. hőfok-polarizáció léphet fel. E jelenség koncepciójára, leírására, tanulmányozására eddig igen kevés figyelmet fordítottak.

### 12.3. Eltömődés

A membrános műveletek alkalmazása során a legnagyobb problémát még napjainkban is az eltömődés (*fouling*) okozza, amelynek hatására a fluxus jelentősen lecsökken, a szeparációs művelet hatékonysága gyengül, s végül le kell állítani az elválasztást, kitisztítani a membránt, s újra kezdeni az eljárást. Az eltömődés alapvetően kétféle mechanizmussal játszódhat le: vagy a pórusokban rekednek a részecskék, s emiatt csökken le a fluxus (standard eltömődési modell – kis koncentrációk esetén), vagy a membrán felületére rakódnak le a részecskék, (szélsőséges esetben) szűrőlepényt alkotva (lepényképződés – nagy koncentrációknál). Ezeket túl a részecskék adszorpciója is lejátszódhat. E mechanizmusokat szemlélteti a 12.3. ábra.



12.3. ábra: Az eltömődés mechanizmusai

A pórusok felületén az elválasztandó részecskék a pórusok bemeneténél hidat képezve (*bridging*) akadályozhatják a szeparációt (12.3. ábra bal felső vázlata), amely részleges eltömődést eredményezhet. Ha a pórusbejáratot a részecske teljes egészében elfedi, akkor ún. blokkolásról (*blocking*) beszélhetünk.

A pórusokban rekedő részecskék okozhatnak részleges és teljes eltömődést. Részleges eltömődésnél a szabálytalan alakú és mélységében változó méretű pórusba behatoló részecske megrekedhet a pórusban, ha mérete közel van a pórus adott helyen mérhető átmérőjéhez (14.3.

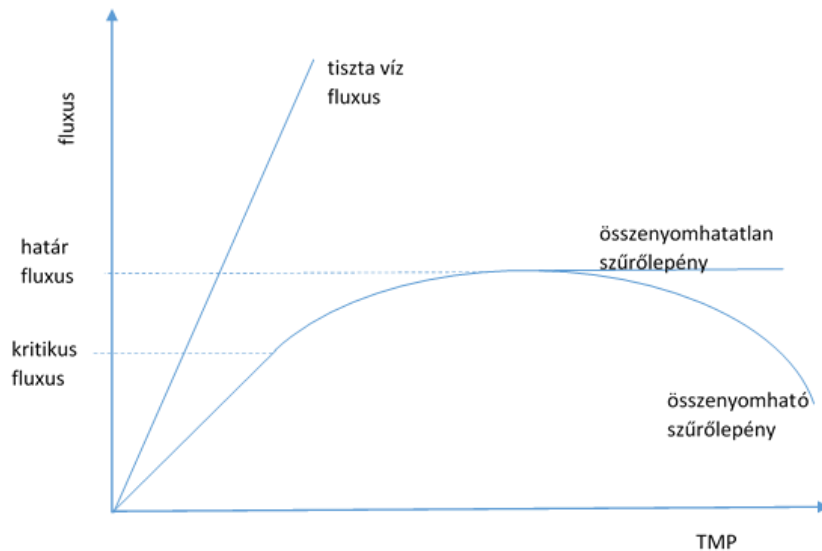
ábra jobb felső vázlata). Ekkor a részecske az adott helyen rögzül, eldugítja, mintegy „vakká”, zsákutcává teszi a pórust (*blinding*). Ha a részecske teljes mértékben kitölti a pórust az adott helyen, az eltömődés teljes lesz (*plugging*).

A membrános szeparáció során a makromolekulák (fehérjék) általában random, vagy felcsavarodott állapotban vannak jelen. Ezek a tekerccszerű molekulák általában nem képesek behatolni a jól megválasztott membrán pórusaiba. Ha azonban a szálak valamiképpen széthajódnak, ezek bekerülhetnek a pórusok szájába (12.3. ábra alsó rajza), s a teljes molekula a membrán felületére fog adszorbeálódni (*adsorption*).

A membrán eltömődése és tisztítása szoros kapcsolatban van egymással, ezért e mechanizmusokat együtt célszerű vizsgálni: analizálni és modellezni.

#### **12.4. Kritikus fluxus**

A mikroszűrésnél tapasztalt nagyfokú eltömődés megakadályozása vezette rá angol kutatókat egy új koncepció, az ún. kritikus fluxus fogalmának kidolgozására. Ők állandó fluxussal megvalósított keresztirányú mikroszűrő kísérleteik során, - ahol élesztősejt-szuszpenzió szűrését vizsgálták -, a szükséges transzmembrán nyomást (*transmembrane pressure - TMP*) mérték. Bizonyos körülmények között a fluxust állandó TMP-n sikerült konstans értéken tartani, vagyis azt tapasztalták, hogy egy adott, meglehetősen kicsi fluxus fenntartásához nem szükséges a TMP növelése a szűrés idő előrehaladtával. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy ilyen körülmények között az eltömődés elhanyagolható (12.4. ábra).



12.4. ábra: Kritikus fluxus

A megfigyelt jelenség – kis és közepes fluxusnál mért plató a fluxus időbeli lefutásánál – alapján egy ún. kritikus fluxus létezik. Ez egy adott kezdeti fluxusérték, amely alatt a fluxus időbeli csökkenése nem játszódik le. Fölötte viszont eltömődés következik be. E kritikus fluxus értéket a hidrodinamikai viszonyok és egyéb tényező szabják meg. A kritikus fluxus meghatározása nem könnyű, rendszerről rendszerre változhat. Az alapvetően mégis érdemes szem előtt tartani a szűrési rendszerek tervezésnél és optimalizálásánál. Élesztő nagyságú részecskék esetén, kb. 5 % szárazanyag tartalmú szuszpenzió mikroszűrésénél a kritikus fluxust 30-40 l/m<sup>2</sup>/h nagyságrendűnek találták. Ez a küszöbérték elég alacsony, de ha egy szűrőrendszert folyamatosan lehet így üzemeltetni, s nincs szükség a rendszeres tisztítási lépésekre (leállások!), akkor hatékonyabb lehet, mint a hagyományos eljárás.

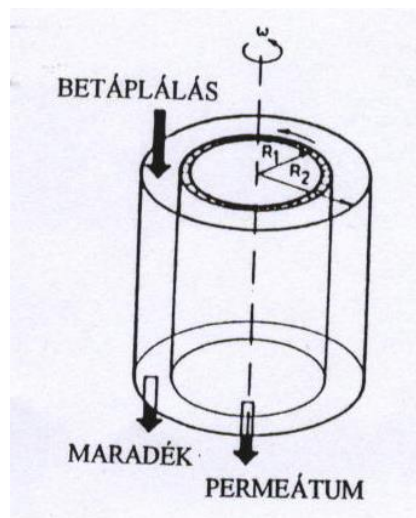
### 12.5. Membránok tisztítása

Az eltömődés csökkentésére illetve megszüntetésére elsősorban a nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásoknál van szükség, a membránok rendszeres tisztítása viszont minden membránszeparációs eljárásnál fontos. Ehhez alapvetően négyféle módszer áll rendelkezésünkre.

Hidraulikus tisztítás: amikor meghatározott időközönként a betáplálási oldalon a túlnyomást megszüntetjük, s a permeátum iránya megfordul. Így a lerakódott szűrőréteg fellazul. Nyitott szerkezetű, nagy pórusoknál alkalmazható módszer, „visszaöblítésnek” (*back-*

*pulse*), vagy ha vegyszeres kezeléssel is kiegészítik, visszamosó tisztításnak (*back-wash*) nevezi a szakirodalom. Az utóbbi években kezd terjedni e módszer egy variánsa, ahol a „visszamosások” közötti időintervallum mindössze egy-két másodpercnyi, így a szűrőlepleny ellenállása a művelet során végig alacsony marad, hiszen nincs idő a réteg felépülésére. Ezt a módszert „sokkolásnak” (*back-shock*) hívja a szakirodalom.

Mechanikus tisztítás: csak csőmembránoknál alkalmazható művelet, túlméretezett szivacs labda bevezetésével lehet a legegyszerűbben megvalósítani. A koncentráció-polarizáció és az eltömődés egyaránt csökkenthető az ún. rotációs szűrőmodulban, ahol a modul tengely körüli forgatása (12.5. ábra) következtében fellépő nyíróerőnek köszönhető a kedvező hatás.



12.5. ábra: Rotációs szűrőmodul vázlata

Kémiai tisztítás: a legfontosabb módszer az eltömődés megszüntetésére. A leggyakrabban alkalmazott vegyi anyagok: savak, lúgok, detergensok, csírátlanító ágensek. Alkalmazásuk során mindig figyelembe kell venni a membrán kémiai anyagokkal szembeni ellenállóképességét. A leggyakrabban alkalmazott savakat és lúgokat a 12.1. táblázatban foglaltuk össze.

12.1. táblázat: Membránok tisztítása ++ javasolt, + lehetséges

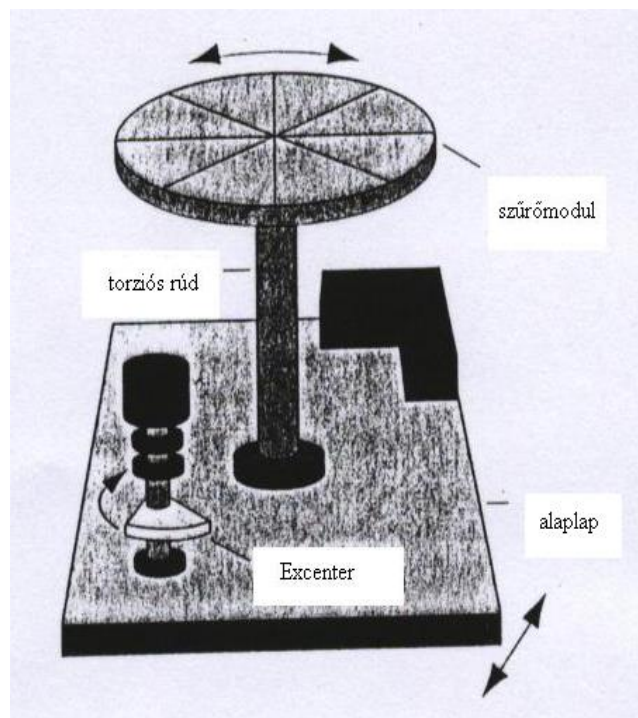
Vegyszer	0,4 % HCl	2% citromsav	0,2% % NaOCl	0,1% NaOH
Szennyező				
Szervetlen	++			
Szerves			++	+
Fém oxidok (Fe, Mn)	+	++		
Kolloid				++
Biológiai			++	+
Vegyes		1. lépés	2. lépés	

Ha a membrán termikus ellenállása megfelelő, forró gőz is használható. Fehérjék okozta lerakódások megszüntetésére újabban fehérjebontó enzimekkel is kísérleteznek, amelyek a membránra tapadt poli-peptideket lebontják. A vegyi anyagokkal szembeni jóval nagyobb ellenállásuk miatt a kerámiamembránok tisztítása egyszerűbb, hatékonyabb – ebben rejlik legfőbb előnyük a polimerekhez képest.

Elektromos tisztítás: különleges módszer, ritkán használják a gyakorlatban. A membránon keresztül elektromos mezőt hoznak létre, s a töltött részecskék e mező irányába kezdenek el vándorolni. A részecskék így a művelet félbeszakítása nélkül távolíthatók el a határfelületről. A módszer hátránya, hogy elektromosan vezető membránanyag szükséges, s az elektródok elhelyezését is meg kell oldani.

Nemrégiben amerikai szakemberek egy egészen speciális modult fejlesztettek ki az eltömődés minimalizálására, sőt megszüntetésére. Egy lapmembránokból álló kazettás modult olyan berendezésben helyeztek el, amely vibrációs mozgásban tartja a készüléket, így a membránok felületén a nyíróerő jelentős mértékben növelhető. A technológia neve ez alapján: vibrációs, nyíróerőt növelő eljárás (*vibratory shear enhanced process – VSEP*). A 12.6. ábra

vázolja fel a szerkezet lényegét: a meghajtást biztosító rendszer kb. 53 Hz oszcillációs frekvenciát nyújt, a nyíróerő ezáltal több mint 200 g körüli értékű lesz, s ez azt jelenti, hogy a hagyományos nyírófeszültség közel tízszerese érhető el. Ráadásul ez a nyírás a membrán felületére összpontosul, s így előzi meg az eltömődést. Ugyanakkor a szétválasztandó szuszpenzió áramlása viszonylag zavartalan marad.



12.6. ábra: A VSEP berendezés vázlata

E fejezetben leginkább a membránok alkalmazásakor fellépő problémákat – amelyekkel igen gyakran szembesülünk – igyekeztünk bemutatni, valamint ezek kiküszöbölésére, csökkentésére adtunk ötleteket, mutattunk be példákat. Az esetlegesen előforduló gondok felsorolásával nem az elrettentés volt a célunk, inkább annak bemutatása, hogy ez a modern elválasztás-technikai művelet – pontosan e problémák kezelése, megoldása kapcsán – még napjainkban is fejlődik, újabb és újabb találmányok, termékek, berendezések jelennek meg a piacon. E jegyzet csupán alapvető ismereteket kívánt nyújtani az érdeklődő szakemberek, egyetemi hallgatók számára.



### 13. IRODALOMJEGYZÉK

1. Baker R. W. : Membrane Technology and Applications, Wiley 2012
2. Charcosset C. : Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics, Elsevier, Amsterdam, 2012
3. Cui, F., Muralidhara, H.S.: Membrane Technology A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, Elsevier, Amsterdam, 2010
4. Drioli E., Giorno L.: Comprehensive Membrane Science and Engineering (I-IV) Elsevier 2010
5. Hilal, N., Ismail, A., Wright, C. : Membrane Fabrication CRC Press 2015
6. Hodúr C.: Membránszűrés, könyvfejezet, Élelmiszeripari eljárások és berendezések (szerk. Fábry Gy.), Mezőgazda Kiadó, Budapest, 1995, pp. 616-631
7. Hodúr C.: Szűrés és lényerés; Membránszétválasztó Műveletek, könyvfejezetek, Vegyipari Művelettani Alapismeretek, (szerk. Fonyó Zs., Fábry Gy.), Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998, pp. 121-166; 980-1011
8. Hoek E. M. V. Tarabara V.V.: Encyclopedia of Membrane Science and Technology, Wiley, New York, 2013
9. Industrial Membrane Separation Technology, Ed. By Scott, K., Hughes, R., Blackie Academic and Professional, London, 1996
10. Kooops, G.H.: Nomenclature and symbols in membrane science and technology, ESMST, 1995
11. Meares, P.: Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, 1976
12. Membrane Separations Technology, Principles and Applications, Ed. by Noble, R.D., Stern, S.A., Elsevier, Amsterdam, 1995
13. Mohanty, K., Purkait, M. Membrane Technologies and Applications, CRC Press, 2012
14. Mulder, M.: Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996
15. Peinemann, K.V., Pereira Nunes, S. Membrane Technology Volume 1: Membranes for Life Sciences, Wiley, New York, 2007
16. Peinemann, K.-V., Pereira Nunes, S. Membrane Technology Volume 4: Membranes for Water Treatment, Wiley, New York, 2010
17. Peinemann, K.-V., Pereira Nunes, S., Giorno L., Membrane Technology Volume 3: Membranes for Food Applications, Wiley, New York, 2007
18. Pervaporation Membrane Separation Processes, Ed. by Huang, R.Y.M. Elsevier, Amsterdam, 1991
19. Staude, E.: Membranen und Membranprozesse, Grundlagen und Anwendungen, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992
20. Strathmann, H.: Ion Exchange Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, 2004