

7. fejezet

MEMBRÁN MŰVELETEK

Dr. Pécs Miklós



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék

(Oktatási célra)

Információk

Biomérnök hallgatók számára

3 + 0 + 0 óra, vizsga, 4 kredit

Előadó: dr. Pécs Miklós egyetemi docens

Elérhetőség: F épület, FE lépcsőház földszint 1
(463-) 40-31

pecs@eik.bme.hu

Írásos segédanyag található a:

<http://intranet.ch.bme.hu> címen

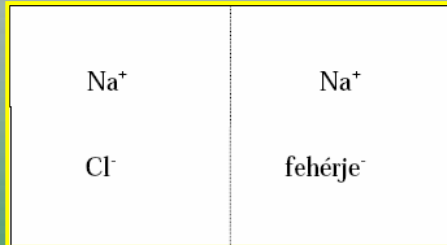
Oktatási segédanyagok/

oktatas/ konyvek/ mezzgaz/ bioelv

Bevezetés

A **membrán** közbelső fázis két fluidum között, amelyen szelektív anyagtranszport folyik.

Gondolatkísérlet:



$$\mu_i = \mu_{i0} + S_i T + V_i p + RT \ln a_i + z_i F \phi + \dots$$



A membrános elválasztások csoportosítása

	Belső fluidum	Külső fluidum	Hajtóerő	Átép	Visszatartandó
Gázpermeáció	gáz	gáz	konzentráció v. parciális nyomás	gáz	
Pervaporáció	oldat	gáz	konzentráció v. parciális nyomás	gáz	
Dialízis	oldat	oldat	konzentrációkülönbség	kismol. anyagok	nagymol. anyagok
Elektrodialízis	oldat	oldat	elektromos tér	ionok	
Reverz omózis	oldat	oldat	nyomás	oldószer	
Ultraszűrés	oldat	oldat	nyomás	kismol. anyagok	nagymol. anyagok
Mikroszűrés	szuszpenzió	oldat	nyomás	nagymol. anyagok	kolloid részecskék
Szűrés	szuszpenzió	szuszpenzió	nyomás	kolloid részecskék	makro-részecskék



Membránműveletek mérettartománya

Mérték	Elektron mikroszkópia		Mikroszkópia		10	100	
	0.0001	0.01	0.1	1			
Méret mikrométer	0.0001	0.01	0.1	1	10	100	
Molekulatömeg (kiszámított)	100	200..1000	100000	20000	10000	200000...500000	
Különböző anyagok jellemző mérettartományai	Fém ionok	Sóoldatok	Pirógének	Tus szemcsék	Festékek, pigment szemcsék	Vörösvérsejtek	Emberhajakód
			Vírusok	Dohányfüst	Baktériumsejtek	Élesztősejtek	Partihomok
	Cukor	Albuminfehérjék			Liszt		
Eltávolított részecskék	Ionok	Molekulák	Makromolekulák	Mikroszkópiakus részecskék			
			Mikroszűrés				

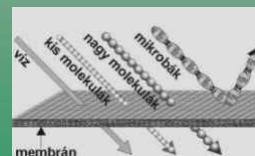
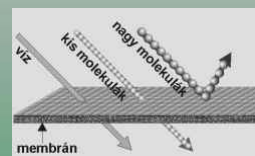
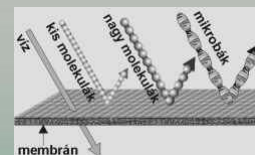


Membránműveletek mérettartománya

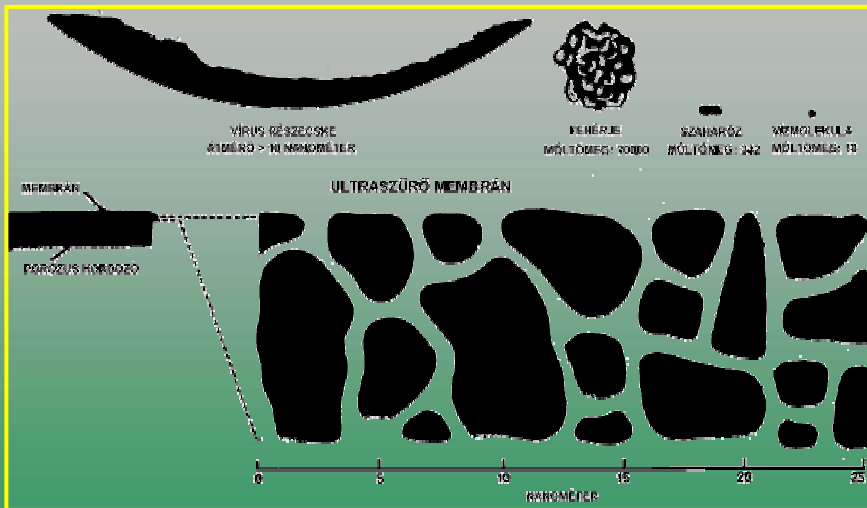
Ionok, kis molekulák → fordított (reverz) ozmózis

Makromolekulák → ultraszűrés

Lebegő, szilárd részecskék → mikroszűrés



Az ultraszűrő membrán keresztmetszete és a különböző részecskék méretviszonyai



Membránműveletek jellemzése

Gázpermeáció

- gázelegyben egyes komponensek feldúsítása, „molekulaszita”

Pervaporáció

- folyadék komponensei anyagi minőségüktől függő mértékben oldódnak be a membrán anyagába és a túloldalon gőz formájában lépnek ki
- hajtóerő: komponens egyensúlyi gőznyomása és a gáztér nyomása közti különbség → vákuum
- biotechnológiai alkalmazása: etanol fermentáció
- analitikai alkalmazása: közvetlen mintavételezés a fermentorból tömegspektrometriás méréshez

Membránműveletek jellemzése

Dialízis

- hajtóerő: koncentráció-különbség
- mechanizmus: diffúzió
- fehérvék kis molekulatömegű szennyezéseinek eltávolítása (pl. kisózás után)
- laboratóriumi alkalmazás: dializáló hüvely
- orvosi alkalmazás: művese



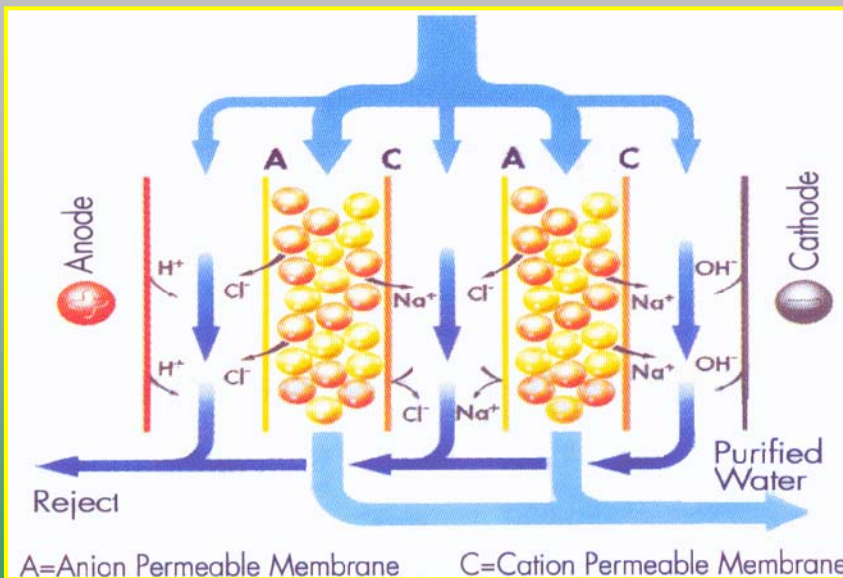
Membránműveletek jellemzése

Elektrodialízis

- hajtóerő: elektromos tér – egyenfeszültség
- mechanizmus: diffúzió
- szelektivitás: az anion- és kationcserélő membránok csak a kötődő ionokat engedik át.
- elektromos ellenállás: 3 - 20 Ω/cm^2 (0.5 M NaCl oldattal egyensúlyban)
- iontranszportszám: 0.85 - 0.95
- elektroozmózis: 100 - 200 cm^3 víz/szállított ekvivalens ion
- ellenirányú diffúzió



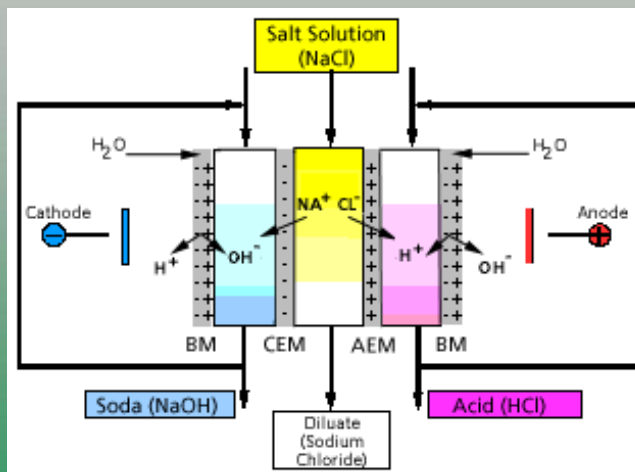
(Hagyományos) elektrodialízis



Bipoláris elektrodialízis

Bipoláris membránok: anion- és kationcserélő réteget tartalmaznak.

Áram hatására a víz disszociál → H⁺ és OH⁻ ionokat ad le.



Membránműveletek jellemzése

Az elektrodialízis alkalmazásai:

- nagy tisztaságú víz előállításához előkezelésként
- brakkvizek sótalanítása
- só előállítása tengervízből
- tejipari alkalmazások
- fermentációs felhasználások

Bipoláris elektrodialízis:

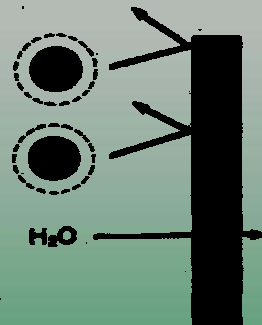
- savak felszabadítása sókból (pl. tejsav)
- borok savcsökkentése



Membránműveletek jellemzése

Fordított (reverz) ozmózis (RO)

- hajtóerő: nyomás (20 - 100 bar)
- mérettartománya: 20 - 500 Dalton
- membrán: nincs valódi pórus
- alkalmazások:
 - tengervíz sótalanítása
 - kazántápvíz előkészítése
 - különlegesen tiszta vizek előállítása (szövettenyésztés, oltóanyagkészítés)



Membránműveletek jellemzése

Nanoszűrés:

Újabban a reverz ozmózisnál megkülönböztetik a 100-500 Daltonos tartományt

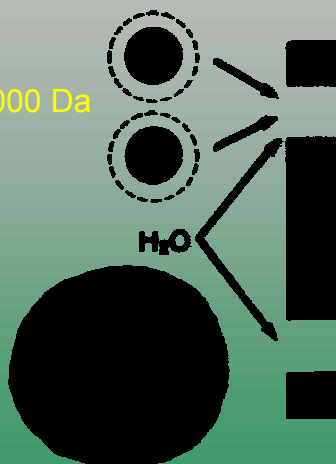
- hajtóerő: nyomás (kisebb, 10 - 30 bar)
- alkalmazások: kis molekulák közötti szelektív elválasztás, pl. savak és cukrok



Membránműveletek jellemzése

Ultraszűrés (UF)

- mérettartománya: 500 – 100 000 Da
- valódi pórusok: 1 – 1000 nm
- méret szerinti elválasztás
- hajtóerő: nyomás (2 - 20 bar)



Membránműveletek jellemzése

Mikroszűrés

- lebegő, szilárd részecskék elválasztása
- jól definiált pórusok: 0,1 – 1 μm
- szitahatás
- élő sejtek visszatartása
- élelmiszeripari alkalmazása: oldatok sterilizációja



A membrános elválasztások elmélete

Koncentrációkülönbség hatására létrejövő komponens áram

Fick törvény:

$$J_i = -D_i \text{grad } a_i = D \frac{\Delta c}{L}$$

Megoszlási hányados:

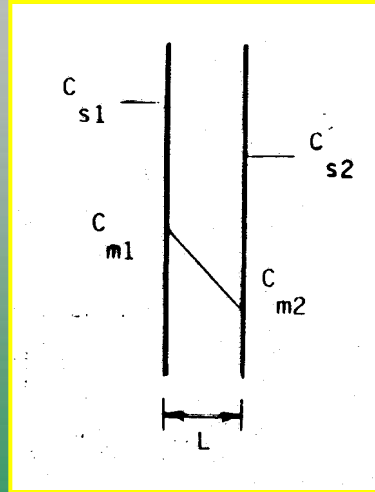
$$K = \frac{c_{s1}}{c_{m1}} = \frac{c_{s2}}{c_{m2}}$$



Az ideális koncentrációprofil

A diffundáló közeg
árama:

$$J_i = \frac{D}{L}(c_{m1} - c_{m2}) = \frac{DK}{L}(c_{s1} - c_{s2}) = P_m \Delta c_s$$



A membrános elválasztások elmélete

Nyomáskülönbség hatására létrejövő komponens áram

D'Arcy törvénye:

$$J_{\text{vol}} = -\frac{k}{\mu} \text{grad } p \Rightarrow = \frac{k \cdot \Delta p}{\mu L}$$

Hagen-Poiseuille törvény:

$$\Rightarrow = \frac{N\pi r^4 \Delta p}{8\eta \Delta x}$$

A membrános elválasztások elmélete

Ozmózisnyomás-különbség hatására létrejövő komponens áram

Van't Hoff törvény:

$$\pi = RT \sum c_i$$

Eredő szűrletáram:

$$J_v = L_P(\Delta p - \Delta \pi)$$

Visszatartóképesség:

$$\sigma = 1 - \frac{c_{s2}}{c_{s1}}$$



A membrános elválasztások elmélete

Anyagáram

az oldószerre:

$$J_v = L_P(\Delta p - \sigma \Delta \pi)$$

az oldott komponensekre:

$$J_i = P_m \Delta c_s + (1 - \sigma) c_s J_v$$

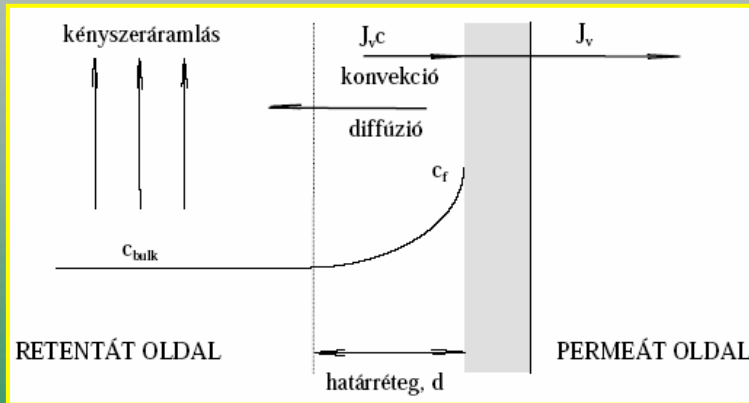
↓
diffúziós
transzport

↓
konvekciós
transzport



Eltérések az ideális koncentrációprofiltól

Koncentrációs polarizáció



Eltérések az ideális koncentrációprofiltól

Állandósult állapotban:

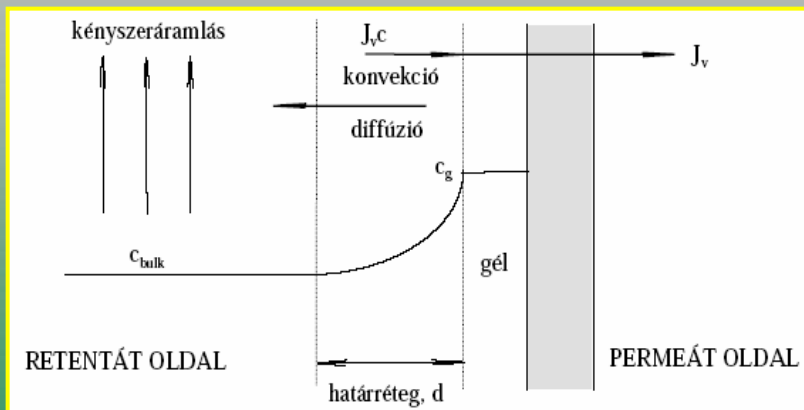
a konvekció a membrán felületére = ellenirányú diffúzió a főtömegbe

$$J_v c_{\text{bulk}} = D \frac{dc}{dx}$$

$$J_v = \frac{D}{x} \ln \frac{c_{\text{felület}}}{c_{\text{bulk}}}$$

Eltérések az ideális koncentrációprofiltól

Gélpolarizáció



Eltérések az ideális koncentrációprofiltól

A határrétegben:

$$J_v = K \ln \frac{c_{\text{gélcsedési}}}{c_{\text{bulk}}}$$

Ellenállásokkal felírva:

$$J_v = \frac{1}{R_m + R_{\text{gél}}}$$

Eltérések az ideális koncentrációprofiltól

Dialízisnél: csak akkor fordul elő, ha a diffúzió a membránban sokkal gyorsabb, mint a felületi határrétegben



Eltérések az ideális koncentrációprofiltól

Anyagáram:

$$J_i = \frac{D}{L} (c_{m1} - c_{m2}) = \frac{DK}{L} (c_{s1} - c_{s2}) = P_m \Delta c_s$$

Korrigálva:

$$J_i = P_m (c_{s1} - c_{s2})$$

$$K' = \frac{c_{s1}}{c_{b1}} = \frac{c_{s2}}{c_{b2}}$$

$$J_i = K' P_m (c_{b1} - c_{b2})$$

A technológiai paraméterek hatása

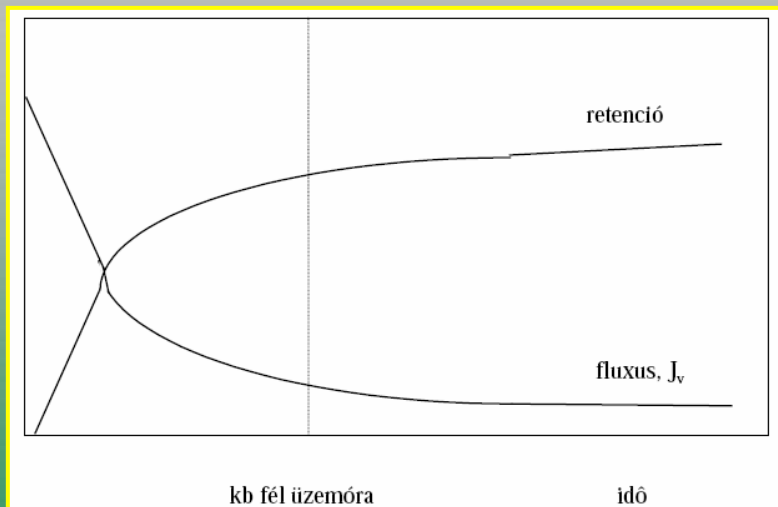
A membrán (ifjú)kora

A vadonatúj membrán tulajdonságai a legelső használatba vételnél erősen megváltoznak.

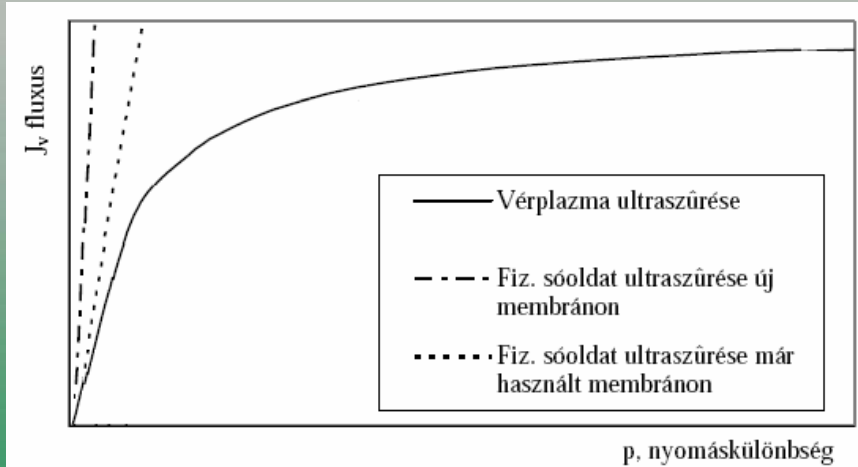
A membrán öregedésére ható legfontosabb tényezők:

- a fehérjék adszorpciója a membrán felületén
- (irreverzibilis) gél vagy réteggépződés a felületen
- szilárd részecskék (sejttörmelékek), vagy fehérjék "beszorulása" a membrán pórusaiba

Az új membrán tulajdonságainak változása



A membrán "előéletének" hatása



A technológiai paraméterek hatása

Káros hatások minimalizálása:

- koncentrációs polarizáció csökkentése
- adszorpció és aggregáció minimalizálása

Tisztítás, regenerálás:

- mosás
- kémiai kezelés (erős savak és/vagy bázisok)
- proteolitikus enzimekkel

A technológiai paraméterek hatása

Tangenciális sebesség

(keresztáramú szűrés, tangenciális szűrés)

Optimális áramlási sebesség meghatározása:

az áramlás gyorsítása növeli a szűrés sebességét és a retenciót \longrightarrow de nő a szivattyúzás energiaigénye és a rendszer melegevése.

A turbulencia jellemezhető:

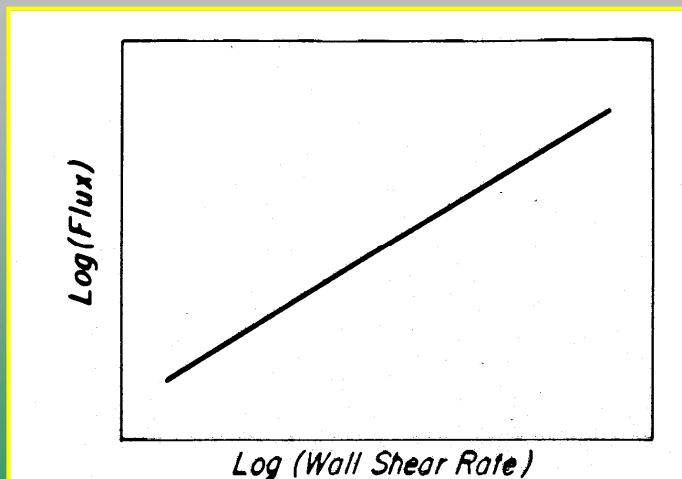
Re szám

P/V

nyírósebesség



A permeát fluxus és a nyírósebesség összefüggése

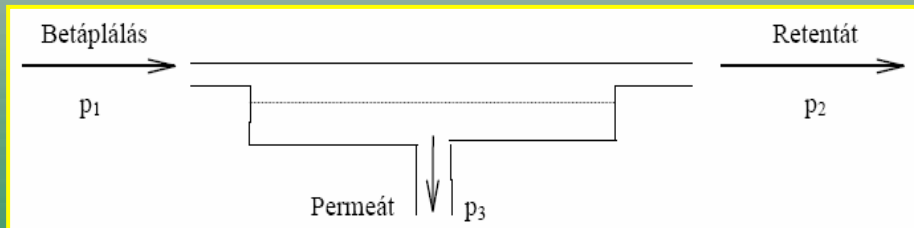


A technológiai paraméterek hatása

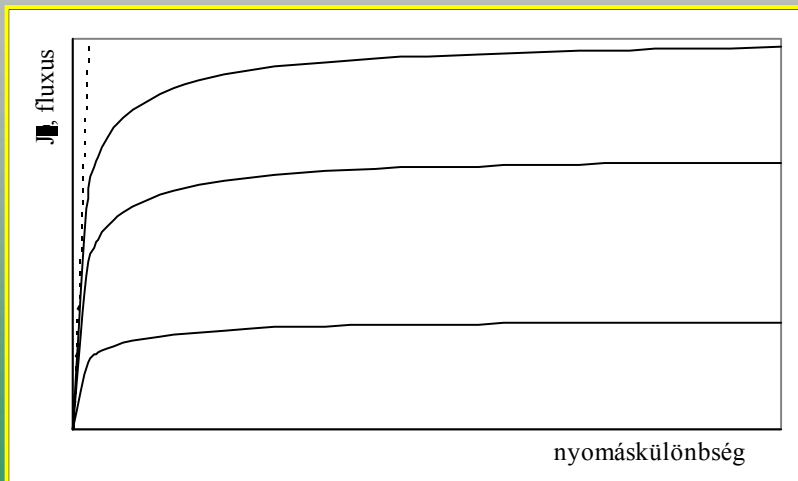
Nyomáskülönbség

hajtóerő:

$$\Delta p = \frac{p_1 + p_2}{2} - p_3$$



A nyomáskülönbség hatása a membránszűrés sebességére



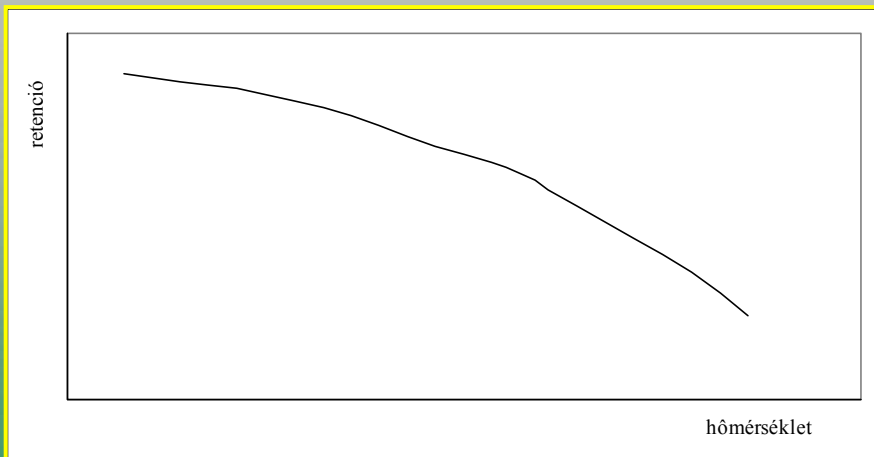
A technológiai paraméterek hatása

Hőmérséklet

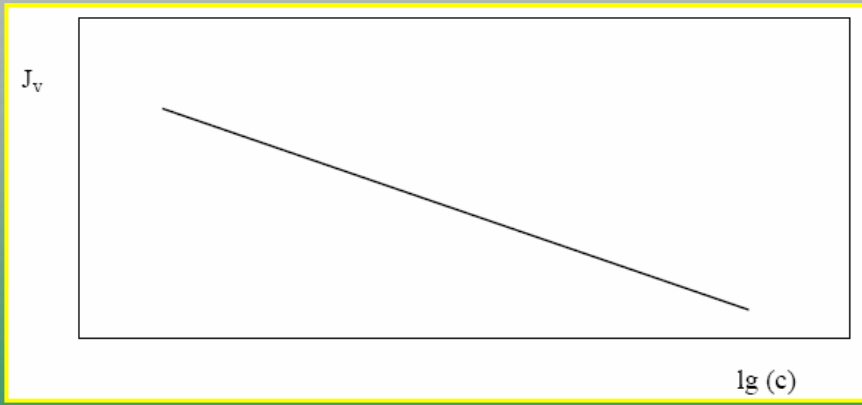
- viszkozitás,
- adszorpciós folyamatok egyensúlyi viszonyai,
- molekulák diffúziós állandói,
- membrán anyagának tulajdonságai változnak.



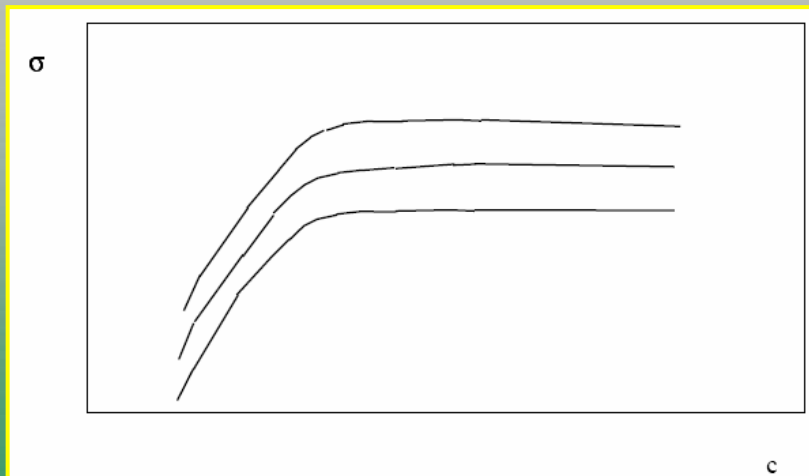
A hőmérséklet hatása a retencióra



A fehérjekoncentráció hatása a membránszűrés sebességére



A rejeációs tényező változása a fehérjekoncentráció függvényében



A membránszűrés anyagmérlegei

Alapfogalmak

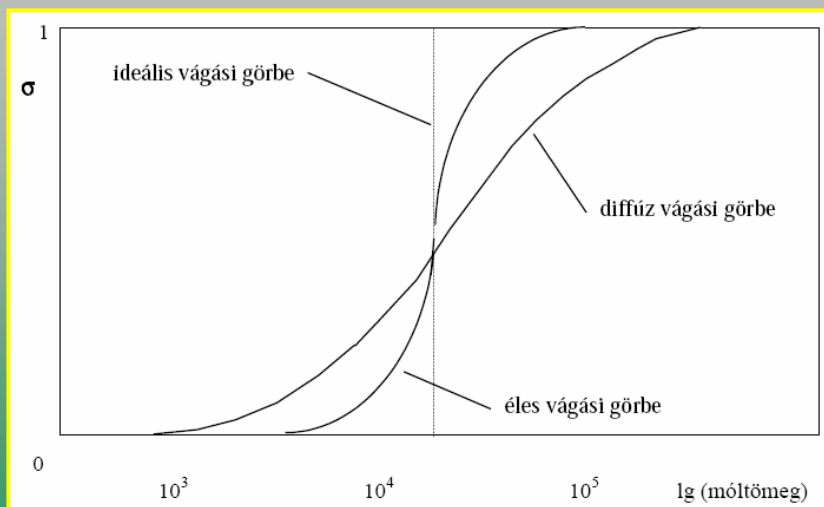
– membrán szelektivitása:

$$\sigma = 1 - \frac{c_p}{c_r}$$

– vágási (cutoff) érték: az a molekulatömeg, amelyet az adott membrán 90 %-ban (más konvenció szerint 50 %-ban) visszatart.



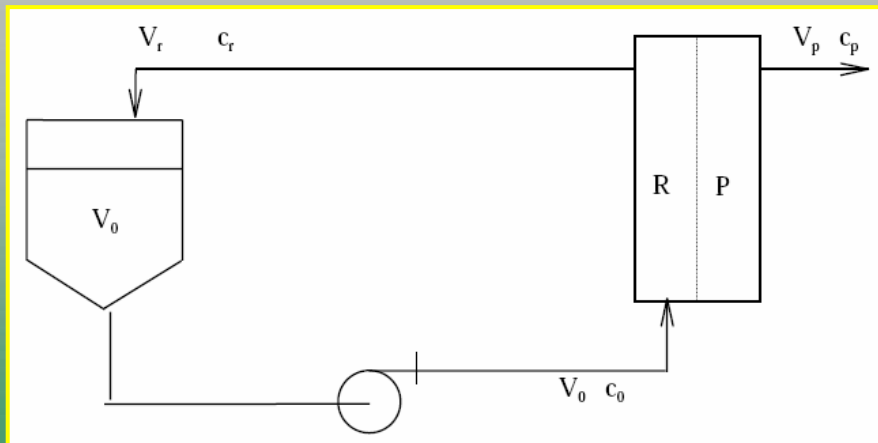
Vágási görbék



A membránszűrés anyagmérlegei

- permeabilitás (L_p) vagy vízérték: a tiszta oldószer (ionmentes víz) fluxusa a membránon üzemi nyomáson és hőmérsékleten. [$m^3/m^2 \times h$] vagy [$m^3/m^2 \times h \times bar$]
- folyadékáramok:
 - betáplálás (feladás, input) ($V_0 ; c_0$)
 - membránon áthaladó anyag: szűrlet = permeátum ($V_p ; c_p$)
 - visszatartott anyag: koncentrátum = retentát ($V_r ; c_r$)

Membránszűrő berendezés folyamatábrája



A membránszűrés anyagmérlegei

- koncentrációs faktor (CF): a visszatartott komponensek betöményítésének mértékét adhatjuk meg vele.

$$CF = \frac{\text{bevitt térfogat}}{\text{visszatartott térfogat}} = \frac{V_0}{V_r}$$

- kihozatal (recovery): a megsűrűt, megtisztított oldat mennyiségére jellemző.

$$R = \frac{\text{permeát térfogat}}{\text{bevitt térfogat}} = \frac{V_p}{V_0}$$

- összefüggés:

$$CF = \frac{1}{1 - R}$$



A membránszűrés anyagmérlegei

Koncentrálas membránnal

Az oldat keringetése során az oldószer és a vissza nem tartott komponensek folyamatosan távoznak a rendszerből, ezáltal a térfogat csökken, azaz a visszatartott komponensek koncentrációja növekszik.

Anyagmérleg:

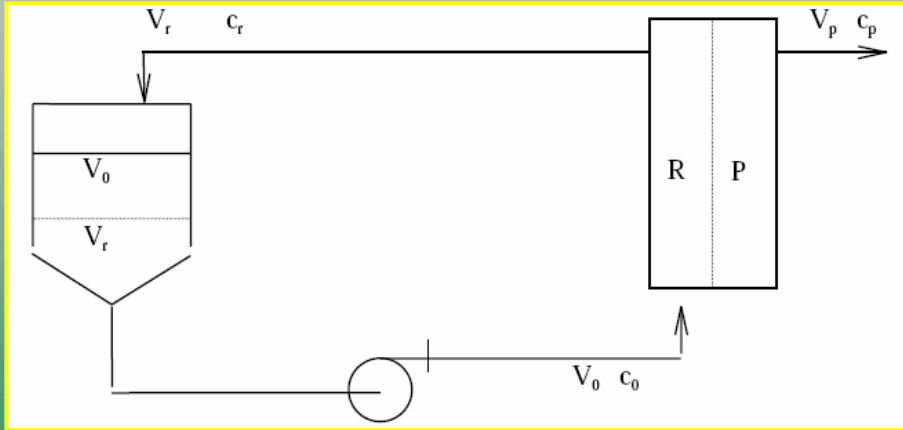
$$V_0 c_0 = V_r c_r + V_p c_p$$

$$c_p = \frac{V_0 c_0 - V_r c_r}{V_p}$$

$$c_r = \frac{V_0 c_0 - V_p c_p}{V_r}$$



Membrános koncentráció folyamatábrája



A membránszűrés anyagmérlegei

A koncentráció differenciális anyagmérlege:

$$\frac{d(V_R c_R)}{dt} = 0 - W c_R (1 - \sigma)$$

ahol:

$$W = -\frac{dV}{dt}$$

integrálva:

$$\ln \frac{c_R}{c_0} = \sigma \ln CF$$

$$c_R = c_0 CF^\sigma$$

A membránszűrés anyagmérlegei

Elválasztás membránszűréssel

A különböző visszatartást az eltérő σ értékek számszerűsítik. Azonos σ értékek esetén az elválasztás nem valósítható meg.

Elválasztás vizsgálatához:

$$\frac{c_{1R}}{c_{2R}} = \frac{c_{10}}{c_{20}} \frac{CF^{\sigma_1}}{CF^{\sigma_2}}$$

$$\left(\frac{c_1}{c_2} \right)_R = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)_0 CF^{(\sigma_1 - \sigma_2)}$$



A membránszűrés anyagmérlegei

Diaszűrés

Víz hozzáadásával és szűrlet formájában való elvételével a kis molekulatömegű anyagokat szelektíven eltávolítják, kimossák az oldatból.

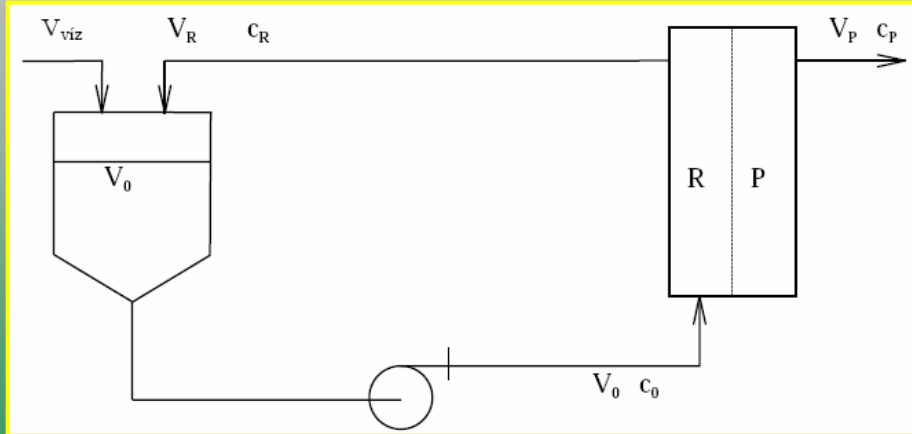
Állandó retentát térfogat.

$$V_0 = V_R$$

$$V_P = V_{\text{víz}}$$



A diaszűrés folyamatábrája



A membránszűrés anyagmérlegei

Anyagmérleg:

$$\frac{d(V_R c_R)}{dt} = 0 - W c_R (1 - \sigma)$$

mivel $V_R = V_0 = \text{állandó}$:

$$V_0 \frac{dc_R}{dt} = 0 - W c_R (1 - \sigma)$$

integrálva:

$$\ln \frac{c_R}{c_0} = -(1 - \sigma) \frac{V_{v'z}}{V_0} \longrightarrow c_R = c_0 \exp \left[-(1 - \sigma) \frac{V_{v'z}}{V_0} \right]$$

A membránszűrés anyagmérlegei

Teljes visszatartás esetén (nagy molekulasúly, $\sigma = 1$):

$$c_R = c_0 \longrightarrow \text{a koncentráció nem csökken.}$$

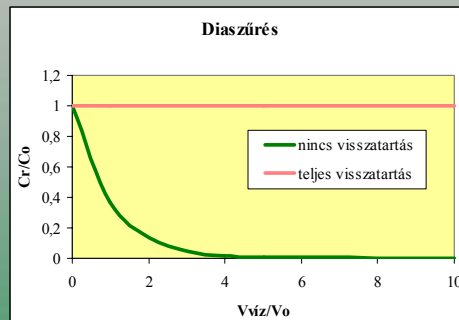
Kis molekulasúlyú anyagoknál ($\sigma = 0$):

$$c_R = c_0 \exp\left[-\frac{V_{\text{víz}}}{V_0}\right] \longrightarrow \text{a koncentráció exponenciálisan csökken.}$$



Diaszűrés

$\left[\frac{V_{\text{víz}}}{V_0}\right]$	Eltávolítás, %
1	63.2121
2	86.4665
3	95.0213
4	98.1684
5	99.3262
10	99.9995



A membránszűrés anyagmérlegei

Elválasztás, tisztítás diaszűréssel

két komponensre:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}_R = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}_0 \exp \left[-\frac{V_{v'z}}{V_0} (\sigma_2 - \sigma_1) \right]$$



A membránszűrés anyagmérlegei

Az ultraszűrés munkavonala

$$J_v = \frac{D}{d} (\ln c_p - \ln c_{bulk})$$

konstansokkal felírva:

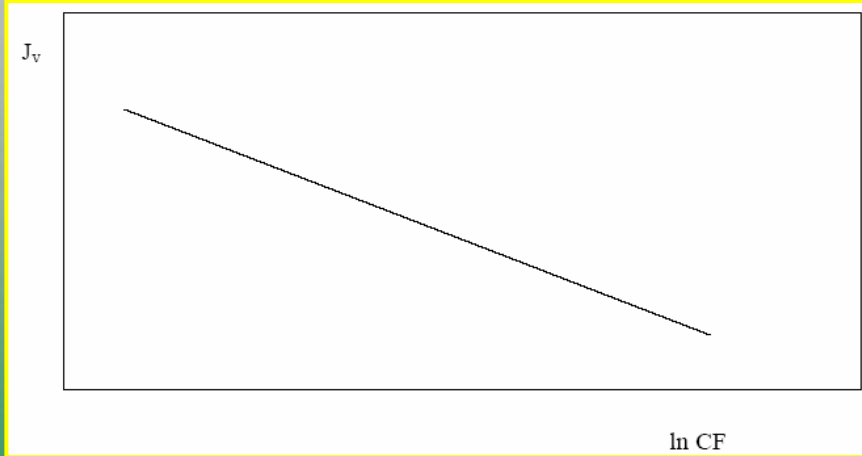
$$J_v = A_1 - A_2 \ln c_b$$

$$c_R = c_0 CF^\sigma$$

$$J_v = K_1 - K_2 \ln CF$$



Az ultraszűrés munkavonala



A membránszűrés anyagmérlegei

Térfogatáram:

$$\frac{dV}{dt} = -AJ_v$$

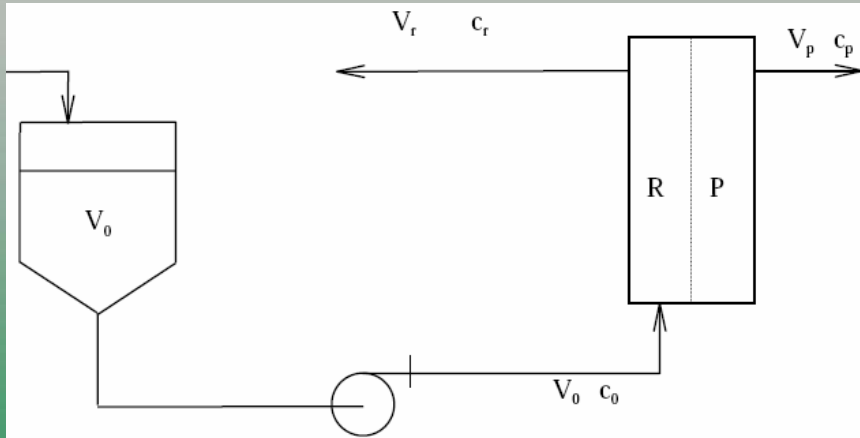
Átlagos fluxus:

$$J_v = L_p (\Delta p - \Delta \pi)$$

Szűrés idő:

$$t = \frac{1}{AL_p \Delta p} \left(V_0 - V + \frac{RTn}{\Delta p} \cdot \ln \left(\frac{V_0 - RTn/\Delta p}{V - RT/\Delta p} \right) \right)$$

A folyamatos membránszűrés folyamatábrája



A membránszűrés anyagmérlegei

A koncentrációs faktor értelmezése megváltozik:

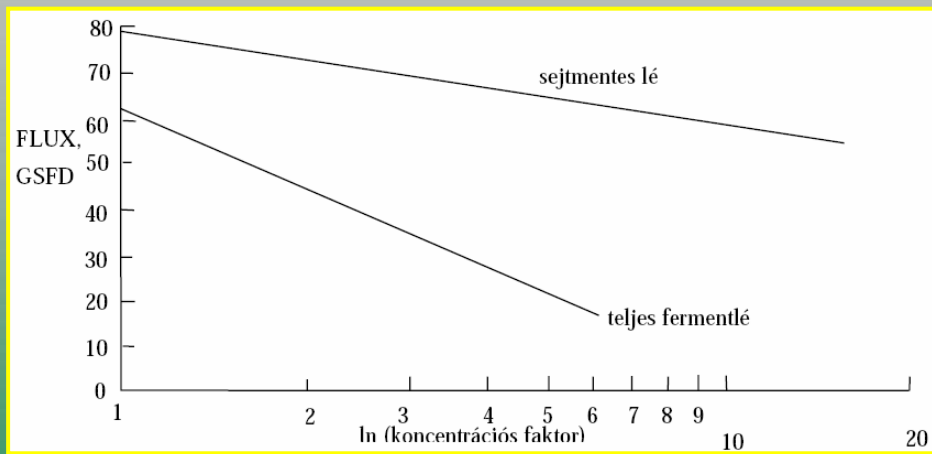
$$CF = \frac{\text{betáplálttérfogatóram}}{\text{koncentrátumtérfogatóram}} = \frac{W_0}{W_r} = \text{állandó}$$

Folyamatos működés \longrightarrow állandósult állapot

A paraméterek az idővel alig változnak \longrightarrow csak a membrán "öregedése," miatt

Állandó retentát oldali koncentráció \longrightarrow állandó fluxus \longrightarrow
 \longrightarrow a munkapont nem vándorol \longrightarrow a berendezés
 állandóan a legkisebb fluxus értéken működik

Teljes és szűrt fermentlé membránszűrésének összehasonlítása



A membránok jellemzői

Membránok csoportosítása

Szerkezet szerint: izotróp vagy anizotróp

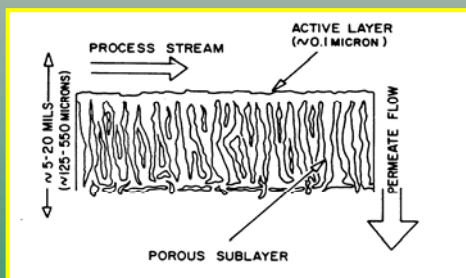
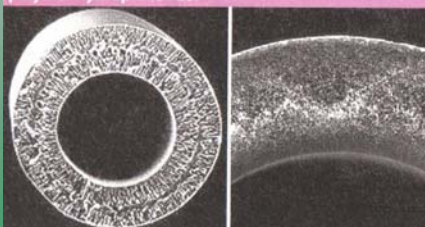


Figure 3 Asymmetrical hollow-fibre, membrane polymer hydrophilic PES.



A membránok jellemzői

Ha a membrán rétegei eltérő anyagból készülnek, akkor beszélünk összetett, vagy **kompozit membránról**.

Hagyományos **szénelapú polimer hárttyát** szinte bármely hordozóra fel lehet vinni, de előfordulnak teljesen szeretlen rendszerek is, pl. **fémoxid bevonat** szinterelt kerámián.

A **folyadékmembránok** nem elegendő folyadékra teget képeznek, amely szelektíven engedi át a különböző komponenseket → két permeábilis film között, folyadék felszínén, emulgeáló szerekkel vagy anélkül is létrehozható



A membránok jellemzői

Membránok előállítás

Alapanyagok:

- regenerált cellulóz
- polimerek (teflon, poliszulfon, poliakrilnitril, PVC, poliészter, polietilén, polipropilén)
- kerámia
- fémek

Tendencia: egyre ellenállóbb, magasabb hőmérsékleten és extrém pH értékeken is használható membránok.



A membránok jellemzői

Módszerek:

- vizes kicsapás (lap, cső-, és üregesszal membránok előállítására)
- illékony oldószerben oldott polimerek esetében a felületről elpárolgó oldószerből filmréteg marad vissza
- kicsapás hűtéssel
- szintereléssel (porkohászati úton) (kerámia, fémek, teflon)
- extrudálással ill. húzással



A membránok jellemzői

Pórusok utólagos létrehozásának eszközei:

- nyújtás (a pórusok közel azonos méretűek, de nem kör keresztmetszetűek)
- lézersugaras perforálás
- bombázás elemi részecskékkel (a besugárzás következtében létrejött szerkezeti hibákat maratófürdőben tágítják pórusokká)



A membránok jellemzői

Membránmodulok

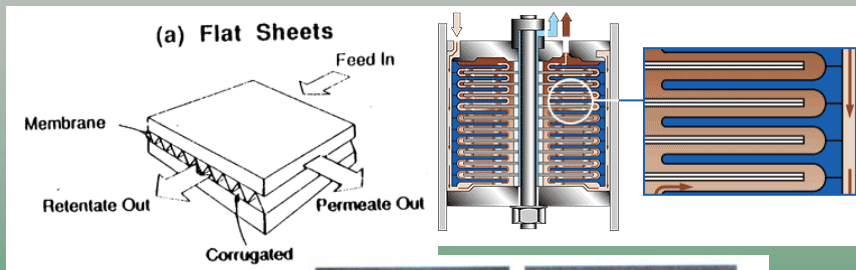
Hordozóval, távtartókkal, csatlakozókkal, burkolattal ellátott cserélhető egységek az ún. membránmodulok.

Főbb kialakítási típusaik:

- sík formájú membránok (csak lamináris áramlás)
 - **lapmembránok** (legrégebbi, több rétegű lehet, eltömődésre hajlamos, könnyen javítható)



Lapmembrán modulok

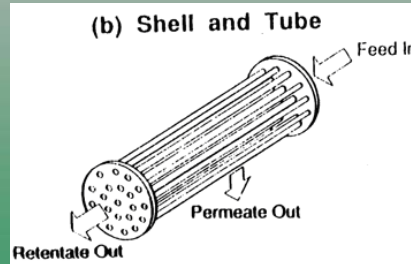


Modular 0.1, 0.5 and 1 m² Pods can be scaled up to 30 m².



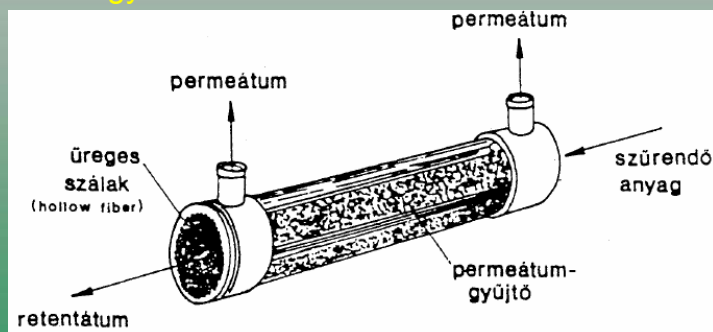
Csőmembrán modulok

- cső formájú membránok (turbulens áramlás is lehet)
- **csőmembránok** (belméret 12-25 mm, belső és külső merevítésűek, 6-20 cső egy modulban, egyszerű tisztítás, nagy helyigény)



Membránmodulok

- **üregesszál (hollow fiber) membránok** (belméret 0,5-1,5 mm, üzemi nyomás korlátozott, több száz szál egy modulban)

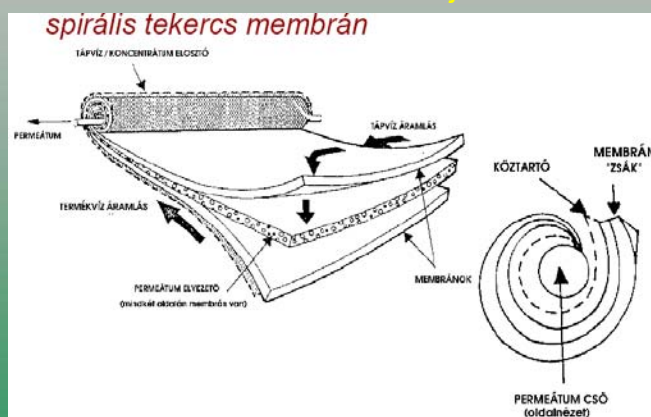


Membránmodulok

- **mikrokapilláris membránok** (belméret 5-20 μm , több millió kapilláris egy modulban, nagy nyomásesés, kis áramlási sebesség)

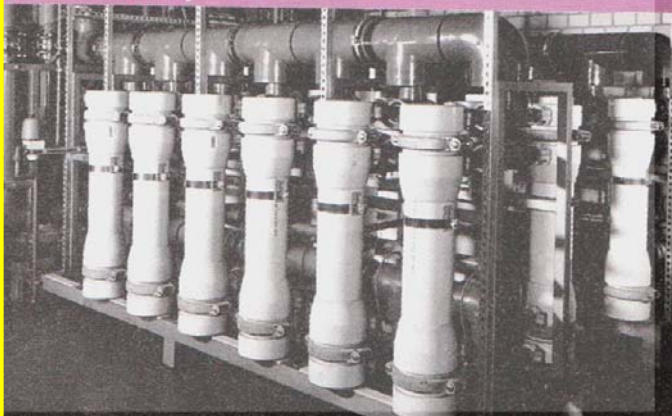
Membránmodulok

spirális membránmodulok: feltekercselt zsákszerű membránokból áll. Távtartó hálók. Nem javítható.



Membránszűrő telep

Figure 2 Raw water ultrafiltration — a plug and play pretreatment system.



Szervetlen (kerámia, fém) modulok

Szinterelés : porkohászati formázás. Az elválasztás a járatok belső felületén kialakított vékony, szűkebb pórusú kerámierétegen történik.

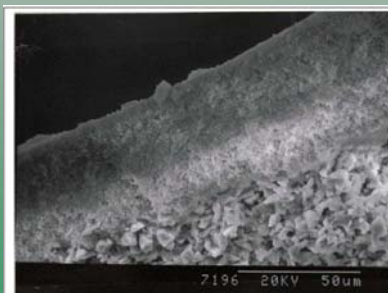
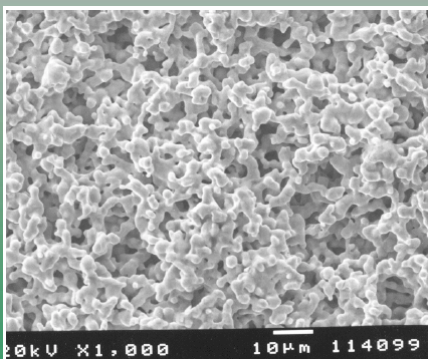
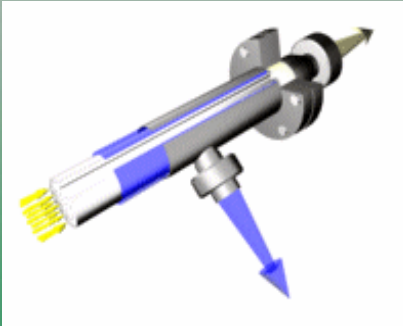
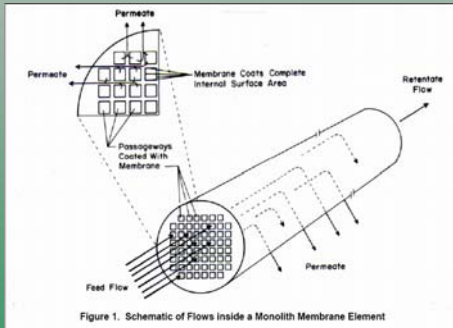


Figure 7. Scanning Electron Micrograph of Multilayer Ceramic Membrane

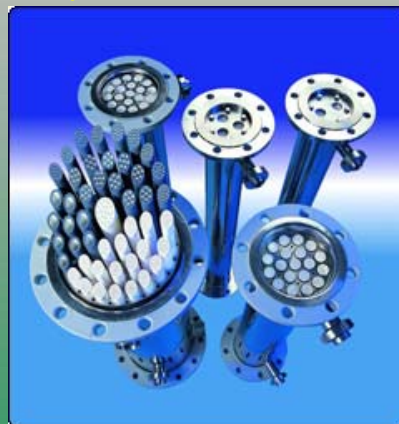
Szinterelt membránok

A permeátum a kerámia test pórusaiban vándorolva a hasáb külső felületén jelenik meg.



Szinterelt membránok

Szinterelt kerámia hasáb, amelyben párhuzamosan csőszerű járatok futnak.



Üzemközi membránvizsgálat. Buborékpont meghatározása

Mikor kell cserélni a használt membránt? →
→ üzemközi vizsgálatok → vízérték,
integritásvizsgálat.

Vízérték: fehérjék adszorpciója irreverzibilis változásokat
okoz → vizsgálat: köbözés



Üzemközi membránvizsgálat. Buborékpont meghatározása

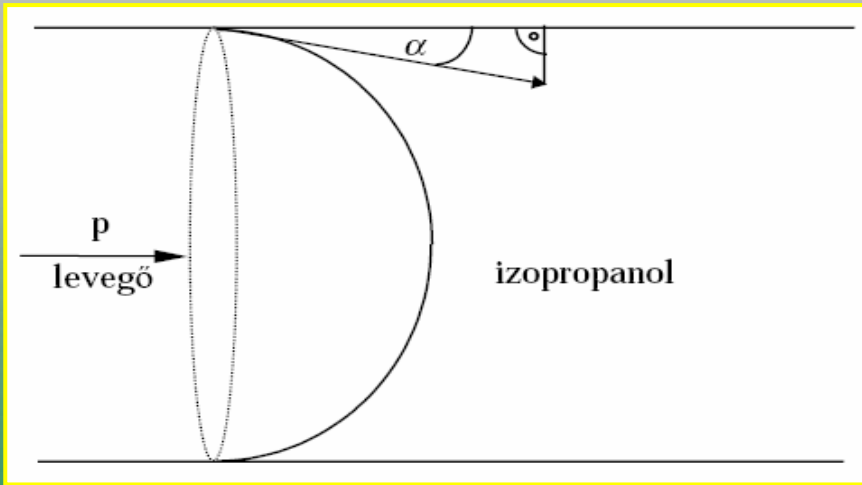
Integritásvizsgálat: buborékpont meghatározás

elsősorban hidrofil, mikropórusos membránoknál
használható

alapelv: ha egy telt kapillárisból gáznyomással szorítjuk ki
a folyadékfázist, a nyomás és a kapillaris átmérője
fordítottan arányos egymással.



A gáz-folyadék határfelület kapillárisban



Üzemközi membránvizsgálat. Buborékpont meghatározása

Az erőegyensúly:

$$p_{\text{gáz}} \left[\frac{d^2 \pi}{4} \right] = d \pi \gamma \cos \alpha$$



$$p_{\text{gáz}} = \frac{4 \gamma \cos \alpha}{d}$$

Ha fokozatosan növeljük a gáz nyomását, akkor elsőként a legnagyobb átmérőjű pórusból szorul ki a folyadék, tehát az áttörési nyomás (buborékpont) jellemző a legnagyobb pórus méretére.

A buborékpont meghatározás térfogatáram-görbéje

