

# A membrán-szeparáció és annak hatékonyságát növelő kombinált eljárások kutatása a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Karán

Hodúr Cecilia – Beszédes Sándor – Kertész Szabolcs – László Zsuzsanna – H. Horváth Zsuzsanna – Szabó Gábor

## Összefoglalás

*A membrán-szeparációs eljárások alkalmazási területe az utóbbi évtizedekben jelentős fejlődésen ment át. Közleményünkben összefoglaljuk a membránok legfontosabb jellemzőit és lehetséges kialakításukat, valamint a membrántranszport folyamatok leírására szolgáló összefüggéseket. Bemutatjuk továbbá a SZTE Mérnöki Kar Folyamatmérnöki Intézetében folyó alkalmazott élelmiszeripari-, valamint az élelmiszeripari hulladék- és melléktermék hasznosításhoz kapcsolódó kutatási eredményeinket a különböző elő- és utókezelésekkel kombinált membránszűrési eljárások területéről.*

A membrános eljárások alkalmazása több évtizedes kutatás-fejlesztési múltra tekint vissza hazánkban, különösen a tejipar és az italiparok területén. Maga a művelet, a membrán-szeparáció sokkal régebbi, és talán némi büszkeséggel tölthet el bennünket, hogy egy, igaz göttingeni professzorként alkotó Nobel díjas, magyar származású tudóst, Zsigmondy Richárdot is jegyezhetjük a membrán-szeparáció kifejlesztésén alkotó tudósok listáján. Zsigmondy szabadalmaztatta elsőként a membrángyártást és a Sartorius cég az Ő szabadalma alapján kezdte meg a membránok ipari gyártását.

Napjainkban a membrán-szeparációt permszelektív elválasztási műveletként értelmezzük, tehát a membrán egyszerre permeábilis és szelektív, vagyis csak az oldatok bizonyos komponensei számára átjárható ez a permeátum fázis, a többi részt pedig visszatartja, ami a koncentrátum fázist adja. A két új fázis összetétele a membrán és a betáplált fluidum kölcsönhatásától függ elsősorban, és kisebb mértékben a folyamat paramétereitől.

A transzportfolyamatot létrehozó hajtóerő igen sokféle lehet: nyomás-, koncentráció-, kémiai potenciál-, vagy elektrokémiai potenciál- és hőmérséklet különbség vagy ezek kombinációja.

Az élelmiszeriparban a leggyakrabban és a legelterjedtebben a nyomáskülönbséget alkalmazzuk hajtóerőként. Ebbe a csoportba tartozó műveletek a mikroszűrés, az ultraszűrés, a nanoszűrés és a hiper szűrés, illetve a szakirodalomban elfogadott terminológiával a fordított ozmózis.

A **mikroszűrés** (MF) klasszikus szűrési műveletnek

tekinthető, a szítahatás érvényesül, mechanikus leválasztás történik. A membrán pórusmérete a meghatározó szeparációs faktor.

Az egységnyi felületen, egységnyi idő alatt átáramlott anyagmennyiséget, a fluxust ( $J$ ) egy egyszerű, *kapilláris áramlási modell* segítségével írhatjuk le, amely modell a kapillárisokon keresztül történő lamináris áramlások Hagen-Poiseuille egyenlettel kifejezhető összefüggésén alapul.

$$J = \frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta p A}{\eta(R_M + a(V/A)^b)} \quad (1)$$

amely összefüggésben:  $a$  – eltömődési koefficiens,  $b$  – eltömődési konstans,  $J$  – a szűrletfluxus [ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ],  $A$  – az aktív membrán felület [ $m^2$ ],  $V$  – a permeátum térfogata [ $m^3$ ],  $t$  – a szűrési idő [s]. A leválasztott részecskék mérettartománya 0,05-10  $\mu m$ . A leggyakoribb felhasználási területek a sterilizálás (tejipar), tükrösítés (sör, bor, üdítőital gyártás), membrán bioreaktorok, szennyvízkezelés, fémvisszanyerés, vagy az olaj-víz emulziók szétválasztása.

**Ultraszűrés** (UF) esetében a fluxus értéke minden esetben kisebb, mint a tiszta oldószerekkel mért fluxus értékek, és az oldatok fluxusa egy kritikus érték fölött független az alkalmazott nyomáskülönbségtől, ezért más mechanizmusok hatását is fel kell tételeznünk. Az oldószert membránon keresztül történő átáramlása miatt a falnál megnő az oldat koncentrációja ( $c_w$ ) és folyamatosan növekszik mindaddig, amíg el nem éri a gél-képződési (gél-kialakulási) koncentráció szintjét ( $c_g$ ). Az oldat belsejében mérhető koncentráció értéke:  $c_b$ .

Egyensúlyi állapot esetében ez a koncentráció különbség, mely a membrán felülete és az oldat belseje között így módon kialakul, egy ellentétes irányú diffúzió lesz a hajtóereje ( $D$  – diffúziós együttható, [ $m^2/s$ ]). Természetesen a két áramlás kiegyenlíti egymást:

$$J_c - D \frac{dc}{dx} = 0 \quad (2)$$

Olyan membránt feltételezve, ahol rendkívül éles az elválasztás, azaz  $c_2$  a permeátumban mérhető kon-

centráció rendkívül kicsi, a fenti egyenlet integrálása után a következőt kapjuk:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_w}{c_b} \quad (3),$$

ahol  $\delta$  azt a távolságot jelöli, amely után a membrán-nál mért koncentráció érték eléri az oldatra jellemző  $c_b$  koncentrációt. A  $c_w/c_b$  hányados adja meg a koncentráció polarizáció értékét. Turbulens áramlásnál  $\delta$ -t definiálhatjuk, mint az anyagátadási határreteg vastagságát és  $D/\delta$  értéke az anyagátadási koefficiens. Ultraszűrés esetében a leválasztható „részecskeméret” a nagy molekulájú szerves molekulák mérettartományát fedi le. Az 1-500 nm alkalmazási terület ebből adódóan: tejipar (tejsűrítés és savó fehére-szeparáció, sajt készítés), keményítőkészítés, elektrofestésnél visszanyerés, gyógyszeripar (enzimek, antibiotikumok), textilipar (indigókészítés), olaj-víz emulziók szétválasztása.

A **hiperszűrésnél** (RO) és a **nanoszűrésnél** (NF) az alkalmazott membrán félig-áteresztő, szelektív hártyaként működik, amely csak a vizet (RO) illetve néhány, főként egyértékű iont enged áthaladni. A RO és NF-nél, az UF és MF-vel szemben, az adszorpciós és az oldékonysági tulajdonságok is szerepet játszanak a mechanikus szétválasztáson túl.

Az RO és a NF térfogatáramát leíró egyenlet az UF egyenletéhez hasonló, ám a nyomáskülönbségen és az ellenállási tényezőn ( $R_f$ ) kívül figyelembe kell venni az ozmotikus nyomáskülönbséget ( $\pi$ ) a membrán két oldala között és az ozmotikus ellenállási tényezőt ( $R_o$ ):

$$J = \frac{p}{R_f} + \frac{\pi}{R_o} \quad (4)$$

Valamennyi membránszűrés eljárást célszerű keresztáramú szűrőként végrehajtani, mert így a betáplált áram magával ragadja a membrán felületére kirakódott „részecskéket”, folyamatosan frissíti a felületet, így hosszabb és nagyobb kapacitású szeparáció lehetőségét teremti meg.

Az első alapanyagok, melyeket a membrán-szeparációs műveletekhez sikeresen felhasználtak, cellulóz észterek voltak. Jóllehet ezek a membránok viszonylag szűk pH- (pH 3-7) és hőmérsékleti (maximum 35-40 °C) intervallum mellett voltak használhatóak, valamint mikrobiális és enzimikus reakcióknak is alapul szolgálhattak, mégis széles körben elterjedtek, mert az adott feladathoz szükséges pórusmérettel tudták előállítani a membránokat. A sokkal előnyösebb hőmérséklet- és pH tűrő polimerek: poliszulfon, poliakril-nitril, polikarbonát, polietilén, teflon, stb.

megjelenését követően viszont kiszorultak a piacról.

A membránok pórusméretének jellemzésére a vágási értéket (*cut off*) alkalmazzák. A vágási érték Daltonban kifejezett, globuláris fehérjére vonatkoztatott móltömeg érték, amelyet a membrán az anyagtranszport során 90%-ban visszatart. Nagy leválasztási móltömeg (Dalton) értékek helyett elterjedten alkalmazzák a  $\mu\text{m}$ -rel, vagy nm-rel történő jelölést is.

A membránok előállítás módja éppen olyan változatos, mint az alapanyagaik. A membránok készülnhetnek öntéssel olvadékokból vagy oldatukból, extrudálással, sajtolással, kilugzással, temikus kicsapással lézersugárral, vagy elemi részecskékkal történő bombázással.

A membránok konfigurációjuk szerint is csoportosíthatók.

**Lapmembránok:** A méretre és formára szabott membrán lapokat porózus lapok és távtartók választják el egymástól. Ezek különleges bordázata és kiképzése teszi lehetővé az optimális áramlási viszonyok kialakítását. A lapmembránok előnye, hogy viszonylag kis térfogatba nagy membránfelület építhető be, hátrányuk viszont az, hogy nagy szárazanyag-, illetve kolloid terhelés esetén a megfelelő áramlási viszonyokat nehéz tartani, a membránok eltömődésre hajlamosak. Ez a konstrukció mind a keresztáramú (*cross-flow*), mind a hagyományos (*dead-end*) szűréshez alkalmas.

**Spiráltekeres modulok** a lapmembránoknak, a nagyobb fajlagos szűrőfelület elérése érdekében továbbfejlesztett változati. A modulok ugyanis a síkmembránokat és a közéjük helyezett távtartó és szűrletelvezető rétegeket egy perforált cső köré tekerik fel. A szűrőanyagot a tekeres egyik végén táplálják be, a szűrlet a perforált csövön, a sűrítmény a tekeres másik végén távozik. Mivel a konstrukció relatíve nagy keresztáramú áramlási sebesség kialakulását teszi lehetővé, ezért a membránok eltömődési hajlama közepes.

**Csőmembrán modulokban** a membránokat 12-20 mm átmérőjű hordozócsövekben helyezik el. A csőmembrán modulok nagy előnye, hogy közel turbulens áramlás hozható létre, így nagy szárazanyag tartalmú és viszkózus folyadékok szétválasztására is alkalmasak, könnyen tisztíthatók. Hátrányuk viszont a kisebb fajlagos szűrőfelület, a nagy helyigény.

**Üreges szál, vagy kapillár modulok:** a csőmembránoktól alapvetően a membránok csövek átmérőjében különböznek. Itt az átmérő 0,8-1,5 mm-ig változhat. További különbség még, hogy ezek a modulok nem tartalmaznak tartó vagy hordozó réteget, hanem a speciálisan kialakított csőfal struktúrája adja a szükséges mechanikai stabilitást.

A szálmembránok falvastagsága 120-180  $\mu\text{m}$  közötti érték és kb. 250-1000 db alkot egy-egy modult. Ez

az elrendezés ötvözi a spiráltekeres-, valamint a csőmodul előnyeit.

Az élelmiszeriparhoz kötődő membrántechnikai alkalmazások egyre növekvő hányadát teszik ki a membrános környezettechnikai eljárások, mint például a szennyvízkezelés. Az élelmiszeripari szennyvizekre jellemző magas szervesanyag tartalom több, különböző megoldandó feladatot jelölt ki a SZTE Mérnöki Kar Folyamatmérnöki Intézetének kutatócsoportja számára. Az egyik ilyen terület, a gazdag szervesanyag tartalom hasznosíthatóságának kérdése, a másik pedig a környezeti terhelés, vagy környezet-szennyezés csökkentésének kérdése.

Környezetszennyezéssel kapcsolatos, környezetvédelmi szempontú kutatásaink során pl. vizsgáltuk a nehézfémek speciális ultraszűrési technikával történő eltávolíthatóságát, a finnországi Oulu-i egyetemmel együttműködve (Kertész és mtsai, 2009). Több évre visszanyúlóan folyamatosan vizsgáljuk az anionos detergenseknek technológiai vizekből és tejipari szennyvizekből történő eltávolításának és visszanyerésének lehetőségeit (Mlinkovics és mtsai, 2006; László és mtsai, 2007; Kertész és mtsai, 2008), továbbá a különböző víz tisztítási eljárások együttes hatását és adaptálhatóságát, pl. membrános műveleteket megelőző, vagy azokhoz kapcsolt ózonozás, Fenton reakció (László és mtsai, 2009).

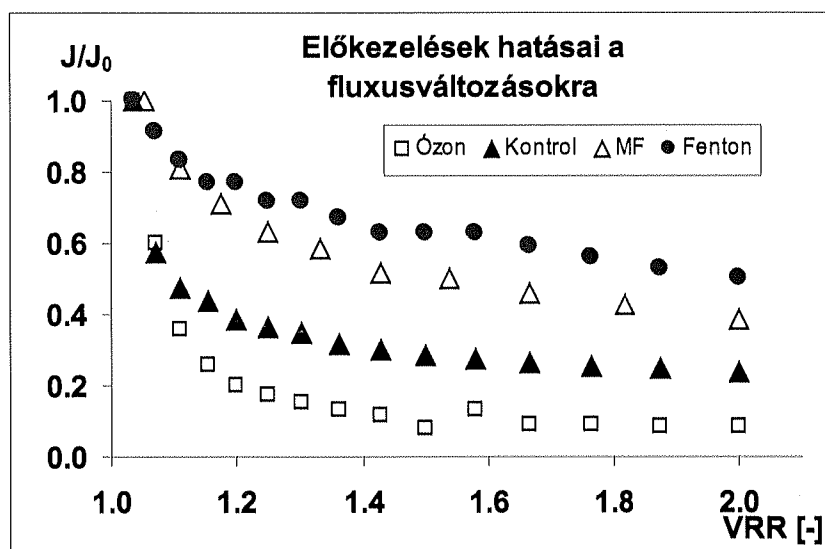
Bizonyítottuk, hogy az alkalmazott módszerek közül a Fenton-reakcióval történő kezelés a leghatékonyabb, az ilyen módon előkezelt szennyvíz esetében volt mérhető a legmagasabb ultraszűrési permeátum fluxus (1. ábra) és a legjobb szennyezőanyag visszatartás.

A nitrogén tartalmú vegyületek eltávolításra vonatkozóan is a Fenton-reakció bizonyult a leghatékonyabb előkezelési módszernek (84% eltávolítási hatékonyság, ami 38%-kal magasabb a kontrollhoz

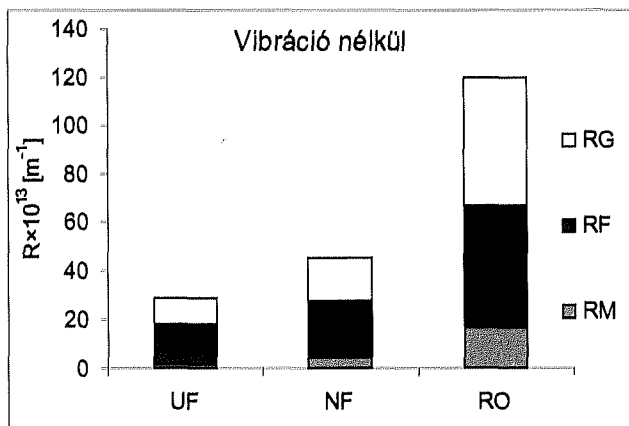
képest). Bebizonyosodott az is, hogy a membránszűrés előtti ózonkezelés növeli a membrán kémiai oxigénigényre és biokémiai oxigénigényre vonatkoztatott visszatartási értékeit.

Megvizsgálva a retentátum biológiai bonthatóságát, azt tapasztaltuk, hogy az ózonnal kezelt szennyvízből visszamaradt koncentrátum biológiai bonthatósága jelentősen megnőtt, vagyis a makromolekulák részleges oxidációja következtében mikroorganizmusok számára gyorsabban bontható, mint az ózonnal nem kezelt szennyvíz összetevői. Ezek alapján a membránszűrés alkalmas módszernek bizonyult a tejipari szennyvíz szennyezőanyag-tartalmának határérték alá való csökkentésére oly módon, hogy az eljárás során keletkező hulladék (koncentrátum fázis) kisebb környezeti és mikrobiális kockázattal rendelkezik és további biológiai hasznosítása is biztosítható (László és mtsai, 2007).

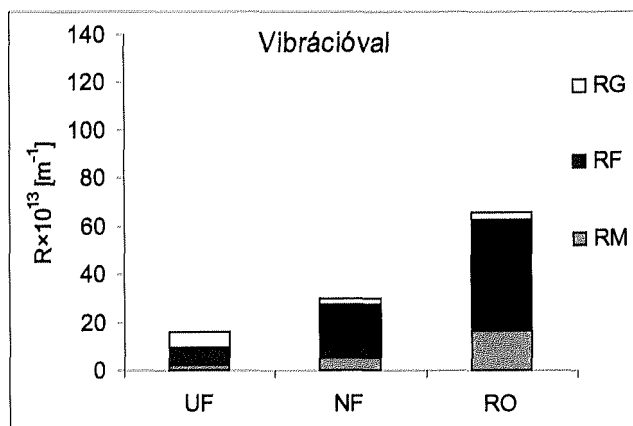
A membránok felületén létrehozott nyíróerő bizonyítottan növeli a permeabilitást. Vibrációs membránszűrő berendezésünkkel végzett méréseink üzemi tejipari szennyvíz membránszűrése során mind az ultraszűrés, mind a nanoszűrés, valamint a reverz ozmózis esetén is ezt bizonyították (Hodúr és mtsai, 2009). A vibráció nagymértékben csökkenti a membrán felületén kialakuló polarizációs réteget, csökkentve ezzel az összes ellenállás értékét. Kísérletileg igazoltuk, hogy a gélréteg ellenállás csökkentésében játszik legnagyobb szerepet a vibráció, ami azt mutatja, hogy a vibráció alkalmazásának előnye leginkább a membrán felületén lerakódó anyagok csökkenésében rejlik, bár csökkentette (de jóval kisebb mértékben) az eltömődési ellenállási értékeket is (2., 3. ábra). A vibráció alkalmazása a fluxus értékeken túl, a visszatartási értékeket is pozitívan befolyásolja, vagyis nemcsak a membránszűrési technológia kapacitása növelhető, hanem a nyert permeátum minőségi paraméterei



1. ábra: Különböző módon előkezelt tejipari szennyvíz relatív UF fluxus értékei a sűrítési arány függvényében



2. ábra: Az ellenállási értékek kialakulása a besűrítések során (RG – gélréteg ellenállás, RF – eltömődési ellenállás, RM – membrán ellenállás)



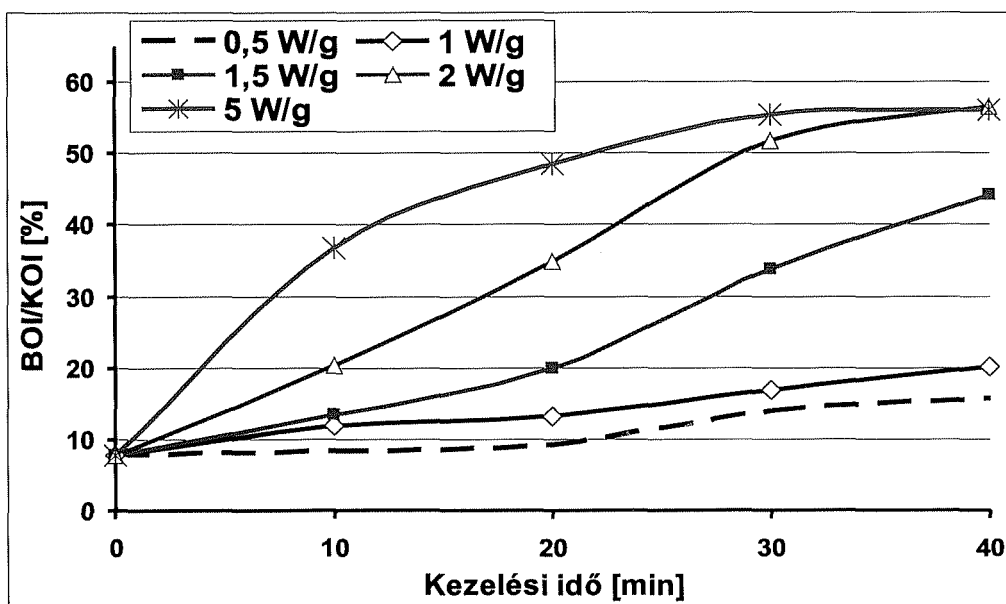
3. ábra: Az ellenállási értékek százalékos megoszlása a besűrítések során (RG – gélréteg ellenállás, RF – eltömődési ellenállás, RM – membrán ellenállás)

is jobbak. A legmagasabb kémiai oxigénigény (KOI) visszatartási érték növekedést az ultraszűrésnél tapasztaltuk (12% körüli). A 240 Da-os pórusméretű nanoszűrővel és az 50 Da-os reverz ozmózis membránnal sikerült tartani a szűrletekre vonatkozóan a Magyarországon érvénybe lévő 204/2001. (X. 26.) Korm. Rendelet kibocsátási határértékeit, amely szerint közcsatornába eresztés esetén a KOI értéke nem haladhatja meg az 1200 mg/l-t. Emellett a reverz ozmózis membránnal még az élővizekre vonatkozó 150 mg/l-es határértéket is sikerült teljesíteni.

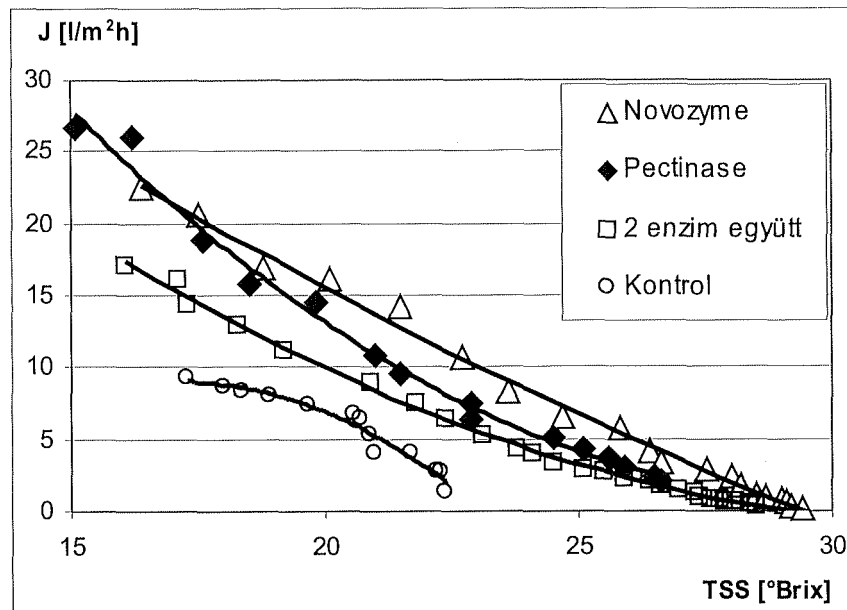
Az előzőekben említett élelmiszeripari szennyvizekre és szennyvíziszapokra jellemző magas szervesanyag tartalom hasznosíthatósági kutatásai során, a még viszonylag új módszernek tekinthető mikrohullámú iszapkondicionálás vizsgálatával foglalkoztunk. Az iszapok szervesanyag tartalmának

hasznosítása nemcsak a végleges hulladékok mennyiségének és környezetterhelésének szempontjából fontos, hanem például anaerob stabilizálás esetében energiaellátási, komposztálás esetében pedig a talaj-erő utánpótlás szempontjából is jelentős.

Az iszapok esetében a kezelések hatékonyságát jelző paraméterekként a kémiai oxigénigény mérésből származtatott vízoldható szervesanyag frakció arányának változását és a kezelést követő anaerob fermentációs eljárásban keletkező biogáz mennyiségét elemeztük. Mérési eredményeink azt mutatták, hogy a mikrohullámú energiaközlés tejipari eredetű elővíztelenített szennyvíziszap esetében növelte a szervesanyagok vízoldhatóságát a kezdeti kb. 9%-os értéket kb. 58%-ra, a szervesanyag tartalom belül a biológiailag oxidálható frakciók mennyiségét a kezdeti 8%-ról 55% fölé emelte (Beszédes és mtsai, 2011) (4. ábra).



4. ábra: Tejipari iszap biológiai bomthatóságának változása mikrohullámú előkezelések hatására (kezelési intenzitás W/g egységekben)



6. ábra: A különböző enzimes előkezelés hatása a fluxus értékére gyümölcslevek sűrítésénél

kiszélesítése és hosszú távú szakmai fenntarthatóságának megalapozása a kiváló tudományos utánpótlás biztosításával”,

- ▶ TÁMOP 4.2.1. 2009-2012, - „Tudáshasznosulást, tudástranszfert szolgáló eszköz- és feltételrendszer kialakítása, fejlesztése a Szegedi Tudományegyetemen és a dél-alföldi régióban”,
- ▶ TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 - „Kutatógéptemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen”,
- ▶ RET07/2005 - “Környezet és nanotechnológiai tudásközpont”,
- ▶ HU-SRB/0901/121/116, - „Optimization of Cost Effective and Environmentally Friendly Procedures for Treatment of Regional Water Resources”,
- ▶ KPI-GAK2-Membran5 (OMFB -0009972/2005) - „Membrános műveletek alkalmazása bogyós gyümölcsök kíméletes, aromamegőrző feldolgozására és a gyümölcslevek koncentráálására”,
- ▶ Asbóth Oszkár program, DAMEC\_09. - „Dél-alföldi megújuló energia centrum”.

### Irodalomjegyzék

A teljes irodalomjegyzék a szerzőnél, illetve a KÉKI ([www.keki.hu](http://www.keki.hu)) és a MÉTE ([www.mete.mtesz.hu](http://www.mete.mtesz.hu)) honlapján megtalálható.

### Research on the intensification of membrane separation process by hybrid methods at the Faculty of Engineering of the University of Szeged

C. Hodúr – S. Beszédes – Sz. Kertész – Zs. László – Zs. H. Horváth – G. Szabó

Membrane separation processes have been widely developed in the last decades. In our work was focused on the main properties and configuration of the different membrane operations, and the theoretical background of membrane transport phenomena. Furthermore, experimental results of the Department of Process Engineering of the University of Szeged was summarized related to investigation of membrane processes in combination with different pre- and post-treatments for food technology applications, food industry byproducts and waste utilization.

A szerzők neve, beosztása és címe:

Dr. Hodúr Cecilia egyetemi tanár  
 Beszédes Sándor tanársegéd  
 Dr. Kertész Szabolcs tudományos munkatárs  
 Dr. László Zsuzsanna egyetemi docens  
 H. Dr. Horváth Zsuzsanna egyetemi docens  
 Dr. Szabó Gábor intézetvezető, egyetemi tanár  
 Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar, Folyamat-mérnöki Intézet  
 6725 Szeged, Moszkvai krt. 9.  
 E-mail: [hodur@mk.u-szeged.hu](mailto:hodur@mk.u-szeged.hu)