

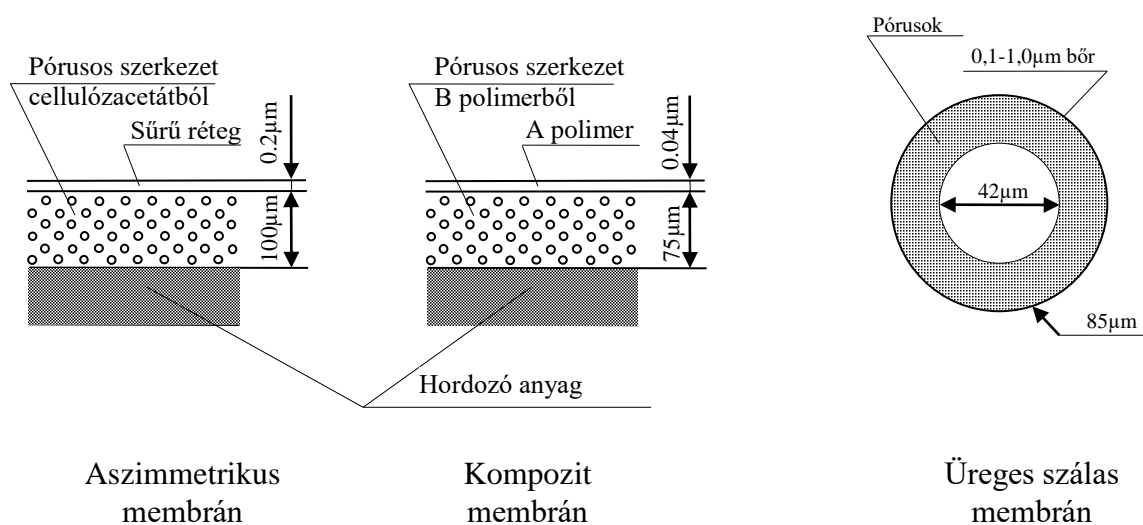
A membrántechnika alkalmazása gázok szétválasztására

1. Membrántechnikai alapok

A latin membrán szó vékony rugalmas hártát jelent, mely lehet természetes és mesterséges eredetű. A természetes eredetű biológiai hárták az élő szervezetekben igen fontos szerepet játszanak, a sejtek ezeken a hártákon keresztül veszik fel a tápanyagot vizes oldatokból. Az emberi szervezetben az anyagcsere folyamatok során keletkezett mérgező anyagok is biológiai hártán keresztül kerülnek a véráramból a vizeletbe. Ilyen hárták polimerekből mesterségesen is előállíthatók, ipari feladatok megoldására ezeket használjuk. Utóbbi két évtizedben jelentős szerepre tettek szert a kerámia membránok is, melyek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, de témakörünkben ritkán kerülnek alkalmazásra. A polimer membránokat csoportosíthatjuk, így lehetnek szimmetrikus és aszimmetrikus membránok, beszélhetünk pórusos (porózus) és nempórusos (nemporózus, pórusmentes vagy homogén) membránokról. Az aszimmetrikus membránokat egy igen vékony, tömör és viszonylag nagy hidraulikai ellenállású felső réteggel látják el, amit egy pórusos teherviselő támasztó rétegre helyeznek. Az aszimmetrikus membránok külön csoportját képezik a kompozit membránok, melyekre a tényleges szétválasztó és alátámasztó rétegek eltérő polimerekből készülnek. Egy másik csoportosítás szerint vannak hidrofób és hidrofíl (víztaszító és vízkedvelő) membránok (néha előkerül az organofil jelző is), továbbá kifejezetten gázok kezelésére a membránok lehetnek elasztomer szerkezetű (elasztikus vagy gumyszerű) és üveges szerkezetű (tehát rideg, amorf szerkezetű) membránok.

A membrántechnikai szétválasztásban a **membrán** lényegében egy **szelektív válaszfal** a két fázis között, melyen egyes molekulák, illetve egyes komponensek fizikai, illetve kémiai tulajdonságaikban meglévő eltérések következtében a belépő oldalról könnyebben hatolnak át (vagyis könnyebben transzportálódnak) a membrán másik oldalára, vagyis a permeátum oldalra, mint mások, a membrán két oldala között fennálló hajtóerő hatására. Így a membrán két oldala között **összetétel különbség** jön létre, a visszamaradó fázis gazdagabb lesz a membránon nehezebben áthatoló komponensekben, molekulákban, amíg a permeátum oldali fázis gazdagabb lesz a membránon könnyebben áthatoló komponensekben, molekulákban. E folyamatot latin szóval permeációnak nevezzük, s innen a **permeátum** elnevezés, a betáplálás oldalon visszamaradó rész pedig a **retentátum**. A membrán két oldala között tehát anyagátvitel (anyagátadás) valósul meg, melyet a permeáció **áramsűrűségével** jellemezünk, s az áramsűrűség rendszerint arányos a membrán két oldala között fennálló hajtóerővel (amint valamennyi anyagátadási műveletben). A membrántechnikai műveletben a berendezés „szíve” a membrán, mely alapvetően meghatározza a szelektivitást (vagyis szétválasztás élességét), továbbá a permeátum áramsűrűségét (a termelés hatékonyságát, a termelékenységet). Így mondhatjuk, hogy **a membrán permeábilis és szelektív!** Ezért ma gyakran szokásos a perszelektív jelző használata, amíg korábban a szemipermeábilis (félígáteresztő) jelző volt használatos. Tehát a membrán szemipermeábilis, illetve permszelektív, vagyis szabadon „átjárható” pl. a víz számára, de sokkal kevésbé a só számára. A hajtóerő, melyek szerint a membrántechnikai műveleteket csoportosítjuk, lehet hidrosztatikus nyomáskülönbség, hőmérsékletkülönbség, elektrosztatikus potenciál különbség, illetve koncentrációkülönbség. A membrántechnikai műveletek többsége folyadékfázis kezelésére alkalmas, melyekben az első három hajtóerő használatos. Az itt tárgyalt művelet gázfázis kezelését végzi, mely megvalósítható pórusos és pórusmentes membránnal is. Pórusmentes membránok esetében **koncentrációkülönbség a hajtóerő**, mely többféle összetétel megadási formában kifejezhető (pl. mólkoncentráció, parciális nyomás stb.). Pórusos membránokra lényegében a molekulaméret (móltömeg) a szétválasztás alapja.

A membránokat síklapformában és csőformában gyártják, melyekből modulokat alakítanak ki. A gyártás során megcélzott **legfontosabb membrántulajdonságok** a következők: **szelektivitás (szétválasztási tényező); permeabilitás (áteresztőképesség);** mechanikai stabilitás (szilárdság); hőmérséklet stabilitás (hőtűrés) és a kémiai ellenálló képesség (pH tűrés). A modulok kialakításában a következő szempontok szolgálnak alapul: nagy fajlagos felület; gazdaságos gyártás; könnyű tisztíthatóság és a gazdaságos membráncsere (szükség esetén, ha lehetséges egyáltalán). Egyes tulajdonságok meghatározó fontosságúak lehetnek bizonyos esetekben, s ennek megfelelően több modultípus kialakítás lehetséges. E szempontok alapján a lapformában, illetve a csőformában gyártott membránokból öt főbb modultípust alakítanak ki: csöves, kapillárisos, üreges szálás modulok, melyek között alapvetően a csőátmérőben van különbség; a lapformában gyártott membránokból keretes (lemez-szerkezetű) és (spirálisan) (csévélt) tekerceslt modulok készülnek. A két legsikeresebb, a két leggyakrabban alkalmazott modul az **üreges szálás modul** és a **tekerceslt modul**. A belépő áramból a membránon áthatoló (permeáló) részarámot **permeátumnak** hívjuk, a membrán belépő oldalán maradó rész a **retentátum**. Értelmszerűen a permeátum gazdagabb a könnyebben áthatoló komponensben vagy komponensekben, szegényebb a nehezebben áthatoló komponensben vagy komponensekben, míg a retentátumra ezzel ellentétes állítás érvényes, tehát gazdagabb a nehezebben áthatoló komponensben vagy komponensekben. Így tehát szétválasztás jön létre, a modulból kilépő két áram összetétele eltérő. Az **1. ábra** membránszerkezeteket tüntet fel.



1. ábra
Membránszerkezetek

Gázok szétválasztására rendszerint az üreges szálás és a tekerceslt modulokat alkalmazzák, de a kapillárisos modulok alkalmazására is van gyakorlat. A tekerceslt modulokra a fajlagos felület $300 \div 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ között van, a kapillárisos és az üreges szálás modulokra rendre $600 \div 1200$, illetve $1000 \div 10000$ (gyakran akár 30000) m^2/m^3 is lehet, amíg az alkalmazott csőátmérő kapillárisos modulra 2.5 mm alatt van, az üreges szálás modulra 0.2 mm alatt van. A modulok egymással sorba- vagy párhuzamosan köthetők, a célnak megfelelően: ha a termelés (kapacitás bővítése) növelése a cél, modulokat párhuzamosan kötünk, ha a szétválasztás élességét kívánjuk növelni, a modulokat sorba kötjük. Ez utóbbi megvalósítható a modul mindkét kilépő áramára, vagyis akár a permeátumra, akár a retentátumra. Megjegyzés: a csöves modulok alapvetően a csőköteges hőcserélőkhöz hasonló

szerkezetűek, tehát lényegében van bennük köpenytér, csőtér, csőköteg fal, amíg a keretes modul a keretes szűrőpréshez hasonló kivitelű.

A **membrántechnika előnyei**: folyamatos művelet, energiaszükséglete más műveletekhez viszonyítva kicsi, más (pl. a hagyományos) műveletekkel egyszerűen kombinálható, termékbarát eljárás (pl. nincs hőkárosodás), moduláris felépítése révén átméretezése egyszerű, a membrán tulajdonságai (szerkezet) változtathatók és így az elvárásokhoz illeszthetők, környezetbarát eljárás, járulékos anyagok nem vagy csak csekély mennyiségben szükségesek (pl. kemikáliák), továbbá a membrán egyszerűen cserélhető (kivéve a lapmembránt). A **membrántechnika hátrányai**: a hagyományos műveletekhez képest gondosabb előkészítést igényel a kezelendő fázisra (főleg folyadékfázis esetében), élettartama a technológiától függ (3-10 év), gyakran kicsi a szelektivitás és így több fokozat kell az elvárt követelmények megvalósításához.

A membrántechnika viszonylag új szétválasztási művelet, bár az ún. ozmózis jelenségét már 1748-ban megfigyelte Jean-Antoine Nollet (1700-1770) francia kutató, a dialízis jelenségét pedig 1861-ben Thomas Graham (1805-1869) angol kutató ismerte fel. Első gyakorlati alkalmazására 1920-ban került sor, amikor Németországban (a Sartorius cégnél) a kolloidkémiai kutatásaiért Nobel-díjas magyar Zsigmondy Richárd (1865, Bécs-1929, Göttingen) munkatársaival laboratóriumi méretben a mikroszűrést alkalmazta, a korábban előállított cellulóz-acetát membránokkal (l. pl. a háztartásokban is használt celofánt). Szélesebb ipari alkalmazására azt követően került sor, amikor az Amerikai Egyesült Államokban az 1950-es években sikerült kimutatni a membránok só visszatartó képességét (Breton és Reid), majd 1960-as években kifejlesztették az aszimmetrikus membránokat (Loeb és Sourirajan), s ezzel megteremtették a fordított ozmózis hatékony alkalmazásának lehetőségét sós vizekből (pl. tengervízből) iható víz gyártására. A gázzétválasztást (GS) ugyancsak az USA-ban fejlesztették ki, az 1970-es években, első gyakorlati alkalmazásaként hidrogén-visszanyerésre építettek üzemet 1979-ben. Az első üreges szálmodulokat 1967-ben a Du Pont cégnél fejlesztették ki, a kompozit membránok alkalmazására először 1972-ben került sor (Cadotte), melyek a gáz szétválasztásban is fontos szerepet kaptak (nempórusos membránok).

A membránok által megvalósított szétválasztás jellemzésére többféle tényezőt használnak, a gázzétválasztásban a permeabilitás és a szelektivitás használatos. A permeabilitás határozza meg a permeátum áramsűrűségét, lényegében a termelékenységet, a szelektivitás a szétválasztás élességét, vagyis a membrán két oldala között megvalósított összetétel-különbséget jellemzi.

A **szelektivitás** vagy a szétválasztási tényező (selectivity; separation factor) a következő formában adott:

$$\alpha = \frac{\left[\frac{y_A}{y_B} \right]_P}{\left[\frac{x_A}{x_B} \right]_F}$$

ahol:

x a betáplált oldatban az indexben jelzett komponens koncentrációja

y a permeátumban az indexben jelzett komponens koncentrációja

A illetve **B** a komponens jele

Ezt rendezve:

$$y_A = \frac{\alpha \cdot x_A}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_A},$$

melyből látható, hogy:

$$\alpha = 1 \Rightarrow y_A = x_A ; \alpha = \infty \Rightarrow y_A = 1.$$

Tehát egységnyi szelektivitásnál nincsen szétválasztás, a szelektivitás növekedésével egyre nagyobb a permeátum dúsulása a membránon könnyebben átható komponensben, s elegendően nagy szelektivitásnál a membránon könnyebben áthatoló komponens közel tiszta állapotban kinyerhető a permeátumban. Ehhez többfokozatú rendszert kell használni, a modulokat a permeátumra kell sorba kötni. Ez gyakran csak néhány fokozatot igényel.

A leggyakoribb membrán anyagok:

Polimerek: pl. cellulóz acetát (CA), cellulóz észter, regenerált cellulózok (celofán), polietilén (PE), polipropilén (PP), poliészter, polikarbonát (PC), polyszulfon (PS), poliakril-nitril (PAN), (alifás és aromás) poliamid (PA), szilikon gumi alapanyagú polimerek, polivinil-alkohol (PVA), polimetil-metakrilát (PMMA, plexiüveg), politetrafluor-etilén (PTFE, teflon), polisztirol, polivinilidén-fluorid (PVDF).

Kerámiák: pl. alumínium-oxid (timföld; Al_2O_3), cirkónium-oxid (ZrO_2), szilícium-karbid (SC), titán-dioxid (TiO_2)

Irodalmi adatok alapján a gyártott membránok legalább fele egészségügyi feladatokat szolgál! Ezért megemlíjtük, hogy a dialízis gyakorlati megvalósítása, az un. hemodialízis Willem Johan Kolff (1911-2009) holland fizikus nevéhez fűződik, aki kolbászbelet használva 1944-ben elkészítette az első művesét, háborús időszakban. A második világháborút követően az Amerikai Egyesült Államokba költözött, s ott dolgozott haláláig.

2. Gázzétválasztás (gázpermeáció)

Gázok szétválasztására pórusos (porózus) és nempórusos (pórusmentes, nemporózus) membránok alkalmazhatók, ezért a folyamat tárgyalását két részre bonjuk.

2.1. Gázzétválasztás pórusos membránnal (gázdifúzió)

Két gázkomponens szétválasztására a membrán szelektivitása a komponensek moláris tömegei hányadosának négyzetgyökétől függ, mely ideális esetben (vagyis ha elhanyagolható a permeátum oldali nyomás a belépő oldali nyomáshoz képest) a következő formában adható meg:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}.$$

A szelektivitás az esetek nagy részében igen kicsi (vagyis az egyhez igen közeli) szám, így hatékony szétválasztáshoz több fokozat (un. kaszkád rendszer) alkalmazása szükséges, mivel a permeátum nem eléggé gazdag, illetve a retentátum nem eléggé szegény a szükséges komponensben. Kaszkád rendszer akár a permeátumra, akár a retentátumra alkalmazható, és így beszélhetünk gazdagító, illetve szegényítő szakaszról. A kaszkád rendszer kialakításánál tekintetbe kell venni, hogy a kezelendő térfogatáram fokozatról-fokozatra csökken, így egyre kisebb fokozatokat kell építeni. A fokozatok között esetlegesen kompresszor, illetve hűtő válhat szükségessé a nyomás fokozására, illetve a hőmérséklet csökkentésére. Gazdasági szempontból gázok szétválasztására a kaszkád rendszer általában nem vonzó, csakis akkor

célszerű alkalmazni, ha más módszer nem alkalmazható a feladat megoldására (pl. izotópok szétválasztása). E területen máig is az egyetlen ipari méretű alkalmazás a nagyon drága urán-hexafluorid dúsítása (UF_6), melyben a radioaktív 235-ös moláris tömegű izotópot kell dúsítani a 238-as moláris tömegű izotóphoz képest. Ehhez gázhalmazállapotú urán-hexafluoridot állítanak elő, melyre az elméleti szétválasztási tényező 1.0043 (a moláris tömegek 352, illetve 349). Ez gyakorlati körülmények között nem érhető el. E módszert ma is alkalmazzák Franciaországban (Tricastin), kerámia membránokkal. Ugyancsak ezt alkalmazták az Amerikai Egyesült Államokban (Oak Ridge, Tennessee; Los Alamos) a II. világháború alatt az első atombomba előállításához felhasznált urán-hexafluorid termelésére. Ekkor 70000 kmól gázáramot recirkuláltattak minden 1 kmól kinyert $U^{235}F_6$ -ban dús termékre. Az üzem közel 4000 fokozatból állt, a gyakorlati szelektivitás 1.003 volt, a bemenő gázáram 0.71, a permeátum 99, a retentátum 0.1 %-ban tartalmazott 235-ös uránizotópot. A telep üzemeltetése 238000 kW teljesítményt igényelt.

2.2. Gázzétválasztás nempórusos membránnal

Nempórusos membránokra a szétválasztás hatékonysága a membrán permeabilitásától függ. Igazolható, hogy az ideális szelektivitást a permeabilitási tényezők hányadosa adja (elhanyagolható permeátum oldali nyomás esetén), vagyis:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j}$$

A polimerek szétválasztási jellemzői jelentős mértékben függenek a polimer kémiai szerkezetétől, mely szempontból két csoportba sorolhatók az itt alkalmazható membránok: lehetnek ún. üvegszerű (rideg, amorf szerkezetű) membránok és gumiszerű (elasztikus) membránok. A gumiszerű (elasztomer) anyagok permeabilitása általában lényegesen nagyobb, mint az üvegszerű polimereké, ezzel szemben üveges polimerekben a szelektivitás nagyobb. A következő táblázat bemutatja különféle polimerek permeabilitását széndioxidra, valamint a széndioxid és a metán permeabilitásának hányadosát (ideális szelektivitást):

Polimer	$P_{\text{széndioxid}}$ (Barrer)	$P_{\text{széndioxid}}/P_{\text{metán}}$
politrimetil-szilpropin	33100	2,0
szilikon gumi	3200	3,4
természetes kaucsuk	130	4,6
polisztirol	11	8,5
poliamid (nylon 6)	0,16	11,2
PVC	0,16	15,1
polikarbonát (lexan)	10,0	26,7
poliszulfon	4,4	28,0
poliéter-sulfon (victrex)	7,4	32,0
polietilén-tereftalát (mylar)	0,14	31,6
cellulóz acetát (CA)	6,0	31,0
poliéter-imid (ultem)	1,5	45,0
poliimid (kapton)	0,2	64,0

A táblázat jól szemlélteti, hogy a különféle membránok permeabilitása és szelektivitása széndioxid-metán elegyre öt nagyságrendben változik (elasztomerek, illetve üveges szerkezetű polimerek).

A két komponens molekulájának mérete között nincs jelentős eltérés (a széndioxid molekula átmérője 3.3 Angström, a metáné pedig 3.80 Angström), ennek ellenére viszonylag nagyok a különbségek a táblázat adataiban. Ennek oka, hogy a széndioxid affinitása (oldékonysága) a polimerekben sokkal nagyobb, mint a metáné. E viselkedés nem csak széndioxid-metán anyag párra figyelhető meg, de az oxigén-nitrogén párra is. A legtöbb polimer esetében erre az anyag párra a permeabilitások hányadosa, a $P_{\text{oxigén}}/P_{\text{nitrogén}}$ hányados 2 és 6 között van, de némely üveges polimer (mint pl. poliimid) nagyobb hányadost ad. Feltételezhető, hogy a pórusszerkezet megakadályozza a nitrogén áthaladását, de lehetővé teszi az oxigén átjutását a membránon (molekula méreteik rendre 3.46 illetve 3.64 Angström). Az eddigiekből következik, hogy a gázok szétválasztására alkalmas nagyon szelektív polimerek inkább üveges szerkezetűek, és nem elasztomerek. A kis permeabilitás természetesen nem zárja ki azt, hogy a permeabilitások hányadosa akár hat nagyságrendet is elérjen.

Eddig azt láttuk, hogy a gázok szelektivitása nagyon függ a polimertől. De nagy különbségeket figyelhetünk meg a permeabilitásban akkor is, ha különböző gázokra ugyanazt a polimert alkalmazzuk. Ez különösen érvényes szerves gőzökre, amikor a különbség meghaladhatja a hat nagyságrendet. Ez abból ered, hogy a gőzök normál körülmények között kondenzálódnak (0 °C és 1 bar). A következő táblázat gázok és gőzök permeabilitását tartalmazza polimetil-sziloxánban:

Komponens	Permeabilitás (Barrer)
Nitrogén	280
Oxigén	600
Metán	940
szén-dioxid	3200
Etanol	53000
Metilén-klorid	193000
1,2-diklór etán	248000
szén-tetraklorid	290000
Kloroform	329000
1,1,2-triklór-etán	530000
triklór-etilén	740000
Toluol	1106000

Általában a különböző szerves gőzök kinetikai paraméterei (pl. molekulaméret) jóval nagyobbak, mint pl. az oxigéné vagy a nitrogéné, permeabilitásuk mégis sokkal (akár több nagyságrenddel) nagyobb.

Gázzétválasztásnál a modul belépő oldalán a nyomás elérheti a 20-25 bar értéket, míg a permeátum oldalon atmoszférikus nyomást alkalmazunk, de alkalmazható vákuum is. Ekkor a termék „kiemelésére” a modulból vákuumszivattyú szükséges, mely költséges berendezés. Megjegyezzük, hogy a hajtóerő növelése céljára gazdaságosabb és egyszerűbb a belépőoldali nyomás növelése, semmint vákuum megvalósítása a permeátum oldalon.

2.2.1. A gázzétválasztás (gázpermeáció, gázdifúzió) alkalmazása

Rendszerint alapvető követelmény mind a nagy permeátum áramsűrűség, mind a nagy szelektivitás. Minthogy ez egyidejűleg ritkán teljesíthető, gázok szétválasztása membránokkal

gazdaságilag nem különösebben vonzó művelet. A megvalósítás tekintetében tehát a követelmények egymásnak ellentmondóak, mivel a nagy áramsűrűség (permeabilitás) rendszerint kis szelektivitással jár és fordítva. Így az alkalmazási lehetőségeket e két szempont szerint csoportosíthatjuk:

- nagy permeabilitású anyagokat használhatunk, ha a nagy szelektivitás nem követelmény, mint pl. oxigénben dúsított levegő előállítása orvosi célokra, égési folyamatokhoz vagy aerob fermentáláshoz. Másik fontos alkalmazás a szerves gőzök (VOC, SOC) kiválasztása nem kondenzálódó gázokból, mint pl. nitrogénből (levegőből), ahol még nagy szelektivitás is elérhető nagyon permeabilis membránokkal. Ugyanis a membránoknak sokkal kisebb a permeabilitása nitrogénre, mint szerves gőzökre, s így élhetünk azzal a lehetőséggel, hogy nagy szelektivitású és nagy permeabilitású membránt választhatunk szerves gőzök leválasztására.
- ha a nagy szelektivitás követelmény, kis permeabilitású (üveges szerkezetű) polimert kell alkalmaznunk, de általában valamilyen mértékben mindkét tényezőre tekintettel kell lennünk. Az alkalmazások köre itt rendkívül széles, melyek lehetnek:
 - széndioxid-metán szétválasztás (a széndioxid kivonása földgázból, biogázból vagy szeméttelapi gázokból - tehát a gáz inert tartalmának csökkentése, fűtőértékének növelése; széndioxid visszanyerése a kőolaj kihozatalt növelő eljárásnál);
 - hidrogén vagy hélium kinyerése más gázokból (molekulatömegük kicsi más gázokhoz képest, így nagy szelektivitás érhető el üveges polimerekkel. Pl. hidrogén visszanyerés az ammónia, illetve metanol szintézis vagy kőolaj finomítás átfúvató gázáramaiból);
 - kénhidrogén - metán szétválasztás (a földgázban a széndioxid mellett jelenlévő kénhidrogén nagyon mérgező és korrozív gáz, így koncentrációját 0.2 % alá kell csökkenteni);
 - oxigén - nitrogén dúsítás (oxigén-dús vagy nitrogén-dús levegő állítható elő; a nitrogén-dús levegőben a nitrogén koncentrációja elérheti a 95-99.9 %-ot is, mely pl. üzemanyag tartályok fedőgázaként használható);
 - vízgőz kiválasztás különböző gázokból (gázok szárítása);
 - kéndioxid kivonás füstgázokból (kénmentesítés).