

3. A membrántechnika alkalmazása gázok szétválasztására

3.1. 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.

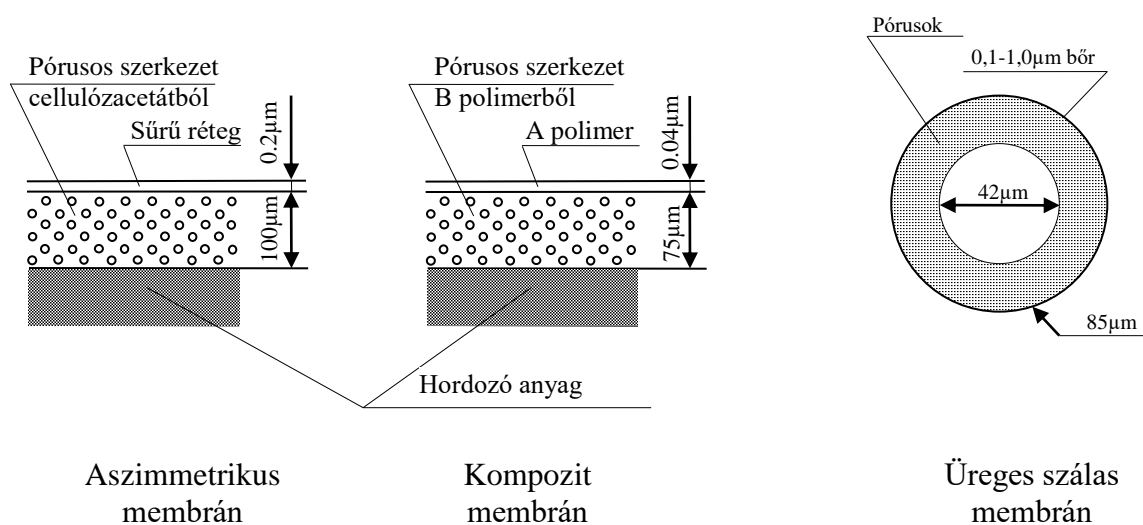
A membrántechnikai szétválasztásban a **membrán** lényegében egy **szelektív válaszfal** a két fázis között, melyen egyes molekulák illetve egyes komponensek fizikai illetve kémiai tulajdonságaikban meglévő eltérések következtében a belépő oldalról könnyebben hatolnak át (vagyis könnyebben transzportálódnak) 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.

Levegőtisztaság-védelem

A membrántechnika alkalmazása gázok szétválasztására

Megjegyezzük, hogy a többkomponensű fázisok szétválasztása mindig a komponensek fizikai illetve kémiai (mólaris) tulajdonságainak a különbözősége alapján valósul meg. Láttuk, hogy így van ez a membrántechnikai műveletekre is! A szétválasztás alapja gyakran a méret, mint pl. a hagyományos szűrési műveleteknél, de a pórusos membránoknál is, amint hamarosan látni fogjuk. Ugyanakkor a hidrosztatikus nyomáskülönbséggel megvalósított membrántechnikai műveleteknél is (elsősorban a mikroszűrésnél, de az ultraszűrésnél is) használjuk a méretet a szétválasztás jellemzésére. A hajtóerő lehet a koncentrációkülönbség is (aktivitáskülönbség, affinitáskülönbség), mint pl. abszorpcionál vagy adszorpcionál, de több más membrántechnikai műveletnél is, ha pórusmentes membránt használunk. Fontos azt is megemlíteni, hogy az ún. pórusmentes membránokban is vannak 1-2 nm méretű pórusok.

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 modul típus kialakítás lehetséges. E szempontok alapján a lapformában illetve a csőformában gyártott membránokból öt főbb modul típust alakítanak ki: csöves, kapillárisos, üreges szálas modulok, melyek között alapvetően a csőátmérőben van különbség; a lapformában gyártott membránokból keretes (lemez-szerkezetű) és (spirálisan) (csévélt) tekerceszt modulok készülnek. A két legsikeresebb, a két leggyakrabban alkalmazott modul az **üreges szálas modul** és a **tekerceszt modul**. Valamennyi modulnál egy belépő és két kilépő áram van (kivéve az elektrodialízises modulokat és egyes kapillárisos modulokat; V.ö.: a hagyományos szűrésnél egy belépő és egy kilépő áram van, mégpedig a kezelendő zagy és a szűrlet). A belépő áramból a membránon áthatoló (permeáló) részáramot **permeátumnak** hívjuk, a membrán belépő oldalán maradó rész a **retentátum**. Értelemszerűen 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. A **3.1. ábra** membránszerkezeteket tüntet fel.



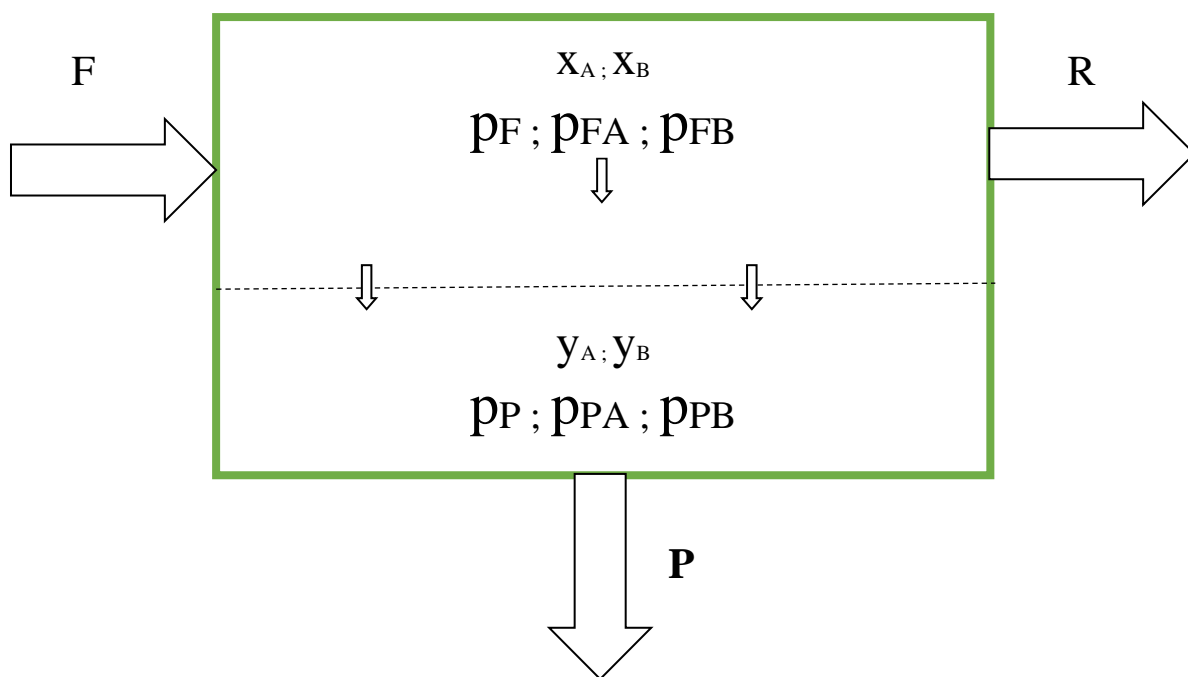
3.1. ábra
Membránszerkezetek

Gázok szétválasztására rendszerint az üreges szálás és a tekercselt modulokat alkalmazzák, de a kapillárisos modulok alkalmazására is van gyakorlat. A tekercselt 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 gázsztétválasztást (GS) ugyancsak az USA-ban fejlesztették ki, az 1970-es években, első gyakorlati alkalmazásaként hidrogén-visszanyerésre építettek üzemet 1979-ben. Az első üreges szálás modulokat 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 gázsztétválasztásban 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. Ezek megadására a **3.2. ábra** a membránmodul sematikus rajzát mutatja, megadva a belépőoldali és a permeátum oldali összetételt, móltörtben és parciális nyomásban. A betáplálás áramát **F**, a permeátum áramát **P** és a kilépő retentátum áramát **R** jelöli. E jelölések a későbbiekben is alapul szolgálnak.



3.2. ábra
A membránmodul sematikus rajza

A **permeátum áramerősségét** a membránon könnyebben áthatoló „A” komponensre a következő összefüggéssel adjuk meg (hasonló összefüggés írható fel a „B” komponensre is):

$$j_P = \frac{P^*}{\ell} \Delta p = P \cdot \Delta p_A (\Delta c_A)$$

ahol:

- j_P a permeátum áramsűrűsége (m^3/m^2h ; $kmol/m^2h$)
- P permeabilitási tényező (permeability) (m^3/m^2hbar ; $kmol/m^2h(kmol/m^3)$)
- ℓ a membrán vastagsága (m)
- Δp_A hajtóerő (parciális nyomáskülönbség a membrán két oldala között)
- Δc_A hajtóerő (moláris koncentráció különbség a membrán két oldala között)

Fontos észrevennünk, hogy a membrán vastagságával a permeátum áramsűrűsége fordítva arányos! Így érthető, hogy a membrángyártók a membránok vastagságának csökkentésére töreksenek, természetesen szem előtt tartva a membrán mechanikai igénybevételét is, vagyis a membrán teherbíró-képességének megőrzését illetve akár a növelését.

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), poliszulfon (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 megemlítjük hogy a dialízis gyakorlati megvalósítása, az ún. 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.

3.2. Gázszétválasztás (gázpermeáció)

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

3.2.1. Gázszétválasztás pórusos membránnal (gázdiffúzió)

Ha a molekulák átlagos szabad úthossza nagyon kicsi a pórusok átmérőjéhez képest, a pórusokban a Fick-törvénnyel leírható molekuláris diffúzió jön létre. Ekkor gyakoribb a molekulák egymással való ütközése, mint a pórusok, kapillárisok falába való ütközés. Ha viszont csökken a pórusok átmérője, a molekulák átlagos szabad úthossza előbb-utóbb összemérhető lesz a pórusok átmérőjével, amikor is az ún. **Knudsen-diffúzió** valósul meg. Ekkor gyakoribb a molekuláknak a kapillárisok, pórusok falába való ütközés, mint az egymással való ütközésük. Ez elvileg a molekuláris diffúzió összefüggésével, vagyis a **Fick** törvénnyel írható le, de a molekuláris diffúziós tényező helyett a **Knudsen-diffúziós tényező** használatával, mely tetszőleges k komponensre:

$$J_p = -D_K \text{grad} c_k.$$

A Fick törvényt síklapmembránra és állandósult állapotra alkalmazva:

$$J_p = \frac{D_K}{\ell} (c_{Fk} - c_{Pk}) \text{ kmól/m}^2\text{s},$$

ahol a membrán felületén a bemenő oldali és a kimenő oldali (permeátum) moláris koncentrációk különbsége a folyamat hajtóereje, ℓ a membrán vastagsága. Ezt további

átalakítással pórusos membránra alkalmazva és parciális nyomásra áttérve, az áramsűrűség a következő összefüggéssel adható meg:

$$J_p = \frac{\varepsilon \cdot D_k}{\tau \cdot \ell} \Delta c_k = \frac{\varepsilon \cdot D_k}{R \cdot T \cdot \tau \cdot \ell} \Delta p_k \quad \text{kmól/m}^2\text{s.}$$

Ebben ε a membrán felületi porozitása, τ a membrán tortuozitási tényezője, mely a pórusoknak a membrán vastagságánál nagyobb hosszúságát, kanyargósságát veszi figyelembe, vagyis azt, hogy a molekuláknak a membrán vastagságánál hosszabb utat kell megtenniük. A Knudsen-diffúziós tényezőt a következő összefüggés adja meg (alkalmazva a molekuláris diffúziós tényezőre az elméletileg lezártatott összefüggést):

$$D_k = 0.66 \cdot r \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad \text{m}^2/\text{s},$$

melyben r a kapilláris (pórus) sugara, R az általános gázállandó, T az abszolút hőmérséklet és M a diffundáló komponens moláris tömege. Az összefüggésből látható, hogy a Knudsen-diffúziós tényező fordítva arányos a moláris tömeg négyzetgyökével, s így ez határozza meg a diffúziós tényezőt adott polimerre és adott hőmérsékleten. Ebből adódóan 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, azaz $p_P \ll p_F$) 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 tömegeik 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.

3.2.2. Gázzétválasztás nempórusos membránnal

Nempórusos membránokra a gázzétválasztás hatékonysága a membrán permeabilitásától függ, a permeátum áramsűrűsége a Fick-törvénnyel adható meg (mint előbb is):

$$J_p = \frac{D_k \cdot (c_{Fk} - c_{Pk})}{\ell} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s},$$

melyben a komponensnek a membránon belüli moláris diffúziós tényezőjét használjuk. A membrán felületén kialakuló koncentrációk és a főtömegbeli parciális nyomások között egyensúlyi állapotot tételezünk fel, mely - főleg amorf elasztikus membránokra, ideális esetben - Henry-törvényével írható le, vagyis:

$$c_k = S_k \cdot p_k,$$

melyben p_k a komponens parciális nyomása a membrántól távol, a gázfázis főtömegében, a membrán bármely oldalán és „S” az ún. oldékonysági tényező (egyensúlyi együttható). Ennek alkalmazásával az áramsűrűség:

$$J_p = \frac{D_k \cdot S_k \cdot (p_{Fk} - p_{Pk})}{\ell},$$

ahol a diffúziós tényező és az oldékonysági tényező szorzata a permeabilitási tényező (permeabilitási együttható):

$$P_k = D_k \cdot S_k.$$

Ezzel az áramsűrűség egyszerűbben írható:

$$J_p = \frac{P_k \cdot (p_{Fk} - p_{Pk})}{\ell}.$$

Tehát a permeátum áramsűrűsége arányos a főtömegbeli parciális nyomások különbségével és fordítva arányos a membrán vastagságával. 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.

Könnyen igazolható, hogy az ideális szelektivitást a permeabilitási tényezők hányadosa adja (elhanyagolható permeátum oldali nyomás esetén), vagyis:

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

Számos gázkeverékre nagy parciális nyomásnál a tényleges szelektivitás eltér az elméleti értéktől. Nagy nyomásarány esetén a szelektivitás is nagy (legnagyobb értékét közel zérus nyomásaránynál éri el, amikor a permeátum oldali nyomás igen kicsi), s csökken a nyomásarány csökkenésével. A hajtóerőt akár a belépő oldali nagy nyomással, akár a permeátum oldali kis nyomással létrehozhatjuk.

A permeabilitási tényező nagyon kényelmes és kézenfekvő paraméter a különféle membránok szétválasztási képességének összehasonlítására, különféle gázkeverékekre. Fontos megjegyezni, hogy értéke nem ideális esetben a hajtóerőtől is függ, vagyis nem állandó. A polimerek gázzétválasztási jellemzői jelentős mértékben függenek a polimer kémiai szerkezetétől, mely szempontból két csoportba sorolhatók a 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

Levegőtisztaság-védelem
A membrántechnika alkalmazása gázok szétválasztására

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-szulfon (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), melyet lényegében az **oldékonyság** és a **diffúzió** határoz meg. A polimerek szétválasztási képességének összehasonlításához lényegében e tényezők hányadosát kell összehasonlítani, s nem az egyedi tényezőket. A következő táblázat a résztenyezők tekintetében a széndioxidra és a metánra ad összehasonlítást különféle polimerekben:

Polimer	$D_{\text{széndioxid}}/D_{\text{metán}}$	$S_{\text{széndioxid}}/S_{\text{metán}}$	$P_{\text{széndioxid}}/P_{\text{metán}}$
cellulóz acetát (CA)	4,2	7,3	30,8
poliimid	15,4	4,1	63,6
polikarbonát	6,8	3,6	24,4
poliszulfon	8,9	3,2	28,3

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. A táblázat mutatja, hogy elsősorban a diffúziós tényezők aránya határozza meg a szelektivitást (a permeabilitások hányadosát). Ez arra utal, hogy a membránok mikro-szerkezete „képes” különbséget tenni a komponensek között, s így közel azonos méretű molekulák választhatók szét membránokkal. Az ilyen szerkezet nagyon hasonló a zeolitokban (adszorbensek) található szerkezethez, ahol ugyancsak határozott pórusrendszer van. 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 hányadosot 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). Tehát a szétválasztást az oxigén szelektív diffúziója határozza meg, s nem a különleges kölcsönhatás.

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.

Megjegyzés: a Knudsen-diffúzió értelemszerűen nem játszik szerepet a nempórusos membránokban. Ha viszont kompozit membránt alkalmazunk, melynek teherhordó rétege pórusos membrán, a pórusok méretétől függően Knudsen-diffúzió is megvalósulhat.

3.2.2.1. 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 kihozatal 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).

3.2.2.2. Membránok gázok szétválasztására

A gázok illetve gőzök szétválasztása membránokkal két fontos membrántulajdonságon alapszik: a permeabilitáson és a szelektivitáson. Az előző táblázatok mutatják, hogy a permeabilitás igen széles tartományban - közel hat nagyságrendet átfogva - változik, akár adott gázra különféle polimereket alkalmazva, akár egy meghatározott polimer alkalmazásával különböző gázok szétválasztására. Így elméletileg sokféle anyag használható membrán alapanyagul. A szétválasztás fontos meghatározó jellemzője a szelektivitás is. Általában az elasztomerek permeabilitása nagy (pl. szilikon kaucsuk, természetese kaucsuk), de szelektivitásuk gyakran elég kicsi, ezért adott feladat megoldására sokszor a lényegesen kisebb permeabilitással rendelkező üveges polimereket alkalmazzák. A szétválasztási feladatok megoldására kétféle membrántípus alkalmaznak:

aszimmetrikus membránokat és
kompozit membránokat.

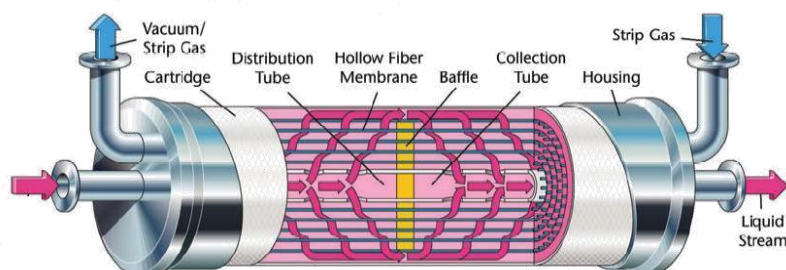
Mindkét membrántípusra a hidrodinamikai ellenállást döntően a vékony tömör felső réteg határozza meg. Ennek teljesen hibamentesnek kell lennie (vagyis igen kicsi felületi porozitással kell rendelkeznie), minthogy néhány hibahely a szelektivitást jelentősen csökkentheti anélkül, hogy a permeabilitásra jelentősebb hatással lennének. Az ilyen membrán gyártása bonyolult feladat.

3.3. Membrán érintkeztetők (Membrán kontaktorok)

Itt lényegében abszorpciót illetve deszorpciót megvalósítunk meg, mikropórusos üreges szálas membránok alkalmazásával. Ez az alkalmazás eltér az egyéb membránműveletektől, mivel itt a membrán a transzportot elősegítő, de járulékos anyagátadási ellenállást is okozó „inert” közvetítőként működik, biztosítva a két fázis hatékony érintkezését, a nagy fajlagos felület révén. A „hagyományos” abszorpció során a folyadék és a gáz közvetlenül érintkezik egymással, a fázishatárfelületen keresztül, mely feltételezésünk szerint nem okoz járulékos anyagátadási ellenállást, amíg itt a két fázist

elválasztó membrán járulékos anyagátadási ellenállást okoz, s a két fázis nem érintkezik közvetlenül. Így a minél pórusosabb és hidrofób membrán alkalmazása alapvető szempont. Abszorpció esetében folyadékokban gázok oldása (elnyelés) vagy műtét során a vér megfelelő oxigéntartalmának biztosítása a cél, deszorpció esetén folyadékok gáztalanítása (pl. széndioxid kihajtása vízből vagy vérből, pl. műtét során), VOC komponensek kihajtása és visszanyerése lehet a cél. A megvalósításra főleg pórusos hidrofób membránokat alkalmazhatunk, melyek vastagsága 20-100 μm , a pórusok átmérője 0.05-1.0 μm . A hidrofób membrán anyaga lehet teflon, poli-etilén, poli-propilén, szilikongumi stb. Az anyagátvitel hajtóereje a koncentrációkülönbség, mint általában az abszorpciónál, a művelet méretezése is ahhoz hasonló, a járulékos ellenállás figyelembe vételével.

A 3.3. ábra egy membrán érintkeztető axonometrikus ábráját mutatja a cég honlapja alapján, ahol egyébként a működési mód is folyamatában látható.



3.3. ábra
Membrán érintkeztető
(Liqui-Cel™ Extra-Flow membrane contactor from CELGARD LLC)

Az ábra szerint a kezelt folyadék gáztalanítása (pl. oxigénkihajtás, szén-dioxid kihajtás) valósul meg (deszorpció), mely a köpenytérben áramlik balról jobbra. A folyadékot a középső nagyobb átmérőjű csőbe táplálják, mely elosztja folyadékot a modul első felében, a második felében viszont gyűjtőcsőként szolgál, innen lép ki a kezelt folyadék. A köpenytér egy terelőlemez két térfélre osztja, ezzel a folyadékot a csövekre merőleges áramlásra kényszeríti, mely javítja az anyagátadást. A csőtérben a gázfázis áramlik, ellenáramban. Elsősorban a félvezetőiparban, mikroelektronikai iparban, erőművekben, a gyógyszeriparban, de más iparágakban is a technológiai folyadékáramok oldott gáz tartalmának csökkentésére, szabályozására használják, mintegy 10-15 éve. A tapasztalatok szerint a membrán érintkeztetők 1 ppb alá képesek csökkenteni az oldott gázok koncentrációját. Költségesebbek ellenére úgy tartják, hogy 2-3 éven belül megtérül alkalmazásuk, használatukkal csökken a szükséges kemikáliák mennyisége és az energiaszükséglet.

A membrán érintkeztetők előnyei:

- nagy fajlagos érintkezési felület (1000-5000 m^2/m^3 , mely többszöröse a fázisok érintkeztetésére szolgáló egyéb berendezésekben, mint pl. a tányéros vagy a töltelékes oszlopokban – utóbbiakban a tipikus érték 30-300 m^2/m^3 -, a mechanikailag kevert rendszerekben, a permetezett rendszerekben elérhető értékeknek),
- teljes működési tartományban egyenletes működés,
- a két fázis fizikailag nem érintkezik (a hidrofób membrán és a kis pórusméret miatt a folyadék nem hatol be a pórusokba), így az áramlási sebességek függetlenek egymástól, akár nagy különbségek is lehetnek működési rendellenesség nélkül (csatornásodás, elárasztás stb.), nincs folyadékragadás és habzás,

- eltérő nyomás alkalmazható a két oldalon (ha ez előnyös).

A membrán érintkeztetők hátrányai:

- járulékos anyagátadási ellenállás (a membrán megválasztása igen lényeges),
- elsősorban a csőoldalon nagy nyomásesés (lumen oldal), mely nagyságrendekkel meghaladja a köpenyoldali nyomásesést,
- a felületen lerakódások alakulhatnak ki (szerves és szervetlen anyagok), mely rontja az anyagátvitel hatásosságát, növeli a nyomásesést,
- a membrán a nagy permeátum áramsűrűség céljából szükségszerűen vékony, így nem képes elviselni nagy nyomáskülönbségeket a két oldal között, tehát a két oldal közötti nyomáskülönbséget a mechanikai teherbíró képesség erősen korlátozza, ennek ellenére használat során a membrán kilyukadhat, másrészt nem tehető ki erős kémiai hatásoknak,
- a modulméret nem növelhető minden határon túl, így gyakran többfokozatú rendszer szükséges, mely előnytelen,
- drágábbak a hagyományos töltelékes oszlopoknál.

Megjegyzés: a membrán érintkeztetők folyadék-folyadék (szolvens) extrakció megvalósítására is alkalmazhatók. Ekkor a modul mindkét téréfelében folyadék áramlik.