

MAVIBRÁN ÉS MILLIPORE MEMBRÁNOK ÖSSZEHOSONLÍTÁSA

HODÚR Cecilia, PAPP Gézáné, HORVÁTH Éva és RÉVÉSZ Pál

SZTE Szegedi Élelmiszeripari Főiskolai Kar
6724. Szeged, Mars tér 7.

ÖSSZEFOGLALÓ

A membránszeparációs műveletek, főként a membránszűrés az egyik legfontosabb szeparációs műveletté válik napjainkban főként az italiparoknál, de a víz tisztítási és vízkezelési eljárásoknál is. A művelet működtetési költsége közismerten alacsony, de nagymértékben függ a membráncsere gyakoriságától és a membránok árától. A magyar élelmiszer- és gyógyszeriparban elterjedten alkalmazott Millipore membránok rendkívül drágák, ezért munkánk egyik célkitűzése a Zoltek cég (Nyergesújfalú) által gyártott Mavibrán spiráltekerics membránok alkalmazhatóságának vizsgálata.

Másik célkitűzésünk a membrán ellenállás (R_m) nyomásfüggésének vizsgálata volt. 0,25 MPa nyomáskülönbség határig mértük a térfogatáram (q_v) értékeket, kiszámítottuk az egyenértékűsített vízáteresztő képességet (NWP) és a membrán ellenállást.

Kísérleteink alapján elmondhatjuk, hogy:

- A membránellenállás értéke nem független a nyomástól
- A két paraméter kapcsolata hatványfüggvénnyel írható le
- A Mavibrán membránok szignifikánsan magasabb ellenállással rendelkeznek
- A Mavibrán membránok áteresztőképessége megfelelő mértékű a Millipore membránok helyettesítésére

Irodalmi rész

Számos kutató által végzett ultraszűrésű kísérletek közül, most Timothy és J.A.Finnigan, (1989) munkáit emeljük ki, amelyek a közegek ultraszűrő membránon való átáramlást írják le. A membrán szállítóképességére rendszerint két elmélet ismert:

- Diffúziós modell
- Kapilláris áramlásos modell

A diffúziós modell szerint a komponensek átdiffundálnak a membránon, a membrán két oldalán lévő nyomás - és koncentráció különbség hatására. Ezt a modellt alkalmazzák általában a reverz ozmózis leírásánál.

A kapilláris áramlásos modellt a nyitottabb szerkezetű, ultraszűrő membránoknál alkalmazzák. Azok a komponensek, amelyek a membránon átmehetnek, úgy tűnik, hogy pórusokon, csatornákon keresztül átáramolnak egy bizonyos áramlási sebességgel. Az áramlás intenzitását szabályozza az áramlási sebesség, porozitás, valamint a pórusméret. Maga az oldószer áramlás a Hagen - Pousielle egyenlettel írható le .

$$q_v = \frac{\pi \Delta p}{8 \eta l} r^4 = \frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta p A}{R \eta} \quad (1)$$

A gyakorlatban jelentős eltérés tapasztalható a makromolekulákat tartalmazó oldatok ultraszűrése során. Például protein tartalmú oldatok szűrésekor aszimptotikus kapcsolat van a fluxus és a nyomáskülönbség között (Horst-HC-van-der, 1997).

Az esetleges eltérés általában a membrán eltömődésének, a membrán két oldalán mért ozmotikus nyomáskülönbségnek, illetve a koncentráció polarizációjának az eredménye, amely gyakran gél állomány kialakulásához vezethet.

Tehát az ultraszűrő membrán tömörségének a befolyásoló szerepe még nem tisztázott.

A szűrés műveletének nyomon követésére a legalkalmasabb módszer a fluxus alakulásának tanulmányozása. A szűrési fluxus az egységnyi idő alatt átáramlott szűrlet mennyiségét jelöli. A szűrlet mennyiségét térfogategységgel és tömegegységgel is kifejezhetjük. Mivel a mennyiség megváltozása tömegmérés segítségével pontosabban követhető, ezért a fluxus megváltozását tömegmérés segítségével követtük nyomon, de ábráinkon a sűrűség felhasználásával nyert térfogatérték (q_v) szerepel [m^3/s].

Mivel a szűrők teljesítményét, a térfogatáram értékét a szűrőfelület nagysága, a hőmérséklet és az alkalmazott nyomáskülönbség is nagymértékben befolyásolja, ezért a gyakorlati mérésekkel foglalkozó szakirodalmak a művelet jellemzését ún. egyenértékűsített vízegyenértékben (NWP, [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$]) adják meg.

$$NWP = \frac{q_v}{A \cdot \Delta p} \quad (2)$$

A membránszűrési művelet technológiába történő beillesztésénél, a

művelet jellemző paramétereinek meghatározásánál az egyik legfontosabb paraméter a szűrőközeg ellenállása. A szűrőközeg ellenállása alatt a ténylegesen alkalmazott porózus közeg és a berendezés ellenállásának összegét értjük.

A szakirodalmak túlnyomó többsége csak az anyagi és a berendezéstől függő állandóként kezeli ezt az értéket (Szaniawski 1996, Szabó,1987). Több irodalmi érték szól viszont amellett, hogy ezt az értéket érdemes alaposabban megvizsgálni (Ousman 1997, Timothy,1989).

Az (1) egyenletben szereplő R ellenállás két részből tevődik össze, egyrészt az iszaplepleny ellenállásából (R_i) és a szűrőközeg ellenállásából (R_m):

$$R_i = rc \frac{V}{A} \quad (3)$$

$$R_m = rc \frac{V'}{A} \quad (4)$$

V = a szűrlettérfogat [m³]

A = a szűrőfelület nagysága [m²]

r = szürendő anyagra jellemző fajlagos leplenyellenállás [m²/kg]

c = szürendő szuszpenzió koncentrációja [kg/m³]

V' =egyenértékű szűrlettérfogat [m³]

Amennyiben a rendszerben iszaplepleny kialakulására nincs lehetőség, úgy a ellenállás értéke a membrán, vagyis a szűrőközeg ellenállását takarja.

Kísérleti anyagok, eszközök és berendezések

A mérések elvégzéséhez a MILLIPORE cég PUF 15 ultraszűrő berendezést alkalmaztuk.

A berendezésben elhelyezett, spiráltekercs konfigurációjú membránok jellemzői:

| Jellemzők | Millipore-M30 | Millipore-M100 | Mavibran |
|---------------------------|---------------|----------------|---------------|
| Alapanyag | Poliszulfon | Poliszulfon | PVDF |
| Konfiguráció | Spiráltekercs | Spiráltekercs | Spiráltekercs |
| Vágási érték [kD] | 30 | 100 | 100 |
| pH | 1-14 | 1-14 | 1-13 |
| Hőmérséklet [°C] | 4-60 | 4-60 | 5-50 |
| Felület [m ²] | 1,38 | 1,38 | 1,0 |

Kísérleteinkhez a Szegedi Vízművek Rt. Lakossági vízfogyasztási hálózatából nyertük a vizet. A szabványnak megfelelő ivóvízből kiüledő

részecskékre nem számíthatunk, hiszen a mérésekhez felhasznált vizet előzetesen egy 0,4 μm pórusméretű membránon átszűrtük, így a mért ellenállás érték a membránellenállásának tekinthető.

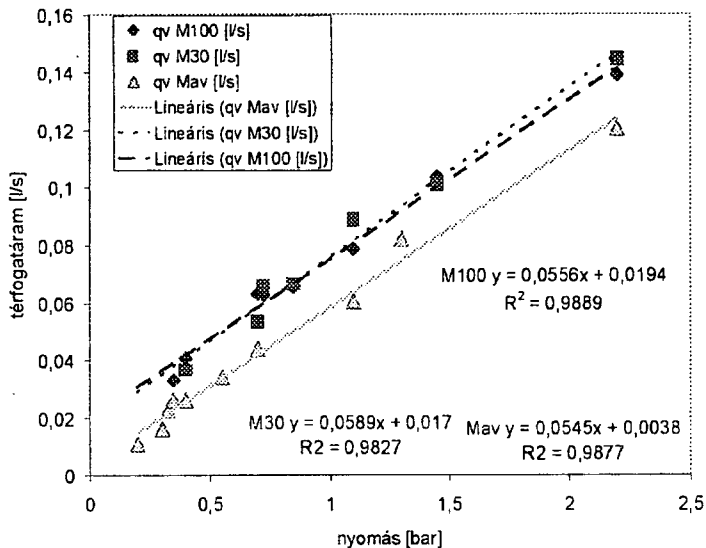
A kísérleteinkből származó mérési eredményeinket az MS Word Office programcsomagjában található Excel táblázatkezelő programjával értékeltük és az egyszerű számításokat a program segítségével végeztük el.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A membránok legjellemzőbb értékeinek összevetésénél először a térfogatáramok alakulását mutatjuk be. (1.ábra) A méréseink során megvizsgált, 0,25 MPa –ig terjedő tartományban a térfogatáram értékek szignifikáns módon, egyenesen arányosak az alkalmazott nyomásértékkel. A Millipore membránok térfogatáram értéke magasabb, mint a Mavibrán membránoké, a két Millipore membrán fluxus értéke között viszont nincs eltérés.

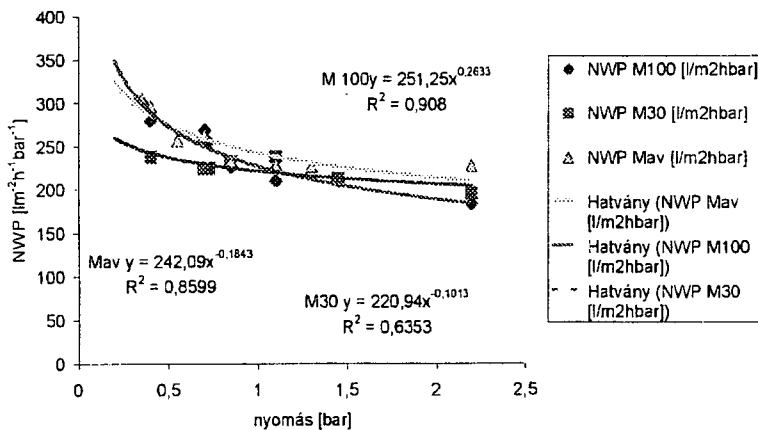
Mivel a térfogatáram értéke igen jelentős módon függ a nyomás valamint a szűrőfelület értékétől, célszerűnek látszik, az egyenértékű nyomáskülönbség hatására, egységnyi felületen átáramlott anyagmennyiséget értékeit megvizsgáljunk. (2.ábra)
Ez az érték nem más, mint az egyenértékű vízáteresztő képesség (NWP)

Membránok térfogatáramai



1. ábra: Térfogatáram értékek nyomásfüggése

Membránok egyenértékűsített fluxusa



2. ábra: Egyenértékűsített térfogatáram nyomásfüggése

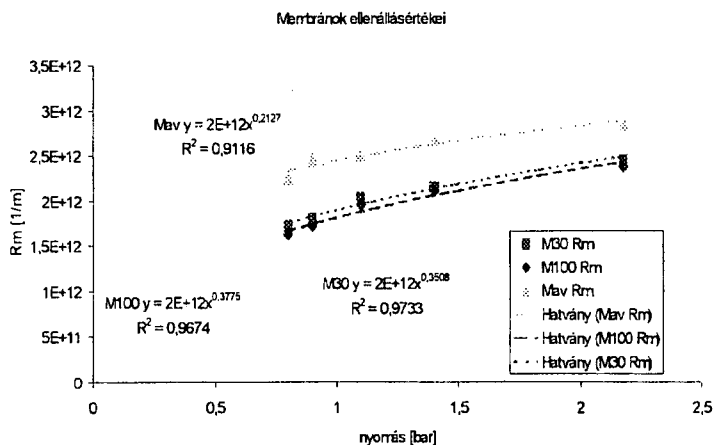
A megvizsgált két paraméter, vagyis a nyomás, és az NWP összefüggése hatványfüggvény segítségével adható meg. A nyomás növekedésével a membránok egyenértékű térfogatárama csökken. Ez a változás, csökkenés a Millipore 30 kD vágási élességű membránjánál a legcsekélyebb (0,1) és a 100 kD-os membránjánál látszik a legintenzívebbnek (0,26) a vizsgált nyomástartományon belül. A Mavibrán 100 kD vágásélességű membránja a két csökkenés mértéke közötti helyezkedik el (0,18).

Kísérleti körülményeinkből adódóan, vagyis, hogy a membrán felszínére lerakódó iszaplepleny kialakulását kiküszöböltük, az egyenértékűsített térfogatáram nyomásfüggésének ténye a membránellenállás nyomásfüggésével magyarázható.

Ezért, célszerűen, a 3. ábránkon a membránok térfogatáramából számított ellenállásértékek nyomásfüggését mutatjuk be.

A függvénykapcsolat ebben az esetben is hatványfüggvény segítségével írható le a legkielégítőbb módon.

Mindhárom függvény esetében a nyomás emelkedésével növekszik a membránellenállás értéke, vagyis nem tekinthető nyomástól független állandónak, még a kísérleteink viszonylag szűk nyomástartományában sem.



3.ábra: Membrán ellenállások nyomásfüggése

Ez a magyarázata a 2. ábrán látható tendenciának, vagyis annak, hogy az egyenértékűsített térfogatáram értékek csökkennek a nyomás függvényében, hiszen a nyomás növekedésével párhuzamosan növekszik a membrán ellenállás értéke.

A Mavibrán membránok szignifinásan magasabb ellenállásértékei magyarázatot adnak a kísérleteinknél tapasztalt, alacsonyabb térfogatáram értékekre.

Kedvező tendencia azonban a Mavibrán membránok kisebb mértékű nyomásfüggése.

Összefoglalás

Kísérleti munkánk célkitűzésénél feltett kérdésre tehát, hogy változik-e a membránellenállás értéke a nyomás függvényében, a méréseink során megvizsgált membránok: Millipore (100kD, 30 kD) és Mavibrán (100 kD) esetében a 0,25 MPa nyomástartományban az alábbiakban foglalható össze a válasz:

- a) A vizsgált membránok ellenállásértékei nem tekinthetők állandónak
- b) A membránellenállás és a nyomás közötti függvénykapcsolat hatványfüggvénnyel adható meg.
- c) Szignifikánsan nagyobb membrán ellenállás értékek mutathatók ki a Mavibrán membránok esetében.
- d) A Mavibrán membránok ellenállásának nyomásfüggése kisebb mértékű, mint a Millipore membránoknál mért nyomásfüggés.

FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Szabó Zoltán, Csury István, Hidegkuti Gyula (1987): Élelmiszeripari műveletek és gépek. Bp. : Mezőgazdasági Kiadó p. 125-127.
2. Timothy J. A. Finnigan and Michael J Lewis: Observations on the water flux of an ultrafiltration membrane. Lebensm.-Wiss.u. – Technol., 22 (1989) p. 138-139.
3. Renner and M. H. Abd el-salam: Application of ultrafiltration in the dairy industry. Elsevier applied science. (1991) p. 20.
4. Fábry György (1995): Élelmiszeripari eljárások és berendezések. Bp.: Mezőgazda Kiadó p. 154-158., p. 616-626
5. Samuelsson, I. H. Huisman, G. Trägårdh, M. Paulson: Predicting limiting flux of skim milk in crossflow microfiltration. Journal of Membrane Science 129 (1997) p. 277-281.
6. Hodúr Cecilia, Szabó Gábor, Rajkó Róbert (1999): Élelmiszeripari műveletek I. Szeged. p. 50-52.
7. Ousman-M; Bennasar-M (1997): Influence of working conditions on hydraulic resistances to filtrate flux during cross flow filtration of the starch suspension. Sciences-des-Aliments; 16 (3) 247-265, 29 ref
8. Szaniawski-AR; Spencer-HG (1996): Effects of pectin concentration and crossflow velocity on permeability in the microfiltration of dilute pectin solutions by macroporous titania membranes containing immobilized pectinase. Biotechnology-Progress; 12 (3) 403-405, 17 ref.

9. Horst-HC-van-der (1997): Fouling of organic membranes during processing of dairy liquids Bulletin-of-the-International-Dairy-Federation; No. 311, 40-41

COMPARING OF THE MAVIBRAN AND MILLIPORE MEMBRANE

C. HODÚR, G. PAPP, É. HORVÁTH and P. RÉVÉSZ

*SZTE University College of Food Engineering 6724. Szeged, Mars tér 7.

ABSTRACT

The membrane separation, mainly the membrane filtration is going to be the most important technique in the beverage industry and the potable and waste water treatment as well. The running cost of the membrane filtration is due to the changing period and the price of the membrane. Millipore membranes are widely used in the Hungarian food and pharmaceuticals industry. These have very good quality but quite high price.

Since there is available an „Hungarian” membrane produced by Zoltek Ltd, (Mavibran Division) the aim of our work was to examine whether Mavibran membrane can be used instead of Millipore membrane.

We had another aim, namely: Is the membrane resistance depended from the pressure or is it constant?

We measured the flux (q_v), calculated the normalised water permeability (NWP) and the membrane resistance (R_m) of the Mavibran and Millipore membranes in the trans-membrane pressure interval up to 0,25 MPa. Cut off values of the examined spiral wound membranes were 100 kD – Mavibran (Mav) and Millipore (M100) and 30 kD - Millipore (M30).

Our results show:

- a) The membrane resistance is not constant, it is depended from press
- b) This connection can describe by a power equation
- c) Mavibran membrane has significantly bigger resistance value
- d) Resistance of Mavibran membrane shows smaller press depending
- e) The permeability of Mavibran membrane is good enough to replace the Millipore membrane.