

A MEMBRÁN-SZEPARÁCIÓ KUTATÁSA A FOLYAMATMÉRNÖKI INTÉZETBEN

Hodúr Cecilia, Beszédes Sándor, Kertész Szabolcs, László Zsuzsanna, H. Horváth Zsuzsanna,
Keszthelyi-Szabó Gábor

ABSTRACT

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.

1. BEVEZETÉS

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 legerterjedtebben a nyomás különbséget 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 szitahatás 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 [$L m^{-2} h^{-1}$], 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 μm . A leggyakoribb felhasználási területek a sterilizálás (tejipar), tükrösítés (sör, bor, üdítőital gyártás), membrán bioreaktorok, szennyvíz kezelés, fémvisszanyerés, vagy az olaj-víz emulziók szétválasztása.



The project is co-financed by the
European Union

Good neighbours
creating
common future 

Ultraszűrés (UF) esetében a fluxus értéke minden esetben kisebb, mint a tiszta oldószerekkel mért fluxus értékek, és az oldatok fluxusa 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 ily módon kialakul egy ellentétes irányú diffúzióknak 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 elválásztás, azaz c_2 a permeátumban mérhető koncentráció rendkívül kicsi, a fenti egyenlet integrálása után a következőt kapjuk:

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

ahol δ azt a távolságot jelöli, amely után a membránnál mért koncentráció érték eléri az oldatra jellemző c_b koncentrációt. A c_w/c_b hányados adja meg a koncentráció polarizáció értékét. Turbulens áramlásnál δ -t definiálhatjuk, mint az anyagátadási határreteg vastagságát és D/δ 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 hártvaként működik, amely csak a vizet (RO) ill. néhány, főként egyértékű ionokat enged át. 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 (π) 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 eljárását célszerű keresztáramú szűrésként 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.



The project is co-financed by the
European Union

Good neighbours
creating
common future



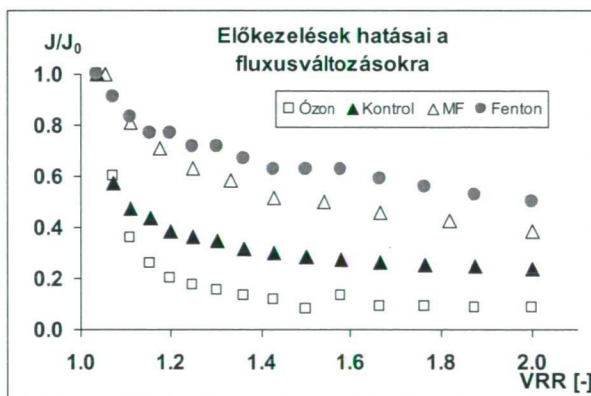
2. KOMBINÁLT MEMBRÁNSZŰRÉSI VIZSGÁLATOK

Az élelmiszeriparhoz kötődő membrántechnikai alkalmazások egyre növekvő hányadát teszik ki a membrános környezettechnikai eljárások, mint például a szennyvízkezelés. Az élelmiszeripari szennyvizekre jellemző, magas szerves anyag 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 környezetszennyezés 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 mtsi., 2009). Több évre visszanyúlóan folyamatosan vizsgáljuk az anionos detergenseknek technológiai vizekből és tejipari szennyvizekből történő eltávolításának és visszanyerésének lehetőségeit (Mlinkovics és mtsi, 2006, László és mtsi, 2007, Kertész és mtsi, 2008), továbbá a különböző víztisztítási eljárások együttes hatását és adaptálhatóságát, pl. membrános műveletekkel megelőző, vagy azokhoz kapcsolt ózonozás, Fenton reakció (László és mtsi, 2009).

Bizonyítottuk, hogy az alkalmazott módszerek közül a Fenton-reakcióval történő kezelés bizonyult a leghatékonyabbnak, az ilyen módon előkezelte 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%-al magasabb a kontrollhoz képest). Bebizonyosodott az is, hogy a membránszűrés előtti ózonkezelés növeli a membrán kémiai oxigénigényre és biokémiai oxigénigényre vonatkoztatott visszatartási értékeit.



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

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

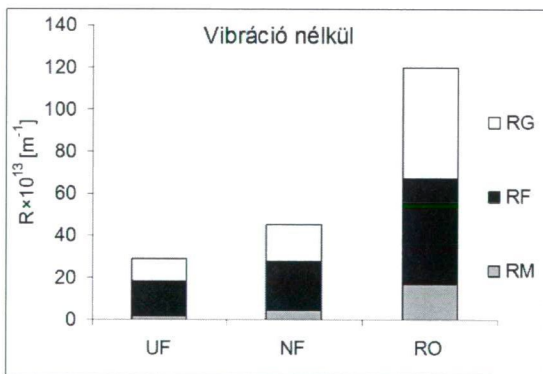


The project is co-financed by the
European Union

Good neighbours
creating
common future

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 mts, 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 mtsi, 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 membránszűrés technológia kapacitása növelhető, hanem a nyert permeátum minőségi paraméterei is jobbak. A legmagasabb kémiai oxigénigény (KOI) visszatartási érték növekedés 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.



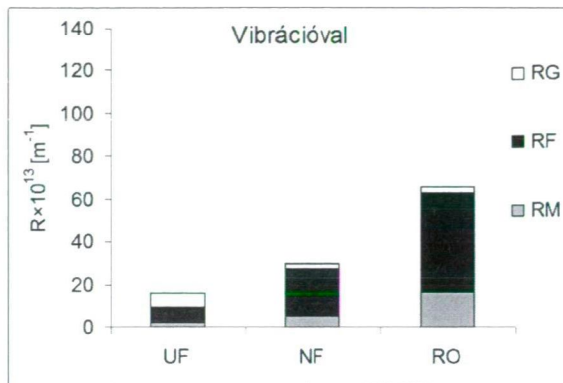
2. ábra: Az ellenállási értékek kialakulása a besűrítések során (RG – gélréteg ellenállás, RF – eltömődési ellenállás, RM – membrán ellenállás)



The project is co-financed by the
European Union

Good neighbours
creating
common future





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

Az előzőekben említett, élelmiszeripari szennyvizek és szennyvíziszapokra jellemző, magas szervesanyag tartalom hasznosíthatósági kutatásai során a még viszonylag új módszerek 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 talajerő utánpótlás szempontjából is jelentős.

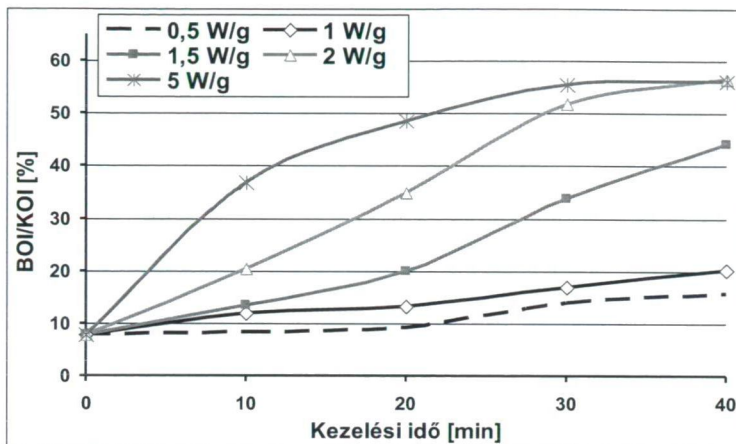
Az iszapok esetében a kezelések hatékonyságát jelző paraméterekként a kémiai oxigénigény mérésből származtatott vízoldható szervesanyag frakció arányának változását és a kezelést követő anaerob fermentációs eljárásban keletkező biogáz mennyiségét elemeztük.

A mérési eredményeink azt mutatták, hogy a mikrohullámú energiaközlés tejipari eredetű elővíztelenített szennyvíziszap esetében növelte a szerves anyagok vízoldhatóságát; a kezdeti kb. 9%-os értéket kb. 58%-ra, a szerves anyag tartalom belül a biológiailag oxidálható frakciók mennyiségét a kezdeti 8%-ról 55% fölé emelte (Beszédes és mtsi, 2011).



The project is co-financed by the European Union





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

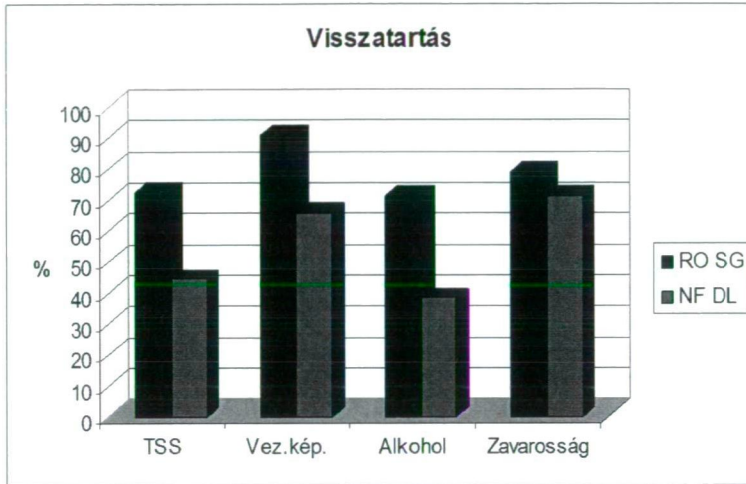
A mikrohullámú energiaközlés a biológiai lebonthatóság megnövelésével elősegíti a biogáz képződést is. Méréseink alapján azt tapasztaltuk, hogy az alkalmazott mikrohullámú előkezelés nemcsak a termelődő biogáz összes mennyiségét, hanem az anaerob fermentáció sebességét is növeli, különösen a kezdeti adaptációs fázis lerövidülése révén (Beszédes és mtsi, 2008, Beszédes és mtsi, 2009). Ezek a hatások előnyösek lehet például a biogáz-rothasztók hidraulikai tartózkodási ideje, valamint a fajlagos kitermelési mutatók szempontjából is.

Összességében tehát megállapítható, hogy a mikrohullámú iszapkondicionálási módszer jó hatékonysággal adaptálható az élelmiszeripari szennyvizek membránszűrési eljárásai során keletkező koncentrátum, valamint a szennyvíziszap kezelési eljárásokba. Alkalmazása mind a aerob, mind pedig az anaerob biológiai hasznosítás esetében előnyös. A mikrohullámú kezelések az iszap szervesanyag tartalmának oldhatóságát növeli. A mikroorganizmusoknak a szubsztrát felhasználásában bekövetkező pozitív változásait eredményezi, biztosítva ezzel az iszapok talajerő utánpótlásra való alkalmazhatóságát és a bioenergetikai hasznosítását. A bio-transzformációs folyamatokban visszamaradó hulladék szervesanyag tartalmának csökkenésével azok környezetterhelő hatása is csökkenthető.

Kutatási-fejlesztési és innovációs aktivitásunk természetesen kiterjednek a klasszikus membrántechnikai felhasználási területekre is, az itálipari felhasználási lehetőségek bővítésére.

Ilyen lehetőséget jelent például a csökkentett alkoholtartalmú bor-sűrítmények készítése például. Borsűrítési kísérleteinket reverz ozmózis és nanoszűrő membránnal végeztük. A reverz ozmózis membrán az értékes komponenseket 20-30%-al nagyobb mértékben tartja vissza, mint az NF membrán, azonban az alkoholra az NF membrán szelektivitása kisebb.





5. ábra: Jellemző komponensek visszatartási értékei a bor reverz ozmózis (RO) és nanoszűrése (NF) esetén.

Emellett a bor színanyagai is nagymértékben visszatarthatóak ezen eljárásokkal, tehát a készített borsűrítvényekben az egészségre pozitív hatással bíró polifenolok és antociánok földúsulnak, így a kapott sűrítvény, különböző egészségkárosodásban szenvedő betegek esetében hatékony immunerősítő szerepet tölthet be.

A membrántechnikát a gyümölcsle gyártás különböző területein már széles körben alkalmazzák, de kísérleteinkkel bizonyítottuk, hogy jelentős fluxusérték növekedés érhető el enzimikus előkezelések segítségével, pl. különböző bogyós gyümölcsök: fekete ribizke, bodza, piros ribizke, membrános besűrítése során (Hodúr és mtsi, 2009, Pap és mtsi, 2009).

Az előkezelésekhez *Aspergillus aculeatus* által termelt pektinázt (pektin-metil-észterázt) és Novozim 188 kereskedelmi névvel ellátott, *Aspergillus Niger* által termelt cellobiáz (β -glükozidáz) enzimet alkalmaztunk. Az enzimkezelésekkel a gyümölcslevegekben lévő rostokat és egyéb vízoldhatatlan cellulóz-frakciókat bontva a viszkozitás és a membrán-eltömődést okozó komponensek mennyisége is hatékonyan csökkenthető (Szép és mtsi, 2009).

A szűrési-, besűrítési kísérletek és a szűrési ellenállások meghatározása alapján elmondható, hogy az enzimikus előkezelés minden esetben megkönnyítette a szűrés műveletét, növelte a permeátum fluxusát (4. ábra). Azonos nyomásérték (60 bar) és azonos időtartamú szűrés esetén a cellobiázzal kezelt minták esetében mértük a legmagasabb szárazanyag tartalom (29.5 %) értéket, és itt mértük a legnagyobb teljes szűrési ellenállás érték is. Bizonyítottuk továbbá, hogy a cellobiáz enzimmel kezelt minták esetében az eltömődési ellenállási értékek szignifikánsan nagyobbak, míg a gélréteg ellenállás értékei szignifikánsan kisebbek, a másként kezelt, vagy a kezeletlen minták azonos értékeihez viszonyítva.

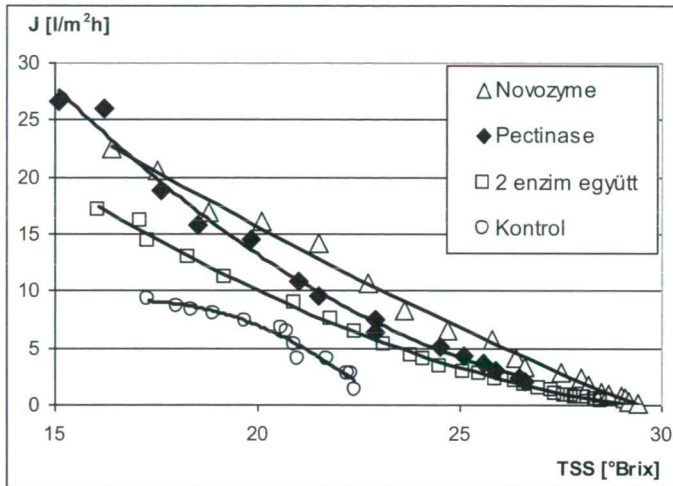
A projekt kapcsán nem csupán a gyümölcsle kémleletes besűrítése, hanem a gyümölcsle préselésekor visszamaradó törköly hasznos anyagainak kinyerése is célunk volt.



The project is co-financed by the
European Union



Az extrakció klasszikus műveletét mikrohullámú energiaközléssel intenzifikálva lényegesen kedvezőbb eredményeket kaptunk mind a pektin, mind a polifenolok kinyerése szempontjából (Hodúr és mtsi, 2009).



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

Azonban a mikrohullámú előkezelés nem csak a extrakció hatásfoka szempontjából tekinthető előnyösnek, hanem szignifikánsan megváltoztatta az extrahált levek membrános sűrítése során fellépő polarizációs réteg ellenállását, amelyet akár 40 %-kal is csökkentett, valamint növelte a visszatartási értéket is.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Sikeres kutatómunkánk az alábbi projektek anyagi támogatásával valósult meg: „Az SZTE Kutatóegyetemi Kiválósági Központ tudásbázisának kiszélesítése és hosszú távú szakmai fenntarthatóságának megalapozása a kiváló tudományos utánpótlás biztosításával” - TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012, „Tudáshasznosulást, tudástranszfert szolgáló eszköz- és feltételrendszer kialakítása, fejlesztése a Szegedi Tudományegyetemen és a dél-alföldi régióban” - TÁMOP 4.2.1. 2009-2012, „Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen” - TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 HU-SRB/0901/121/116, "Optimization of Cost Effective and Environmentally Friendly Procedures for Treatment of Regional Water Resources", “Környezet és nanotechnológiai tudásközpont” - RET07/2005, „Membrános műveletek alkalmazása bogyós gyümölcsök kíméletes, aromamegőrző feldolgozására és a gyümölcslevek koncentráálására” - KPI-GAK2-Membran5 (OMFB -0009972/2005), „Dél-alföldi megújuló energia centrum” - Asbóth Oszkár program, DAMEC_09, Zöld Energia TÁMOP 411C, 2013 -2015, Cross-border network for knowledge transfer and innovative development in wastewater treatment HUSRB /1203/221/196.



The project is co-financed by the
European Union

Good neighbours
creating
common future





2013 -2014, Utilisation of Biomass for Sustainable Fuels & Chemicals COST Action CM0903:
(UBIOCHEM) 2009 – 2013.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Mlinkovics E, Kertész Sz., László Zs., Hodúr C. (2006): Detergensek eltávolítása membrántechnikával. Élelmezési Ipar LX évf.6 -7 szám p.177-179.
2. Zsuzsanna László , Szabolcs Kertész , Edit Mlinkovics , Cecilia Hodúr (2007): Dairy waste water treatment by combining ozonation and nanofiltration. Separation Science and Technology Taylor & Francis, Volume 42, Issue 7p 1627 – 1637
IF: 1,048
3. Sz. Kertész, Zs. László, Zs. H. Horváth, C. Hodúr (2008): Analysis of nanofiltration parameters on removal of an anionic detergent. Desalination, 221
4. Sándor Beszédes, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Zsuzsanna, Gábor Szabó, Cecilia Hodúr (2008): Biogas production of ozone and/or microwave-pretreated canned maize production sludge Ozone Science & Engineering Journal Vol 31(3) pp.: 257-261 IF:0,98
5. N. Pap, Sz. Kertész, E. Pongrácz, L. Myllykoski, R. L. Keiski, Gy. Vatai, Zs. László, S. Beszédes, C. Hodúr (2009): Concentration of blackcurrant juice by reverse osmosis. Desalination 241 (2009) 256-264) IF:2,034
6. C. Hodúr, Sz. Kertész, S. Beszédes, Zs. László, G. Szabó (2009): Concentration of marc extracts by membrane techniques Desalination 241 (2009) 265-271 IF:2,034
7. Zsuzsanna László, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Zsuzsanna Hovorka-Horváth, Gábor Szabó, Cecilia Hodúr (2009): Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in Nanofiltration Desalination 240 (2009) 170-177 IF:2,034
8. Sándor Beszédes, Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Gábor Szabó, Cecilia Hodúr (2009): Microwave pre-treatment for enhancing of biogas product and biodegradibility of food industrial sewage sludge. Journal of Processing and Energy in Agriculture. VOL 13 No1 (2009) ISSN 1450-5029. pp: 71-74.



The project is co-financed by the
European Union

