



Bélafiné Bakó Katalin – Takács Piroska – Nemestóthy Nándor

■ Pannon Egyetem, Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet | bako@almos.uni-pannon.hu

# Újabb trendek a membrán-szeperációs műveletek területén

## Bevezetés

A membrántechnológia aktuális újdonságairól és a membrános társadalom történéseiről évtizedek óta beszámol a Magyar Kémikusok Lapja [1–2], legutóbb 2006-ban jelent meg egy közlemény [3]; ezt a hagyományt kívánjuk folytatni ezzel a rövid összeállítással, az azóta megfigyelhető trendek bemutatásával.

A membránosok jelentősebb nemzetközi találkozóit ma már összehangolt módon zajlanak. A három nagy kongresszust évente váltogatva rendezik meg: a világ összes membránosát összefogó *International Congress on Membranes and Membrane Processes*-nek, rövidítve ICOM-nak 2005-ben Toulouse, 2008-ban Honolulu, 2011-ben Amsterdam, 2014-ben Suzhou (Kína), 2017-ben San Francisco adott otthont, 2020-ban London következik. A két európai szintű találkozóorozat közül az egyik a *EuroMembrane*: 2006-ban Taorminában, 2009-ben Montpellier-ben, 2012-ben Londonban, 2015-ben Aachenben, 2018-ban Valenciában került megrendezésre; a másik pedig a *PERMEA*, amit – a visegrádi négyek szervezésében – 2007-ben Siófokon, 2010-ben Tatranska Matiaréban (Szlovákia), 2013-ban Varsóban, 2016-ban Prágában, 2019-ben pedig Budapesten rendeztünk meg [5].

A másik említésre méltó és régóta rendszeresen lezajló, utánpótlás-nevelő esemény, a *European Membrane Society (EMS)* által támogatott, évente megrendezett Membrános Nyári Egyetem, amelyre – most már hagyományként – minden évben eljut legalább egy magyar résztvevő, köszönhetően a MKE Membrántechnikai Szakosztály támogatásának. Az utóbbi rendezvények helyszínei: 23. Prága (2006), 24. Genova (2007), 25. Leuven (2008), 26. Geesthacht (2009), 27. Bukarest (2010), 28. Smardzewice (2011), 29. Nancy (2012), 30. Essen (2013), 31. Cetraro (2014), 32. Stráž pod Ralskem/Liberec (2015), 33. Bertinoro (2016), 34. Lund (2017), 35. Twente Egyetem, Enschede (2018), 36. Edinburgh (2019) és idén a 37. Alentejo következett volna (elhalasztották a járvány miatt). A fiatal magyar résztvevő(k) mindegyik eseményről beszámolót ír(nak) a szakosztály újságjába, a *Membrántechnika és Ipari Biotechnológia* című negyedévenként megjelenő lapba [4].

A magyar membrános kutatók közül néhány eljutott a legrangosabb konferenciákra, így első kézből értesülhetett a legújabb trendekről, újdonságokról. Ezek közül az olyan új, műszaki technológiák, mint a 3D nyomtatás vagy a nanotechnológiai eljárások, nagy hatással vannak a membrános fejlesztésekre is. Ebben az összeállításban a polimer membránok előállításához, a modulok kialakításához és az egyes membrános műveletekhez kapcsolódó új eredményekről, érdekességekről számolunk be.

## Membránok előállítása

### *Nanospinning, elektrospinning*

A pár nanométer átmérőjű (kapilláris membrán) szálak gyártására manapság egyre inkább elterjed az ún. elektrospinning (néhol

nanospinning) technika. (A spinning szó fonást jelent). Az elektrospinning olyan szállhúzó eljárás, amely elektromos erőteret használ a fonalak húzására polimer oldatokból vagy olvadékokból [6–7], s nemrégiben e lap hasábjain is volt róla szó a textiliparral kapcsolatban [8]. Ezzel a módszerrel kiváló mechanikai szilárdságú és nagy modulkitöltési sűrűségű (felület/térfogat arány) „üreges fonalakat” lehet előállítani, amelyek előnyös tulajdonságai vonzóak a legkülönbözőbb alkalmazás technikáknál, mint pl. a membrános vízkezelésnél. De az egészségügyben (sebkezelés) és gyógyszeriparban is nagy az érdeklődés.

### *Fémorganikus vázszerkezetek*

Ezek a különleges, fémorganikus vázszerkezetek (*metallorganic frameworks*, rövidítve MOF), más néven szerves-fémkoordinációs rendszerek tulajdonképpen nagy porozitású, kristályos anyagok [9–12]. Felépítésüket tekintve hibridek, két fő szerkezeti egységből állnak: fémtartalmú szerves klaszterek alkotják a rácspontokat, amiket szerves molekulákból álló élek kötnek össze. Legérdekesebb jellemzőjük, hogy a kristályrács alkalmas kisebb molekulák befogadására, például H<sub>2</sub> vagy CH<sub>4</sub> tárolására. Az egyik legelterjedtebb a MOF-5 jelű anyag, ez kémiailag bázisos cink-tereftalát. Ezek a MOF-szerkezetek membránok anyagába is beépíthetők, s kivételes permeabilitású, szelektív membránok nyerhetők. Eddig elsősorban a gázszeperációknál vizsgálták őket.

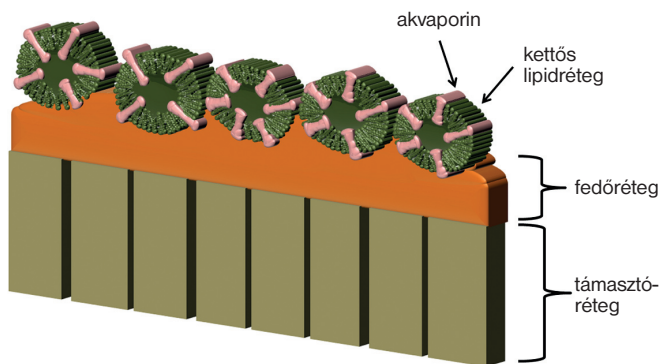
### *Akvaporinok*

Az akvaporinok vízcsatorna-fehéjék, a biológiai sejtek (pl. a vese) vízáteresztő képességét szabályozzák [13], Peter Agre (USA) fedezte fel őket 1991-ben, s Nobel-díjat kapott érte 2003-ban. Az akvaporin fehérje úgy épül be a sejtmembránba, hogy belsejében egy 15 Å átmérőjű csatorna alakul ki, így a vizet átengedi, a víznél nagyobb molekulákat méretük alapján kizárja. Ennek és további különleges szerkezeti viszonyoknak köszönhetően az akvaporinok vízáteresztő képessége a 6·10<sup>-14</sup>–11·10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>/s tartományban van csatornánként, *ami körülbelül 3 milliárd vízmolekulát jelent másodpercenként!*

Az akvaporinok szintetikus membránba való beépítéséhez ún. proteo-liposzómákat alkalmaznak. Ezekbe a kettős lipidrétegből álló „gömbökbé” (vezikulumok) ágyazzák bele az akvaporinokat [14–17], amelyekből határfelületi polimerizációval történik a szelektív réteg kialakítása, amit pórusos támasztórétegre visznek fel (1. ábra). Az így nyert membránok igen hatékony, szelektív víztranszportra képesek, főként a direkt ozmózisnál, illetve fordított ozmózisnál alkalmazhatók.

### *Többrétegű polielektrolit membránok*

E speciális membránok (*polyelectrolite multilayer membranes*, rövidítve PEM) kialakítása során szintén a szelektív réteg felépítése az érdekes: itt rétegről rétegre, felváltva viszik fel a polikation és



1. ábra. Akvaporin-membránok felépítése

polianion réteget a hordozó támasztórétegre [18–19]. Az így előállított membránok népszerűvé váltak az utóbbi időszakban, egyrészt mert előállításuk viszonylag egyszerű, másrészt olyan „aktív” membránfelület nyerhető, amelynek szelektivitása jobb a jelen lévő töltéseknek köszönhetően. Leginkább nanoszűrősnél alkalmazzák, de pervaporációnál, fordított ozmózisnál is lehetséges.

## Membránmodulok

### 3D nyomtatás

Az anyagtudomány fejlesztéseinek (is) köszönhetően és a 3D nyomtatás rutinszerűvé válása nyomán egyes polimerekből szinte bármilyen felépítésű, szerkezetű membránmodulok előállíthatók [20], ami az alapoktatáshoz nagyszerű lehetőséget kínál, hiszen így jóval szélesebb tartományban kutatható az áramlási és más környezeti viszonyok hatása az egyes membránok szeparációs teljesítményénél, speciális alkalmazások vizsgálhatók stb.

### Újfajta modulelrendezés

Egyes gázszeparációs kapillárismembrán-moduloknál – bár ezt a gyártók nem verték nagydobra – a kapilláris szálkötegeket nem a megszokott egyenes szálirányú módon ragasztják be a modulba, hanem azokat eltérő irányú felcsévéléssel rögzítik (2. ábra).



2. ábra. Gázszeparációs modul belső szerkezete

Ezzel a megváltozott áramlási viszonyok előnyös hatást gyakorolnak az elválasztásra.

## Membrános műveletek

### Elektromembrános eljárások

Az elektrodialízis (ED) és a bipolaris elektrodialízis (EDBP) alapján és mellett az utóbbi évtizedekben újabb és újabb elektromembrános eljárásokat fejlesztettek ki [21–22], ezek közül néhányat bemutatunk. A hagyományos ED működtetésénél az egyik

legnagyobb gondot a vízkőkiválás jelenti, amelynek megszüntetésére az ún. fordított elektrodialízist (*electrodialysis reversal*, EDR) lehet alkalmazni. Ennek során az elektródok polaritását periodikusan megfordítják, így az ionáramlás iránya ellentétes lesz, s a kiváló részecskék leszakadnak.

Az elektrodeionizáció (EDI) lényegében az ioncserét és az elektrodialízist ötvözi. Az eljárás olyan folyamatos üzemű kevertágyas ioncserélés, mely nem igényel vegyszeres regenerálást, hanem azt elektrodialízissel oldják meg.

A membrán kapacitív deionizáció (MCDI) a kapacitív deionizációt ötvözi elektrodialízissel [23]. Az eljárásnál pórusos szénalapú elektródokat használnak, amelyek felületére ionszelektív membránt helyeznek. A művelet két fázisból áll. Az első az adszorpciós fázis, mely során a víz sótalanítása zajlik, a második pedig a deszorpciós fázis. Az adszorpció során az ionok az elektródok felé vándorolnak az ionszelektív membránokon keresztül. Amikor az elektródok telítődnek, az elektródok polaritását megfordítják (vagy lekapcsolják a feszültséget), s így deszorpció következik.

### Gázszeparáció

A gázszeparációt legszélesebb körben a levegő szétválasztására használják, egészen pontosan nitrogén kinyerésére. A poliimid membránok alkalmasak erre, és a technika oly mértékben rutinszerűvé vált, hogy már a repülőgépeken is alkalmazzák [24]. Ugyanis, ahogy ürül ki a repülőgép tankjából a kerozin, a gázterbe levegő kerülhet, ami robbanóelegyet alkot. Ebből baleset is volt: 1996-ban a TWA 800-as menetrend szerinti utasszállító járat (egy Boeing 474-100 repülőgép) New Yorkból Párizson át Rómába indult, a felszállás után 12 perccel felrobbant és az Atlanti-óceánba zuhant. 230 személy tartózkodott a gépen, és senki sem élte túl. A vizsgálat feltárta, hogy a szárnyán levő üzemanyag-tankban az éghető kerozingőzők a beszívárgó levegő miatt robbantak be, valószínűleg egy rövidzárlat okozta szikra révén. Ezért azóta kötelező előírás, hogy a gázteret inert gázzal kell utántölteni, amihez a legegyszerűbb megoldás a helyben (membrános gázszeparációval) levegőből előállított nitrogén.

A gázszeparáció nagy tekintélyű atyjának tekintett Richard Baker professzor (USA) az ICOM-on elhangzott plenáris előadásában [25] konkrét és hasznos tanácsokat osztott, mit NE kövesünk el a membrános gázszeparáció alkalmazásánál:

- NE növeljük a szelektivitást a permeabilitás rovására, ugyanis nem igazán számít a szelektivitás elméleti értéke 5 felett;
- NE használjunk 50 nm-nél vastagabb membránt: csak a nagyon vékony membránokkal fogunk elérni elfogadható permeabilitást;
- NE alkalmazzunk vákuumot a permeátum-oldalon, mivel meglehetősen drága.

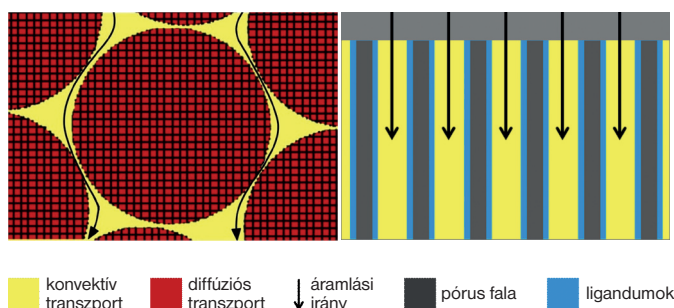
### Membrános kristályosítás

Első pillantásra talán meglepőnek tűnhet, de bizonyos speciális kristályosítási feladatokra membrános művelet is alkalmazható [26]. Az eljárás során a membrán felületére (amit korábban megfelelően módosítottak) kristályosodnak ki a jellemzően fehérjemolekulák. Először a protein adszorbeálódik a felületre, majd aggregátumok jönnek létre, az oldószer elpárolog vagy a membrán pórusain keresztül távozik (*solvent migration*), így túltelítődés alakul ki, és elindul a kristályosodás (nukleusz- és kristálynövekedés). A membrán felületének kritikus szerepe van a technikánál, nemcsak a kristályosodás szempontjából, hanem a kristályok eltávolítása miatt is...



Membránalapú affinkromatográfia

Fehérjeelegyek szeparálására jelenleg az egyik legelterjedtebben használt technika az affinkromatográfia. A kromatográfias oszlopban porózus szemcséket alkalmaznak töltetként, és az ezek felületén található ligandumokhoz kötődik specifikus kölcsönhatás eredményeként a célfehérje. A porózus szerkezetnek köszönhetően a szemcsék nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal nagy ligandumsűrűség és fehérjemegkötő kapacitás érhető el. A ligandumok jelentős része azonban a pórusok belsejében található, ahová csak diffúzióval jutnak be a fehérjék, a diffúziólimitáció pedig jelentősen növeli a megfelelő elválasztáshoz szükséges tartózkodási időt. Az említett probléma leküzdésére alkalmas a membránalapú kromatográfias rendszer [27–28], mely a jövőben a hagyományos affinkromatográfia alternatívája lehet (3. ábra).



3. ábra. Töltetes affinkromatográfia (balra) és membránalapú kromatográfia (jobbra)

A hagyományos oszlopkromatográfiánál az elválasztás során a fehérjék konvekciós mechanizmussal jutnak a töltet felületéhez, majd diffúzióval haladnak tovább a pórusokba. A lassú diffúziós transzport relatíve hosszú tartózkodási időt igényel, ami a produktivitás csökkenését eredményezi. A membrántechnikai eljárásnál viszonylag nagy pórusméretű (1–10 µm) membránokat használnak, ezen pórusok falán helyezkednek el a ligandumok. A nagyobb áramlási keresztmetszet révén a membránon keresztül konvekтив transzport valósulhat meg, így nem lép fel diffúziólimitáció. A gyorsabb anyagtranszportnak köszönhetően nagyobb áramlási sebességgel működtethető a rendszer, ezáltal magasabb produktivitás-értékek érhetők el.

Általános megjegyzések, trendek

A membránseparációs műveletek elterjedése az iparban igazi sikertörténetként értékelhető, a 60–70-es évektől kezdve bizonyos területeken domináns technológiákká nőttek ki magukat [29], sokszor az emberek nincsenek is tisztában ezzel. E területek:

- tengervíz-sótalanítás
- szennyvíztisztítás, vízviszanyerés
- élelmiszeripar (gyümölcslevek előállítása, tejipar...)
- energiaipar (H<sub>2</sub>, üzemyanyagcellák)
- szelektiv szeparációk (pl. bioaktív anyagok, peptidek...)

A szennyvíztisztításnál ráadásul a membrán-bioreaktoros technológia az EU-ban elnyerte a BAT címet (*Best Available Technology*).

A membránok jövőbeli szerepe elválaszthatatlan a világtrendektől. Ezek fő vonalakban: energia, környezetvédelem, nyersanyagok. Az energia kérdésköréhez kapcsolódóan megemlíthető, hogy pl. Szaúd-Arábiában ma már napenergiával működtetett

membránszétválasztási sótalanító technológiák üzemelnek, 25 °C-on, ahol nincs ozmózislimit és 100 %-os sóvísszatartást lehet elérni. A másik nagy gond a környezetvédelemhez köthető: a membrányártásnál használt oldószerek veszélyesek, mérgezők, ezért várhatóan nemsokára be lesznek tiltva, a „tisza technológiák” trendjéhez igazodva. Ezért más oldószereket kellene találni, ahhoz azonban technológiát is kell váltani. Itt segíthetnek az utóbbi időszak „sláger” témái: a nanoanyagok, nanoszerkezetek. A nyersanyagok problémakör megoldásaiban kifejezetten nagy szerepet kaphatnak a membránok, hiszen a víznél mint nyersanyagnál már most is dominánsnak számítanak. De más értékes nyersanyagok (pl. lítium, ritka fémek...) visszanyerésénél is meghatározó szerep juthat a membrános elválasztástechnikáknak.

Összefoglaló értékelés

A membránseparációs műveletek alkalmazása már több mint 80 éves múltra tekinthet vissza, ezalatt fejlődése töretlen volt, sőt a felhasználási területek köre egyre gyorsuló ütemben bővül, ami elsősorban környezetkímélő sajátosságainak köszönhető. Örömteli az is, hogy hazai alkalmazása is egyre jobban terjed, egyetemeken sok helyütt külön tantárgyként oktatják a membrános műveleteket, s egyre több nívós kutató-fejlesztő munka is kapcsolódik e területhez.

**Köszönetnyilvánítás.** A szerzők köszönetet mondanak az EFOP-3.6.1-16-2016-00015 számú, „A Pannon Egyetem átfogó intézményfejlesztése az intelligens szakosodás elősegítése érdekében” című projekt keretében kapott támogatásért.

IRODALOM

- [1] Vásárhelyi K., Farkas L. P.: MKL (1987) 43, 447.
- [2] Bélafiné Bakó K.: MKL (1999) 54, 128.
- [3] Bélafiné Bakó K.: MKL (2006) 61, 145–152.
- [4] Cséfalvay E.: PERMEA, 2019; MKL (2019) 12, 394.
- [5] <https://www.mke.org.hu/kiadvanyok/membrantechnika.html>
- [6] Tang, Z. et al.: J. Membr. Sci. (2009) 328, 1–5.
- [7] Ahmed, F. E., Lalia, B. S., Hasjaikhe, R.: Desalination (2015) 356, 15–30.
- [8] Kutasi Cs.: MKL (2020) 5, 168–170.
- [9] Li, W.: Progress in Materials Science (2019) 100, 21–63.
- [10] Shekha, O. et al.: Crystals (2018) 8, 412–467.
- [11] Pekker S. et al.: Fizikai Szemle (2018) 1, 11–15.
- [12] Shah, K. H., Yousaf, T.: Removal of As (III) by magnetic oxide nano-particle coated Chitosan adsorbent, PERMEA, Budapest, 2019.
- [13] <https://aquaporin.com/products/>
- [14] Chun, Y. et al.: Desalination (2018) 445, 75–84.
- [15] Kaufman, Y., Freger, V.: Supported Biomimetic Membranes for Pressure-Driven Water Purification, in On Biomimetics, InTech, 2011.
- [16] Tang, C.Y. et al.: Desalination (2013) 308, 34–40.
- [17] Li, Y. et al.: Desalination (2019) 467, 103–112.
- [18] Joseph, N. et al.: Polym. Chem. (2014) 5, 1817–1831.
- [19] Bruening, M. L. et al.: Langmuir (2008) 24, 7663.
- [20] Lee, J.Y. et al.: J. Membr. Sci. (2016) 499/1, 480–490.
- [21] Slouka, Z.: PERMEA, Prague, 2016.
- [22] Mitko, K., Turek, M.: Copernican Letters (2015) 6, 34–40.
- [23] Suss, M. E. et al.: Energy Environ. Sci. (2015) 8, 2296.
- [24] Lee, Y.M.: Novel membranes for energy and environment, PERMEA, Prague, 2016.
- [25] Baker, R.W.: Processing natural gas with membranes, ICOM, 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes, San Francisco, 2017.
- [26] Drioli, E., Di Profio, G., Curcio, E.: Current Opinion in Chemical Engineering (2012) 1/2, 178–182.
- [27] Adametz, P., Thom, V.: Advantages of membrane-based protein chromatography processes, 17th Aachener Membran Kolloquium, 2019.
- [28] Hagemann F. et al.: Conceptual performance modelling for high capacity chromatography affinity membranes used for antibody capture processes, 17th Aachener Membran Kolloquium, 2019.
- [29] Drioli, E.: Realizations and future development of membrane engineering, PERMEA, Prague, 2016.

Az irodalomgyűjtés lezárva: 2020. május 20.