

Tenzidek szűrhetőségének vizsgálata nanoszűrő membránokkal

VATAI GYULA, MÁRIÁS KRISZTINA, MORA MOLINA JESUS

ÖSSZEFOGLALÁS

A membránszűrés már számos szétválasztási feladatnál hatékony műveletnek bizonyult, így detergensek kiszűrésére is alkalmas lehet. További előnye, hogy kevésbé energiaigényes és környezetszennyező, mint a hagyományos eljárások. Munkánk célja az volt, hogy laboratóriumi kísérletek alapján megállapítsuk, a nanoszűrés alkalmas-e a tenzidek hatékony kiszűrésére. Szűrtünk két nemionos, egy ionos tenzidet; egy, a mosószerek színezésére gyakran alkalmazott színezéket, valamint egy kereskedelemben kapható mosószert.

Vizsgáltuk, hogy a szétválasztást leíró jellemzőket (permeátumfluxust, permeátumkoncentrációt és a visszatartást) hogyan befolyásolják a műveleti paraméterek (transzmembránnnyomás, recirkuláció térfogatáram). Megállapítottuk, hogy a nanoszűrés alkalmas arra, hogy a detergenseket eltávolítsuk szennyvizekből. A keletkező szűrlet biológiai szennyvíztisztítóba engedhető, illetve néhány komponensre nézve, bizonyos műveleti határon belül maradván, akár közvetlenül a csatornába vezethető.

ABSTRACT

Since the membrane filtration has proved to be effective process in numerous cases of separation tasks, it can be available for surfactant removal from water and wastewater. Its further advantage to be less energy-intensive and less pollutes the environment than the traditional procedures. Our aim was to verify nanofiltration applicability for effective removal of surfactants according to lab-scale examinations. We have filtered two non-ionic and one anionic tensid, a colouring-agent often used in detergents and a commercial detergent.

The influence of operation parameters (transmembrane-pressure, recirculation flowrate) on the separation characteristics (flux, permeate concentration, rejection) have been investigated. We have established that nanofiltration is applicable for detergent separation from wastewaters. Permeate can be released into waste water plant as well as in case of some components within certain limits can be discharged directly into the sewer.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Membranfiltrierung hat sich schon bei vielen Trennverfahren wirksam erwiesen, und so kann sie auch für die Ausfiltrierung von Waschmitteln geeignet sein. Ihr weiteres Vorteil ist der niedrigere Energiebedarf und die kleinere Umweltschadstoffbelastung im Vergleich zu den traditionellen Verfahren. Die Verfasser haben durch Laborversuche studiert, ob die Nanofiltrierung für die wirksame Ausfiltrierung von Tenside geeignet ist. Es wurden zwei Nichtionischenside, ein Ionischensid, ein Farbstoff, der oft für Waschmittelfärbung verwendet wird und ein Handelswaschmittel filtriert. Es wurde geprüft, wie werden die Trennungseigenschaften (Permeatfluss, Permeatkonzentration, Zurückhaltung) von den Verfahrensparameter (Transmembrandruck, Rezirkulationsvolumenfluss) beeinflusst. Es wurde gefunden, dass die Membranfiltrierung für die Entfernung von Waschmitteln aus Abwasser geeignet ist. Man kann das Filtrat in biologische Abwasserkläranlage, oder hinsichtlich einige Komponenten und binnen gewissen Verfahrensgrenzen bleibend, direkt in die Kanalisation führen.

Bevezetés

Az elmúlt néhány évtizedben mind az ipar, mind a háztartások egyre több szintetikus mosószert, detergenst használnak fel. Ezek az anyagok felületaktív tulajdonságaik miatt lassítják a felszíni vizek öntisztulási folyamatait. Ezért olyan szennyvíztisztítási technológiát kell kidolgoznunk, mely hatékonyan távolítja el a szennyvízből a felületaktív anyagokat. Mivel a membránszűrés már számos szétválasztási feladatnál bizonyult hatékony műveletnek, a detergen-

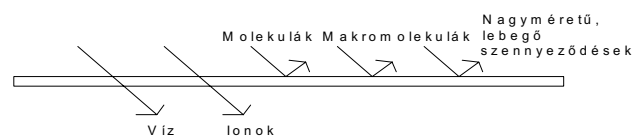
sek kiszűrésére is alkalmas lehet [1–6]. További előnye, hogy kevésbé energiaigényes és környezetszennyező, mint a hagyományos eljárások [7].

Munkánk célja az volt, hogy laboratóriumi kísérletek alapján megállapítsuk, a nanoszűrés alkalmas-e a tenzidek hatékony kiszűrésére. Továbbá, hogy a nanoszűréssel tisztított víz megfelel-e az ide vonatkozó környezetvédelmi előírásoknak. A hatályos szabványok kimondják, hogy az a szennyvíz, amelynek a detergens-koncentrációja nem haladja meg a 0.5 g/l határértéket, biológiai szennyvíztisztítóba engedhető, míg 0.05 g/l alatti koncentráció esetén közvetlenül a csatornába vezethető.

A membránműveletek olyan modern szétválasztási eljárások, amelyeknél egy szemipermeábilis réteg segítségével a permeabilitás-sebességkülönbség alapján tudjuk szétválasztani a különböző komponenseket, legtöbbször kémiai átalakítás nélkül. Mivel fázisátmenet nélküli szétválasztást valósítanak meg, így energiaigényük kisebb, mint a hagyományos szétválasztási műveleteké. Másik nagy előnyük, hogy alkalmazásuk alacsony hőmérsékleten történik, ezért hőérékeny anyagok szétválasztására is alkalmasak.

A membránműveleteket két nagy csoportra lehet osztani: az anyagátadási műveletekre és a szűrési eljárásokra. Az anyagátadási műveletekhez tartozik többek között a pervaporáció, a membrán-desztilláció, a membrán-abszorpció stb. A membránműveletek közül a szűrési eljárások az elterjedtebbek. A membránszűrés alapelve a következő: a szűrőmembrán olyan réteg, amely a többkomponensű elegyet úgy választja szét két részre, hogy egyes komponenseket átenged, míg másokat visszatart. A folyamat hajtóereje a membrán két oldalán kialakított nyomáskülönbség. A membránszűrési műveleteket az elválasztott részecskék, molekulák mérete szerint lehet csoportosítani. Ez alapján megkülönböztetünk: mikro-, ultra-, nanoszűrést és fordított ozmózist. A membránműveletek alapjairól és azok növény-olajipari alkalmazási lehetőségeiről egy előző cikkünkben már beszámoltunk bővebben [5].

A nanoszűrés (NF) a fordított ozmózis és az ultraszűrés között helyezkedik el. A pórusok mérete 1–10 nm között van. Az elválasztási mechanizmusa az ultraszűrő membránokéra hasonlít. A membránon csak az ionok és a víz tud áthaladni. A membrán jellemzésére a vágási érték szolgál, amely 100 és 500 Da között mozog. A nanoszűrő membránok a NaCl visszatartásukkal is jellemezhetők, ez 20–80% között változik (1. ábra).



1. ábra: A nanoszűrés mechanizmusa

Anyagok és módszerek

Kísérleteink során különböző ionos és nemionos tenzidok szűrhetőségét kívántuk megvizsgálni, így kis koncentrációjú modelloldatokat készítettünk különböző, a mosószergyártásban és más tisztítószer gyártásában használatos komponensekből. Egy kereskedelmi forgalomban lévő mosószer szűrhetőségét is vizsgáltuk. A felhasznált kísérleti anyagok a következők voltak:

- ET5 – nemionos tenzid, alkil-etoxilát
- APG – nemionos tenzid, alkil-poliglükózid
- SDES – anionos tenzid, nátrium-dodecil-éter-szulfát
- DYE – mosószer színezésére gyakran használt színezék, Sicont Patentblue, 96%-os etil-alkoholban, majd vízben oldva
- Pril – kereskedelemben kapható mosószer, 15% anionos, 2% nemionos tenzidet, színezőanyagot, illatanyagot, tartósítószer tartalmaz többek között.

Kísérleti berendezések

Az ET5, APG, DYE és Pril anyagok kiszűrését a K32 kísérleti nanoszűrő membránon végeztük. A membrán felülete 470 cm², konfigurációját tekintve lapmembrán. A készüléket az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék a Chemitechnik Pharma és a Hidrofil Kft-vel együtt fejlesztette ki. Az SDES anionos tenzidet a Millipore cég által gyártott YFROLAB 2–1 típusú készülék nanoszűrő membrán spiráltekeres moduljával vizsgáltuk. A membrán felülete 300 cm². A berendezések a jól ismert keresztáramú elven működtek. A berendezések részletes leírását előző publikációnkban ismertettük [1]. A betápláló tartályba töltöttük a szűrendő anyagot, amelyet a szivattyú juttatott el a membrán felületére. A recirkulációs térfogatáramot a szivattyú fordulatszámának változtatásával állítottuk be. A nyomásszabályzó szeleppel és a manométerekkel ellenőrzött transzmembránnyomás hatására átfolyt sűrítmény mennyisége rotaméterről olvasható le. A szűrletből mintát mérőhenger segítségével vettünk.

Változtatott műveleti paraméterek

Kísérleteinket állandó hőmérsékleten végeztük (25 °C), viszont változtattuk a műveleti paramétereket (recirkulációs térfogatáram, transzmembránnyomás) az 1. táblázatban leírtak szerint. Ennél a kísérletsorozatnál a szűrletet visszavezettük a betáplálótartályba.

1. táblázat:

	Változtatott műveleti paraméterek				
	ET5	APG	SDES	DYE	Pril
Membrán	Lap	Lap	Spirál tekeres	Lap	Lap
Kezdeti koncentráció mg/l	2000	2000	2000	1600	2000
P _{tm} bar	3,6,9, 12,15	3,6,9, 12,15	3,6,9, 12,15	3,6,9, 12,15	3,6,9, 12,15
Q _{rec} l/h	200 400 600	200 400 600	100 200	200 400 600	200 400 600

A mérések során 1000 cm³ (SDES esetén 500 cm³) permeátum lefolyásának idejét mértük, és az egyes membránfelületek ismeretében kiszámítottuk a fluxusokat a következő képlettel:

$$J_{\text{perm}} = \frac{V_{\text{perm}}}{A_m \cdot t} \quad [\text{l/m}^2\text{h}]$$

J_{perm} – a permeátum fluxusa [l/m²h]

V_{perm} – a permeátum mennyisége [l]

A_m – membránfelület [m²]

t – idő [h]

A visszatartást a következő képlet segítségével határoztuk meg:

$$R = (1 - c_{\text{perm}}/c_F) \cdot 100 \quad [\%]$$

R – a membrán visszatartása [%]

c_{perm} – a permeátum koncentrációja [mg/l]

c_F – a betáplálás koncentrációja [mg/l]

Koncentrációk meghatározása

Az ET5, APG és Pril esetében a Berli Műszaki Egyetemen határozták meg a koncentrációkat DOC módszerrel (Dissolved Organic Carbon).

A DYE színanyag koncentrációját abszorbanciaméréssel (420 nm) állapítottuk meg, az előzetesen felvett kalibrációs görbe segítségével.

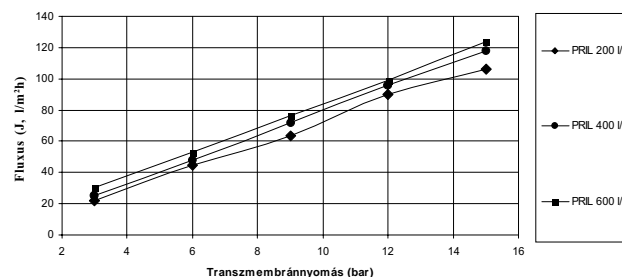
Az SDES koncentrációját vezetőképesség-méréssel határoztuk meg. A vezetőképesség és a koncentráció közti összefüggést szintén a Berli Műszaki Egyetemen határozták meg. A kalibrációs egyenes egyenlete az adott (25 °C) hőmérsékleten:

$$c_{\text{perm}} = 9,51 \cdot (\text{mért vezetőképesség} - \text{a desztillált víz vezetőképessége}) \quad [\text{g/l}]$$

Eredmények és értékelésük

A műveleti paraméterek hatását a szűrletfluxusra, a membránvisszatartásra és a szűrlet tenzidkoncentrációjára a 2–7. ábrák szemléltetik.

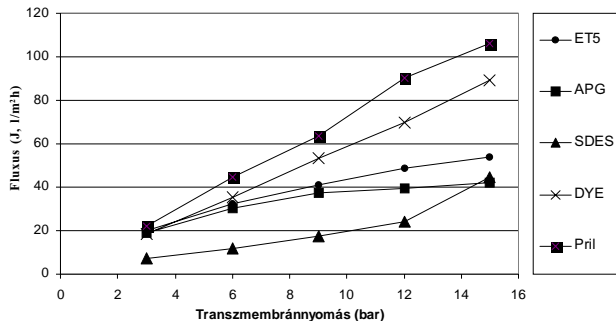
Minden anyagnál azt figyeltük meg, hogy a növekvő nyomás növekvő fluxust eredményezett.



2. ábra: A Pril szűrletfluxusának változása a recirkulációs térfogatáram függvényében

Az APG, SDES, DYE, Pril anyagok esetén minél nagyobb volt a recirkulációs térfogatáram, annál nagyobb volt

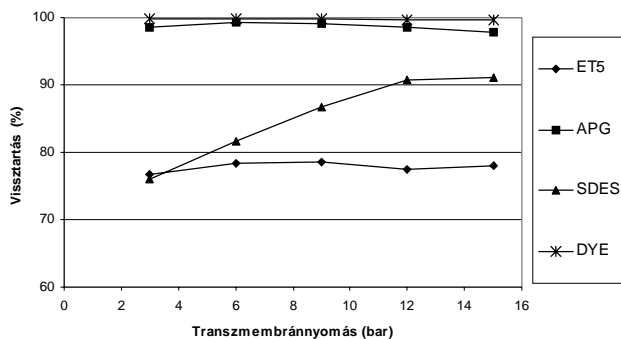
a fluxus is. Ennek az az oka, hogy a gyors folyadékáram elsodorja a membrán felületén kialakuló gélréteget, amely lelassítaná a folyamatot. Gazdaságossági szempontból minél nagyobb fluxusra kell törekedni, ezért nagy recirkulációs térfogatáramot célszerű választani.



3. ábra: Az ET5, APG, SDES, DYE és Pril fluxusa a transzmembrányomás függvényében ($Q_{rec}=200$ l/h)

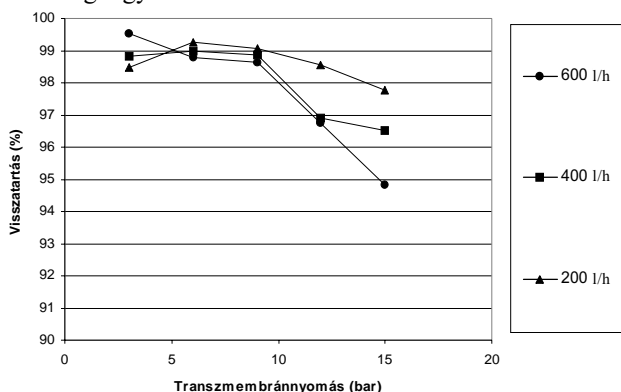
Jól látszik a 3. ábráról, hogy a Pril esetében sikerült a legnagyobb fluxust elérni. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a Pril nem csak tenzideket tartalmaz, hanem adalékanyagokat is, melyek módosíthatnak olyan tulajdonságokat, amelyek hatással vannak a membránon való áthatolásra; valamint oldószereket, amelyek az oldat viszkozitását csökkentik.

A 4. ábrán látható, hogy a visszatartásra nincs jelentős hatással a nyomás (az egyes anyagoknál körülbelül azonos értékben maradt). Az SDES esetében növekedés tapasztalható.



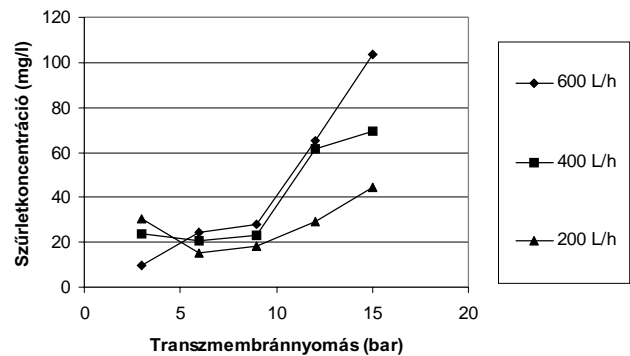
4. ábra: Az ET5, APG, SDES és DYE anyagok visszatartása a transzmembrányomás függvényében (200 l/h)

Valamint megállapítható, hogy a recirkulációs térfogatáram sem befolyásolja a visszatartást, hiszen a mért adatok közti legnagyobb eltérés 3%.



5. ábra: Az APG visszatartása a transzmembrányomás függvényében

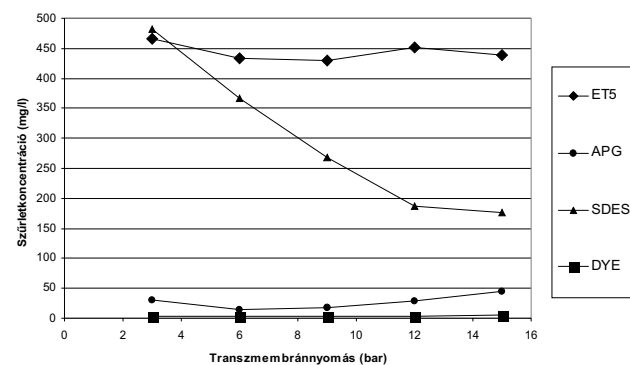
Az eredmények azt mutatják, hogy ha kis szűrletkoncentrációt akarunk elérni, akkor kis recirkulációs térfogatáramot kell alkalmazni, viszont az előző fejezetben megállapítottuk, hogy nagy recirkulációs térfogatáramot kell választani, mert a költségek szempontjából ez a legkedvezőbb. A mérés célkitűzése az volt, hogy a szűrlet koncentrációja a lehető legkisebb legyen. Ezért szükség lenne a kompromisszumos optimalás elvégzésére, hogy eldönthessük, milyen recirkulációs térfogatáram lenne a célnak a leginkább megfelelő. Az optimális recirkulációs térfogatáram kiválasztása rendkívül fontos, hiszen így csökkenteni lehet a gél- és koncentrációpolarizációt, és egyben a szivattyúzási költségeket.



6. ábra: Az APG szűrletkoncentrációja a nyomás függvényében

Megállapítható, hogy az SDES kivételével az alkalmazott nyomás tulajdonképpen nem befolyásolta a szűrletkoncentrációt. A szűrletek koncentrációja egyetlen nyomásérték illetve anyag esetében sem érte el az 500 mg/l-es határértéket, tehát a permeátum biológiai szennyvíztisztítóba engedhető. Az APG és DYE anyagok esetében az 50 mg/l-es határérték alatt maradt a koncentráció, tehát a szűrlet akár közvetlenül a csatornába vezethető.

A kísérletek alapján megállapítható, hogy a nanoszűrő alkalmas a kis koncentrációjú felületaktív anyagok kiszűrésére.



7. ábra: Az ET5, APG, SDES, DYE szűrletkoncentrációja 200 l/h-s recirkulációs térfogatáramnál, a transzmembrányomás függvényében

A vizsgált nanoszűrő membrán az APG nemionos tenzidet, illetve a DYE színyanyagot tartotta vissza legjobban. Szűrletkoncentrációjuk mindvégig az 50 mg/l-es határérték alatt maradt. Tehát az így nyert szűrlet csatornába engedhető, illetve visszaforgatható a technológiába.

Köszönetnyilvánítás:

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Berliini Műszaki Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszékének a DOC mérések elvégzéséért, továbbá az ITCR (Instituto Tecnológico de Costa Rica), MICIT (Ministerio de Ciencias y Tecnologia), CONCIT (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas) és az OTKA támogatásáért (T 26140 és T 29977).

IRODALOM

- [1] Magda S., Békássyné Molnár E., Vatai Gy.: Felületaktív anyag kinyerése mosóvizekből membránszűréssel környezetvédelmi céllal. *Olaj Szappan Kozmetika*, **49**, 156–159 (2000)
- [2] Akay G., Wakeman R.J.: Flux decay and rejection during micro- and ultra-filtration of hydrophobic modified water-soluble polymers *Journal of Membrane Science*, **91**, 145–152 (1994)
- [3] Jönsson A.-S., Jönsson B.: Ultrafiltration of Colloidal Dispersions – A theoretical Model of the Concentration Polarization Phenomena, *Journal of Colloid and Interface Science*, **180**, 504–518 (1996)
- [4] Goers B., Wozny G.: Product recovery from rinsing waters using UF-membranes, *Proceedings of the IChEP-4*, Vol.2, Firenze (1999)
- [5] Goers B., Hintzsche E., Schneider J., Wozny G.: *Wasser Abwasser*, **138**, 153–158 (1997)
- [6] Vatai Gy., Bekassy-Molnar E., Magda S., Goers B., Wozny G.: CIP water treatment and reuse with membrane separation. *Hung. J. Ind. Chem.*, **28**, 305–310. (2000)
- [7] Békássyné Molnár E., Vatai Gy.: A membrántechnika környezetvédelmi alkalmazásai. *Magyar Kémikusok Lapja*, **56**, 369–372 (2001)
- [8] Vatai Gy., Békássyné Molnár E., Karlovits Gy.: A membránműveletek alapjai és növényolajipari alkalmazásai lehetőségei *Olaj Szappan Kozmetika*, **47**, 64–70 (1998)

Szerzők neve, beosztása és címe:**Dr. Vatai Gyula, egyetemi tanár****Máriás Krisztina, V. évf. folyamattervező hallgató****Mora Molina Jesus, PhD hallgató****Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék,
1118 Budapest, Ménesi út 44.****Kongresszusok és konferenciák naptára**

A rendezvény neve	Hely, időpont	Információ
2002-es Oleokémiai Világkongresszus (2002. World Oleochemical Conference)	Barcelona, Spanyolország 2002. ápr. 14-17.	AOCS Meetings and Exhib. Dep. Tel: +1-217-359-2344 Fax: +1-217-351-8091 e-mail: meetings@aocs.org
3. Emulzió Világkongresszus (3 rd World Congress on Emulsions)	Lyon (Franciaország) 2002. szept. 24-27.	CME Tel: 33-1-47-61-7689 Fax: 33-1-47-61-7465 e-mail: alain.lecoroller@wanadoo.fr.
Európai Élelmiszerjogi Társaság Kongresszusa (EFLA Congress)	Budapest 2002 szept. 19-21.	Dr. Cserháti László MÉTE, 1027 Budapest, Fő u. 68. Tel: 36 1 214-6691 Fax: 36 1 214-6692
14. Folyékony Tenzid Szimpózium (14 th Surfactants in Solution Symposium)	Barcelona, Spanyolország, 2002. jun. 9-14.	Edifici Florensa, Barcelona Tel: 34-934-035-422 Fax: 34-934-035-428 e-mail: sis2002@sacu.ub.es
2002. évi Nemzetközi Oljpalma Konferencia és Kiállítás (2002. International Oil Palm Conference and Exhibition)	Nusa Dua, Bali Indonézia 2002. jul. 8-12.	P.Curitno, Indonesian Oil Palm Res. Institute Tel: 62-61-786-2477 Fax: 62-61-786-2488 e-mail: iopri@idola.net.id
8. Szuperkritikus Konferencia: Kémiai Reakcióképesség és Anyagfolyamat Szuperkritikus Közegekben (8 th Meeting on Supercritical Fluids: Chemical Reactivity and Material Processing in Supercritical Fluids)	Bordeaux, Franciaország 2002. ápr. 14-17.	F.Brionne, ISASF-ENSIC Tel: 33-38317-50-03 Fax: 33-38335-08-11 e-mail: brionne@ensic.inpl.maney.fr.
ICOM 2002, Membrán és Membránfolyamatok Nemzetközi Kongresszusa (ICOM 2002, International Congress on Members and Membrane Process)	Toulouse, Franciaország 2002. jul. 7-12.	Marie-Hélène Gulli, Fax: 33-561-55-6139 e-mail: icom@lgc.ups.tlse.fr
Lipioxidáció és Antioxidánsok Tréning Kurzus (Lipid Oxidation and Antioxidants Training Course)	Cambridge University, Cambridge 2002. ápr. 12-13.	SCI Conf. Secretariat SCI Tel: 44-20-7598-1500 Fax: 44-20-7598-1545 e-mail: secretariat@soci.org