

Budapesti Corvinus Egyetem
Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tsz.
2007

Membránok viselkedésének elméleti és kísérleti vizsgálata olajos közegek elválasztása és finomítása során

Koris András

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Fodor Péter,
egyetemi tanár, DSc
Alkalmazott Kémia Tanszék
Élelmiszertudományi Kar
Budapesti Corvinus Egyetem

Témavezető: Dr. Vatai Gyula
Egyetemi tanár, CSc
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék
Élelmiszertudományi Kar
Budapesti Corvinus Egyetem

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

PhD School/Program

Name: PhD School of Food Science

Field: Food Science

Head: Prof. Péter Fodor
Department of Applied Chemistry
Faculty of Food Science
Corvinus University of Budapest

Supervisor: Prof. Gyula Vatai
Department of Food Engineering
Faculty of Food Science
Corvinus University of Budapest

The applicant met the requirement of the PhD regulations of the Corvinus University of Budapest and the thesis is accepted for the defence process.

.....
Signature of Head of School

.....
Signature of Supervisor

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Doktori Tanács 2007 december 11-i ülésén a nyilvános vita lefolytatására az alábbi Bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG

Elnöke:

Hoschke Ágoston, DSc, BCE

Tagjai:

Fekete András, DSc, BCE

Felföldi József, PhD, BCE

Mizsey Péter, CSc, BMGE

Simándi Béla, PhD, BMGE

Opponensei:

Bélafiné Bakó Katalin, PhD, PE, Veszprém

Kemény Zsolt, PhD, Bunge Rt, Kutatóintézet

Titkár:

Felföldi József, PhD, BCE

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	7
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	9
2.1. A membránműveletek alapjai.....	9
2.2. A membránszűrés felosztása	12
2.2.1. A mikroszűrés alapfogalmai.....	14
2.2.2. Az ultraszűrés elmélete	15
2.2.3. A nanoszűrés elmélete.....	19
2.3. A növényi olajok	22
2.3.1. A növényi olajok összetétele, sajátságai.	23
2.3.1.1. Trigliceridek	23
2.3.1.2. Zsírsavak	24
2.3.1.3. A foszfatidok	26
2.3.1.4. A növényolajok minor komponensei	27
2.4. A növényolajok gyártása	30
2.4.1. A nyáltkátlanítási eljárás	31
2.4.2. A finomítás további lépései.....	32
2.5. A membránműveletek növényolajipari alkalmazásának lehetőségei	34
2.6. Olajszennyvezetések	38
2.6.1. Olajos szennyvizek tisztítása membránszűréssel	38
2.7. A statikus keverés alapjai	40
2.8. Membránszűrés gázbefűvatással	40
3. CÉLKITŰZÉSEK	42
4. ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK.....	43
4.1. A membrán nyáltkátlanítás eszközei és körülményei	43
4.2. Az olaj-víz emulzió szétválasztásának eszközei és módszerei	46
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK	54
5.1. A szerves oldószerekkel történő kondicionálás hatása a növényolaj membránszűrésére ..	54
5.2. A membrán nyáltkátlanítás eredményei: a műanyag membránok viselkedése	56
5.3. A membrán nyáltkátlanítás eredményei: a kerámia membránok viselkedése.....	63
5.4. Az olaj-víz emulzió tisztításának eredményei.....	65
5.4.1. A BFM 70100-P membrán viselkedése.....	65
5.4.2. A kerámia csőmembránba épített statikus keverő hatásai.....	68
<i>Szűrletfluxusok keverő nélkül:</i>	68
<i>Szűrletfluxusok statikus keverővel:</i>	69
<i>A statikus keveréssel elért fluxusnövekedés (FI):</i>	70
<i>Energiamegtakarítás statikus keverővel (ER):</i>	72
<i>A polarizációs réteg vizsgálata:</i>	75
5.4.2. Besűrítési kísérletek olaj-víz emulzióval	76
<i>A gélkoncentrációk meghatározása:</i>	77
5.5. Ultraszűrés, gázbefűvatás és statikus keverő együttes alkalmazásának eredményei	79
<i>A gázbefűvatás hatása az olaj-víz emulzió szűrletfluxusára:</i>	79
<i>A gázbefűvatás hatása a fluxusra és a nyomásesésre:</i>	80

<i>A gázbefűvátás hatása olaj-víz emulzió besűrítésekor</i>	82
5.6. Az olaj-víz emulzió membrános szétválasztásának értékelése	84
6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	86
7. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	88
8. ÖSSZEFOGLALÁS	90
SUMMARY	93
IRODALOMJEGYZÉK.....	96
JELÖLÉSEK JEGYZÉKE	102
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	104
A SZERZŐ EDDIG MEGJELENT PUBLIKÁCIÓI.....	105

1. BEVEZETÉS

Korunk elvárásainak megfelelően, az élelmiszeriparban is egyre inkább nő az igény olyan környezetbarát, alternatív eljárások kifejlesztésére, amelyek a természetes környezetünkbe jól beilleszkednek; kevesebb energia felhasználásával, a lehető legkevesebb vegyszer alkalmazásával valósítják meg a korábban a természetet erősen terhelő, esetleg energiapazarló, vagy szennyező gyártási gyakorlatokat.

Napjainkban, az iparban egyre nagyobb teret nyernek a *membránműveletek*, kiemelkedő szétválasztó képességük és kis energiafelhasználásuk miatt. Ezek szélesebb körű alkalmazása az élelmiszeripar egyes területein (borászat, tejipar, gyümölcsleógyártás, víz/szennyvíz kezelés, stb.) már több évtizedes múltra tekint vissza.

A forgalomban lévő membránok túlnyomó része vizes közegek, szobahőmérsékleten - de legalábbis nem több mint 50-60 °C-on,- való kezelésére készült, azonban a *növényolaj gyártásra*, illetve *finomításra*, a nem-vizes körülmények és magasabb hőmérséklet a jellemző. Ezért, a membrántechnika széleskörű elterjedése ezeken a területeken, a kereskedelemben kapható membránok stabilitási problémái miatt késik. A növényolaj-ipari berendezéseket gyártó vállalatok a tradicionális eljárásokat részesítik előnyben, napjainkig a membrántechnikánál egyszerűbb szeparációs eljárásoknak adtak előnyt a technológiai fejlesztések során.

Az elmúlt években azonban bizonyos területeken jelentős kutatási eredményeket értek el, a nyersolaj finomítás egyes fázisainál már sikerrel alkalmaznak félüzemi berendezéseket. Ezek az eredmények egyre inkább ráébresztik a gyártókat, a membrántechnika alkalmazásának előnyeire, és már számos más gyártási fázisnál intenzíven kutatják a konvencionális technológia kiváltására alkalmas membránszeparációs műveleteket.

Az étolajok előállítása során számos olyan lépés van, melynél a nemkívánatos komponensek eltávolításához magas hőmérsékletet, vagy segédanyagokat használnak, illetve olyan melléktermékek képződnek, amelyek nagy mennyiségben tartalmaznak értékes összetevőket. Az eltávolítandó komponens molekulamérete sok esetben eltér a többitől, és ezért alkalmasnak tűnik membránon való szeparációra.

Például, a nyálkátlanítás (foszfatidok eltávolítása nyersolajból) lépésénél alkalmazott eljárás igen energiaigényes így az ebben a finomítási fázisban lévő berendezések működési költsége magas. A membrántechnikák alkalmazása, a viszonylag nagy beruházási költségük ellenére, alkalmas lehet a működési költségek csökkentésére. Ráadásul, a nyálkaanyagok *lecitin* tartalma magas, ami további tisztítás után szintén értékesíthető nyersanyag. Az elválasztandó foszfatid

molekulák méretének eltérése a többi komponens méretétől is a membránműveletek alkalmazhatóságát támasztja alá, noha ez az eltérés kisebb, mint az elterjedt alkalmazások esetében.

Természetes környezetünk védelme napról napra jelentősebb feladatunkká válik. A vizekbe jutó különböző olajszármazékok elsősorban a víz oldott oxigén tartalmának csökkentésével fejtik ki károsító hatásukat, továbbá a bennük előforduló fémes szennyeződések is fokozzák ezt. Az olajszármazékok közül kiemelendők az emulziót képző olajok, mivel vízből történő eltávolításuk meglehetősen nehéz és költséges feladat, speciális tisztítási technológiákat igényel.

Az élelmiszeriparban számos termelési folyamatban keletkezik olaj, illetve zsírtartalmú szennyvíz, például a már említett növényolaj gyártás során. Továbbá, a nehézipari felhasználás kiemelt területe a fémmegmunkálás, ahol hűtő-kenő folyadékként vannak jelen az olajos emulziók, de nem elhanyagolható mennyiségben keletkezik ilyen szennyező anyag kábelgyártás során, és a textilüzemekben is.

A környezetvédelmi törvények szabályozzák a kibocsátható szennyező anyagok mennyiségét. Ez a határérték olajra nézve kevesebb, mint 50 mg/L, a 204/2001.(X.26.) kormányrendelet szerint. A 16/2001.(VII.18.) KöM rendelet a stabil olaj-víz emulziót veszélyes anyagnak nyilvánította, így méltán válik az ilyen anyagot tartalmazó szennyvizek tisztítása mindenkinek fontos feladattá. Az ipari termelésből keletkező olajos vizek gyors és hatékony megtisztítása csökkenti a már meglévő szennyvízkezelők terhelését, a víz újrafelhasználása pedig, költségmegtakarítást eredményez. A kevesebb új, tiszta víz bevonása a technológiai folyamatokba elősegíti természetes édesvíztartalékaink védelmét is.

Kutatásaim során, az előbbieken említett két probléma membránszűrési megoldására végeztem kísérleteket, amihez elengedhetetlenül szükséges volt részletesen megismerni, mind a növényolaj gyártást, mind a membrántechnikát, illetve az élelmiszeripar e területén folyó más tudományos munkákat is.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A membránműveletek alapjai

A membránműveletek lényegét jelentő membrán olyan válaszfal, amely szelektív áteresztőképességgel bír. Az anyagok szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül is lehetővé teszi. Az Európai Membrántudományi és Technológiai Társaság (ESMST) terminológiája szerint: a membrán közbenső fázisként szolgál két fázis elválasztásakor, és/vagy aktív, vagy passzív válaszfalként résztvevője a vele érintkezésben levő fázisok közötti anyagátvitelnek. A membránoknak azt a tulajdonságát, hogy a különböző anyagokat eltérő mértékben engedik át, permszelektivitásnak nevezzük.

A membránszeparációs eljárások általános elve a következő: a szétválasztandó elegyet a membrán úgynevezett betáplálási oldalára vezetjük, és kémiai potenciálkülönbséget hozunk létre a membránon keresztül. A kémiai potenciálkülönbség, mint hajtóerő hatására az elegy komponensei keresztülhaladnak a membránon és annak átellenes ú.n. permeátum oldalára kerülnek. Ha az elegy komponenseinek permeabilitása az adott membránra eltérő, akkor a permeátum összetétele is különböző a betáplálási összetételtől. Beszélhetünk nyomás, koncentráció, elektrokémiai potenciál, és hőmérséklet-különbség által irányított membránszeparációs műveletről.

Az első membránszeparációs művelet Nollet Abbé, francia szerzetes végezte el 1748-ban, aki felismerte, hogy ha a sertés húgyhólyagjában tárolt bort vízbe helyezik, akkor a borba víz kerül. A diffúzió első kutatói is természetes membránokat használtak a dialízis és az ozmózis tanulmányozásához. A mesterséges membrán sikeres előállításához Schoenbein adta meg a kezdő lépést 1846-ban, amikor sikerült nitrocellulózt szintetizálnia. Ebből készítette el Fick 1855-ben az első mesterséges membránt. Az első mesterséges membránok alapanyaga nitrocellulóz volt, ami jelentőségét a mai napig megtartotta. A közelmúltig cellulóznitrátból, illetve más cellulózszármazékokból készült membránok kerültek legnagyobb mennyiségben kereskedelmi forgalomba. A kereskedelmi gyártás alapjait megteremtő szabadalmi bejelentés 1918-ban a magyar származású, kémiai Nobel-díjas Zsigmondy Richárd nevéhez fűződik (Fonyó, Fábry 1998).

Évek óta egyre nagyobb mértékben alkalmazzák a membránokon történő szétválasztás tudományának műveleteit a gyakorlatban, a legkülönbözőbb fluidumok tisztítására/elválasztására, így ezek egyre nagyobb szerephez jutnak a modern vegyipar, gyógyszeripar, biotechnológia, élelmiszeripar, kozmetikai ipar, vízkezelés, stb. területén (Hodur 1988, Mester 1988, Fábry 1995).

A membránok teljesítményét két paraméterrel lehet jellemezni: a membránon áthaladó komponensek *fluxusával* valamint a membrán *szelektivitásával*, vagy *visszatartásával*:

- A *fluxus* (J), egységnyi membránfelületen, egységnyi idő alatt áthaladó fluidum árama (térfogat, tömeg, mol):

$$J = \frac{V_{szurlet}}{A_{membran} \times \tau_{szurlet}} [L/(m^2h)], \quad (1)$$

ahol, $V_{szurlet}$ az $\tau_{szurlet}$ idő alatt összegyűlt permeátum térfogat, L

$A_{membran}$ a membrán hasznos felülete, m^2

$\tau_{szurlet}$ a $V_{szurlet}$ gyűjtéséhez szükséges idő, s vagy h

- A *szelektivitás* (*visszatartás*) a különböző komponensek permeációs sebességének a mértéke, míg a *visszatartás* a membrán által visszatartott komponens részaránya, az alábbi definíció szerint:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2)$$

ahol, R : a membrán visszatartása,

C_P : a vizsgált komponens koncentrációja a membránon áthaladó áramban (permeátumban)

C_F : a vizsgált komponens koncentrációja a betáplált elegy áramában (retentátumban).

Az ideális membránnak nagy a fluxusa és a szelektivitása, vagy visszatartása. A valóságban ez nem teljesül. Ha nagy szelektivitás az igény, akkor rendszerint közepes, vagy kis fluxussal kell beérnünk és fordítva. Ez a két paraméter fordított arányban áll egymással.

A membránok használhatók gázelegyek és gőzelegyek szétválasztására, folyadékelegyek, oldatok, valamint szilárd-folyadék szuszpenziók, folyadék-folyadék diszperziók szétválasztására. A különböző típusú és halmazállapotú elegyek szétválasztására különböző membránműveletek alkalmazhatók. Az 1. táblázat foglalja össze a különböző membránműveleteket (Scott 1995, Mulder 1997).

1. táblázat. A membránműveletek összefoglalása

Művelet	Hajtóerő	Anyagátadási mechanizmus	Membránon áthaladó komponens
Mikroszűrés (MF)	Nyomáskülönbség	Konvekció, szitahatás	Oldószer
Ultraszűrés (UF)	Nyomáskülönbség	Konvekció, szitahatás	Oldószer
Nanoszűrés (NF)	Nyomáskülönbség	Konvekció, szitahatás	Oldószer
Fordított ozmózis (RO)	Nyomáskülönbség	Diffúzió	Oldószer

Művelet	Hajtóerő	Anyagátadási mechanizmus	Membránon áthaladó komponens
Pervaporáció (PV)	Gőznyomás-különbség	Diffúzió	Oldott komponens
Membrán-desztilláció (MD)	Hőmérséklet-különbség	Diffúzió	Oldószer
Membrán-extrakció (MEX)	Koncentráció-különbség	Diffúzió	Oldott komponens
Membrán-abszorpció (MAB)	Koncentráció-különbség	Diffúzió	Oldott komponens

Az első mesterséges alapanyagok, melyeket a membránszeparációs műveletekhez sikeresen alkalmaztak az előzőekben már megemlített *cellulóz* észterei (pl. cellulóz-acetát) voltak. Ezek a membránok viszonylag szűk pH (3-7) és hőmérsékleti (maximum 35-40 °C) intervallumban használhatók, valamint mikrobális és enzimatis reakcióknak is alapul szolgálhatnak, mégis széles körben elterjedtek, mert az adott feladathoz szükséges pórusmérettel tudták előállítani azokat. A későbbiekben azonban hátrányos tulajdonságaik és az újabb típusú membránok miatt kiszorultak a piacról. Ezek helyett, a sokkal előnyösebb hőmérséklet-, és pH tűrő, poliszulfon alapanyagból készített membránok nyertek teret. Az első kereskedelmi forgalomban megjelent membránok szimmetrikus (izotróp) pórusos membránok voltak, melyeknél a pórusnyílások a membrán mindkét oldalán azonos méretűek. Később megjelentek az aszimmetrikus (anizotróp) membránok, pórusméretük átmérője a permeátum oldal felé növekszik. Ez a szerkezeti felépítés csökkenti a pórusok eltömődésének veszélyét, és a pórus ellenállásának csökkenése révén növeli a membrán áteresztőképességét. Új technológiai fejlesztések révén néhány speciális UF membránnál, az RO és PV membránoknál pedig, általánosan jellemző a membránok réteges felépítése. A *bőr* típusú vagy *Loeb-Sourirajan* típusú membránok nagyon vékony (0,1 – 0,2 µm) szelektív polimer réteget (aktív réteg) tartalmaznak, az azonos polimerből, vele egyidejűleg kialakított erősen pórusos, 100 – 2000 µm vastagságú réteg felületén. Ez az erősen porózus, hordozó réteg nem befolyásolja a membrán elválasztó képességét, csupán támaszul szolgál. A hordozó réteg alkalmazásával az aktív réteg vékonyabb lehet, és ennek következtében, ezek a membránok lényegesen nagyobb áteresztőképességgel rendelkeznek, mint az azonos szelektivitású szimmetrikus szerkezetű membránok.

A *kompozit*, vagy *kerámia* membránok is aszimmetrikus szerkezetűek. A kompozit membránok szelektív és támasztórétege általában különböző anyagból és nem egyidejűleg készül, ellentétben a bőr típusú membránokkal, melyeknél a szelektív és támasztóréteg azonos anyagból áll és az előállítás során egyidejűleg alakul ki. A kompozit membránok nagy előnye a bőr típusú membránokkal szemben az, hogy a támasztóréteg és a szelektív réteg anyaga, vastagsága és szerkezete az előállítás során külön-külön szabályozható, ezáltal a membrán teljesítménye jobban

optimalizálható. A szervesetlen alapanyagú hordozó anyagok felületén kialakított aktív réteggel (ezüst, acél, üveg, cirkónium-, alumínium-, és titánium-oxid) rendelkező kompozit membránok kifejlesztésével tovább szélesedett a membránszeparációs eljárások felhasználási területe, hiszen mind mechanikai szilárdságukat, mind sav-, lúg- és hőmérséklet- állóságukat tekintve rendkívül sok feltételnek tesznek eleget.

A membránok előállítási módja éppen olyan változatos, mint az alapanyagaik. A membránok készülhetnek öntéssel olvadékokból vagy oldatukból, extrudálással, sajtolással, kilúgozással, termikus kicsapással, lézersugárral, vagy elemi részecskékkel történő bombázással (Fonyó, Fábry 1998, Godekné, Mester 1989).

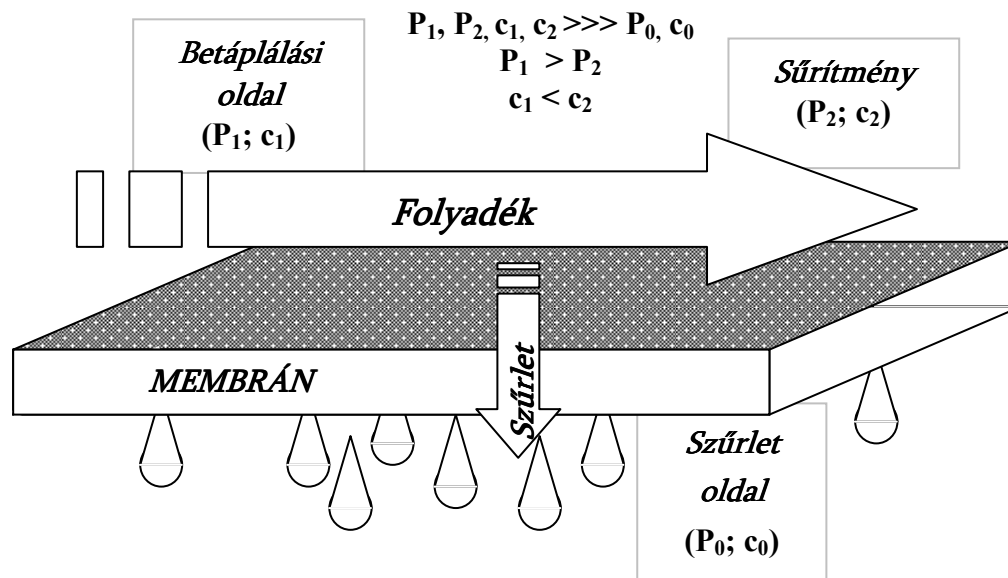
2.2. A membránszűrés felosztása

A membránszűrést általában kétféleképpen lehet végezni. Ha a kiszűrendő komponensek koncentrációja alacsony (0,1%-nál kisebb), akkor a szűrést úgy szokásos végezni, hogy a szűrendő folyadékáramot merőlegesen rávezetjük a szűrőmembránra, megfelelő nyomást biztosítva a folyadékfázis áthaladásához. A kiszűrt részecskék, vagy molekulák, pedig egy viszonylag vékony rétegű szűrőleplenyt fognak képezni a membrán felületén. Az ilyen eljárást "dead-end" szűrésnek nevezik, nagymértékben hasonlít a klasszikus szűréshez és hasonlóképpen modellezhető is.

A membrántechnikában az elterjedtebb eljárás az ún. "cross-flow", vagy keresztáramú szűrés, amikor a szűrendő folyadékelegyet nagy áramlási sebességgel áramoltatjuk a membránnal párhuzamosan, miközben a nyomáskülönbség következtében a folyadék egy része áthatol a membrán pórusain (szűrlet, vagy permeátum), az elegy főárama (sűrítmény, vagy retentátum) pedig – magával hordozva a részecskéket/oldott molekulákat – tovább cirkulál. A keresztáramú szűrésnél nem képződik szűrőlepleny, csak vékony gélréteg (Fonyó, Fábry 1998). Miközben a zárt rendszerben körbeáramló elegy koncentrációja nő, a membrán felülete sokkal tovább tiszta marad, aminek következtében a szűrletteljesítmény nem csökken lényegesen a szűrési idő növelésével. A keresztáramú szűrés elvét a 1. ábra mutatja be.

A gyakorlatban, egy csőrendszeren keresztül, juttatják el a szűrendő folyadékot a táptartálytól a membránokat tartalmazó *membránház*ig, és onnan szintén csöveken keresztül jut a sűrítmény vissza a tartályba (lásd 4.1. fejezet 12-13. ábrák.). A *membránház* tulajdonképpen egy egyedileg készített, kiszélesített csőszakasz, mely jól illeszkedik a membrán geometriájához (spiráltekercs, cső lap, vagy kapilláris membrán). Így a rendszer tulajdonképpen teljesen zárt, a *szűrési paraméterek*, vagyis a csőrendszerben uralkodó viszonyok (hőmérséklet, nyomás, térfogatáram, pH, koncentráció, stb.) mérése a műszereket előre be kell építeni. A fluidum keringetéséről szivattyú gondoskodik, teljesítményét, pontosabban a csövekben a nyomást és térfogatáramot kétféle módon lehet szabályozni. Az egyszerűbb (és olcsóbb) módszernél elkerülő

csővezeték, úgynevezett *by-pass* csövet építenek be, közvetlenül a szivattyú után, amivel csökkenthető a fővezetéken áthaladó folyadék mennyisége. A *by-pass* csőbe jutó fluidum közvetlenül visszajut a táptartályba. A másik megoldás a szivattyú fordulatszámának szabályozása, ez az automatizálást teheti könnyebbé, bár kétségtelenül költségesebb. Tehát, adott mennyiségű folyadék, csak igen rövid időt tartózkodik a membrán felülete előtt, folyamatosan keringetni kell, hogy a koncentráció jelentősen megváltozzon a sűrítményben. Ultra-, és nanoszűrésnél például, a membránon átjutó folyadék árama csak kis százaléká a csőrendszerben mérhető térfogatáramnak.

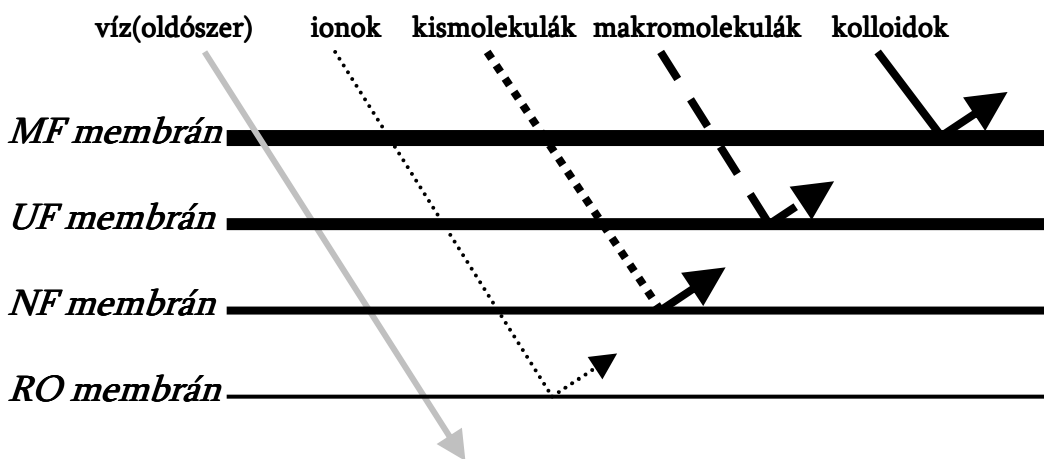


1. ábra. A keresztáramú szűrés elve

A kiszűrendő részecske és a membrán pórusmérete alapján a membránszűrést általában négy csoportba soroljuk (Porter 1990):

- 1.) *Mikroszűrés (MF)*, amelynél a membrán pórusmérete $1\ \mu\text{m}$ és $0,1\ \mu\text{m}$ közötti. Ezekkel a membránokkal kiszűrhetők a szuszpendált részecskék, amelyeknek a mérete nagyobb a membrán pórusméreténél. A szűrésnél alkalmazott nyomáskülönbség $1 - 3\ \text{bar}$.
- 2.) *Ultraszűrés-nél (UF)* a membrán pórusmérete $0,1\ \mu\text{m}$ ($100\ \text{nm}$) és $0,01\ \mu\text{m}$ ($10\ \text{nm}$) közötti érték. Ezekkel a membránokkal makromolekulákat tudunk kiszűrni oldatokból, amelyeknek a molekulatömege $1.000.000$ és $1.000\ \text{Da}$ között van, attól függően, hogy milyen alakú molekuláról (gömb, lánc, kereszt) van szó. A szűrésnél alkalmazott nyomáskülönbség $3 - 8\ \text{bar}$.
- 3.) *Nanoszűrés (NF)* esetében a membrán pórusmérete $10\ \text{nm}$ és $1\ \text{nm}$ között van. Nanoszűrésnél nagyobb méretű molekulákat (cukrok, két vegyértékű fémek sói) tudunk kiszűrni igen hatásosan ($80 - 98\ \%$ visszatartással). A visszatartott molekulák általában $100 - 500\ \text{Da}$ értéknek felelnek meg. A nanoszűrésnél alkalmazott nyomáskülönbség $10 - 20$ (30) bar .
- 4.) *Fordított ozmózis (RO)* membránoknál a membrán pórusmérete $1\ \text{nm}$ és $0,1\ \text{nm}$ között van. Az ilyen típusú membránokkal a konyhasó és ahhoz hasonló méretű molekulák/ionok szűrhetők ki

nagy hatásfokkal, a membrántól függően a visszatartás elérheti a 99 sőt 99,5 %-ot is. A fordított ozmózis esetében a kisméretű pórusok miatt és a jelentkező ozmózisnyomás leküzdésére az alkalmazott nyomás is a legnagyobb: 10–60 bar. Ez a nagy nyomás elsősorban tengervíz esetén indokolt. A legújabb kompozit membránoknál az ajánlott nyomás 7–15 bar (Porter 1990, Mallevialle et. al. 1996).



2. ábra. A membránok visszatartása

2.2.1. A mikroszűrés alapfogalmai

A mikroszűrés klasszikus szűrési művelet, ahol a szitahatás érvényesül, tehát mechanikus elválasztás történik. Összekötő kapocs a hagyományos szűrési műveletek, és a membránszűrés között, a membrán pórusmérete a meghatározó szeparációs tényező. A mérettartományból következik, hogy a mikroszűrő membránok az oldatban levő molekulákat teljes egészében átengedik. Visszatartják a nem oldott formában található anyagokat (kolloidok, gombák, baktériumok). Ha a szűrendő anyag szilárdanyag tartalma kicsi és a képződő szűrőlepeny ellenállása elfogadható áramlási sebességet tesz lehetővé, akkor alkalmaznak dead-end mikroszűrést, ellenkező esetben a keresztáramú szűrést kell alkalmazni.

A membránon átáramlott anyag átlagos sebességét egy kapilláris áramlási modell segítségével írhatjuk le, amely a kapillárisokon keresztül történő lamináris áramlás *Hagen-Poiseuille* egyenlettel leírható összefüggésen alapul (Fonyó, Fábry 1998):

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p}{\eta(R_M + \alpha cV / A)} \quad (3)$$

ahol: V: szűrletmennyiség, m³
t: idő, s
Δp: nyomás, Pa
A: szűrőfelület, m²
R_M: membránellenállás, 1/m
α: fajlagos lepenyellenállás, m/kg

c: szuszpenzió koncentrációja, g/L

Az összefüggés megfelel a *Carman*-féle szűrőegyenletnek. Ezt a modellt a pórusos membránoknál használhatjuk kielégítő megközelítéssel különösen azoknál, ahol a szűrő, vagy szítathatás az alapvetően meghatározó szétválasztási elv. Turbulens tartományban pontosabb, ha az alábbi összefüggéssel számolunk.

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p}{\eta(R_M + a(V/A)^b)} \quad (4)$$

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p}{\eta[R_M + \exp(V/A)]} \quad (5)$$

ahol,

a: eltömődési koefficiens

b: eltömődési hatványkitevő

A mikroszűrők teljesítménye többszöröse a többi membránszűrőnél mért értékeknél. Ez a jóval nagyobb pórusméretnek tudható be. Az élelmiszeriparban ez a fajta membrán a legelterjedtebb. A mikroszűrők használatával nagy fajlagos teljesítménnyel és olcsón lehet oldatokat sterilre szűrni anélkül, hogy jelentősebb hőterhelést kapna az oldat.

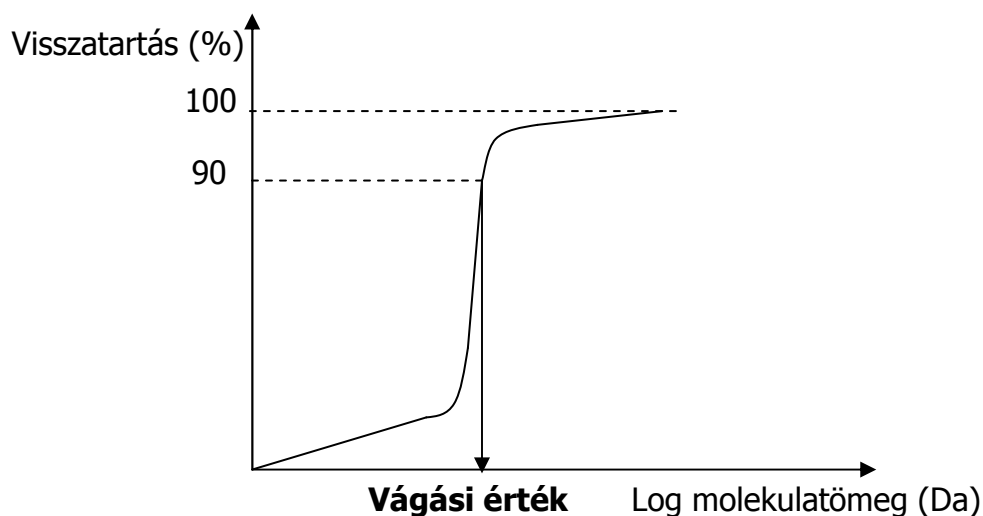
2.2.2. Az ultraszűrés elmélete

Az ultraszűrés a nano-, és mikroszűrő tartomány között helyezkedik el. A pórusméret 10 és 100 nm közötti. Ezen tartományban, a pórusméret jellemzésére, illetve a szétválasztási tartomány meghatározására, a vágási értéket (MWCO – Molecular Weight Cut Off)(3. ábra) szokták a használni, amely 1000 Da és 1000 kDa között van. A méretből adódóan az ultraszűréssel főleg a makromolekulákat (fehérjék, polifenolok, poliszacharidok) tudjuk kiszűrni az oldatból, a membránon csak az oldószer molekulák, a sók és kisebb móltömegű anyagok képesek átmenni. Az alkalmazott szűrés mód a keresztáramú (cross-flow) szűrés.

Az ultraszűréshez a gyakorlatban - a keretes szűrőpréshez hasonló, - lapmembránokat (flat-sheet) vagy spiráltekercs (spiral-wound) és üregszálas (hollow-fiber) modulokat, valamint csőmembránokat (tube) használnak.

Kisebbségi mennyiségek szűrésénél a szakaszos eljárás alkalmazása a célravezető. Nagyobb

mennyiségű szűrendő oldat esetében az úgynevezett „feed and bleed” vagy más néven folytonos eljárás alkalmazása célszerű (Bélafiné 2002).



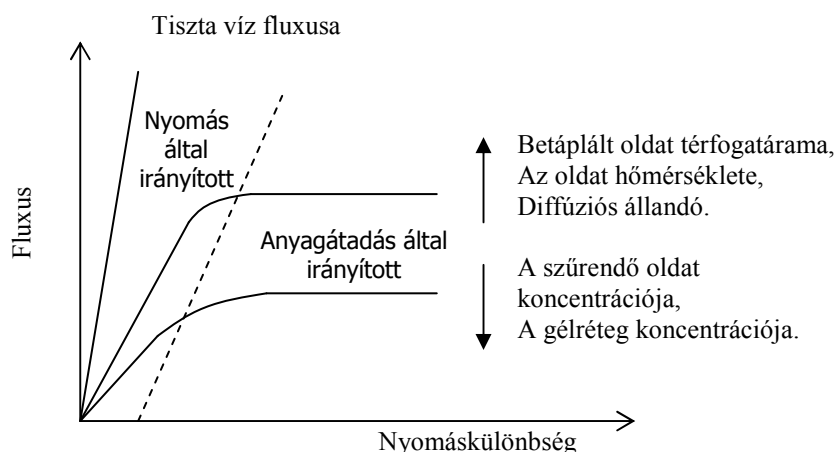
3. ábra. A vágási érték meghatározása

Az egykomponensű oldószer (pl.: desztillált víz, etil-alkohol) akadálytalanul jut át a membránon, és a fluxus egyenesen arányos a nyomással. A fluxust csak a hőmérséklet befolyásolja. Ebben az esetben meghatározható a membrán ellenállása (R_M) mely szintén jól jellemzi az adott membránt.

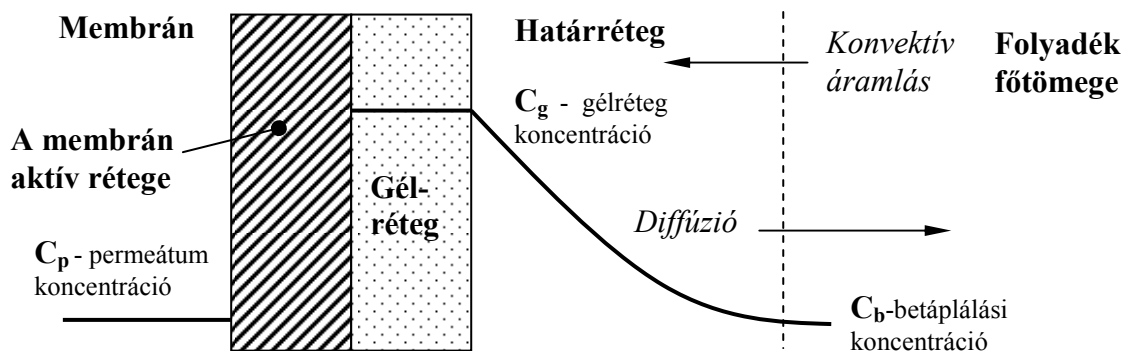
Amennyiben oldatból próbálunk egy adott komponenst eltávolítani, a visszatartás miatt a membrán felületén, - esetenként a membrán pórusaiban – megnő a szűrendő anyag koncentrációja (*koncentráció polarizáció*), amely jelentős hatással van a szűrésre. Idővel a membrán egyik oldalán felhalmozódó molekulák gélréteget képeznek a felületen. A membrán előtt keresztáramban áthaladó oldat sebességének növelésével a kialakult gélréteg ellenállása részben csökkenthető, de az ismert elméletek szerint egy bizonyos nyomáson túl a szűrletteljesítmény, a gélréteg és az oldat tömegében lévő koncentrációkülönbség következtében kialakult ellenáramú diffúzió kontrollálja (Tekic et. al. 1996).

Ezt a folyamatot az 4. ábra szemlélteti. Látható, hogy a felfutási görbéken van egy bizonyos nyomáskülönbség, amely függ a makromolekulák, vagy a részecskék koncentrációjától, amelyen túl a nyomás növelésével nem növekszik a szűrlet fluxusa, attól függetlenné válik (Bálint 1989).

A keresztáramú szűrés alkalmazásánál a már említett gélréteg mellett a szűrés sebességet csökkenti a szűrés folyamán keletkező póruseltömődés, valamint az áramlási (hidrodinamikai) határréteg ellenállása is. A membránszűrés folyamán kialakult állapotot a 5 ábra mutatja be (Tekic et. al. 1996).



4. ábra. A fluxus változása a nyomás függvényében



5. ábra. A keresztáramú szűrésnél kialakuló koncentráció-polarizáció

Az ultraszűrésnél leggyakrabban az *ellenállás modellt* és az *anyagátadási modellt* alkalmazzák. Az ellenállás modell előnye, hogy érvényessége kiterjed mind a nyomás, mind az anyagátadás által meghatározott területre, míg az anyagátadási modell az anyagátadás sebességével szabályozott területen használható. Az ellenállás modell használható a mikroszűrésnél is, de az anyagátadás modell csak ultraszűrésnél alkalmazható (Wucherpfenig, Dietrich 1989).

Anyagátadási modell esetében az oldott anyag fluxusa (J_s) a következőképpen írható le:

$$J_s = J \cdot C - D \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

Stacioner állapotban $J_s = 0$, és a következő egyenletet kapjuk:

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{C_g}{C_b} = k \cdot \ln \frac{C_g}{C_b} \quad (7)$$

ahol, C_g és C_b az oldott anyag koncentrációja a gélrétegben és az oldat főtömegében, D az oldott anyag diffúziós állandója, δ a határréteg vastagsága, J az oldószer fluxusa, k az anyagátadási együttható.

A gélréteg koncentrációja elsősorban függ az oldott anyag (makromolekula) fizikai tulajdonságaitól, a membrán jellemzőitől (anyag, pórusméret, porozitás stb.) és általában extrapolációval szokás meghatározni laboratóriumi, vagy félüzemi mérések alapján.

A határréteg vastagsága elsősorban az áramlási tulajdonságok függvénye és általában az anyagátadási együtthatót (k) szokásos meghatározni, nem pedig a határréteg vastagságát. Ennek meghatározásánál lamináris áramlás esetén alkalmazható Leveque egyenlete (Fonyó, Fábry 1998):

$$Sh = 1.62 \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

ahol,

$$Sh = \frac{k \cdot d}{D}; \quad Re = \frac{d \cdot v \cdot \rho}{\eta}; \quad Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} = \frac{\nu}{D} \quad (9)$$

d : cső, vagy kapilláris membrán átmérője, m

v : az oldat recirkulációs sebessége, m/s

η : az oldat viszkozitása, Pas

ρ : az oldat sűrűsége, kg/m³

D : az oldott anyag diffúziós állandója, m²/s

k : anyagátadási együttható, m/s

L : cső, vagy kapilláris hossza, m

Az *ellenállás modell* szerint az oldószer fluxust sorosan kötött ellenállások (membrán (R_M') és a polarizációs réteg (R_P') ellenállása) határozzák meg. A polarizációs réteg ellenállása két részből tevődik össze: a gélréteg (R_G') és a határréteg (R_H') ellenállásából, de mindkettő függ az áramlási viszonyoktól, a nyomáskülönbségtől, hőmérséklettől és az oldat fizikai tulajdonságaitól. Tehát egy bizonyos, állandó oldatkonzentrációnál, állandó hőmérsékleten és recirkulációs áramlási sebességnél csak a nyomás függvényében változik, a modell alapegyenlete a következőképp írható le:

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R_M' + R_P'} \quad (10)$$

$$R_p' = R_G' + R_H' \quad (11)$$

ahol, ΔP_{TM} a membrán mögötti és előtti nyomáskülönbség átlaga (transzmembrán nyomáskülönbség).

Tiszta víz esetében a víz fluxus a következőképpen fejezhető ki:

$$J_v = \frac{\Delta P_{TM}}{R_M'} \quad (12)$$

A tiszta vízzel mért fluxusok alapján, a (12) egyenletből egyszerűen kiszámítható a membrán ellenállása. Ennek ismeretében laboratóriumi, vagy félüzemi mérések alapján az (10) egyenletből meghatározható a polarizációs réteg ellenállása.

Amennyiben az (10) összefüggésbe bevezetjük a szűrlet viszkozitását (η), akkor a membrán ellenállásának mértékegysége méter (1/m) lesz, és továbbá nem függ a hőmérséklettől. Visszavezetve a klasszikus szűrési egyenletre a mértékegysége és jelentése azonos lesz a szűrőlepeny ellenállásával, valamint a szűrővászon ellenállásával.

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{\eta(R_M' + R_p')} \quad (13)$$

A *sűrítési arány* (VCF – Volumetric Concentration Factor) mutatja a kiindulási oldattérfogat és a szűrlet térfogatának arányát. A gyakorlati (ipari) munkánál használt fontos jellemző.

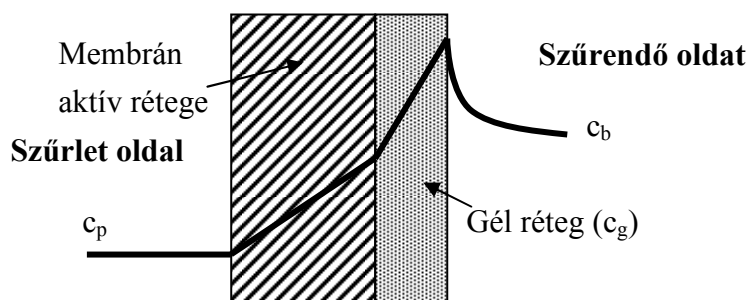
$$VCF = \frac{V_0}{V_R} \quad (14)$$

ahol, V_0 az oldat kiindulási térfogata és V_R a sűrítmény pillanatnyi térfogata.

2.2.3. A nanoszűrés elmélete

A nanoszűrést gyakran kis nyomású reverz ozmózisnak is nevezik, néha viszont membrános vízlágyítónak említik, mert jellemzője, hogy jobban visszatartja a többvegyértékű ionokat, mint az egyvegyértékűeket. Milisic és Chevalier (1999) szerint egyre nagyobb a nanoszűrők jelentősége a különböző vegyértékű ionok vizes oldatból történő elválasztására. Az ultraszűréssel és a fordított

ozmózissal együttesen írható le (Pontius 1995). A membránon történő anyagtranszportot Rautenbach (1996) mutatja be részletesen (6. ábra).



6. ábra. A nanoszűrő membránon történő anyagtranszport

Ha a nanoszűrésnél ábrázoljuk a hajtóerő függvényében a fluxust, az ultraszűréshez hasonlóan, szintén azt tapasztaljuk, hogy fluxus a hajtóerő növekedésével nem nő lineárisan, hanem elhajlik (4. ábra). Ennek a tartománynak a leírására Rautenbach és munkatársai (1997) az ún. *ozmotikus nyomás modell*-t hozták létre. A nanoszűrés fluxusát, a fordított ozmózis leírásával analóg módon, a következőképpen határozták meg:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{R_M} \quad (15)$$

ahol, $\Delta \pi$ az ozmotikus nyomás különbséget jelöli:

$$\Delta \pi = \pi_b - \pi_p \quad (16)$$

azaz, a membrán belső falánál lévő koncentrációjának és a szűrletben lévő koncentrációjának ozmotikus nyomás különbsége a $\Delta \pi$. Ha a szűrlet koncentrációja elhanyagolható a membrán falánál lévő koncentrációhoz képest, akkor $\pi_p \cong 0$ is, így $\Delta \pi = \pi_b$.

A membrán falánál lévő megnövekedett koncentráció okozza azt a hajtóerő csökkentést, az ozmózis jelenség révén, melynek koncentráció függése:

$$\pi = a \cdot C_b^n \quad (17)$$

A C_b a fent említett membrán fal melletti koncentrációját jelöli, és meghatározása az alábbi egyenletből lehetséges:

$$C_b = C_0 e^{\frac{J_p}{k}} \quad (18)$$

Mindezt visszahelyettesítve az (11)-be, adódik:

$$J = \frac{\Delta P - a \cdot \left[C_0 \cdot e^{\frac{J_p}{k}} \right]^n}{R_M} \quad (19)$$

A „k” a fent említett anyagátadási tényező és számítása kritériális egyenletekből viszonylag egyszerűen megoldható.

Benitez és munkatársai (1995) az alábbi modellt alakították ki erre a tartományra:

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi}{\eta \cdot (R_M + R_p)} \quad (20)$$

ΔP : transzmembrán nyomáskülönbség (Pa)

σ : anyag és koncentráció függő állandó

$\Delta \pi$: az ozmotikus nyomáskülönbség (Pa)

η : az oldat viszkozitása (Pa·s)

R_M : a membrán ellenállása (1/m)

R_p : a szűrés során kialakuló polarizációs réteg ellenállása (1/m)

A Rautenbach-ék által felállított modell előnye, hogy az anyagátadással szoros összefüggésbe hozza a fluxust, az anyagátadást leíró kritériális egyenleteken keresztül, melyek tartalmazzák az áramlási viszonyokat leíró Reynolds számot és az áramlási-, illetve a hidrodinamikai viszonyokat is.

2.3. A növényi olajok

A növényi olajok és zsírok (lipidek) szilárd, vagy folyékony halmazállapotú glicerinnal észterek. Különböző növényi részekből nyerjük ki azokat, és ezért a tulajdonképpeni zsíradék mellett kisebb-nagyobb mennyiségben egyéb, eredetükre is jellemző kísérőanyagokat találunk bennük. Ilyenek például a szabad, glicerinnel nem kötött zsírsavak, melyek, ha nagyobb mennyiségben vannak jelen, rendszerint a nyersanyag helytelen tárolása vagy a zsíradék helytelen kinyerése folytán keletkeztek. Vagy ilyenek a zsírhoz hasonló, de foszfort és nitrogént is tartalmazó vegyületek, az úgynevezett foszfatidok (nyálkaanyagok), a nagy molekulájú alkoholok, a szterinek, szénhidrogének, glükozidok, gyanták, vitaminok stb.. A kísérőanyagok közül a szabad szterinek, szénhidrogének, vitaminok, miután lúggal elszappanosíthatatlanok, a zsíradékok *el nem szappanosítható* részét alkotják. Ezek közül sok gyakran megtalálható a zsíradékokban. Mennyiségük a szabad zsírsavtól eltekintve, mindig igen alacsony, rendszerint 1 % alatt marad. A zsíradékok közti legjelentősebb különbség az alkotó zsírsavak tulajdonságaiban van, és e zsírsavak tulajdonságai szabják meg a zsíradék halmazállapotát, egyéb fizikai tulajdonságát s főleg vegytani viselkedését. A zsíradékok természetesen nemcsak egyfajta zsírsavat tartalmaznak, s ezért a bennük lévő különböző zsírsavak aránya, illetve mennyisége dönti el, például hogy milyen halmazállapotúak. A sok, szilárd zsírsavat tartalmazó zsíradékot hétköznapien zsírnak, a sok folyékony zsírsavat tartalmazót olajnak nevezzük, függetlenül eredetétől (Kiss 2006).

A zsíradékok nélkülözhetetlen tápanyagok, ezért előállításukkal és felhasználásukkal ősidők óta foglalkoznak. Sok száz hasznosítható zsíradék ismeretes. Ily módon tehát, növényi eredetű olajok, - *növényolajok* és *zsírok* – valamint, állati eredetű olajok és zsírok ismeretesek. Közülük legnagyobb mennyiségben egyre inkább a növényi zsíradékok állnak rendelkezésre, főképpen azért, mert a világ évről évre növekvő zsíradékszükségletét ezek nyersanyagainak fokozott mértékű termesztésével (vetésterület- és hozamnöveléssel) lehet kielégíteni. Jelenleg a világon mintegy négyszer annyi növényi zsíradékot fogyasztanak, mint állatit, és ez a különbség az előrejelzések szerint a jövőben még inkább növekszik. Sokféle zsíradék van, de a nagymértékben felhasznált és forgalmazott, kereskedelmi is jelentős zsíradékok száma viszonylag csekély, mintegy 20-30. A zsírok ismerete, táplálkozásban betöltött szerepe fontos az egészség megőrzésében (Hoffmann 1952).

A növényi olajok az alapanyagok a biodízel gyártásnak is. Észterezésükkel kiváló dízel üzemanyag állítható elő, ami fontos alternatív energiaforrás lehet a kőolajjal szemben a jövőben. Az ilyen jellegű energiahordozók bővülő felhasználását Európai Unió rendelkezés szabályozza (Hancsók és mtsai 2005).

A növényolaj gyártás szempontjából, az olajokat két nagy csoportra oszthatjuk:

- *Gyümölcsűs zsiradékok*, melyek közé az olíva-, avokádó- és a pálmaolaj sorolható,
- *Magzsiradékok*, mint a pálmamag, kókusz, kakaóvaj, napraforgó-, szója-, repce-, földimogyoró-, szezám-, sáfrány-, gyapot-, len-, ricinus-, és lenmagolaj, valamint a különböző gabonafélék csíraolajai.

A hazai növényolaj ipar legfontosabb alapanyaga a *napraforgómag* (*Helianthus annuus L.*), e mellett kisebb mennyiségben *repce* (*Brassica Napus*, *Brassica Campestris*) feldolgozás is folyik. A Magyarországon megtermelt napraforgómag éves mennyisége 600-700 ezer tonna, a repcemag éves mennyisége 50-60 ezer tonna. A napraforgó Észak-Amerikából származik, itt él a napraforgó legtöbb rokonfaja. Európában az 1700-as évek elején, Magyarországon ugyanennek az évszázadnak a végén kezdték el termesztetni. Az étkezési napraforgó olaj mellett az *Oleum helianthi* hivatalos a gyógyszerkönyvekben, olajos injekciók, kenőcsök vivőanyaga (Kiss 2006).

2.3.1. A növényi olajok összetétele, sajátosságai.

A nyers növényi olajok alkotói az alábbiak szerint csoportosíthatók:

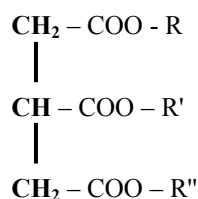
- Trigliceridek, 94-98%.
- Foszfátidok, 0,1-3%.
- Minor vegyületek, 0,3-3%.

A triglicerideket főként a növényi nyersanyagok tartalék (depot) zsiradékait alkotják, míg a másik két csoportba tartozó vegyületek jelentős része, a zsiradékkinyerési műveletek során jut a zsiradékokba. Mindezek mellett a zsiradékok, - negyedik csoportként, - még idegen (szennyező) anyagokat, valamint elsősorban saját vegyületeikből származó átalakult vagy bomlástermékeket is tartalmazhatnak. Gondosan ügyelnek arra, hogy a finomítási műveletek során újabb bomlás- vagy átalakult termékek ne, vagy csak kis mértékben keletkezzenek, és a művelet hatásaként a táplálkozás-élettanilag előnyös hatású *minor* vegyületek mennyisége lehetőleg ne csökkenjen. Átalakult vegyületek, illetve bomlástermékek keletkezhetnek a zsiradékokból azok tárolása vagy felhasználása közben is, főleg hőhatás, vagy oxidáció következményeként. Ezért, a hosszabb ideig tárolt/használt zsiradékok, az említett negyedik csoportba tartozó vegyületekből, jelentősebb mennyiséget is tartalmazhatnak (Recseg 1995).

2.3.1.1. Trigliceridek

Minthogy a zsiradékok igen nagy része - néhány kivételtől eltekintve - trigliceridekből (triacyl-glicerol, triacyl-glicerid) áll, döntő módon e vegyületek határozzák meg, alakítják ki a

zsiradékok jellegét (7. ábra). Ha a glicerol mindhárom hidroxilját azonos zsírsav észteresíti, akkor egyszerű, ha két- vagy háromfajta zsírsavval kapcsolódik, kevert gliceridekről beszélünk. A trigliceridekben található zsírsavak 4-22 szénatomot tartalmazhatnak, de leggyakrabban 16-18-as lánc található a glicerinen, például a vajak tipikusan rövidebbet tartalmaznak.



7. ábra: A trigliceridek struktúrája (R, R', R'' lehet egyforma vagy különböző zsírsav)

2.3.1.2. Zsírsavak

Jelenleg mintegy ezerféle zsírsav ismeretes, de a széles körben fogyasztott zsiradékokat nagyobb mennyiségben csak kb. 20-30 féle, különböző zsírsav alkotja. A zsírsavak felépítése, valamint a glicerinnél való elhelyezkedése meghatározza a zsiradék szervezetre gyakorolt hatását. Az étkezési zsiradékokat alkotó zsírsav lehet telített vagy telítetlen. A telítetlenek úgynevezett kettős kötések tartalmaznak, a telítetlen kötések száma 1-6 között van. E kétféle felépítés eltérő sajátságokat okoz. A telítetlen kötések tartalmazó gliceridek alacsonyabb olvadáspontúak, mint a telítettek. Egyszerűen fogalmazva, a szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú glicerideket zsíroknak, a folyékonyakat pedig, olajoknak nevezzük. Eszerint a zsírok és olajok között nincs alapvető különbség, amire jellegzetes példa, hogy a kakaó terméséből elkülönített gliceridet a forró égő országokban kakaóolajnak, Európában, pedig kakaóvajnak hívják, mert lágyuláspontja 30 °C körül van.

Telített zsírsavak:

Valamennyinek egyedi jelölése, valamint kétféle közhasznú és tudományos megnevezése van. A tudományos megnevezés és a jelölés lánchosszokra és telítettségükre (a telítetlen kötések számára) utal. Jellemző fizikai sajátságuk: olvadáspontjuk viszonylag nagy és a lánchossz (szénatom-szám) növekedésével szinte arányosan növekszik. Ez a sajátság glicerideikben is érvényesül, s ezért a sok telített zsírsavat tartalmazó zsiradékok szobahőmérsékleten szilárdak. Jellemző kémiai sajátságuk: viszonylag stabilak, kevésbé reakcióképesek, ezért a telítetlen zsírsavaknál kevésbé oxidálódnak, és pl. hőhatás következtében azoknál kisebb mértékben bomlanak.

A legjelentősebb telített zsírsavak az alábbiak:

- Vajsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (4:0)
- Kaprilsav: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (8:0)
- Kaprinsav: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (10:0)
- Laurinsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ (12:0)
- Mirisztinsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ (14:0)
- Palmitinsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (16:0)
- Sztearinsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (18:0)
- Arachinsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ (20:0)

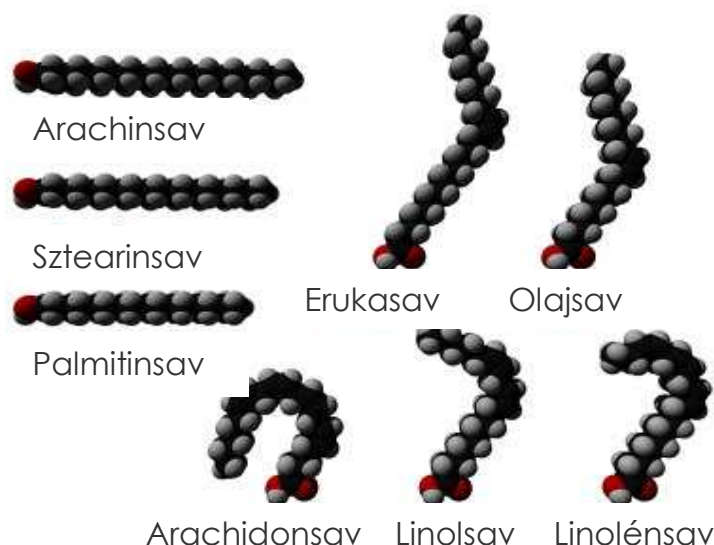
Telítetlen zsírsavak:

Telítetlen kettős kötést vagy kettős kötések tartalmazzak. A telítetlen zsírsavak sajátságainak szempontjából igen fontos tényező az, hogy egy vagy több kettős kötést tartalmazzak-e. Ezek alapján monoén (monotelítetlen), egy kettős kötést tartalmazó egyszeresen telítetlen, valamint polién (politelítetlen), több kettős kötést tartalmazó, többszörösen telítetlen zsírsavakat, - zsírsavcsoportokat - szokás megkülönböztetni. A táplálkozásbiológusok a telítetlen zsírsavak között további különbségeket tesznek, például aszerint, hogy az adott zsírsavnál az alkil-lánc vége és az ahhoz legközelebbi kettős kötés között hány szénatom helyezkedik el. Ilyen számítással általában omega-3 (vagy n-3), omega-6 (n-6), omega-9 (n-9), illetve omega-11 (n-11) zsírsavakat különböztetik meg. Ez azért fontos, mert az omega-3 (pl. linolénsav) és az omega-6 (pl. linol-, arachidonsav) zsírsavak esszenciálisak, azaz a táplálékkal kell a szervezetbe jutniuk. A telített zsírsavakhoz hasonlóan a telítetleneknek is egyedi jelölése, valamint kétféle, közhasznú és tudományos megnevezése van. Jelölésük a szerkezetük ismertetése mellett táplálkozásbiológiai jellegükre is utalhat.

Jellemző fizikai sajátságuk: olvadáspontjuk viszonylag alacsony és az azonos lánc hosszúságúaknál, annál alacsonyabb, minél több kettős kötést tartalmazzak. Ez a sajátság gliceridjeikben is érvényesül: a sok telítetlen zsírsavat tartalmazó zsiradékok szobahőmérsékleten folyékonyak, azaz "olajok". A telítetlen zsírsavak nemcsak fizikai, hanem kémiai sajátságaik tekintetében is eltérnek a telítettektől. Kettős kötések miatt reakciókészségük a telítettekénél nagyobb, gyorsabban oxidálódnak és aránylag gyorsan bomlanak, vagy reagálnak különböző vegyületekkel. Reakciókészségük kettős kötések számának függvénye; minél több kettős kötést tartalmazzak, annál inkább hajlamosak a változásokra, ugyanis a változások általában a kettős kötések közelében következnek be.

Néhány a legjellemzőbb telítetlen zsírsavak közül (8. ábra):

- (Alpha)-Linolénsav: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- Dokozaheptaénsav ($\text{C}_{22:6} [\text{n}-3]$)
- Eikozapentaénsav ($\text{C}_{20:5} [\text{n}-3]$)
- Linolsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- Arachidonsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}^1$
- Olajsav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- Erukasav: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$



8. ábra: Néhány zsírsav molekula felépítése

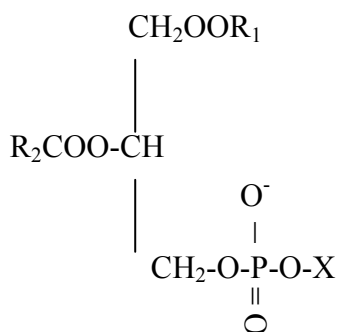
2.3.1.3. A foszfátidok

Ezek, a zsíradékokban kis mennyiségben jelen lévő vegyületek (napraforgónál 0,52-1,15 %), foszfort tartalmazó, zsíradékszerű, hidrofób és hidrophil részeket egyaránt tartalmazó, felületaktív anyagok, amelyekben a foszforsav hidroxil-csoportját szerin, etanolamin, inozit vagy kolin észterezheti (9. ábra). A foszfátidok sokféle vegyületből, de főleg ún. foszfogliceridekből állnak: olyan trigliceridekből, melyeknél a glicerint két zsírsav mellett egy ortofoszforsav észterezzi és ez utóbbihoz még különböző, főként nitrogént tartalmazó vegyületcsoport kapcsolódik. A nyálkátlanítás szempontjából kétfajta foszfátid létezik: hidratálható és nem hidratálható. A nem hidratálható foszfátidok csoportösszetétele a hidratálhatók összetételétől a lizo-, és kolin-foszfátid csoportok hiányában, valamint az egyes foszfolipid csoportok mennyiségi arányában különbözik. Talán a legismertebb képviselőjük a lecitin (kolin-foszfátid, α -lecitin), amely az élelmiszer-, és kozmetikai ipar fontos emulgeálószer (Recseg 1995).

A foszfátidok a legfontosabb (növényi) membránalkotó lipidek, főként belőlük alakul ki az igen sajátos bimolekuláris szerkezet. A foszfátidsavat CTP (Citidin-trifoszfát) aktiválja, majd a

keletkezett citidin-difoszfo-diacyl-gliceridből képződnek. Az állati szervezet számára is fontos vegyületek (szerves kötésű foszfort tartalmaznak), valamint igen jó hatású emulgeátorok, s ezért a zsíradékok finomításakor "melléktermékként" kinyerve az élelmiszer-, a kozmetikai, valamint a gyógyszeriparban széleskörűen értékesíthetők (Pintér 2005, Wittcoff 1951)

A melléktermék jellegű, tisztított lecitint a gyógyászatban és kozmetikai termékek előállítása során használják. Az olajkivonás után visszamaradt olajpogácsából készült napraforgódara értékes takarmány (Kiss 2006).



X	Név
H	Foszfátid sav (Phosphatidic acid)
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$	Etanolamin-foszfátid (Phosphatidylethanolamine)
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	Kolin-foszfátid (Phosphatidylcholine)
$\text{CH}_2\text{CH}-\text{NH}_3^+$ $ $ COO^-	Szerin-foszfátid (Phosphatidylserine)
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$	Inozitol-foszfátid (Phosphatidylinositol)

9. ábra. A foszfátidok szerkezete és a növényolajokban előforduló változataik (R_1 és R_2 különböző zsírsavakat jelöl).

2.3.1.4. A növényolajok minor komponensei

A növényolajok minor komponenseit alkotó vegyületek több száz félék is lehetnek. Minden zsír és olaj kis mennyiségben nem glicerid komponenseket is tartalmaz. Ebbe a csoportba soroljuk a viaszokat, szterinésztereket és az összefoglaló néven el nem szappanosítható résznek (ELNSZ) nevezett frakciót, amely szénhidrogéneket, szterineket, tokoferolokat és karotinoidokat, valamint az olajban lévő szennyezőanyagokat - pl. peszticidmaradvány - tartalmaz. Ide tartoznak a magasabb szénatomszámú alkoholok is (cetil alkohol $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, sztearil alkohol $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$, oleil alkohol $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{OH}$). A nyers növényi olajok minor komponens tartalma 2-5% alatti, a finomított olajoké 1-

2% alatti, de sok esetben akár 0,2%-nál is kevesebb. Ezeknek a komponenseknek - elsősorban a szterineknek - analitikai szempontból van nagy jelentőségük a zsírok és olajok eredetének, keverékességének, vagy hamisításának megállapításában.

Köztük vannak táplálkozásbiológiailag hasznosak, valamint előnytelenek is, és ezért ismeretük a zsiradékok értékelése szempontjából fontos tényező. Kis mennyiségük a zsiradékok állagát (pl., hogy azok olajok vagy zsírok-e) nem befolyásolja, de megszabják a zsiradékok érzékszervi (organoleptikus) jellegét és előnyösen vagy hátrányosan hatnak azok táplálkozásbiológiai sajátosságaira. Szerkezetük, illetve hatásaik alapján az alábbiak szerint csoportosíthatók (Recseg 1995):

- Szteroidok
- Lipovitaminok (zsírban oldódó vitaminok)
- Lipokrómok.
- íz- és szaganyagok
- Szennyező anyagok, átalakulási és bomlástermékek

Szteroidok:

A "minor" vegyületek legnagyobb részét szteránvázis vegyületek, a szteroidok alkotják. Ezek között mintegy 20-féle szterin (más néven szterol) ismeretes, és különlegességük az, hogy az állati zsiradékokban csak koleszterin és néhány koleszterin származék fordul elő. A növényi zsiradékok viszont koleszterint nem (vagy csak nyomokban), hanem többféle (5-6-féle) növényi szterint, fitoszterint tartalmaznak szabad vagy észterezett formában. Biológiai szerepük a szervezetben főként az idegrendszer ingervezetésének biztosításában, a szervezetbe bevitt zsiradék emésztéséhez szükséges emulgálásában, valamint a szervezetben szerepet játszó hormonok kialakításában van. A növényi és állati zsiradékokban való jelenlétüknek köszönhető, hogy az avasodásnak jobban ellenállnak. Ezért zsiradékokhoz való utólagos hozzákeverése avasodás gátló, ipari jelentőséggel is bír.

Lipovitaminok (zsírban oldódó vitaminok):

A legtöbb zsiradék, különösen a növényolajok E-vitamint, tokoferolt tartalmaznak. Többféle tokoferol létezik, s igen fontos sajátosságuk az, hogy nemcsak vitaminok, hanem hatásos antioxidánsok is, gátolják a zsiradékokban az oxidatív (avasodást okozó) folyamatokat, valamint az élő szervezetekben a szabadgyökök károsító hatásait. Zsírban oldható vitamint, így A- és D-vitamint csak néhány állati zsiradék tartalmaz, pl. a vajzsír A-vitamin-tartalma 5-20 mg/kg, néhány tengeri állat májolajának A-vitamin tartalma, pedig 70000 - 200000 mg/kg. Ugyancsak a vajzsírban 10-100 mg/kg, néhány hal olajban, pedig 60000 - 80 000 mg/kg D-vitamin található.

Lipokrómok:

A lipokrómok zsiradékokban oldódó, azokat színező vegyületek. A trigliceridek önmagukban színtelenek, s színük jellege és erőssége lipokróm tartalmuk függvénye. A legelterjedtebb lipokrómok a sárgás-barnás színt okozó karotinoidok. Mennyiségük a világosabb vagy közepesen sárgás zsiradékokban 3-40 mg/kg, de a sötétvörös színűekben, például a nyers pálmaolajban 1000-3000 mg/kg is lehet. Mintegy hetvenféle karotinoid ismeretes. Némelyikük az A-vitamin provitaminja, de képesek a szabadgyök-reakciók gátlására, valamint az oxidációt okozó ún. "gerjesztett" oxigénmolekula dezaktiválására is. Számos növényi zsiradék tartalmaz zöldes-barnás színt okozó klorofilokat, vagy klorofill származékokat (olívaolaj, repceolaj). Amennyiben mindezek mennyisége túlzottan nagy, finomításkor egy részüket eltávolítják. Képződnek színyanyagok - előnytelen módon - a zsiradékok kinyerési, feldolgozási műveletei során is. Ezek főként barnás színű melanoidinek. A zsiradékgyártók kialakulásuk elkerülésére törekszenek.

Íz- és szaganyagok:

A trigliceridek íztelenek és szagtalanok, esetleges ízüket és szagukat a bennük kis mennyiségben elforduló különleges vegyületek okozzák. Ezek főképp monoterpén - származékok, alkoholok, fenolok, aldehidek, ketonok. Már igen kis mennyiségben is érezhetők.

Képződhetnek íz- és szaganyagok is, azonban a zsiradékok kinyerési, felhasználási folyamatai közben, pl. avasodáskor jellegzetes sajátosságú aldehidek és ketonok. Finomításkor mindezek eltávolítására törekszenek, ezért a finomított zsiradékok íze, szaga "neutrális".

Szennyező anyagok, átalakulási és bomlástermékek:

A zsiradékok szennyező anyagai főként fémnyomok, peszticid származékok, bomlástermékei, pedig elsősorban szabad zsírsavak, oxidált vegyületek, aldehidek, ketonok, mint igen jó hatású emulgeátorok, és ezért a zsiradékok finomításakor "melléktermékként" kinyerve az élelmiszer-, a kozmetikai, valamint a gyógyszeriparban széles körben értékesíthetők.

Főleg a nem finomított zsiradékok tartalmazhatnak ilyen vegyületeket, mert a finomítási műveleteket éppen ezek eliminálása vagy mennyiségük jelentős csökkentése miatt végzik. Átalakulási, vagy bomlástermékek azonban a zsiradékok tárolása, vagy különösen azok felhasználása közben is képződhetnek. A konyhatechnikai műveletek során levegő jelenlétében hosszan tartó hőhatás érheti a zsiradékokat, s eközben vegyületeikben sokféle változás történhet. E változások annál nagyobbak, minél hosszabb ideig tartó és nagyobb mértékű a hőhatás és minél telítetlenebb zsírsavakat tartalmaz a zsiradék. Az ilyen hatások következményeként a trigliceridekből és a zsírsavakból akár azok 20-30%-ából is - poláris és polimer vegyületek

képződhetnek, s egyes esetekben különleges szerkezetű, ciklikus vegyületek is kialakulhatnak. A termikus, oxidatív hatások a zsiradékok "minor" vegyületeiben is változásokat okozhatnak. A zsiradékok vegyületei a bennük sütött élelmiszerek anyagaival is reagálhatnak, s ezáltal, sötét színű színanyagok is keletkezhetnek.

Bár sokféle vegyület élettani hatásai teljes mértékben ma még nem ismeretesek, de képződésük elkerülése vagy csökkentése mindenképpen szükséges. Emiatt, a zsiradékokat lehetőleg "enyhe" körülmények között kell felhasználni (az ételek párolása e szempontból előnyösebb a sütésükénél), és kerülni kell a nagy hőmérsékleten, sokszor használt zsiradékok fogyasztását (Recseg 1995).

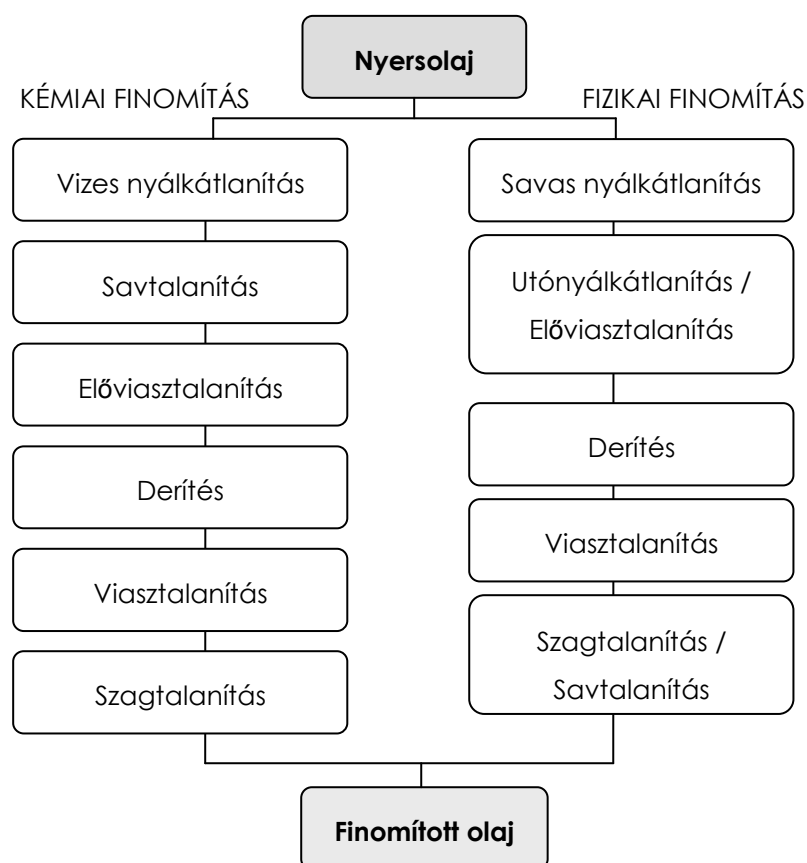
2.4. A növényolajok gyártása

A növényolaj gyártása során a betakarított növényekből emberi fogyasztásra alkalmas, meghatározott állagú és organoleptikus tulajdonságú étolajat állítanak elő. Fontos elvárás még, hogy a fizikai és kémiai karaktereknek hosszútávon is stabilnak kell lennie. A gyártás elején különböző módszerekkel kinyerik a magokból az olajat (nyers olaj), majd ezután a finomításkor eltávolítják a nemkívánatos anyagokat, pl.: foszfatidokat, szabad zsírsavakat, színanyagokat, íz-, és szaganyagokat, viaszanyagokat. Ezek csökkentik az eltarthatósági időt, vagy rontják az élvezeti értéket.

A nyersolaj előállításának lépései a következők:

- A mag tisztítása (szármaradvány, idegen magok, fémek, kövek eltávolítása)
- Hajálás (maghéj feltörése és leválasztása)
- Aprítás vagy lapkázás
- Texturálás
- Kondicionálás (hőkezelés)
- Préselés (Sajtolás)
- Extrakció
- Olajtisztítás

A nyers növényolajokat a további gyártás során, általában kétféle módon, hagyományos *kémiai* vagy *fizikai* eljárással finomítják (10. ábra). A fő eltérés az, hogy kémiai finomítás során a szabad zsírsavakat kémiai úton, lúgos kezeléssel távolítják el, míg fizikai finomítás esetén desztillációval csökkentik az olaj szabad zsírsav tartalmát.



10. ábra. A fizikai és kémiai finomítás összehasonlítása

A fizikai finomítás egyre inkább az előtérbe kerül, előnyeit a kisebb olajvesztesség, magasabb hozam, alacsonyabb beruházási költség, kisebb környezeti terhelés jelentik. Azonban a fizikai finomítás nem alkalmazható minden típusra (pl.: gyapotmag olaj), esetenként gyenge minőségű nyersolajok feldolgozására. Ilyen esetekben a kémiai finomítás hatékonyabb és költségkímélőbb. A két eljárás közti választást – és az optimális technológia kialakítását – befolyásolja az olaj típusa és minősége, a szappanos melléktermék elhelyezési lehetősége és a helyi környezeti előírások.

Finomítás után az étolaj általában palackozva kerül a fogyasztókhoz, így szobahőmérsékleten, napfénytől védve legalább egy évig eltartható (Pintér 2005). A disszertáció a nyálkaanyagok eltávolításával foglalkozik, ezért ezek a folyamatok kerülnek részletes bemutatásra a továbbiakban.

2.4.1. A nyálkátlanítási eljárás

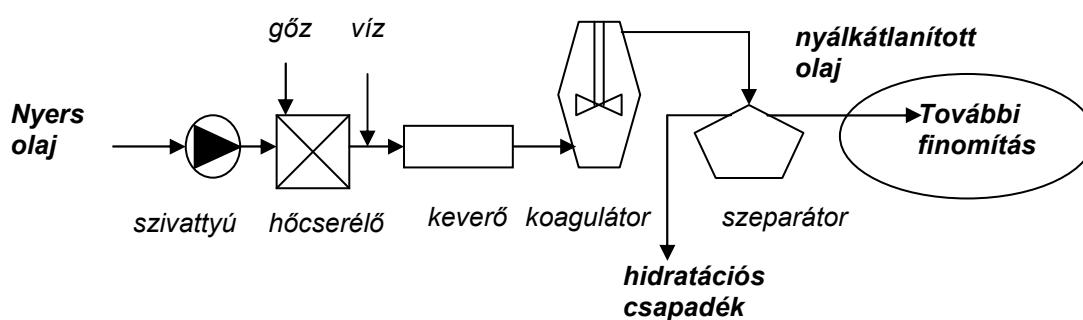
Nyalkátlanításnak a foszfatidok eltávolítását hívják. A nyálkaanyagok – bár esszenciális anyagok - a tárolás során kiülepednek, zavarosságot okoznak, így az olaj eladhatatlanná válik. Nyálkátlanításra másrésről azért van szükség, mert a finomítás további lépéseiben megnehezíti az

eljárást. Az alkalmazott magas hőmérséklet hatására a nyálkaanyagok ráégnének a dezodoráló berendezés falára, így tönkre tennék a végterméket, a szűrőt eltömíthetik a szűrésnél, továbbá habképződést okoznak a szárítás során, deaktiválják a derítőföldet, illetve színváltozást okoznak.

A hidratálható foszfatidok víz jelenlétében elvesztik lipofil jellegüket, olajban oldhatatlannak lesznek, az olajból kicsapódnak és így leválaszthatóak. A nem hidratálható foszfatidokat savakkal kell megbontani.

A hagyományos módszernél a fellemelegített nyersolajhoz előzetes analitikai vizsgálatok alapján foszfatid tartalomtól függően 1-2 % vizet adnak, majd keverik. Ekkor a foszfatidok hidrofil része kapcsolódik a vízmolekulákhoz, és csapadékot képez, kiduzzad. A csapadékot ezután szeparátorral (centrifugálással) eltávolítják az olajból és szárítás után *lecitint* állítanak elő belőle. Az olaj, ezután továbbfinomításra kerül. Ezt az eljárást szemlélteti a 11. ábra (Kiss 2006).

Szupernyálkátlanításnál viszont, először a nem hidratálható foszfatidokat citrom-, vagy foszforsavval hidratálhatóvá alakítják, majd az olajhoz adagolt savat lúggal részlegesen visszasemlegesítik, majd a foszfatidokat szeparátoron elválasztják (Pintér 2005).



11. ábra.: Vizes nyálkátlanítás Westfalia-szeparátorral.

A nyers napraforgóolaj körülbelül 200-300 mg/kg foszfort tartalmaz, ezt az értéket faktoral (25,4) megszorozva kapjuk meg a foszfatidtartalmat %-ban. A különböző nyálkátlanítási módszereket az előírásoktól, nyersolajtól és a finomítási folyamattól függően választjuk meg. A finomított olaj foszfortartalmát általában 10 mg/kg érték alatt szabják meg (Kiss 2006).

2.4.2. A finomítás további lépései

Savtalanítás:

A savtalanítás célja a zsiradékban levő szabad zsírsavak, valamint a maradék foszfatidok eltávolítása. A savtalanításnál alkalmazandó technológiát a feldolgozásra kerülő nyersolaj fajtája és minősége szabja meg. A kémiai finomításnál gyakorlatban a lúgos módszerek terjedtek el, a fizikai finomításnál a dezodorálás során desztillációs savtalanítással nyerik ki a szabad zsírsavakat. A kémiai finomításnál 65-235 g/L koncentrációjú NaOH oldattal érintkeztetik (85°C) az olajat, ezalatt a szabad zsírsavak szappant képeznek, miközben, az olajban lévő maradék foszfatidok a csapadékba

emulgeálódnak. A szappancsapadékot szeparátoron (85°C) választják el az olajtól, az olaj maradék szappantartalmát 2 lépéses mosásban csökkentik 50 mg/kg érték alá. Napraforgó olajnál ennél a lépésnél távolítják el a viaszok egy részét, ezért ezt a folyamatot előviasztalanításnak hívják (Kemény 2002).

Derítés:

A nemkívánatos színanyagok eltávolítására szolgál. Ezek az anyagok az olaj ízét befolyásolják, másrészt a fogyasztó a színt zavarónak találhatja, továbbá a leválasztott anyagok és vegyületek jelentős része oxidációt fokozó tulajdonságokkal rendelkezik, indukálják az olaj romlását. Derítéskor az olajat megfelelő adszorbenssel (derítőföld) hozzák érintkezésbe (90-110 °C, 20-30 perc), mely a nemkívánatos összetevőket adszorbeálja. Az adszorbens ezután szűréssel eltávolítható.

Viasztalanítás (Winterizálás):

Az olajos magok előkészítésekor a héjről viaszok kerülhetnek az olajba, ez főleg a napraforgóra jellemző. Ezek kikristályosodása alacsony hőmérsékleten csúnya küllemhez vezet és ráadásul az olaj ilyenkor rosszul önthető. A már savtalanított és derített olajat 5 és 15 °C közötti hőmérsékletre hűtik és állni hagyják. A kialakult viaszkristályokat szűréssel távolítják el, szűrési segédanyag adagolása elősegíti a kristálygóc képződést (Kiss 2006).

Dezodorálás(Szagtalanítás):

A jelenlegi kereskedelmi gyakorlat azt diktálja, hogy az étolaj mentes legyen mindenféle íztől, illattól, még az olajra jellemzőtől és idegentől is. Az íz- és illatanyagok illékonysága lehetővé teszi azt, hogy vákuum-vízgőz desztillációval eltávolíthatók legyenek az olajból. Bizonyos olajban lévő szennyező anyagok, például illékony peszticidek és poliaromás vegyületek eltávolítása is így történik. A felmelegített olajat vákuum alá helyezik, majd gőzt buborékoltnak át rajta, az elszívott gőzből, pedig egy csapdával nyerik ki a dezodorizációs párlatot (dezodorizációs maradék vagy desztillátum). A dezodorálás alatt a nyomást állandó értéken tartva, a bejuttatott gőz mennyiségével, a hőmérséklettel és a dezodorizációs idővel lehet a művelet hatékonyságát befolyásolni. A gőz térfogatáramát azonban nem lehet korlátlanul növelni, mert sok olajcseppel is magukkal ragadhatnak a gőzbuborékok. Általánosságban elmondható, hogy egy tonna olaj dezodorálásához 15-100 kg száraz gőz szükséges. Ha minden paramétert állandónak tekintünk és csak a hőmérsékletet változtatjuk, akkor viszonylag alacsonyabb hőmérsékleten (<180 °C) az íz és aromaanyagok nem távolodnak el tökéletesen az anyagból, minek hatására az olaj megtart jellegzetes aromájából. Magasabb hőmérsékleten véghezvitt dezodorálás esetén a telítetlen

zsírsavaknál a kettős kötések mentén polimerizáció és geometriai izomerizáció is végbemegy, melynek eredményeképp triglicerid dimerek, trimerek és transzizomer zsírsavak képződnek. A geometriai izomerizáció szempontjából kritikus a 238 °C hőmérséklet (Kemény 2002). Magas hőmérsékleten és nagy gőzadagolás mellett tokoferolban is jobban szegényedik az olaj, minek hatására az veszít stabilitásából, eltarthatóságából. Korszerű üzemekben a dezodorálást az olaj nitrogén gázzal történő telítése követi, ami jó oxidatív stabilitást biztosít. A gyakorlatban kétféle dezodorálási technikát alkalmaznak attól függően, hogy kémiai vagy fizikai finomításon esik át az olaj.

A kémiai finomításnál 180-230 °C hőmérsékleten, 4-10 mbar maradéknyomáson távolítják el az olajból az illékony komponenseket. Az olajból kidesztillált anyagokat zsírsavban vagy olajban nyeletik el. Az így összegyűjtött melléktermék a dezodorálási desztillátum

A fizikai finomításnál a dezodorálás során nem csak az íz- és szaganyagokat, hanem a szabad zsírsavakat is ebben a lépésben távolítják el. A szabad zsírsavak eltávolításához kisebb maradék nyomást (2-3 mbar) és magasabb hőmérsékletet (jellemzően >230 °C) alkalmaznak.

A dezodorálás alatt keletkező gőzöket kondenzátorba vezetik. A párlatcsapdában összegyűlő anyag, a dezodorizációs desztillátum zsírsavakat, triglicerideket és különböző el nem szappanosítható vegyületeket tartalmaz. Fizikai finomításkor a desztillátum fő komponense a szabad zsírsav (>70%), kémiai finomításnál el nem szappanosítható vegyületeket (tokoferol, szterol, szterin) tartalmaz nagy mennyiségben (Recseg 1995, Hui 1996, Kemény 2002).

2.5. A membránműveletek növényolajipari alkalmazásának lehetőségei

Membránműveleteket néhány területen már alkalmaznak a növényolaj iparban, – főképp szennyvizek, gázok és oldószerek tisztításánál,– de felhasználásuk még több finomítási lépésnél számos előnnyel járna. Ezen eljárások kisebb energia igénye mellett újabb, jobb termékminőséget biztosító eljárások fejleszthetők ki. Így, a hagyományos olaj nyálkátlanítás, savtalanítás és derítés helyettesíthetők egyfokozatú membránszeparációs eljárásokkal (Snape, Nakajima 1996).

A 2. táblázat a kereskedelemben elérhető, és az iparilag alkalmazott membrántechnikákat sorolja fel. Mint látható, a négy iparilag is hasznosított eljárás mellett, számos még fejlesztés alatt lévő alkalmazási lehetőséget is vizsgálnak. A 3. táblázat az egyes membrántechnikák növényolajipari alkalmazásának előnyeit sorolja fel.

A membránműveletek olajipari alkalmazásának területe ezzel nincs még lezárva, mivel számos eljárást dolgoztak ki az olajos magvak feldolgozásakor kapott darák fehérjetartalmának dúsítására, ill. az e darákban lévő káros kísérőanyagok eltávolítására, példaként, itt csak két munkát

említünk (Lawthon et al. 1975, Okubo et al. 1975).

2. táblázat: Alkalmazott és fejlesztés alatt álló membrántechnikák a növényolaj iparban (Köseoglu 1995):

Iparilag alkalmazott:	
A nitrogén előállítása	Gáz szeparációs membrán
Szennyvíztisztítás	UF–RO
A miszcella szűrése	MF
Növényi fehérje előállítás	UF–RO
Fejlesztés alatt:	
Az oldószer visszanyerése	NF–RO
Pára visszanyerés	NF–PV
Nyálkátlanítás	UF–NF
Savtalanítás	NF
A kondenzátum visszanyerése	RO
A tokoferolok tisztítása	MF–UF–NF–RO
Az olajhidrogénezési katalizátor leválasztása (kiszűrése)	MF

3. táblázat: Az egyes membrántechnikai alkalmazások előnyei a növényolaj iparban (Vatai és mtsai 1998)

Alkalmazási terület	A membrán funkciója	Várható előnyök
Nyálkátlanítás	A foszfolipidek, színezőanyagok, és fémionok leválasztása	• Kisebb olajvesztesség • Fizikai finomításra alkalmas olaj • Kisebb derítőföld szükséglet • Kisebb víz és energiaigény • Jó minőségű lecitin előállítása
Savtalanítás	A szabad zsírsavak eltávolítása	• Vegyszermentes finomítási eljárás • Nincs szükség mosásra • A dezodoráló berendezés kisebb megterhelése • Jobb minőségű dezodorizációs desztillátum

Alkalmazási terület	A membrán funkciója	Várható előnyök
Katalizátor kiszűrése	Hidrogénezéshez alkalmazott nikkelkatalizátor és kolloid részecskék eltávolítása	• Kisebb olajvesztés • Kisebb szűrési segédanyag felhasználás • Kisebb mennyiségű szilárd környezetszennyező anyag
Oldószer visszanyerés (rekuperáció)	Oldószer visszanyerése újbóli felhasználásra	• Kisebb energiaigény • Egyszerű elválasztási eljárás
A hexán párák visszanyerése	Hexán visszanyerése a levegőből	• A megfelelő szabványok, előírások teljesítése • Kisebb hexán emisszió (hexán veszteség)
Gáz szeparáció	Dúsított nitrogén	• Olcsóbb eljárás • Nagy hatásfok • Költségmegtakarítás • Kisebb energia felhasználás
A mizscella szűrése	Szilárd részecskék eltávolítása	• Jobb minőségű lecitin előállítása nyálkátlanításkor • Kisebb centrifugális igény
Dezopárlat feldolgozása	Tokoferolok dúsítása és tisztítása	• Értékesebb termék • Magasabb minőségű termék előállítása
Lecitin frakcionálása	Foszfolipidek tisztítása, dúsítása	• Gyógyszeripari minőségnek megfelelő termék előállítása • Jobb minőségű, értékesebb termék
Szennyvíztisztítás	Tiszta víz előállítása	• Kisebb víztárolási önköltség • A víz visszaforgatása, újbóli felhasználása • A semlegesítésre alkalmazott szer (lúg) visszanyerése • A melléktermékek visszanyerése

A mizscella nyálkátlanítása membránszűréssel:

A napraforgó magokból az olajtartalom nagyobbik részét hexános extrakcióval nyerik ki, az ekkor keletkező *mizscellában* (hexán és olaj keveréke) a nyersolaj alkotói oldatot képeznek a hexánnal, melynek szűrhetőségi tulajdonságai kedveznek a membrán technikák alkalmazásának. A mizscella membrán nyálkátlanításakor az folyadékot mikro-, illetve ultraszűrőre vezetik, így csökkentve annak nyálka-, és egyéb szennyezőanyag tartalmát. Az ipari megvalósításhoz ez az eljárás áll a legközelebb.

A legkorábbi szabadalmat a témában Gupta (1977) jelentette be. Mérései szerint a hexánban képződő olaj mizscellák mérete 20 kDa vagy nagyobb, és ezért könnyen elválaszthatók ultraszűréssel. Iwama (1989), illetve Kim és munkatársai (2002) szójaolaj és hexán keverékét választották el ultraszűréssel. Poliimid anyagú ultraszűrő membránt állítottak elő fázis inverzióval (MWCO 20 kDa), melynek 90% fölötti foszfolipid visszatartása volt. Kísérleteik során 10-es

sűrítési arányt érték el. Lin és mtsai (1997) kereskedelemben fellelhető, hexánálló polimer (1 kDa MWCO) és poliamid (15 kDa MWCO) alapú membránokon szűrtek gyapotolaj-hexán miszcellát. A foszfolipid visszatartás 99% és 95 % volt. Pagliero és mtsai (2005) aszimmetrikus PVDF membránok nyálkavisszatartását vizsgálták. Napraforgó és szójaolaj miszcella szűrésekor a foszforvisszatartás 95% és 99% között változott. Egyes kutatók további, más anyagú membránokkal, illetve eljárások ötvöztetésével kísérleteztek (De et al. 1995, Wu és Lee 1999, Hafidi et al. 2005, Garcia et al 2005), vagy egyéb, ipari szempontból fontos paramétert vizsgáltak (Rangaswamy 2001, Ebert 1999). A kísérletekben szinte kivétel nélkül, minden kutató keresztáramú szűrést alkalmazott.

A nyersolaj nyálkátlanítása membránszűréssel:

A sajtolt, ún. „száraz” nyersolaj (nincs benne oldószer) membrános nyálkátlanítása elméletileg lehetséges, bár mindenképpen körülményesebb, már csak a nagyobb sűrűsége és viszkozitása miatt is. A feladat nehézségére utal, az ilyen irányú tudományos munkák kevés száma.

Az első publikációkat a témában Zhang (1996), illetve Subramanian (1997, 1998) jelentette meg. Zhang és mtsai saját készítésű poliimid, Subramanian és mtsai szilikon aktív réteggel rendelkező lapmembránokkal (10, 20, 30 nm pórusméret) nyers szója-, és repceolaj nyálkatartalmát csökkentették, megközelítőleg 93% és 96%-os visszatartással, a szűrő dead-end kialakítású volt. Subramanian-ék (1999) későbbi publikációjukban hidrofób és hidrofíl PTFE (politetrafluoroetilén, 100 nm, 1000 nm) és PVDF (polivinil-difluorid, 450 nm) membránokat vizsgálnak. Víz hozzáadásával 85-92% foszfolipid visszatartást értek el, viszont egy másik kísérletben kipróbált szilikon aktív rétegű membránokkal 99%-ra növelték a visszatartást. Ezen membránok hátránya a túlságosan alacsony szűrletfluxus. Alicieo és mtsai (2002) kerámia csőmembránnal (10 nm) és poliszulfon alapú hollow-fiber membránnal (100 kDa) szűrtek nyers szójaolajat keresztáramú kialakításban. A titániumoxid alapú kerámia membrán kiválóan számító 99%-os foszforvisszatartást mutatott. Moura és mtsai (2004) PES (poliéterszulfon) membránokkal választották el a nyálkaanyagokat szójaolajból dead-end szűréssel. Ezekkel a membránokkal 89%-os foszfolipid visszatartást sikerült elérniük.

Szinte mindegyik publikáció megemlíti, a membránszűrés során a nyálkatartalom mellett csökken továbbá a nyersolaj szabad zsírsav tartalma, az elszappanosítható anyagok és a klorofil mennyisége is, valamint a szín is javul (világosodik).

2.6. Olajszennyezések

Vizes közegben az olajok különböző formákban jelennek meg. Vannak az úgynevezett szabad-, diszperziót képző-, és emulgeált olajok. E három típust elsősorban az olajcseppek mérete alapján különböztethetjük meg. A szabad olajok átlagos cseppmérete nagyobb, mint 150 μm , a diszperziót képzőké 20 μm és 150 μm közötti, végül a stabil olaj-víz emulziót alkotóké kisebb, mint 20 μm .

Az emulziós kenőanyagok egyik fajtája olaj-a-vízben típusú emulzió. A két fő alkotón kívül az emulzió tartalmazhat még habzásgátló, baktericid, felületaktív, korróziót gátló anyagokat. Az emulzió összetételét a felhasználási terület dönti el.

Napraforgó olaj finomításakor az előviasztalanítás során keletkezik nagymennyiségben olaj-, és zsírtartalmú szennyvíz, melyet hagyományos módon kezelnek (bepárlás és derítés), de membrántechnika alkalmazásával energiamegtakarítás és jobb anyagkihozatal, illetve a folyamatba további kezelés nélkül visszavezethető víz lenne elérhető.

A vízminőség védelmére és a szennyvízelhelyezésre vonatkozó magyar jogszabályok a következők [www.kom.hu]:

- 203/2001. (X.26.) Korm. rendelet a felszíni vizek minősége védelmének egyes szabályairól,
- 240/2000. (XII.23.) Korm. rendelet a települési szennyvíztisztítás szempontjából érzékeny felszíni vizek és vízgyűjtőterületük kijelöléséről,
- 9/2002. (III.22.) KöM-KöVIM együttes rendelet a használt- és szennyvizek kibocsátási határértékeiről és alkalmazásuk szabályairól,
- 7/2002. (III.1.) KöM rendelet a használt- és szennyvizek kibocsátásának méréséről, ellenőrzéséről, adatszolgáltatásáról, valamint a vízszennyezési bírság sajátos szabályairól,
- 204/2001. (X.26.) Korm. rendelet a csatornabírságról.

2.6.1. Olajos szennyvizek tisztítása membránszűréssel

Az olaj-víz emulziók, vagy olajtartalmú szennyvizek membránszűrési elválasztását már több mint 30 éve kutatják intenzíven, a téma irodalma – a nyálkátlanításéhoz viszonyítva – igen gazdag. Goldsmith (1974) és Bhattacharyya (1979) már a '70 években ultraszűrő membránokkal sikerrel próbáltak különböző olajtartalmú szennyvizeket tisztítani. A ultraszűrő művelet során lejátszódó folyamatokat tárgyalják Lee (1984) és mtsai, illetve számos más kutató is (Hu et al. 1996, Kong és Lee 1999, Srijaroonrat et al. 1999). Eltérő anyagú és pórusméretű ultraszűrő membránokat számos kutató vizsgált (Hu et al. 1996, Faibish és Cohen 2001, Scott et al. 2001, Chang et al. 2001, Ochoa et al. 2003, Li et al. 2005, Benito et al. 2002, Hlavacek 1995, Koltuniewicz és Field 1996, Yang et al. 1995, Cheryan és Rajagopalan 1998, Hong et al. 2003),

ezek alapján azt mondhatjuk az ultraszűrés általánosan elfogadott módszer az olajos emulziók kezelésénél. Benito és mtsai (2002) ultraszűréseken alapuló, pilot méretű szennyvíztisztítót terveztek, véleményük szerint, a módszerük környezetileg és gazdaságilag is előnyös. Az ultraszűrés mellett, a mikroszűrés, a nanoszűrés, a fordított ozmózis és a membránesztilláció is alkalmas ilyen emulziók elválasztására (Mohammadi et al. 2003, Tomaszewska et al. 2005, Gryta és Karakulski 1999, Gryta et al. 2001, Lin és Lan 1995, Karakulski 1995), a dead-end mikroszűrést Koltuniewicz (1995, 2000) részletesen tárgyalja. Sridhar és mtsai (2002) fordított ozmózist alkalmaztak kifejezetten növényolajipari szennyvizek tisztítására igen jó eredménnyel. Más kutatók kísérleteikben, a hatékonyság javításának érdekében, az ultraszűrést egyéb eljárásokkal kombinálják. Mitrovic (1983) duál membrános megoldást javasol, mely megfelelő lapmembránokkal, hatékonyabb lehet a szimpla membrános műveletnél. Az erős koncentráció polarizáció és pórusedimentáció szinte minden szűrési módnál jelentős problémát okoz. Stabil olaj-víz mikroemulziók - környezetvédelmi előírásoknak megfelelő - kezelésére ezért, az előbbieken említett membrános eljárások (MF, UF, NF, RO) összekapcsolásával, vagy egyéb más módszerek (MD, biotechnológia) bevonásával kialakított többlépcsős eljárások alkalmasak a leginkább. Ultraszűrés és fordított ozmózis (ultraszűrő és ioncserélő (Lin és Lan 1995), illetve ultraszűrés és nanoszűrés összekapcsolásával (Karakulski 2002, Hilal 2004) igen jó eredmény érhető el (~99%-os olajvisszatartás). Az ultraszűrés tulajdonképpen az RO és NF membránokon jelentkező koncentráció polarizáció és eltömődés csökkentése miatt szükséges. Scholz és Fuchs (2000) membrán bioreaktorban tisztított olajos szennyvizet, 98-99%-os hatékonysággal. Az ultra-, és nanoszűrő membránok szűrletfluxusa kutatások szerint gáz buborékoltatásával is növelhető (Laboire et al. 1997, Ducom et al. 2002, Mayer et al. 2005). A membrán előtt az emulzióba juttatott gázbuborékok megakadályozzák az olajcseppecskéknek a membrán felületére jutását, illetve a már lerakódott cseppeket eltávolítják, így kisebb a koncentráció polarizáció és a szűrés során nem alakul ki az átjutást gátló gélréteg.

A fluxus csőmembránoknál tovább növelhető a csőben lévő áramlási viszonyok megváltoztatásával. Waal (1977) fluidágyat (fluidized bed) hozott létre üveggolyókból a csőmembránban, így jelentős energiamegtakarítást ért el. Holdich és mtsai (1998) olaj a vízben emulziót választottak szét, mikroszűrő cső membránon. Abban az esetben, amikor sima rudat vagy csavarmenet jellegű áramlásmódosítót helyeztek a csőben, lényegesen alacsonyabb üzemi nyomáson is hasonló szűrletteljesítményt értek el.

Olajos szennyvizek membránszűréseken alapuló tisztítása tehát, mára teljesen elfogadottá vált, az eljárás gazdaságosabb működtetése (visszatartás és szűrletfluxus növelése, eltömődés csökkentése, membrán élettartamának növelése) az elsődleges kutatási szempontok.

2.7. A statikus keverés alapjai

A membránszűrés ismertetéséből is kitűnik a koncentráció, szűrésre gyakorolt, sokrétű hatása. Például, normál esetben, a membrán két oldalán eltér az elegy összetétele, de a körülményektől függően változik a koncentráció a membrán felülete fölött is. A koncentráció emelkedése a membrán falához közel, illetve a gélréteg képződése azonban csökkenti a szűrés sebességét, esetleg rontja a visszatartást. Ezen negatív hatások azonban, a mérési paraméterek – köztük a megfelelő áramlási viszonyok, – helyes beállításával csökkenthetők (Cheryan 1998). Newtoni közegek ($\eta < 0.05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) - ilyenek például a vizes oldatok, - a legtöbb ipari alkalmazásnál turbulensen áramlanak, viszont rövid csőszakaszon ez a turbulencia nem elég ahhoz, hogy a hőmérséklet vagy koncentráció inhomogenitások kiegyenlítődjenek. A jobb keveredés, azonban nem csak a sebesség és a nyomás növelésével érhető el. A *statikus keverők*, olyan nem mozgó betétek, amelyek az áramlás kinetikáját felhasználva intenzív keresztirányú keverést létesítenek. Definíció szerint, a statikus keverőkkel elérendő műveleti cél a sebesség-, a hőmérséklet-, és koncentráció-mező egyenkénti vagy kombinatív kiegyenlítése (Németh 1995). A szakirodalom számos típust megkülönböztet, ilyenek például a csavarvonalú perdítőelemek. Ilyen perdítőelemet mutat be a 18. ábra (lásd 4.2. fejezet). Jól megfigyelhetők az egyes keverőelemek, melyek egymáshoz képest 90° -ban elfordítva követik egymást, továbbá az, hogy egy jobbos elterelést balra irányuló terelés követ. Kutatások szerint, ha növeljük a folyadék áramának turbulenciáját a membránban (cső), csökken az ultraszűrés elméletében ismertetett koncentráció-polarizáció, gélréteg képződés és póruseltömődés is. Kutatók tej szűrésénél figyelték meg, hogy mikro-, és ultraszűrő csőmembránnál, statikus keverővel (Kenics) is növelhető a szűrletfluxus, illetve csökkenthetők az üzemi költségek (Hiddink et al. 1980, Krstic et al. 2002). Hasonló eredményre jutottak más kialakítású turbulencia-növelőkkel és más kialakítású membránokkal is (Waal és Racz 1989, Gupta et al. 1995, Bellhouse et al. 2001, Costigan et al. 2002, Krstic et al. 2003 és 2005). Fontos megjegyezni, hogy stabil olaj-víz emulzió, statikus keverővel kombinált membránszűrési tisztítását, egyáltalán nem említi a szakirodalom.

2.8. Membránszűrés gázbefúvatással

Az ultraszűrő membránok eltömődése, az előbbieken már említett módon, gáz folyadékba való bebuborékolatásával is csökkenthető. Az adott gázt közvetlenül a folyadékáramba vezetik, így kétfázisú, gáz/folyadék áram jön létre. Levegő bebuborékolatása kutatók szerint hatásosan csökkenti a koncentráció-polarizációs réteget és a hagyományos keresztáramú módszerrel összehasonlítva, figyelemre méltó a fluxus növekedése üregesszál és csőmembránoknál (Laboire et

al. 1998, Cabassud et al. 2001, Cui és Wright 1994). Cui és Wright (1996) dextrans, szárított dextrans és BSA oldat ultraszűrésekor 60 – 320 %-os fluxusnövekedést értek el, továbbá rámutattak arra is, hogy a membrán pozíciója (függőleges vagy vízszintes) és az áramlás iránya (felfele vagy lefele) befolyásolják a hatékonyságot. Olaj-víz emulzióval történt kísérletek száma csekély. UM és mtsai (2001) szerint nitrogén injektálása pozitív hatással volt a turbulenciára és ezzel együtt a fluxusra, de negatív hatásként megemlíti az aktív membránfelület csökkenését, amit a pórusokat kitöltő gázbuborékoknak tulajdonítható. Véleményük szerint a gázbefúvatás hatása az elegybe bejutó gáz mennyiségétől függ. Optimális áramnál nő a fluxus, viszont csökkentve ezt az értéket a fluxus akár a hagyományos szűrésénél is alacsonyabb lehet.

A gázbefúvatás, illetve a gáz/folyadék kétfázisú áram, tehát igen hatékonyan javítja az ultraszűrést. Az eljárás viszonylag egyszerűen növeli a fal melletti nyíróerőt és csökkenti a modulon jelentkező nyomásesést, de hatékonysága elmarad, például a statikus keverőétől. A módszer fő korlátja a gáz eloszlása, illetve ennek irányítása. Derradji (2000) a megfelelő gázelosztáshoz Sulzer statikus keverőt épített a membránmodul és a gázbefúvatás közé. Így a hagyományos keresztáramú ultraszűréshez képest 180%-os fluxusnövekedést ért el nátrium-alginát szűrésekor.

3. CÉLKITŰZÉSEK

A membrános nyálkátlanításnál kitűzött céljaim a következők voltak:

- Napraforgó olaj szűrletében 10 mg/kg-nál alacsonyabb foszfortartalmat biztosító membrán keresése.
- A szűrletfluxus növelésének-, illetve fenttarthatóságának (kondicionálásának és tisztítatóságának) vizsgálata.

Az olajos szennyvizek membrános kezelésének céljai a következők voltak:

- Modelloldattal történő kísérletekkel a leghatékonyabb membránszűrési módszer és membrán kiválasztása (a membránnak 50 mg/L alatti olajtartalmat kell biztosítania a szűrletben).
- A statikus keverés membránszűrésre kifejtett hatásának vizsgálata az energiamegtakarítás szempontjából.
- Statikus keverés és gázbefúvatás membránszűrésre kifejtett együttes hatásának vizsgálata az energiamegtakarítás szempontjából.

4. ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK

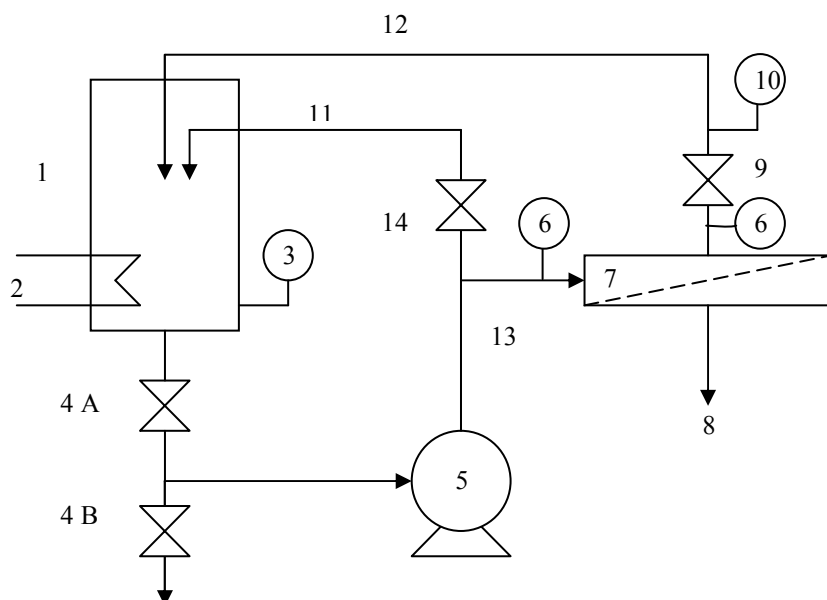
4.1. A membrán nyálkátlanítás eszközei és körülményei

A növényolaj nyálkátlanítási kísérleteimet a Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Karának, Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszékén tervezett és kivitelezett, laboratóriumi membránszűrő berendezésen hajtottam végre (13. ábra). A berendezés „cross-flow” (keresztáramú) elrendezésben üzemel, sajátossága, hogy a szokásosnál kisebb táptartállyal és igen rövid csőrendszerrel rendelkezik, így gyorsabb a hőmérséklet beállítása és homogén a hőmérséklet-eloszlása, továbbá kisebb térfogatú betáp oldat szükséges az üzemeltetéshez (főképp a kondicionáló/tisztító oldószerek drágák), illetve könnyebben tisztítható.

A berendezés elemeit a 12. ábra mutatja be részletesen. Egy adott mérés megkezdése előtt, a szürendő folyadékot a táptartályba [1] helyezzük, illetve beállítjuk a tartály hőmérsékletét [2]. A szürendő oldatot szivattyú [5] áramoltatja a tartályból a membránig [7], és egy visszavezető csövön [12] a membrántól a táptartályba. Ily módon jön létre a membránszűrés hajtóerejét jelentő túlnyomás a csőrendszerben, nagysága (és a térfogatáramé is) egy „by-pass” vezetékekkel [11] és két nyomásszabályozó szeleppel [14, 9] állítható be. A mérés végeztével, a rendszer egy csap [4 B] nyitásával üríthető. A membránon áthaladó folyadék a szűrlet vezetéken [8] keresztül jut a szabadba, térfogat-, vagy tömegárama itt mérhető.

A membrán felület nagyságának ismeretében a térfogatáramból kiszámítható a fluxus (1). Méréseim során a permeátum térfogatáramát mérőhenger és stopperóra segítségével határoztam meg. Üzem közben, amikor nem történt fluxus mérés a szűrletet a táptartályba visszakerintgettem.

Kísérleti anyagnak, a napraforgómag préselése során keletkezett napraforgó nyersolajat és finomított napraforgóolajból (Vénusz) és nyálkaanyagból álló modelloldatot használtam. A betáplált nyersolajból, a maradékból és a keletkezett szűrletből vett minták foszfátid tartalmának meghatározásához az analitikai vizsgálatokat a BUNGE Rt. (volt Cereol Rt.) kutatóközpontjában végezte el. A minták pontos foszfortartalmának meghatározásához a klasszikus fotometriás módszert alkalmazzák. Foszfortartalom meghatározása *foszfo-vanado-molibdenát sárga színreakciója* alapján (MSZ 19810-84) történt.



12. ábra: A nyálkátlanításnál használt membránszűrő berendezés vázlatos ábrája.

- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| 1. Táptartály | 8. Permeátum vezeték |
| 2. Hőmérséklet szabályozás | 9. Térfogatáram-szabályozó szelep |
| 3. Hőmérő | 10. Térfogatáram mérő |
| 4 A, B. Csapok | 11. By-pass vezeték |
| 5. Szivattyú | 12. Retentátum |
| 6. Nyomásmérők | 13. Betáp |
| 7. Membránmodul a membránnal | 14. Térfogatáram-szabályozó szelep |



13. ábra: A laboratóriumi membrános nyálkátlanító.

Az egységnyi idő alatt keletkezett szűrlet mennyiségét befolyásolni lehet a túlnyomás, a recirkulációs térfogatáram, és a hőmérséklet változtatásával.

Az új membránokat gyártásuk után a hosszabb tárolhatóság és a pórusszerkezet megőrzése érdekében különböző anyagokkal tartósítják, ilyen például a glicerinnel. Ezt célszerű a kísérletek

megkezdése előtt mosással eltávolítani, ezért az új, még nem használt membránokat desztillált vízzel tisztítottam a gyártó által megadott tiszta víz fluxus eléréséig. A viszonylag magas hőmérséklet beállításával (50-60 °C) és felületaktív anyag adagolásával gyorsítottam a konzerváló szer eltávozását. Ezután következett a tiszta oldószerek (víz, szerves oldószerek) fluxusának meghatározása.

A kereskedelmi forgalomban lévő membránok túlnyomó része vizes (poláros) közegekhez készül. A nyersolaj viszont apoláros jellegű, ezért előnyös lehet a membrán felületén, illetve a membrán pórusok felületén a polaritás megváltoztatása/csökkentése. Kísérleteim során szerves oldószert használtam az apoláros körülmények beállításához, azért, hogy a pórusokon az olaj könnyebben áthaladhasson. A *kondicionáló oldószerek* propil-alkoholt (*i*-propanol) és etil-alkoholt (etanol) alkalmaztam elsősorban gazdasági és biztonsági szempontok miatt. A kondicionálás *első lépésében* szerves oldószert keringtettem a rendszerben mintegy 15-20 percig, hogy a leeresztés után a csövekben (illetve a rotában, a szivattyúban, a membrán házban, stb.) maradt víz minél jobban felhíguljon, és az apoláros állapot felé tolódjon a membrán. *Második lépésként* a teljesen hidrofób környezet kialakítása érdekében újra tiszta szerves oldószert keringtettem a membránszűrőn 30 percig. Az üzemi hőmérséklet 35-40 °C volt. Fontos megjegyezni, hogy a kondicionálás időtartama membrántól függően, akár több óráig is eltartott. A kondicionálás után meghatároztam a tiszta oldószert fluxusát, a vízfluxus méréséhez hasonlóan, a membrán tisztaságának későbbi ellenőrzéséhez.

Ezután kezdődhetett a nyersolaj szűrése. A mérések 50-60 °C-on zajlottak, 200-400 L/h térfogatáramnál, az alkalmazott üzemi nyomást 1 és 5 bar között változtattam. Mivel a nyersolaj nagy mennyiségben tartalmaz szennyezőanyagokat, a membránok idővel eltömődtek. Az erősen leragadt nyálkát az olajszűrés után öblítésre és mosásra használt propanol sem tudja maradéktalanul eltávolítani, ezért *intenzív mosásra* van szükség. Ehhez először desztillált vizes öblítéssel eltávolítottam a szerves oldószert maradványait, illetve, így újra hidrofíl körülményeket állítottam be a szűrőrendszerben. Az öblítés időtartama 30 perc, hőmérséklete 60 °C volt. Intenzív mosáshoz 2%-os mosószert keringtettem a rendszerben 60 °C-on, a membrán felületének tisztításakor 1 bar bemeneti nyomáson, a membrán pórusainak tisztításakor 4-5 bar-on, a kiindulási tiszta víz-fluxus eléréséig.

A kísérletekben vizsgált membránok igen széles tartományt ölelnek fel, pórusméretük a mikroszűrők esetében 20 és 100 nm, míg az ultraszűrő esetén a vágási érték 6-55 kDa közé esik, illetve anyaguk is változatos (PVDF-polivinilidén-difluorid, PP-polipropilén, PS-poliszulfon). Az alkalmazott membránokat a 4. táblázat foglalja össze.

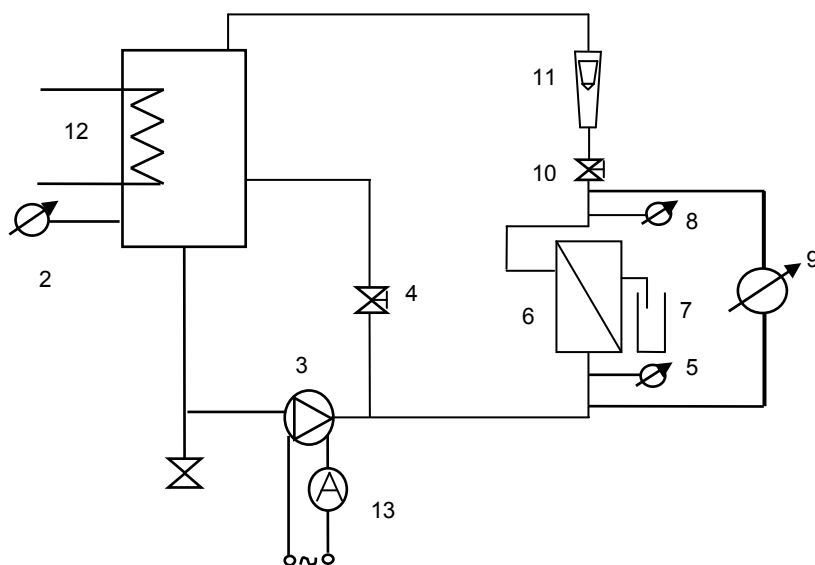
4. táblázat: Növényolaj nyálkátlanításra alkalmazott membránok.

	Membrán jelölése	Típusa	Anyaga	Pórusméret
1.	FSV100	Lap	PS	100 kDa
2.	FP055a	Lap	PVDF	55 kDa
3.*	PP2N	cső	PP	20 kDa
4.	SP015a	Lap	PS	15 kDa
5.	SP102	Lap	PS	6 kDa
6.*	TI-70-100-Z	Cső	ZrO ₂	100 nm
7.	TI-70-20-Z	Cső	ZrO ₂	20 nm

* -al jelölt membránokon történt a szerves oldószerrel történő kondicionálás vizsgálata.

4.2. Az olaj-víz emulzió szétválasztásának eszközei és módszerei

A stabil olaj-víz emulzió tisztítására irányuló kísérleteket szintén a Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Karának Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszékén összeállított membránszűrő berendezésen végeztem (14. és 15. ábrák). A kialakítása alkalmassá teszi besűrítési kísérletek kivitelezésére, az alkalmazott szűrési mód, a nyálkátlanításhoz hasonlóan most is keresztáramú volt.



14. ábra: Az olaj-víz emulzió tisztítására használt berendezés elvi ábrája.

- | | |
|-----------------|-------------------------|
| 1. Táptartály | 8. Nyomásmérő |
| 2. Hőmérő | 9. Nyomáskülönbség-mérő |
| 3. Szivattyú | 10. Szelep |
| 4. Szelep | 11. Rotaméter |
| 5. Nyomásmérő | 12. Termosztát |
| 6. Membránszűrő | 13. Ampermérő |
| 7. Mérőhenger | |



15. ábra: Az olaj-víz emulzió tisztítására használt membránszűrő berendezés.

A membránszűrő keresztáramban működik. A szűrletet mérőhengerbe [7] gyűjtöttem. A táptartályban lévő emulzió állandó hőmérsékletét a LAUDA E100 [12] típusú termosztát biztosította. A tartály falát szigetelés borítja azért, hogy az emulzió hőmérséklete minél kisebb mértékben ingadozzon. A berendezésben a folyadék árama két körön mehet végbe. Az egyik kör a szivattyún [3], a szűrőn [6] és a térfogatáramot mérő rotaméteren [11] át vezet a táptartályba, míg a másik egy megkerülő hurok. Erre azért van szükség, mert a szivattyú fordulatszáma nem szabályozható. A kívánt nyomás és térfogatáram értékek a szabályzó szelepekkel [4; 10] állíthatók be. A szűrőmodul áramlásirányú bevezető része előtt [5], és kimeneti része után [8] nyomásmérők a szűrőn tapasztalható nyomáscsökkenést mérik. Alkalmazásuk a statikus keverővel véghezvitt mérések során vált kiváltképp fontossá. A nyomáskülönbség mérésének pontossága érdekében egy harmadik, differenciál nyomásmérőt [9] is felszereltünk. Ez a membránon tapasztalható nyomáscsökkenést egyben, közvetlenül méri, így megkönnyíti a nyomásmérők leolvasását. Az emulzió hőmérsékletét a tartályba épített hőmérővel [2] mértem.

A kísérletek során műanyag lap-, és kerámia csőmembránokat alkalmaztam, melyek tulajdonságait az 5. táblázat mutatja be.

5. táblázat: A olaj-víz emulzió elválasztásához használt membránok.

	Membrán jelölése	Típusa	Anyaga	Pórusméret
1.	BFM 70100-P	Lap	PAEK	100 kDa
2.	TI-70-50-Z	Cső	Cirkónium-oxid	50 nm
3.	TI-70-20-Z	Cső	Cirkónium-oxid	20 nm

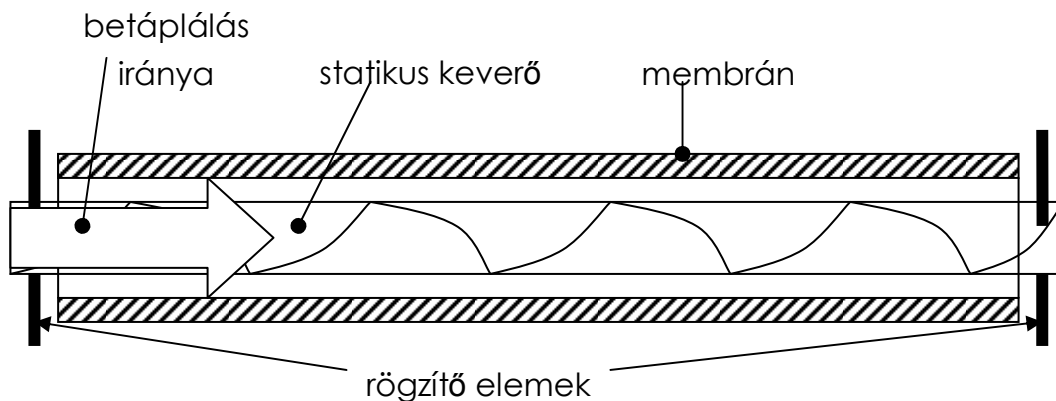
Kísérleti anyagnak stabil olaj-a-vízben emulziót használtam, melyet MOL Unisol hűtő-kenő folyadékból állítottam elő desztillált víz hozzáadásával. A hűtő-kenő folyadék makroemulziós ásványi olaj. Az olajból és ioncserélt vízből 0,5 és 5 m/m% koncentrációjú emulziókat készítettem. Az általam választott koncentrációk megfelelnek az ipari környezetben is alkalmazottaknak. Az emulzió tejszerű, nagy stabilitású folyadék, kémhatása közel semleges. Az 5 m/m% koncentrációjú emulzió sűrűsége $0,9812 \text{ g/cm}^3$. A felhasznált ioncserélt víz dinamikai viszkozitása $0,65 \cdot 10^{-12} \text{ Pas}$, 50°C -on.



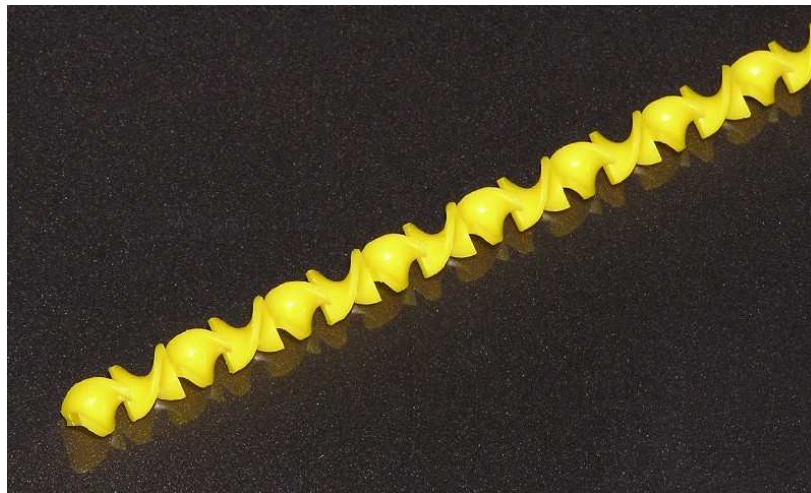
16. ábra: A kerámia csőmembrán és szerelvényei.

A kerámia csőmembránoknál a szűrletfluxus további növelése érdekében, statikus perdítőelem került beépítésre a retentátum oldalra a 17. ábra szerint. A kereskedelemben kapható Kenics (Omega, USA) keverők igen jó hatásfokúak, az FMX8124-AC típus mértani paraméterei (6,35 mm átmérő) szinte ideálisak a laboratóriumi csőmembránokhoz, ezeknek 6,8 mm belső átmérőjük (18. ábra). A keverő a hossza 152,4 mm és 24 perdítőelemet tartalmaz. A csőmembrán

hossza azonban 250 m, ezért a keverőt meg kellett toldani, így a teljes csőhosszba összesen 40 perdítőelem lett beépítve. A statikus keverő anyaga poliacetát, ami jól ellenáll mind a fizikai igénybevételnek, mind a szerves oldószereknek.



17. ábra: A statikus keverő elhelyezkedése a csőmembránban.



18. ábra: A kísérletekben alkalmazott Kenics statikus keverő.

A membrán tisztítása után ionmentes vízzel végeztem fluxusméréseket. A berendezést 0,1 m/m%-os NaOH oldattal illetve 0,1 m/m%-os ULTRASIL-11 (Ecolab) oldattal mostam, melynek mennyisége 4 liter volt. Ezzel az összeállítással értem el a leghatékonyabb tisztítást. A mosást magas hőmérsékleten (80°C), és magas térfogatáramon (300 l/h) végeztem. A tisztítás kezdetben túlnyomás mentesen, majd bizonyos idő elteltével 0,5 bar túlnyomáson történt. A tisztítás ideje 45 perc volt. Egy mosás alkalmával egyszer cseréltem a mosófolyadékot.

A kész olaj-víz emulzió táptartályba öntése után megmértem az oldószerfluxusokat különböző paraméterek, és statikus keverő használata illetve mellőzése mellett. Az így kapott fluxusokból az oldószer dinamikai viszkozitása ismeretében meghatároztam a teljes ellenállást. Ezek után csapvízzel átöblítettem a rendszert, és ioncserélt vízzel ismét méréseket végeztem.

Tulajdonképpen az öblítés lemosta a polarizációs réteget és a kapott mérési eredményekből meghatározhattam a membrán eltömődését.

Az emulziós kísérlet végeztével ismét átöblítettem a rendszert, majd mosószeres mosás következett. A mosás végén ismét öblítés majd újbóli fluxusmérés következett. A mosás addig folyt, amíg az eredeti vagy ahhoz közeli tiszta vizes fluxusértékeket nem kapunk.

A statikus keverő és a keverő nélküli eljárások összehasonlításához a következő képleteket alkalmaztam (Krstic et al. 2002): A fluxus növekedés (FI) megmutatja, hogy a hagyományos üzemmódhoz képest a statikus keverő beépítésével hogyan változik a membránon áthaladó szűrlet mennyisége. Amennyiben értéke pozitív a abban az esetben a fluxus nőtt.

$$FI = \frac{J_{p,SM} - J_{p,NSM}}{J_{p,NSM}} \cdot 100 \quad (21)$$

$J_{p,SM}$ - permeátum fluxusa statikus keverő alkalmazásával

$J_{p,NSM}$ - permeátum fluxusa statikus keverő nélkül

“P” a folyadék kerintgetéséhez szükséges teljesítményt fejezi ki (W):

$$P = Q \cdot \Delta P \quad (22)$$

ahol,

Q - sűrítmény recirkulációs térfogatárama (m^3/s)

ΔP - a membráncsőben áramló retentátum nyomásesése (Pa)

Az egy köbméter szűrlet kinyeréséhez szükséges energia (E) meghatározható a mérési adatok alapján a (22) egyenlet segítségével (J/m^3):

$$E = \frac{P}{J_p \cdot A} \quad (23)$$

ahol,

A - a membrán hasznos felülete (m^2)

A PR érték összehasonlítja a hagyományos és a keverővel végzett kísérletekhez szükséges teljesítményt, azaz a statikus keverő okozta teljesítmény-csökkenés változását mutatja %-ban. Tehát ha értéke pozitív akkor kisebb a berendezés teljesítmény igénye, ha negatív, nő a berendezésünk teljesítmény felvétele statikus keverő beépítése után:

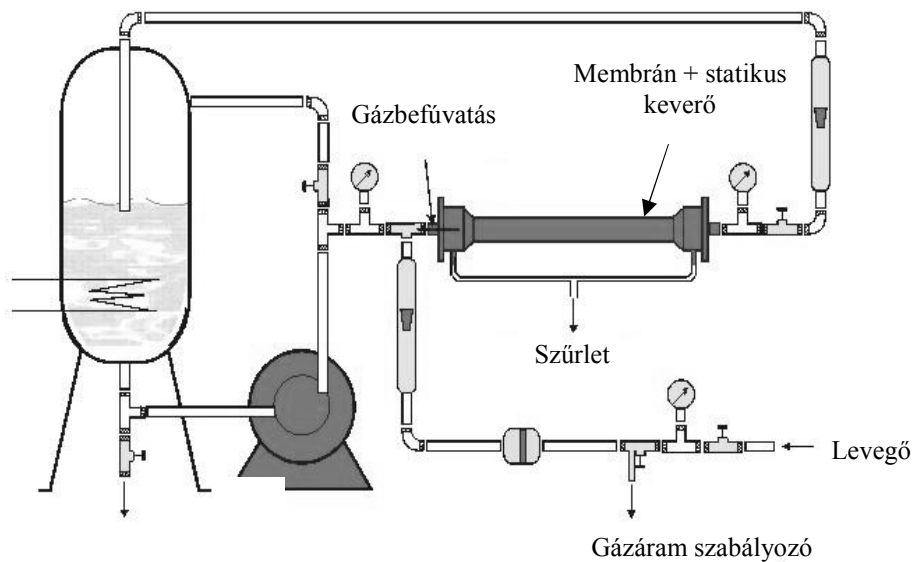
$$PR = \frac{P_{NSM} - P_{SM}}{P_{NSM}} \cdot 100 \quad (24)$$

Kiszámítva az energia megtakarítást (ER) jól látható, hogy végső soron gazdaságosabb lett-e a művelet vagy sem. Amennyiben ER pozitív akkor energiát takarítunk meg a statikus keverővel:

$$ER = \frac{E_{NSM} - E_{SM}}{E_{NSM}} \cdot 100 \quad (25)$$

A gázbebuborékolatás és statikus keverő együttes hatásának vizsgálatához a már bemutatott berendezés lett átalakítva úgy, hogy gáz (levegő) bevezetése a membránmodul elé került (19. és 20. ábrák). A gáz nyomása, hőmérséklete, térfogatárama a beinjektálás előtt meghatározható. A membránszűréshez a már ismertetett, 20 nm pórusméretű TI-70-20-Z membránt használtam. A statikus keverő ebben az esetben is a csőmembrán belsejébe került, úgy hogy azt teljes hosszában kitöltse.

A modelloldat 5 %-os Unisol-víz emulzió volt, mérésenként 8 liter volt a kiindulási térfogata. A mérések 50 °C hőmérsékleten zajlottak. A recirkulációs térfogatáram 100 és 150 L/h volt, a bebuborékolatott levegő térfogatáramát 20 és 100 L/h között változtattam.



19. ábra: Gázbefűvátás laboratóriumi membránszűrőn



20. ábra: Fénykép a gázbefűtatással és statikus keverővel kombinált membránszűrőről.

A folyadékba jutó buborékok mérete és eloszlása fontos kérdés, ennek számításához általában a látszólagos sebességet használják, ellentétben a membrántechnikában elterjedt térfogatárammal. A kétfázisú (gáz/folyadék) rendszer áramlása leegyszerűsítve háromféleképpen történhet vízszintes csövekben: buborékosan, buborékdugósan és gyűrűsen (folyadékfilm formájában). A jelleg meghatározható a gáz „hold-up” (ε) ismeretében. A látszólagos gáz (v_G) és folyadék sebesség (v_L) meghatározása a következő egyenletek alapján történt:

$$v_G = \frac{Q_G}{S} \quad \text{és} \quad v_L = \frac{Q_L}{S} \quad (26)$$

ahol, Q_G és Q_L a gáz, illetve a folyadék térfogatárama, S a membránszűrő hasznos keresztmetszete (számításoknál a csőmembrán belső keresztmetszete).

A gáz folyadékban való áramlásának jellegét mutatja meg a gáz „hold-up” (ε), aminek a definíciója a következő:

$$\varepsilon = \frac{v_G}{v_G + v_L} \quad (27)$$

Amikor $\varepsilon < 0,2$ a kétfázisú rendszerben a gáz buborék formában, viszonylag egyenletes eloszlással áramlik. Ha $\varepsilon = 0,2-0,9$, akkor beszélhetünk buborékdugós áramlásról, ekkor a gáz

egymás után nagy buborékdugókat formál a cső felső részén, amely a közepes folyadéksebességnél nagyobb sebességgel áramlik, Ilyen típusú áramláskor a buborékok veszélyes rezgéseket kelthetnek. Amennyiben $\varepsilon > 0,9$, a gáz túl nagy sebességgel kerül a csőbe, ekkor a folyadék a fal mentén, vékony rétegben folyik, a gáz belső magot alkot (majdnem kitöltve a teljes keresztmetszetet) és a folyadék egy részét permetként szállítja.

A megfelelő mennyiségű gáz beinjektálása mellett, a másik fontos kérdés a rendszer gazdaságossága. A gázbeburékoltatás hatásának energetikai vizsgálatához a (23) összefüggés módosítására van szükség. A permeátum egységnyi térfogatra vonatkoztatott energiafelhasználás (E) az összevont hidraulikus és pneumatikus energia, illetve a permeátum áramának hányadosából meghatározható:

$$E = \frac{Q_L \cdot \Delta P + \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \cdot P_D \cdot Q_{G,D} \cdot \left[\left(\frac{P_U}{P_D} \right)^{\left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)} - 1 \right]}{J_p \cdot A} \quad (28)$$

ahol, P_U a bemeneti, P_D a kimeneti nyomás, $Q_{G,D}$ a gáz térfogatárama P_D nyomáson, γ a fajhőviszony (c_p/c_v).

Az energetikai összehasonlításhoz azonban, egy egyszerűsített, a gáz/folyadék kétfázisú áram (Q_{G-L}) alapján számított energiaszükséglet meghatározható. A permeátum egységnyi térfogatra vonatkoztatott energiafelhasználást (E) tehát a következő, egyszerűsített képletből számoltam:

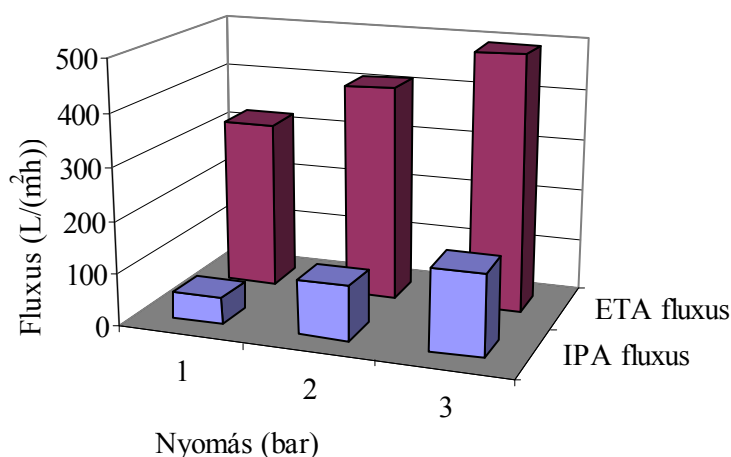
$$E = \frac{Q_{G-L} \cdot \Delta P}{J_p \cdot A} \quad (29)$$

Az olajtartalom mennyiségi meghatározása abszorpciós spektrofotometriai eljárás alapján történt a Miltron Roy gyártótól származó Spectronic Genesys 5 típusú spektrofotométeren. Az olaj-víz emulziók a látható fény tartományába eső 600 nm hullámhosszú megvilágítás esetén mutatnak abszorbancia maximumot. A méréshez használt küvetták anyaga optikai üveg volt.

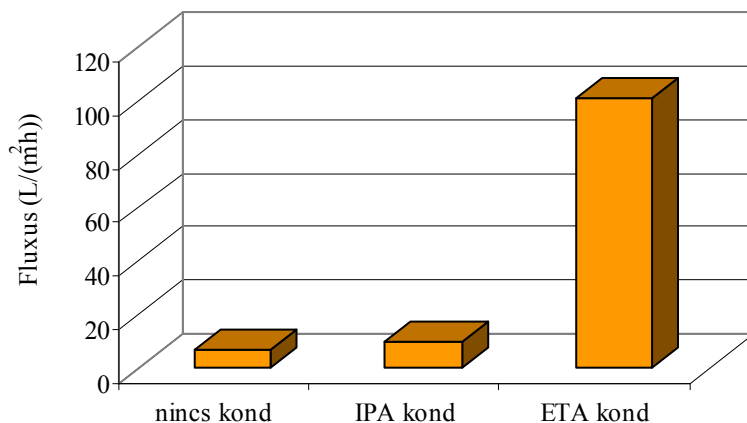
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. A szerves oldószerekkel történő kondicionálás hatása a növényolaj membránszűrésére

Kétféle szerves oldószert, tiszta izopropil-alkoholt és etil-alkoholt alkalmaztam a membránok kondicionálására azért, hogy megvizsgáljam befolyásolják-e az olaj szűrését és ha igen, hogyan. A kísérleteket két, eltérő anyagú membránon, a PP2N műanyag (polipropilén),- és a TI-70-100-Z kerámia (ZrO_2) csőmembránokon végeztem el. A 21. ábra mutatja be a tiszta oldószerek fluxusának nyomásfüggését a PP2N membránon. Jól megfigyelhetően az etil-alkohol fluxusai, a vizsgált nyomástartományban, minden esetben magasabbnak adódtak. Az oldószeres öblítés után a nyers napraforgóolaj fluxusai kerültek meghatározásra. A mérési adatok alapján, az etil-alkoholos kondicionálás jobban segítette az olaj áthaladását, nagyobb fluxust eredményezve (22. ábra).

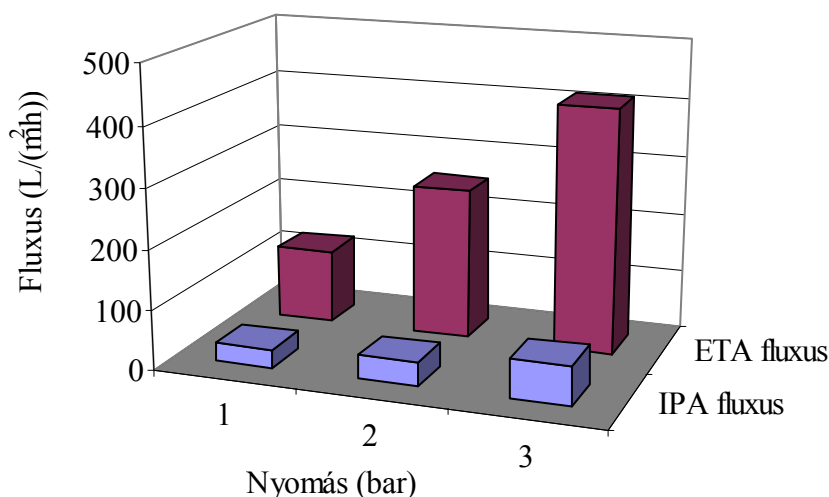


21. ábra. Az i-propil alkohol (IPA) és az etil-alkohol (ETA) fluxusai a PP2N membránon

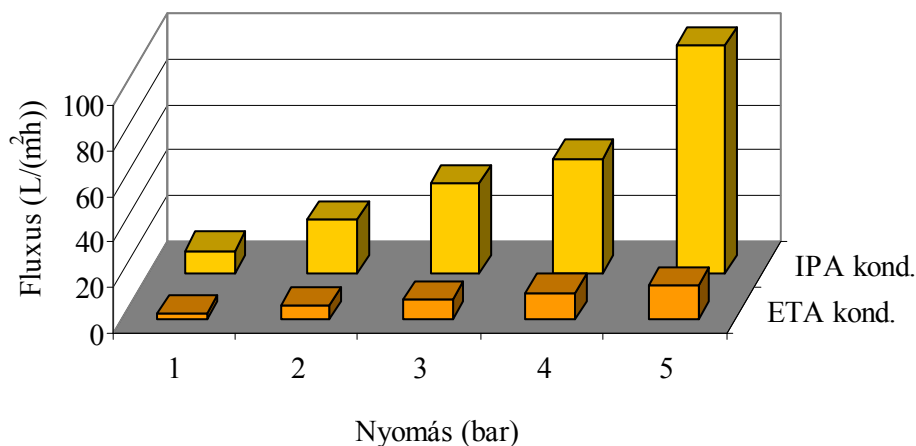


22. ábra: A napraforgóolaj fluxusai különböző kondicionálással a PP2N membránon

A TI-70-100-Z membránon meghatározott etil-alkohol és izopropil-alkohol fluxusokat a 23. ábra foglalja össze. Ezen a membránon is az etil-alkohol haladt át nagyobb szűrletteljesítménnyel. A kondicionálás utáni olaj szűrésénél, azonban azt tapasztaltam, hogy megfordult az eddigi tendencia, az i-propil-alkohollal kondicionált membránon volt a fluxus magasabb (24. ábra).



23. ábra: Az i-propil alkohol (IPA) és az etil-alkohol (ETA) fluxusai a TI-70-100-Z membránon.



24. ábra: A napraforgóolaj fluxusai különböző kondicionálással a TI-70-100-Z membránon.

Összegezve a tapasztaltakat elmondható, hogy a különböző membránok szerves oldószerrel történő kondicionálása kedvező hatással van az olajszűrés sebességére. Feltételezhető, hogy amikor apoláros oldószer tölti ki membrán pórusait, a hidrofób olajcseppecskék könnyebben bejutnak oda, illetve haladnak át rajta, vagyis egyfajta módon csökken a membrán ellenállása.

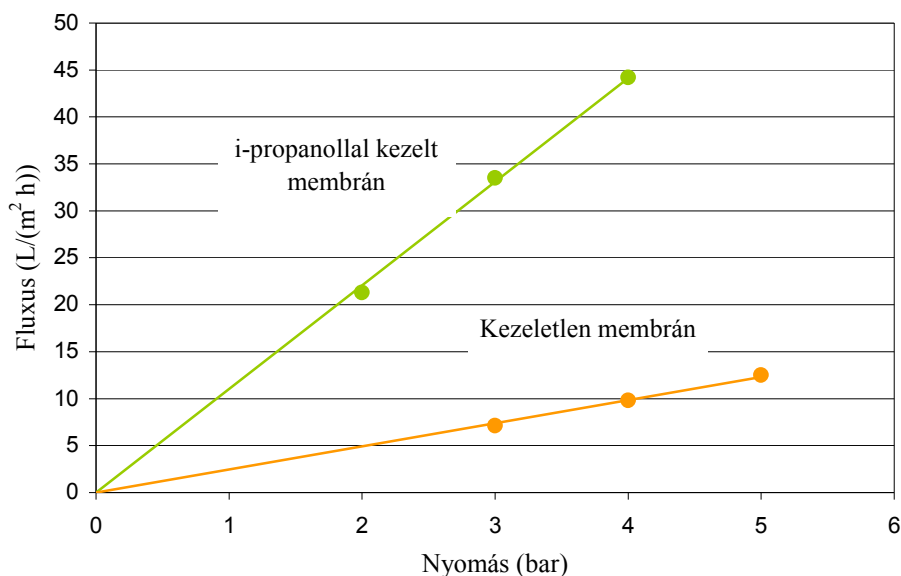
5.2. A membrán nyálkátlanítás eredményei: a műanyag membránok viselkedése

Az FSV100 lapmembránnal végzett kísérletek:

A tiszta oldószer (víz, etanol) fluxusok meghatározása után a napraforgó présolaj fluxus-nyomás összefüggését vizsgáltam. Az etanol magasabb olajfluxust eredményezett műanyag alapú membrán használatakor, ezért alkalmaztam ezt a szerves oldószert. Az olaj, – bár a poláros környezet elvileg nem a legmegfelelőbb, - áthaladt a membrán pórusain, mérhető permeátum fluxust eredményezve. Ezt, a viszonylag nagy pórusméretnek tulajdonítottam (100 kDa).

Az olaj fluxusainak (25. ábra) különböző nyomásokon való meghatározása után a berendezést, illetve a membránt tiszta etanollal tisztítottam, majd az etanol fluxus-nyomás összefüggését vizsgáltam.

Az etanolos kondicionálás után ismét megvizsgáltam az olaj fluxusának nyomásfüggését. A kísérlet, bár némileg alacsonyabb hőmérsékleten zajlott, mint az első olajsűrítés, a kondicionálás hatására lényegesen magasabb fluxus értékeket hozott, mint az első esetben (25. ábra).



25. ábra: Az olaj fluxus-nyomás diagramja etanolos kezelés előtt és után (FSV100 membrán).

A fluxusnövekedést vizsgálva azt tapasztaltam, hogy az FSV100 membránnál a szerves oldószeres kezelés hatására átlagosan 460 %-kal nőtt a nyersolaj-sűrlet fluxusa.

Az FSV100 membránnal végzett kísérleteim során az oldószerek és az olaj fluxus értékeinek nyomástól való függésén kívül vizsgáltam a membrán - és a polarizációs réteg ellenállását is. A

membránellenállás kísérletileg meghatározott, illetve a polarizációs réteg ellenállásának számolt értékeit a 6. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adataiból látszik, hogy az etanollal való kondicionálás hatására a membrán ellenállása 50 %-kal csökkent a kezeletlen membránhoz képest, ami megmagyarázza a fluxus növekedését. A polarizációs réteg ellenállása nagyságrendileg megegyezik a kezeletlen membránéval.

A olajmérés során a kiindulási anyagból, a szűrletből és a sűrítményből is mintát vettem, majd a BUNGE Rt. Kutató Intézetének laboratóriumában meghatározásra került a minták foszfor tartalma, amiket a 7. táblázatban tüntet fel.

6. táblázat: Membránellenállás és a polarizációs réteg ellenállása az FSV100 membránon.

Membránellenállás - R_M (1/m)	R_M - kezelt membrán esetén (1/m)	Polarizációs réteg ellenállása - R_P (1/m)
$2,06 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$2,86 \cdot 10^{11}$

7. táblázat: Napraforgó olaj szűrésének analitikai eredményei az FSV100 membránon.

	Betáp oldat	Szűrlet	Visszatartás (%)
Foszfor tartalom (mg/kg)	297	233	21,5

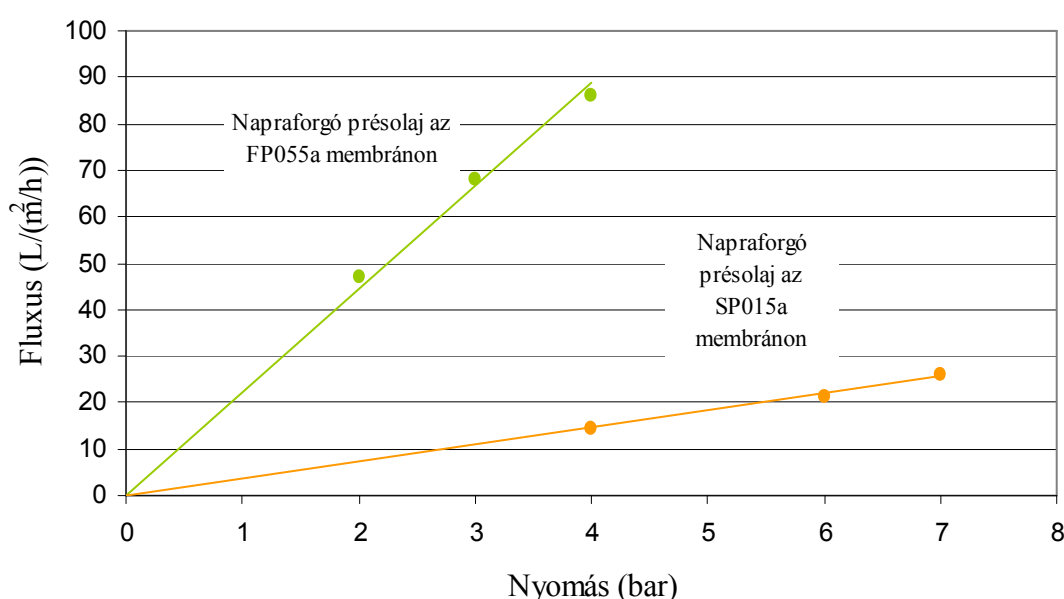
Az FSV100 membrán alkalmazásával végzett kísérletek során sikerült a napraforgó présolaj membránszűrése viszonylag magas fluxus értékek mellett, de az elválasztás - ahogy azt az kismértékű visszatartás is mutatja, feltehetően a membrán nagy vágási értéke miatt – az ipari elvárásokhoz túlságosan alacsony volt. A kísérletek a nagy pórusmérettől a kisebb felé haladnak (100 kDa → 6 kDa), az FSV100 membrán volt az első amit kipróbáltam növényolaj nyálgátlanításra és igazolta azt, hogy hidrofíl membránon is szűrhető olaj, továbbá azt is, hogy a foszfatidok elválaszthatók a trigliceridektől ezzel az eljárással.

Az FP055a és az SP015a lapmembránokkal végzett kísérletek:

A foszfatid molekulák visszatartását a membrán pórusméretének csökkentésével próbáltam

javítani. Az FP055a membrán pórusmérete 55 kDa, az SP015a membráné 15 kDa volt. Ezek a membránok az FSV100 membránnál magasabb hőmérsékletet is elviselnek, így lehetőség nyílt az üzemi hőmérséklet növelésére. Az előző membránnál is alkalmazott módszer szerint, az új membránokat desztillált vízzel mostam majd mértem a tiszta víz fluxusukat különböző nyomásokon, 60°C-os hőmérsékleten.

Ezután kísérletet tettem a még nem kondicionált membránokon a napraforgó olaj szűrésére. A viszonylag magas hőmérséklet ellenére sem engedték át az olajat ezek a membránok, ezért mindkét membránnál elvégeztem az etanolos kondicionálást. Az oldószeres kezelés után már mindkét membrán esetében sikerült szűrletet produkálni. A napraforgóolajok fluxus nyomás görbéit a 26. ábra mutatja be.



26. ábra: A napraforgóolaj fluxus-nyomás görbéi az FP055a és az SP015a membránokon, etanolos kondicionálás után.

Ahogy azt az előző membrán esetében tettem, ennél a két membránnál is meghatároztam a polarizációs réteg és a membrán ellenállását, az eredményeket a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat: Membránellenállás és a polarizációs réteg ellenállása az FP055a és az SP015a membránokon.

Membrán	Membránellenállás - R_M (1/m)	Polarizációs réteg ellenállása- R_P (1/m)
FP055a	$1 \cdot 10^{12}$	$4,3 \cdot 10^{11}$
SP015a	$3,3 \cdot 10^{13}$	$6,7 \cdot 10^{13}$

A 8. táblázat adatait megvizsgálva a számított membrán ellenállásokból látszik, hogy azok kapcsolatban vannak a pórusmérettel, a pórusméretbeli változást a membrán ellenállásban is változás követte. A FP055a-nál (55 kDa) a membrán ellenállása több mint kétszerese a polarizációs réteg ellenállásának, az SP015a-nál (15 kDa) viszont a polarizációs réteg ellenállása duplája a membrán ellenállásának.

9. táblázat: A minták analízisének eredményei az FP055a és az SP015a membránokon.

		Foszfatidtartalom (mg/kg)	Visszatartás (%)
FP055a membrán	Kiindulási anyag	183	66,1
	Szűrlet	62	
SP015a membrán	Kiindulási anyag	183	75,4
	Szűrlet	45	

A 9. táblázat adatai alapján elmondható, hogy a kisebb pórusméretű membránok alkalmazásával jelentősen javult a foszfatidmolekulák visszatartása, bár az még mindig nem közelíti meg az iparban használt klasszikus nyálkátlanítás 95 % körüli hatásfokát. Az SP015a membránon mért több mint 75%-os foszfátid visszatartás mindenesetre megerősíti azt a véleményt, hogy további pórusméret csökkentéssel még javítható az elválasztás hatásfoka.

Az SP102 lapmembránon végzett kísérletek:

Az eddig elért 70% körüli visszatartást a pórusméret további csökkentésével próbáltam javítani. Ennek érdekében további kísérleteimhez az SP102 lapmembránt választottam, melynek pórusmérete 6 kDa volt.

A kis pórusméret ellenére, talán az alkalmazható viszonylag magas hőmérséklet (60 °C) hatására, az olaj áthaladt a membránon. A mért fluxus igen alacsony volt (10. táblázat), összehasonlítva az előzőekben vizsgált membránokkal, azonban analitikai méréshez elegendő mintát sikerült vennem a szűrletből. A mérés során nyert minták analitikai eredményeit a 11. táblázatban foglaltam össze.

10. táblázat: A napraforgó olaj fluxusai különböző nyomásokon az SP102 membránon.

Nyomás (bar)	3,6	4	4,4
Fluxus (L/(m ² h))	1,8	1,9	2,0

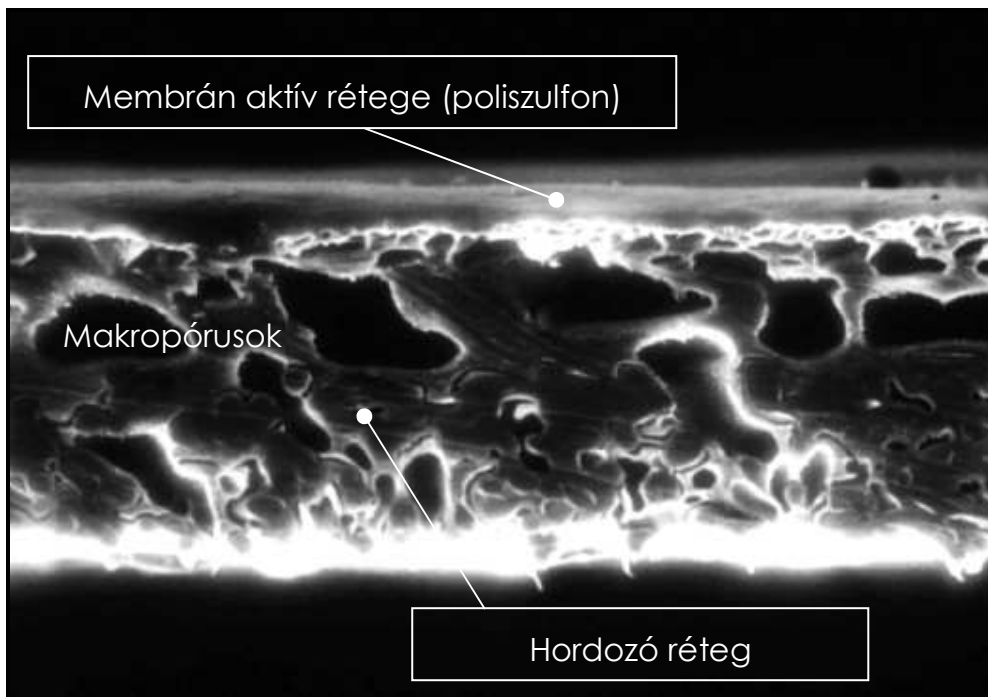
11 táblázat: Analitikai eredmények az SP102 lapmembránon.

Minta	Foszfortartalom (mg/kg)	Visszatartás (%)
Kiindulási anyag	220	91,36
Szűrlet	19	

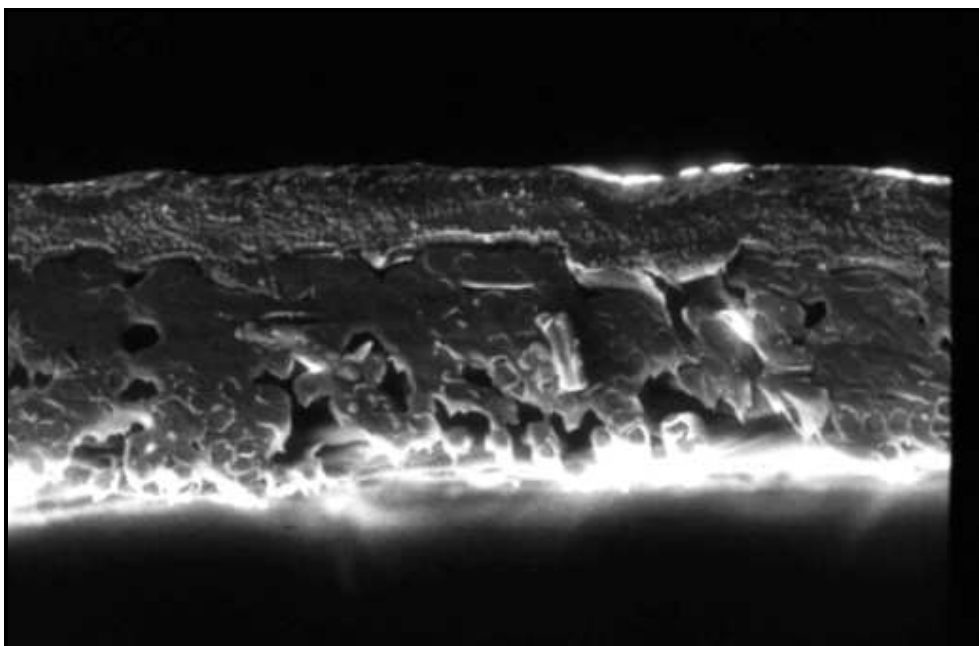
Az SP102 lapmembránon a napraforgó olaj szűrésekor rendkívül alacsony fluxus-értékeket kaptam, de a foszfatid molekulák visszatartása ugrásszerűen megnövekedett és megközelítette az ipari elvárásoknak megfelelő szintet.

Az eltömődés vizsgálata:

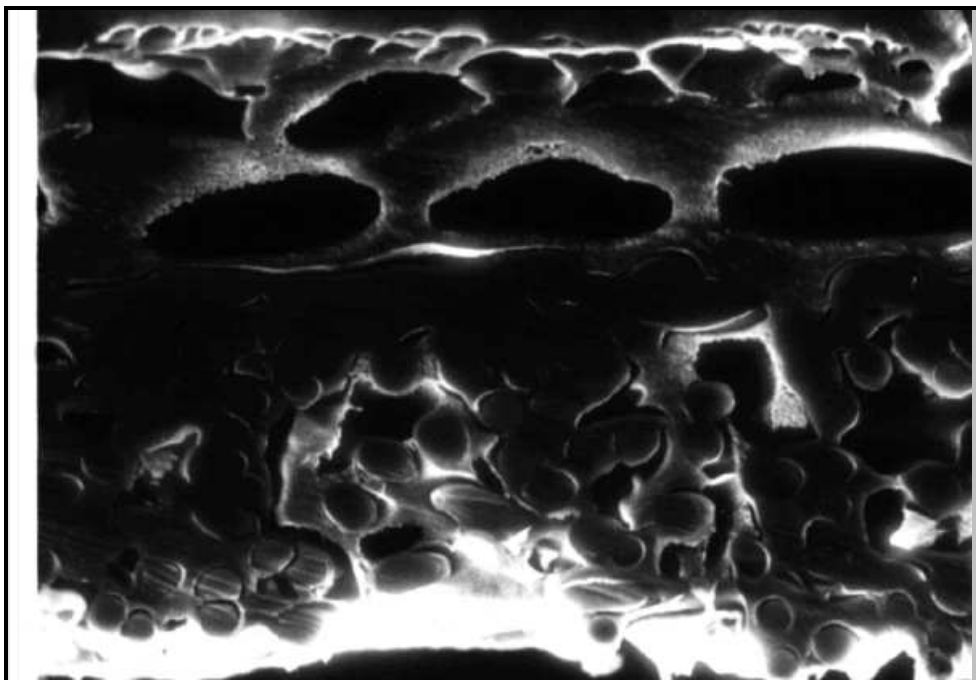
A műanyag alapú membránoknál azonban azt tapasztaltam, hogy a megismételt kísérletek alatt az olaj fluxusa folyamatosan csökkent, és a kezdeti, tiszta membránon mért oldószer illetve olajszűrlet-fluxosokat huzamosabb ideig tartó tisztítás után sem sikerült visszaállítani. Ennek két oka lehet, vagy a membránok pórusait irreverzibilisen eltömítik a nyersolaj különböző anyagai, vagy szerkezetük változik meg az üzemelés körülményei miatt (nyomás, hőmérséklet, szerves oldószerek, savak, lúgok). A jelenség a vizsgálata érdekében elektronmikroszkópos felvételeket készítettem a membránokról a Budapesti Corvinus Egyetem, Budai Karok Központi Laboratóriumában. Az elektronmikroszkópos vizsgálatot az SP015a lapmembrán (az SP102 membrán vele azonos anyagú, az FP055a FSV100 hasonló műanyagból készült) új, illetve használt példányain végezték el (27., 28., 29., 30. ábrák).



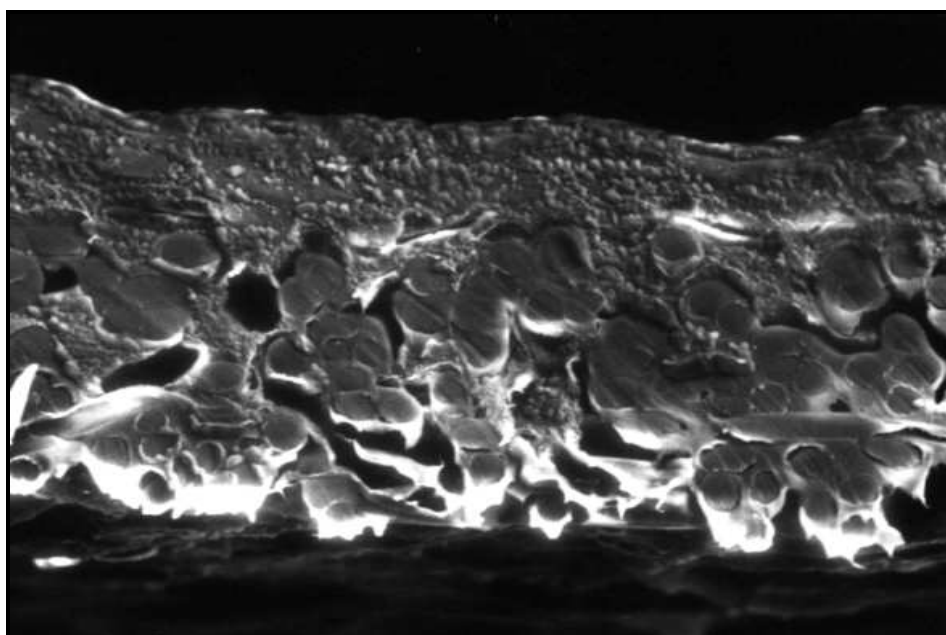
27. ábra: Az SP015a lapmembrán új példányának elektronmikroszkópos keresztmetszeti képe (100x nagyítás).



28. ábra: Az SP015a lapmembrán használt példányának elektronmikroszkópos keresztmetszeti képe (100x nagyítás).



29. ábra: Az SP015a lapmembrán új példányának elektronmikroszkópos keresztmetszeti képe (200x nagyítás).



30. ábra: Az SP015a lapmembrán használt példányának elektronmikroszkópos keresztmetszeti képe (200x nagyítás).

Az ábrákon jól látszik, hogy a kísérlet során a membrán teljes szerkezete deformálódott. Ez megmagyarázza az irreverzibilis eltömődéssel járó fluxus csökkenést. Valószínűleg, a már említett üzemi körülmények hatására először megváltozott a membránok finom szerkezete (kisebbek lesznek a pórusok), emiatt a nyersolaj és anyagai fokozatosan eltömítették a membrán pórusait, majd felületét. Az újabb kísérletek a tisztításra, illetve az olaj szűrésére csak tovább indukálták a

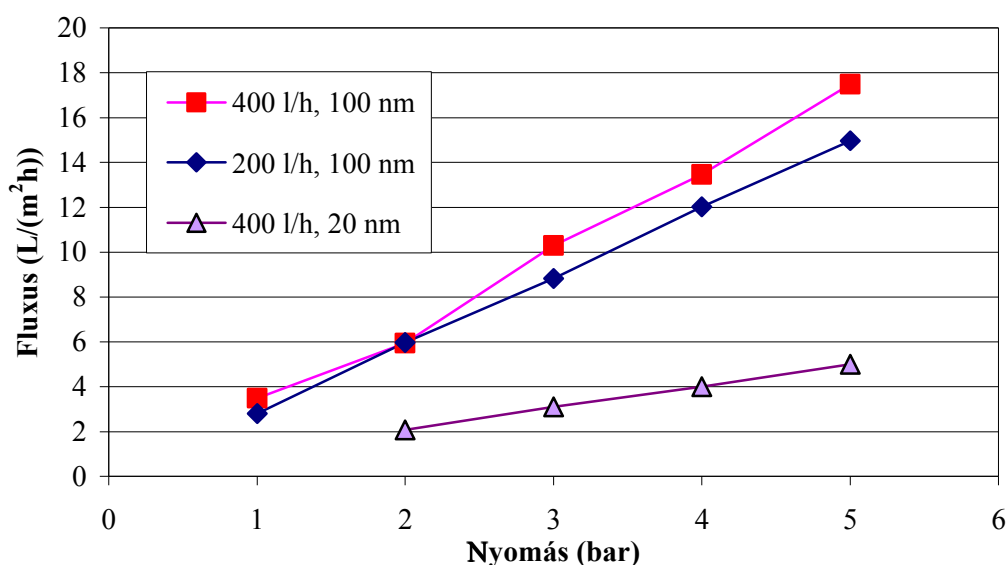
membrán defomációját és eltömődését.

Nyilvánvalóvá vált, hogy nyálkátlanításnál nem csak a jó foszfatid visszatartás fontos, hanem a membránok tisztíthatósága is. Hiába számítanak viszonylag olcsónak más anyagú membránokhoz képest a vizsgált műanyag membránok, egy ipari berendezésben valószínűleg gyakran kellene cserélni őket és ez a szükséges nagy membrán felület miatt nagyon megdrágítaná az eljárást. Ebből kiindulva a további nyálkátlanításra irányuló kísérleteimet olyan membránokon végeztem, melyek piaci ára magasabb a poliszulfon vagy polivinilidén-difluorit anyagú membránokénál, viszont jól tűrik a pH változást, a szerves oldószereket, illetve széles nyomás és hőmérséklet tartományban használhatók.

5.3. A membrán nyálkátlanítás eredményei: a kerámia membránok viselkedése

Új membránokról lévén szó (TI-70-100-Z és TI-70-20-Z), először vizes kondicionálást alkalmaztam a megfelelő tiszta vízfluxus eléréséig. Ezután, a polaritás megváltoztatása érdekében, tiszta i-propanolt kerintgettem a membránokon, mivel az előzetes mérések szerint kerámia membránnál az ezzel végzett szerves oldószeres kondicionálás növelte jobban az olaj szűrletfluxusát.

Az izopropil-alkohol fluxusainak meghatározása után kezdődhetett az olaj szűrése. A műveleti paraméterek hatásának minél pontosabb meghatározása érdekében, a foszfatid visszatartást és a fluxusokat modelloldattal (Vénusz napraforgóolaj és foszfatidok keveréke) végeztem. Ennek az olajnak a fluxusait mutatja be a 31. ábra.



31. ábra.: A napraforgó olaj fluxusai a 100 és 20 nm-es membránokon.

A vizsgált kerámia csőmembránok csak a pórusméretükben térnek el egymástól ennek megfelelően az olaj és a tiszta oldószerek fluxusa is hasonlóan változik rajtuk, a pórus méretének csökkenésével természetesen jelentősen csökken a szűrletfluxus is.

A sűrítmenyből és a permeátumokból vett minták, összfoszfortartalom meghatározásra kerültek, az eredményeket a 12. táblázat foglalja össze.

12. táblázat: A kerámia csőmembránok foszforvisszatartása (2 bar nyomásnál és 400 L/h recirkulációs térfogatáramon).

Minta	Foszfortartalom (mg/kg)	R %
100 nm		
Betáp	237	
Permeátum	125	47,3
20nm		
Betáp	195	
Permeátum	6	96,9

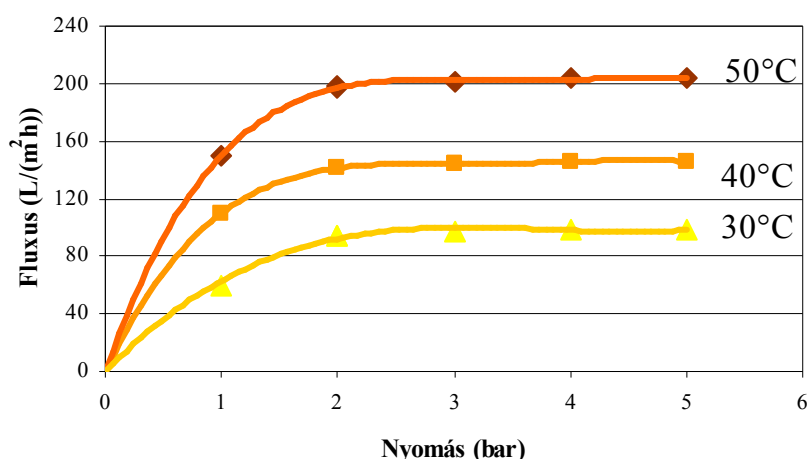
A foszfortartalom meghatározásokból kiderült, hogy a membránok az elvárásnak megfelelően a pórusméret csökkenésével egyre jobban visszatartják a nyálkaanyagokat, a 20 nm-es membrán közel 97%-os visszatartása, ami a 10 mg/kg-os határérték alá csökkentette a foszfortartalmat igazán remek eredmény. Kiemelendő, hogy az olaj szűrése után a tiszta propanol fluxusa minden esetben visszaállítható volt.

5.4. Az olaj-víz emulzió tisztításának eredményei

5.4.1. A BFM 70100-P membrán viselkedése

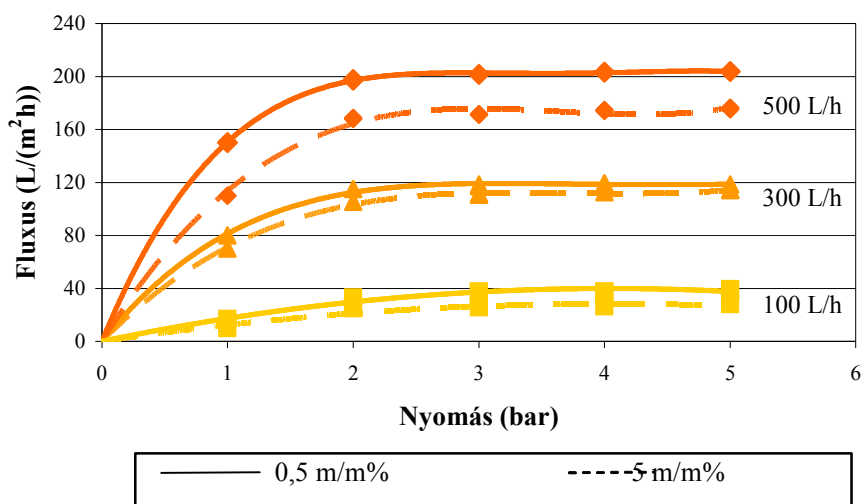
Ennél a polimer anyagú membránnál vizsgáltam az üzemi hőmérséklet, a nyomás, a térfogatáram és a betáplálási koncentrációjának hatását a szűrlet fluxusára. A membrányártó ajánlása szerint elvégeztem a membrán kondícionálását ionmentes vízzel, majd megmértem a membrán tiszta vízfluxusát különböző mérési paraméterek mellett.

A 32. ábra mutatja be az 0,5 m/m% olaj-víz emulzióval, különböző hőmérsékleteken és nyomáson végzett fluxusmérések eredményeit. Jól megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növekedése állandó térfogatáram mellett egyre nagyobb szűrletfluxus értékeket eredményez, valamint jól látható az is, hogy 2 bar felett a nyomás fluxust befolyásoló hatása is megszűnik. Ez a jelenség annak tulajdonítható, hogy emulzió szűrésekor a membrán felszínén igen gyorsan kialakul a gélréteg, mely korlátozza a szűrlet áthaladási sebességét.



32. ábra: A 0,5 %-os emulzió fluxusának hőmérséklet és nyomásfüggése
(BFM 70100-P), $Q=500$ L/h

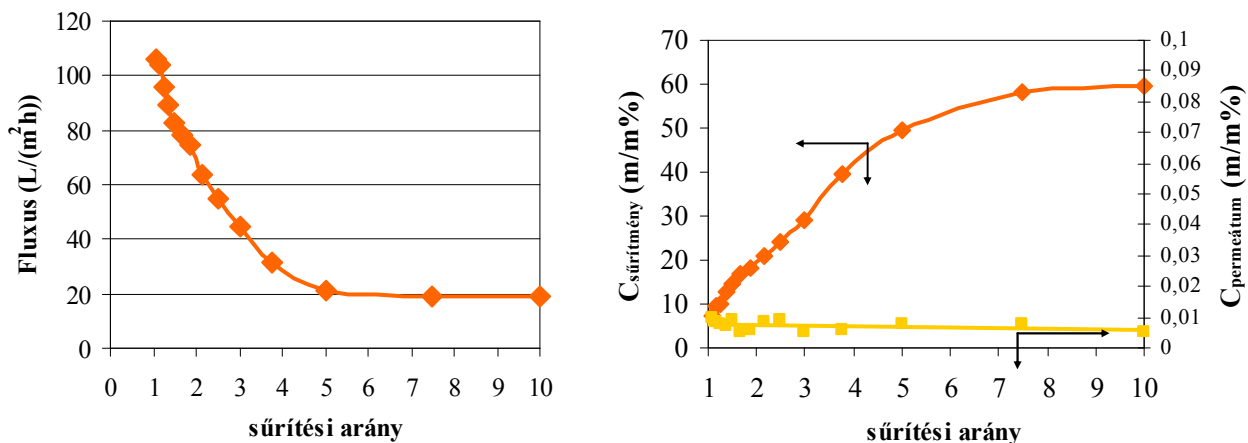
A térfogatáram, illetve a kiindulási koncentráció hatását jól mutatja a 33. ábra. Mind az alacsonyabb, mind pedig a magasabb olajtartalmú emulzió esetén a legmagasabb (500 L/h) térfogatáram mellett volt tapasztalható a legnagyobb fluxus, továbbá az is jól látszik, hogy a betáplálási koncentráció növelése a szűrletfluxus enyhe csökkenésével jár.



33. ábra: A kiindulási koncentráció és a térfogatáram hatása a fluxusra
(BFM 70100-P), $T=50^{\circ}\text{C}$.

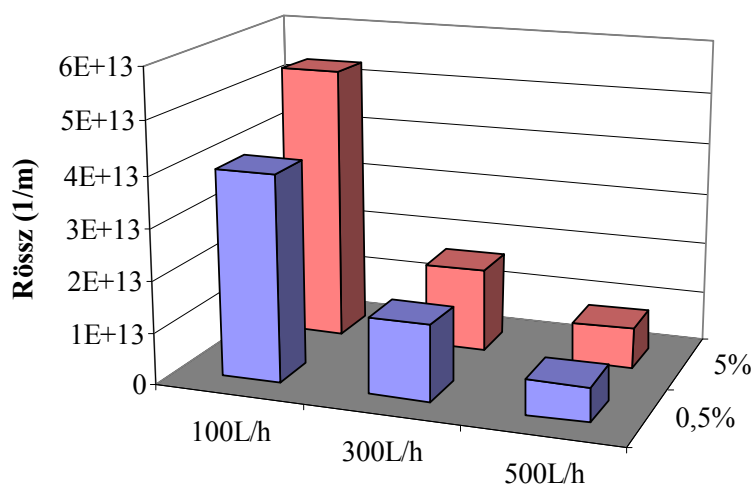
A BFM 70100-P membrán olajvisszatartása jónak mondható, de csak megközelítik a környezetvédelmi előírás 50 mg/L-es határértékét. A 0,5 m/m% koncentrációjú emulzió szétválasztásakor különböző hőmérsékleteken, 500 L/h állandó áramlási sebesség mellett a permeátum koncentrációja 0,03-0,06 m/m%-os, az 5 m/m% olajtartalmú emulzióval végzett kísérleteknél pedig 0,02-0,06 m/m% között változott.

Az előzőekben bemutatott adatok alapján besűrítési kísérlethez a következő üzemi paramétereket választottam: 300 és 500 L/h térfogatáram, 50°C hőmérséklet, 2 bar nyomás. A kiindulási olajkoncentráció 5 m/m% volt. A besűrítések alatt folyamatosan meghatároztam a szűrlet olajkoncentrációját. A 300 L/h-ás térfogatáramnál az átlagos visszatartás 99,9%-, 500 L/h-nál pedig 99,7% volt. A 300 L/h-ás térfogatáramon történt besűrítést mutatja be a 34. ábra. Jól látható, hogy ahogy nő a membránfal előtt keringtetett emulzió koncentrációja, nő a koncentráció-polarizáció és a gélréteg vastagsága is, és emiatt csökken a permeátum fluxusa. A térfogatáram növelése a fluxus növekedését hozta, ebben az esetben viszont romlott a visszatartás. Tehát, ilyen szempontból nézve, a recirkulációs térfogatáramot, a megfelelő elválasztás érdekében, célszerű lenne minél alacsonyabban tartani.

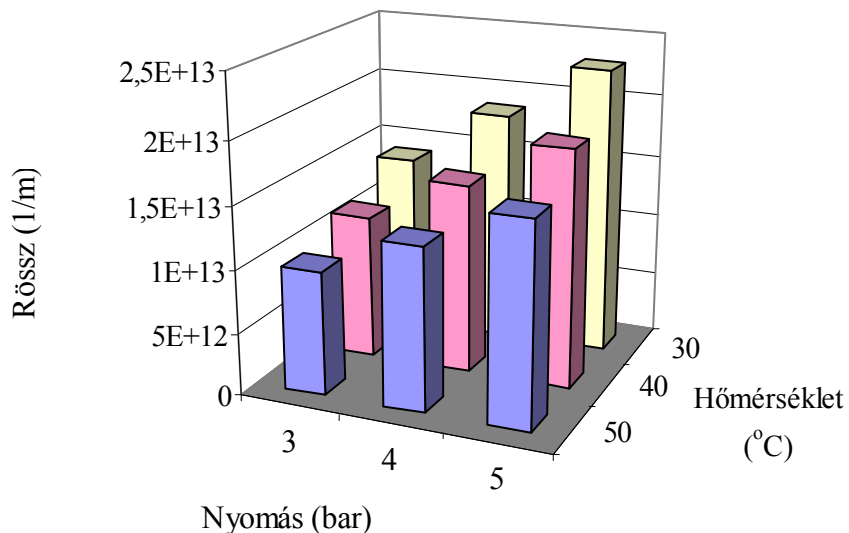


34. ábra: A fluxus-, a sűrítmény koncentráció- és a permeátum koncentráció változása a sűrítési arány függvényében.

Az ellenállás modell segítségével elemeztem a koncentráció, a térfogatáram, a hőmérséklet és a nyomás hatását a szűrés összellenállására. Abból kiindulva, hogy egy adott membrán ellenállása állandó, a paraméterek változásából adódó összellenállásbeli változás, tehát a polarizáció és a póruseltömődés következménye. A kiindulási olajtartalom, illetve a térfogatáram hatásait mutatja be a 35. ábra. Jól látható, hogy a térfogatáram emelése erőteljesen csökkenti a szűrés ellenállását és az is, hogy a szűrendő emulzió kezdeti olajtartalma alacsony térfogatáramon szintén hatással van az ellenállás mértékére.



35. ábra: Az olajtartalom és a térfogatáram hatása a szűrés összellenállására (2 bar, 50 °C)



36. ábra: Az nyomás és a hőmérséklet hatása a szűrés összellenállására
(500 L/h, 0,5 m/m%)

Az, hogy az alkalmazott nyomás és az emulzió hőmérséklete hogyan befolyásolja a szűrés ellenállását, jól látszik a 36. ábrán. A hőmérséklet növelésével és a nyomás csökkentésével alacsonyabb összellenállás értékeket kaptam. Ezek az adatok alátámasztják a fluxusméréseknél tapasztaltakat, vagyis azt, hogy magas térfogatáramon (500 L/h) és hőmérsékleten (50°C), de kis nyomáson (2 bar) érhető el a legjobb szűrletfluxus, mert ebben az esetben lesz a legkisebb mértékű a koncentráció-polarizáció is. A hőmérséklet és a recirkulációs térfogatáram magasra emelése azonban növeli az elválasztási művelet költségét is. Amennyiben tehát az ipar számára is kívánatos technológiát akarunk kialakítani, a koncentráció-polarizációt úgy kell csökkenteni, hogy az üzemelési költségek ne emelkedjenek.

5.4.2. A kerámia csőmembránba épített statikus keverő hatásai

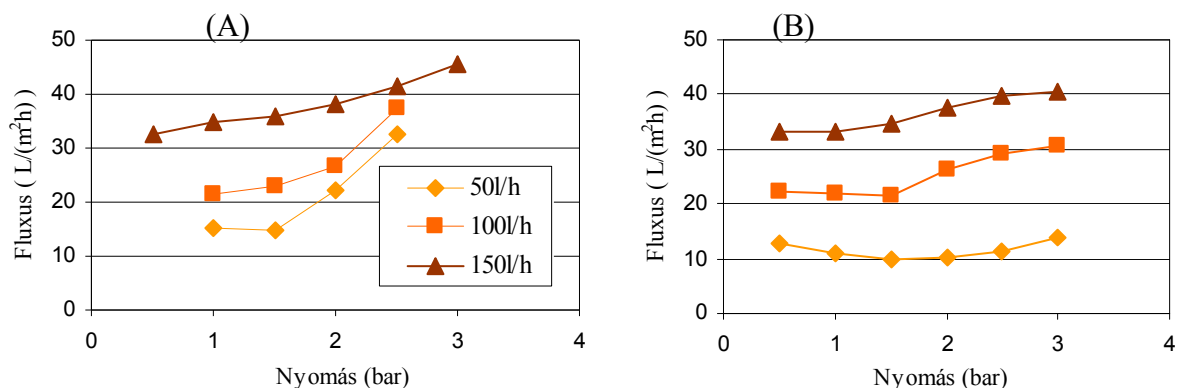
A TI-70-50-Z és TI-70-20-Z membránoknál is meghatároztam a tiszta vízfluxusokat és a membránok ellenállását. Az 50 nm pórusméretű TI-70-50-Z membrán ellenállása $1,6 \cdot 10^{12}$ 1/m, a 20 nm-es membrán (TI-70-20-Z) ellenállása pedig $2,55 \cdot 10^{12}$ 1/m a mérések szerint.

A membránellenállás meghatározását követték az emulzióval végzett fluxus-, és visszatartás mérések. A méréseket először keverő nélkül végeztem, majd utána statikus keverővel is megismételtem.

Szűrletfluxusok keverő nélkül:

A nyomás növelése javította fluxust, de az összefüggés nem lineáris (37. A ábra), aminek oka a koncentráció-polarizáció és a gélréteg képződés. Az olaj cseppecskék igen hamar beborították

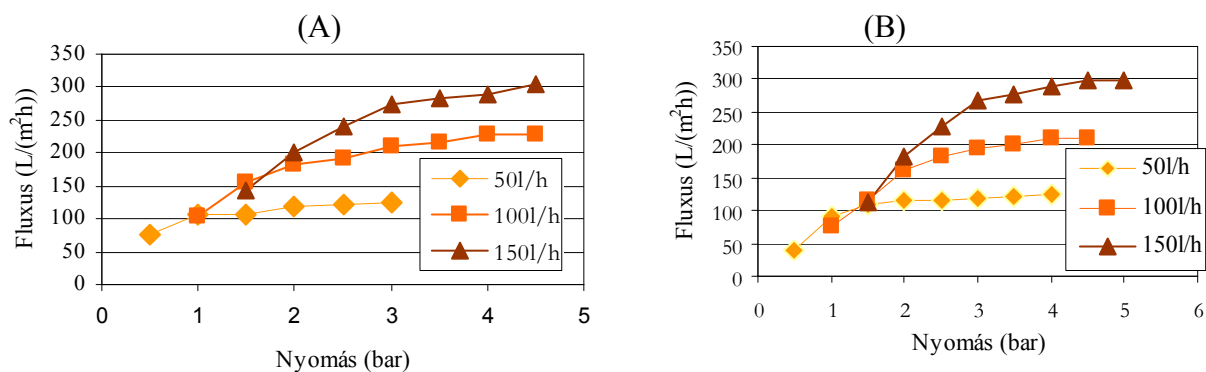
a membránok felületét és gélréteget képeztek a vizsgált mérési tartományokban. Ezt támasztja alá, hogy ebben az esetben a térfogatáram emelésével jobban nőtt a fluxus, mint a nyomás növelésével (37. B ábra). A nagyobb térfogatáram esetén az olajcseppecskék nehezebben tapadnak meg, ezért a kisebb a koncentráció-polarizáció és vékonyabb a gélréteg is, amin a víz könnyebben halad át.



37. ábra: Szűrletfluxusok keverő használata nélkül az 50 nm-es membránon (A) és a 20 nm-es membránon (B).

Szűrletfluxusok statikus keverővel:

Az előző mérésekkel megegyező térfogatáramon és nyomáson, a Kenics keverő beépítése után is megmértem a fluxusokat, amit a 38. ábrán szemléltetek. Szembetűnő, hogy a szűrletfluxusok minden esetben jelentősen megnövekedtek, illetve a görbék lefutása egységessé vált. Jól megfigyelhető egy kezdeti lineáris szakasz (megközelítőleg 0,5-2,5 bar között) melynél a *nyomás* irányítja a szűrési folyamatot, majd az egyenesek elhajlanak (2-3 bar fölött), ami az *anyagátadás* kontrollálta ultraszűrésre jellemző. A kritikus nyomás értékét, vagyis e két tartomány közös határát, jelentősen befolyásolja a recirkulációs térfogatáram. Ebben az esetben is igaz, hogy alacsony térfogatáramon (50 L/h) erőteljesebben jelentkezik a koncentráció-polarizáció és a gélréteg képződés, vagyis nem érdemes a nyomást 1-2 bar fölé emelni, mivel a nagyobb nyomás már nem gyorsítja a szűrlet áthaladását.



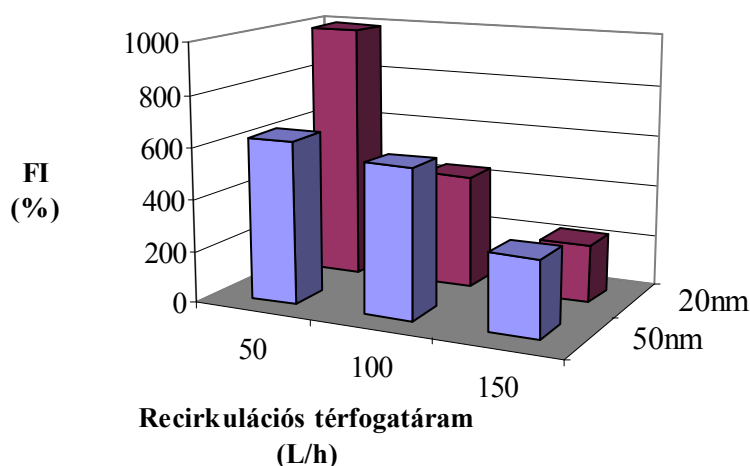
38. ábra: Szűrletfluxusok statikus keverő használatával az 50 nm-es (A) és 20 nm-es (B) membránon.

A statikus keveréssel elért fluxusnövekedés (FI):

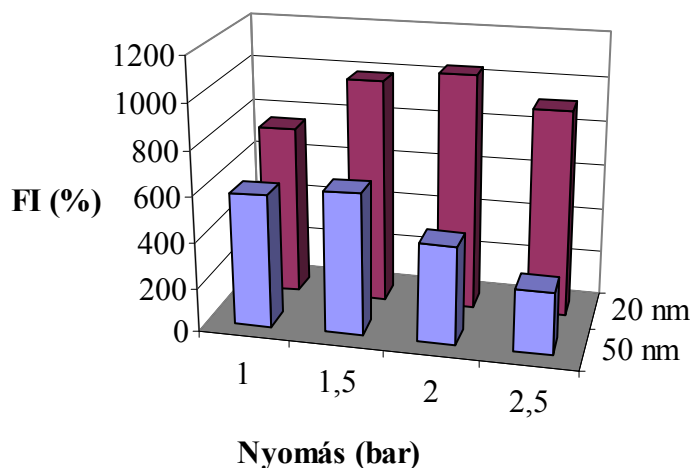
A (21) összefüggéssel számolt százalékos fluxusváltozásokat diagramban ábrázolva jól szemrevételezhető, hogy a különböző nyomás-, és térfogatáram értékeken milyen mértékben változott a szűrés sebessége.

A statikus keverő használata minden térfogatáram esetén többszörösére növelte a szűrlet fluxust. Ez minden bizonnyal annak a következménye, hogy az intenzív keverés a membrán felülete előtt megnövelte az áramlási sebességet, nőtt a turbulencia, illetve megnőtt a membrán felületére ható nyíróerő így nehezebben alakulhat ki a polarizációs-, és a gélréteg.

Érdekes külön megvizsgálni az alacsony térfogatáram (50 L/h) és nyomáson (1,5 bar) tapasztalt fluxusnövekedést részletesebben is, mivel gazdaságossági szempontból ezen üzemi paraméterek lényegesek lehetnek, illetve leolvashatók a fluxus növelése szempontjából ideális körülmények. A két membránon mért statikus keverő okozta fluxusnövekedések térfogatáram függését hasonlítja össze a 39. ábra, a fluxusnövekedések nyomásfüggését pedig a 40. ábra. Jól megfigyelhető, hogy a membránok pórusméretbeli eltérése mennyire befolyásolja a fluxus növekedését. Az 50-es membánnál 50 és 100 L/h-nál közel azonos mértékben nőtt a fluxus, míg a 20-as membránnál csak 50 L/h-nál kaptam kiugróan jó értékeket.



39. ábra.: A statikus keverő okozta fluxusnövekedések térfogatáram függése kerámia csőmembránoknál (1,5 bar)



40. ábra.: A statikus keverő okozta fluxusnövekedések nyomásfüggése a kerámia csőmembránoknál (50 L/h)

A 20 és 50 nm póruméretű membránok közötti fluxus index különbség abból adódik, hogy statikus keverő nélkül a 20 nm-es membránon az alkalmazott üzemi paraméterek mellett nagyon alacsony volt a szűrletfluxus (50 L/h-ás térfogatáramnál szinte nulla), míg az 50 nm-es membrán, a nagyobb pórusméretének köszönhetően már 1 bar nyomáson és 50 L/h-ás térfogatáramnál is elfogadható teljesítményt produkált.

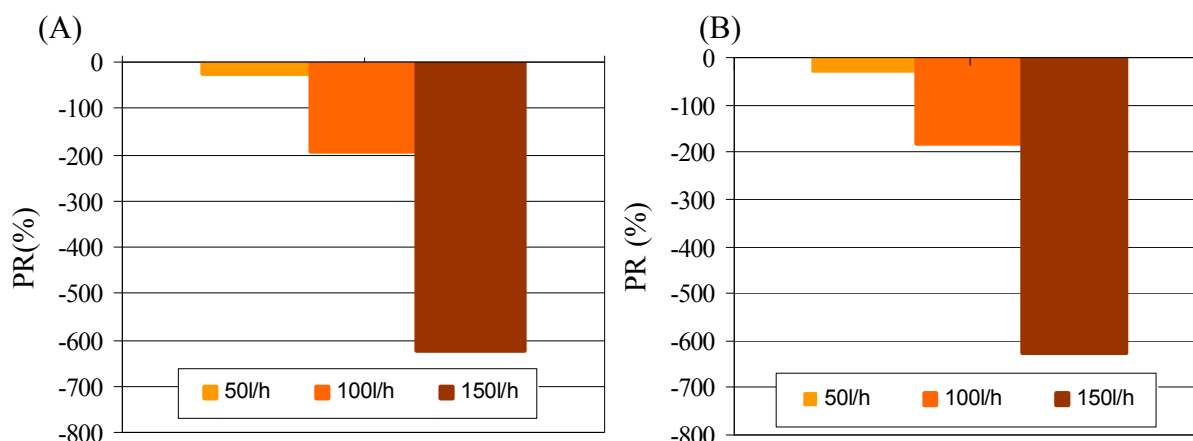
Amennyiben tehát, önmagában a fluxus növelése lenne a célunk, akkor az 50 nm-es membrán optimális működése 1,5 bar és 50-100 L/h közé tehető, a 20 nm-es membrán működése 2 bar és 50 L/h-nál optimális.

A szűréshez szükséges teljesítmény csökkenése (PR):

A fluxus emelkedésén túl a statikus keverő növeli a membránon jelentkező nyomásesést (ΔP) is (13. táblázat), értékét az alkalmazott bemeneti nyomás nem, a térfogatáram viszont jelentősen befolyásolja. Ebből a két paraméterből számítható ki a folyadék kerintgetéséhez szükséges teljesítmény, P . A statikus keverő nélküli szűrésnél nyomásesést nem volt tapasztalható, ezért, a művelethez szükséges teljesítmény minden esetben nőtt a kísérletek folyamán a statikus keverő beépítése után (13. táblázat). A PR, azaz a statikus keverő szükséges-teljesítmény csökkentő hatásának értékei emiatt negatívak mindig (41. ábra).

13. táblázat: A kerámia csőmembránokon mért nyomásesés és teljesítményigény statikus keverő mellett.

Q (L/h)	ΔP (bar) TI-70-50-Z	ΔP (bar) TI-70-20-Z	P (kW) TI-70-50-Z	P (kW) TI-70-20-Z
50	0,2	0,2	0,1	0,1
100	0,75	0,65	0,75	0,65
150	1,55	1,5	2,32	2,25

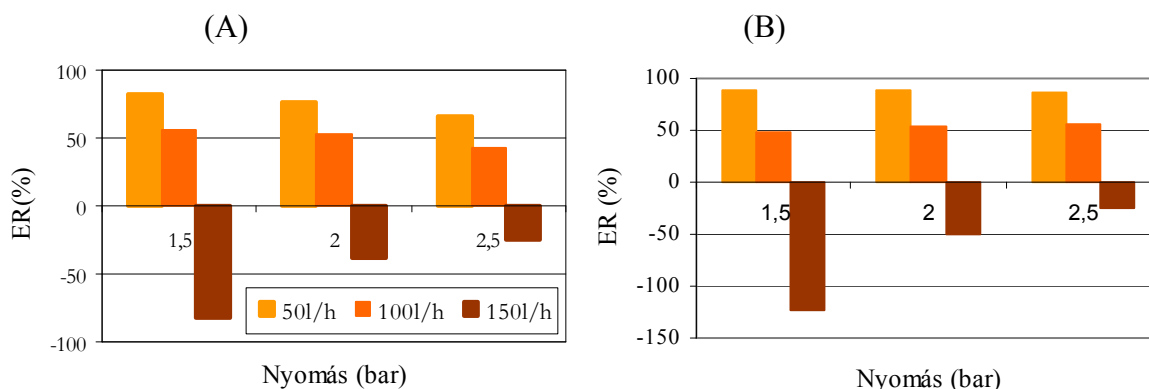


41. ábra: A teljesítmény csökkenés (PR) különböző térfogatáramokon az 50 nm (A) és a 20 nm (B) membránnál.

A folyadék kerintgetéséhez szükséges teljesítményt tehát növeli a statikus keverő jelenléte a membráncsőben, növekedésének mértékét döntően a membránon jelentkező nyomásesés befolyásolja. Célszerű tehát a nyomásesés értékét minél alacsonyabban tartani, ez a térfogatáram csökkentésével, bizonyos határok között, megoldható volt. Jól látható, hogy 50 L/h-nál a művelet teljesítmény igénye már közel van a statikus keverő nélküli művelethez (PR = 0).

Energiamegtakarítás statikus keverővel (ER):

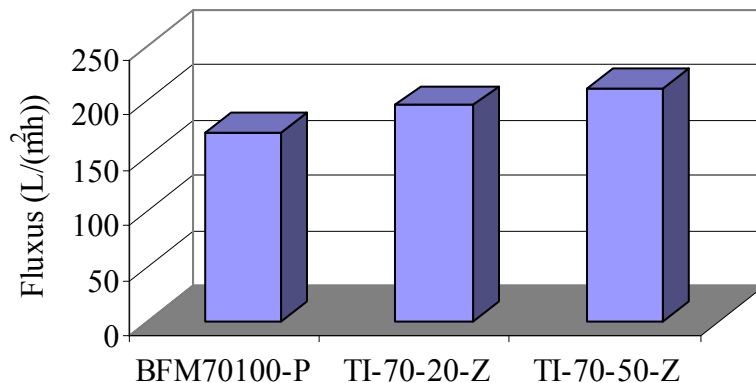
Energetikai szempontból tehát a statikus keverőnek kettős hatása van. Egyrészt jelentősen növeli a szűrletfluxust, így rövidíti a műveleti időt, vagy javítja a membránszűrő teljesítményét. Másrészt viszont, növeli a membrán hosszában jelentkező nyomásesést, „gátolja a folyadék haladását” és ezért a folyadékunk kerintgetése több energiát emészt fel. Azt, hogy összességében csökkentettük-e az energiafelhasználást, vagyis a fluxus emelkedése képes-e kompenzálni a növekvő „munkaigényt”, jól tükrözik a kiszámított energiamegtakarítás (ER) értékek (42. ábra).



42. ábra: A statikus keverővel elérhető energiamegtakarítás az 50 nm (A) és a 20 nm (B) membránnál.

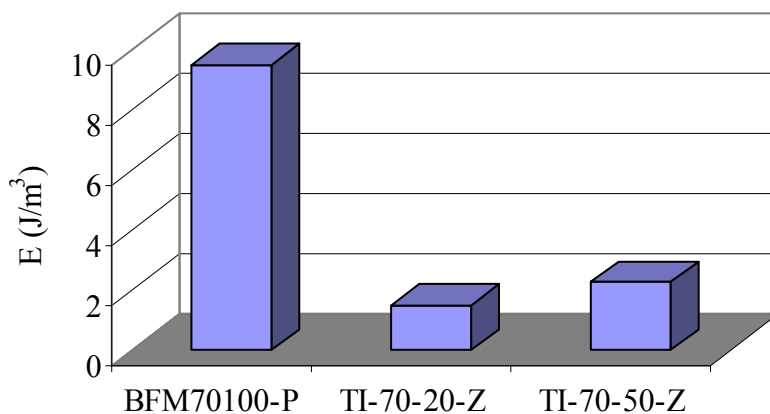
Látható, hogy az 50 és 100 L/h térfogatáram esetén már olyan mértékben javult a fluxus, hogy ellensúlyozta a nyomásesés miatt jelentkező többletmunkát, és ezen túlmenően, összességében mintegy 50-75%-os energia megtakarítást eredményezett. Viszont, 150 l/h áramlás mellett, keverő használatával már több energia szükséges ugyan annyi szűrlet kinyeréséhez, mint keverő nélkül.

Összehasonlítva a korábban vizsgált BFM 70100-P műanyag lapmembránon mért fluxusértékeket a statikus keverővel kombinált kerámia csőmembránok fluxusaival, látható, hogy a műanyag membrán fluxusai még magasabb térfogatáramnál (300 L/h) is alacsonyabbak a csőmembránokénál, ahol 100 L/h volt a recirkulációs térfogatáram (43. ábra).



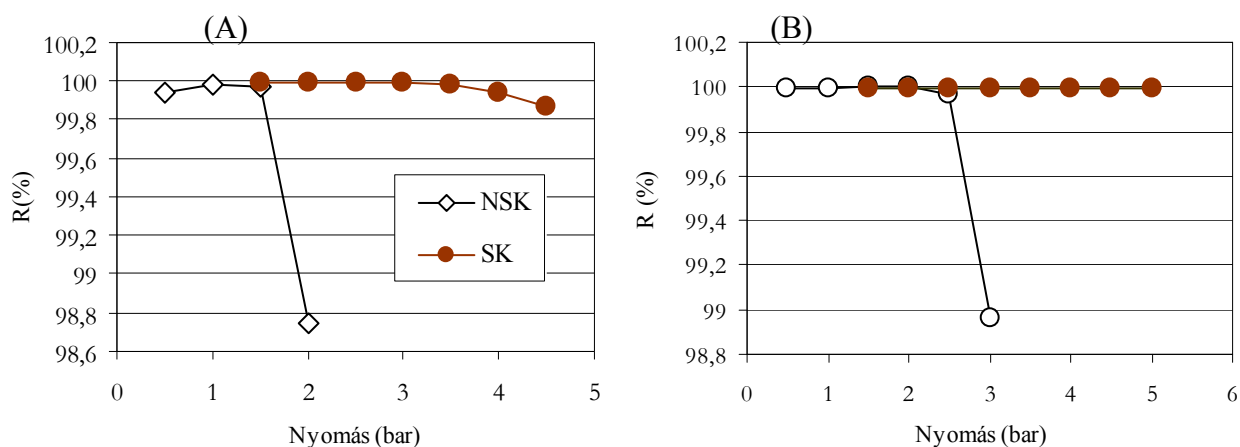
43. ábra: A műanyag lapmembrán (300 L/h) és a statikus keverővel felszerelt kerámia csőmembránok (100 L/h) fluxusának összehasonlítása (3 bar, 50°C, 5m/m% olajkoncentráció).

Érdemes összehasonlítani a BFM 70100-P lapmembrán, illetve a vizsgált kerámia csőmembránok energiafelhasználását (E) is (44. ábra). Jól látható, hogy a statikus keverővel kombinált csőmembránok használatakor a szűrés energiaigénye a hagyományos ultraszűrésnek (BFM 70100-P) a 20-25 %-a.



44. ábra: A hagyományos ultraszűrés (BFM-70100-P) és a statikus keverővel kombinált membránszűrés (TI-70-20-Z és TI-70-50-Z) energiafelhasználásának összehasonlítása.

Igen lényeges kérdés még, hogy a vizsgált membránok megfelelően visszatartják-e az olajat, tartható-e velük a szűrletben előírt maximális 50 mg/L érték, amihez legalább 99,99 %-os olajvisszatartás (R) szükséges. A TI-70-50-Z-, és a TI-70-20-Z membránoknál, a hagyományos, illetve a statikus keverős módszernél is találtam olyan üzemi paramétereket, melyekkel tartható volt a környezetvédelmi előírás (45. ábra).



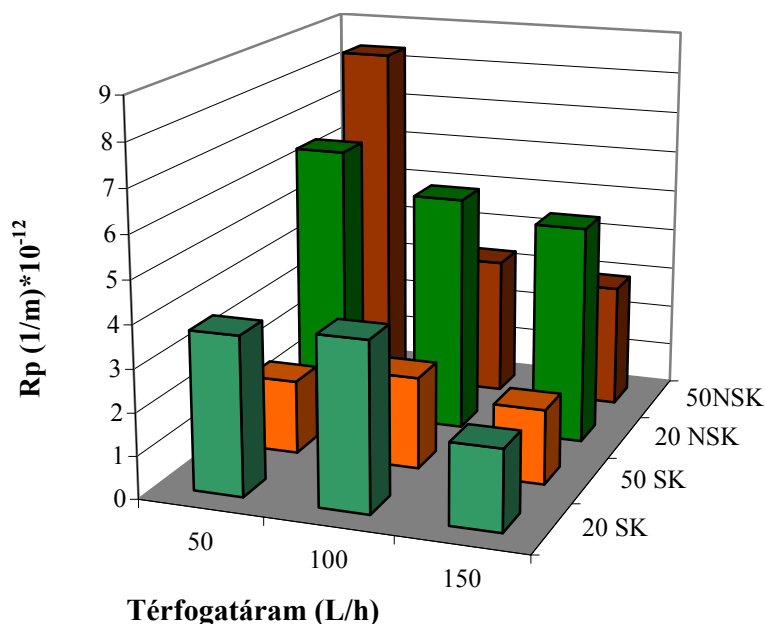
45. ábra: A visszatartások összehasonlítása és a statikus keverés hatása (150 L/h), 50 nm (A) és a 20 nm(B) membrán (NSK=nincs statikus keverő; SK=van statikus keverés).

Statikus keverő nélkül, a recirkulációs térfogatáram csökkentésével, illetve a nyomás növelésével azonban a visszatartás mindkét membránnál romlott, az 50 nm pórusméretű membránnál visszatartások csak a legalacsonyabb betáplálási nyomások (0,5-1 bar) esetén feleltek meg a határértéknek (50 mg/L). A statikus keverő hatására a visszatartás jelentősen javult az ennél magasabb nyomástartományban is. A 20 nm-es membránon számolt visszatartás minden esetben jobbnak bizonyult, mint az 50 nm-es membránál. Itt is észlelhető a magasabb recirkulációs

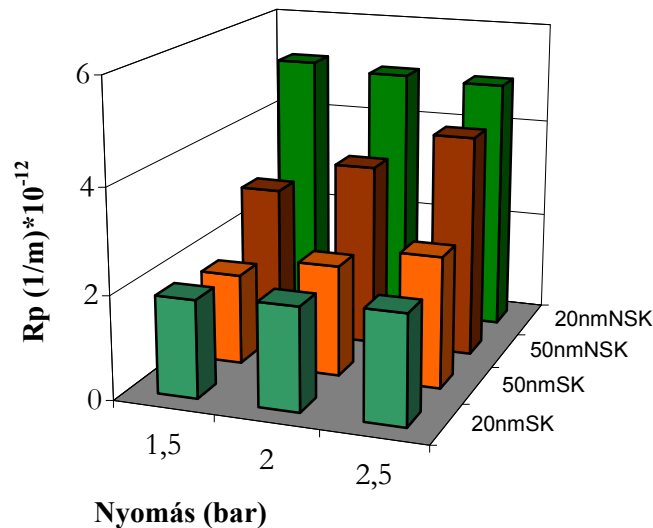
térfogatáram kedvező hatása, de 2 bar nyomás felett, az igazi javulást a statikus keverő használata jelentette. Feltételezhetően, hagyományos üzemmódban, a viszonylag kicsi térfogatáram miatt fellépő erős a koncentráció-polarizáció, a membrán felületén és pórusain az olajcseppecskék könnyen megtapadnak, majd gyorsan gélréteget képeznek. A gélréteg a nyomás hatására deformálódik és „átréselődik” a membránon. A statikus keverő okozta turbulencia növekedés és a membránfal előtt megnövvő nyíróerő azonban megakadályozza a koncentráció-polarizációt és az olajcseppecskék membrán felületéhez történő tapadását, így azok nem képesek a pórusokba be-, illetve azokon átjutni.

A polarizációs réteg vizsgálata:

Az ellenállás modell (10) segítségével meghatározott polarizációs réteg ellenállásokat hasonlítják össze a 46. és 47. ábrák. Kivétel nélkül, minden térfogatáramon és nyomáson, a statikus keverő nélkül történt méréseknél találtam a polarizációs réteg ellenállását a magasabbnak. Érdekes, hogy a hagyományos membránszűrésnél 50 L/h-nál mindkét membrán polarizációs rétegének mértéke azonosnak tekinthető, a térfogatáram emelésével azonban szétválnak az értékek és a 20 nm pórusméretű membránon lesz a legmagasabb (nyilván a kisebb pórusméret miatt). Statikus keverés esetén viszont 50 L/h-nál jól elkülönülnek a két membrán R_p értékei, magasabb térfogatáramokon azonosnak tekinthetők (az eltérések a mérés hibahatárán belül vannak).



46. ábra: A térfogatáram, a pórusméret és a statikus keverő hatása a polarizációs ellenállásra (NSK=nincs statikus keverő; SK=van statikus keverés).

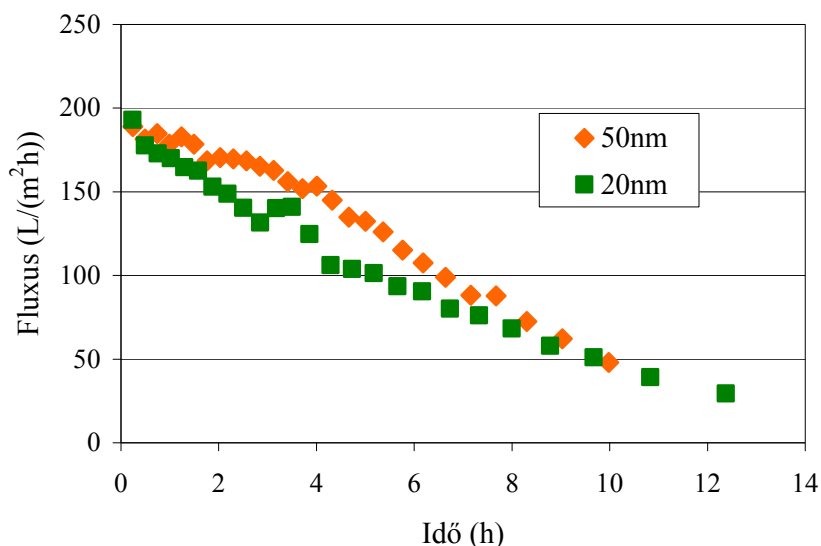


47. ábra: A nyomás, a pórusméret és a statikus keverő hatása a polarizációs ellenállásra 150 L/h térfogatáramnál (NSK=nincs statikus keverő; SK=van statikus keverés).

Tehát a statikus keverés csökkentette a membránok eltömődését, ami alátámasztja a keverő olajvisszatartást javító hatásának magyarázatát. Az eltömődés csökkenése mindemellett bizonyosan hatással van a szűrletfluxus mértékére is, vagyis kedvező szerepet játszhat a statikus keverő fluxusnövelő hatásánál.

5.4.2. Besűrítési kísérletek olaj-víz emulzióval

A fluxusmérések befejezése után az eredmények kiértékelésével kiválasztottam a besűrítés optimális paramétereit (50°C, 100 l/h recirkulációs térfogatáram, 2 bar betáplálási nyomás). A statikus keverő miatt 0,75 bar nyomáscsökkenést mértem a membránon, ami állandó volt a mérés során. A permeátum olajkoncentrációját a besűrítés teljes ideje alatt vizsgáltam. A műveletet 7 liter emulzióval indítottam, a felfogott permeátum mennyisége összesen 5,67 liter lett. A szűrletteljesítmény bár folyamatosan csökkent, ám jól látható, hogy mégis aránylag hosszú ideig sikerült a kísérletet végezni (48. ábra)

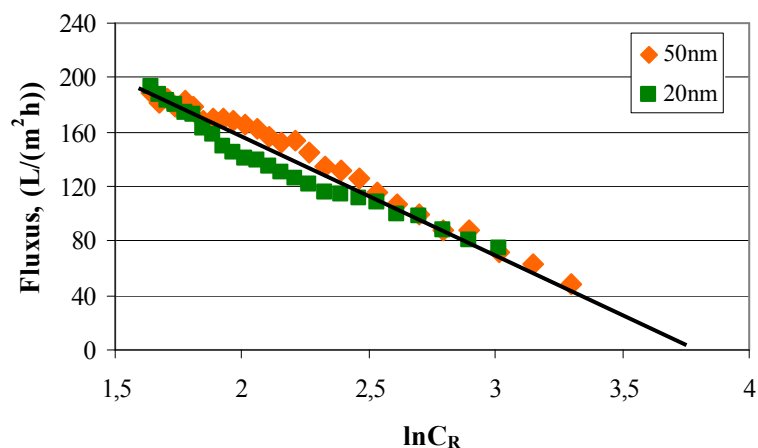


48. ábra: A szűrletfluxus változása olajos emulzió besűrítésekor a kerámia csőmembránokon.

Nyilvánvaló, hogy a folyamatosan sűrűsödő emulzió az erősödő koncentráció-polarizáción és a gélrétegek képződésén keresztül növeli a szűrési ellenállásokat. Fontos megjegyezni, hogy a szűrlet olajtartalma mindvégig megfelelt a környezetvédelmi előírásoknak. Az 50 nm-es membránon a kiindulási 5 m/m%-os emulzióból 27 m/m%-os emulziót sikerült előállítani ($VCF = 4,8$), a 20 nm-es membránon pedig a sűrítmény koncentrációja 20 m/m% lett a kísérlet végén ($VCF = 4$). A besűrítés után visszamaradt eltömődést mosással maradéktalanul el lehetett távolítani.

A gélkonzentrációk meghatározása:

A besűrítés során fokozatosan növekedett a sűrítményben az olaj koncentrációja, továbbá a kialakult gélréteg vastagsága is növekedett, ami a polarizációs réteg ellenállásának növekedéséhez vezetett. Ez, a fluxus fokozatos romlásával járt. A fluxus megszűnésének oka az, hogy a membránfalon megjelent gél olyan ellenállást jelent, amit a hajtóerő nem képes legyőzni. A gélréteg koncentrációja az anyagátadási modell segítségével határozható meg. A 49. ábrán a kerámia membránokon 5 m/m%-ról történő besűrítés sűrítmény koncentrációinak értékei (C_R) szemléltettem.



49. ábra: Gélkoncentráció meghatározása 5 m/m%-os kiindulási emulzió esetén.

A vízszintes tengely metszetéből meghatározva a gélréteg koncentrációit (C_G), azt kaptam, hogy a 50 nm-es membránnal az alkalmazott üzemi körülmények között az emulzió elméletileg 78 m/m% koncentrációig sűrítethető be, a 20 nm-es membránnal pedig az elméletileg elérhető legmagasabb olajkoncentráció 71,5 m/m% lehet.

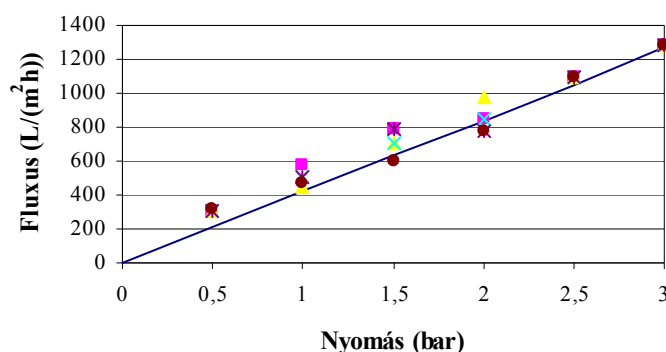


50. ábra: Ultraszűréssel 60 m/m%-ig besűrített olaj-víz emulzió

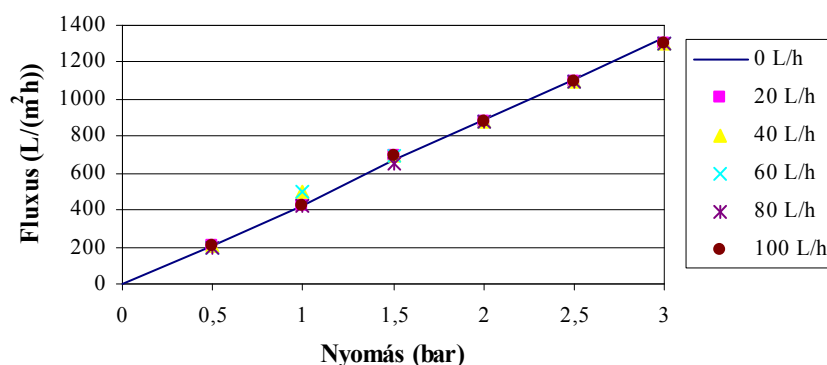
5.5. Ultraszűrés, gázbefúvatás és statikus keverő együttes alkalmazásának eredményei

Az olaj-víz emulziós kísérletek előtt megvizsgáltam, mennyire befolyásolja a *tiszta víz fluxusát az adott membránon a levegő befúvatása*, illetve statikus keverő alkalmazása. A tiszta víz állandó térfogatáramon keringett, a befúvatott levegő mennyiségét lépésenként növeltem. Minden lépésnél megmértem a szűrletfluxust, statikus keverővel és anélkül is. Az eredményeket a 51. ábra mutatja be.

(A)



(B)

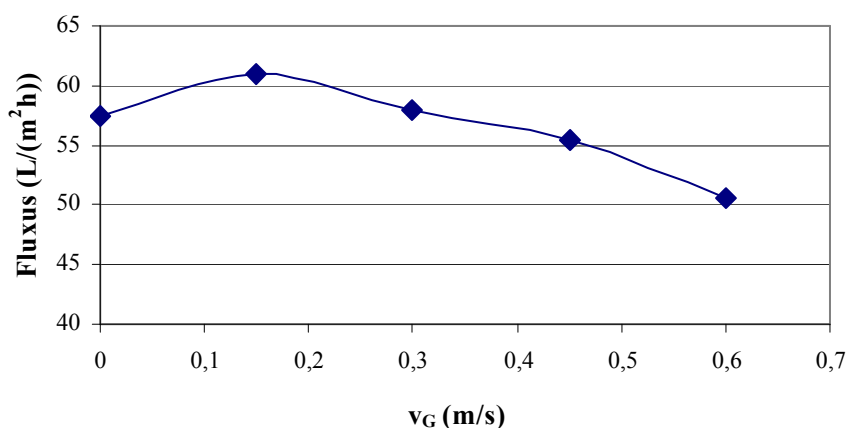


51. ábra: A bejuttatott gáz mennyiségének hatása a tiszta vízfluxusra statikus keverő nélkül (A) és statikus keverővel (B), $Q_L = 100 \text{ L/h}$.

Jól megfigyelhető, hogy a levegő befúvatása nem befolyásolta a víz áthaladását a membránon, vagyis nem csökkentette a az aktív felületet, továbbá a statikus keverő behelyezése sem okozott változást.

A gázbefúvatás hatása az olaj-víz emulzió szűrletfluxusára:

Ennél a mérésnél statikus keverő alkalmazása nélkül, állandó recirkulációs térfogatáram mellett, fokozatosan növeltem a bejuttatott gáz sebességét, és mértem a membránon áthaladó szűrlet mennyiségét (52. ábra.).



52. ábra: A befűtatott levegő sebességének az olaj-víz emulzió szűrletfluxusára gyakorolt hatása, $P = 2 \text{ bar}$, $Q_L = 100 \text{ L/h}$.

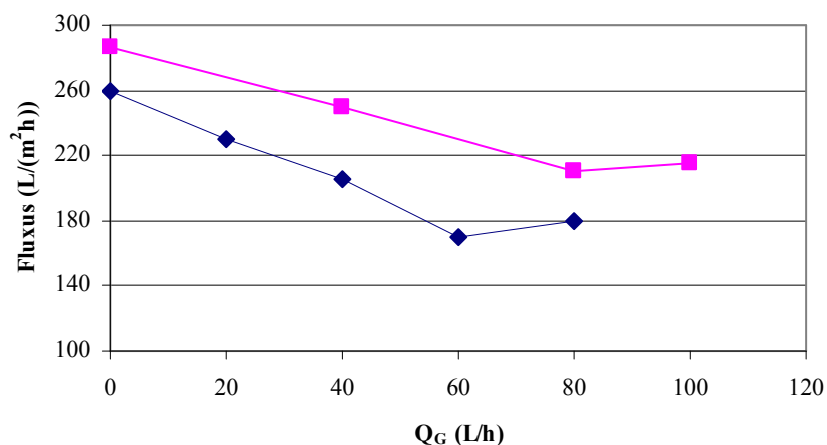
Mintegy 6%-os fluxusnövekedés volt tapasztalható a levegő befűtatásának megkezdésekor, ekkor $\varepsilon = 0,16$, ami a buborékos áramlásnak felel meg ($v_G = 0,15 \text{ m/s}$; $Q_G = 20 \text{ L/h}$). A gáz sebességének további növelése azonban már rontotta a mért fluxust. $v_G = 0,61 \text{ m/s}$ -nál $\varepsilon = 0,44$, ez az érték a buborékdugós áramlást jelent, ahol 13%-os fluxuscsökkenést tapasztaltam.

Az eredmények szerint egyértelmű, hogy a gázbefűtatás fluxusnövelő hatása messze elmarad a statikus keverővel mért fluxusnövekedésektől. A buborékos áramlásnál mért értékekhez képest a statikus keverő önmagában mintegy 270%-kal nagyobb fluxust eredményezett, ugyanolyan körülményeknél.

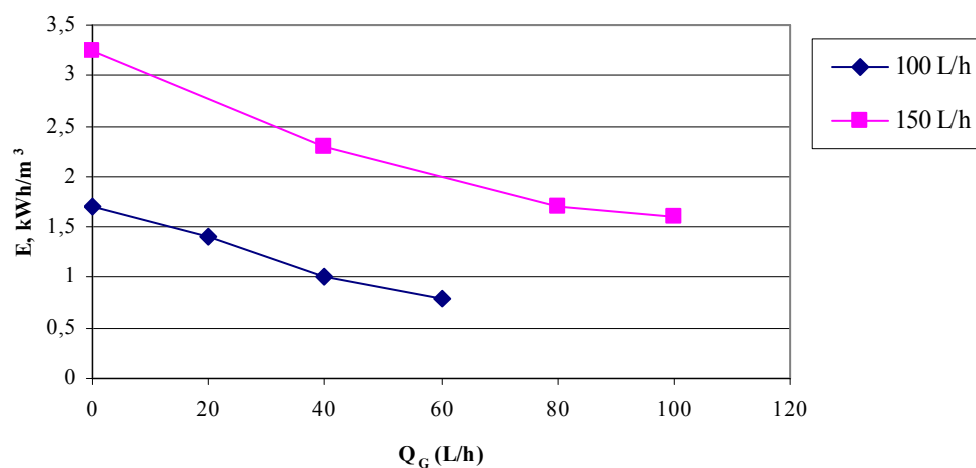
A gázbefűtatás hatása a fluxusra és a nyomásesésre:

Statikus keverés és gázbefűtatásnak az membránszűrésre kifejtett hatását a fenti eredmények figyelembevételével vizsgáltam meg. A kísérlet megkezdésekor nem történt levegő befűtatás, majd megindítva és lépésenként növelve a bevezetett gáz mennyiségét, a permeátum fluxusok meghatározására kerültek. A folyadék térfogatárama 100, illetve 150 L/h, az alkalmazott transzmembrán nyomáskülönbség 2 bar volt, a bevezetett gáz mennyisége 0-100 L/h változott. A fluxus a 53. ábrán látható módon csökkent a bebuborékoltatott levegő mennyiségének növelésekor.

(A)



(B)



53. ábra: A fluxus (A) és az energiafelhasználás (B) változása az Q_L és Q_G függvényében, $\Delta P_{TM} = 2$ bar.

A permeátum fluxusa (180 L/(m²h)) azonban ebben az esetben is magasabb mint a hagyományos, statikus keverő nélküli esetben (50 L/(m²h)), ugyanolyan üzemi paraméterek mellett.

Azonban, megvizsgálva a membránon jelentkező nyomáscsökkenést (ΔP), a gázbefúvatás pozitív hatása figyelhető meg. A bebuborékolatott levegő jelentősen csökkentette a membrán hosszában jelentkező nyomáscsökkenést (14. táblázat.)

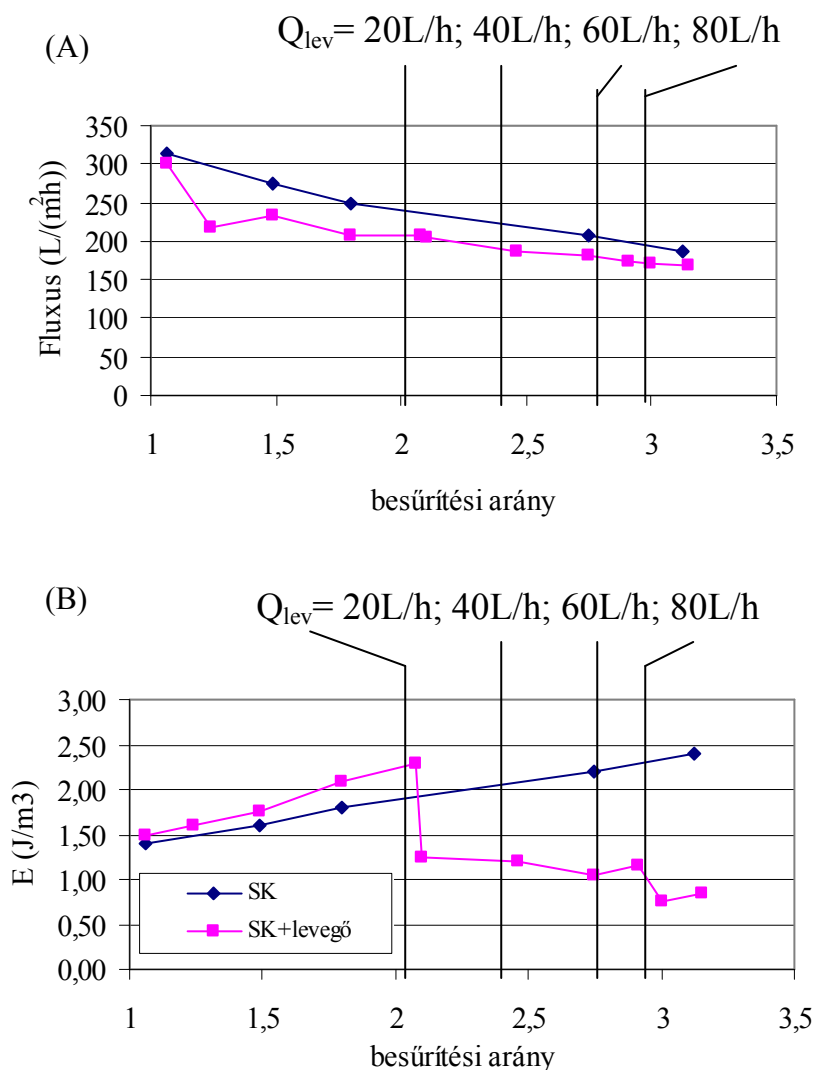
14. táblázat: A nyomásesés csökkenése levegő befűtatásakor különböző térfogatáramokon.

Levegő térfogatárama (Q_G) (L/h)	Nyomásesés (ΔP) (kPa)	
	$Q_{G-L} = 100 \text{ L/h}$	$Q_{G-L} = 150 \text{ L/h}$
0	75	150
20	55	-
40	35	95
80	23	65
100	-	60

A nyomásesés csökkenése egy adott térfogatáramon, a szükséges teljesítmény (P) csökkenésével jár, vagyis energiamegtakarítás érhető el, ha statikus keverővel felszerelt membránszűrőnkbe, megfelelő paraméterekkel gázt is befűtatunk. A fajlagos energiafelhasználás, azaz a permeátum egységnyi térfogatra vonatkoztatott energiafelhasználás (E) számolt értékei az 50. ábrán láthatók. A gázbefűtatás és a statikus keverés együttes alkalmazása lényegesen csökkenti a szűréshez szükséges energiafelhasználást, noha a szűrletfluxust is némileg csökkenti.

A gázbefűtatás hatása olaj-víz emulzió besűrítések

Az olaj-víz emulzió besűrítések a kétfázisú áram mennyisége állandó (100 L/h) volt. A kísérlet kezdeti szakaszán ezúttal sem történt gázbebuborékolatás, így a statikus keverővel elérhető legmagasabb szűrletfluxusnál kezdődött a besűrítés, ekkor az olajkoncentráció viszonylag alacsony. A besűrítés előrehaladtával azonban nő a keringtetett emulzió koncentrációja, viszkozitása, intenzívebb lesz a membrán eltömődése, ami mind a fluxus csökkenéséhez és az energiaigény növekedéséhez vezet. Ezt megakadályozandó, adott besűrítési aránynál megkezdődött a levegő bebuborékolatása, kezdetben alacsony térfogatárammal, amit később lépésenként növeltem. Az 54. ábra a szűrletfluxus változását mutatja a besűrítési arány (VCF) és a befűtatott gáz mennyiségének függvényében. A könnyebb összehasonlítás érdekében, a csak statikus keverővel végzett besűrítés eredményeit is feltüntettem az ábrán.



54. ábra: A szűrletfluxus (A) és az energiafelhasználás (B) változása a levegőáram (Q_{lev}) és a besűrítési arány (VCF) függvényében, $\Delta P_{TM} = 1,6 \text{ bar}$, SK = statikus keverés.

Az ábrán jó megfigyelhető, hogy az alkalmazott körülmények mellett, nincsen lényeges különbség a gázbefúvatással vagy az anélkül mért fluxusok között. Meghatározva a energiafelhasználás (E) értékeit, nyilvánvalóvá vált a gázbebuborékolatás energiaigény-csökkentő hatása.

A levegő beinjektálása a folyadékba jelentősen csökkentette a membránon jelentkező nyomásesést, ami figyelemreméltoan csökkentette az eljárás energiaigényét. A 2-es besűrítési aránynál megkezdett 20 L/h-ás gázbebuborékolatás csökkentette legnagyobb mértékben az energiafelhasználást, az $\sim 1 \text{ kWh/m}^3$ -es mennyiséget a levegő áramának lépésenkénti növelésével állandó szinten lehetett tartani.

5.6. Az olaj-víz emulzió membrános szétválasztásának értékelése

A mérési adatok alapján a vizsgált membránok közül a kerámia csőmembránok kiválóan alkalmasak stabil olaj-víz emulzió bontására. A kisebb pórusméretű membrán (TI-70-20-Z, 20 nm) igen kis koncentrációknál ajánlható, 20%-os olajkoncentráció fölött azonban túlságosan erőteljes az eltömődés. A 50 nm pórusméretű membrán jóval szélesebb koncentráció tartományban (5-70 %) használható, segítségével az olajos víz oly töménységig koncentrálnálható, ahol már magától szétválék a tiszta olaj és víz. Ezért, amennyiben a betáplált olajos szennyvíz koncentrációja alacsony a TI-70-20-Z membrán javasolható membránszűrésre. Viszont, ha magas a víz olajkoncentrációja a TI-70-50-Z membrán a megfelelőbb.

Statikus keverő beépítése a membránba jelentős eredményeket hozott. Perdítőelemek használatkor ugrásszerűen megnőtt a szűrletfluxus mindkét membránál (maximálisan FI = 1000 %!). Ennek magyarázata összetett. A transzmembrán nyomáskülönbség jelentős növekedése már magában is fluxus növelő tényező, továbbá a keverés, illetve a turbulencia növekedése a csőben homogenizálja az emulziót, csak lassan alakul ki a polarizációs réteg, így az nem akadályozza a fluidum áthaladását a membránon (R_p lecsökken).

A statikus keverő alkalmazása pozitív hatással van az olaj visszatartására is. Az 50 nm-es membrán, keverő nélkül, 2 bar nyomáson már túlságosan sok olajat engedett át, átlépve a környezetvédelmi küszöböt, perdítőelemek használatával viszont a membrán visszatartása már 4 bar nyomásig is megfelelt a környezetvédelmi előírásnak.

Számítások igazolják, hogy optimális paramétereken üzemeltetve összekapcsolt statikus keverőt és membránszűrőt, a teljesítmény szükséglet csak minimális mértékben emelkedik, melyet viszont kompenzál a fluxus növekedése. Végző soron, az általam alkalmazott módszerrel jelentősen csökkenthető a membránszűrésen alapuló olaj-víz emulzió tisztításnak a költsége.

Komplex membránszűrés (membránszűrés és statikus keverés) alkalmazásával egyszerűen megoldható olyan problémás olajos (zsíros, viaszos) szennyvizek tisztítása, amelyek idáig eltömítették a membránokat. A napraforgóolaj finomítása során például a előwinterizálásnál (előviasztalanítás) képződik nagy mennyiségű, viasz és olaj tartalmú szennyvíz. Komplex ultraszűrés alkalmazásával azonban ebből a szennyvízből egyszerűen visszanyerhető lenne az újrahasznosítható viasz és olaj, illetve a kinyert tiszta víz a technológiába visszaforgatható. Végző soron a már meglévő finomítási technológia így gazdaságosabbá és környezetbaráttá alakítható.

A gázbeborékolatás és statikus keverő együttes alkalmazásával - olyan új módszert sikerült kidolgozni olaj-víz emulzió membránszűréses tisztítására, amelyről a szakirodalom nem tesz említést. A korábbi vizsgálatok bebizonyították, hogy az alkalmazott membránnal, a környezetvédelmi határérték alá csökkenthető stabil olaj-víz emulziók olajtartalma, tehát egy

lépésben megoldható más technológiával nehezen tisztítható vizek kezelése. Statikus keverő csőmembránba való beépítése, jelentősen növelte az ultraszűrés teljesítményét, de némileg az energiafelhasználását is. Az membránszűrő-statisztikus keverő rendszer energiaigénye azonban gáz beinjektálásával csökkenthető volt, még hozzá úgy, hogy a nagy szűrletteljesítmény és a jó elválasztás is megmaradt. A kombinatív módszer bevezetésével szinte bármilyen, már meglévő kerámia csőmembrános berendezésnél elképzelhető energiamegtakarítás és/vagy hatékonyság növekedés, vagy olyan berendezések teljesítménye növelhető, ahol már önmagában alkalmazzák a statikus keverést, vagy az gázbebuborékolatást, mint például az aerob membrán bioreaktoroknál.

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Nyers növényolaj nyálkatartalmának foszforkoncentrációban kifejezett határértéke (foszfortartalom < 10 mg/kg) alá csökkentése céljából végzett kísérletekkel, 6 különböző vágási értékű (6-100 kDa) membrán tesztelése alapján megállapítottam:

1. Műanyag alapú membránokkal elért legmagasabb nyálka-visszatartás 91 % (6 kDa vágási érték), a kerámia membránoknál 97 % volt (20 nm pórusméret), ezzel biztosítható a 10 mg/kg alatti foszfortartalom a szűrletben. A jó nyálka-visszatartású kerámia membránon (TI-70-20-Z) 250 %-kal magasabb olaj fluxus érhető el, mint a közel hasonló elválasztást produkáló műanyag (SP102) membránon. A műanyag alapú (Poliszulfon, Polivinilidén-difluorid, Polipropilén) membránok a kísérletek során irreverzibilisen eltömődtek, míg a cirkónium-oxid alapú membránoknál (TI-70-100-Z és TI-70-20-Z) a tiszta oldószer fluxus visszaállítható volt.
2. Szerves oldószerekkel (etil-alkohol, *i*-propil-alkohol) történő kondicionálás segítségével gyorsítható az olaj membránszűrése. Polipropilén alapú membránnál (PP2N) az etil-alkohol bizonyult jobb kondicionáló szernek, cirkónium-oxid alapú membránnál (TI-70-100-Z) a *i*-propil-alkohol. Ipari alkalmazásra a kerámia alapú membránokat javaslom, jó nyálka-visszatartásuk, elfogadható olajfluxusuk és a hosszabb élettartamuk miatt.

Olaj-víz emulziók környezetvédelmi előírásnak megfelelő szétválasztását (olajtartalom < 50 mg/L) célzó kísérleteim eredményei a következők:

3. A vizsgált membránok (BFM 70100-P, TI-70-50-Z, TI-70-20-Z) közül a TI-70-20-Z kerámia csőmembrán olajvisszatartása volt alkalmas a környezetvédelmi előírás maradéktalan betartására (a szűrlet olajtartalma kisebb mint 50 mg/L) széles kísérleti nyomástartományban (0,5-5 bar).
4. A vizsgált poliariléterketon anyagú BFM 70100-P lapmembránál, az olaj-a-vízben típusú emulzió szűrésének fő korlátját, a koncentráció-polarizációs jelenség és a pórusok eltömődése jelenti, az alkalmazott ellenállás modell szerint. A koncentráció-polarizációs ellenállás csökkenthető a hőmérséklet növelésével és a nyomás csökkentésével a vizsgált tartományokban (30-50 °C és 2-5 bar). Az alkalmazott anyagátadási modell szerint a BFM-70100-P membrán gélréteg koncentrációja 84%, elméletileg tehát ennyire töményíthető be vele az emulzió, a TI-70-20-Z membránnal számítás szerint 71,5 %-ig töményíthető be emulzió, a TI-70-50-Z membránnal pedig 78 %-ig (statikus keverő alkalmazása mellett).

Csőmembránok szűrletteljesítmény-növelése céljából elvégzett kísérletek alapján megállapítottam:

5. Kenics típusú statikus keverő beépítése a csőmembránba (50-100 L/h térfogatáram, azaz $v = 0,76-1,15$ m/s között, és 1-2,5 bar nyomástartományban) növelte az olaj-víz emulzió szűrletfluxusát, úgy, hogy a statikus keverés nélküli üzemmódhoz hasonlítva

energiamegtakarítás is történt. A kísérletek és a számítások alapján ennek oka, hogy a statikus keverő a polarizáció réteg ellenállását (R_p) felére, harmadára csökkenti.

6. A TI-70-20-Z membránnál statikus keverő beépítésével elért legnagyobb mértékű fluxusnövekedés 1043 %, 2 bar nyomáson és 50 L/h térfogatáramnál. A TI-70-50-Z membránnál statikus keveréssel elért legnagyobb mértékű fluxusnövekedés 630 %, 1,5 bar nyomáson és 50 L/h térfogatáramnál. Önállóan, a gázbefűvátás nem javította számottevően az olaj-víz emulzió szűrletfluxusát, a TI-70-20-Z membránon a csak gázbefűvátással elérhető legnagyobb fluxusnövekedés 6 % volt (2 bar, 100 L/h emulzió térfogatáram, 20 L/h gáz térfogatáram).

A gázbefűvátás nem csökkenti a membrán aktív felületét, ezt vízfluxus mérésekkel bizonyítottam, különböző gáztérfogatáramokon.

A gázbefűvátáskor viszont csökken a membránon üzem közben jelentkező nyomásesés (ΔP): a TI-70-20-Z membránnál, 100 L/h folyadék térfogatáramnál 69 %-kal sikerült csökkenteni a nyomásesést, 150 L/h-nál 60 %-kal, így 1,5 kWh/m³ értéken tartható egy 6,35 mm átmérőjű statikus keverővel szerelt csőmembrán energiafelhasználása (1,6 bar nyomásnál, 100 L/h folyadék térfogatáram, 50 °C).

7. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Kutatásaim során, olyan membránszűrésen alapuló eljárást dolgoztam ki növényolajok nyálkatartalmának eltávolítására, amellyel az ipari elvárásnak megfelelő érték alá (10 mg/kg) csökkenthető a foszfortartalom:

1. A napraforgóolaj nyálkatartalmát 20 nm pórusméretű, kerámia membránnal lehetett csökkenteni, anyagánál fogva ez a típusú membrán ellenáll a tartós igénybevételnek (pH, fizikai hatások), így ipari alkalmazásra is javasolható.
2. A vizsgált műanyag alapú membránok a kísérletek során irreverzibilisen eltömődtek, így megállapítható, hogy nyálkátlanításra nem alkalmasak.
3. Egy szűrőmembrán teljesítménye olaj szűrésekor tovább növelhető, amennyiben szerves oldószerrel (i-propil-alkohollal, etil-alkohollal) kondicionáljuk. Ezek a szerves oldószerek alkalmasak a membrán olajtól való megtisztítására, illetve a berendezésben maradt víz eltávolítására is.
4. A membránszűréssel tehát, kiváltható egy olyan régi szétválasztási eljárás, mint a vizes/savas nyálkátlanítás, amely az alkalmazott magas hőmérséklet (80-90 °C) és az intenzív kevertetés miatt energiaigényes és különböző adalékanyagokat igényel (víz, sav, lúg).
5. A membránszűréssel eltávolított nyálka túlnyomórészt vízhez nem kötött lecitint tartalmaz, így az könnyen felhasználható egyéb élelmiszerek előállításánál, vagy jó értékesíthető a belföldi és külföldi piacokon.

Az olaj-víz emulzió tisztítására irányuló kísérleteimben, a mért adatok kiértékelése után az alábbi következtetések tehetők:

1. Stabil olaj-a-vízben típusú emulziók, a környezetvédelmi határértéknek (50 mg/L) megfelelően elválaszthatók membránszűréssel, ipari alkalmazásra, kutatásaim szerint a 20 nm pórusméretű kerámia membrán a megfelelő.
2. A kerámia anyagú membránszűrők tisztítása enyhén lúgos (0,1%) vizes oldatokkal megfelelően végezhető.

A membránszűréssel végzett olaj-víz emulzió szétválasztás gazdaságos megvalósításának érdekében tett kísérleteim alapján megállapítható:

3. Membránszűrés és statikus keverés együttes alkalmazásával jelentős mértékben növelhető egy kerámia csőmembránnal felszerelt membránszűrő berendezés szűrletteljesítménye. Kutatásaim szerint a TI-70-20-Z membrán optimális működési paraméterei a következők: üzemi nyomás 2 bar,

recirkulációs térfogatáram 100 L/h, üzemi hőmérséklet 50 °C.

4. Az ellenállás-modell alkalmazása során arra a megállapításra jutottam, hogy a statikus keverő teljesítmény-növelő hatása a polarizációs réteg ellenállásának nagyságrendbeli csökkenésével ($R_p \approx 10^{13} \rightarrow 10^{12} \text{ 1/m}$) magyarázható.

5. A statikus keverés hatását tovább vizsgálva, gázbefúvatást alkalmaztam a fluxus további növelése és a csőmembránban áramló emulzió nyomásesésének csökkentése érdekében. Megállapítottam, hogy a szűrlet teljesítmény csak kismértékben nőtt tovább (maximálisan 6%-kal) az előző kísérletekben tapasztaltakhoz viszonyítva. A csőben, a statikus keverő miatt megnőtt áramlási nyomásvesztéséget viszont jelentősen sikerült csökkenteni (maximálisan 69%-kal) levegő befúvatásával. A tervezéshez szükséges optimális paraméterek a következők: üzemi nyomás 1,6 bar, recirkulációs térfogatáram 100 L/h, üzemi hőmérséklet 50 °C. Ilyen körülmények között gázbefúvatással további fajlagos energia-megtakarítás érhető el a számítások szerint.

8. ÖSSZEFOGLALÁS

Bevezetés

Az élelmiszeripari termelés során egyre fontosabb szemponttá válik az energiatakarékosság, a környezetvédelem és a természetes összetevők megőrzése. Membrántechnika alkalmazásával folyadékok szétválasztásánál, sok esetben kiváltható a hagyományos szétválasztási eljárás, méghozzá úgy, hogy a fenti elvárásokat is szem előtt tartjuk. A membrán műveletek a következő problémákra kínálnak hatékony megoldást:

- magas energiafelhasználás, ami a hagyományos termikus műveletekre (pl.: bepárlás) jellemző,
- eszenciális és egészséges beltartalmi összetevők mennyiségének és minőségének megőrzése,
- csatornába nem engedhető és a termelési folyamatba vissza nem forgatható szennyvizek kezelése.

Értekezésemben nyers növényolaj és olajtartalmú szennyvizek kíméletes és energiatakarékos kezelésével és tisztításával foglalkoztam. Laboratóriumi körülmények között vizsgáltam a membránszűrés alkalmazhatóságát nyers növényolajok finomítására, illetve olajtartalmú szennyvíz tisztítására, továbbá elvégeztem a folyamatok modellezését és igyekeztem választ találni a szűrés során lejátszódó folyamatokra.

Célok

Az étkezési célú nyersolajak és az alternatív energiaforrást jelentő repceolaj finomítása során is fontos lépés a nyálkátlanítás. A kísérletek során elsősorban olyan membrán keresése volt a célom, amely megfelelő mértékben tartja vissza a nyálkát alkotó komponenseket, ezen kívül ellenálló a kondicionálás és tisztítás során alkalmazott anyagokkal szemben.

Az élelmiszeriparban számos termelési folyamat során keletkezik olaj, illetve zsírtartalmú szennyvíz, példaként említhetném az előbb ismertetett növényolaj gyártást. Az olajos szennyvizek egyik fajtája a stabil olaj-a-vízben emulzió, amelynek tisztítása – főleg alacsony olajkoncentráció esetén, - vegyszerek alkalmazását, illetve termikus művelet alkalmazását igényli. Kísérleteim során olyan membránt kerestem, amely képes a környezetvédelmi határérték (50 mg/L) alá csökkenteni stabil emulziók olajkoncentrációját, és megfelelően tisztítható.

Egyes hagyományos membránszűrő készülékek teljesítménye más műveletekkel

kombinálva tovább javítható. Kísérletek során megvizsgáltam, hogy változtatható-e pozitív irányba a membránszűrő berendezés teljesítménye statikus keverés és gázbefúvatás alkalmazásával.

Eszközök és módszerek

A növényolaj nyálkátlanítási kísérleteimet laboratóriumi körülmények között végeztem. Kísérleti anyagnak finomított napraforgó olaj és lecitin keverékéből előállított modelloldatot és nyers napraforgó olajat használtam. Az alkalmazott membránok különböző anyagúak és széles vágási érték tartományban mozognak (6-100 kDa). Kialakítás szerint lap és csőmembránokkal dolgoztam. A foszfortartalom meghatározása *foszfo-vanado-molibdenát sárga színreakciója* alapján (MSZ 19810-84) történt. A membránok kondicionálásához és tisztításához etil-alkoholt és izopropil-alkoholt használtam.

Az olaj-víz emulzió szétválasztását szintén laboratóriumi méretű berendezésen végeztem. A kísérleti anyag, emulziós olaj és desztillált víz keverékéből állt (0,5 és 5 m/m%-os koncentrációban). Az alkalmazott műanyag lapmembrán 100 kDa vágási értékű volt, a kerámia csőmembránok átlagos pórusmérete 20, illetve 50 nm volt. Az olajtartalom mennyiségi meghatározását spektrofotométerrel végeztem (MSZ 260-22: 1974).

A kerámia csőmembránokba a szűrletteljesítmény növelése érdekében beépített perdítőelem, Kenics típusú, poliacetát anyagú statikus keverő volt.

Az eredmények összefoglalása

A membrán nyálkátlanítás témakörében megállapítottam, hogy a 20 nm pórusméretű kerámia membránnal jobb (97%-os) nyálkavisszatartás érhető el, mint műanyag alapú membránokkal (91%). A TI-70-20-Z membránnal elért 97%-os elválasztással biztosítható 10 mg/kg alatti összfoszfor-tartalom a szűrletben. A kísérletek további fontos eredménye, hogy szerves oldószeres kondicionálással növelhető a szűrletteljesítmény, Polipropilén alapú membránnál (PP2N) az etil-alkohol bizonyult jobb kondicionáló szernek, cirkónium-oxid alapú membránnál (TI-70-100-Z) a *i*-propil-alkohol. Bizonyíthatóan, a műanyag alapú (poliszulfon, polivinilidén-difluorid, polipropilén) membránok a kísérletek során irreverzibilisen eltömődtek, míg a cirkónium-oxid alapú membránoknál (TI-70-100-Z és TI-70-20-Z) a tiszta oldószer fluxus visszaállítható volt.

Az olaj-víz emulziók tisztítása témakörében a kísérletek alatt a vizsgált membránok közül a kerámia anyagúak, azok közül is a TI-70-20-Z membrán felelt meg a legjobban a követelményeknek; olajvisszatartása 99,95% feletti és nem jelentkezik irreverzibilis eltömődés, más szóval jól tisztítható.

A kutatási eredmények alapján elmondható, hogy Kenics típusú statikus keverők alkalmazásával jelentősen növelhető egy kerámia csőmembránnal felszerelt berendezés szűrletteljesítménye, úgy, hogy mindeközben a szűrés fajlagos energiaigénye alacsonyabb, mint egy lapmembrán esetében, valamint az emulzió is tovább töményíthető be. Amikor a statikus keverővel felszerelt membránszűrőhöz gázbefúvatást is alkalmaztam, az elemzés azt mutatta, hogy az egységnyi szűrletteljesítményre vonatkoztatott fajlagos energiafelhasználás tovább csökkent.

Következtetések és javaslatok

Kutatásaim során környezetkímélő és energiatakarékos eljárást dolgoztam ki nyers növényolajok nyálkatartalmának kinyeréséhez. A vizsgálatok alapján meghatároztam az optimális üzemi paramétereket, illetve szerves oldószerek alkalmazásával megoldottam a membránok kondicionálásának és tisztításának kérdését.

Az olaj-víz emulziók tisztítására irányuló kutatásaim során olyan komplex membránszűrési módszert dolgoztam ki, amellyel energiatakarékos módon csökkenthető a víz olajtartalma a környezetvédelmi határérték alá. A kísérleti eredmények alapján meghatároztam a berendezés optimális üzemi paramétereit, illetve kidolgoztam a membránok kondicionálására és tisztítására vonatkozó előírásokat.

SUMMARY

Introduction

In the food-industry, as well in other industries, energy efficiency, environmentally friendly processes are important keys for a company to be successful on the market. Membrane techniques are possible alternative, “green” methods for conventional liquid separation processes. Generally membrane separation processes are possible solution for the following problems:

- high energy consumption during the processing of liquids, for example concentration by thermal evaporation,
- decrease of essential and healthy substances in the liquid product what is typical phenomena of high temperature processes,
- production of high amount non-reusable and non-dischargeable wastewater.

My Ph.D. thesis deals with the treatment of crude vegetable oil by membrane filtration and also oily wastewater separation by membrane filtration. Laboratory researches were carried out to prepare a membrane apparatus for the vegetable oil refining industry (degumming) and for the treatment of several oily wastewaters. After the experiments models were applied to understand the behavior of such liquids and also to support the design of an industrial application.

Aims

Degumming is an important process at the refining of vegetable oils, e.g. sunflower-seed oil and alternative energy source rape-seed oil. Degumming means removal of phosphatides. My main target in these fields was to find the appropriate membrane to separate triglycerides and gums and to determine the optimal operating parameters. Generally the industrial need can be summarized as follows: 10 mg/L or lower total phosphorus content in the permeate, high productivity and resistance for mechanical and chemical effects.

Large amount of oily-, and fatty wastewater is produced in the food industry every year, e.g. in the above mentioned vegetable oil industry. Stable oil-in-water emulsions are a kind of oily waters; generally the treatment of such wastes is accomplished by using additives and thermal separation method. My main target in these researches were to find a membrane which is suitable for industrial application; which has high separation factor for oil to meet the environmental regulation (50 mg/L), has high productivity and has good resistance against mechanical and chemical effects.

In my last research I have combined membrane filtration with other unit operations; static mixing and gas injection. The aim of this work was to increase the production and to reduce energy consumption of membrane processes.

Materials and methods

Oil degumming experiments were conducted on a laboratory sized membrane apparatus. Model solution and crude sunflower-seed oil were used as test materials. The model solution was prepared from refined sunflower-seed oil and lecithin. Different pore-sized (6 to 100 kDa molecular weight cut off) membranes made from several materials (polymeric and ceramic) were involved in the membrane-screening. Flat-sheet and tube type membranes were used. The total phosphorus content was measured by the Hungarian standard method “yellow color reaction of phosphor-vanado-molybdenum” (MSZ 19810-84). Organic solvents, *i*-propanol and ethanol were used for conditioning and cleaning the membranes after oil filtration.

The experiments for the separation of oily wastewater were carried out on laboratory-sized equipment as well. The emulsion what I used in these research was prepared from industrial emulsion oil (Unisol) and distilled water with 0,5 and 5% concentration. Membranes made from different materials and also with several nominal pore size were tested during the laboratory experiments. The concentration of the oil content was measured with spectrophotometer (MSZ 260-22: 1974).

To intensify the membrane filtration of oily liquids Kenics static mixer was installed in the membrane apparatus. Latest gas injection into the liquid flow was realized on the apparatus for economical reasons.

Summary of results

The main results in the topic of membrane degumming of crude vegetable oils are:

- the 20 nm pore sized ceramic membrane has better gum retention than polymeric membranes; TI-70-20-Z ceramic membrane had gum retention of 97 %, the polymeric PP2N membrane had only 91%,
- with the TI-70-20-Z ceramic membrane less than 10 mg/L total phosphorus content can be realized in the permeate,
- the initial pure water flux of the membrane could be re-established after oil filtration,
- Higher permeate flux can be gained if the membranes are treated with organic solvents; ethanol was better for polypropylene membranes and *i*-propanol for ceramic membranes.

- Polymeric membranes such as polysulphon, polyvinilydene-difluorite and polypropylene suffered irreversible fouling during oil filtration; the initial pure water flux cannot be established after several hours of use.

The main results in the topic of economical treatment of oily wastewaters are:

- the ceramic membrane TI-70-20-Z proved the best overall performance; great retention for oil (>99,95%), high durability and no irreversible fouling was observed,
- decreased specific energy consumption and better permeate flux was realized after static mixer was installed in the membrane apparatus.
- according to the resistance-in-series model the explanation found in the reduction of polarization resistance (R_p),
- the overall performance of a static mixer-membrane filtration apparatus is limited by the high pressure-drop along the membrane module,
- to reduce this pressure-drop gas (air) injection was successfully applied; in this combination the energy consumption could be further decreased according to my calculations.

Conclusions

As a result my work in the field of edible oil refining, a new economical, environmental and material friendly separation method was developed to remove gums from crude vegetable oils. The optimal operating parameters were calculated and effective cleaning method was also recommended.

As a result of my work in the field of oily emulsion separation, a new, complex, economical and environmental friendly separation method was developed, where membrane filtration, static mixing and gas injection were joined together. From the experimental data the optimal operating parameters were calculated and optimal cleaning method were also found.

IRODALOMJEGYZÉK

- Alicieo, T.V.R., Mendes, E.S., Pereira, N.C., Lima, O.C.M.: Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. *Desalination* 148 p99-102 (2002)
- Bálint T.: Ultraszűrés. *MKL XLV*, évf. 5. szám 214-220 (1989)
- Bélafiné Bakó K.: *Membrános műveletek*, Veszprém, Veszprémi Egyetemi Kiadó (2002)
- Belkacem, M., Matamoros, H., Cabassud, C., Aurelle, Y., Cotteret J.: New results in metal working wastewater treatment using membrane technology. *J. of Membrane Sci.* 106, p195-205 (1995)
- Bellhouse, B.J., Costigan, G., Abhinava, K., Merry, A.: The performance of helical screw-thread inserts in tubular membranes. *Separation and Purification Technology* 22-23 p 89–113 (2001)
- Benitez J., Rodriguez A., Malaver R.: Stabilization and Dewatering of Waste Water using Hollow Fiber Membranes. *Water Research* 29 [10] 2281-2286 (1995)
- Benito, J. M., Rios, G., Ortea, E., Fernandez, E., Cambiella, A., Pazos, C., Coca, J.: Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters. *Desalination* 147 p 5-10 (2002)
- Bhattacharyya, D.K., Jumawan, A.B., Grieves, R.B., Harris, L.R.: Ultrafiltration characteristics of oil-detergent-water systems: membrane fouling mechanisms. *Sep. Sci. Technol.*, 14, 529 (1979)
- Cabassud, C., Laborie, S., Durand-Bourlier, L., Lainé, J.M.: Air sparging in ultrafiltration hollow fibers: relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters, *J. Membr. Sci.*, 181 (2001) 57-69
- Chang, I.S., Chung, C.M., Han, S.H.: Treatment of oily wastewater by ultrafiltration and ozone. *Desalination* 133 p 225-232 (2001)
- Cheryan, M., Rajagopalan, N.: Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science* 151 p13-28 (1998)
- Cheryan, M.: *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Techomic Publication Co. Inc. USA (1998)
- Costigan, G., Bellhouse, B.J., Picard, C.: Flux enhancement in microfiltration by corkscrew vortices formed in helical flow passages. *Journal of Membrane Science* 206 p179–188 (2002)
- Cui, Z.F., Wright, K.I.T.: Flux enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: performances and mechanisms, *J. Membr. Sci.*, 117 (1996) 109-116.
- Cui, Z.F., Wright, K.I.T.: Gas-liquid two-phase crossflow ultrafiltration of dextran and BSA solution, *J. Membr. Sci.*, 90 (1994) 183-189.
- Daiminger, U., Nitsch, W., Plucinski, P., Hoffmann, S.: Novel technique for oil/water separation. *J. of Membrane Sci.* 99, p197-203 (1995)
- De, B.K., Das, R., Dutta, B.K., Bhattacharyya, D.K.: Membrane degumming and dewaxing of rice bran oil and its refining. *Fett/Lipid* 100 Nr. 9, s416-421 (1998)
- Derradji, A.F., Bernabeu-Madico, A., Taha, S., Dorange, G.: The effect of a static mixer on the ultrafiltration of a two-phase flow, *Desalination*, 128 (2000) 223-230.

- Ducom, G., Matamoros, H., Cabassud, C.: Air sparging for flux enhancement in nanofiltration membranes: application to O/W stabilised and non-stabilized emulsions. *J. of Membrane Sci.* 204, p221-236 (2002)
- Ebert, K., Cuperus, F.P.: Solvent resistant ultrafiltration membranes in edible oil processing. *Membrane Technology* 107 p5-8 (1999)
- Fábry Gy.: Élelmiszer-ipari eljárások és berendezések. Mezőgazda Kiadó, Bp(1995)
- Faibish, R.S., Cohen, Y.: Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects* 191 p27-40 (2001)
- Fonyó Zs., Fábry Gy.: Vegyipari művelettani alapismeretek. Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Bp (1998)
- Garcia, A., Alvarez, S., Riera, F., Alvarez, R., Coca, J.: Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes: Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. *Journal of Food Engineering*, accepted 7 March 2005 (2005)
- Godek Fné, Mester L.: Szűrőmembrán fejlesztési eredmények a KÉKI-ben. *Élelmezés Ipar XLIV. évf. 2. szám* 43-45 (1989)
- Goldsmith, R.L., Roberts, D.A., Burre, D.L.: Ultrafiltration of soluble oil-water. *JWPCF*, 46 p2183-2192 (1974)
- Gryta, M., Karakulski, K., Morawski, A.W.: Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. *Wat. Res. Vol. 35, No. 15*, pp. 3665–3669 (2001)
- Gryta, M., Karakulski, K.: The application of membrane distillation for the concentration of oil-water emulsions. *Desalination* 121 p23-29 (1999)
- Gupta, A. K. S.: Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration, U.S. Patent 4062882 (1977)
- Gupta, A. K. S.: Purification process, U.S. Patent 44093540 (1978)
- Gupta, B. B., Howell, J. A., Wu, D., Field, R. W.: A helical baffle for cross-flow microfiltration. *Journal of Membrane Science* Volume 102 , 15, Pages 31-42 (1995)
- Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H.: Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6 p203– 212 (2005)
- Hancsók J., Kovács F., Krár M.: Növényolaj-zsír-sav-metilészterek környezetbarát előállítás. *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 53. évf. 5. szám 189-195 (2004)
- Hiddink, J., Kloosterboer, D., Bruin, S.: Evaluation of static mixers as convection promoters in the ultrafiltration of dairy liquids. *Desalination*, Vol 35, Pages 149-167 (1980)
- Hilal, N., Busca, G., Hankins, N., Mohammad, A.W.: The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes in the treatment of metal-working fluids. *Desalination* 167 p227-238 (2004)
- Hlavacek, M.: Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane. *J. of Membrane Sci.* 102, p1-7 (1995)
- Hodur C.: A membrántechnika kialakulásának és fejlődésének története. *Élelmezés Ipar XLII. évf. 8. szám* 291-293 (1988)
- Hoffmann G.: Zsiradékok kémiája. Élelmiszeripari és Begyűjtési Könyv- és Lapkiadó Vállalat (1952)

- Holdich, R.G., Cumming, I.W., Smith, I.D.: Crossflow microfiltration of oil in water dispersions using surface filtration with imposed fluid rotation. *Journal of Membrane Science* 143 p263-274 (1998)
- Hong, A., Fane, A.G., Burford, R.: Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science* 222 p19–39 (2003)
- <http://www.kom.hu>
- Hu, X., Bekassy-Molnar, E., Koris, A.: Study of modelling transmembrane pressure and gel resistance in ultrafiltration of oily emulsion. *Desalination* 163, p355-360 (2004)
- Hu, X., Békássy-Molnár, E., Vatai, Gy., Meiszel, L., Oláh, J.: Removal of water from oil-water emulsion by ultrafiltration membranes. *Hung. J. Ind. Chem.*, 24., 241-246. (1996)
- Hui, Y.H. ed.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5th ed. vol 4. *Edible Oil and Fat Products: Processing Technology*. John Wiley & Sons, Inc. (1996)
- Iwama, A.: New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. (1989)
- Juang, R.S., Jiang, J.D.: Application of batch ultrafiltration to the separation of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes. *J. of Membrane Sci.* 96, p193-203 (1994)
- Karakulski, K., Kozłowski, A., Morawski, A.W.: Purification of oily wastewater by ultrafiltration. *Separations Technology* 5 p197-205 (1995)
- Karakulski, K., Morawski, A.W.: Treatment of spent emulsion from a cable factory by an integrated UF/NF membrane system. *Desalination* 149 p163-167 (2002)
- Kemény Zs.: Geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids during deodorization. Ph.D. thesis, BMGE, (2002)
- Kim, I.C., Kim, J.H., Lee, K.H., Tak, T.M.: Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 5284 p1–11 (2002)
- Kiss Béla: *Olajnövények, növényolajgyártás*. Mezőgazda Kiadó (2006)
- Koltuniewicz, A.B., Field, R.W., Arnot, T.C.: Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Mechanism and modelling of flux decline. *J. of Membrane Sci.* p193-207 (1995)
- Koltuniewicz, A.B., Field, R.W., Arnot, T.C.: Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions. Part II: Experimental study and analysis of flux decline. *J. of Membrane Sci.* 102, 169, p1-15 (2000)
- Koltuniewicz, A.B., Field, R.W.: Process factors during removal of oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration. *Desalination* 105 p79-89 (1996)
- Kong, J., Li, K.: Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes. *Sep. and Purif. Technol.* 16 p83-93 (1999)
- Köseoglu S.S.: Current status membrane technology in the edible oil industry. *Proceedings of World Conference and Exhibition on Oilseed and Edible Oils Processing*, Istanbul, Turkey, 8-10 October, (1996)
- Krstić, D. M., Koris, A., Vatai, G.: Do static turbulence promoters have potential in cross-flow membrane filtration applications? *Desalination*, accepted 15 June 2005
- Krstić, D. M., Tekić, M. N., Carić, M. D., Milanović, S. D.: Kenics Static Mixer as Turbulence Promoter in Cross-flow Microfiltration of Skim Milk. *Sep. Sci. and Techn.* vol 38 no 7, p1549-1560 (2003)

- Krstić, D.M., Tekić, M.N., Carić, M.D., Milanović, S. D.: The effect of tubulence promoter on cross-flow microfiltration of skim milk, *Journal of Membrane Science* 208 p303-314 (2002)
- Laboire, S., Cabassud, C., Laine, J.M., Durand-Bourlier, L.: Flux enhancement by air slug flow in ultrafiltration hollow fibres – Hydrodynamics characterisation. *Euromembrane'97*, Twente 23-27 June (1997)
- Laborie, S., Cabassud, C., Durand-Bourlier, L., Lainé, J.M.: Fouling control by air sparging inside hollow fibre membranes – effect on energy consumption, *Desalination*, 118 (1998) 189-196.
- Lawhon J.T., Lin S.H.C., Rooney L.W., Cater G.M., Mattil K.F.: Utilization of Cottonseed Whey Protein Concentrates Product by Ultrafiltration, *Journal of Food Science*, 39, 183 (1975)
- Lee, S.B., Aurelle, Y., Roques, H.: Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil. *J. of Membrane Sci.* 19, p23-28 (1984)
- Li, H.J., Cao, Y.M., Qin, J.J., Jie, X.M., Wang, T.H., Liu, J.H., Yuan, Q.: Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil–water separation. *Journal of Membrane Science*, accepted 10 December 2005 (2006)
- Lin, L., Ree, K.C., Köseoglu, S.S.: Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization, *JOMSC* 134, p101-108 (1997)
- Lin, S.H., Lan, W.J.: Waste oil/water emulsion treatment by membrane process. *J. of Hazardous Mat.* 59 p189-199 (1998)
- Lipp, P., Lee, C.H., Fane, A.G., Fell, C.J.D.: A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions. *J. of Membrane Sci.* 36, p161-177 (1988)
- Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R. (eds.): *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, (1996).
- Mayer, M., Braun, R., Fuchs, W.: Comparison of various aeration devices for air sparging in crossflow membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, accepted 26 October 2005 (2005)
- Mester L.: A membránszeparáció élelmiszeripari alkalmazása. *Élelmezés Ipar XLII. évf. 9. szám* 329-331 (1988)
- Milisic V., Chevalier S.: A Numerical Model for Mass Transfer in Nanofiltration. *Euromembrane '99*, poszter (1999)
- Mitrovic, M., Radovanovic, F., Quilin, W.: Dual membrane separation of organic binary mixtures and emulsions. *Bulletin de la Societe Chimique Beograd* 48 (8) p519-524 (1983)
- Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M., Saadabadi, M.: Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions. *Desalination* 157 p369-375 (2003)
- Mohammadi, T., Kohpeyma, A., Sadrzadeh, M.: Mathematical modeling of flux decline in ultrafiltration. *Desalination* 184 p 367–375 (2005)
- Moura de, J.M.L.N., Concalves, L.A.G., Petrus, J.C.C., Viotto, L.A.: Degumming of vegetable oil by microporous membrane. *JOFE* accepted 19 August 2004 (2005)
- Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer, Acad. Publ. Dordrecht, (1997)
- Németh J.: Statikus keverés I. *Magyar Kémikusok Lapja*, 50. évf. 11. szám (1995)
- Németh J.: Statikus keverés II. *Magyar Kémikusok Lapja*, 50. évf. 12. szám (1995)
- Ochoa, N.A., Masuelli, M., Marchese, J.: Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes. *Journal of Membrane Science* 226 p203–211 (2003)

- Okubo K., Waldrop A.B., Iacobucci G.A., Myers D.V.: *Cereal Chem.*, 52 2, 263 (1975)
- Pagliero, C., Mattea, M., Ochoa, N., Marchese, J.: Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. *JOFE* accepted 12 September 2005
- Pintér A.: *Növényolajok előkészítése, finomítása.* (2005)
- Pontius F.W.: Uncertainties Drive Arsenic Rule Delay. *AWWA* 87 [4] (1995)
- Porter M.C.: *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Data, Park Ridge, (1990)
- Rangaswamy: Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils, 2001
- Rautenbach R.: *Membranverfahren.* Springer (1997)
- Recseg K.: *Doktori értekezés, Budapesti Műszaki Egyetem* (1995)
- S.H. Lin, W.J. Lan: Treatment of waste oil/water emulsion by ultrafiltration and ion exchange. *Wat. Res.* vol 32. no 9. pp2680-2688 (1998)
- Scholz, W., Fuchs, W.: Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor. *Wat. Res.* Vol. 34, No. 14, pp. 3621-3629, (2000)
- Scott K.: *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier, Oxford, (1995)
- Scott, K., Jachuck, R.J., Hall, D.: Crossflow microfiltration of water-in-oil emulsions using corrugated membranes. *Separation and Purification Technology* 22-23 p431-441 (2001)
- Snape, J.B., Nakajima, M.: Processing of Agricultural Fats and Oils using Membrane Technology. *J. of Food Eng.* 30 p1-41 (1996)
- Sridhar, S., Kale, A., Khan, A.A.: Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent. *Journal of Membrane Science* 205 p 83-90 (2002)
- Srijaroonrat, P., Julien, E., Aurelle, Y.: Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing. *Journal of Membrane Science* 159 p11-20 (1999)
- Subramanian, R., Nakajima, Kimurac, T., Maekawa, T.: Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetable oil. *Food Research International*, Vol. 31, No. 8, pp. 587-593 (1999)
- Subramanian, R., Nakajima, M., Kawakatsu, T.: Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes. *J. of Food Eng.* 38,p41-56 (1998)
- Subramanian, R., Nakajima, M., Yasui, A., Nabetani, H., Kimura, T., Maekawa, T.: Evaluation of Surfactant-Aided Degumming of Vegetable Oils by Membrane Technology. *JAOCS*, Vol. 76, no. 10, (1999)
- Subramanian, R., Nakajima, M.: Membrane Degumming of Crude soybean and Rapeseed Oils, *JAOCS* vol. 74, no. 8, p971-975 (1997)
- Tekic, M. N., Kurjacki, J., Vatai, Gy.: Modelling of batch ultrafiltration. *The Chemical Engineering Journal*, 61, 157-159. (1996)
- Tomaszewska, M., Orecki, A., Karakulski, K.: Treatment of bilge water using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination* 185 p 203-212 (2005)
- Um, M.J., Yoon, S.H., Lee, C.H., Chung, K.Y., Kim, J.J.: Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily wastewaters, *Wat. Res.*, 35 (17) (2001) 4095-4101.
- Vatai Gy., Békássyné M. E., Karlovits Gy.: *A membránműveletek alapjai és növényolajipari alkalmazási lehetőségei.* Olaj, Szappan, Kozmetika, 47, 64-70 old. (1998)

- Waal, van der M. J., Racz, I. G.: Mass transfer in corrugated-plate membrane modules. I. Hyperfiltration experiments. *Journal of Membrane Science* Volume 40, Issue 2, 15, Pages 243-260 (1989)
- Waal, van der M. J., Van Der Velden, P. M., Koning, J., Smolders, C. A., Van Swaay, W. P. M.: Use of fluidised beds as turbulence promoters in tubular membrane systems. *Desalination* Vol 22, Issues 1-3, Pages 465-483 (1977)
- Wittcoff H.: *The Phosphatides*. American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publishing Co. (1951)
- Wu, J.C., Lee, E.: Ultrafiltration of soybean/hexane extract by porous membrane, *JOMSC* 154, p251-259 (1999)
- Wucherpfening, K., Dietrich, H.: Die Bedeutung der Kolloide für die Klärung von Most und Wein. *Wein-Wissenschaft* 44 (1) 1-12. (1989)
- Xu, Z.L., Chunga, T.S., Loh, K.C., Lim, B.C.: Polymeric asymmetric membranes made from polyetherimide/polybenzimidazole/poly(ethylene glycol) (PEI/PBI/PEG) for oil-surfactant-water separation. *Journal of Membrane Science* 158 p41-53 (1999)
- Yang, C., Zhang, G., Xu, N., Shi, J.: Preparation and application in oil-water separation of $ZrO_2/a-Al_2O_3$ MF membrane. *Journal of Membrane Science* 142 p235-243 (1998)
- Zhang, S. Q., Kutowy, O. and Kumar, A.: Application of ultrafiltration membranes in refining of crude vegetable oils. In *Proceedings of the 8th Annual Meeting of North American Membrane Society*, Ottawa, Canada, p. 95. (1996)

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

a – eltömődési koefficiens
 $A_{\text{membrán}}$ – membrán felület
b – eltömődési hatványkitevő
C – folyadék kiindulási koncentrációja
 C_F, C_b – a folyadék főtömegének koncentrációja
 C_g – gélréteg koncentráció
 C_p – a permeátum koncentrációja
D – diffúziós hallando
d – csőátmérő
E – energia
ER – energia csökkentés
FI – százalékos fluxusnövekedés
 J, J_p – szűrletfluxus, oldószerfluxus
 J_s – az oldott anyag fluxusa
k – anyagátadási együttható
L – csőhossz
MD – membránesztilláció
MAB – membrán abszorpció
MEX – membrán extrakció
MF – microszűrés
NF – nanoszűrés
NSM – nincs jelen statikus keverő
P - teljesítmény
P - nyomás
 ΔP – nyomásesés
 ΔP_{TM} – transzmembrán nyomáskülönbség
PP - polipropilén
PAEK - poliariléterketon
PR – teljesítmény csökkentés
PS - poliszulfon
PV – pervaporáció
PVDF – polivinilidén-difluorid
 Q, Q_L – sűrítvény recirkulációs térfogatárama
 Q_G – gáztérfogatáram
 Q_{G-L} – a gáz-folyadék keverék eredő térfogatárama
R – a membrán adott anyagra nézett visszatartása
Re – Reynolds szám

RO – fordított ozmózis
 R_G – a gélréteg ellenállása
 R_H – a határréteg ellenállása
 R_M – membránellenállás
 R_P – polarizációs réteg ellenállása
 S – a csőmembrán keresztmetszete
 Sc – Schmidt szám
 Sh – Sherwood szám
 SM – van jelen statikus keverő
 T - hőmérséklet
 UF - ultraszűrés
 $V, V_{szűrl}$ – szűrlés térfogat
 v_G - gázsebesség
 v, v_L – folyadék sebesség
 VCF – besűrítési arány (térfogatra számolva)
 α – fajlagos lepényellenállás
 ε – gáz “hold-up” (gáz folyadékban való áramlásának jellegét kifejező szám)
 δ – határréteg vastagság
 γ - fajhőviszony
 η – dinamikai viszkozitás
 ρ – sűrűség
 π - ozmózisnyomás
 $\Delta\pi$ – ozmotikus nyomáskülönbség
 $\tau, \tau_{szűrl}$ - $V_{szűrl}$ gyűjtéséhez szükséges idő

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm a munkámhoz nyújtott pótolhatatlan segítséget témavezetőmnek,

Dr. Vatai Gyulának,

továbbá köszönettel tartozom Békássyné Dr. Molnár Erikának, Dr. Márki Editnek, Dr. Kővári Katalinnak, Dr. Kemény Zsoltnak, Dr. Xianguo Hu-nak, Dr. Darko Krstic-nek, Ubori Csillának, Suzana Kosarenko-nak, Sadia Meyer-nek, Váné Dorottyának, Gyalog Ádámnak, Holló Balázsnak, Szécsi Tibornak, Kapcsos Gergelynek, Polgári Tamásnak, Benoit Leroux-nak, Vérten Imrének, Szurduk Sándornak és a tanszék minden munkatársának, illetve mindenkinek aki a kutatásaimat segítette.

Köszönöm családomnak és barátaimnak is a sok támogatást, biztatást és türelmet.

A SZERZŐ EDDIG MEGJELENT PUBLIKÁCIÓI

1. Koris A., Felföldi J.: Számítógépes nedvességtartalom-mérő berendezés tervezése vákuumszáritó berendezéshez. XXIV. OTDK Gyöngyös, 1999.
2. Koris A., Felföldi J.: Folyamatos nedvességtartalom-mérés a szárítási folyamatban. Cukoripar, LIII. évf., 4. sz., 158-161 o., 2000.
3. Koris A.: Zöldségek, gyümölcsök folyamatos nedvességmérése a szárítás során. Diplomadolgozat, 2000, témavezető: dr. Felföldi József
4. Földi T., Bérczi Sz., Koris A., Kovács B., Hegyi S., Kovács Zs. I., Roskó F.: New Experiment Plans (Electrostatic, Lunar Dust Measuring, Bio-filtering) to the Hunveyor Educational Landers of Universities and Colleges in Hungary. Lunar and Planetary Science, XXXII, 2001.
5. Koris A., Vatai Gy., Békássyné M. E.: Gilcerin tartalmú víz membránszűrése. Műszaki Kémiai Napok '01, Veszprém, poszter, 2001.
6. Koris A., Vatai Gy., Holló B.: A membrán kondicionálásának hatása a növényolaj szűrésére. XI. Membrántechnikai Konferencia, Tata, 2001, előadás.
7. Koris A., Vatai Gy.: Dezodorizációs párlat membránszeparációja. Műszaki Kémiai Napok '02, Veszprém, előadás, 2002.
8. Koris A., Vatai Gy.: A nyersolaj membránszűrésének vizsgálata. Olaj, Szappan, Kozmetika. LI. évf. 2. szám március-április 50-53 o. 2002.
9. A. Koris, Gy. Vatai, Z. Kemény: Experimental Investigation and Modelling of Dry membrane Degumming. 93th AOCS Annual Meeting and Expo, Montréal (CAN), poster, 2002
10. A. Koris, Gy. Vatai, G. Kapcsos: Membrane filtration for deodorization distillate. 29th Conference SSCHE, Proceedings on CD ROM, Tatranské Matliare (SK), 27 – 31 May, 2002.
11. A. Koris, Gy. Vatai: Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. Desalination, Volume 148, Issues 1-3, 10 September 2002, Pages 149-153, 2002
12. A. Koris, Gy. Vatai: Membrane filtration for vegetable oil degumming. 15th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, Prague 25-29 Aug. 2002 p. 265-266
13. X. G. Hu, J. Mora, A. Koris, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai. (2002): Effect of transmembrane pressure on ultrafiltration behaviour of emulsified oily wastewater, 15th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Praha-Czech Republic, augusztus 25-29, CD-ROM.
14. Koris A.: Az ultraszűrés során keletkező gélréteg ellenállásának modellezése olajtartalmú emulzió szétválasztásánál. Olaj, Szappan, Kozmetika. LI. évf. 6. szám november-december 217-221 o. 2002.
15. Koris A., Mora M. J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2003): Filtración de glicerina de una solución modelo por ósmosis inversa y nanofiltración, Tecnología en Marcha N° 16-2.

16. Koris A., Vatai Gy., Szécsi T.: Különböző membránok viselkedése étolaj szűrésekor. Műszaki Kémiai Napok '03, Veszprém, 2003. április 8-10., előadás
17. Hu X., Bekassy-Molnár E., Koris A.: Study of modelling the transmembrane pressure and gel resistance in ultrafiltration of oily emulsion. Desalination 163. p355–360, 2003
18. Koris A., Vatai G., Hu X.: Membrane behaviour in case of edible oil filtration. Lecture, Proceedings, PERMEA 2003, Slovakia, 7-11 September, 2003
19. Ubori Cs., Koris A., Krstic D.: Olaj-víz emulzió besűrítéssel ultraszűréssel. Műszaki Kémiai Napok '04, Veszprém, 2004. április 20-22., proceedings, előadás
20. Koris A., Krstic D., Ubori Cs.: Examination of Membrane Separation for Oil-in-Water Emulsions. VI. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia 2004 május 20-21, Szeged, proceedings, 2004
21. Koris A., Hu X., Borsos K.: Ultraszűrés és nanoszűrés hatékonyságának vizsgálata olajos szennyvizek kezelésénél. Membrántechnika VIII évf. 4. szám, 2004 december.
22. A. Koris, H. Xianguo, Gy. Vatai : Ultrafiltration and nanofiltration of oil-in-water emulsions: comparison of resistances. Scientific reunion of the special program of the Alexander von Humboldt Foundation concerning the reconstruction of the South Eastern Europe: Sustainability for Humanity and Environment in the extended connection field Science – Economy – Policy, Timisoara, Romania, lecture, proceedings I. p. 141-144, 24-25 Febr. 2005
23. X. Hu, E. Bekassy-Molnar, Gy. Vatai, A. Koris: Ultrafiltration of oily emulsions for metal cutting fluid: role of feed temperature. PERMEA 2005, proceedings WWW-O04, 2005
24. A. Koris, D. Krstic, X. Hu, Gy. Vatai: Ultrafiltration of oil-in-water emulsion: flux enhancement with static mixer. PERMEA 2005, proceedings WWW-P08, 2005
25. A. Koris, D. Krstic, X. Hu, Gy. Vatai: Ultrafiltration of oil-in-water emulsion: flux enhancement with static mixer. Environment Protection Engineering Vol. 31 No. 3-4, p163-167, 2005
26. D. M. Krstic, A. Koris, M. N. Tekic: Do static turbulence promoters have potential in cross-flow membrane filtration applications? Proceedings, ICOM 2005, Korea (also accepted for publication in Desalination) 2005
27. Darko M. Krstić, András K. Koris and Miodrag N. Tekić: Do static turbulence promoters have potential in cross-flow membrane filtration applications? Desalination, Volume 191, Issues 1-3, 10 May 2006, Pages 371-375, 2006
28. A. Koris, E. Marki, G. Vatai: Integration of Dry Membrane Degumming into the Refinery Process. VII. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia 2006 Szeged, lecture, proceedings, 2006
29. A. Koris, E. Marki: Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal). Euromembrane 2006, Food Application Session, 2006
30. A. Koris, E. Marki: Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal). Desalination, Volume 200, Issues 1-3, 20 November 2006, Pages 537-539, 2006

31. G. Vatai, D.M. Krstic, W. Höflinger, A. Koris, M.N. Tekic: Combining air sparging and the use of a static mixer in cross-flow ultrafiltration of oil/water emulsion. Euromed 2006
32. D. M. Kristic, W. Höflinger, A. Koris, G. Vatai: Energy-saving potential of cross-flow ultrafiltration with inserted static mixer: Application to an oil-in-water emulsion. EMChIE 2006, Vienna, Austria. Chem. Ind. and Env. V p. 458-466 2006
33. Koris A., Vatai Gy., Márki E.: Napraforgó olaj nyálkamentesítése membránszeparációval, biodízel előállításához. MTA-AMB XXXI. Tematikus Kutatás és Fejlesztési Tanácskozás, Gödöllő, Január 23. Konferencia kiadvány (Cd) 2007
34. Darko M. Krstić, Wilhelm Höflinger, András K. Koris and Gyula N. Vatai: Energy-saving potential of cross-flow ultrafiltration with inserted static mixer: Application to an oil-in-water emulsion. Separation and Purification Technology, In Press, Corrected Proof, Available online 31 March 2007
35. Gáspár Igor, Koris András, Vatai Gyula: Olaj-víz emulzió statikus keveréssel kombinált membránszűrési besűrítésének optimális műveleti paraméterei. Műszaki Kémiai Napok '07, Veszprém, 2007. április 20-22., proceedings, poszter 2007
36. A. Koris, D. M. Krstić, G. Vatai, I. Gaspar, X. Hu: Effect of static mixing inside a tubular membrane on the ultrafiltration of an oil-in-water emulsion. PERMEA 2007 proceedings, 2007
37. A. Koris, I. Gaspar, X. Hu, G. Vatai, E. Bekassy-Molnar: Static mixing for economical cleaning of oily wastewater by membrane separation. HUNN-TTD II. Book of abstract p.68, 2007