

Budapesti Corvinus Egyetem
Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tsz.

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

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

Koris András

Budapest
2007

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

1. 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.

2. 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 zsirtartalmú 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.

3. 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 perditőelem, Kenics típusú, poliacetát anyagú statikus keverő volt.

4. 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-difluorit, 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.

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

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

A gázbefúvatáskor 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 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.

8. Az értekezés témakörében megjelent közlemények és előadások

Angol nyelvű cikkek lektorált folyóiratokban impakt faktoral:

1. **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
2. 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

3. 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
4. **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
5. 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, Volume 57, Issue 1, 1 October 2007, Pages 134-139, 2007

Magyar nyelvű cikkek lektorált folyóiratokban:

1. **Koris A.**, Vatai Gy.: *A nyersolaj membránszűrésének vizsgálata*. Olaj, Szappan, Kozmetika. LI. évf. 2. szám március-április 50-53 o. 2002
2. **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
3. **Koris A.**, Hu X., Borsos K.: *Ultraszűrés és nanoszűrés hatékonyságának vizsgálata olajos szennyvizek kezelésénél*. Membrántechnika VIII évf. 4. szám, 2004

Angol nyelven nyomtatásban megjelent teljes anyagú, lektorált kongresszusi előadások:

1. **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.
2. **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, 2002
3. X. G. Hu, J. Mora, **A. Koris**, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai.: *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, 2002
4. **Koris A.**, Vatai G., Hu X.: *Membrane behaviour in case of edible oil filtration*. Lecture, Proceedings, PERMEA 2003, Slovakia, 7-11 September, 2003
5. **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
6. **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
7. 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
8. **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
9. D. M. Krstic, **A. Koris**, M. N. Tekic: *Do static turbulence promoters have potential in cross-flow membrane filtration applications?* Proceedings, ICOM 2005, Korea 2005
10. **A. Koris**, E. Marki, D. Vane, G. Vatai: *Integration of Dry Membrane Degumming into the Refinery Process*. VII. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia 2006 Szeged, lecture, proceedings, 2006
11. **A. Koris**, E. Marki: *Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal)*. Euromembrane 2006, Food Application Session, 2006
12. 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
13. **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

Magyar nyelven nyomtatásban megjelent teljes anyagú kongresszusi előadások (ME)

1. **Koris A.**, Vatai Gy.: *Dezodorizációs párlat membránszeparációja*. Műszaki Kémiai Napok '02, Veszprém, előadás, 2002.
2. **Koris András**, Vatai Gyula, Márki Edit: *Napraforgó olaj nyálkamentesítése membránszeparációval, biodízel előállításához*. MTA-AMB XXXI. Tematikus Kutatás és Fejlesztési Tanácskozás, Gödöllő, Január 23. Konferencia kiadvány (Cd) 2007

Angol nyelvű előadások konferencia összefoglalóval (AK)

1. **A. Koris**, Gy. Vatai, Z. Kemény: *Experimental Investigation and Modelling of Dry membrane Degumming*. 93th AOCS Annual Meeting and Expo, Montréal (CAN), poster, 2002
2. **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

Magyar nyelvű előadások konferencia összefoglalóval (MK)

1. **Koris A.**, Felföldi J.: *Számítógépes nedvességtartalom-mérő berendezés tervezése vákuumszárító berendezéshez*. XXIV. OTDK Gyöngyös, 1999.
2. **Koris A.**, Vatai Gy., Békássyné M. E.: *Gilcerin tartalmú víz membránszűrése*. Műszaki Kémiai Napok '01, Veszprém, poszter, 2001.

3. **Koris A.**, Vatai Gy., Holló B.: *A membrán kondicionálásának hatása a növényolaj szűrésére*. XI. Membrántechnikai Konferencia, Tata, 2001, előadás.
4. **Koris A.**, Vatai Gy., Szécsi T.: *Különböző membránok viselkedése étolaj szűrésekor*. Műszaki Kémiai Napok '03, Veszprém, 2003. április 8-10., előadás
5. Ubori Cs., **Koris A.**, Krstic D.: *Olaj-víz emulzió besűrítéssel ultraszűréssel*. Műszaki Kémiai Napok '04, Veszprém, 2004. április 20-22., proceedings, előadás
6. Gáspár I., **Koris A.**, Vatai G.: *Olaj-víz emulzió statikus keveréssel kombinált membránszűrési besűrítésének optimális műveleti paraméterei*. *Műszaki Kémiai Napok '07, Veszprém, 2007. április 20-22., proceedings, poszter 2007*
7. Váné D., **Koris A.**, Vatai Gy.: *Nyers növényolaj membránszűrési foszfatid-mentesítésének számítógépes modellezése*. XVIII. LOV Tudományos Ülésszak, Budapest, összefoglaló 244. o., poszter, 2007
8. Gáspár I., **Koris A.**, Yuefei W., Vatai Gy.: *Áramlási viszonyok modellezése olaj-víz emulzió membránszűrésénél*. XVIII. LOV Tudományos Ülésszak, Budapest, összefoglaló 216. o., poszter, 2007