

A MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ SZEREPE BOROK ALKOHOLCSÖKKENTÉSÉBEN ÉS IPARI ALKOHOLOK DEHIDRATÁCIÓJÁBAN

Doktori (PhD) értekezés

Készítette: Takács László

Témavezető: Dr. Vatai Gyula

Budapest

2010

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Fodor Péter,
egyetemi tanár, DSc
Budapesti Corvinus Egyetem

Témavezető: Dr. Vatai Gyula
egyetemi tanár, DSc
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

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2010. 06. 09-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke:

Fekete András, DSc

Tagjai:

Bélafiné Bakó Katalin, DSc

Hegyesné Vecseri Beáta, PhD

Hoschke Ágoston, CSc

Kiss István, PhD

Opponensek:

Rezessyné Szabó Judit, PhD

Mizsey Péter, DSc

Titkár:

Hegyesné Vecseri Beáta, PhD

TARTALOMJEGYZÉK

1	BEVEZETÉS	3
2	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1	<i>MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ</i>	5
2.1.1	Történeti áttekintés.....	5
2.1.2	Definíciók: membrán, membránművelet	6
2.1.3	A membránszeparáció elve	6
2.1.4	Műveletek felosztása.....	7
2.1.5	A membránszeparáció előnyei	11
2.2	<i>MEMBRÁNSZŰRÉS</i>	11
2.2.1	A membránszűrés jellemzői.....	11
2.2.2	A membránszűrés kivitelezése.....	12
2.2.3	A membránszűrés modellezése.....	13
2.3	<i>MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ A BORÁSZATBAN</i>	14
2.4	<i>MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ IPARI ALKALMAZÁSI TERÜLETEI</i>	15
2.5	<i>PERVAPORÁCIÓ</i>	16
2.5.1	Kivitelezés.....	17
2.5.2	A pervaporáció jellemzői	18
2.5.3	Pervaporatív anyagátvitel.....	19
2.5.4	A pervaporáció modellezése	21
2.5.5	Pervaporációs membránok.....	21
2.5.6	A pervaporáció előnyei és hátrányai.....	22
2.5.7	A pervaporáció szerepe az ipari alkohol előállításban.....	24
2.6	<i>ALKOHOLMENTESÍTETT ÉS CSÖKKENTETT ALKOHOLTARTALMÚ BOROK</i>	30
2.6.1	Bor és egészség: Francia paradoxon és alkoholmentesítés.....	31
2.6.2	Borok alkoholcsökkentésének módszerei	35
2.6.3	A csökkentett alkoholtartalmú borok minősége.....	45
2.6.4	Az alkohol kivonás gazdasági aspektusa	47
2.6.5	A csökkentett alkoholtartalmú borok piaca	48
2.6.6	Fogyasztói magatartás.....	49
2.6.7	Marketing	50
2.6.8	Jövőkép	51
3	CÉLKITŰZÉSEK	52
3.1	<i>KÍSÉRLETI BORSZEPARÁCIÓ MEMBRÁN MŰVELETEKKEL</i>	52
3.1.1	Borpervaporáció.....	52
3.1.2	Borok membránszűrése.....	52
3.1.3	Membránkezelt bortermékek analitikai vizsgálata	53
3.2	<i>IPARI ALKOHOLOK PERVAPORÁCIÓJÁNAK MODELLEZÉSE</i>	53
4	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	54

4.1	<i>PERVAPORÁCIÓS KÍSÉRLETEK</i>	54
4.2	<i>IPARI ALKOHOLOK PERVAPORÁCIÓJA</i>	56
4.3	<i>MEMBRÁNSZŰRÉSI KÍSÉRLETEK</i>	56
4.4	<i>KÍSÉRLETTERV</i>	57
4.5	<i>AZ ALKOHOL TARTALOM MEGHATÁROZÁSA</i>	61
4.6	<i>CUKORTARTALOM MEGHATÁROZÁSA</i>	62
4.7	<i>ANALITIKAI VIZSGÁLATOK</i>	62
5	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	64
5.1	<i>BOR ALKOHOLMENTESÍTÉSE PERVAPORÁCIÓVAL</i>	64
5.1.1	Pervaporációs alkoholcsökkentés.....	65
5.1.2	Pervaporáció matematikai modellezése.....	66
5.1.3	A membránfelület számítása.....	70
5.1.4	A pervaporáció gazdaságosságának számítása.....	71
5.2	<i>BOR ALKOHOLTARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSE MEMBRÁNSZŰRÉSSEL</i>	79
5.2.1	Borok besűrítésének és diaszűrésének eredményei.....	79
5.2.2	Kísérletterv eredményei.....	83
5.2.3	A polarizációs réteg ellenállása és a koncentráció-polarizáció.....	84
5.2.4	Polarizációs réteg relatív ellenállása.....	85
5.2.5	A polarizációs réteg relatív ellenállásának modellezése.....	87
5.2.6	Koncentráció-polarizáció.....	90
5.2.7	Ozmózis-nyomás.....	96
5.3	<i>ANALITIKAI VIZSGÁLATOK EREDMÉNYE</i>	100
5.3.1	Membránszűrt bortermékek.....	101
5.3.2	Pervaporált bortermékek.....	102
5.4	<i>IPARI ALKOHOLOK PERVAPORATÍV VÍZTELENÍTÉSÉNEK MODELLEZÉSE</i>	103
5.4.1	A pervaporáció soros ellenállás modellje.....	104
5.4.2	A pervaporatív anyagátvitel jellemzői.....	107
5.4.3	Ipari alkoholok pervaporációs mutatói.....	112
6	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	119
7	KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK	122
7.1	<i>KÖVETKEZTETÉSEK</i>	122
7.2	<i>JAVASLATOK</i>	123
8	ÖSSZEFOGLALÁS	125
	CONCLUSION	127
	FELHASZNÁLT IRODALOM	129
	ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK	140
	JELÖLÉSEK	142
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	149

1 BEVEZETÉS

A bor és az alkohol kapcsolata évezredek folyamán elválaszthatatlan egységet alkotott. Ez a kapocs, a bor előállítás biokémiai folyamatai által fonódott össze, és napjainkban is természetszerűleg jellemzi a borokat. Felbontásának igénye a XX. század elejéig a produktivitás szemszögéből nem fogalmazódott meg; az elválasztás-technikai háttér kibontakozásával azonban fejlődésnek indult. Napjainkra a szeparációs eljárások modernizációjának köszönhetően több elérhető technológia által is lehetővé vált a bor „veleszületett” egységének megbontása és csökkentett alkoholtartalmú, ill. alkoholmentes borkészítmények előállítása.

A bor fiziológiai hatásáról több orvosi beszámoló is szól, amelyek közös vonása, hogy a bort fenolos alkotórészei révén alkalmasnak ítélik a szív- és érrendszeri betegségek megelőzésében betöltött pozitív élettani szerepre [SZOLLÁR, 1997; LUGASI 2000]. A kardió-preventív témájú beszámolók többsége, RENAULD és DE LORGERIL 1992-ben publikált empirikus orvos-földrajzi megfigyelésein, az ún. francia paradoxonon alapulnak. Ebből a fiziológiai felismerésből származik a borok alkohol kivonásának gondolata is, amit a legújabbkori orvostudományi felfedezések mellett ókori (Cajus Plinius) és középkori orvosok feljegyzései (Ambroise Paré) is alátámasztanak. A kardiovaszkuláris kockázat ekképpen való csökkentése, különösen az alkohollal össze nem egyeztethető életmódot folytató, szív- és érrendszeri problémákkal küzdőknél bír rendkívüli jelentőséggel. Alkohol hiányában a bor viszont nemcsak a gyógyászatban kap funkcionális prioritást, de a társadalmi érintkezés több területén is. Ily módon szociális tekintetben az alkohol negatív hatásának kiküszöbölése is további kedvező fiziológiai járulékot von maga után.

Bár a csökkentett alkoholtartalmú borok előállításának korai periódusában a készítmények minőségi jellemzői eltávolodtak az alapbor karakterétől, napjainkra a minőség szemléleten belül létrejött paradigmaváltással, valamint a XXI. századi technológiai támogatottsággal, a termékek érzékszervi és organoleptikus tulajdonságai a borokhoz képest csak csekély különbséget mutatnak. A termékek minőségi evolúciójának ellenére, velük szemben továbbra is negatív ellenérzés jelentkezik. PICKERING (2000) szerint a csökkentett alkoholtartalmú borok irányában ez a sznobizmussal összefüggő attitűd az uralkodó szemlélet a borásztársadalomban és több tradicionális borfogyasztó körében.

Ezzel együtt nemzetközi bortudományos körökben, a bor előállítás alapelveinél, valamint alkalmazási körök kiszélesítésénél a témának egyre nagyobb figyelmet szentelnek [JACKSON, 2008]. Az alkohol tartalom kíméletes csökkentésének jegyében számos tudományos publikáció hivatkozik a borpervaporációra, mint adekvát membránszeparációs technológiára [VANE, 2008; MALADA és mtsai., 2008; LABANDA és mtsai., 2009]. A membrántechnika szakirodalmi háttere alapján, az eljárás megítélése a borok alkohol kivonását illetően előnyös, mind membránszűrés, mind pervaporatív kezelés szemszögéből. A minimalizált hő terheléssel és gazdaságos kivitelezéssel a folyamat egyaránt eredményes a produktivitás és a végtermék-minőség

tekintetében. A jól megválasztott feltételek biztosításával a beruházás megtérülési ráta, a gazdaságos üzemvitel egyformán biztosítható. Ennek előfeltételeként azonban meg kell ismernünk az alkohol kivonás folyamatában szerepet játszó jellemzőket, akár anyagi állandók, akár műveleti paraméterek viszonylatában, és jól definiált matematikai modellek segítségével kell előkészítenünk az ipari szinten történő megvalósítást. Ez értekezésem központi gondolata is.

A membránalapú pervaporatív alkohol kivonás modellezésének lehetősége e vonatkozásban túlmutat a bor alkoholtartalmának csökkentésén. A megoldást elterjedten alkalmazzák ipari alkoholok abszolútizálásánál, ahol az azeotróp pont a membrán affinitásának adekvát összetevő jelentősebb adszorpciója folytán eltolódik. Az eljárás gazdaságosan az alkoholiparban teret hódító hagyományos desztillációval, rektifikálással kombinált hibrid művelet keretein belül eredményesen megvalósítható. Egy ilyen hibrid technológiában a borpervaporátum ismételt pervaporálható, ahol borpárlat vagy szeszipari alapanyag és tiszta víz állítható elő. Ily módon a borpervaporáció komplex kialakítása egy környezettudatos technológia képét vetíti elő, melynek termékeként a csökkentett alkoholtartalmú, ill. alkoholmentes bor, abszolút etanol és tiszta víz képződhet. Annak eldöntésére, hogy egy ilyen komplex technológiában melyik a fő-, ill. a melléktermék, az integrált műveletek gazdaságossági vizsgálata és optimalizálása, valamint a mindenkori piaci igények elemzése ad választ.

Etil-alkohol abszolútizálásának hibrid eljárása, pervaporatív modellek kidolgozásával analóg alkalmazható izopropil-alkohol víztelenítésére is, ahol a borpermeátum pervaporációjához hasonlóan, az eljárás hordozó ágens nélkül kivitelezhető, gazdaságosabbá tehető. A hibrid desztillációs-pervaporatív eljárás optimalizálásának kérdésével számos kutató foglalkozik [GOMEZ és mtsai., 2006; KOCZKA és mtsai., 2007; LOVÁSZ és mtsai., 2007], akik számítógépes környezetben optimalizálási program segítségével folyamat-szimulációs lépéseket tesznek a beruházás és üzemeltetés költségeinek minimalizálására. A borpervaporáció témában felírt matematikai modellek, tervezési összefüggések megfogalmazásával előkészíthető egy ilyen folyamat-szimulációs rendszer kiépítése is.

Értekezésem keretein belül a matematikai modellezés útján szemléltetem a korszerű membránseparációs eljárások szerepét borok alkohol kivonásánál, ahol a borpervaporációs jelenséghez kapcsolódóan kiterjesztem azt ipari alkoholok pervaporatív dehidratációjára is. A borpermeátum abszolútizálásának kérdését, modelloldatok irodalmi eredményei alapján vizsgálom. Vezérelvként a membránbázisú borseparációs jelenségek megismerését, leírását követem a végtermék-minőség és az eljárás gazdaságos kialakítása szemszögéből. Lehetőségként értékelem a félempirikus képletek általánosítását és alkoholipari környezetbe történő átültetését, a műveleti előnyök kiaknázása céljából. Ily módon készítem elő a pervaporatív modellezés elvét a hibrid technológia kialakítására etil-alkohol mellett izopropil-alkohol abszolútizálásánál is.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A fejezetben négy fő rész jelenik meg. Az elsőben a membránműveletek általános bemutatása történik, külön hangsúlyt fektetve az eljárások elvére és felosztására. A következőkben részletesebben taglalom azokat a membránszeparációs eljárásokat, amelyek szerepet töltenek be borok alkoholtartalmának csökkentésében és ipari alkoholok víztelenítésében. Ennek megfelelően a második részben a membránszűrés elméleti matematikai modelljeinek ismertetése és hagyományos borászati alkalmazásának módszerei kerülnek tárgyalásra. A harmadik részben a pervaporáció jellemzői, előnye, hátránya mellett, ipari alkoholok pervaporatív abszolútizálásának lehetőségeit ismertetem. A negyedik részben kitérek a bor és egészség kapcsolatára, az alkohol kivonás műveleteire, ahol külön kiemelem a membránszűrés és pervaporáció jelentőségét e témában. Végül bemutatom az alkohol kivonás minőségi és gazdaságossági aspektusait, a marketing és a promóció szerepét, valamint a felvázolom a csökkentett alkoholtartalmú és alkoholmentes borok jövőképét.

2.1 MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ

2.1.1 Történeti áttekintés

1748-ban Jean-Antoine Nollet Abbé francia fizikus végezte el az első membránszeparációs műveletet. Megfigyelte, hogy ha a sertés húgyhólyagjába töltött bort vízbe helyezi, a borba víz kerül. A diffúzió jelenségének kutatói is természetes membránokat (tehenek pericardiumát, halak úszóhólyagjait, békák bőrét, hagyma hártáját) használták dialízis kísérletek és az ozmózis tanulmányozására [FONYÓ és FÁBRY, 1998]. A szintetikus nitrocellulózos membrán előállítási technikát, Fick-et (1855) követően 1907-ben Bechold tökéletesítette [BAKER, 2004]. Kober 1917-ben véletlenül, a membránszűréstől némiképp eltérő jelenséget figyelt meg dialízis kísérletei után, amikor a zárt kolloidzsákból elpárolgott a vizsgált folyadék, a jelenséget pervaporációnak nevezte el [KOBBER, 1917]. 1918-ban, a magyar származású kémiai Nobel-díjas Zsigmondy Richard feltalálta a kolloidkémiai és biológiai vizsgálatokhoz használt membrán- és ultraszűrőket. [ZSIGMONDY és BACHMANN, 1918]. 1945-ben Kolff sikeresen demonstrálta a művese, dializátor működését, ami a membrántechnika gyógyászati alkalmazását teremtette meg. A hidegháborús időszakban a műszaki fejlődés rohamosan felgyorsult, amit főként a vegyi, biológiai és radioaktív hadviselésre való előkészületek indokoltak (1991-ben az amerikai hadsereg az Öböl-háborúban, már 8000 db fordított ozmózis készüléket használt ivóvíz előállítására). 1959-ben Loeb és Sourirajan anizotróp, cellulóz-acetát fordított ozmózis membránt fejlesztett, ami alapot biztosított a műveletek hatékonyságának ugrásszerű fejlődéséhez. Ezzel párhuzamosan a membrántechnika orvosi alkalmazásának elterjedését az ALZA vállalat fejlesztési munkái tették lehetővé. Az Egyesült Államok Ivóvíz-Sótalanítási Hivatala (OFFICE OF SALINE WATER, OSW) a Loeb-Sourirajan membrán ipari alkalmazására kiterjedt kutatásokat folytatott. A Kennedy elnök idején a tengervíz sótalanítás ill. a NASA űrprogramjának részeként az ivóvízkezelés kérdése különösen fontos

hangsúlyt kapott a „gyerünk a Holdra és virágoztassuk fel a sivatagot” szlogennel. A kutató-fejlesztő munka eredményeként 1965-ben létesült az első fordított ozmózis üzem a kaliforniai Coalingában. A hetvenes években a műanyagipar fellendülése, a nyolcvanas évektől az ipari méretű membránegységek lehetővé tették a gazdaságos ipari hasznosítást. A gázszeparáció területén 1980-ban MONSATO cég PRISM membránja a hidrogén-szeparációban jelentett úttörő megoldást [BAKER, 2004]. A DOW cég berendezése a levegőből nitrogén leválasztását tette lehetővé, CYNARA és SEPAREX vállalat konstrukciója pedig természetes gázokból a szén-dioxid szeparációt [SCHOLETS és mtsai., 2008]. 1983-ban a német GFT (GESELLSCHAFT FÜR TRENNTECHNIK) cég kifejlesztette az első mesterséges nem pórusos membránt, ami a legelső pervaporatív, etil-alkoholt dehidratáló üzem létesítését teremtette meg. A többrétegű kompozit membrán alapot szolgáltatott a pervaporáció előretöréséhez is [BRÜSCHKE, 1983].

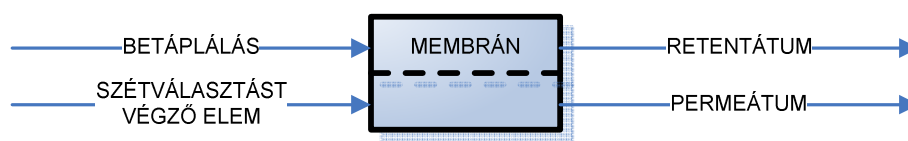
2.1.2 Definíciók: membrán, membránművelet

Általánosan értelmezve membránműveletnek tekintünk minden olyan eljárást, amelyben valamely hajtóerő eredményeként a membránon keresztül szelektív transzport megy végbe. RAUTENBACH (1997) szerint tágabb értelemben minden egyes membrán egy szűrő, ahol a hagyományos szűréshez hasonlóan a szeparáció azáltal következik be, hogy a membrán a leválasztandó komponens útját nem képes megakadályozni, mialatt más összetevőket különböző erősséggel visszatart. A szeparációs műveletek felosztása tükrében VATAI (1995) definíciója szerint, a membránműveletek olyan szétválasztási eljárások, amelyeknél egy szemipermeábilis réteg segítségével a permeabilitás-sebességkülönbség alapján tudjuk szétválasztani a különböző komponenseket. ATRA (2000) úgy fogalmaz, hogy a membránszeparációs művelet lényegét jelentő membrán olyan válaszfal, amely szelektív átteresztőképességénél fogva az anyagok szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé. PORTER (1990) definíciója szerint a membrán egy olyan vékony réteg, amely a rajta fellépő hajtóerő hatására szelektíven ereszt át a részecskéket, molekulákat. Az Európai Membrántudományi és Technológia Társaság (ESMST – European Society of Membrane Science and Technology) terminológiája alapján a membrán közbenső fázisként szolgál két fázis elválasztásakor, és aktív vagy passzív válaszfalként résztvevője a vele érintkezésben lévő fázisok közötti anyagátvitelnek.

2.1.3 A membránszeparáció elve

A membránnak azt a sajátosságát, hogy különböző anyagokat különböző mértékben enged át, permszelektivitásnak nevezzük. Ez a kifejezés utal egyrészt a membrán átteresztőképességére, azaz permeabilitására, másrészt a szétválasztás alapját képező szelektivitásra [FONYÓ és FÁBRY, 1998]. Jellemző továbbá, hogy a membrántechnikai műveletek túlnyomórészt tisztán fizikai szétválasztáson alapulnak, a leválasztandó komponensek sem termikus, sem kémiai, sem biológiai változásokon nem mennek keresztül. Az általános hajtóerő a komponensek kémiai potenciálkülönbsége a membránon keresztül, de attól függően, hogy melyik változó játssza a

meghatározó szerepet a kémiai potenciálkülönbség létrehozásában, beszélhetünk, nyomás, koncentráció, elektrokémiai potenciál és hőmérséklet-különbség által létrehozott műveletről.



1. ábra. A membránszeparációs eljárások elvi vázlata.

A membránszeparáció során a szétválasztandó elegyet a membrán ún. betáplálási, vagy primer oldalán vezetjük a rendszerbe, és a fenti szempontok alapján a membrán két oldala között hajtóerőt hozunk létre (1.ábra). Ennek hatására a membrán permszelektivitásától függően az elegy meghatározott komponensei keresztülhaladnak a membránon és annak szekunder, vagy permeátum oldalára kerülnek. Így, az elegy átjutott részletét, az ún. permeátumot, valamint a maradékot pedig, mint ún. retentátumot, a szétválasztási eljárás termékeinek tekintjük [NUNES és PEINEMANN, 2006].

A membránokat a termékkinyerési kapacitáshoz alkalmazkodó ún. membránegységekbe, vagy modulokba építik. A membrántechnikai tervezés során a kívánt termékkapacitás eléréséhez, olyan modulokat alakítanak ki, amelyek geometriai jellemzői a membránfelületen intenzív áramlási viszonyokat, és ez által kedvező anyagátvitelt tesznek lehetővé. A membránok így alkalmasak folyadékelegyek, oldatok, szuszpenziók, diszperziók, gáz- és gőzelegyek szeparációjára. A modulok kiválasztása az elválasztás típusa, a beruházási és üzemeltetési költségek, a termelés által megkívánt rugalmasság, a könnyű karbantarthatóság és a zavartalan működés szem előtt tartásával történik.

Ennek megfelelően alapvetően négyféle membrán modul-típust alakítanak ki a gyártók. A síkmembrán több, szendvicsszerűen egymásra helyezett membránlapból és a membránok közötti távtartó elemekből áll, az ezek közötti térben található az áramlási csatorna. A spirálmembránok több síkmembránból, illetve az ezekhez tartozó betáplálási- és áteresztő csatornákból állnak. A membránokat egy pórusos csőre, az ún. permeátum-gyűjtőcsőre tekerik fel. A csőmembránok felépítési elve a „cső a csőben” hőcserélőkével analóg. A betáplálás történhet a csövekbe és a csövek közötti térbe. Az üreges szálmodulokban, vékony, üreges membrán szálkötegek vannak egy köpenyben elhelyezve, így nagy a membránfelület/térfogat arányuk.

2.1.4 Műveletek felosztása

A membránműveleteket alapvetően két nagy osztályba sorolhatók, a membránszűrésre és az anyagátadáson alapuló műveletekre. Az osztályokon belül az egyes eljárások a membrán kialakítása, valamint a hajtóerő létrehozásában szerepet játszó tényezők szerint tovább csoportosíthatóak (1. táblázat).

Membránszűrésű műveletek esetén, a szétválasztást végző elemként energiát fektetünk be transzmembrán nyomás-különbség formájában.

- A csökkenő pórusméret alapján a mikro-, az ultra- és a nanoszűrés esetében az oldószer konvektív árama, ill. a szitahatás együttesen járul hozzá az anyagátadás mechanizmusához.
- Az anyagátvitel az oldószer áramlása közben diffúzió által valósul meg a BAKER (2004) szerint gyakorlatilag pórusmentesnek tekinthető fordított ozmózis membránon.

1. táblázat. A membránműveletek csoportosítása.

Membrán		Hajtóerő	Membránművelet	Átható komponens	Anyagátadás mechanizmusa
Membrán-szűrés	nem pórusos	nyomás-különbség	Fordított ozmózis	oldószer	diffúzió
	pórusos		Nanoszűrés		konvekció, szitaeffektus
			Ultraszűrés		
			Mikroszűrés		
Anyagátadáson alapuló membránműveletek	nem pórusos	koncentráció- és nyomás-különbség	Gázok szétválasztása homogén membránon	valamely komponens	oldódás és diffúzió
		gőznyomás-különbség	Pervaporáció, gőzpermació	oldott komponens	
	pórusos	koncentráció-különbség	Emulziós		folyadékmembrán-művelet
			Immobilizált		
			Membránabszorpció		
			Membráneszorpció		
			Membránextrakció		
			Dialízis		
	elektrokémiai potenciálkülönbség	Elektrodialízis, Fordított elektrodialízis	valamely komponens	diffúzió	
	koncentráció- és nyomás-különbség	Gázok szétválasztása pórusos membránon			
hőmérséklet-különbség	Membránesztilláció	oldószer			
ozmotikus nyomás-különbség	Ozmotikus desztilláció				

Anyagátadási membránműveletek olyan egyensúlyon alapuló eljárások, ahol az anyagtranszport az alkalmazott membránokon keresztül diffúzióval megy végbe, nyomás-, elektrokémiai potenciál-, koncentráció- vagy a hőmérséklet-különbség hajtóerejénél fogva.

- Nem pórusos membránokon a pervaporatív, ill. a gőzpermeációs eljárásoknál a hajtóerőt hőenergia befektetésével biztosítják, ami valójában a leválasztani kívánt komponens membrán két oldala közötti parciális gőznyomás-különbsége. A nem pórusos műveletekhez sorolható az emulziós folyadékmembránokon a koncentráció-különbség hatására megvalósuló elválasztás, valamint homogén membránokon a nyomás-különbség és a koncentráció gradiens által meghatározott gázszeperáció is.
- Pórusos membránon keresztül az áthaladó komponens transzportja egyrészt ugyancsak hőenergia befektetésével (membránesztilláció, ozmotikus desztilláció), ill. a membrán két oldala közötti koncentráció-különbség hajtóereje által (membránabszorpció/deszorpció, membránextrakció, dialízis, immobilizált folyadékmembránok), valamint elektrokémiai potenciálkülönbség (elektrodialízis, ill., reverz elektrodialízis) révén valósulhat meg.

Ezenfelül a nyomás- és koncentráció-különbség együttesen is szerepet játszik a pórusos membránokon végrehajtott gázelegyek szeparációjában.

Membránszűrési műveletek (2. táblázat). Mikroszűréssel azokat a részecskéket távolíthatjuk el, melyek méretei hozzávetőlegesen 100–10000 nm közé esnek. Általában szuszpendált részecskéket, nagyobb kolloidokat lehet visszatartani, míg a makromolekulák és az oldott anyagok áthaladnak a membránokon. Alkalmazásukkal eltávolíthatók fermentált levekből a baktériumok, flokkulált anyagok. A transzmembrán nyomás általában 1-3 bar körüli. A mikroszűrést az élelmiszeriparban borok és szűrt gyümölcslevek tükrösre szűrésére és mikrobiológiai állapotának javítására használják.

Az ultraszűrés makromolekulák szeparálására alkalmas eljárás, 20–1000 Å mérethatárok között. Ebben a tartományban a kisméretű, egyszerű molekulák haladnak át a membránon, visszamaradnak a kolloidok, fehérjék, mikrobiológiai szennyeződések, valamint a nagyméretű szerves molekulák. A legtöbb ultraszűrő membrán éles molekulásúly szerinti elválasztó képességgel rendelkezik, 1000 és 100 000 Da vágási értékek között. A vágási érték (MWCO, molecular weight cut off), azt a molekulatömeget jelenti, amelyet a membrán 90 %-ban visszatart. Az ultraszűrés transzmembrán nyomása általában 1–8 bar körüli. Élelmiszeriparban általában frakcionálásnál és koncentrálásnál használják, többek között a tejiparban és gyümölcslevek szűrésénél.

2. táblázat. Membránszűrési típusok jellemzői.

Membránművelet	Méret-tartomány	Vágási érték	Hajtóerő, bar	Átengedett komponensek	Visszatartott komponens
Fordított ozmózis	0,1-1 nm		10-60 (100)	oldószer	egyértékű ionok
Nanoszűrés	1-10 nm	100-500 Da	10-20 (40)	egyértékű ionok	kétértékű ionok
Ultraszűrés	0,01-0,1 µm	1-1000 kDa	3-8	ionok	makromolekulák
Mikroszűrés	0,1-10 µm		1-3	makromolekulák, ionok	lebegő részecskék

A nanoszűrés tulajdonságait tekintve az ultraszűrés és a fordított ozmózis között helyezkedik el. A membrán pórusmérete jellemzően 1–10 nanométer körüli, amely visszatartja azokat a szerves molekulákat, melyek molekulásúlya nagyobb, mint 200–400 Da. Azoknál a sóknál, ahol az anion egyértékű (NaCl, CaCl₂), a visszatartás mértéke 20–80%, míg kétértékű anionnal rendelkező sók esetében (pl. MgSO₄) a visszatartás mértéke magasabb, 90–98%-os. Jellemző alkalmazási területe a felszíni vizekben lévő színezőanyagok eltávolítása, keménység vagy rádium eltávolítása kútvizekből, az élelmiszeriparban szennyvizek és a hulladékvizek kezelésénél alkalmazzák. A transzmembrán nyomás jellemzően 10–30 bar közötti.

A fordított ozmózis jelenti alapjában véve az elérhető legfinomabb szűrést, a hiperszűrést. A hiperszűrő membrán akadályt jelent minden olyan oldott só és szerves molekulák számára, melyek molekulásúlya nagyobb, mint 100 Da. Gyakorlatilag csak a vízmolekulák képesek áthaladni a membránon, az oldott sók visszatartásának mértéke jellemzően 95–98%-os. Az alkalmazott nyomás-különbség 10–100 bar, de a tényleges hajtóerő a transzmembrán nyomás-különbség és az

ozmózis nyomás-különbség közötti differencia. A fordított ozmózist elterjedten alkalmazzák ivóvizek készítésére, tengervíz sótalanítására.

A membránszűrés speciális változatát képezi a diaszűrési eljárás. Ebben az esetben az elválasztandó komponens hatékonyabb kinyerését segíti elő, a rendszerbe szakaszosan vagy folyamatosan betáplált dializáló oldószer, amely az összetevőt szelektíven oldja. A célnak megfelelő leválasztási tartományú membrán alkalmazásával, a diaszűréssel olyan komponenseket választanak el, amelyek a feloldódást követően a dializáló oldószerrel együtt azon átjutnak.

Anyagátadáson alapuló membránműveletek. Pervaporáció az egyetlen membránművelet, ahol fázisátalakulás történik, a nem pórusos membránon keresztül. A folyadékkelegyből pervaporálódó komponens affinitásától függően organofil, ill. hidrofil membránokat alkalmaznak, amelyeknek túloldalán az áthaladó komponens gőzként deszorbeálódik. A permeátum oldalon vákuumot létesítenek, vagy inert gázáramot vezetnek a kondenzátorhoz irányuló gőztranszport érdekében. A végterméket a gőzfázis cseppfolyósításával nyerik, amely az elválasztott alkotóra nézve a gőzfolyadék egyensúlyi összetételnél koncentráltabb. Illékony szennyeződések eltávolítására, azeotrop elegyek szétválasztására használják. Gőzpermeációnál a szétválasztani kívánt elegyet gőzként vezetik a membránra.

Membránextrakció során a membrán egyik oldalán a szerves fázist, másik oldalán a vizes fázist áramoltatják. Az elválasztási célnak megfelelően a művelethez alkalmazhatnak hidrofil és hidrofób membránokat. Az anyagátadás hajtóereje a kivonni kívánt összetevő koncentrációjának különbsége a membrán két oldalán. Az eljárás előnye a nagy a fajlagos anyagátadási határfelület, ill. az, hogy az extrakció és reextrakció egy időben történik.

Membráendesztillációnál a membránra az előmelegített betáplált elegyet vezetik. A módszer lényege, hogy a hidrofób membránon keresztül csak a folyadék fázisból elpárolgott gőzmolekulák képesek átjutni, amelyek a túloldalón hideg folyadékáramban vagy hűtött felületen cseppfolyósodnak. A membráendesztillációt nagy tisztaságú víz előállítására, oldószeres kinyerésére alkalmazzák.

Membránabszorpció és –deszorpció műveleténél a membrán egyik oldalán gázelegyet vezetnek, a másikon az elnyelési célnak megfelelő folyadékot. A gázeleget a leválasztani kívánt komponenseket nyelik el a folyadékban membrán segítségével végrehajtott abszorpciónál, illetve távolítják el onnan deszorpciónál. Az anyagátadás hajtóereje a folyadékban oldódó összetevő koncentráció-különbsége a membrán két oldalán, a gáz- és a folyadékfázis között. A membránabszorpciót elsősorban a gáztisztítás területén hasznosítják, míg a membráendeszorpciót a gáztartalmú ipari szennyvizek tisztításánál, oldószeres regenerálásánál alkalmazzák.

Gázzétválasztás (gázdifúzió és gázáteresztés) esetében a gázok elválasztásának alapja: eltérő transzportjuk a membránon keresztül. A transzportfolyamat a gázdifúzió diffúzió, gázáteresztésnél lehet még szorpció is. A hajtóerő a koncentráció-gradiens, illetve a nyomás-

különbség a membránon keresztül [MÁRKI, 2002]. A gázszeparációt levegőből nitrogén leválasztására, ill., természetes gázokból szén-dioxid kinyerésére alkalmazzák [SCHOLES és mtsai., 2008].

2.1.5 A membránszeparáció előnyei

A membránon alapuló modern szétválasztási műveletekkel, az élelmiszeripar több területén lehetőség nyílik a konvencionális eljárások kiváltására. A bepárló berendezésekhez képest, a membránon besűrített oldat nem szenved hő károsodást és nem kell tartani az aromaösszetevők távozásától sem. Tisztító műveletként nem szükséges szűrési segédanyag felhasználása, ezáltal egyszerűsödik az eljárás. Előny, hogy a membránszeparáció révén egyszerűbb, jól szabályozható, könnyen automatizálható technológia alakítható ki. A rendszer illeszkedhet már meglévő technológiákhoz is, de teljesen új rendszerként is jelentkezhethet. Gazdaságilag gyorsan megtérülő beruházásról van szó, mivel az üzemeltetés lényegesen alacsonyabb energiaigénnyel megvalósítható. A membránszeparáció a környezettudatos ipari technológia részeként működhet segédanyagok felhasználása, valamint azok környezetet terhelő további kezelése nélkül, elősegítve a hatékony szennyvízkezelést.

2.2 MEMBRÁNSZŰRÉS

2.2.1 A membránszűrés jellemzői

A membránszűrés egyik legfontosabb jellemzője a hatékonyság és a gazdaságossági számítások alapjának számító szűrletteljesítmény vagy permeátum-fluxus. A fluxus megadja, hogy mennyi szűrlet képződik egységnyi idő alatt, egységnyi membrán felületen.

$$J = \frac{V_p}{A \cdot \tau} \quad (1)$$

Ahol:

J – a permeátum fluxusa [$L/(m^2h)$],

V_p – permeátum térfogat [L]

A – a membrán felülete [m^2],

τ – a pervaporációs idő [h].

A membrán permszelektív jellegéből adódóan a különböző komponenseket különbözőképpen tartja vissza, így adott membrán esetén másféle anyagokra más-más visszatartást állapíthatunk meg.

$$R_i = \left(1 - \frac{x_{p,i}}{x_{R,i}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Ahol:

R_i – a membrán visszatartása „ i ” komponensre nézve [%],

$x_{R,i}$ – „ i ” komponens koncentrációja a retentatumban [m^3/m^3],

$x_{p,i}$ – „ i ” komponens koncentrációja a permeatumban [m^3/m^3].

Szakaszos membránszűrés esetén az eljárást sűrítési aránnyal jellemezhetjük. A sűrítési arány megmutatja, hogy a folyamat során a betáplált elegy kiindulási térfogatához képest mennyire koncentrált retentátum keletkezik.

$$f = \frac{V_F}{V_R} \quad (3)$$

Ahol:

f – sűrítési arány [-],

V_R – a retentátum térfogata [L],

V_F – a betáplált elegy térfogata [L].

A folyamat során permeatumként kinyert termék, valamint a szűrendő elegy térfogatának egymáshoz viszonyított arányát kihozatalként definiálhatjuk.

$$Y = \frac{V_P}{V_F} \cdot 100 \quad (4)$$

Ahol:

Y – kihozatal [%]

Az kihozatal és a sűrítési arány közötti összefüggés:

$$Y = 1 - \frac{1}{f} \quad (5)$$

Alacsonyabb elválasztási tartományokban jellemzi továbbá a membránokat a vágási érték (MWCO, molecular weight cut off), mely azt a molekulatömeget jelenti, amelyet a membrán 90 %-ban visszatart.

2.2.2 A membránszűrés kivitelezése

Az eljárás a kiszűrni kívánt komponens koncentrációja alapján, valamint a szakaszos és folytonos üzemvitel tekintetében többféleképpen is megvalósítható.

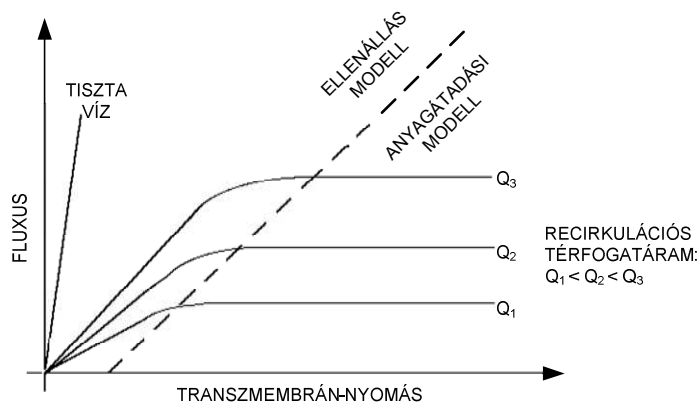
Ha a kivonni kívánt alkotórész összetétele viszonylag alacsony, 0,1%-nál kisebb, akkor a hagyományos, vagy „dead-end” eljárást alkalmazzák. Ekkor a folyadékáramot merőlegesen vezetik a membránra. A folyadékfázis konvektív árama a pórusméretnél kisebb molekulákat a permeátum oldalra juttatja, míg a nagyobb, szuszpendált részecskék a szitahatás következtében fennakadnak a membránon. Az eljárás során így a klasszikus szűréshez hasonlóan szűrőlepeny képződik. A membrán felületén a szuszpendált részecskékből kialakuló réteg a továbbiakban közreműködik a membránszűrés megvalósításában egészen addig, míg a membrán pórusai teljesen el nem tömődnek. A „dead-end” megoldást így kizárólag szakaszos működés esetén alkalmazzák és a hagyományos szűrési eljáráshoz hasonlóan modellezik.

Nagyobb koncentráció esetén az elterjedtebb megoldás az ún. keresztáramú vagy „cross-flow” membránszűrési módszer. Ekkor a szűrendő folyadékot nagy áramlási sebességgel, a felülettel tangenciálisan áramoltatják, miközben a membrán előtt és mögött nyomás-különbséget létesítenek. A hajtóerő hatására a folyadékfázis egy részlete keresztüláramlik a membránon, míg a főáram a

membrán felületén fennakadt molekulákat magával sodorja, így ennek következtében itt nem képződik szűrőlepeny. Az eljárás folyamatos üzemben is megvalósítható, tekintve, hogy a membrán felülete mindvégig tiszta marad, miközben az elegy retentátum részletének recirkuláltatása folytán a sűrítmény koncentráltabbá válik [BÉLAFINÉ, 2002].

2.2.3 A membránszűrés modellezése

A keresztáramú membránszűrés során az oldószer és az oldott anyag, ill. a szuszpendált részecskék a membrán felületével párhuzamosan áramlanak. A transzmembrán nyomás-különbség hatására, a szitaeffektus elve szerint a pórusméretnél kisebb molekulák átjutnak a membránon, az annál nagyobbakat pedig a membrán visszatartja. Ezek a molekulák a membrán előtti áramlási határrétegben fokozatosan koncentrálnak, és egy ún. polarizációs réteget kialakítva növelik a hajtóerővel szembeni ellenállást. A jelenség koncentráció-polarizációként ismert. A polarizációs réteg és a folyadék főárama közötti koncentráció különbség hatására ébredő hajtóerő, a szűrési útvonallal ellentétes irányú diffúziót indukál. [RAUTENBACH, 1997]. Abban az esetben, ha a membrán felületére rakodott molekularétegben még nem állandósul az ún. gélkoncentráció, akkor a folyadék-áramlási sebességet növelve, a polarizációs réteget fellazítva a transzmembrán nyomás-különbség helyett az áramlási sebességgel tudjuk részben fokozni a szűrletteljesítményt.



2. ábra. Az ellenállás modell és az anyagátadási modell által meghatározott szegmensek keresztáramú membránszűrés esetében

Ozmózisnyomás jön létre, ha két különböző koncentrációjú oldatot, ill. oldószert és oldatot, olyan féligáteresztő membránnal választunk el egymástól, amely az oldószert átengedi, de az oldott anyagot visszatartja. Ekkor a hígabb oldalról a töményebb irányába, a koncentráció kiegyenlítődéig oldószeráramlás zajlik a membránon keresztül, ahol a membránra a koncentrációtól és a hőmérséklettől függően ozmózisnyomás nehezedik. Az ozmózisnyomás függését a koncentrációtól és a hőmérséklettől a van't Hoff törvény adja meg [MULDER, 1997]. Viszont ez a törvény csak a nem disszociáló molekulák (pl. cukrok) esetében alacsony koncentrációtartományban írja le megfelelő pontossággal az oldat ozmózis nyomását. Magasabb koncentrációnál az eltérés számottevő lehet, így az ozmózis-nyomás számítására több kutató is kísérleti adatok alapján kifejlesztett harmadfokú polinomot alkalmaz [CHERYAN, 1998]. Emellett

az ozmózisnyomás koncentráció függésére jó közelítést ad a kétállandós Rautenbach-modell exponenciális egyenlete is [THUNG-WEN és mtsai., 1998].

2.3 MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ A BORÁSZATBAN

Napjainkban, a borászati technológiában a membrántechnika kétségkívül egyre nagyobb teret hódít. A borok szűrésénél, mikrobiológiai stabilizálásában a különböző membránszűrési típusok közül, elsősorban a 0,45-10 µm pórusátmérőjű mikroszűrő membránok terjedtek el [EPERJESI és mtsai., 1998; URKIAGA és mtsai., 2002; DARIAS-MARTÍN és mtsai., 2004]. SALAZAR és mtsai. (2007) olyan adszorpción és membránszűrésen alapuló hibrid eljárást dolgoztak ki, ami a hagyományos bentonitos, ill. aktív szenes kezelésekhez képest nincs hatással a bor színére és nem befolyásolja a fenol összetételét sem.

A modern borászati technológiában a borkő stabilitás kérdését elektrodialízissel oldják meg. A kezelés célja, hogy elektromos mezőbe helyezett anion, ill. kation szelektív membránokkal, a kálium-hidrogén-tartarát (borkő) és kalcium-tartarát valamint más káliumsókat kivonják a borból [1622/2000 EK rendelet; GONÇALVES és mtsai., 2003]. A borkőstabilitást az elektrodialízis mellett membránszűréssel is biztosítani lehet. GONÇALVES és mtsai. (2001) fehérbor tangenciális mikro- és ultraszűrését tanulmányozta az eltávolított kolloidok és a borkőstabilitás összefüggésében.

KÁLLAY (2000) szerint a borokban kialakult illósavszint csökkentésére a törvényes keretek közötti házasításon túl, az anion cserélővel kombinált fordított ozmózis eljárása kínálhat megoldást, ahol az illósav-csökkentés a törvényes határ feletti, de még nem beteg borok esetében értékmentést, az emelkedett illót tartalmazó boroknál pedig minőségjavulást, így kedvezőbb piaci pozíciókat eredményezhet.

A membrán technológia hasznosítása több esetben nem a bort, mint végterméket, hanem gyakran a mustot, mint köztesterméket célozza meg. Számos kutató foglalkozott a must besűrítésének kérdésével, ahol a membránszűrés több megoldását is alkalmazták [MIETTON-PEUCHOTA és mtsai., 2002]. A célok közt szerepelt a musttartósítás, valamint a „chaptalozás” alternatív, sűrített musttal való kivitelezésének kérdése [DUITSCHAEVER, és mtsai., 1991]. Olaszországban, a borászati technológiában hivatalosan engedélyezett eljárással a mustot nanoszűréssel koncentrálják, alternatív „chaptalozás” céljából. Ugyanakkor a permeátummal távozó tej- és borkősavat visszanyerik hagyományos koncentrállással, majd egyéb tisztító kezeléseket követően élelmiszeripari, ill. gyógyszeripari adalékként hasznosítják [VERSARI és mtsai., 2003].

A borászati alkalmazás a borok tisztító kezelésén, mikrobiológiai és borkő stabilitás biztosításán túl, olyan alternatív borászati célú felhasználást is lehetővé tesz, ahol a borokból új, más profilú termékek állíthatók elő [KISS és mtsai., 2002].

2.4 MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ IPARI ALKALMAZÁSI TERÜLETEI

Az ipari alkalmazás kezdetén, a membránszűrés leginkább az Egyesült Államokban terjedt el. A fordított ozmózist elsősorban tengervíz alternatív sóatlanítására alkalmazták, de a komputer-technológia forradalmasításával a finom elektronikai területeken, a félvezetők tisztító műveletei számára ultra tiszta vizek szűrésére is felhasználták.

3. táblázat. Membránszeparáció jellemző ipari felhasználási területei

Gyógyszeripar, biotechnológia	Antibiotikumok, szerves savak, vakcinák, hormonok, proteinek, enzimek, élesztősejt kinyerése tápoldatból, fermentléből Vérprotein besűrítés Etil-alkohol fermentáció membránbioreaktorban pervaporatív termékelvezetéssel Rögzített enzimes fermentációk
Vegyipar	Szerves oldószerek (metil-alkohol, izopropil-alkohol) dehidratációja Szerves oldószerek szeparációja, etil-alkohol-ciklohexán, metil-alkohol-benzin, etil-alkohol és etil-tercier-butil-éter, toluol-ciklohexán rendszereknél Monomerek visszanyerése, polipropilénből, PVC-ből, polietilénből Természetes gázok kondicionálása, szárítása Cseppfolyós petróleum gáz visszanyerése természetes gázokból
Tejipar	Sók kiszűrése Tej és tejsavó koncentrációja Tejfehérjék frakcionálása Tej beltartalmi összetételének beállítása Mikroorganizmusok kiszűrése, hideg csírátlanítás
Ipari szennyvízkezelés, vízkezelés	Élelmiszeripari technológiai víz szűrése Gépipari kenőanyagok besűrítése, olajos szennyvizek tisztítása Bőr-, textil- papír-, vegyipari szennyvizekből kemikáliák visszanyerése Ivóvíz minőségű víz kinyerése szennyvizekből Finom elektronikai ultra tiszta víz előállítás Kazántápvizek, hűtővizek előkészítése
Italipar, élelmiszeripar	Szirupok szűrése Alma, körte, ananászlevek, áfonya juice tisztítása Borok mikrobiológiai stabilizálása Borkő-stabilitás biztosítása Must tisztítása Seprőből értékes anyagok visszanyerése Citruslevek dúsítása Zselatin, tojásfehérje koncentrációja, tisztítása

Az ozmotikus folyamatnak az a tulajdonsága, hogy megnöveli a nagy nyomású vízáram áramlási sebességét, napjainkban az energia szektor figyelmét is felkeltette. GERSTAND és mtsai. (2008) a célra alkalmas membránok előállításáról, ill. erre épülő ozmotikus erőmű felállításának tervéről számolnak be, amely a tengervíz és a folyóvíz közötti ozmotikus viszonyok energianövelő szerepén alapul. Az így létrejövő ozmotikus vízáram turbina segítségével elektromos áram generálására használható fel. [BÉLAFINÉ, 2007]. Erre a jelenségre alapozva kezdte meg működését a norvégiai Tofte városában a világ első ozmotikus erőműve 2009 végén [STATKRAFT, 2009].

A membrántechnika jövője. Már a membránszeparáció jelene is szorosan kapcsolódik az űrutazáshoz. A NASA a Mars küldetés előkészítéséhez folytat kutatásokat olyan csomagolt élelmiszer-rendszerek tökéletesítésére, amelyek alkalmasak az asztronauták hosszú űrutazása közben, ill. a marsi körülmények közötti élelmezésére. VOIT és mtsai. (2006) olyan membránalapú, többcélú gyümölcs és zöldség feldolgozó egységet fejlesztettek, amely az asztronauták fokozott fizikai és pszichológiai terhelésének megfelelő energiaforrást koncentráltan állítja elő. YOON és LUEPTOW (2005) fordított ozmózis membrán visszatartását vizsgálták, az űrutazás során szennyvízkezelés és ivóvíz minőségű víz visszanyerése kérdésében. CATH és mtsai. (2005) ugyanebben a témakörben a direkt ozmózis mellett, membránesztilláció és ozmotikus desztilláció lehetőségét is felvetették. A NASA a Nemzetközi Űrállomáson fordított ozmózisalapú víztisztító rendszert alkalmaz, ahol egy zárt rendszerben, közvetlenül a vizeletből, és a kilélegzett párából (a klímaberendezések kondenzvizéből) állítják elő az ivóvizet. A témában további kutatások folynak forgó membráncsöves bioreaktorok (ARMS – Aerobic Rotational Membrane System) fejlesztésére is, ahol a tisztítást végző mikrobafilm levegőellátását membráncsöveken keresztül valósítják meg. Ezen túlmenően a membránbázisú űrtechnika a kémiai energiát elektromos árammá átalakító protonáteresztő membrán üzemanyagcellák (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells), valamint a membránalapú távközlési műholdak és egyéb űrtechnikai felszerelések (tükrök, antennák) fejlesztésében nyilvánul meg [NASA, 2009].

2.5 PERVAPORÁCIÓ

A pervaporáció felfedezője KOBER, 1917-ben az alábbiakat jegyezte fel naplójában. *„Néhány dialízációs kísérletünket követően asszisztensem, Mr. C. W. Eberlein arra hívta fel a figyelmem, hogy a folyadék, ami a kolloidzsákban volt szuszpendált a levegőben, elgőzölgött annak ellenére, hogy a zsák zárva volt”*. Kober és Eberlein első megközelítésben úgy gondolták, hogy a zsák tetején egy résen keresztül párologhatott el a folyadék, további kísérleteik során azonban megbizonyosodtak arról, különösen a párologási sebességéből következően, hogy a víz a membránon keresztül gőzölgött el. *„Ezt a jelenséget pervaporációnak neveztük el”* [KOBER, 1917].

A felismerés rámutatott arra, hogy gőz- és folyadékelegyek speciális, pórusmentes membránon keresztül szétválaszthatók. A pervaporáció esetén a membrán a folyadék eleggyel találkozik és az áthatoló komponens halmazállapota megváltozik, folyadékként kerül a membránra és gőzként diffundál át azon. Gőzpermeációnál a membrán mindenhol az elegy gőzével érintkezik. [HUANG, 1991].

Napjainkra a pervaporáció elfogadott, az iparban széles körben elterjedt modern szétválasztási eljárássá vált. RAUTENBACH (1997) szerint az elválasztás-technikai eljárások egzotikumából mára megbízható standard műveletté fejlődött. A pervaporáció mindezt annak ellenére érte el, hogy Kober után több mint hatvan évet kellett várni, az első ipari méretben épített berendezésre. 1982-ben a német DEUTSCHE CARBONE AG. volt az első, aki ipari pervaporációs berendezést

telepített Brazíliában víztelenített etil-alkohol előállítására [BRUSCHKE, 1983]. Ezt, 1980-ban a GFT (GESELLSCHAFT FÜR TRENNTÉCHNIK AG.) gyártó által fejlesztett poli-vinil-alkohol és poli-akrilo-nitrit alapú, kétrétegű pervaporációs membrán tette lehetővé, amely a legelső, iparilag előállított nem pórusos membrán volt [SMITHA és mtsai., 2004].

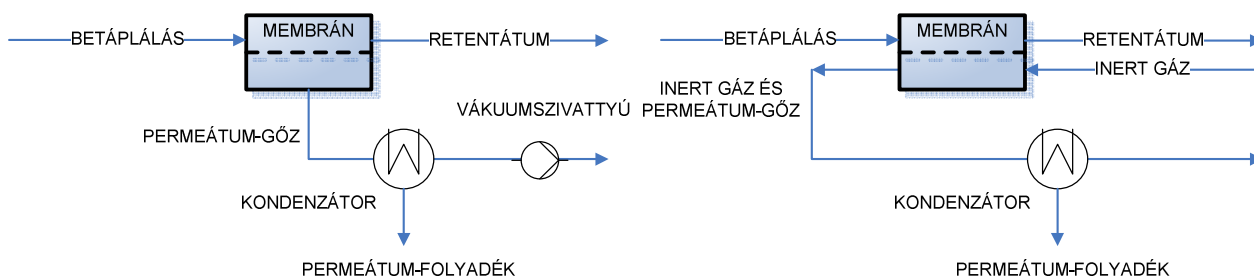
Azóta a pervaporáció a membránműveletek között a legdinamikusabban fejlődő eljárássá vált, amely elsősorban az élelmiszeriparban és a vegyiparban terjedt el [RAUTENBACH, 1997]. Ez a szeparációs technika olyan nem pórusos permszelektív membránon alapul, amelyen keresztül a folyadék fázisból bizonyos komponensek a kémiai potenciálkülönbség hatására keresztülpárolognak. A folyamat eredményeként a membrán túloldalán, ezek az összetevők gőzhalmazállapotban jelennek meg és a permeátumot képezik, míg a visszamaradt komponensek folyadék formában a retentátumot alkotják. A membrán karaktere és szelektivitása által behatárolt alkalmazási céloktól függően dől el, hogy melyik a fő- és melyik a melléktermék.

A kémiai potenciálkülönbség kialakításában a pervapolálódó összetevők parciális nyomás-különbsége vesz részt, amely a membrán két oldala között jön létre. A nyomás-különbség létesítésében a betáplált folyadékelegy melegítése mellett, a permeátum oldali nyomás csökkentése játszik fő szerepet. Ezt vákuummal vagy inert gázzal biztosítják. A szívóhatás a membrán permeátum oldalán gőzként megjelenő, szeparált összetevőket erre a célra biztosított hűtött felülethez juttatja, ahol a gőzfázis cseppfolyósodik [BÉLAFI-BAKÓ és mtsai., 2002].

2.5.1 Kivitelezés

Ipari keretek között a vákuum pervaporáció az elterjedtebb megoldás [NÉEL, 1991], amit szerves oldószerek víztelenítésére alkalmaznak, de pl. a borok alkohol csökkentésére a vivógázás technikát célszerű kialakítani (3. ábra), [LEE és mtsai., 1993].

Vákuum pervaporáció esetén a szétválasztandó folyadékelegyet minél magasabb hőmérsékleten, közvetlen a forráspont alatt, esetleg 2-3 bar túlnyomáson vezetik a membránra. A keresztülpárologó és a membrán túloldalán deszorbeálódó, gőzként megjelenő permeátumot vákuumszivattyúval szívják el a kondenzátorhoz, ahol azután cseppfolyósítják. A szekunder oldali nyomás jellemzően 10-100 mbar. A vákuum előnye, hogy a szekunder oldalon megjelenő gőzök, nem kondenzálódnak le a membrán felületén, ill. a támasztórétegen, ami csökkenthetné a hajtóerőt.



3. ábra. Vákuum- és vivógázás pervaporáció elvi ábrája.

Termo-pervaporációnál csak a folyamat elején használnak vákuumszivattyút a rendszer kiürítésére, légtelenítésére, ezután a szekunder oldali megfelelően alacsony nyomást a gőzök kondenzációja biztosítja. Ezt az eljárást azért nem alkalmazzák gyakrabban, mivel a pervaporációs membránokra nem jellemző, viszonylag nagy gőzfluxus lenne hozzá szükséges.

A vivőgázos pervaporáció abban különbözik az előbbi esettől, hogy az átdiffundáló gőzöket inert gázárammal távolítják el, majd a gázáramból szintén hűtőcsapda segítségével cseppfolyósítják a permeátum fázist.

Gőzpermeációnál a folyadékelegyet a betáplálás előtt forráspontra melegítik és elgőzölögtetik, így a membrán már a primer oldalon gőzzel érintkezik. A gőz fázisból, a membránon átdiffundáló komponenseket, vákuumszivattyú vagy inert gázáram alkalmazása mellett kondenzátorban cseppfolyósítják.

2.5.2 A pervaporáció jellemzői

A pervaporáció műveleti jellemzőit a kihozatal és az elválasztás élességének szemszögéből értékelhetjük.

A permeátum fluxusa, a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt pervaporálódó és a pervaporációs rendszerben kondenzálódó permeátum mennyisége.

$$J = \frac{m_p}{A \cdot \tau} \quad (6)$$

Ahol:

J – a permeátum fluxusa [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$],

A – a membrán felülete [m^2],

τ – a pervaporációs idő [h].

A szelektivitás, vagy dúsítási faktor az a mutatószám, amellyel értékelhetjük, hogy a membránon áthatoló (i) komponens milyen arányban dúsul fel a permeátumban, a betáplált elegyhez képest.

$$\beta_i = \frac{x_{P,i}}{x_{F,i}} \quad (7)$$

Ahol:

β_i – (i) komponens szelektivitása [-],

$x_{F,i}$ – (i) komponens betáplálási koncentrációja [kg/kg],

$x_{P,i}$ – (i) komponens permeátum koncentrációja [kg/kg].

A szeparációs tényező megmutatja, hogy a membrán két komponenst milyen hatékonysággal képes szétválasztani; a viszonyszám a két összetevő szelektivitását veti össze, megegyezik a desztillációnál használt relatív illékonysággal [MÁRKI, 2002].

$$\alpha_i = \frac{\beta_i}{\beta_j} = \frac{x_{F,i} \cdot (1 - x_{P,i})}{x_{P,i} \cdot (1 - x_{F,i})} \quad (8)$$

Ahol:

α_i – a membrán szétválasztási tényezője (i) komponensre nézve [-].

β_j – (j) komponens szelektivitása [-].

A szeparációs és a dúsítási faktor közötti összefüggést matematikailag a következők szerint adhatjuk meg:

$$\alpha_i = \beta_i \cdot \frac{1 - x_{F,i}}{1 - x_{P,i}} \quad (9)$$

$$\beta_i = \frac{\alpha_i}{1 + (\alpha_i - 1) \cdot x_{F,i}} \quad (10)$$

A pervaporációs szeparációs index a folyamat eredményességét a permeátum fluxusa és a szeparációs tényező együttes hatásaként jellemzi.

$$PSI_i = J \cdot \alpha_i \quad (11)$$

Ahol:

PSI_i – (i) komponens pervaporációs szeparációs indexe [kg/(m²h)].

Az aktiválási energia a pervaporációs hőmérséklet exponenciális hatását a permeátum fluxusára Arrhenius típusú összefüggésen keresztül szemlélteti.

$$J = J_0 \cdot e^{\frac{-E_0}{R \cdot T}} \quad (12)$$

Ahol:

J_0 – elő exponenciális faktor [kg/(m²h)],

E_0 – aktiválási energia [kJ/mol]

R – egyetemes gázállandó: 8,314 kJ/(kmol K),

T – a pervaporáció hőmérséklete [K].

A membrán aktiválási energiája az alkalmazott membrán halmazállapot változással kísért transzmembrán pervaporációs anyagátbocsátásának legfőbb mutatója [XIANSHE és HUANG, 1996]. A membránra és az azon keresztül átpárolgott anyagra együttes jellemző. Azonban az anyagátviteli jelenség, valamint a membránt felépítő polimer szerkezetben kialakuló interakciók bonyolultsága okán, konkrét meghatározása nehézségekbe ütközik, ezért pontos, fizikai tartalommal bíró definíciót a szakirodalomban sem találunk rá.

2.5.3 Pervaporatív anyagátvitel

Alapjában véve a permeálódó összetevők anyagtranszportja a membránon keresztül több, egymást követő lépésből áll [HUANG, 1991; PORTER, 1990; SCOTT 1995]. A pervaporáció általános modellje szerint a membrán karakteréhez hasonló komponensek a membrán felülethez közeli folyadékoldali határrétegből adszorbeálódnak, beoldódnak a membránba. Az ún. oldódás-diffúzió modell szerint az összetevők megoszlának a folyadék és a membrán között, ahol megoszlási egyensúly jön létre [WIJMANS és BAKER, 1995]; a szorpciós egyensúlyi helyzet kialakulásáig a komponensek adszorpciója zajlik.

A határréteg, valamint a membrán struktúrából adódó ellenállás miatt, a beoldódott molekulák koncentrációja a membránban kisebb, mint a határrétegben. A molekulák diffúzióját a membránban

Fick I. törvénye szerint meghatározza a koncentráció-gradiens és a diffúziós állandó, amely állandósult állapotú diffúziót ír le homogén rétegen keresztül.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_{i,M}}{dx} \quad (13)$$

Ahol:

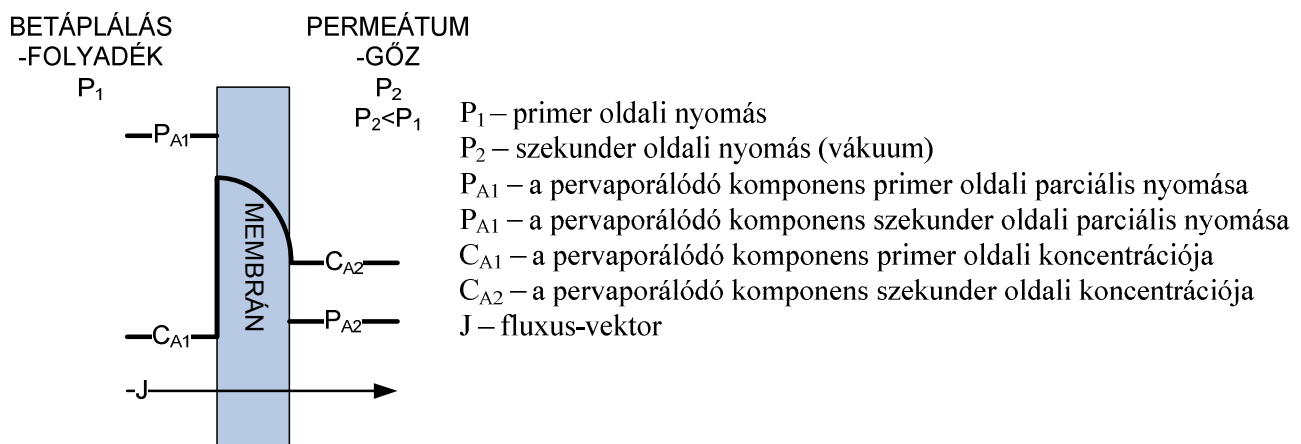
D_i – (i) komponens diffúziós együtthatója a membránban [m^2/s],

$c_{i,M}$ – (i) komponens koncentrációja a membránban [kg/kg],

x – a membrán vastagsága [m].

HUANG (1991) szerint mivel a molekulák áthatolása a nem-pórusos membránon gőzként, diffúzióval megy végbe, ezért a pervaporáció sebességét döntően a diffúzió sebessége határozza meg. A primer oldaltól távolodva a fokozatosan csökkenő koncentráció miatt a diffúzió hajtóereje is csökken. A membrán vastagságára vetített koncentráció-gradiens csökkenésén túl, az összetétellel a diffúzió irányában változik a diffúziós tényező nagysága is. A membrán szekunder oldalához közeledve a diffúzió mértéke így esik.

A deszorpciót követően a gőzoldali koncentráció alacsonyabb, mint a folyadékoldali határrétegben, viszont a membrán affinitásából következően, a hasonló karakterű gőzmolekulák a folyadék fázis főtömegéhez képest nagyobb összetétellel rendelkeznek. A gőzkoncentráció a permeálódo molekulák membránnak megfelelő karakteréből, valamint a szelektivitás mértékéből adódóan nagyobb lesz a permeátumban, mint a folyadékoldali koncentrációhoz tartozó egyensúlyi gőzösszetétel.



4. ábra. A pervaporáció általános modellje.

A pervaporálódo komponensek parciális nyomása a primer oldalon nagyobb, ami köszönhető a folyadék melegítése következtében az elegy növekvő nyomásának. A szekunder oldalon a permeátum-gőz kondenzációjának következtében létrejövő vákuum miatt, az áthatoló komponensek parciális nyomása is alacsonyabb a folyadékoldalhoz képest. A membrán két oldala között keletkező parciális nyomás-különbség a pervaporációs folyamat hajtóerejeként működik (4. ábra).

2.5.4 A pervaporáció modellezése

GOMEZ és mtsai. (2007) szerint bár a pervaporatív elválasztás matematikai modelljei széles körben ismertté váltak, mégis, további fejlesztésükre azon rendszereknél nyílik lehetőség, ahol a koncentráció-polarizáció jelensége rendszerint közvetlen hatással bír az anyagtranszportra. Így különösen a szerves oldószerek víztelenítésére irányuló kutatómunkák kerülhetnek előtérbe. WIJMANS és mtsai. (1996) szerint az anyagátvitelre hatást gyakorló határréteg ellenállását a koncentráció gradiens okozza, amely a szeparáció végrehajtásával alakul ki ebben a rétegben. A koncentráció-polarizációnak nevezett jelenség hatása különösen jelentős lehet azon komponensek esetében, amelyek erősen feldúsulnak a határrétegben.

A pervaporáció során fellépő fizikai, hidrodinamikai jelenségek, mint a koncentráció-polarizáció is, sok esetben megfigyelhetők más membrántechnikai műveletnél. A keresztáramú membránszűrés esetén a membrán szűrletteljesítménye, a szűrés idő, a szűrlettérfogat, a szűrendő oldat függvényében először gyorsan, majd egyre lassabban csökkenő tendenciát mutat a membrán, ill. a folyadékoldali határréteg és a membrán előtti gélréteg fokozatosan növekvő ellenállása miatt. A jelenség leírására használt matematikai modell a soros ellenállás modell, amely a pervaporáció esetében is alkalmazható. A modell lényege, hogy az anyagátadás teljes ellenállását a határréteg ellenállásának és a membrán ellenállásának összegei adják. Számos kutató használja a soros ellenállás modellt, hogy tanulmányozza a pervaporációs határréteg ellenállását. Egyszerűségénél fogva e modellt alkalmazzák, pl. az ipari hulladékvíz-kezelő rendszerek tervezésénél [MORA és mtsai., 2003.]. OLIVEIRA és mtsai. (2002) e modellt írták fel a pervaporáció és a biológiai oxidáció hibrid folyamatára, szerves illékony komponensek szennyvízből történő eltávolítására.

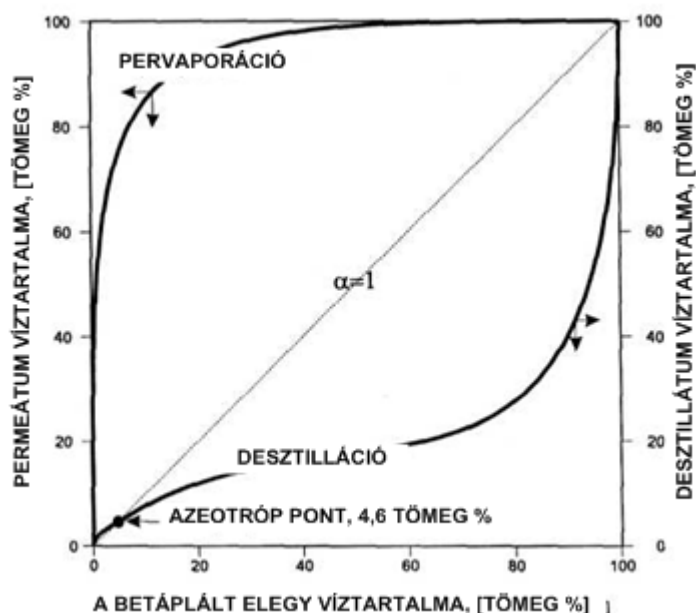
2.5.5 Pervaporációs membránok

A pervaporációt a pervaporálódó szerves anyagok tulajdonságain túl, az alkalmazott membránok szerkezete határozza meg döntően. A membránok fizikai struktúrája, a kialakításukban részt vevő molekulák, valamint a köztük lévő, ill. nedvességre és hőhatásra kialakuló új kémiai kötések a legmeghatározóbb szerepet töltik be a pervaporatív anyagátvitel irányításában. A legegyszerűbb pervaporációs membránok szerkezetüket tekintve, homogén, tömör filmek, ahol a pervaporációs elválasztási tulajdonságok kizárólag a polimer sajátosságok függvénye. Ezeket a szimmetrikus membránokat, viszonylag könnyű előállítani, formába önteni. Azonban, a membránok gazdaságos előállítását és a szeparációs hatékonyságukat fokozandó, azokat jellemzően aszimmetrikus vagy kompozit struktúrával látják el. Erre a két morfológiára a gyártás gazdaságossága és a pervaporáció eredményessége fokozottan jellemző [SMITHA, 2004]. Mindkét esetben a vékony szeparációs réteg magas fluxusra képes, mialatt a membránstruktúra masszív, mechanikailag szilárd, továbbá szerkezete könnyen tisztítható. A legtöbbször a nem pórusos membránt, valamilyen pórusos, leggyakrabban ultraszűrő membránra erősítik. A kereskedelemben elérhető pervaporációs membránok vastagsága kisebb, mint 20 μm . Az ilyen vékonyságú membránrétegek kezelése

lehetetlen azok gyűrődése, szakadása és egyéb mechanikai sérülése nélkül. A membránok masszívítását növelendő, valamint megkönnyítendő kezelésüket a gyártás során, az aktív nem pórusos réteget egy-vagy két pórusos rétegből álló, ún. hordozó lapra erősítik [KOOOPS és SMOLDERS, 1991]. Aszimmetrikus membrán esetében, felül egy homogén, tömör vékony réteg helyezkedik el, alatta ugyanból az anyagból egy pórusos támasztóréteg. A kompozit membránok három részből épülnek fel. A pervaporációban aktív, homogén vékony felső réteg alatt, egy pórusos támasztóréteg található. A két réteg anyaga különbözik. A pórusos támasztóréteg alatt a mechanikai stabilitást növelendő még egy támasztóréteg, ún. alapszövet helyezkedik el. A fázis-inverziós technikával készült membránnál, a homogén polimer oldatot filmmé öntik, vagy csővé sodorják és a polimert nem oldó folyadékfürdőbe merítik, majd rövid időn keresztül levegőn hagyják párologni. A membrán formáját a folyadékba való visszahelyezéssel és a polimer kicsapatásával érik el. MULDER és mtsai. (1983) alkalmazták először ezt a technikát a GFT kompozit membrán előállítására. A GFT kompozit membránja három rétegből áll. Legfelül, nagyon vékony térhálósított poli-vinil-alkohol aktív réteg, poli-akrilo-nitrit pórusos rétegen, ami további nem pórusos támasztórétegen helyezkedik el.

2.5.6 A pervaporáció előnyei és hátrányai

Az eljárás során a gőz-folyadék egyensúly eltolódik, mert a membrán affinitásának adekvát összetevő, az adott viszonyok között jelentősebb mértékben oldódik be a membránba és permeálódik rajta keresztül, mint az, az egyensúlyi összetétel alapján várható. E jelenség révén a közel azeotróp összetételű betáplálásnál eltolódik az elegy azeotróp pontja is (5. ábra).



5. ábra. A pervaporatív és a desztillációs szétválasztás hatékonyságának összehasonlítása, etanol-víz elegy víztelenítésekor PVA membránon. [Forrás: Kujawski, 2000].

WINDMÖLLER és GALEMBECK (1992) poli-dimetil-sziloxán (PDMS) membránon mért eredményeikből megállapították, hogy aceton vízből történő eltávolításánál 1 pervaporációs lépés nagyobb szétválasztást valósít meg, mint az 1 elméleti tányérszámú rektifikáló oszlop.

URTIAGA és mtsai. (2006) szerint a pervaporáció szinte függetlennek tekinthető a folyadék-gőz egyensúlyi viszonyoktól, mert az anyagátbocsátást a szorpciós egyensúly és a permeálódo összetevő mobilitása határozza meg. A pervaporatív szeparáció tehát elsődlegesen a membrán permeabilitásának függvénye, a gőz-folyadék egyensúly másodlagos szerepet tölt be [VASUDEVAN és mtsai., 2007]. Az eljárást ezen egyensúly eltoló hatása révén változatos alkalmazási célokra fordítják. Alkalmas nehezen szétválasztható folyadékelegyek, azeotróp elegyek elválasztására, kis víztartalmú szerves oldószerek víztelenítésére, kis szervesanyag-tartalmú víz oldószer-mentesítésére, ill. nagyon közeli forrponotú, kis relatív illékonyágú szerves oldószerek szétválasztására [MORA, 2002; BÉLAFI-BAKÓ és mtsai., 2004].

A membrán permszelektivitása, ill. az elválasztási céltól függően megválasztott karaktere révén, az azeotróp elegyek szétválasztására kiválóan alkalmas pervaporáció, adalékanyag hozzáadása nélkül hatékony elválasztást valósít meg. Mivel nem igényeli idegen szerves vegyület segédanyagként történő felhasználását, és annak környezetet terhelő további kezelését, olyan környezetbarát eljárásnak tekinthető, amely környezettudatos ipari technológia részét képezheti [LIU és mtsai., 2005]. Továbbá, a segédanyag nélküli pervaporáció választásával, az anyag, ill. az anyagkezelési kiadások költségkímélőbb változata áll rendelkezésre.

A pervaporáció azáltal, hogy a hagyományos termikus elválasztási műveletekhez képest, nem igényli a betáplált elegy forralását, a szeparátumokban nem idéz elő hőkárosodást. Ennél fogva anyagkímélő eljárásnak tekinthető, ugyanakkor a forrponot alatti termikus elválasztás, az alacsonyabb hőenergia igény miatt költségkímélőbb megoldást is jelent a hagyományos evaporatív és desztillációs technikákhoz képest.

A pervaporáció hátránya, hogy a bonyolult anyagátadási mechanizmus és a folyamat során változó membrán sajátosságok következtében csökkenő kihozatallal, változó elválasztási teljesítménnyel jellemezhető, amelyek matematikai leírása az interakciók bonyolultságából fakadóan nehézségekbe ütközik. A matematikai modellezésnél így problémát jelent, hogy a folyamat során változik a membrán szerkezete. A membrán nedvesség hatására megduzzad, ha ez a duzzadás anizotrop jellegű, szerkezetében feszültségek ébrednek, ami további bonyolult strukturális változásokat idéz elő. A membrán duzzadásának mértékét, az ún. duzzadási fokkal jellemezik [ANJALI DEVI és mtsai., 2005].

$$\text{Duzzadási fok} = \frac{M_s}{M_d} \quad (14)$$

Ahol:

M_s – a nedves membrán tömege [μg],

M_d – a száraz membrán tömege [μg].

A permeációval fordítottan arányos membránvastagság mellett [KARLSSON és TRÄGÄRDH, 1996], a pervaporatív anyagtranszportot döntően meghatározó diffúzió sem írható fel állandósult paraméterekkel. A beoldódó komponens a membránhoz közeli határrétegben, a koncentráció-polarizáció következtében felhalmozódhat, a komponensek mozgékonyasága így nem jellemezhető állandó diffúziós állandóval, figyelembe kell venni annak változását is, az összetétellel [GOMEZ és mtsai., 2007].

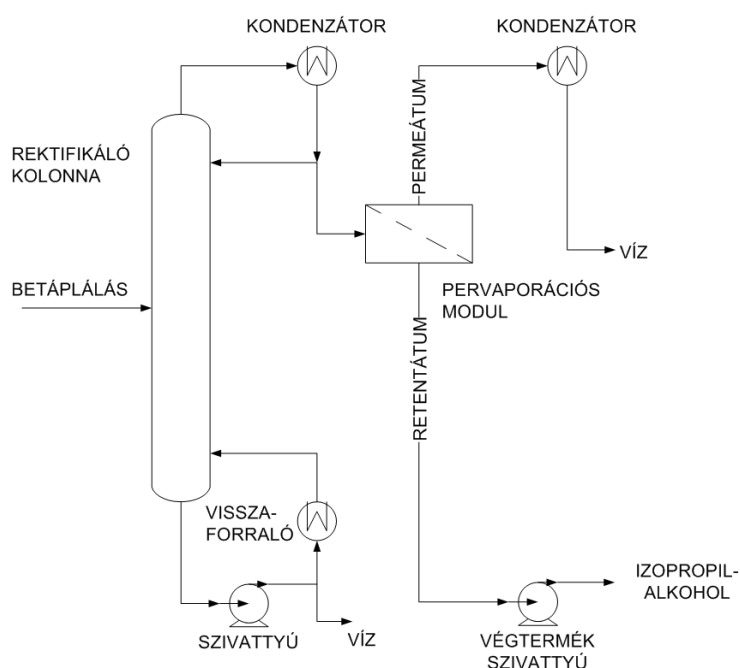
A komponens membránban való oldódása során részleges egyensúlyi állapotok keletkeznek. Ekkor a szerkezetben meglévő kötések szűnnek meg és újak jönnek létre. Ennek a változásnak a hatása nehezen számszerűsíthető a folyamat aktiválási energiájával. A membránba történő beoldódás mértékét, a duzzadási fokból származtatott szorpciós százalék mutatja meg.

$$\text{Szorpciós\%} = \frac{M_s - M_d}{M_d} \cdot 100 \quad (15)$$

2.5.7 A pervaporáció szerepe az ipari alkohol előállításban

2.5.7.1 Izopropil-alkohol pervaporációja

Az izopropil-alkohol széles körben elterjedt oldószer, vegyipari, gyógyszeripari alkalmazása számottevő. Ismert jelenség, hogy vízzel azeotróp elegyet képez, ami megnehezíti ipari melléktermékekből hagyományos desztillációval történő visszanyerését [LEE és mtsai., 1996]. A konvencionális ipari eljárások további adalékanyag felhasználását igénylik. Azeotróp desztilláció során di-izopropil-étert, benzint vagy ciklohexánt [VAN HOOFF és mtsai., 2004], extraktív desztilláció esetén pedig etilén-glikolt alkalmaznak hordozó ágensként [SOMMER és MELIN, 2004].



6. ábra. Desztillációs-pervaporációs hibrid technológia izopropil-alkohol víztelenítésére.

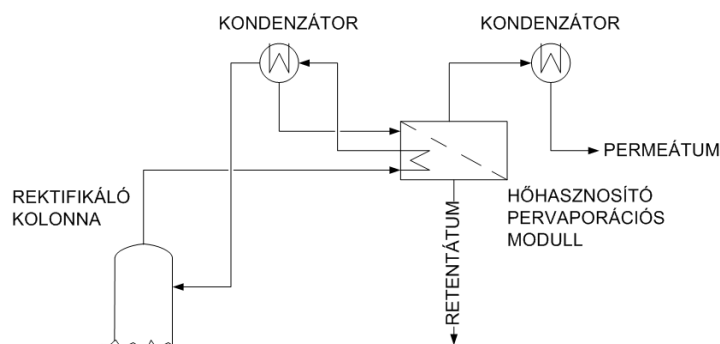
A pervaporáció előnye, hogy az izopropil-alkohol tartalmú azeotróp elegyek egyszerűen, ternerképző adalékanyag nélkül elválaszthatók. A szakirodalomban számos eredmény áll rendelkezésre izopropil-alkohol-víz elegy pervaporációjáról, a különböző membránon végzett kísérleteket ANJALI DEVI és mtsai. (2005) foglalták össze. MOCHIZUKI és mtsai. (1989) szerint a pervaporatív oldószer víztelenítés növekvő és általánosan elfogadott figyelmet kelt a vegyiparban, elsősorban petrolkémiai és gyógyszeriparági területeken, különös tekintettel az izopropil-alkohol pervaporációs visszanyerésére [URTIAGA és mtsai., 2006.]. Izopropil-alkohol víztelenítésére általában poli-vinil-alkoholt, Polli-akrilsavat, hidroxietil-cellulózt, szódium-alginát és chitosan (poli- β -D-glükózamin) pervaporációs membránokat alkalmaznak, amelyek erős hidrofil jelleget mutatnak [CHOUDHARI és mtsai., 2007].

A vegyipari alkalmazáson túlmenően az izopropil-alkoholt dehidratációval, az azeotróp összetételű elegy pervaporációjával a növényolaj-ipar extrakciós oldószereinek kiváltására készíthetjük elő. Az extrakció során alkalmazott hexán kiváló oldószer, viszont alacsony lobbanáspontja miatt már korábban felmerült kiváltásának lehetősége. Különböző próbálkozások elsősorban a halogénezett alkánok (diklórmetán, diklórétán, stb.) irányába fordították a figyelmet, amelyek amellet, hogy nem gyúlékonyak, alacsony forrponjtjuk és párolgáshőjük miatt is ígéretesnek számítottak. Az utóbbi időben azonban kiderült, hogy a halogénezett szénhidrogének erősen karcinogén, rákkeltő hatású vegyületek, így csak néhány esetben alkalmazták őket ipari berendezésekben. Az utóbbi néhány évben a hexánról is bebizonyosodott, hogy szintén rákkeltő hatás tulajdonítható neki, így esedékes a kiváltása más oldószerral [ATRA és mtsai. 1999]. Az egyik ígéretes oldószer az izopropil-alkohol [LUSAS és mtsai., 1991], amely rendelkezik a célnak megfelelő tulajdonságokkal, és bár az olajfelvevő-képessége jóval alacsonyabb, mint a hexáné, az extrakció szempontjából nem elhanyagolható. A kutatások során kiderült, hogy az abszolút izopropil-alkohol olajfelvevő-képessége lényegesen jobb, mint az azeotróp összetételű (91 térfogat % izopropil-alkohol, 9 térfogat % víz). Ennél fogva az extrakciót mindenképpen célszerű abszolút izopropil-alkohollal végezni, vagy amint a későbbi kutatások során kiderült, legalább 95 %-os izopropil-alkohollal [LUSAS és mtsai., 1994], amit pervaporáció alkalmazásával gazdaságosan állíthatunk elő.

Az ipari alkalmazást elsősorban a pervaporáció eredményessége, költséghatékonysága indokolja. A tudományos és ipari fejlesztések középpontjában a hibrid szeparációs technológiai áll. Az azeotróp összetételű a hagyományos desztillációs technikára és a pervaporációs víztelenítésre épülő technológiát eredményesen használják napjainkban, a kémiai iparágakban [KREIS és GORAK, 2006]. JONQUIERES és mtsai. (2002) 16 pervaporatív elven működő izopropil-alkohol víztelenítő egység ipari felállításáról számolnak be.

GOMEZ és mtsai. (2008) a hibrid technológia eredményességéhez további előnyös megoldást kínálnak, új hőhasznosító és turbulens hatást növelő membránmodul fejlesztésével (7. ábra). A

modul a kolonna fejtermékének kondenzációs hőjét hasznosítja. A nem kondenzálódott gőzök a kondenzátorban cseppfolyósodnak, majd folyadékként táplálják a pervaporációt.



7. ábra. Hibrid technológia hőhasznosítással, elvi vázlat. Reprodukálva GOMEZ és mtsai., (2008) alapján.

Több tanulmány vizsgálta a működtetés költség aspektusait; összevetve a hagyományos azeotróp desztilláció teljes üzemeltetési költségével a pervaporatív dehidratáció kivitelezése közel fele annyiba kerül [OHGAKI, 1991; JONQUIERES és mtsai., 2002].

4. táblázat. Izopropil-alkohol dehidratáció költségei azeotróp desztillációval és hibrid technikákkal, 1 t abszolút izopropil-alkoholra vetítve [Forrás: VAN HOOFF és mtsai., 2004].

Költségek, €/t abszolút izopropil-	Hibrid eljárás poli-vinil- alkohol membránnal	Hibrid eljárás kerámiai membránnal	Azeotróp desztilláció
Üzemeltetés	17,25	17,12	36,65
Beruházás	42,16	35,06	78,28
Karbantartás	12,45	13,67	15,11
Összes	71,86	65,85	130,65

VAN HOOFF és mtsai., (2004) óránként 1000 kg izopropil-alkohol – víz, 50 tömeg %-os összetételű elegy, azeotróp és hibrid módszerrel való dehidratációjára dolgoztak ki költségkalkulációt, utóbbit poli-vinil-alkohol és kerámiai bázisú membránokra is (4. táblázat). A gazdaságossági elemzés rámutat, hogy a hibrid technológia üzemeltetésével az azeotróp desztillációhoz képest több mint 50%-os költségmegtakarítás érhető el. Mindez a beruházási költségekre is igaz, azzal kiegészítve, hogy a poli-vinil-alkohol membránmodulok drágábbak, így a kerámiamembrán alapú pervaporáció investíciója kedvezőbb költségvonzattal bír. A karbantartásra tervezett költségeknél nincs jelentős különbség. A teljes költségek tekintetében a dehidratáció kerámiamembrán bázisú hibrid technológiával kivitelezhető a leggazdaságosabban.

Számos kutató foglalkozik a hibrid desztillációs-pervaporatív eljárás optimalizálásának kérdésével. Az optimalizálás folyamata kísérleti eredményekre épül, amelyet elméleti, ill. félempirikus matematikai modellek felhasználásával, az alkalmazott modell paramétereinek meghatározásával, számítógépes környezetben optimalizálási program, folyamat-szimuláció követ. [GÓMEZ és mtsai., 2006; KOCZKA és mtsai., 2007; LOVÁSZ és mtsai., 2007]. VERHOEF és mtsai. (2008) véleménye szerint a pervaporáció folyamat-szimulációs környezetbe történő illesztéséhez, ismerni kell az alkalmazott membrán karakterisztikáját.

2.5.7.2 Etil-alkohol pervaporációja

A pervaporáció alkoholipari alkalmazhatóságát napjainkban az egyre szélesebb körben terjedő üzemanyagcélú felhasználás serkenti. Az üzemanyagokra vonatkozó specifikáció a bioetanol–benzin üzemanyag keverékhez felhasznált bioetanol víztartalmát kevesebb, mint 1 térfogat %-ban határozza meg, a bioetanolra vonatkozó előírások ezt 0,5 tömeg %-ban vagy az alatt rögzítik. Etil-alkohol – víz elegy hagyományos desztillációval 4,4 tömeg % azeotróp összetételig vízteleníthető. Ennél alacsonyabb összetételt, vákuum desztilláció, azeotróp, terner desztilláció módszerével és adszorpciós elven működő molekula szitával érhetünk el [WIJAMS és mtsai., 1995; VASUDEVAN és mtsai., 2007]. FENG és HUANG szerint (1997) a membrán bázisú, pervaporatív elven alapuló eljárások alacsony energiaigényük révén a gazdaságosabb üzemeltetés következtében előtérbe kerülhetnek az etil-alkohol dehidratáció alternatívájaként.

BRÜSCHKE és mtsai. (1986) 100 m³/nap kapacitású etil-alkohol dehidratáló üzem költségbecslését dolgozták ki, desztillációs technikára, adszorpciós módszerre és pervaporációra. Vizsgálataik alapján az eljárások közül a pervaporáció számít a legeredményesebb etil-alkohol dehidratációs technikának. Az etil-alkohol pervaporatív dehidratáció költsége 1 US cent/L etil-alkohol, míg az adszorpcióhoz ennek másfélszerese, desztillációhoz pedig kétszerese rendelhető. BRÜSCHKE és mtsai. (1986) véleménye alapján a pervaporáció alkalmazása gazdaságilag akkor indokolt, ha a betáplálás és a permeátum koncentráció-különbsége kevesebb, mint 10 %, és ha a permeátum víztartalma 10-100 ppm közötti. A permeátumban ennél magasabb etil-alkohol koncentráció, nagyobb membrán felület és nagyobb vákuum alkalmazását igényli. Az etil-alkohol dehidratáció költségét csökkentő tényezők között, a jobb kihozatal, magasabb fluxus és etil-alkohol szelektivitás említik meg.

KAMINSKI és mtsai. (2008) etil-alkohol-dehidratációs eljárások gazdaságossági aspektusát vizsgálták, 30 t/nap kapacitásra 94 tömeg %-os betáplálás mellett költségkalkulációt dolgoztak ki, melynek eredményeként megállapították, hogy a modern pervaporatív eljárások (gőzpermeáció, pervaporáció) alacsonyabb költség-vonzattal rendelkeznek az azeotróp desztillációhoz, valamint a zeolitos molekulaszűrészhez képest (5. táblázat).

5. táblázat. Etil-alkohol dehidratáció különböző eljárásainak költségei [Forrás: KAMINSKI és mtsai., 2008].

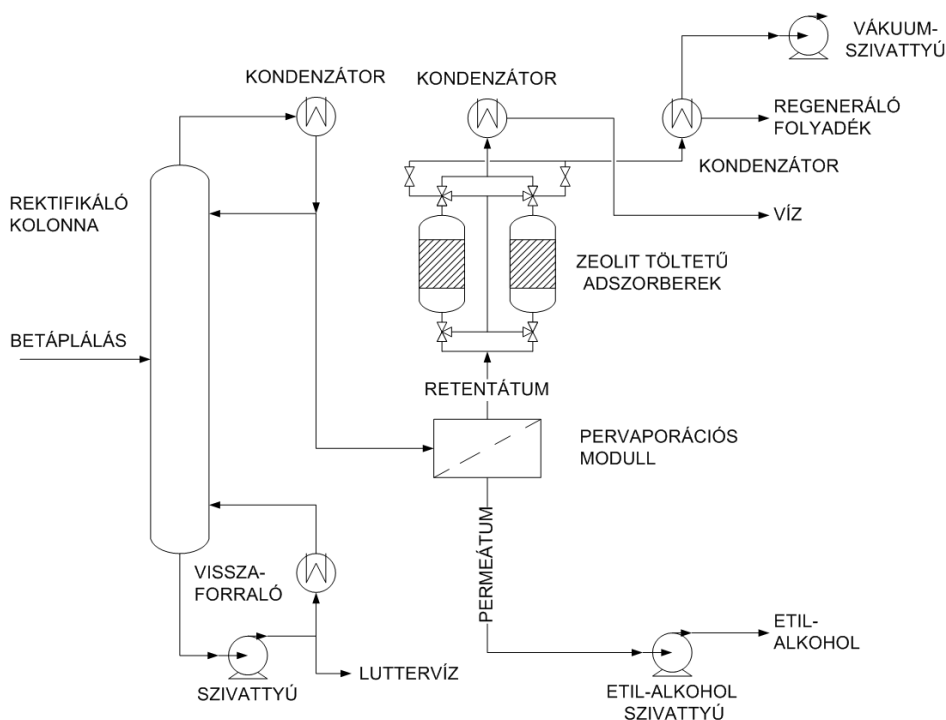
Üzemeltetési költségek, US \$/t abszolút etil-alkohol	Gőzpermeáció	Pervaporáció	Azeotróp desztilláció ciklohexánnal	Zeolit adszorpció
Gőznyomás-csökkentés	-	3,2	25-37,5	20
Hűtés	1	1	3,75	2,5
Elektromos energiaigény	10	4,4	2	1,3
Azeotróp ágens	-	-	1,2-2,4	-
Membrán- ill., molekulaszűrő csere	4,75	4-8	-	12,5
Összes	15,75	12,6-16,6	31,95-45,65	36,3

CHANGLUO és mtsai. (1987) szerint a pervaporáció az alkoholipari technológiába, a rektifikálással kombinálva, a nyers etil-alkohol finomítását követő abszolútizálási lépésben, az ún.

hibrid technológia részeként illeszkedhet. Napjaikban, az alkoholiparban hibrid műveletként terjedő eljárást több technológiai berendezéseket gyártó cég is kínálja palettáján [SCOTT, 1995]. Ez a hibrid megoldás alacsonyabb energiaigénnyel és üzemeltetési költségekkel bír, az azeotróp desztillációhoz képest, azonban az üzemlétesítéssel összefüggő investíció nem mindig kompetitív más műveletekkel. Az alacsony üzemeltetési költségek, többnyire a kedvezőbb energiafelhasználásnak és adalékanyag nélküli működésnek köszönhető. A hibrid technológia fejlesztésének és széles alkoholipari felhasználásnak a központi kérdése így a membrán beruházási költségek csökkentése. A hibrid eljárás elsősorban az olyan nagyméretű pervaporációs üzemekben jelent hosszútávon gazdasági előnyöket, ahol a nagy kapacitás révén kedvezőbb a megtérülési ráta.

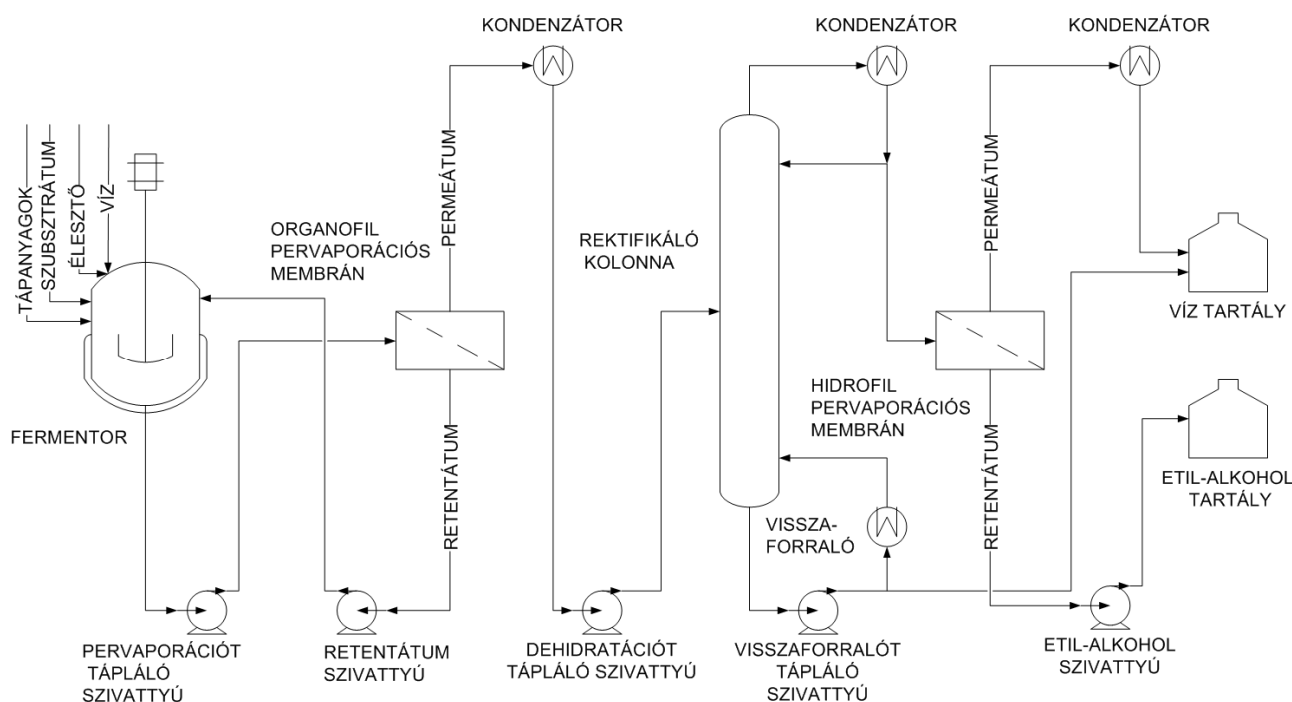
Gyakran a gyártók a hibrid technika létesítését, már meglévő berendezések kiegészítéseként valósítják meg, amellyel a beruházás költségeit csökkentik. A pervaporációs egységgel kiegészített desztillációs rendszernél, a rektifikáló és az azeotróp kolonna közé helyezett modul révén csökkenthető a reflux, ami egyrészt a desztillációs kolonna nagyobb betáplálását vonza maga után, másrészt csökkenti a részlegesen dehidratált etil-alkoholhoz szükséges azeotróp ágens mennyiségét is. Ez a módszer így a hatékonyságot duplán képes fokozni, részint az üzemeltetési költségek csökkentésével, részint a meglévő rendszer jobb kihasználásával [SANDER és SOUKUP, 1988].

Egy másik megoldás a már létező zeolit adszorber egységekből álló víztelenítő rendszer pervaporációs modullal való kiegészítése. A zeolitos molekulaszűrők elé helyezett pervaporációs modullal eltávolított vízzel az adszorpció hatékonyság növelhető, az adszorpció egységek üzemelési ideje kitolható, a regenerálási költség csökkentésével pedig gazdaságosabbá tehető az üzemeltetés (8. ábra) [BAKER, 1991].



8. ábra. Kombinált pervaporatív, zeolit adszorpció etil-alkohol dehidratáció.

A pervaporáció az etil-alkohol dehidratáción túl, a technológia további területén is jelentkezik alternatív eljárásként. O'BRIEN és mtsai. (2000) organofil membránnal folytattak laboratóriumi kísérleteket, etil-alkoholos fermentlé pervaporációjára, ahol 6,5 tömeg % alkohol koncentrációjú betáplálás mellett, 42 tömeg %-os permeátum összetételről számolnak be. A fermentációtól kiindulva, azaz a teljes alkohol előállítás folyamatára folytonos fermentációs-pervaporációs technológiára végeztek gazdaságossági tervezést. A pervaporáció fermentációs technológiába történő illesztésével, a hagyományos szakaszos, vagy félfolytonos erjesztési technológia folyamatosá alakítható. Emellett a képződött alkohol állandó elvezetésével, az élesztő végtermék inhibíciójának mértéke csökken. Más technikákhoz, vákuum desztillációhoz, ill. a folyadék-folyadék extrakcióhoz képest, az integrált fermentatív-pervaporatív rendszer legfőbb előnye, hogy nagymértékben növeli a fermentor térfogatára vetített etil-alkohol produktivitást, ami olyan kapacitásbővítést jelent, amihez nem szükséges reaktorokat bővíteni, azaz nincs beruházási költségigény. A pervaporáció további előnye, hogy nem toxikus a mikroorganizmus számára, emellett alkalmazásával az etil-alkohol előállításához alacsonyabb desztillációs kapacitás és kevesebb energia kell. A hátránya, hogy a permeátum kondenzációhoz alacsony hőmérséklet szükséges és viszonylag magas a membrán költség (200 \$/m²). Összességében, azonban ez a technika az alacsonyabb üzemeltetési költségek, valamint a hatékonyabb produktivitás mellett versenyképes a hagyományos eljáráshoz képest. KAMINSKI és mtsai. (2008) szerint, egy ilyen, fermentatív-pervaporatív rendszer hibrid dehidratációval kiegészítve, jóval versenyképesebb a hagyományos fermentációhoz és desztillációhoz viszonyítva, de csak 0,3 kg/(m²h) fluxus felett (9. ábra). Továbbá, véleményük szerint a jövőben nagyobb szelektivitású membránok fejlesztésével még eredményesebbé válhat a módszer.



9. ábra. Pervaporáció alapú etil-alkohol technológia elvi vázlata.

2.6 ALKOHOLMENTESÍTETT ÉS CSÖKKENTETT ALKOHOLTARTALMÚ BOROK

A szőlőtermesztésről és borgazdálkodásról szóló 2004. évi XVIII. törvény alapján a bor: „a szőlőből származó must vagy cefre alkoholos erjesztésével készített ital”. A Magyar Borkönyv Technológiai fejezete értelmében az alkoholmentesített és a csökkentett alkoholtartalmú borok olyan borból készültek, amelyek a bortörvény előírásaiban szereplő bor fogalmának nem felelnek meg, azonban gyárthatók és forgalmazhatók, amennyiben az alkoholmentesítés során a bor térfogatcsökkenése a 25%-ot nem éri el, továbbá:

- az alkohol eltávolítására kéméletes termikus eljárások, membrános kezelések használhatók,
- az előállításához asztali bort vagy meghatározott termőhelyről származó minőségi bort használtak fel;
- a védett eredetű és a meghatározott termőhelyről származó különleges minőségű bor felhasználása alkoholmentesített bor és csökkentett alkoholtartalmú bor készítésére tilos;
- a készítés során az alkohol eltávolítására folyékony szén-dioxidos extrakció is alkalmazható;
- alkoholmentesített bor esetén az alkohol tartalom kevesebb, mint 0,5 térfogat % míg csökkentett alkoholtartalmú bor esetén legalább 0,5 és legfeljebb 4 térfogatszázalék lehet,
- az „alkoholmentes bor” ill. a „csökkentett alkoholtartalmú bor” jelölést a palackozott termék címkéjén, a tartályon, a csomagoló anyagokon, az itallapokon és árlistákon fel kell tüntetni.

A palack tartalmát jelölő címkén a gyártónak és a forgalmazónak a termék sajátosságára utaló információt, az „alkoholmentes bor”, ill. „csökkentett alkoholtartalmú bor” írás módjában azonos módon, színnel és betűmagyságban úgy kell megadnia, hogy a többi információtól jelentősen eltérjen, feltűnő legyen. Az előzőekben megnevezett italokat csak akkor szabad forgalomba hozni, ha gyártáskor víz nem került felhasználásra és édesítés esetén kizárólag szacharózt (répa vagy nádcukor), sűrített mustot vagy finomított must sűrítmenyt használtak.

A borok előállításáról szóló 99/2004 (VI. 3.) FVM rendelet a továbbiakban rendelkezik az „alkoholmentesített borból” ill. a „csökkentett alkoholtartalmú borból” készített habzó italokról, amelyek a fentiekben túl erjesztéssel vagy szén-dioxid hozzáadással készülhetnek.

Az Európai Unióban e borkészítményeket piaci szabályozásnak vetik alá, így az EU-ban a palackok címkéjén nem szerepelhet az „alacsony alkoholtartalmú bor” felirat. Abban az esetben, ha nem preparált must teljes fermentációját követő alkoholmentesítésen eseten át a bor, amelynek alkoholtartalma így kevesebb, mint 1,2 térfogat %, akkor a címkén az „alkoholmentesített bor” felirat szerepelhet. Részlegesen erjesztett mustból kevesebb, mint 5,5 térfogat % alatti alkohol tartalommal rendelkező készítmény esetében a felirat: „részlegesen fermentált must” [PICKERING, 2000].

Az alkoholmentesített, ill. csökkentett alkoholtartalmú borok számos olyan szociális és egészségi szempontból hasznos tulajdonsággal rendelkeznek, amely nem mondható el a „teljes” borokra. A szociális előnyök közé sorolható az a tény, hogy e borok alkohol hiányában funkcionális prioritást

kaptak a társadalmi érintkezés több területén. Közlekedésben összeférnek a zéró-tolerancia elvével, munkahelyen a munkavégzés szabályaival, ill. kiterjed a fogyasztói társadalom a kiskorú, ill. vallási vagy egyéb meggyőződésből alkoholt elutasítók körére is.

KISS és mtsai. (2002) az alkoholmentes ill., csökkentett alkoholtartalmú borokban látják a megoldást a borászati túltermelés krízishelyzetének kezelésére. Véleményük szerint a piacról a felesleget, a teljesen vagy részben más profilú termékek membránalapú előállításával lehet kivonni.

A bor és egészség kérdésével kapcsolatban számos orvosi folyóirat (Cardiology Clinics, Thrombosis Reserch, Medical Hypotheses) közöl cikket [PARODI, 1997; GOLDFINGER, 2003]. Beszámolójuk alapján az alkohol kivonás további egészségi haszonnal jár az alkohollal összefüggésbe hozható betegségekkel, az alkohollal bevitt kalória csökkentésével, a borok szervezetre gyakorolt jótékony élettani hatásaival kapcsolatban, beteg emberek, terhes nők vagy alkoholt orvosi okokból nem fogyasztók csoportjánál.

2.6.1 Bor és egészség: Francia paradoxon és alkoholmentesítés

*„Noé pedig földművelő kezdte lenni, és szőlőt ültete.
És ivék a borból, s megrészesedék...*

...
*Éle pedig Noé az özönvíz után háromszáz ötven esztendeig
És vala Noé egész életének ideje kilencszáz ötven esztendő; és meghala.”*

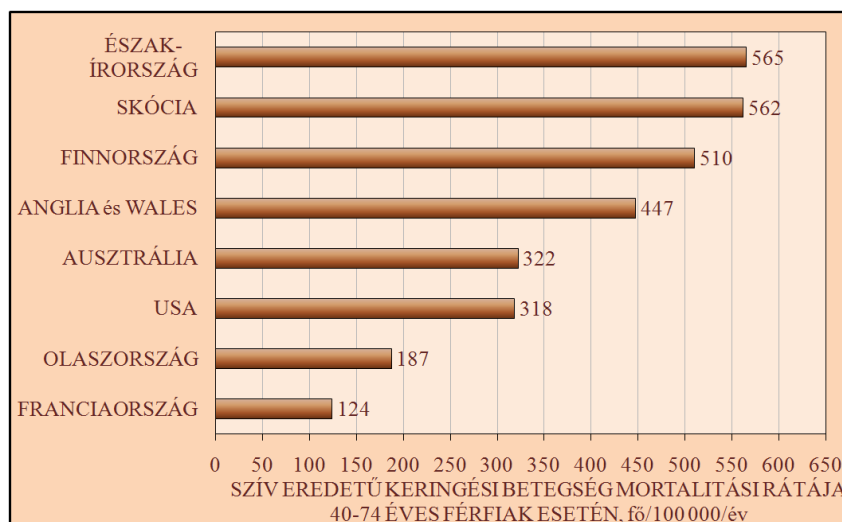
Mózes I. könyve 9. fejezet, 20-21; 28-29.

A bor és a hosszú élet egy szövegekörnyezetben már a bor első írásos emlékében a Bibliában megjelenik [SOLEAS és mtsai., 1997]. A bor előállítás története azonban ennél régebbre nyúlik vissza; a szőlőkultúra őshazája Transzkaukázia (a mai Örményország, Törökország és Irán), ahol az ókori földművelő népek Kr. e. V. században már ismerték a kerti szőlő (*vitis vinifera*) elődjét, a ligeti szőlőt (*vitis silvestris*) [EPERJESI és mtsai., 1998]. Kr. e. 5400–5000 körüli időből származik, az a fazekas edény, amelyet 1983-ban Voight tárt fel Hajji Firutz, a mai iráni Tepe helység sárból épített kunyhójában. Ez a lelet volt az első kézzelfogható kémiai bizonyítéka a borkészítésnek. Az edényben lévő bort a kalciumsók, borkő jelenlétéről, valamint a pisztáciafa gyantájáról azonosították, amelyet ez időben mikrobiológiai stabilizátorként alkalmaztak [McGOVERN és mtsai., 1996].

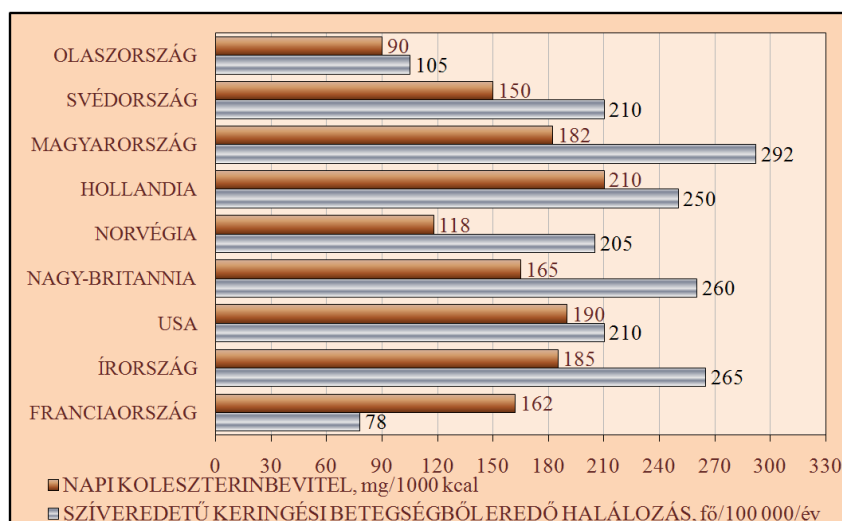
A bor egészségre kifejtett jótékony hatását már a borkészítés történetének elején, az ókorban is ismerték. Mezopotámiában az asszírok és a babilóniaiak orvosságként is használták. A régi Egyiptomban a bor értékes gyógyszer volt, mint fertőtlenítő, fájdalomcsillapító és férfierőt fokozó szer. E népek a borba, ha gyógyszerként használták, mézet, gyógyfüveket, fűszereket vegyítettek. A gyógyítás és a bor fogalma az ókori görög mitológiában is összekapcsolódik Asklepios a gyógyítás istene és Dionysos a bor és a mámor istenei által, akik rokonok voltak. A római Caesar felcserei a hadjáratok alkalmával a különböző ragályos betegségek (tífusz, kolera) elkerülése végett bort itattak a katonákkal, és így a bort fogyasztó katonák ellenállónak bizonyultak a járványokkal szemben. Az ókori Cajus Plinius (i. e. 23-79), „Gyógyszerek készítése borról és természetett fákról” írt

könyvében, több mint 60 gyógybor leírását adja meg. A középkorban a XVI. század nagynevű orvosa Ambroise Paré (1517-1590) antiszeptikumként használta a bort. Pasteur a mikrobiológia megalapozója a leghigiénikusabb és legegészségesebb szernek tartotta. [ANONYMUS, 2003].

A bor különböző anyagainak a szív- és érrendszeri betegségekkel szembeni védelmi szerepe kapcsán, az 1990-es évek elején megszületett a francia paradoxon fogalma. Epidemiológiai megfigyelések alapján jól ismert, hogy a legtöbb fejlett országban az étrend magas zsír-, telített zsírsav, és koleszterintartalma, valamint a jelentős kalória-bevitel összefüggésbe hozható a szívbetegségekből eredő halálozásokkal. 1992-ban francia kutatók RENAULD és DE LORGERIL orvos-földrajzi vizsgálataik során megfigyelték, hogy Franciaországban a szívkoszorúér betegségekből eredő halálozási ráta, összehasonlítva más nyugat-európai országokéhoz képest, sokkal alacsonyabb, hasonló összetételű és mennyiségű zsírfogyasztás és dohányzás mellett is (10-11 ábra), [DE LANGE, 2007].

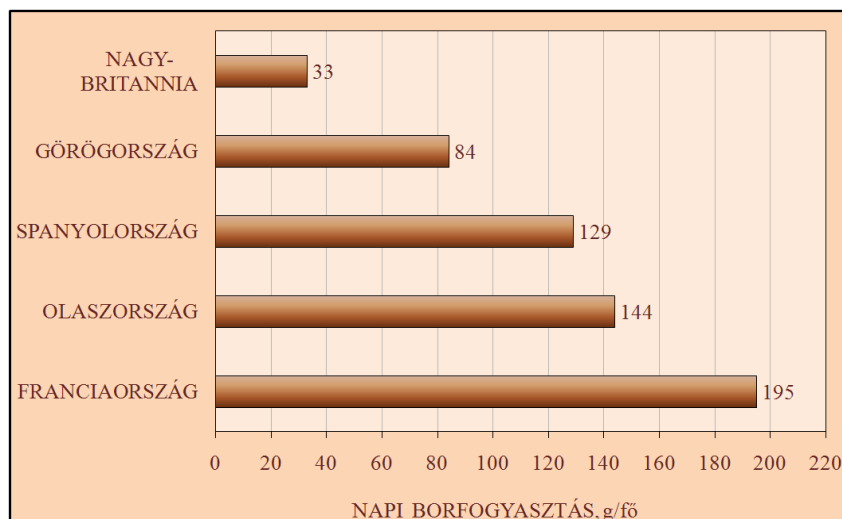


10. ábra. Az egyes országok szíveredetű keringési betegségekből eredő halálozási rátája 40-74 éves férfiak esetén
Forrás: BALKAU (1997).

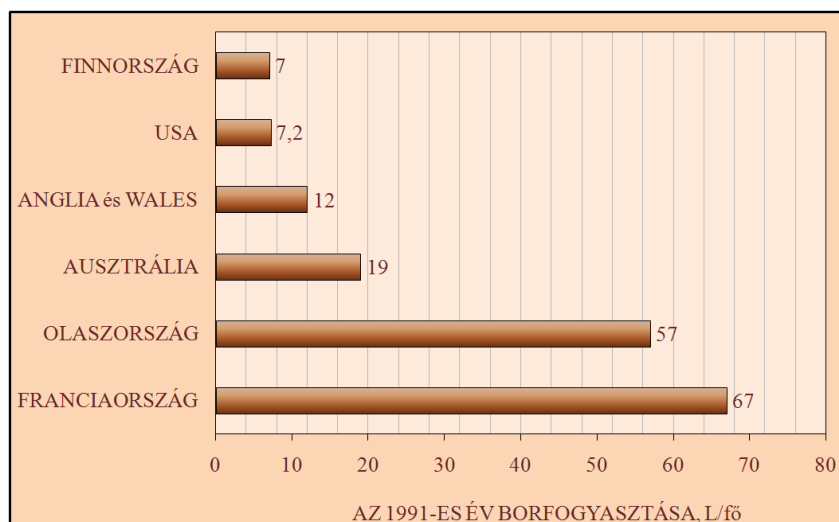


11. ábra. A napi koleszterin-bevitel és a szíveredetű keringési betegségekből fakadó halálozás SZOLLÁR (1997) adatai alapján.

A hasonló tényezők mellett, egy vizsgált faktorban mutatkozott különbség, ez a francia borfogyasztás volt, ami jelentősen meghaladta a szomszédos országok szintjét (12-13. ábra). Az okok keresése első lépésben a bor alkoholtartalmára irányult. Az etil-alkohol mérsékelt fogyasztása növeli a nagy sűrűségű lipoproteineket a vérben, amelyek a korona artériák betegségeivel szemben nyújtanak védelmet, és antitrombózisos hatást fejtenek ki, mert csökkentik a vérlemezkék aggregációját [MAR és ZEISEL, 1999]. Azonban a bor alkotókat megvizsgálva több tanulmány is megállapította, hogy pusztán az etil-alkohol jelenlétével nem magyarázható a kardió-preventív effektus [RENAULD és DE LORGERIL, 1992].



12. ábra. Az egyes országok egy főre eső napi borfogyasztása WARE (2007) adatai szerint.



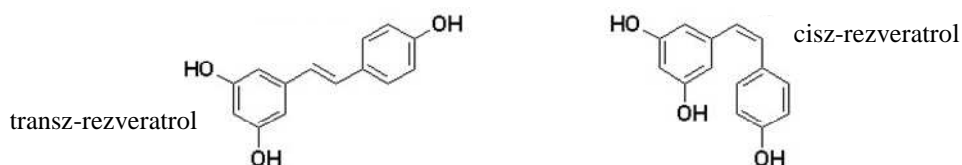
13. ábra. Az 1991-es év egy főre jutó borfogyasztása BALKAU (1997) adatai alapján.

A kutatók figyelme hamarosan egy jelentős vegyületcsoport, a polifenolok felé fordult. A fenolos komponensek olyan szerves vegyületek, melyek aromás vagy karbonylúrhoz kapcsolódva egy vagy több hidroxil-csoportot tartalmaznak. A borok fenoljai a borszőlőből (*Vitis vinifera*) származó monomer, oligomer és polimer fenolos vegyületek. Ezen antioxidáns tulajdonságú anyagok főleg a szőlő héjában, kisebb mennyiségben a kocsányban, a magban és a bogyóhúsban lelhetők fel. A fehérborok fenol tartalma fajtától és évről függően 170-300 mg/L, míg a vörösboroké 1800-

4000. Ez a nagyságrendbeli különbség egyrészt a két szőlőfajta eltérő összetételéből, másrészt a különböző borkészítési technológiákból adódik. A vörösbort héjon erjesztik, ezért a bennük található proantocianidinek és antociánok az alkoholos erjedés alatt átoldódnak a vörösborba.

A polifenolok antioxidáns és gyökfogó hatásúak, gátolják a lipidperoxidációt. A boreredetű fenolos vegyületek (flavonoidok és nem flavonoid típusú komponensek) gátolják az alacsony fajsúlyú lipoproteinek (LDL) oxidációját, az eikozanoidszintézist (foszfolipidekből különböző biológiai stimulusok hatására felszabaduló arachidonsavakból szintetizálódnak), a trombocita-aggregációt és fokozzák az értágító hatású nitrogén-oxid termelését [LUGASI, 2000].

A különféle fenol vegyületek, közülük leggyakrabban a katechint, epikatechint, rezveratrolt és kvercetrint vizsgálták. Közülük a rezveratrol gyógyászati jelentősége már régóta ismert. A kínai és japán orvosok jó ideje használják az érlemezsedés megelőzésére, ill. a gyulladásszerű és allergiás betegségek kezelésére. A rezveratrol antioxidáns hatásánál fogva hozzájárul a káros oxidatív folyamatok, így a sejtek öregedésének gátlásához, emellett pozitív hatással lehet a szénhidrát-zsírsanyagcserére is. Pre-kondicionálja a szívizmot: azaz megtanítja a szívet elviselni az infarktust kiváltó (oxigénszegény) állapotot. Növényi védőanyagként számít. A növények különböző támadások ellen termelik. Így a szőlőben is egy egyfajta természetes immunanyagként jelenik meg gombás fertőzöttség esetén. A rezveratrol transz és cisz izomerrel is rendelkezik. Előbbinek, azaz a 3,5,4 trihidroxi-transz-difenil-etilénnek tulajdonítható a vegyület kardió-preventív hatása. Cisz izomerje (izostilbén), a szterikus gátlás, – a hidroxil-csoportok egy oldalon való elhelyezkedése – miatt nem stabil alak.



14. ábra. A cisz- és a transz-rezveratrol szerkezeti képlete

Régi hiedelem az is, hogy a kulturált borfogyasztás megvédheti az embert a szájon át bekövetkező fertőzésektől. Kanadai kutatók megállapították, hogy mind a szőlő bogyók belsejéből, mind a héjából készült kivonat többféle vírust – köztük a gyermekbénulást okozó vírust és a herpesz vírust is – erélyesen inaktiválta. Ez a tulajdonsága a polifenolok családjába tartozó tanninnak köszönhető, ami a vírus felszínéhez kötődve megakadályozza annak a sejt-receptorhoz való kapcsolódását, ezáltal a fertőzés kialakulását. [ANONYMUS, 2003].

CORDER és mtsai., (2001) szerint a vörösborkok polifenol vegyületei meggátolják az endothelin-1 kialakulását. Ez a vegyület az erek összehúzódásáért felelős. Az endothelin-1 képződését gátló vegyületek csökkenthetik az erekben kialakuló zsíros lerakódások mennyiségét, s ezáltal a szívinfarktus kockázatát is.

MAR és ZEISEL (1999) a bor kardió-preventív hatását a borban lévő betaine vegyület jelenlétére vezeti vissza. A musthoz cukorrépa eredetű szacharózzal bevitt betaine (100 mg betaine / 1 kg

szacharóz), a vér homocisztein szintjét csökkenti, aminek magas koncentrációja szívkoszorúér betegségekhez vezet. Különös fontosságú a jelenség a genetikai eredetű, vagy B₁₂ vitaminhiány következtében kialakult hiperhomocisztenémia betegségben szenvedőknél.

SZOLLÁR (1997) szerint, amíg a francia paradoxon pozitív eltérést mutat, a telített zsírokban gazdag étrend ellenére, addig megdöbbenő, hogy a Magyarországon a szívbetegségek által előidézett mortalitási ráta még annál is rosszabb, mint ami a nem igazán kedvező tápanyag-beviteli adatokból következik. Szollár a jelenséget magyar paradoxonnak nevezte el.

LUGASI (2000) szerint az elmúlt évtized tudományos vizsgálatai alapján egyértelműnek látszik, hogy a mérsékelt, férfiaknál napi 200-300 ml, nőknél napi 100-200 ml vörösborfogyasztás egészséges felnőttek esetében orvosilag és társadalmilag is elfogadható és feltételezhetően kedvezően hat a szíveredetű keringési megbetegedések visszaszorításában.

A vörösborok kardió-preventív hatása az alkohol tartalom miatt mérsékelt fogyasztás esetén optimális. Nagyobb mennyiségű alkohol fogyasztásakor nem hagyható figyelmen kívül, hogy az alkoholbevitel felesleges kalóriákhoz juttatja a szervezetet; a trigliceridszint emelkedéséhez és így a lipid-paraméterek módosulásához vezet. Továbbá, egy alternatív lebomlási úton az etil-alkoholból az acetaldehid mellett szuperoxidgyök is keletkezik a májban, melynek döntő szerepe van az alkoholos májkárosodások kialakulásában. Az alkoholmentes ill., csökkentett alkoholtartalmú boroknál kalóriatermelés és egészségre káros következmények nélkül fokozható a bevitel. A kardiovaszkuláris kockázat ily módon való csökkentése, különösen az alkohollal össze nem egyeztethető életmódot folytató, szív- és érrendszeri problémákkal küzdőknél bír rendkívüli jelentőséggel.

2.6.2 Borok alkoholcsökkentésének módszerei

A borban lévő alkohol csökkentésének gondolata több, az elérhető technikák alkalmazása három évtizedre nyúlik vissza (6. táblázat).

6. táblázat. Csökkentett alkoholtartalmú borok előállítási módszerei [Forrás: Pickering, 2000.]

A must erjeszhető szénhidrát tartalmának csökkentése	Koraérett gyümölcs felhasználása Hígítás szőlőlével Kifagyasztás és frakcionálás Glükóz oxidáz enzim hozzáadása musthoz
Alkohol kivonás borból	Termikus eljárások: atmoszférikus vagy vákuum desztilláció, bepárlás Kifagyasztás Membránszeparáció: dialízis; fordított ozmózis, ozmotikus desztilláció, pervaporáció, nanoszűrés, membránextrakció Adszorpció: gyanta vagy szilikagél Extrakció: direkt extrakció szerves oldószerekkel; szuperkritikus extrakció széndioxiddal
Egyéb	A bor hígítása Fermentáció korai félbeszakítása Alacsony alkoholkoncentrációt produkáló élesztőtörzs alkalmazása A fenti eljárások kombinációja

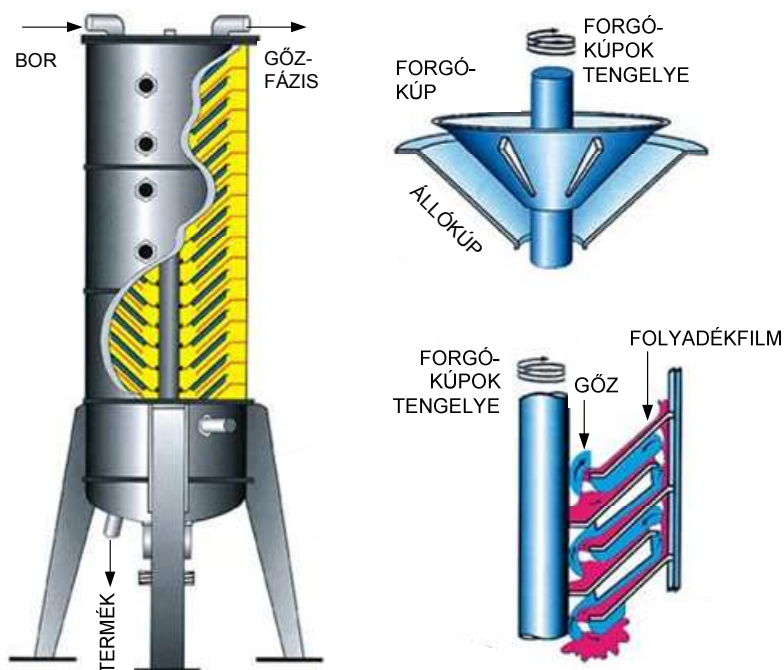
A technológiai fejlődéssel természetszerűleg megindult e termékek „evolúciója” is. Ebben a műszaki megoldásokon túl, a minőség aspektusa, az organoleptikus tulajdonságok szem előtt tartása, a gazdaságossági szempontok és a marketingtényezők szerepe is hangsúlyt kapott. Ez utóbbi jelenleg is folyamatos kihívással szembesül a tradicionális borfogyasztó társadalom ellenállása folytán.

2.6.2.1 Termikus elválasztás

A napjainkban konvencionálisnak mondott termikus elválasztási módszerek már az XIX. századtól léteznek, a bor alkoholmentesítésére elfogadott, hagyományos termikus elválasztási műveletekre épülő szabadalmi eljárásokat, azonban csak a hetvenes évek közepén nyújtották be a szabadalmi hivatalokba [THUMM, 1975].

Desztilláció és evaporáció

Az atmoszférikus desztillációs kolonnákban és az egy, ill. többfokozatú bepárló állomásokon a bort felforralták, az alkoholban dús gőz fázist cseppfolyósították, ami a 0,5 %-os alkohol koncentráció eléréséhez a betáplálás jelentős hányada, 50-70 %-a volt. A német Carl Jung 1908-ban fejlesztett desztillációs eljárást bor alkoholmentesítésére, amelyet az általa alapított cég a későbbiekben vákuum alkalmazásával tökéletesített. A CARL JUNG vállalat ma is vákuum lepárlással állítja elő alkoholmentes bortermékeit, hasonlóan az ugyancsak német gyártó WEINKÖNIG GMBH cégcsoporthoz. A vákuum alatt működő készülékekben az etil-alkohol eltávolítás alacsonyabb hőmérsékleten, a bor összetevőkre nézve kíméletesen, a megvalósítás tekintetében gazdaságosabban történik.

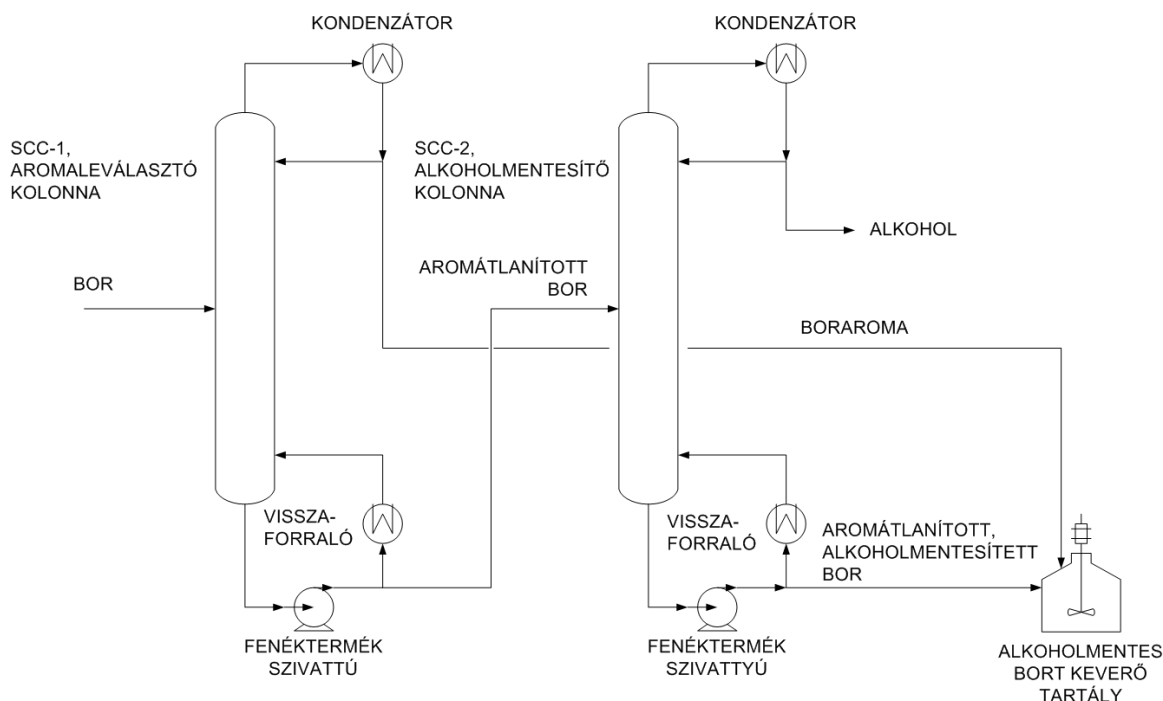


15. ábra. CONETECH forgókúpos desztillációs kolonna felépítése és gőz-folyadék áramlási viszonyai

A boralkohol kivonásának vákuum be- és lepárlási alapelveit több szabadalom is rögzítette; főbb szempont a minőséggel összefüggő technikák, alacsonyabb hőmérséklet, rövidebb kezelési idő, új

aromamegőrző módszerek fejlesztése volt [BOUCHER, 1983; SHOBINGER és mtsai. 1986 a; TROTHER, 1990]. Ez utóbbinak része az ún. desztillációs forgó kúpos kolonna (Spinning Cone Column, SCC), (15. ábra), [MAKARYTCHEV és mtsai., 2004.].

Az 1930-as években az Egyesült Államokban fejlesztett berendezést, a célnak megfelelően az elmúlt évtizedekben Ausztráliában, az ausztrál kormány által támogatott Nemzetközösségi Tudományos és Ipari Kutató Szervezet (CSIRO – Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) tökéletesítette és szabadalmazta. Az szabadalmi jogot az ausztrál FLAVOURTECH Pty. Ltd vásárolta meg. 1991-től az amerikai CONETECH vállalat disztribúciós jogánál fogva elsősorban borászati célú felhasználásra kínálja SCC berendezését technológiai palettáján. A készülék több, egymás fölé helyezett forgó és álló kúpos tányérból áll, amelyek a gőzfolyadék intenzív ellenáramú érintkeztetést szolgálják. A kezelendő bor a berendezésben felülről-lefelé haladva folyadékfilm-réteget képez a fordított kúpos elemek belső felületén. Az álló, nyitott végű kúpokon a gravitáció hatására a folyadék film lefelé áramlik, majd az alsó elvezető nyíláson keresztül érkezik a forgó kúpos tányérra. A forgó kúpos tányér alul teljesen zárt, így a folyadék megtölti a forgó kúpot, ahonnan kibukva a centrifugális térben a felfelé áramló gőzfázisban diszpergálódik. A gőzfázis az álló kúpos tányérokon kiképzett lyukakon felfelé áramolva érintkezik a filmréteggel ill., a zárt forgó kúpos elemek tölcserjén kívül, a diszpergált folyadékkal.



16. ábra. Kombinált SCC technológia

Az eljárás előnye, hogy a bor rövid ideig tartózkodik a berendezésben, így csak minimális hő károsodást szenved, ill. az egyre viszkózusabb, sűrűvé váló folyadék fázis könnyen kezelhető. További előny, hogy cseppáthordás nem jellemző és a fajlagos energiaigény alacsony. A desztillációs és evaporációs technikákra együttesen elmondható, hogy a nyomelemek, ásványi anyagok és a nem illékony komponensek a borból nem távoznak el. PICKERING (2000) szerint a

forgó kúpos eljárás hátránya, hogy a viszonylag alacsony, 38°C-os hőmérsékleten az aroma összetevők bizonyos hányada még így is elillan. A CONETECH ajánlásaiban ugyanakkor 30 °C-os üzemeltetési hőmérsékletet ad meg. Az SCC-technikát kombinálva is alkalmazzák elsősorban az ausztrál (SOUTHCORP WINES) és új zélandi (BILLABONG WINES) gyártók, ill. az amerikai SUTTER HOME vállalat a csökkentett alkoholtartalmú borok aromakomponenseinek hatékonyabb megőrzése érdekében (16. ábra). Ekkor két oszlopos kapcsolást alkalmaznak, ahol az első lépésben fejtermékként a bor könnyen illó aromakomponenseit választják el, majd a második lépés a tényleges alkoholmentesítés. Az alkoholmentesített borhoz ezt követően az első fokozat párlatával visszajuttatják az aroma összetevőket. Az SCC technológiát emellett a hagyományos borászati technológiában a „teljes” borok végső aroma-összetételének beállításánál, a végső aromakép kialakításánál is alkalmazzák. Az etil-alkohol koncentráció enyhe csökkentésével az alkoholban oldódó aromakomponensek, legfőképpen az észterek (izopropil-acetát, izobutil-formiát, etil-izobutirát, stb...) csökkenő oldhatóságuk miatt illékonyabbá válnak és ezáltal jelenlétük a borban fokozottabban érezhető [DIBAN és mtsai., 2008].

Fagyasztva koncentráció

Egy másik, bár nem annyira elterjedt termikus eljárás, a fagyasztva koncentráció. A bort addig hűtik, amíg jégkristályok nem képződnek, majd ezeket szeparálják. A folyadék fázisban visszamaradó alkoholt vákuum desztillációval vonják ki. A borból fagyasztással eltávolított vizet pedig ezt követően visszajuttatják a desztillált folyadék frakcióhoz. Az eljárás viszonylag kényes és költséges [VILLETTAZ, 1986]. A bor fagyasztásos eljárása során a francia LA CÔTE DU VINCENT borokat -30 °C-ra hűtik, az alkohol kivonás műveletéhez.

2.6.2.2 Extrakció

Extrakció esetén a közvetlenül a bort vagy a borból bepárlást követően elválasztott szerves komponenseket, aroma összetevőket tartalmazó cseppfolyós fázist szerves extrahálószerrel érintkeztetik, mint pl. hexán, pentán. Mindkét esetben az aromakomponensek jól extrahálódnak. A direkt extrakciós módszer hátránya, hogy a bor nagyfokú hőkárosodást szenved az evaporáció során, továbbá nyomokban még így is szerves oldószer maradhat vissza a végtermékben. Az eljárás élelmiszerbiztonsági okokból nem elfogadható, nem terjedt el. Folyadék-folyadék extrakció esetében viszont élelmiszerbiztonsági szempontok szerint megválasztott extrahálószer alkalmaznak, ami a legtöbb esetben cseppfolyósított szén-dioxid. A borextrakciót szuperkritikus szén-dioxiddal végzik, azaz a bort nagy nyomáson és hőmérsékleten cseppfolyósított szén-dioxiddal érintkeztetik, ami kivonja az alkoholt néhány aroma összetevővel együtt a borból. Ezután alacsonyabb nyomás és hőmérséklet beállításával, az extrahált borkomponensek kicsapódnak, majd az etil-alkoholt és az aromakomponenseket szeparálják. Az aroma összetevők ezt követően visszajuttathatók a borba. Az eljárás viszonylag jó minőségű végterméket produkál, viszont igen költséges módszer [SCHOBINGER és mtsai., 1986, b]. A vákuum extrakciós technológiával alkoholmentesített termékek képviselői a német VINO ZERO borok.

2.6.2.3 Membránszeparáció

A féligáteresztő membránokat az 1970-es évektől használják etil-alkohol elválasztásra a fermentációs, ill. az alkoholos ital-iparágban. Közülük leginkább a fordított ozmózis és a dialízis terjedt el. E módszerek legnagyobb előnye, hogy néhányuk akár pincehőmérsékleten vagy az alatt (5-10 °C) is alkalmazhatók, ezáltal a készítmények ízét csak minimálisan befolyásolják [SCHOBINGER és mtsai., 1986, b]. A membránszűrés alkalmával a membrán két oldala között létesített nyomás-különbség hatására a membrán pórusain a borból víz és alkohol permeálódik. A permeátumba ezen felül az alkohollal néhány aromakomponens, észter, aldehid, szerves sav és kálium is átjuthat. Az amerikai VANDALIA WINE vállalat Cabernet Sauvignon-t alkohol-mentesít membránszűréssel.

Fordított ozmózis

Fordított ozmózissal a kívánt alkohol tartalom eléréséig folytathatjuk az eljárást. További előnye, hogy a folyamat egésze alatt fenntartható a reduktív környezet, nincs hőkárosodás, valamint hatékony energiafelhasználás jellemzi. Az amerikai ARIEL VINEYARD vállalat az utóbbi két évtizedben fordított ozmózissal állítja elő alkoholmentes termékeit. Az Egyesült Államokban engedélyezett az alkoholos vizes oldat kivonását követően a visszamaradó borsűrítményt tiszta vízzel eredeti térfogatára visszahígítani, vagy az eljárás előtt a borhoz vizet, mint dializálószeret hozzáadni.

A bor vízzel történő hígítása több országban (hazánkban is) jogszabályilag nem megengedett eljárás. PICKERING (2000) szerint a fordított ozmózis lehetősége viszont kínálja a probléma feloldását. BUI és mtsai. (1986) dupla fordított ozmózis eljárással párhuzamosan állítottak elő alacsony és magas alkoholtartalmú borokat. Ezen felül kutatók több fordított ozmózis alapú eljárással kísérleteztek hasonló témakörben [WEISS, 1987; CHINAUD és mtsai., 1991; LABANDA és mtsai., 2009].

Nanoszűrés

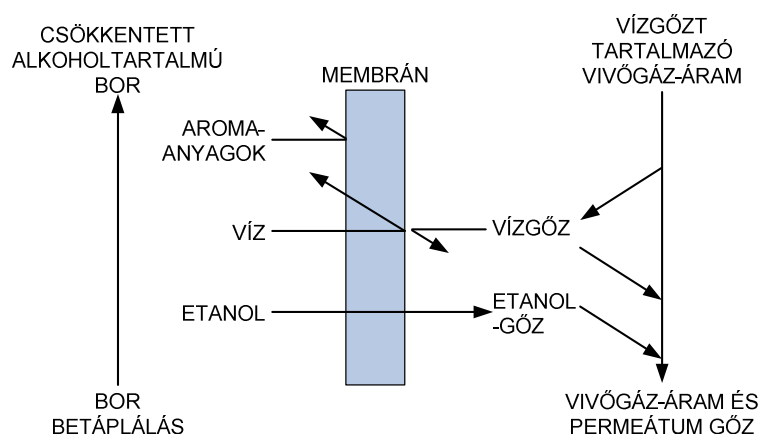
A mustsűrítésnél elterjedt nanoszűrési művelettel szintén kivitelezhető az alkohol elválasztása a bortól [VERSARI és mtsai., 2003; LABANDA és mtsai., 2009]. A célnak kedvez a leválasztási tartomány, mivel az ennél nagyobb pórusméretű membránokkal csak a borok makromolekuláris komponenseit szeparálhatjuk el. Előny, hogy a fordított ozmózissal szemben a befektetett energia kevesebb, így a nyomásviszonyok nem veszik annyira igénybe a bor szerkezetét. A könnyen illó aromakomponensek és a hőre érzékeny anyagok párolgásának, ill. bomlásának lehetősége az eljárás alkalmazásával minimálisra csökkenthető. A nanoszűrő membránok a cukrokat, két vegyértékű fémek sóit is nagy hatékonysággal, 80-98%-os visszatartással el tudják választani, így a membrán az etil-alkohollal ellentétben, a bor glükóztartalmát nagy részben visszatartja. Így a folyamatban a membrán felületén képződő gélréteg kialakításában, valamint az abból adódó polarizációs réteg ellenállásában a legnagyobb részben a bor cukortartalma vesz részt, ennél fogva a nanoszűrés elsősorban száraz borok alkohol kivonásához ajánlott [TAKÁCS és mtsai., 2010].

Dialízis, membránextrakció

A fordított ozmózissal és a nanoszűrőssel ellentétben, ahol a hidraulikus nyomás a hajtóerő, a dialízisnél a különböző komponensek koncentráció-különbsége szabályozza az anyagátadást. A dialízisnél a membrán egyik oldalán vizet áramoltatnak, míg a túloldalon a kezelendő bort, ahonnan az etil-alkohol és kis molekulatömegű komponensek jutnak keresztül a membránon a víz oldalra. A művelet előnye, hogy a folyamat független a nyomástól, nem kell a koncentrációt vagy az oldatban az alkohol oldékonyságát hígítással befolyásolni. Továbbá, nincs szükség a rendszer hűtésére és a folyamat során csak minimális szén-dioxid veszteséggel kell számolni. A membránextrakció során a membrán egyik oldalán a bort, másik oldalán az extraháló vizes fázist áramoltatják. A folyamatban a borból az alkohol a membránon keresztül kioldódik a vizes fázisba. A művelethez hidrofil membránokat alkalmaznak. Az eljárás előnye a nagy fajlagos anyagátadási határfelület mellett, az is, hogy az extrakció és re-extrakció egy időben történik, azaz a bor eredeti térfogatra történő visszahígítása az alkoholleválasztással együtt megoldható [LEE és mtsai., 1991].

Pervaporáció

A membránszűrésen túl forrpon alatti transzmembrán parciális párologtatással, vagyis pervaporációval, az etil-alkohol eltávolítása a hagyományos termikus műveletekhez képest jelentősebb aromaveszteség nélkül megvalósítható [KARLSSON és mtsai. 1995]. A pervaporáció ui. alkalmas nehezen szétválasztható folyadékelegyek, pl. azeotróp elegyek, valamint a hő hatására könnyen bomló komponenseket tartalmazó oldatok elválasztására. A borok szerves kémiai szempontból rendelkeznek a fenti tulajdonságokkal, így a pervaporáció alkalmazása is megfigyelhető borok etil-alkohol tartalmának csökkentésénél [DIBAN és mtsai., 2008]. A művelet energiaigénye a desztillációhoz képest közel fele akkora, mivel a gőz-folyadék egyensúly és így az azeotróp pont is a komponensek közötti relatív illékonyságtól függetlenül, a membránnal megegyező affinitású komponensek jobb beoldódása révén eltolódik.



17. ábra. Bor pervaporációjának, sematikus elvi vázlata [Forrás: Karlsson és Trägårdh, 1996].

A pervaporációs hidrofób membránokat, amelyek az elegyekből elsősorban az organofil szerves komponenseket választják le, a nyolcvanas évek közepétől gyártják. Az élelmiszeriparban legelső alkalmazási területük az alkohol iparban volt megfigyelhető, a sörök, ill. a borok

alkoholmentesítésénél. Az elméleti megközelítés (17. ábra) szerint az etil-alkohol hidrofób karakterénél fogva permeációra képes az organofil membránon keresztül. Az alkalmazástechnikai probléma azonban gyorsan jelentkezett, amit az idézett elő, hogy a sör és a bor általában véve sokkal hidrofób jellegű, mint az etil-alkohol, ennél fogva a borból más, etil-alkoholnál jóval hidrofób karakterű komponensek könnyebben permeálódtak az organofil membránon keresztül [KARLSSON és TRÄGÄRDH, 1996].

Az a következmény, miszerint a permeátum az etil-alkoholon kívül vizet és a borból eltávozott aromakomponenseket is tartalmazott, az alkalmazás újragondolását kívánta. A problémamegoldó technikát LEE és mtsai. (1993) írták le: az alkohol eltávolítására sokkal inkább hidrofil, mintsem hidrofób membránt célszerű alkalmazni. Az ilyen affinitású membránokon a hidrofób komponensek, mint pl. a borok aromaanyagainak permeációja csak minimális, ennél jobb a kevésbé hidrofób összetevőkké, mint pl. az etil-alkoholé, és természetesen a leginkább hidrofil karakterű vízmolekuláké a legnagyobb. E szempontok figyelembevételével a gyakorlatban ezt a technikát vivőgázos pervaporációval, alkalmazzák, ahol a permeátum oldalon vízgőz tartalmú inert gázáramot vezetnek.

A pervaporációnál a hajtóerő az a kémiai potenciál különbség, amit az adott komponens parciális nyomás-különbsége idéz elő a membrán két oldala között. Abban az esetben, ha a víz transzmembrán parciális nyomás-különbségét csökkentjük, a vízfluxus is csökkeni fog. Ha az etil-alkohol parciális nyomás-különbsége csökken, akkor az elsődleges hajtóerő helyett, a membrán-adszorpciós erők az etil-alkohol még további anyagtranszportját támogatják az etil-alkoholra szelektívebb membránon keresztül. Az aromakomponensek, amelyek sokkal inkább hidrofóbbok, mint az etil-alkohol, nem vagy csak kismértékben képesek permeálódni a hidrofil membránon keresztül, a transzmembrán nyomás-különbségük ellenére. Ez a hidrofil membrán karakter következménye, ami által a membrán etil-alkoholra nézve az aromakomponensekhez képest szelektívebb. Ezzel a technikával Chardonnay alkoholmentesítése (<0,5 térfogat %) során az aromakomponensek több mint 80 %-ban visszatartottak voltak, ellentétben a hidrofób megoldással, ahol az aromák nagy része elveszett [KARLSSON és TRÄGÄRDH, 1996].

TAN és mtsai. (2005) alkoholos italok pervaporációjakor etil-alkohol, ill. alkohol- és vízdékony aromakomponensek között fellépő kapcsolatot az italokhoz hasonló alkohol tartalom melletti modelloldatok pervaporációja során vizsgálták. Az oldódás-diffúziós, ill. a soros ellenállás modellt felhasználva tanulmányozták az etil-alkohol és általuk választott hat aroma-összetevő (etil-acetát, metil-alkohol, n-propanol, i-butanol, n-butanol, i-amil-alkohol) pervaporatív viselkedését. Kísérleti paraméterek: 0,024 m² területű PDMS alapú aktív rétegű lapmembrán, 30°C, 266 Pa permeátum oldali nyomás, és 300 L/h folyadék oldali térfogatáram. Megállapították, hogy az oldott komponensek aktivitási tényezői a betáplált oldatoknál erőteljesebb hatást gyakoroltak az adott összetevő permeabilitására, ellentétben a membránban kialakuló diffúzió mértékével. Az aroma-összetevők, etil-alkohol, ill. a vízfluxusok lineáris kapcsolatban állnak a tápkoncentrációjukkal. Az

etil-alkohol-víz biner elegyhez képest az aromakomponensek jelenléte egy bizonyos pontig csökkenti az etil-alkohol permeabilitását és szeparációs tényezőjét, mialatt kismértékben hatással van a fluxusokra is. Az etil-alkohol tápkoncentráció mindegyik komponens anyagtranszportjára kihat, függetlenül attól, hogy alkohol- vagy vízdoldékonyak. 10-1000 ppm közötti tartományban az aromakomponensek nem befolyásolták az oldat viselkedését, az ideális elegyéhez hasonló volt. 1000 ppm koncentrációnál az aroma-összetevők között kismértékben kölcsönhatás lépett fel a pervaporációs folyamat során, a membrán szerkezetén belül.

Ozmotikus desztilláció, membrándesztilláció

Az ozmotikus desztilláció egy új és ígéretes technológia az etil-alkohol koncentráció csökkentésére az organoleptikus tulajdonságok lényegi változtatása nélkül [MICHAELS és mtsai., 1998; ALVES és COELHO, 2006., VARAVUTH és mtsai., 2009]. Az ozmotikus desztillációt (OD), izotermikus membrán desztillációnak is nevezik, néhány különleges vonatkozásban, alkohol vagy illékony komponensek kivonása esetében a termikus evaporatív pertrakció (EP) precízebb elnevezését használják. Ebben az eljárásban az illékony komponenseket tartalmazó vizes fázist egy hidrofób csöves membránmodulban cirkuláltatják, mialatt a membrán túloldalán lévő másik vizes fázist, a membránon keresztül párolgó organofil frakció abszorbenseként alkalmazzák. Ez a technika sikeres a gyümölcslevek kíméletes koncentráálásában, és ez az alapja sóoldatok, vizes oldatok atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten illékony összetevők hőkárosodása nélküli dehidratációjának. Alkoholmentesítésekor az elnyelető fázisként gáztalanított vizet használnak, ami nem akadályozza a membránon keresztüli etil-alkohol anyagátvitelt, és elkerülhető vele az elválasztási hatékonyságot csökkentő membránon keresztüli vízgőz transzport is [ATHES és mtsai., 2004].

2.6.2.4 Must erjeszhető szénhidrát tartalmának csökkentése

Léteznek olyan eljárások, amelyek alapanyaga nem a kész bor, hanem a borászati technológia köztesterméke, a must. A szőlőmust erjeszhető cukortartalmának kb. 50%-a glükóz és 50%-a fruktóz, az arányok az érettségi állapottól, termőterülettől, fajtától függően eltérhetnek. A must erjeszhető szénhidrát tartalmának csökkentésére több megoldás is született.

Koraérett gyümölcs felhasználása

A korai, a szőlőszemek teljes érettségi állapota előtti szüret, ill. szőlőfeldolgozás a must alacsonyabb cukorfokát eredményezi. Hátránya, hogy a magas savszint és az éretlen gyümölcs aromaanyagainak jelenléte más aromakaraktert eredményez, nem fejlődik ki a bor harmonikus egyensúlya, ami összességében gyengébb minőségű bort eredményez.

Glükóz-oxidáz

Az érett szőlő mustjánál, az erjeszhető szénhidrát tartam enzimatis úton történő csökkentése további megoldást jelent az alacsony alkoholtartalmú borok előállításában. E technikák, elsősorban az exogénáz enzimrendszereket helyezik előtérbe. Ide tartozik a glükóz-oxidáz, ami anaerob

dehidrogenáz és a glükóz molekula oxidációs folyamatát katalizálja glükonolaktonná, miközben molekuláris oxigén keletkezik. Ezt követően későbbi, nem enzimátikus lépésben a glükonolakton glükonsavvá hidrolizálódik. A glükóz-oxidázzal kezelt szőlőmustból, az enzim által „felélt” cukormennyiséggel csökkentett erjeszhető szénhidrát készletből, a várható alkohol tartalom hozzávetőleg fele keletkezik [HERESZTYN, 1987]. PICKERING és mtsai. [1999, a] szerint a glükóz-oxidáz általi szénhidrát konverziónál a must alacsony pH-ja a folyamat optimalizálásában domináns tényező. Módszerük fehér bor előállításánál kb. 40 %-al csökkenti a bor potenciális alkoholtartamát, viszont kismértékben ugyan, de megváltoztatja a nem illó komponensek arányát; magasabb észter és olajsav jelenlétével kell számolni. A glükóz-oxidázzal kezelt bor színe mélyül, kén-dioxid tartama megnő a referencia boréhoz képest [PICKERING, 1999, b, c]. A glükóz oxidációs folyamat melléktermékeként képződő glükonsav miatt, a készítmények savszintje emelkedik, ami érzékszervi tulajdonságokban is megnyilvánul. Ezt ellensúlyozandó a termékeket musttal, mustkoncentrátummal kezelik. [PICKERING, 1999, d]. A glükóz oxidáz számos országban nem engedélyezett adalék, bár a glükóz-oxidázt termelő *Aspergillus niger* több, az élelmiszeriparban széles körben alkalmazott enzimet állít elő. A technológia jelenleg a csökkentett alkoholtartalmú fehérborok előállítására korlátozódik, alkalmazása vörösboroknál is lehetséges az eljárás módosításával.

Must fagyasztása

Más szabadalmazott módszerek [LANG ÉS CASIMIR, 1986] szerint a mustot fagyasztással és szeparálással cukorban gazdag, ill. cukorban szegény frakciókra választják szét. Ez utóbbi híg frakció az ún. „slush” (híglé), amit a célnak megfelelő extraktorban kezelnek. A magas cukorfokú mustfrakció illékony komponenseit forgókúpos kolonnán desztillálják, majd a cseppfolyósított aroma-összetevőket tartalmazó desztillátumot, a hígléhez adják, amelyet ezt követően erjesztenek.

2.6.2.5 Bor alkohol kivonásának egyéb megoldásai

Alacsony produktivitású élesztők alkalmazása

A mustfagyasztáshoz képest elterjedtebb, de ipari mértékben még nem rentábilis megoldás, a biológiai módszerekkel történő cukortartalom csökkentés. A folyamat alacsony cukorfokú, ill. cukormentes preparált mustkészítményeken alapul, amelyeket *Saccharomyces cerevisiae*-től eltérő metabolizmussal rendelkező élesztőtörzsekkel oltanak be. A mikroorganizmusok a cukorból széndioxidot és vizet állítanak elő etil-alkohol helyett [KAPPELI, 1989]. A különleges élesztővel erjesztett szőlőmustból tipikus fermentációs aromakomponensek is képződnek, valamint egyaránt jellemző a szőlő elsődleges aroma-összetevőinek jelenléte is. Az eljárás a szabadalomnak megfelelő levegőztetési módszerrel kontrolált, azaz, ha fermentált must alkoholfoka eléri a kívánt értéket, a fermentációt levegőztetéssel leállítják, az elpusztult élesztősejteket pedig mikroszűréssel elválasztják [GROSSMANN és mtsai., 1999].

KOLB és mtsai. (1993) az élesztőtörzseket széles körben vizsgálták, „szkrínelték”. *Pichia stipitis* törzset különösen alkalmasnak találták a must cukorfokának csökkentésére. Megállapították, hogy

20 óra alatt a kiindulási cukorkoncentráció 50%-kal csökkent, és ez nem igényelt további tápanyag, ill. egyéb adalékanyag felhasználást, valamint a must érzékszervi és funkcionális minőségi tulajdonságait az eljárás csak minimális mértékben károsította.

SMITH (1995) a hőmérséklet és a levegőztetés hatásáról számol be a cukorkoncentráció csökkentése és az alacsony alkoholtartalmú bor előállítása kapcsán, szelektált élesztőtörzsekkel Müller-Thurgau, (Rizlingszilváni) muston. Kombinálta a szelektált törzsekkel való leoltást, a must rövid idejű levegőztetésével és az eredményeket összehasonlította a *Saccharomyces cerevisiae*-val vezetett anaerob fermentációval. Megállapította, hogy *Pichia stipitis*-szel vagy *Candida tropicalis*-szal az aerob eljárás 25-30 %-al alacsonyabb alkoholt produkált, és a végtermék organoleptikus tulajdonságai elfogadhatók voltak.

Hígítás

Az Egyesült Államokban, ahol megengedett a vízzel való hígítás, ott ez a módszer jelenti, az alkoholcsökkentés legegyszerűbb formáját. Magyarországon a bortörvény tiltja a borhoz víz hozzáadását. A hígításnál azonban az illat- és aromakomponensek kiegyenlítése érdekében további célzott megoldásokra is szükség van. Az alkohol-hígítás módszerei közt a teljes bor keverése csökkentett vagy részben erjesztett borral, vagy musttal, szőlőlével, elterjedt művelet a csökkentett alkoholtartalmú borfrissítők között. Néhány fejlesztés e területen a csökkentett alkoholtartalmú borok előállítását szőlőmusttal kevert kivi (*Actinidia chinensis*, Planch) gyümölcsle felhasználásával, ill. vörösbor és narancslé sűrítmény keverésével célozza meg [MACCARONE és mtsai., 1993.].

Adszorpció

Az alkohol adszorpcióval is kivonható a borból, ekkor a bort sztirol-divinilbenzol kopolimerrel vagy szilikagél gyantával töltött adszorberben kezelik. Ez a megoldás inkább jellemző laboratóriumi körülmények között, mint nagyüzemi szinten [SCHOBINGER és mtsai., 1986 b].

Fermentáció megszakítása

A fermentáció korai megszakítását is lehetséges megoldásként tarthatjuk számon a borok alkoholcsökkentésének témakörében. Jóllehet, a metódus korlátozott a fajta szempontjából, mivel néhány vegyület, köztestermék visszamaradhat az erjedésvezetés során. Leginkább olyan édes borok esetén alkalmazható jól ez az eljárás, amelyeket tradicionálisan viszonylag alacsony alkoholkoncentráció és magas maradék cukortartalom jellemez. Ha a maradék cukortartalom magas, a bor stabil, amit pasztörözéssel és kén-dioxid hozzáadásával lehet megoldani.

Élesztőtörzsek genetikai manipulációja

Más módszerek viszont még nem teljesen kidolgozottak, pl. e témában, a későbbiekben a biotechnológia fejlődésével alacsony alkohol-koncentrációt produkáló élesztőtörzsek szelekciója, ill. genetikai manipulációja is előtérbe kerülhet. Az alacsony alkoholtermelő képességű, produktívitású élesztőtörzsek felhasználása, a jövő potenciális megoldása lehet. Napjainkban

mikrobiológusok által kutatott terület, a *Saccharomyces cerevisiae* genetikailag eltérő metabolizmussal rendelkező, glicerint előállító egyedeinek vizsgálata [HESCHKE, 1995].

Helyi adottságok kihasználása

A világ néhány olyan bortermelő régiójában, mint pl. Németország északi területe (Ahr), a szüret után a szőlő cukortartalma viszonylag alacsony, mivel a gyümölcs még nem érte el a teljes érettség állapotát. Ennélfogva, a savösszetétel és az aromamennyiség sem éri el a minőségi bor előállítás kritériumait. Ilyen kondíciók mellett, utólagos cukorhozzáadás nélkül, a bor alkoholtartalma természetesen alacsony lesz, jellemzően 8,5-10 térfogat %, azonban a bor karaktere és harmóniája elmarad a kívánalmaktól.

2.6.3 A csökkentett alkoholtartalmú borok minősége

Az alkoholmentes borok minőségi elvárásaival kapcsolatban igaz az a paradigma, miszerint magas minőségű terméket, kizárólag első osztályú alapanyagból lehet előállítani. A készítmények előállításának korai szakaszában, a szőlő, ill. az abból előállított alapbor ritkán felelt meg e sztenderdeknek. Ennek az inadekvát minőségi szemléletnek a következménye, a gyenge minőségű alapbor és a még gyengébb minőségű csökkentett alkoholtartalmú végtermék volt. Ehhez természetesen társult a korai műszaki megoldások minőségrontó hatása is. Szerencsére napjainkban a helyzet kedvezően változott, a technológiai fejlődés mellett, a legtöbb gyártó mára már nagyobb hangsúlyt fordít a gyümölcs minőségére, viszont a megfelelő minőségű alapbor előállítása még jó fajta szőlőből is nagy figyelmet igényel.

2.6.3.1 Érzékszervi tulajdonságok, aromaegyensúly

A csökkentett alkoholtartalmú és a teljes borok minőségét összevetve, az alkoholban szegény készítményekkel kapcsolatban a szakértők az aromaegyensúly megbomlását és a bor testesség hiányát állapítják meg [HOWLEY és YOUNG, 1992]. A 6 térfogat % alatti készítmények érzékszervi tulajdonságát leginkább, a hagyományos bor és a szőlőlé közé helyezik [DUERR és CUÉNAT, 1988]. Ezek a megváltozott organoleptikus viszonyok, az alkohol redukció közvetlen velejárói. Az alkoholmentesítés során, különösen a termikus műveleteknél aromakomponensek, savak és sók is távoznak a készítményekből. Emellett a borkarakter elvesztése mellett itt megjelenik a jellegzetes főtt íz, ill. más nemkívánatos komponensek is képződnek a hőhatás velejárójaként. A szakirodalom olyan kíméletes, aromamegőrző technikákat tanácsol, mint a dialízis, szuperkritikus extrakció szén-dioxiddal vagy a korszerű membránműveletek.

Az alkohol, olyan érzékszervi tulajdonságoknak, ill. ízeknek a birtokosa, mint az édes, ill. a keserű ízhatás. A dealkoholizáció növelésével, a savasság, a keserűség, a csípősség kiemelkedik, kidomborodik az organoleptikus tényezők közül. Gyakran az alkoholcsökkentéssel együtt jár a testesség és a borszerkezet egyensúlyának megbomlása is. PICKERING és mtsai. (1998) szerint a bor testesség elvesztése összefügg a csökkentett alkohol koncentrációval. Vizsgálataik alkalmával

0-10 V/V % alkoholtartalmú boroknál alacsonyabb viszkozitást és tömeget mértek, mint 10-12 V/V % alkohol tartalom mellett.

A csökkentett alkoholtartalmú borok érzékszervi tulajdonságai nagymértékben függenek az alkoholkoncentrációtól, viszont az aroma összetevők visszanyerésével és azok visszajuttatásával lépéseket tehetünk a borkészítmények minőségi elvárásainak kielégítése felé. A bor aromaszervezetében a hagyományos termikus technológiák okozzák a legnagyobb kárt. Ma már léteznek olyan kíméletes eljárások, desztillációs ill. evaporatív technikák, ahol a hőmérsékletet csökkenteni lehet, vákuum alatti műveletekkel minimalizálni a kiindulási bor felfőzését és az értékes illékony összetevők eliminációját. Emellett az aromák izolációja és visszaoldása is mindenképpen praktikus megoldás a borkarakter megőrzésében. Az aroma-visszanyeréssel, visszaoldással kapcsolatban a szabadalmi leírások szerint különböző igények fogalmazódtak meg, azonban a közös vélemény, miszerint ezzel az eljárással a készítmények érzékszervi tulajdonságai feljavíthatók, fejleszthetők, elfogadott.

CARNACINI és mtsai. (1989) vizsgálataik során borból alkohol eliminációt és aroma-visszanyerést folytattak különböző eljárásokkal. A fordított ozmózist, dialízist, valamint borextrakciót szubkritikus és szuperkritikus szén-dioxiddal összevetve, megállapították, hogy a minőségi elvárásokat, az aromaszervezet változásait tekintve ez utóbbi a legígéretesebb megoldás.

KARLSSON és mtsai. (1995) a hőmérséklet hatását vizsgálták muskotályos bor pervaporációjakor az aromakomponensek visszanyerése tekintetében. A betáplált muskotályos bort a burgenlandi Prim Ottonel pincészet szállította, az alkalmazott membrán polidimetil-sziloxán anyagú, 184 cm² felületű volt. A permeátum oldali nyomás 1 mbar, a beállított hőmérséklet 6, 15, 25, 35 °C volt. A vizsgált aroma-összetevők fluxusai a hőmérséklettel exponenciálisan emelkedtek, Arrhenius összefüggés szerint. Megállapították, hogy a különböző aromakomponensek másképpen pervaporálódnak a vizsgált hőmérsékleteken. Etil-acetát koncentrációja a permeátumban a hőmérséklettel emelkedik, míg izoamil-alkohol, izobutanol, hexanol, metil-laktát szelektivitására a hőmérséklet ellentétesen hat.

DIBAN és mtsai. (2008) ozmotikus desztillációval kísérleteztek valódi Merlot és a borokban leggyakrabban előforduló aromakomponensekből (etil-acetát, izoamil-acetát, izoamil-alkohol, etil-hexanoát, etil-oktanoát, linaool, 2-fenil-etil-acetát, 2-fenil-etil-alkohol) és etil-alkoholból (10-13 V/V %) összeállított modelloldat, szintetikus bor alkoholmentesítésére. A 2 V/V%-os etil-alkohol-koncentrációcsökkentést 25 °C-on csöves hidrofób polipropilén membránmodullal végezték különböző térfogatáram mellett. (Merlot: 1,7-5,8·10⁻⁶ m³/s; szintetikus bor: 5-8,7·10⁻⁶ m³/s). Etil-alkohol és az aromakomponensek viselkedését a membránban a soros ellenállás modell alkalmazásával szemléltették. Megállapították, hogy az etil-alkohollal szemben fellépő ellenállásban legnagyobb szerepet a membrán ellenállása játszik. Dusty-modell alapján etil-alkohol anyagátbocsátási együtthatóját 1,6 10⁻⁴ g/(m²Pas) értékben határozták meg. Az alkohol kivonás

során, az általuk tapasztalt százalékos aromaveszteség a legalacsonyabb térfogatáram mellett volt a legnagyobb (etil-acetát: 65,2 %, izoamil-acetát: 51,8 %, izoamil-alkohol: 50,9 %, etil-hexanoát: 65,5 %, etil-oktanoát: 98,1 %, linaol: 41,8 %). Azonban 2-fenil-etil-alkohol és 2-fenil-etil-acetát komponensek koncentrációja gyakorlatilag nem változott, valamint különösen a folyamat elején a leginkább hidrofób etil-oktanoát membrán-adszorpciós jelenséget mutatott. A Merlot háromszög érzékszervi tesztjénél, a panel az aromaveszteség ellenére nem tudott különbséget tenni, a kiindulási és a kezelt bor között.

A teljes borral, gyümölcs velő extraktummal, gyümölcslével és sűrítménnyel történő keverés is fontos momentum az aromamegőrzés és az organoleptikus egyensúly megtartásában. Azonban itt fontos alapelv, hogy amennyiben szőlőlével, vagy koncentrátummal történik a keverés, minimalizálni kell a borban a szőlőlére jellemző aromakaraktert. Másrészt így a megnövelt cukortartalommal száraz borokat nem lehet előállítani. További fontos paraméter a keverés optimalizálásánál a fenol és a szén-dioxid tartalom, a cukormentes extrakt, a cukor-sav arány és a gyümölcs aroma. Viszonylag magas sav és cukorszint szükséges a kielégítő érzékszervi tulajdonságokhoz, bár a malolaktikus fermentáció vagy a kalcium-karbonátos kezelés savcsökkentő hatásával is kell számolni magas savtartalmú mustoknál, boroknál. SCHOBINGER és DÜRR (1983) dokumentálta az összetevők ajánlott arányait és tartományait a késztermék minőségi igényeivel összefüggésben.

2.6.4 Az alkohol kivonás gazdasági aspektusa

Az előállítás gazdasági ráfordítását tekintve, úgy, mint a berendezések beruházási és a technológia üzemeltetési költsége, nyilvánvaló, hogy a kritikus tényező az alkoholban szegény borok piaci életképessége, kereslete, valamint az előállítás önköltsége, ami minden esetben az alkalmazott eljárás függvénye. A szakirodalomban, e témakörben viszonylag kevés a költségkalkuláció, így kevés pontos adat áll rendelkezésre. Napjainkban a tőke investíciója megkívánja a legújabb membrán és SCC technika alkalmazásának igényét, ez utóbbi különösen költséges. Ez a két technika a leginkább elterjedt, uralkodó a csökkentett alkoholtartalmú borkészítmények előállításában. Egy új berendezés telepítése minden esetben költséges, ehhez képest, az üzemeltetéssel összefüggő ráfordítások elhanyagolhatók. A hagyományos evaporatív technikákat tekintve, az előállítás költsége kevesebb, mint 1 ausztrál cent/L, alkoholmentes készítményre vetítve [SCUDAMORE-SMITH és MORAN, 1997], ugyanez fordított ozmózással történő alkohol-redukció esetén 1-3 ausztrál cent/L [MEIER, 1992]. Ezzel szemben, a glükóz-oxidázzal kezelt, csökkentett cukorkoncentrációjú must erjesztése után előállított alacsony alkohol tartalommal rendelkező bor előállítási költségeit, számottevően megnöveli az enzim preparáció kiadásai. Így jelentős, 40 ausztrál cent/L fajlagos költség jellemzi ezt a módszert, annak ellenére, hogy a kezdeti, beruházási költség gyakorlatilag minimális [PICKERING, 2000].

Létezik néhány költségcsökkentő megoldás is, ami leginkább a borokból kivont alkoholos frakció melléktermékként szeszipariban, alkoholos italgyártásban való felhasználását vetíti elő. Emellett a csökkentett alkoholtartalmú borok iránti keresletet segítheti elő az is, hogy az elmúlt évtizedben, több országban csökkentették e termékek adóit (ÁFA, ill. ennek megfelelő adónem, vám). PICKERING (2000) szerint a készítmények adóival kapcsolatosan elfogadható alap lehet azok alkoholtartalma. Azonban országonként sem az adónem, sem annak mértéke nem esik egységes elbírálás alá. Az előállítás gazdaságosságára nézve, a csökkentett adó és vámtarifa számos előnyt jelenthet, és piaci lehetőséget kínálhat a csökkentett alkoholtartalmú borkészítmények tekintetében.

2.6.5 A csökkentett alkoholtartalmú borok piaca

Habár a csökkentett alkoholtartalmú borok nemzetközi piaca már a hetvenes évektől létezik, a termékekkel szembeni kereslet e korai időszakban alacsony volt. A nyolcvanas években a készítményekről rendelkezésre álló többlet információ, valamint a média publicitása a pozitív egészségmegővő és egyéb előnyökről, az „iszik és vezet” kampány térhódításával, arra ösztönözte a fogyasztókat, hogy újraértékeljék kapcsolatukat alkoholos italokkal. Ebben a periódusban más csökkentett alkoholtartalmú italok, mint pl. sör vagy gyümölcsbor alapú üdítőitalok sikeresen fejlődtek és jelentek meg a piacon [HOWLEY és YOUNG, 1992].

A kilencvenes években megtorpanás volt a jellemző a borfogyasztói társadalom egy részét tekintve, különösen a tradicionális borfogyasztó országokban, ennek legfőbb oka az alkohol káros hatásaival szembeni felismerés volt [D'HAUTEVILLE, 1994]. Ez a tendencia vezetett ahhoz, hogy az utóbbi 15-20 évben a teljes borok alternatívájaként a csökkentett alkoholtartalmú borok előállításával szemben egyre növekvő érdeklődés mutatkozott, amit a témában megjelent számos kutatás, publikáció is alátámaszt.

Azonban a csökkentett alkoholtartalmú borokkal szembeni kedvező helyzet ellenére, csak néhány előállító maradhatott sikeres a piacon. Bár kevés a megbízható adat e termékek piaci részesedésére vonatkozóan, de az Egyesült Királyságban ez 2-6%-ra tehető. Észak-Amerikában a piac lassú növekedést mutat, amíg Ausztráliában és Új Zélandon viszonylagos alacsony szinten stagnál. A legfőbb piac a nagy ausztrál gyártók számára Nagy-Britannia, Kanada és Skandinávia, az évi 5%-os növekedési rátával [PICKERING, 2000]. Mindent egybe vetve, a csökkentett alkoholtartalmú borok, a hagyományos borokhoz képest a piaci várakozáshoz képest alulmaradnak, aminek legfőbb oka a potenciális fogyasztókban kialakult negatív ízre való asszociáció és ezzel összefüggésben lévő negatív attitűd, valamint a gyártók hiányos promóciója és a termékek nem megfelelő piaci pozicionálása [HOWLEY és YOUNG, 1992].

7. táblázat. Alkoholmentes és csökkentett alkoholtartalmú borok előállítói, ill. termékeik

GYÁRTÓK	TERMÉKEK
Ariel Vineyards (USA)	Cabernet Sauvignon, Merlot, Rouge, Chardonnay, Brut Cuvee, White Zinfandel, Blanc
Billabong Wines (Új Zéland)	Billabong Red, Billabong White
BRL Hardy (Ausztrália)	Lust Fruity Red Tingle, Lust Fruity White Tingle (5,5-7,7%)
Carl Jung (Németország)	Vin Blanc, Vin Rouge, Vin Rose, Merlot, Rizling, Pol Vignan
Crystal Wine Kft (Magyarország)	Crystal Wine Alkoholmentes Tokaji Aszú (1990)
Draper Valley Vineyard (USA)	Cabernet Sauvignon, Chardonnay, Pinot Noir, Riesling, mustok
Eisberg (Németország)	Eisberg Riesling, Eisberg Rosé, Eisberg Chardonnay
Helibor Szövetkezet (Magyarország)	Diamant szőlőmust, Murci (részben erjedt szőlőmust, 4,5 %)
Ingenook and St Regis (USA)	Chardonnay/Blanc, Champagne, White Zinfandel, Blush and Spumante
Kedem Wines (USA)	Kedem Reduced Alcohol (Concord Kal) Wine (3.5%) (Kosher - Mevushal)
Kofola (Csehország)	Vinea szőlőmust ital
La Côte du Vincent (Franciaország)	Rougé (Merlot, Grenage, Carignan), Blanc (Riesling), Rosé (Cinsault, Shyrah)
Light Live (Németország)	Cabernet, Rosé, Chardonnay
Meloni Vini (Olaszország)	Monica Zero, Vermentino Zero
Nature's Goodness (Ausztrália)	Nature's Goodness Nabiz Non Alcoholic Wine
Robinvale Wines (Ausztrália)	Robinvale Wines
San Martin Winery (USA)	Soft Chenin Blanc, Soft Johannesburg Riesling, Soft Gamay Beaujolais
Southcorp Wines (Ausztrália)	Loxton Semillon Chardonnay, Loxton Cabernet Sauvignon, Brut
St. Julian (USA)	Italian dressing, St Julian must
Sutter Home (USA)	Fre Reds, Fre Premium Reds, Fre White Zinfandel, Fre Chardonnay, Fre Spumante, Fre Premium White Fre Merlot, Sparkling Brut
Tesco (Nagy-Britannia)	Lambrusco Rosé Light (4 %), Lambrusco Rousso (5,5 %)
The Foster's Group (Ausztrália)	Swaying Willow Chardonnay (< 1 %)
Touchstone 6 (USA)	Soft White (Chenin blanc, Malvasia és French Columbard cuiveé), Soft Blush (Zinfandel és Grenache cuiveé), Soft Red (Gamay, Grenache és Carignane cuiveé), Soft Champagne.
UCCOAR csoport (Franciaország)	Bonne Nouvelle Rouge, Bonne Nouvelle Blanc, Bonne Nouvelle Rosé, Bonne Nouvelle Syrah, Bonne Nouvelle Merlot, Bonne Nouvelle Chardonnay
Vandalia Wine (USA)	Cabernet Sauvignon
Vino Zero (Németország)	Vino Zero Sauvignon, Vino Zero Shirah (vákuum extrakció)
Weinkönig GmbH (Németország)	Merlot, Riesling, Weissgold, Rotes Gold, Lady in White, Lady in Blue, Bacchus Diabetic White Wine, Romance en Rouge Organic
Welch's (USA)	Welch's Sparkling White Grape Juice Cocktail, Niagara, Concorede szőlőmust ital

2.6.6 Fogyasztói magatartás

PICKERING (2000) szerint a sznobizmussal összefüggő attitűd az uralkodó szemlélet a borásztársadalomban és több borfogyasztó között a csökkentett alkoholtartalmú borok irányában. Ezt a negatív beállítottságot „ösztönzi” több kulcspozícióban lévő szakember készítményekkel szembeni elutasító álláspontja. A szakirodalomban elfogadott vélemény szerint, az ő kommunikációjuk hatása érződik a fogyasztók viselkedésében, ami megmutatkozik a csökkentett

alkoholtartalmú borok paci teljesítményében is. Az egyes országokban az alacsony alkoholkoncentrációjú borokkal szembeni elutasítás mértéke azonban más és más. Az Európai Unió országait tekintve, a legnagyobb ellenállás Németországban és Franciaországban van. A csökkentett alkoholtartalmú készítményekkel szembeni tolerancia a legnagyobb mértékben az Egyesült Királyságban a jellemző, de az ún. elfogadási ráta itt is csak 25 %-os a megkérdezettek körében. Hasonló eredményeket mutat fel Ausztrália és Új Zéland is. D'HAUTEVILLE (1994) a készítmények elfogadását fogyasztói szempontból akadályozó tényezők között az észlelt terméksajátosságokat, a tradicionális borfogyasztási szokásokat és szituációkat, valamint a nem eléggé elterjedt csökkentett energiatartalmú élelmiszer-fogyasztási szokásokat és a szerény személyes innovációt, felfedezőkedvet azonosította. A tanulmány a legfontosabb, döntő tényezőnek az érzékszervi minőséget, a távozó alkohollal a borharmónia felbomlását, mint negatív termékjellemzőt nevezi meg. Ehhez társul még a termékek csomagolásán, azaz a palackok címkéjén lévő feliratok szigorú szabályozása is, ami sok esetben a vásárlókban zavaró, sokszor ellentétes hatást fejt ki, különösen a „részlegesen fermentált must” esetében, ami gyengébb minőségű terméket sugalmaz. Így az előállítóknak, akik a címkére bor feliratot szeretnének írni, a nem preparált must teljes fermentációját kell választaniuk, ami költségesebb eljárás. Szakértők szerint szükség van a címkefelirat, ill. a fogyasztókban a csomagolás hatására a termékekről kialakult kép, és a vásárlási magatartások közötti összefüggések kutatására.

2.6.7 Marketing

A termékek promóciójára az ausztrál-ázsiai térségben fordítanak a legkevesebbet, ami az alacsony piaci értékesítésben is megmutatkozik. Az északi féltekén, főleg Nagy-Britanniában viszonylag kevés a márkanév, így a valódi promóció és reklám-támogatottság tiszta piaci dominanciát élvez. Az elmúlt egy-két évtizedben a csökkentett alkoholtartalmú borokkal szemben az a promóciós felfogás alakult ki, ami magában foglalja az „iszik és vezet” platform, az egészséges életmód, alacsony kalória alternatíva és a szociális felelősség választását. Jelenleg főleg Észak-Amerikában az megközelítés terjedt el, amely az egészségre jótékony hatást kifejtő képre fókuszál. Számos marketing kampány differenciálja a készítmények promócióját a teljes alkoholtartalmú boroktól, világossá téve a csökkentett alkoholtartalmú borfogyasztás kedvező hatásait, főleg vörösborok esetében a szív koronaereinek, kardiovaszkuláris betegsége ellen. Emellett megemlíti az alkohol negatív egészségi következményeit, a megnövekedett kockázatot a rákkal és a májbetegségekkel szemben. Nagy figyelmet kelt az a piaci szegmens is, amit a terhes nők, szoptató anyák és más, orvosi okokból alkoholt elutasítók képviselnek. D'HAUTEVILLE (1994) azt javasolja, hogy a csökkentett alkoholtartalmú borokat a borfogyasztó társadalommal és a csökkentett energiatartalmú élelmiszerek piaci szegmensével való elfogadtatáshoz, mint alternatív diétás termékeket pozícionálják a piacon. Ugyanakkor számos gyártó látja maga előtt azt a képet, mint a piaci térhódítás legfőbb korlátozó tényezőjét, hogy a fogyasztói társadalom jelentős hányada a termékekkel összefüggésben inkább szőlőlére és nem, mint borra asszociál. A nem túl előnyös

képtársítást legyőzendő, az előállítóknak olyan technológiát kell megválasztaniuk, amellyel alacsony alkoholkoncentráció mellett is magas, borra emlékeztető minőséget képesek elérni. Marketingszakértők szerint, e termékek márkanevet és ezzel együtt image-t kell kialakítani.

2.6.8 Jövőkép

Bár a csökkentett alkoholtartalmú borok az egészséges életmóddal és a csökkentett kalória bevitellel összefüggésben beleillenek a modern trendek alkotta divatszempontok közé, ennek ellenére, a termékek napjainkban ezzel még nem értek el teljes piaci potenciált. A kezdeti nehézségek napjainkban is éreztetik hatásukat, PICKERING (2000) szerint ezt figyelembe véve kell kialakítani a redukált alkoholtartalmú borok jövőbeni megítélését. A hetvenes-nyolcvanas években az érzékszervi tulajdonságok több szempontból sem voltak megfelelőek, azonban az utóbbi évtizedekben az előállítási módszerek fejlődése, különösen a leginkább elterjedt membránbázisú, ill. a forgó kúpos desztillációs technológia térhódítása, egyértelműen minőségfejlesztéshez vezetett. Elsősorban a műveletek alacsony üzemelési hőmérséklete fokozta az aromaretenciót és visszanyerést, valamint elősegítették az aroma visszavezetés fontosságának jobb megértését, a megbomlott aromaegyensúly felállításának érdekében. Ennek ellenére, a technológiai fejlődés dacára, a redukált alkoholtartalmú borok több piaci szektorában még mindig létezik egyfajta ellenállás. Ez többnyire a behatárolt érzékszervi tulajdonságok és a nem túl hatásos promóció következménye, beleértve a korlátozott reklámkiadást és marketing szerepvállalást, valamint az alacsony színvonalú tudatosságot a jelenlegi minőségfejlesztésben. A termékekkel kapcsolatos változatos előrejelzések nagy jelentőséggel bírnak a piaci szereplők között. Sokan úgy gondolják, hogy az alkoholmentes boroknak (< 0,5 térfogat %) nem sok jövője van a piacon, különösen az öregedő populáció körében. Mások szerint különösen Észak és Dél Amerikában lehet piaci növekedésre számítani az 5-7 térfogat % koncentrációjú termékeknél. Némely prognózis szerint az egyes országok között, sőt azokon belül is a kulturális, klimatikus és egyéb tényezőkből fakadóan különböző, változatos termékskála alakulhat ki. Több korábbi kutatás is vizsgálta ezeket a kedvező lehetőségeket, a termékek fejlesztését célozva, megállapítva, hogy a fogyasztás több esetben összeegyeztethető az étkezési szokásokkal, különösen azokban az országokban, ahol a bor és az ételfogyasztás szorosan összefügg, mint pl. Franciaországban. A minőségi csökkentett alkoholtartalmú borok valódi előnyeit a cégek az elmúlt években nem kommunikálták elég hatásosan a fogyasztók felé. Napjainkban beszélhetünk néhány olyan konszenzusról az iparági szereplők tevékenysége és a piaci igények között, aminek megléte előmozdíthatja a termékek piaci eredményességét. Mindenekelőtt az iparnak és az előállítóknak fokozni kell a termékek hitelességét és elfogadásának mértékét a fogyasztói társadalom körében. Növelni kell a fogyasztókban a bizalmat és a tudatosságot a termékek funkcionális felhasználásával kapcsolatban, főképpen azért, mert jelenleg e szempontok piaci átütőképessége a legalacsonyabb. Mindamelllett elengedhetetlen a kitartó promóció és reklám kampány [PICKERING, 2000].

3 CÉLKITŰZÉSEK

Értekezésem kutatómunkái az alábbi két nagyobb terület köré összpontosulnak, ahol a következő főbb szempontok érvényesítésére törekedtem:

1. Kísérleti munka és matematikai modellezés segítségével borok alkoholtartalmának kivonása, a bor beltartalmi értékét megőrző membránműveletekkel, az alpműveletekre megfogalmazott tervezési összefüggések felhasználásával az eljárás gazdaságossági elemzése és optimalizálása. A pervaporatív és membránszűrt termékek analitikai elemzése.
2. A borpervaporáció matematikai modellezésének kiterjesztésével, félempirikus képletek általánosításával komplex borpervaporáció lehetőségének kialakítása. Irodalmi adatok alapján [ATRA és mtsai., 1999 a; 1999 b] etil-alkohol modelloldatok mérési eredményeinek felhasználásával a borpermeátum pervaporációs viselkedésének modellezése. A pervaporatív modellek alkalmazásának vizsgálata izopropil-alkohol pervaporatív víztelenítésénél.

3.1 KÍSÉRLETI BORSZEPARÁCIÓ MEMBRÁN MŰVELETEKSEL

3.1.1 Borpervaporáció

- Az alkohol kivonás pervaporatív megvalósíthatóságának és hatékonyságának kísérleti vizsgálata laboratóriumi berendezésen.
- Az alkalmazott membrán karakterisztikájának és a borpervaporáció jellemzőinek meghatározása.
- Félempirikus matematikai modellek kidolgozása, az eljárás tervezhetősége és az optimális működési paraméterek meghatározása tükrében.
- A borpervaporáció beruházási és üzemeltetési költségeinek kalkulációja, a produktivitás és a minőség tekintetében az eljárás ipari méretű gazdaságos kialakítása szemszögéből.

3.1.2 Borok membránszűrése

- A különböző membránok alkalmasságának, hatékonyságának és viselkedésének vizsgálata, hagyományos besűrítéssel és diaszűréssel, kidolgozott kísérletterv alapján.
- A műveleti paraméterek hatásainak elemzése az eljárás eredményességére és az elválasztás élességére nézve.
- Új mutatószám bevezetése, a membránszűrés során fellépő ellenállások szemléltetésére.
- Egy leíró matematikai modell kidolgozása, mely kiterjed a műveleti paraméterek által befolyásolt ellenállások, ill. a szűrletteljesítmény bemutatására.

- A koncentráció-polarizáció jelenségének szemléltetése, a beállított működési paraméterek hatásában, különböző borok membránszűrősekor.
- Az ozmózis-nyomás és a membrán által visszatartott cukormolekulák közötti kapcsolat jellemzése, az ozmózis-nyomás változását leíró elméleti modellek összehasonlítása, fehér- és vörösbor esetén.

3.1.3 Membránkezelt bortermékek analitikai vizsgálata

- A bor pervaporatív és membránszűrt termékeinek kvantitatív és kvalitatív analízise, gázkromatográfiás módszerrel.
- A pervaporált és diaszűrt Tokaji Hárslevelű komponensek csökkentett alkoholtartalmú végtermékben való előfordulási gyakoriságának vizsgálata.

3.2 IPARI ALKOHOLOK PERVAPORÁCIÓJÁNAK MODELLEZÉSE

- Ipari alkoholok pervaporációs viselkedésének tanulmányozása ATRA és mtsai. (1999 a; 1999 b) eredményeinek felhasználásával.
- Izopropil-alkohol és etil-alkohol oldatok pervaporatív anyagátviteli tényezőinek jellemzése.
- CMC-CA-01, CMC-CE-01 és a CMC-CE-02-es, valamint GFT-2000 típusú hidrofil membránok pervaporációs mutatóinak meghatározása, összehasonlítása a pervaporáció megvalósíthatósága szemszögéből.
- A műveleti paraméterek hatásainak elemzése az eljárás eredményességére és az elválasztás élességére nézve.
- Egy leíró matematikai modell kidolgozása, mely kiterjed a pervaporatív fluxus és szelektivitás bemutatására.

4 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1 PERVAPORÁCIÓS KÍSÉRLETEK

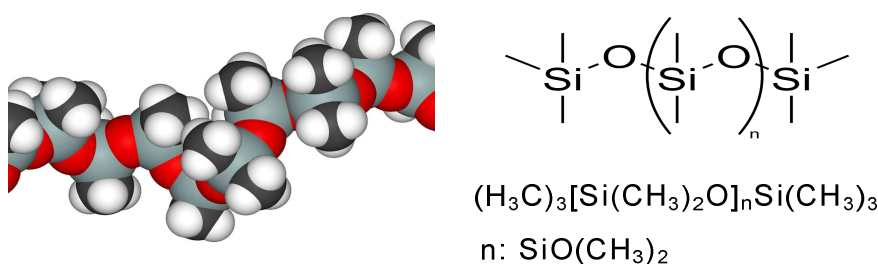
Borok alkoholsökkentésére hidrofób lapmembránon vákuum pervaporációs eljárást alkalmaztam. Laboratóriumi pervaporációs berendezésen végtermékként borretentátumot, mint csökkentett alkoholtartalmú bort, ill. borpermeátumot, a borból kivont alkoholos-vizes oldatot állítottam elő. Meghatároztam a termékek mennyiségét, a pervaporatív eljárás mutatóit, és gázkromatográfiával a borkomponensek megoszlását a termékek között. Méréseim alapján modelleztem a folyamatot és kidolgoztam az eljárás félüzemi méretű műszaki-gazdaságossági tervezését.

Pervaporált bor. A pervaporatív vizsgálatokhoz 1997-es Tokaji Hárslevelút használtam fel, amelyet a KISS ISTVÁN CSALÁDI PINCÉSZET (FITOMARKT 94 KFT, Tolcsva) bocsátott rendelkezésemre.

8. táblázat. A pervaporált bor fizikai jellemzői.

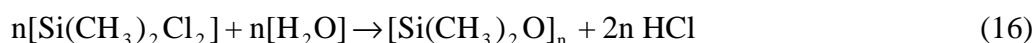
Fizikai jellemzők	Tokaji Hárslevelű (1997) Tolcsva
Sűrűség (20 °C) [kg/m ³]	1004
Dinamikai viszkozitás (20 °C): [Pa s]	1,1·10 ⁻³
Glükóz koncentráció: [g/L]	14,11
Etil-alkohol koncentráció [térfogat %]	13,11

Pervaporációs membrán. Bor pervaporációjára 131 cm²-es felületű 1060 SULZER (PERVAP 1060) típusú (SULZER CHEMTECH LTD, Németország) organofil kompozit lapmembránt alkalmaztam. A poli-akrilo-nitril (PAN) hordozón a kompozit membrán 10 μm vastagságú aktív nem pórusos rétege dimetil-polisziloxánból vagy más néven poli-dimetil-sziloxánból (PDMS) épült fel.



18. ábra. A poli-dimetil-sziloxán felépítése, szerkezeti és összegképlete.

A poli-dimetil-sziloxán a legszélesebb körben használt szilícium alapú szerves polimer. Teljesen átlátszó, szobahőmérsékleten szilárd vegyület. Alig reakcióképes, nem mérgező, nem gyúlékony. Iparilag dimetil-klorszilánból, víz hozzáadásával szintetizálják:



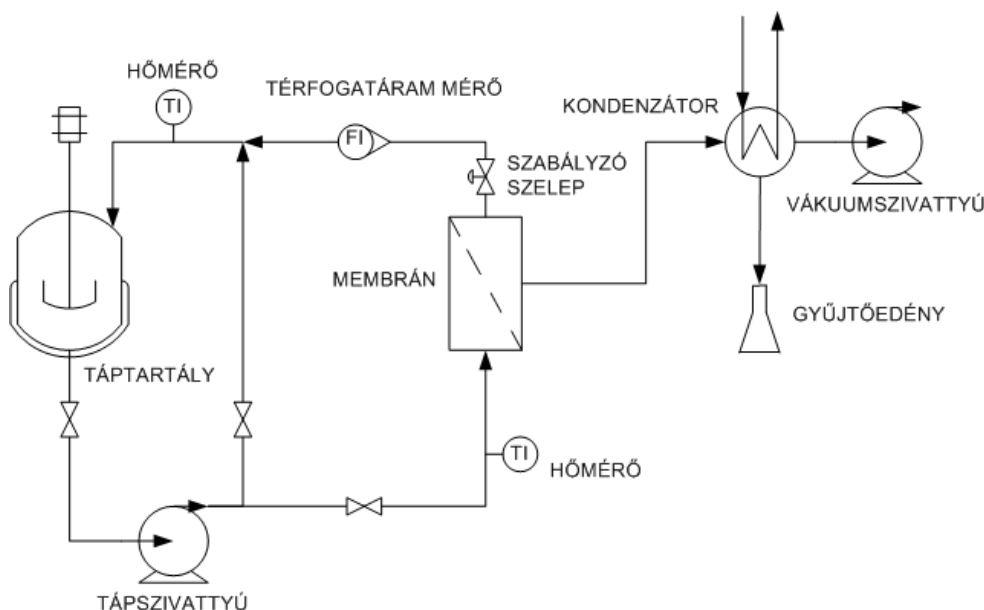
A polimerizáció alatt hidrogén-klorid gáz szabadul fel, ezért élelmiszeripari és gyógyszerészeti célokra szánt dimetil-polisziloxánt szintetizálásakor a szilánban található klórt acetáttal helyettesítik. Az eljárás hátránya, hogy így a reakció sokkal lassabban megy végbe. A dimetil-

polisziloxán viszkozitása nagyon széles skálán mozoghat. Rendkívül folyékony, könnyen önthető folyadék is lehet, ha rövid polimerláncok alkotják, ugyanakkor hosszú láncokból kemény, gumyszerű anyag keletkezik. A hosszú láncok nagyon rugalmasok, így a dimetil-polisziloxánnak nagy a viszkoelasztikussága.

9. táblázat. 1060 Sulzer pervaporációs membrán jellemzői.

Membrán-specifikáció	Sulzer 1060, Sulzer Chemtech (Neunkirchen)
Alkalmazási terület	Illékony szerves összetevők leválasztása folyadék és gázelegyekből
Tartós hőmérséklet maximum, [°C]	80
Hőmérséklet maximum rövid ideig, [°C]	90
Maximális szerves anyag jelenlét a betáplálásban, [tömeg %]	50
Elkerülendő anyagok	Alkalikus anyagok, erős aminok, aprotikus oldószerek

Laboratóriumi pervaporációs készülék. A vizsgálatokat BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, ÉLELMISZERIPARI MŰVELETEK ÉS GÉPEK TANSZÉKE által tervezett és a HIDROFILT KFT (Nagykanizsa) által gyártott laboratóriumi pervaporációs berendezésen folytattam (19. ábra). A kísérleteket 40, 50, 60, és 70 °C-on végeztem szakaszos üzemben 1,9 L bor betáplálása és a retentátum állandó, 350 L/h recirkuláltatása mellett. Az eljárások időtartama 10 óra volt, közben óránkénti mintavétellel mértem a képződött permeátum mennyiségét, amiből meghatároztam a permeátum teljes fluxusát. Az eljárás végén megmértem a retentátum térfogatát, a képződött permeátum teljes mennyiségét és alkohol-koncentrációját is. Ez utóbbit GIBERTINI típusú sűrűségmérő készülékkel (BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, SÖR ÉS SZESZIPARI TANSZÉK) határoztam meg az etil-alkohol-víz elegy sűrűség-összetétel viszonyai alapján.



19. ábra. Laboratóriumi pervaporációs készülék elvi vázlata.

A laboratóriumi vákuum pervaporáció során a folyadéktartályból tápszivattyú szállította a membránra a kezelendő bort. A betáplálás hőmérsékletét termosztáttal szabályoztam, a membránmodulra belépő és a kilépő hőmérsékleti értékek alapján. A retentátum a teljes eljárás során cirkulált a rendszerben, ahol a recirkulációs áram sebességét az áramlásmérő előtti szabályzó szeleppel állítottam be. A membránon áthaladó permeátum gőz formájában jutott a jeges vizes hűtőre (-10 ± 5 °C), ahol cseppfolyósodott. A művelethez a szekunder oldali vákuumot vákuumszivattyúval biztosítottam, a kondenzátumot pedig a célnak megfelelő edényben gyűjtöttem.

4.2 IPARI ALKOHOLOK PERVAPORÁCIÓJA

Izopropil-alkohol és etil-alkohol pervaporációs viselkedésének modellezéséhez, ATRA és mtsai (1999 a, 1999 b) által vizsgált, az azeotróp összetételhez közeli kiindulási koncentrációjú etil-alkohol-víz ill. izopropil-alkohol-víz modellelegyek eredményeit vettem alapul.

A vizsgálatokat a laboratóriumi pervaporációs készüléken, a svájci CELFA MEMBRANTECHNIK gyártó cég GFT-2000, CMC-CA-01, CMC-CE-01 és a CMC-CE-02 típusú membránjain folytatták. A 110 cm²-es aktív felületű hidrofil membránokon 45, 55, 65 °C-os hőmérsékleten, 200 L/h recirkulációs térfogatárammal cirkuláltatták a betáplált folyadékelegyet, miközben 30 mbar permeátum oldali nyomást biztosítottak. A 200 mL betáplált modelloldatok mennyiségéből ötórás időintervallumokra vonatkoztatva mérték a keletkező pervaporációs termékek mennyiségét, összetételét, ill. meghatározták a permeátum fluxusát.

4.3 MEMBRÁNSZŰRÉSI KÍSÉRLETEK

Borok membránszűrésének vizsgálatánál különböző nanoszűrő és fordított ozmózis membránon tettem kísérletet az alkohol tartalom csökkentésére. Fehér és vörösborból választottam el a borpermeátumot, a borból kivont alkoholos-vizes elegyet. A borsűrítményt, azaz a retentátumot eredeti térfogatára hígítottam vissza vízzel vagy a borpermeátum lepárlási maradékával. Mértem a retentátum és a permeátum mennyiségét és alkohol koncentrációját. Meghatároztam a membránszűrés jellemző mutatóit, az eljárásokra új mutatószám bevezetésével matematikai modellt dolgoztam ki.

10. táblázat. Alkalmazott membránok jellemzői.

Membránjellemezők	NF 45	NF 200	SWHR30
Anyag	poliamid	poliamid	poliamid
Visszatartás (NaCl), (25°C), [%]	96-98	55-60	99,4
Vágási érték, [Da]	300	400	-
Maximum hőmérséklet, [°C]	45	45	45
pH tartomány	3-10	3-10	2-11

Borok alkoholcsökkentésére DOW-FILMTECH gyártmányú NF45, NF200 és SWHR-30-80 aromás poliamid membránokkal végeztem kísérleteket (10. táblázat). A poliamidok olyan

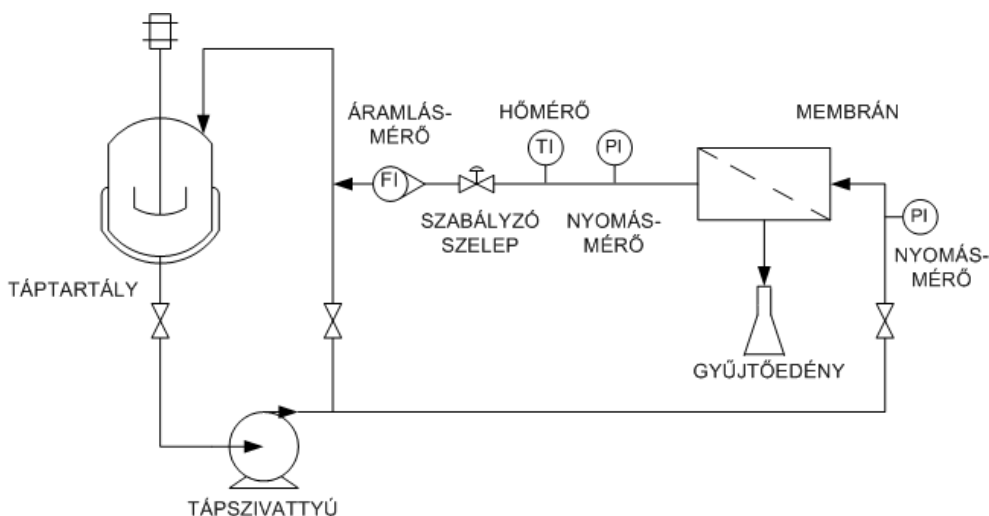
természetes, vagy mesterséges anyagok, amelyek monomerjeit amidkötés köti össze. Az ide tartozó műanyagok egy része hőre lágyuló, polikondenzációs műanyag, amelyek molekulái a lineáris polimerláncban (-CO-NH-) karboxi-amidcsoportokat tartalmaznak szabályos távolságokban ismétlődve. A homopoliamidok általános képlete: (-NH-R-CO-)_n.

Membránszűrt borok. A membránszűréseknél a KISS ISTVÁN CSALÁDI PINCÉSZETBŐL szállított (FITOMARKT 94 KFT, Tolcsva) 1997-es Tokaji Hárslevelút, valamint a BÖJT LÁSZLÓ PINCÉSZETBŐL (Ostoros) származó 2001-es Egri Bikavért alkalmaztam.

11. táblázat. A membránszűrt borok fizikai jellemzői.

Fizikai jellemzők	Tokaji Hárslevelű (1997) Tolcsva	Egri Bikavér (2001) Ostoros
Sűrűség (20 °C) [kg/m ³]	1004	1002
Dinamikai viszkozitás (20 °C): [Pa s]	1,1·10 ⁻³	1,085·10 ⁻³
Glükóz koncentráció: [g/L]	14,11	4,23
Etil-alkohol koncentráció [térfogat %]	13,11	11,25

Laboratóriumi membránszűrő berendezés. A membránszűrés során a hűtött saválló acél táptartályból a kezelendő bort a tápszivattyú továbbította a membránmodulra, amelybe minden esetben 463,64 cm²-es lapmembránt helyeztem.



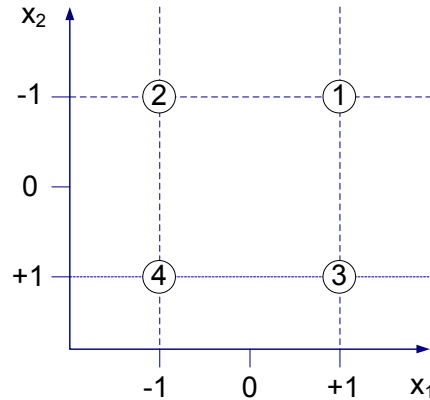
20. ábra. Laboratóriumi membránszűrő berendezés, elvi vázlata.

A retentátum recirkulációs térfogatáramát a szivattyú motorjának fordulatszámával szabályoztam; rotaméter segítségével állítottam be. A megfelelő transzmembrán nyomás-különbséget nyomásszabályozó szeleppel biztosítottam, a megfelelő nyomásértékeket manométerek segítségével állítottam be. A képződött permeátumot a célnak megfelelő mérőedényben gyűjtöttem (20. ábra).

4.4 KÍSÉRLETTERV

A membránszűrési kísérleteket 2^P típusú kísérletterv szerint hajtottam végre KEMÉNY és DEÁK (1993) szerint. A 2^P típusú tervek p darab faktort tartalmaznak, mindegyiket két szinten vizsgálják; ha minden beállításnál egyetlen kísérletet végzünk, a kísérletterv N=2^P pontot tartalmaz.

Kísérlettervemben a két választott faktor, minden esetben a transzmembrán nyomás-különbség és a recirkulációs térfogatáram volt, amelyeket két-két szinten, a legalacsonyabb és a legmagasabb beállításnál vizsgáltam, így a 2^2 kísérletterv $N=4$ pontot tartalmazott. A függő változó minden esetben, az egyes kísérleti pontokban mért szűrletteljesítmény volt.



21. ábra. Kísérleti terv két faktor esetén.

A paraméterek (z_j) transzformációját, a faktorok alapszintjének (z_j^0) és variációs intervallumának (Δz_j) meghatározása alapján végeztem el.

$$z_j^0 = \frac{z_j^{\max} + z_j^{\min}}{2} \quad \Delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2} \quad x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \quad (17)$$

Az így kapott x_j faktor értéke +1 a magasabbik szinten ($z_j=z_j^{\max}$), -1 az alacsonyabbik szinten ($z_j=z_j^{\min}$). A 2^p teljes faktoros kísérleti tervek ortogonálisak, vagyis a független változókra teljesül, hogy

$$\sum_i x_{ji} \cdot x_{ki} = 0, \quad \text{ha } j \neq k; \quad j, k = 0, 1 \dots p \quad (18)$$

A transzformált adatokra, többváltozós lineáris regresszió eredményeként a következő, általános alakban felírt, feltételezett elméleti modell meghatározását végeztem el, ahol a regresszióban és a konfidencia-vizsgálatokban β_0 miatt célszerűen egy szimbolikus $x_0=1$ változót vezettem be.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (19)$$

Ahol:

b_0 – a regressziós egyenlet konstansa.

b_j (b_1, b_2, \dots, b_p) – a regressziós egyenletben a lineáris tagok együtthatói,

b_{jk} ($b_{11}, b_{12}, \dots, b_{pp}$) – a regressziós egyenletben az interakciós tagok együtthatói,

x_j, x_k (x_1, x_2, \dots, x_p) – a mérési paraméterek (faktorok) normált értékei (független változók),

Y – függő változó, a permeátum fluxusának valódi értéke.

A paraméterek becslésére, mivel ortogonális változókról van szó, a következő képlet használható:

$$b_j = \frac{\sum_i y_i x_{ji}}{\sum_i x_{ji}^2} = \frac{\sum_i y_i x_{ji}}{N} \quad (20)$$

Ahol:

y_i – a hibával terhelt függő változó (valószínűségi változó) az i -dik kísérleti pontban; az egyes kísérletekhez tartozó fluxus eredmények.

Az ortogonalitás következtében a b_j együtthatók egymástól független becslések, vagyis az egyes faktorok hatása más faktorokétól függetlenül vizsgálható. A becsült paraméterek zérustól való szignifikáns különbözőségét t -próbatisztika segítségével állapítottam meg, ill. ennek megfelelően a modelleket szignifikáns együtthatókkal írtam fel. Ehhez, szükség volt egy becsült szórásra. Ennek érdekében ismétlődő méréseket végeztem a terv centrumában.

$$t = \frac{b_j - \beta_j}{s_{b_j}} \quad s_{b_j} = \frac{s_{y_0}^2}{\sum_i x_{ji}^2} = \frac{s_{y_0}^2}{N} \quad s_{y_0}^2 = \frac{\sum_{m=1}^3 (y_m^0 - \bar{y}^0)^2}{v} \quad (21)$$

Ahol:

- t – t próbatisztika értéke,
- s_{b_j} – a paraméterek szórása,
- $s_{y_0}^2$ – a függő változó varianciája a terv centrumában,
- m – m -dik mérés a terv centrumában,
- y_m^0 – a tervcentrumban m -dik mérésnél a függő változó értéke,
- \bar{y}^0 – a terv centrumban m -dik mérés után a függő változó átlaga,
- v – szabadsági fok.

A t -próbatisztika nullhipotézise $H_0: \beta_j=0$, vagyis, hogy a két adatsor azonos alapsokaságból származik, tehát a modell jól leírja a vizsgált paraméter változását. Ha a nullhipotézis helytálló, akkor b_j/s_{b_j} hányados t -eloszlású. Ekkor a mért és a számolt adatok közötti korreláció szoros és a statisztikai próba során kapott szignifikancia az általánosan használt 0,95-ös szignifikancia-szint esetén 0,05-nél nagyobb, vagyis $P(-t_{\alpha/2} < b_j/s_{b_j} < t_{\alpha/2}) = 1-\alpha$. A nullhipotézist akkor utasítjuk el, ha $|b_j| > s_{b_j} \cdot t_{\alpha/2}$, ahol $t_{\alpha/2}=4,3$ $\alpha=0,05$ szignifikancia-szintnél $v=2$ szabadsági fok esetén.

F -próbatisztika alapján azt vizsgáltam, hogy a modellek adekvátak-e, azaz a reziduális szórásnégyzet, és a középponti mérésekből származó szórásnégyzet hányadosa F -eloszlású-e.

$$s_r^2 = \frac{\sum_i (y_i - \hat{Y})^2}{N-1} \quad F = \frac{s_r^2}{s_y^2} \quad (22)$$

Ahol:

- l – a paraméterek száma.

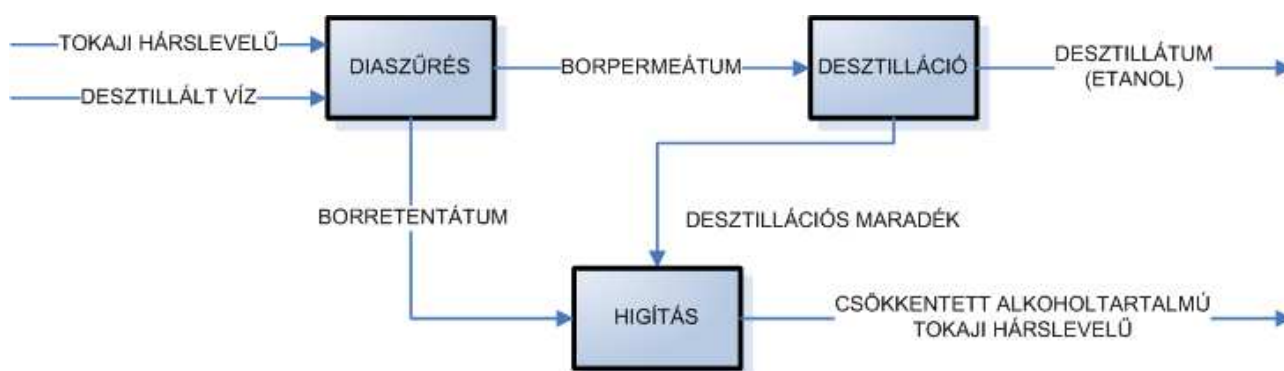
Ez akkor teljesül $\alpha=0,05$ egyoldali szintre, ha ez az érték kisebb a kritikus értéknél, ahol a számláló 2, a nevező 3 szabadsági fokú, azaz $F < F_{0,95}(2,3)=9,55$. A feltétel teljesülése esetén a modellünk adekvát.

Diaszúrés. Diaszúrésnél a 2^p típusú kísérletterv szerint a 200 és 400 L/h, valamint 5 és 15 bar transzmembrán nyomás szintek mellett folytattam kísérleteket. A terv centrumában 10 bar és 300 L/h mérési ponton háromszori vizsgálatot végeztem (12. táblázat).

12. táblázat. Független változók a diaszűrés kísérleti tervében.

i	x_1 – Transzmembrán-nyomás, [bar]		x_2 – Recirkulációs térfogatáram, [L/h]	
1	+1	15	-1	200
2	-1	5	-1	200
3	+1	15	+1	400
4	-1	5	+1	400

Diaszűréshez NF 45 típusú, 300 Da vágási értékű nanoszűrő membránt alkalmaztam. A nanoszűrő membránt a DOW-FILMTECH vállalat fázis-inverziós eljárással állította elő. Felépítését tekintve anizotrop szerves polimer, anyaga aromás poli-amid.



22. ábra. Csökkentett alkoholtartalmú Tokaji Hárslevelű előállítása diaszűréssel és desztillációval, elvi ábra.

3 L szűrendő elegyet (1,5 L Tokaji Hárslevelűt és 1,5 L desztillált vizet) tápláltam a rendszerbe, amiből 83,3%-os kihozattal állandó hőmérsékleten (25 °C), a kiindulási elegyet 1/6-ára, a bort 1/3-ára sűrítettem be. A szűrletként elválasztott alkoholos permeátumot ledesztilláltam, majd a borsűrítményt a permeátum desztillációs maradékával a bor eredeti térfogatára hígítottam vissza, így a nyertem a folyamat főtermékeként, az alkoholban kevésbé koncentrált Tokaji Hárslevelűt.

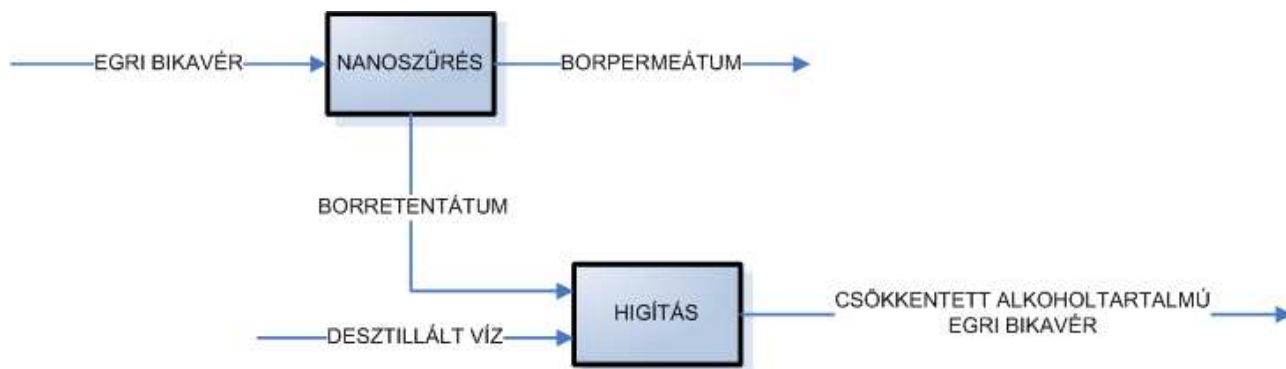
Nanoszűrés. Az alkalmazott 400 Da vágási értékű NF 200 típusú poli-amid membrán (DOW-FILMTECH) pórusméretéből adódó feltételezhetően nagyobb ellenállása miatt, transzmembrán-nyomásnál 10 és 20 bar-os, míg recirkulációs térfogatáramnál 400 és 600 L/h szinteket állítottam be. A terv centrumában 15 bar és 500 L/h mérési ponton háromszori vizsgálatot végeztem (13. táblázat).

13. táblázat. Független változók a nanoszűrés kísérleti tervében.

i	x_1 – Transzmembrán-nyomás, [bar]		x_2 – Recirkulációs térfogatáram, [L/h]	
1	+1	20	-1	400
2	-1	10	-1	400
3	+1	20	+1	600
4	-1	10	+1	600

A rendszerbe 3 liter Egri Bikavért tápláltam, amelyet 50%-os kihozatal mellett, állandó hőmérsékleten (25 °C) kezeltem. A keletkezett sűrítményeket a koncentrációs faktorok ismeretében

desztillált vízzel eredeti térfogatra visszahígítva nyertem a folyamat főtermékét, a csökkentett alkoholtartalmú Egri Bikavért.



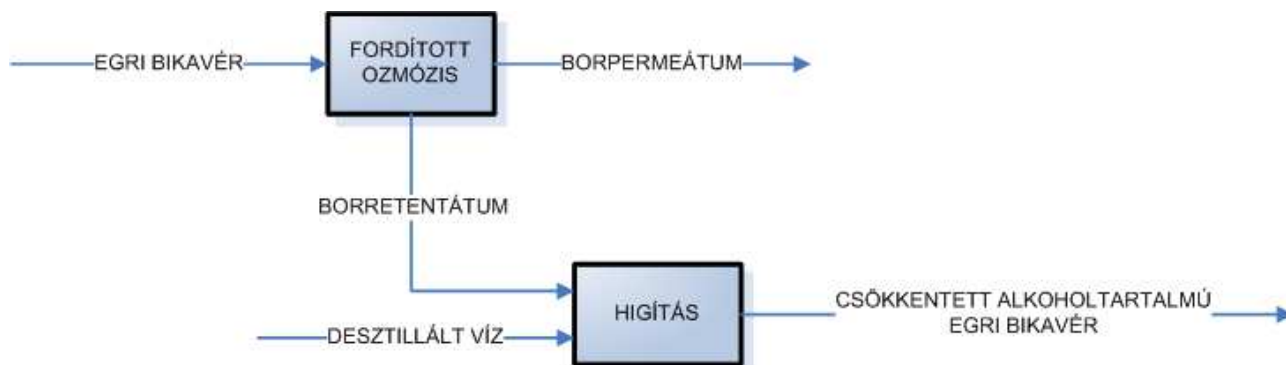
23. ábra. Csökkentett alkoholtartalmú Egri Bikavér előállítása nanoszűrőssel.

Fordított ozmózis. Fordított ozmózis esetén SWHR 30-80 típusú, 99,4 %-os NaCl₂ visszatartású poliamid membránon (DOW-FILMTECH) 200 és 400 L/h, valamint 5 és 15 bar transzmembrán nyomás szintek mellett folytattam kísérleteket. A terv centrumában 10 bar és 300 L/h mérési ponton háromszori vizsgálatot végeztem (14. táblázat).

14. táblázat. Független változók a fordított ozmózis kísérleti tervében.

i	x_1 – Transzmembrán-nyomás, [bar]		x_2 – Recirkulációs térfogatáram, [L/h]	
1	+1	15	-1	200
2	-1	5	-1	200
3	+1	15	+1	400
4	-1	5	+1	400

3 L Egri Bikavért tápláltam a membránmodulra és 17%-os kihozatal mellett a bort 1,2 szeresére sűríttem be; desztillált vízzel eredeti térfogatra visszahígítva nyertem a folyamat főtermékét, a csökkentett alkoholtartalmú Egri Bikavért.



24. ábra. Csökkentett alkoholtartalmú Egri Bikavér előállítása fordított ozmózissal.

4.5 AZ ALKOHOL TARTALOM MEGHATÁROZÁSA

Etil-alkohol-víz elegy sűrűsége a két alkotó arányában változik, így az elegy relatív sűrűségének mérése alapján meghatározható annak összetétele. A vizsgálatot GIBERTINI típusú relatív

sűrűségmérő készülékkel ($\pm 0,05\%$ standard hiba) végeztem a BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, SÖR- ÉS SZESZIPARI TANSZÉKÉN, a következők szerint. A vizsgálandó minta hőmérsékletét $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra állítottam be, a termosztát vízfürdőjébe helyezve. A mérés kezdetén ellenőriztem a berendezés nullpontját, majd a készülék mintatartó hengerét feltöltöttem a víz-alkohol eleggyel, ami 100 ml mennyiséget jelentett. A mérőhenger készülékbe való visszahelyezése után bekapcsoltam a műszert és a skálájáról közvetlenül leolvastam a bemért minta relatív sűrűségét. A bemért minta relatív sűrűségének megfelelő alkoholtartalmat a készülékhez mellékelt táblázatból térfogat- és tömegszázalékban kerestem ki.

4.6 CUKORTARTALOM MEGHATÁROZÁSA

A borpermeátumok cukorkoncentrációjának mérését törésmutató meghatározás alapján Abbé-féle refraktométerrel végeztem el. A refraktométernél a koncentráció meghatározása a teljes visszaverődés határszögének mérésén alapszik. Mérési pontossága 10^{-4} törésmutató-egység. Az eszköz lényeges alkotórésze az ún. Abbe-féle kettősprizma, egy végtelenre beállított távcső és az ún. kompenzátor. A prizmarendszerre egy kar van erősítve, amelynek forgatásával a készüléket beállítottam, úgy hogy a határvonal az okulárban lévő fonalkereszt metszéspontjára esett. A leolvasó mikroszkóp látómezejében ekkor közvetlenül leolvasható volt a törésmutató értéke. Használatba vétel előtt az eszközt ismert törésmutatójú folyadékkal (desztillált vízzel) hitelesítettem. A törésmutató arányos a határszög szinuszával, a koncentráció pedig közelítőleg arányos a törésmutatóval. A refraktométer egyik skáláján közvetlenül a mért anyag törésmutatója volt leolvasható ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on) 4 tizedes pontossággal, a másik skála a tiszta nádcukoroldat százalékos szárazanyag-tartalmát adta meg a $0\text{-}85\%$ intervallumban.

4.7 ANALITIKAI VIZSGÁLATOK

A membrántechnikai eljárások termékeinek analitikai elemzését a BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, ÉLELMISZERKÉMIA ÉS TÁPLÁLKOZÁSTUDOMÁNYI TANSZÉKÉN végeztem el. Gázkromatográfiával a pervaporált és diaszűrt Tokaji Hárslevelű komponensek termékekben való előfordulási gyakoriságát vizsgáltam. Ennek előfeltételeként kvalitatív módon meghatároztam a kezeletlen bor alkotórészeit is. A pervaporált minták kis mennyisége miatt, a $40, 50, 60$ és $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on keletkezett termékek mintáit, mint a pervaporatív eljárás átlagmintáját együtt használtam fel.

Mintaelőkészítés. A bor és a termékek 500 cm^3 mennyiségéből desztillációval és extrakcióval választottam el a vizsgálandó aromakomponenseket. A desztilláció előtt 100 g NaCl-ot adtam a vizsgálandó mintához a szerves anyagok oldhatóságát lecsökkentendő. A vízmolekulák így túlnyomórészt az ionok hidrátburkának kialakítására fordítottak, ezáltal a szerves anyagok oldatban tartásához a szükségesnél kevesebb oldószer állt rendelkezésre. A minták alkoholtartalmának ledesztillálásával a maradék erősen sós közegből a szerves anyagok is átjutottak a desztillátumba. A desztillátumok 180 ml -hez 15 g NaCl-ot adagoltam a szerves anyagok oldatból történő további

kiszorítása érdekében. Ezután $3 \times 50 \text{ cm}^3$ különleges tisztaságú pentánnal extraháltam az aromakomponenseket. A pentános fázist vízmentes Na_2SO_4 adagolásával szárítottam, majd $0,4 \text{ cm}^3$ -re pároltam be az extraktumot, amiből $1 \mu\text{m}$ mennyiséget injektáltam a gázkromatográfiás berendezésbe.

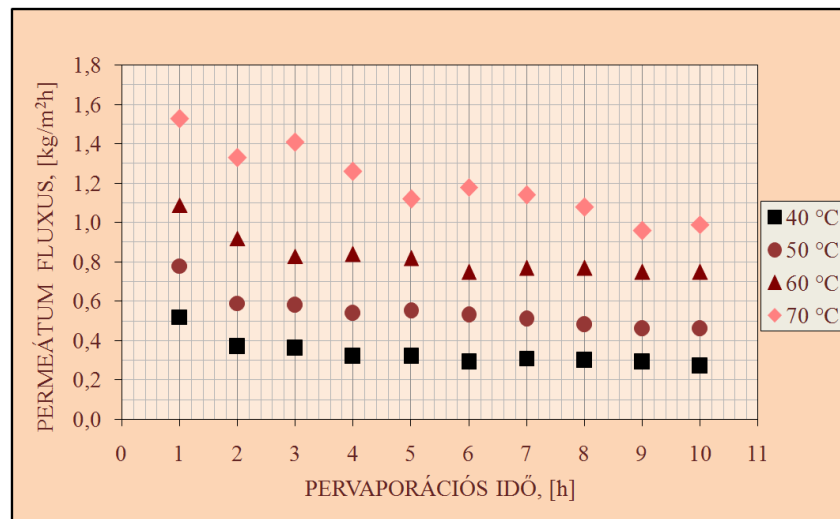
Gázkromatográfiás vizsgálatok. Azonos vizsgálati körülmények biztosítása érdekében, előzőleg belső standardként benzil-alkoholt adagoltam a mintákhoz. Így a komponensek retenciós idejét a belső standard retenciós idejéhez viszonyítva kaptam az ún. programozott hőmérsékleti indexet (PTRI). A PTRI index a komponensek szénhidrogénekre vonatkoztatott relatív helyzetét mutatja és kizárólag anyagi tulajdonságoktól, valamint a kromatográfiás oszlop polaritásától függ. A mutatószám bevezetésével azonos körülmények között minőségileg jellemeztem a komponenseket.

Az egyes összetevők mennyiségi meghatározását a standard anyag kromatogramjának területére vonatkoztatva kaptam. Ezáltal nem az egyes komponensek koncentrációját fejeztem ki, csupán a benzil-alkoholra normált mennyiségi meghatározásukat végeztem el. Így a retentátumokban és a permeátumokban kapott aromaértékkel a kiindulási borhoz képest az összetevők százalékos megoszlását kaptam meg.

5 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1 BOR ALKOHOLMENTESÍTÉSE PERVAPORÁCIÓVAL

Tokaji Hárslevelű pervaporatív alkoholcsökkentése során, az alkalmazott hőmérsékleten a permátum fluxusa a pervaporációs idővel csökkenő tendenciát követ (25. ábra). A soros ellenállás modell szerint a csökkenő tápkoncentrációval a folyadékoldali parciális nyomás csökken. A vízhez képest kevésbé hidrofil karakterű összetevők esetén, így etil-alkoholra nézve is, a szakaszos üzemben a pervaporatív koncentráció-csökkenés a hajtóerőt csökkenti, aminek következtében gyengül a fluxus. A kezelési idővel a határrétegben felhalmozó összetevők koncentrációja is emelkedik, így a koncentráció-polarizáció következtében a folyadékoldali határrétegből fellépő ellenirányú diffúzió ugyancsak hajtóerő csökkentő hatással bír.



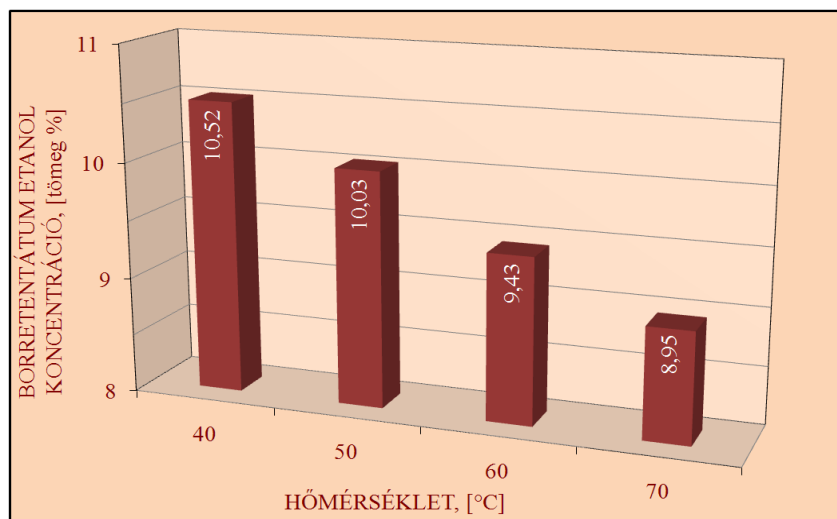
25. ábra. Tokaji Hárslevelű permeátum fluxusai különböző hőmérsékleten a pervaporációs idő függvényében.

A különböző hőmérsékletre tartozó permeátum fluxusok átlagértékéből és a mért etil-alkohol-koncentráció alapján származtatható az etil-alkohol-fluxus, ill. a permeátumba átjutott egyéb komponensek együttes fluxusa.

15. táblázat. Tokaji Hárslevelű pervaporációjának eredményei.

Hőmérséklet, [°C]	Permeátum fluxus, [kg/(m ² h)]	Permeátum sűrűsége [g/cm ³]	Etil-alkohol koncentráció a permeátumban, [térfogat %]
40	0,287	0,95210	38,506
50	0,548	0,95355	37,640
60	0,829	0,95575	36,112
70	1,200	0,95715	35,125

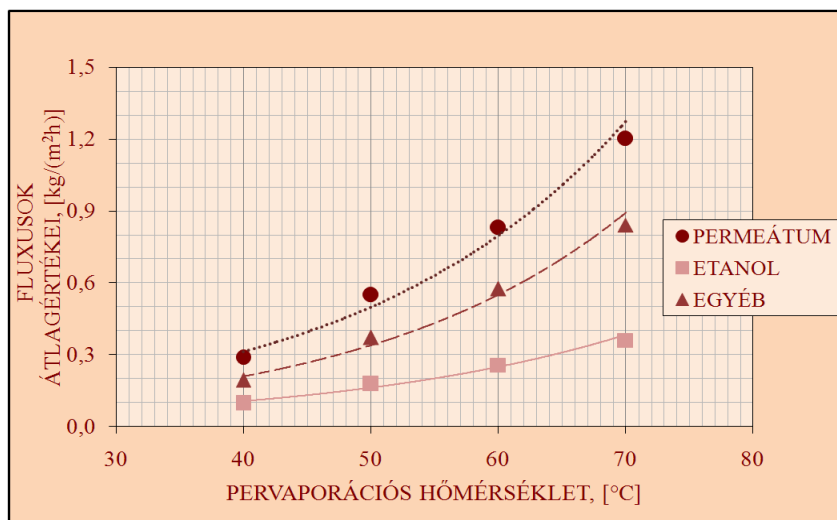
A borretentátum etil-alkohol-összetétele alapján megállapíthatjuk, hogy a hőmérséklet növelésével alacsonyabb alkohol-koncentrációk alakulnak a végtermékben, ennél fogva a pervaporatív alkoholcsökkentésnél kizárólag az alkohol-összetételt tekintve a magasabb hőmérséklet alkalmazása a kedvezőbb (26. ábra).



26. ábra. Tokaji Hárslevelű pervaporatív alkoholcsökkentésének eredményei: a borretentátum alkoholtartalma

5.1.1 Pervaporációs alkoholcsökkentés

Aktiválási energia. A teljes permeátum ill. az alkohol és a permeátum egyéb alkotóinak (többnyire víz) fluxus-emelkedése a hőmérséklettel exponenciális és a szakirodalomból jól ismert Arrhenius típusú egyenlettel írható le, [RAUTENBACH, 1997]. Az egyenlet logaritmus alakjából a pervaporatív elválasztás jellemzőjeként az összetevők aktiválási energiáit, az egyenesek meredekségéből kaphatjuk, míg a tengelymetszetekből a fizikai tartalom nélküli elő exponenciális faktorok számíthatók (16. táblázat).



27. ábra. Fluxusok átlagértékeinek változása a hőmérséklettel.

$$\ln J = -\frac{E_0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln J_0 \quad (23)$$

Ahol:

J – fluxus [kg/(m²h)],

E_0 – aktiválási energia [kJ/mol],

R – egyetemes gázállandó 8,314 [kJ/(kmol K)],

T – abszolút hőmérséklet [K],

J_0 – elő-exponenciális faktor [kg/m²h].

16. táblázat. A permeátum összetevők aktiválási energia és elő-exponenciális faktor értékei.

	Aktiválási energia	Elő-exponenciális faktor
Permeátum	$E_0 = 42,17 \text{ kJ/mol}$	$J_0 = 3,30 \cdot 10^6 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$
Etil-alkohol	$E_{0,E} = 39,10 \text{ kJ/mol}$	$J_{0,E} = 3,38 \cdot 10^6 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$
Egyéb összetevők	$E_{0,V} = 43,58 \text{ kJ/mol}$	$J_{0,V} = 3,80 \cdot 10^6 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$

Arhenius paramétereinek ismeretében, a mért fluxusértékekre exponenciális görbék illeszthetők (27. ábra). A membrán aktiválási energiája az alkalmazott membrán halmazállapot változással kísért transzmembrán pervaporatív anyagátbocsátásának legfőbb mutatója [XIANSHE és HUANG, 1996]. A membránra és az azon keresztül átpárolgott anyagra együttes jellemző. Azonban az anyagátviteli jelenség bonyolultsága miatt, konkrét meghatározása nehézségekbe ütközik, ezért pontos, fizikai tartalommal bíró definíciót a szakirodalomban sem találunk rá.

5.1.2 Pervaporáció matematikai modellezése

A szétválasztás jellemzői az Arhenius paraméterek alapján modellezhető (16. táblázat).

Permeátum összetétel. Feltételezve, hogy a permeátum oldali etil-alkohol-koncentráció kifejezhető az etil-alkohol és a teljes permeátum fluxus hányadosaként, felírható, hogy

$$x_{P,E} = \frac{J_E}{J} = \frac{J_{0,E} \cdot e^{-\frac{E_{0,E}}{R \cdot T}}}{J_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{R \cdot T}}} = \frac{J_{0,E}}{J_0} \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,E}}{R \cdot T}} = K_E \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,E}}{R \cdot T}} \quad (24)$$

Ahol:

$x_{P,E}$ – a permeátum etil-alkohol koncentrációja [kg/kg],

J_E – etil-alkohol fluxus [kg/(m²h)]

J – a permeátum teljes fluxusa [kg/(m²h)],

$J_{0,E}$ – etil-alkohol fluxus elő-exponenciális faktora [kg/(m²h)],

J_0 – a permeátum teljes fluxusának elő-exponenciális faktora [kg/(m²h)],

$E_{0,E}$ – etil-alkohol aktiválási energiája [kJ/mol],

E_0 – a teljes permeátum aktiválási energiája [kJ/mol],

R – egyetemes gázállandó [kJ/(kmolK)],

T – a pervaporáció hőmérséklete [K],

K_E – állandó, elő-exponenciális faktor-hányados [-].

Hasonlóan a permeátum egyéb alkotóira:

$$x_{P,V} = K_V \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,V}}{R \cdot T}} \quad (25)$$

Ahol:

$x_{P,V}$ – a permeátum egyéb alkotóinak együttes koncentrációja [kg/kg],

$E_{0,V}$ – a permeátum egyéb alkotóinak aktiválási energiája [kJ/mol],

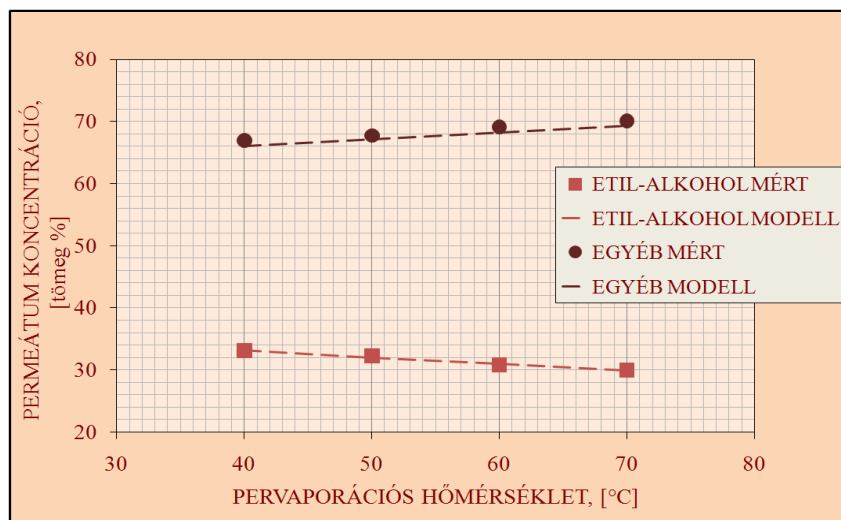
K_V – állandó, elő-exponenciális faktor-hányados [-].

Az (24) és (25) egyenletbe a 16. táblázat eredményeit behelyettesítve a hőmérséklet függvényében kapjuk a permeátum etil-alkohol-, ill. egyéb alkotóinak összetételét.

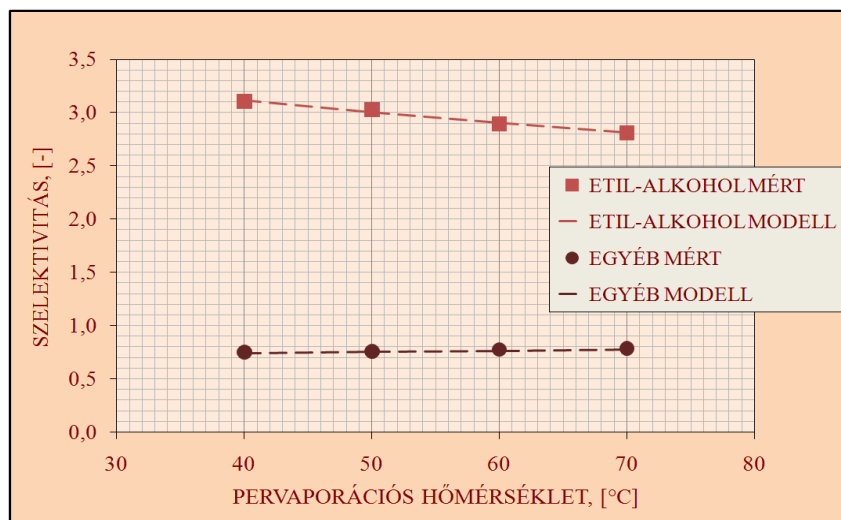
$$x_{P,E} = 0,10 \cdot e^{\frac{368,92}{T}} \quad (26)$$

$$x_{P,V} = 1,15 \cdot e^{\frac{-169,69}{T}} \quad (27)$$

A mért permeátum koncentrációkra az (26) és (27) egyenlet szerint modell illeszhető (28. ábra).



28. ábra. Permeátum összetétel, modellillesztés mérési pontokra.



29. ábra. Membrán szelektivitás, modellillesztés mérési pontokra.

Szelektivitás. A membrán etil-alkohol szelektivitása a fentiek alapján kalkulálható (29. ábra):

$$\beta_E = \frac{x_{P,E}}{x_{F,E}} = \frac{1}{x_{F,E}} \cdot K_E \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,E}}{R \cdot T}} \quad (28)$$

$$\beta_E = 0,94 \cdot e^{\frac{368,92}{T}} \quad (29)$$

Ahol:

β_E – SULZER 1060 membrán etil-alkohol szelektivitása [-].

Hasonlóan a permeátum egyéb alkotóira:

$$\beta_V = \frac{1}{x_{F,V}} \cdot K_V \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,V}}{R \cdot T}} \quad (30)$$

$$\beta_V = 1,29 \cdot e^{\frac{-169,69}{T}} \quad (31)$$

Ahol:

β_V – SULZER 1060 membrán szelektivitása a permeátum egyéb alkotóira nézve [-].

Szétválasztási tényező. A szétválasztási tényezők a szelektivitások hányadosai; etil-alkoholnál:

$$\alpha_E = \frac{\beta_E}{\beta_V} = \frac{x_{F,V}}{x_{F,E}} \cdot \frac{K_E}{K_V} \cdot e^{\frac{E_{0,V} - E_{0,E}}{R \cdot T}} \quad (32)$$

$$\alpha_E = 0,73 \cdot e^{\frac{538,61}{T}} \quad (33)$$

Ahol:

α_E – SULZER 1060 membrán etil-alkoholra vonatkoztatott szétválasztási tényezője [-].

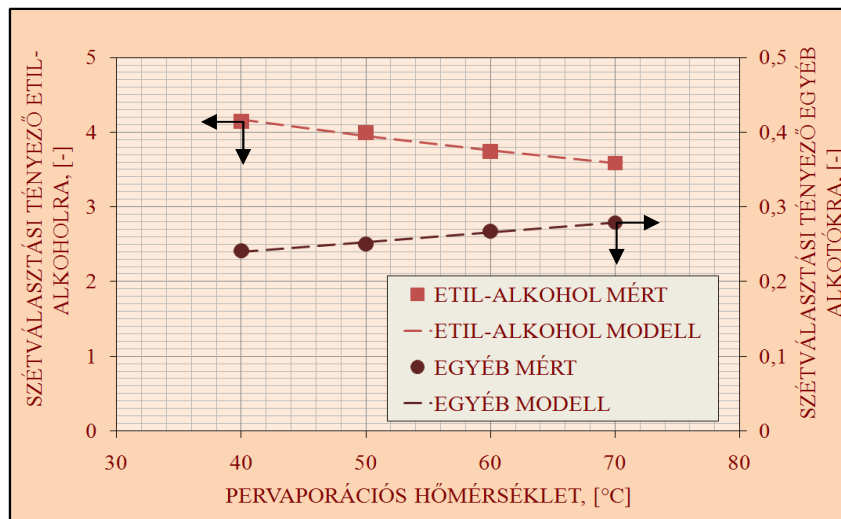
Hasonlóan a permeátum egyéb alkotóira:

$$\alpha_V = \frac{x_{F,E}}{x_{F,V}} \cdot \frac{K_V}{K_E} \cdot e^{\frac{E_{0,E} - E_{0,V}}{R \cdot T}} \quad (34)$$

$$\alpha_V = 1,37 \cdot e^{\frac{-538,6}{T}} \quad (35)$$

Ahol:

α_V – SULZER 1060 membrán szétválasztási tényezője a permeátum egyéb alkotóira vonatkoztatva [-].



30. ábra. Szétválasztási tényezők, modellillesztés mérési pontokra.

Pervaporációs szeparációs index. A pervaporációs szeparációs index a permeátum fluxus és a szétválasztási tényező szorzata:

$$PSI_E = J \cdot \alpha_E = \frac{x_{F,V}}{x_{F,E}} \cdot \frac{J_{0,E}}{J_{0,V}} \cdot e^{\frac{E_{0,E} - E_0 - E_{0,V}}{R \cdot T}} \quad (36)$$

$$PSI_E = 7,46 \cdot e^{\frac{-5610,7}{T}} \quad (37)$$

Ahol:

PSI_E – SULZER 1060 membrán etil-alkoholra vonatkoztatott szeparációs indexe [kg/(m²h)].

Hasonlóan a permeátum egyéb alkotóira:

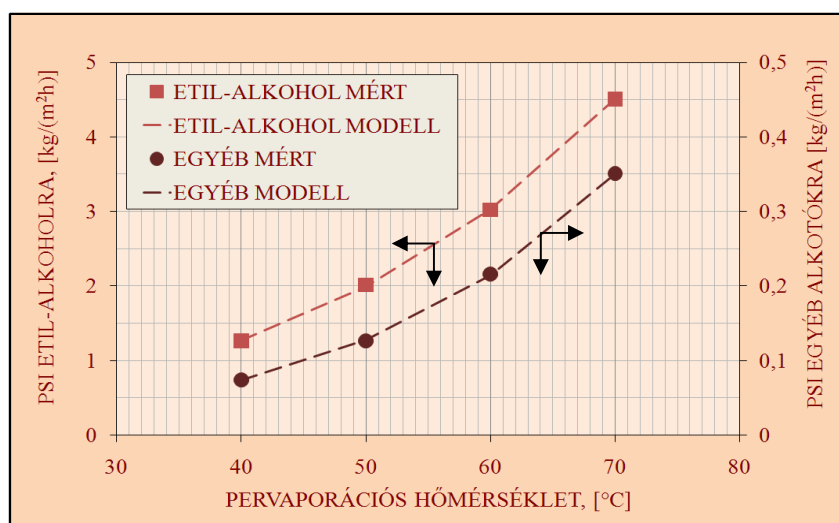
$$PSI_V = \frac{X_{F,E}}{X_{F,V}} \cdot \frac{J_{0,V}}{J_{0,E}} \cdot e^{\frac{E_{0,V}-E_0-E_{0,E}}{R \cdot T}} \quad (38)$$

$$PSI_V = 0,14 \cdot e^{\frac{-4533,5}{T}} \quad (39)$$

Ahol:

PSI_V – SULZER 1060 membránszeparációs indexe a permeátum egyéb alkotóira vonatkoztatva [kg/(m²h)].

A pervaporációs mutatók exponenciális változását a hőmérséklettel, a fentiekben ismertetett Arrhenius paramétereken alapuló pervaporatív modell írja le (31. ábra).



31. ábra. Pervaporációs szeparációs index (PSI), modellillesztés mérési pontokra.

A hőmérséklettel javul a permeátum fluxus, de romlik a permeátum etil-alkohol összetétele, a membrán etil-alkohol-szelektivitása és szétválasztási tényezője. Ezzel együtt, a permeátum egyéb alkotóinak pervaporatív mutatói a hőmérséklettel javuló tendenciát követnek, amit az exponenciális kitevők negatív értékei is jeleznek. A pervaporációs szeparációs index két pervaporatív jellemző, a fluxus és a szétválasztási tényező együttes hatását mutatja be. Mivel a fluxus változása a hőmérséklettel intenzívebben emelkedik, mint ahogy a membrán etil-alkohol szétválasztási tényezője romlik, így az exponenciális kitevő negatív lesz, azaz az etil-alkohol PSI értékei a hőmérséklettel emelkednek. A permeátum egyéb alkotóinál mind a fluxus, mind a szétválasztási tényező javul, így a pervaporációs szeparációs index is emelkedő tendenciát követ.

A fenti jelenségek a membrán polimer szerkezetében bekövetkező változásoknak köszönhető. FUJITA (1961) szerint a polimerláncok hőmérséklettel gyorsuló „hőmozgásokat” végeznek, aminek következtében a membrán struktúrában helyenként üres tér keletkezik, lokális szabad térfogatok jönnek létre. A flexibilis térfogat-növekedés csökkenti a diffúziós anyagátadáshoz szükséges energiát. A diffundáló molekulák számára mindez elősegíti az áthaladást, javul a permeáció és emelkedik a permeátum fluxus. Ugyanakkor a szabad térfogatokban az etil-alkohol molekulák mellett több vízmolekula is intenzívebb diffúzióra képes, ami viszont rontja a szétválasztást.

Az oldódás-diffúzió modell szerint a pervaporatív anyagátadás során, a pervaporálódó etil-alkohol molekulák a folyadékoldali határretegéből beoldódnak a membránba. Az etil-alkohol oldhatósága azonban a membrán polimerjében a hőmérséklettel csökken, így a membrán romló etil-alkohol-szelektivitását annak etil-alkohol-oldhatósága is befolyásolja.

A hőmérséklet emelésével, a folyamat eredményessége összességében javul (PSI), viszont romlik a szelektivitás és csökken a szeparációs faktor. A pervaporációs energia-befektetés így csak egy bizonyos pontig növeli a kihozatalt, ezen a munkaponton túl az alkohol kivonás hatásfoka csökken.

5.1.3 A membránfelület számítása

A pervaporatív modell felhasználásával az eljárás tervezésekor meghatározható a gazdasági számítások alapvető keresztmetszete, a kivitelezéshez szükséges membránfelület nagysága, szakaszos üzemmód esetén. A membránfelületet kifejezhetjük a permeátum mennyisége, a teljes fluxus és a pervaporációs idő segítségével:

$$A = \frac{\rho_P \cdot V_P}{J \cdot \tau} \quad (40)$$

Ahol:

A – a pervaporációs membrán felülete [m^2],

ρ_P – a permeátum sűrűsége [kg/m^3],

V_P – a borpermeátum térfogata [m^3],

J – a borpermeátum fluxusa [$kg/(m^2h)$],

τ – pervaporáció időtartama [h].

A 99/2004 (VI. 3.) FVM rendelet (a borok előállításáról) értelmében csökkentett alkoholtartalmú borok alkoholkoncentrációja 0,5 és 4 térfogat % között lehet, így részleges alkohol kivonásnál minimum 4 térfogat % alkohol tartalom eléréséig folytatható az eljárás.

A pervaporatív művelet anyagmérlegéből kifejezhető a távozó permeátum térfogata:

$$V_P = V_F \cdot \frac{v_{F,E} - v_{R,E}}{v_{P,E} - v_{R,E}} \quad (41)$$

Ahol:

V_F – a betáplált bor térfogata [m^3],

$v_{F,E}$ – a betáplált bor, alkohol-koncentrációja [térfogat %].

$v_{R,E}$ – a csökkentett alkoholtartalmú bor alkohol-koncentrációja [térfogat %].

$v_{P,E}$ – a borpermeátum alkohol-koncentrációja [térfogat %].

A kívánt retentátum-koncentráció eléréséhez szükséges pervaporációs membránfelület nagyságát, a (40) egyenlet (41) egyenletbe való behelyettesítésével kapjuk.

$$A = \frac{\rho_P \cdot V_F}{J_0 \cdot e^{\frac{-E_0}{R \cdot T}} \cdot \tau} \cdot \frac{v_{F,E} - v_{R,E}}{v_{P,E} - v_{R,E}} \quad (42)$$

Ahol:

$$v_{P,E} = \frac{\frac{K_E}{\rho_E} \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,E}}{R \cdot T}}}{\frac{K_E}{\rho_E} \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,E}}{R \cdot T}} + \frac{K_V}{\rho_V} \cdot e^{\frac{E_0 - E_{0,V}}{R \cdot T}}} \quad (43)$$

Ahol:

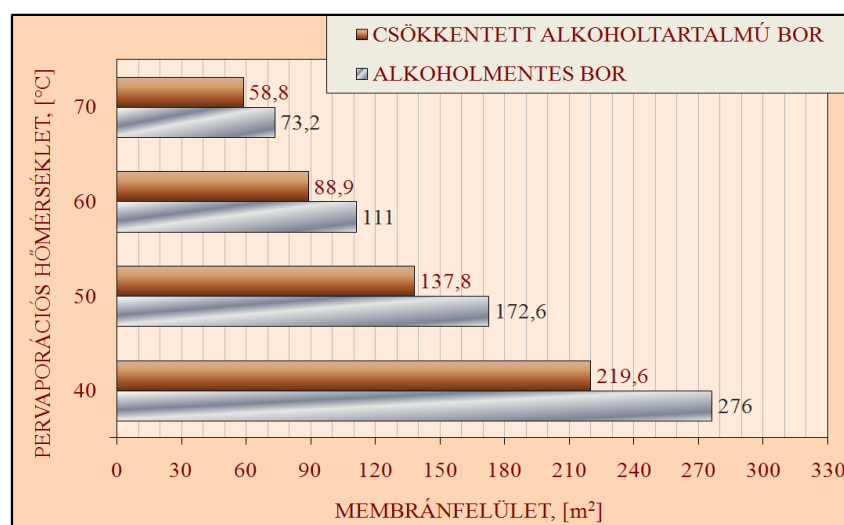
ρ_E – etil-alkohol sűrűsége [kg/m^3], [PERRY, 1968],

ρ_V – a permeátum egyéb alkotóinak sűrűsége (vonatkoztatási alap: víz) [kg/m^3].

Teljes alkoholmentesítéskor, ha $v_{R,E}=0$, akkor

$$A = \frac{\rho_P \cdot V_F \cdot v_{F,E}}{J_{0,E} \cdot e^{\frac{-E_{0,E}}{R \cdot T}} \cdot \tau} \quad (44)$$

Csökkentett alkoholtartalmú bor előállításához a kevesebb etil-alkohol mennyiség eltávolítása miatt, ugyanazon hőmérsékleten az alkoholmentes borhoz képest kisebb membránfelület szükséges. Ugyanakkor a hőmérséklet emelkedésével a részleges és teljes alkohol kivonáshoz rendelhető membránfelületek közötti különbség az erősödő fluxusok miatt csökken (32. ábra).



32. ábra. Alkoholcsökkentéshez szükséges membránfelület, csökkentett alkoholtartalmú (4 térfogat %) és alkoholmentes (0,5 térfogat %) borok pervaporációjához.

Magasabb hőmérsékleten az intenzívebb fluxusnak köszönhetően mind a teljes, mind pedig a részleges etil-alkohol eltávolítás esetében kisebb felületű pervaporációs membrán is elegendő. Ennek jelentősége a membrántechnikai folyamattervezésében van. A gyártó cégek ui. a pervaporációs membrán-moduljaik, ill. berendezéseik árát a szükséges membránfelület függvényében állapítják meg [ATRA, 2000].

5.1.4 A pervaporáció gazdaságosságának számítása

Az 5.1.2 és 5.1.3 fejezetben bemutatott matematikai modellek alapján a következőkben a pervaporatív eljárás műszaki-gazdaságossági elemzésére térek ki. A naponta 5 m^3 Tokaji Hárslevelű

alkohol-csökkentésére kidolgozott kalkulációk során, a beruházási és üzemeltetési költségek becslését ATRA (2000) szerint végeztem el. A csökkentett alkoholtartalmú bor ($v_{R,E} < 4$ térfogat %) és alkoholmentes bor ($v_{R,E}=0$ térfogat %) előállításának gazdaságossági elemzését a bor pervaporáció teljes hőmérséklettartományában, a 20°C-os betáplálási hőmérséklet és 92,2 °C-os forrpon között mutatom be.

E műszaki-gazdaságossági számítások alapot nyújtanak arra, hogy a műveleti költségeket tekintve a borpervaporáció összehasonlíthatóvá váljon más eljárásokkal. Mivel az alapanyag költségek és a személyi ráfordítások feltételezhetően minden eljárásnál ugyanolyan kiadást jelentenek, így számításaimban erre külön nem térek ki.

5.1.4.1 Pervaporációs membránegység

A szükséges membránfelület ismeretében a pervaporációs membránegység ára a SULZER 1060 (PERVAP 1060) membrán gyártója által közölt árajánlat (SULZER CHEMTECH LTD, Németország) alapján költségfüggvénnyel (45) számítható. Ez tartalmazza a SULZER 1060 (PERVAP 1060) membránt, valamint membránt magába foglaló modult.

$$C_{PV} = 1,52 \cdot 10^6 \cdot A^{0,54} \quad (45)$$

Ahol:

C_{PV} – a pervaporációs membránegység ára [Ft].

Az összeg egyszeri kiadásként jelentkezik. Az éves költség számításához a berendezés amortizációját figyelembe véve térhetünk át [Ft/év] dimenzióra. ATRA (2000) szerint a pervaporációs egységen belül a membrán beruházási költsége 10-30 %-ra tehető, elhasználódása 2-4 év. A saválló acél modul amortizációja 10 év. Ez alapján a két tétel beruházási költsége:

$$B_M = 0,2 \cdot \frac{C_{PV}}{E_M} \quad (46)$$

$$B_E = 0,8 \cdot \frac{C_{PV}}{E_E} \quad (47)$$

Ahol:

B_M – Membrán beruházási költség [Ft/év],

B_E – A pervaporációs berendezés egyéb költsége [Ft/év],

E_M – A membrán amortizációs ideje [év],

E_E – A pervaporációs berendezés egyéb alkatrészeinek amortizációs ideje [év].

5.1.4.2 Tartályok

A táptartály és a borpermeátum tartály-költsége, a 10 év amortizációs idő, valamint a tartályok m^3 -kénti egységára alapján kapható meg, amelyet a DOW cég árajánlata 325000 Ft/ m^3 -ben állapít meg.

$$B_{TF} = C_T \cdot \frac{T_F}{E_T} \quad (48)$$

$$B_{TP} = C_T \cdot \frac{T_P}{E_T} \quad (49)$$

Ahol:

T_F – a táptartály térfogata [m^3],

T_P – a borpermeátum tartály térfogata [m^3],

$B_{T,F}$ – a táptartály beruházási költsége [Ft/év],

$B_{T,P}$ – a borpermeátum tartályánk beruházási költsége [Ft/év],

C_T – a tartályok m^3 -kénti egységára [Ft/ m^3],

E_T – a tartályok amortizációs ideje [év].

5.1.4.3 Hűtés beruházási költsége

A hűtéshez szükséges hőcserélő beruházási költsége a hőátadó felület nagyságától függ [REKNAGEL és mtsai., 2000].

$$B_H = 100584 \cdot A_H^{0,7} \quad (50)$$

A hűtőfelület mértéke a hőcserélő méretezése alapján számítható:

$$A_H = \frac{\rho_P \cdot V_P \cdot (c_{P,P} \cdot \Delta t_{PV} + r_P)}{k \cdot \Delta t_{köz}} \quad (51)$$

Ahol:

B_H – a hőcserélő beruházási költsége (hűtéshez) [Ft/év],

A_H – a hőcserélő szükséges felülete a lehűtéshez [m^2],

V_P – a permeátum térfogatárama [m^3/h],

r_P – a permeátum párolgáshője [kg/kJ],

$c_{P,P}$ – a permeátum hőkapacitása [kJ/kg K],

$\Delta t_{köz}$ – logaritmusos közepes hőmérséklet-különbség [K],

Δt_{PV} – a lehűtés hőmérséklet-különbsége [K],

k – hőátbocsátási együttható, $k=1$ [kW/(m^2K)], [REKNAGEL és mtsai., 2000].

A REGALE KFT által közölt árajánlat alapján a 35,6 kW hűtési teljesítményű BLUE BOX EPSILON CF/LE típusú kompresszoros hűtőgép ára: 1 650 000 Ft.

5.1.4.4 Fűtés beruházási költsége

A fűtéshez szükséges hőcserélő beruházási költsége, a fűtési teljesítmény alapján, az APV cég árajánlata szerint a következő összefüggéssel határozható meg, ahol berendezésekhez 10 éves amortizációs időtartam rendelhető.

$$B_F = 6238 \cdot Q_F^{0,77} \quad (52)$$

$$Q_F = c_{P,F} \cdot \rho_F \cdot V_F \cdot \Delta t_{fel} / 3600 \quad (53)$$

Ahol:

B_F – a hőcserélő beruházási költsége (fűtéshez) [Ft],

Q_F – fűtési teljesítmény [kW],

V_F – a betáplált bor térfogatárama [m^3/h],

$c_{P,F}$ – a bor hőkapacitása [kJ/kg K],

Δt_{fel} – a felmelegítés hőmérséklet-különbsége [K].

5.1.4.5 Szivattyúk beruházási költsége

A K-TECH SZIVATTYÚ KERESKEDELMI KFT ajánlata alapján kiválasztott két borszivattyú közül a tápszivattyú 2,5 m^3/h -ra szállítási teljesítményre képes ROVER BE-M 25 HP 0.80 típusú

berendezés, melynek beszerzési ára: 22 500 Ft. A permeátum szivattyú ROVER BE-M 20 CE 0.50 típusú 1,7 m³/h teljesítményű borszivattyú, beszerzési ára: 16 100 Ft. A vizsgált pervaporációs tartományban keletkező permeátum-gőzök elszívása biztosítható 100 m³/h szívóteljesítményű BUSH R5-00100-F-RA típusú vákuumszivattyúval, ORAVECZ ÉS TÁRSA KFT ajánlata szerint a berendezés beszerzési ára: 703800 Ft. A berendezésekhez 10 éves amortizációs időtartam rendelhető.

5.1.4.6 Csővezetékek szerelvények beruházási költsége

A félüzemi berendezéshez szükséges szerelvények és műszerek (3 db NA25 gömbcsap, 2 manométer, 2 hőmérő, 1 rotaméter, és 20 m NA25 ÉCSV WNR 1.4301 csővezeték) beszerzési ára: 822000 Ft, (Forrás: FVM–AGRÁR-VIDÉKFEJLESZTÉSI FŐOSZTÁLY, A bor és pezsgő készítés gépei, technológiai, gépkatalógus; PIPELINE KFT szóbeli ajánlat).

5.1.4.7 Fűtés üzemeltetési költsége

A fűtés üzemeltetési költsége a gőz fajlagos árától (0,92 Ft/MJ), (Forrás: MAGYAR ENERGIAHIVATAL, 2009. április) az éves üzemeltetési órák számától valamint a fűtési teljesítménytől függ. Az üzemidő napi 2 x 8 órában, valamint napi 2 óra tisztítási időben határozható meg. Ennek megfelelően az éves üzemidő: 5940 óra.

$$E_F = C_{G2} \cdot Q_F \cdot \tau_{et} \quad (54)$$

E_F – a fűtés üzemeltetési költsége [Ft/év],

Q_F – fűtési teljesítmény [kJ/h],

C_{G2} – a gőz fajlagos ára [Ft/MJ],

τ_{et} – éves üzemidő [h].

5.1.4.8 Hűtés üzemeltetési költsége

A hűtés üzemeltetési költségéhez ki kell számítani a hűtés teljesítmény-szükségletét.

$$Q_H = \rho_P \cdot V_P \cdot (c_{p,P} \cdot \Delta t_{pV} + r_p) / 3600 \quad (55)$$

Ahol:

Q_H – hűtési teljesítmény [kW].

20°C-os betáplálás mellett a pervaporációs intervallumhoz 23-34 kW hűtési teljesítmény tartozik. Ez $\varepsilon=2,94$ fajlagos teljesítményű BLUE BOX EPSILON CF/LE típusú kompresszoros hűtőgéppel biztosítható. Ez alapján a villamos teljesítmény 12,1 kW. A villamos energia egységára 20 Ft/kWh (Forrás: MAGYAR ENERGIAHIVATAL, 2009. április). Ebből a 70 %-os hatásfokkal üzemelő kompresszor üzemeltetési költsége: 4,11 millió Ft/év (56).

$$E_H = \frac{C_V \cdot P_K \cdot \tau_{et}}{\eta_k} \quad (56)$$

Ahol:

E_H – Hűtés üzemeltetési költsége[Ft/év],

C_V – A villamos energia egységára [Ft/kWh].

P_K – Kompresszor teljesítménye[kW],

η_k – Kompresszor hatásfoka[-].

5.1.4.9 Szivattyúk üzemeltetési költsége

A pervaporációs berendezésbe épített szivattyúk éves üzemeltetési költsége függ azok villamos teljesítményétől, hatásfokától (70 %), a villamos energia egységárától valamint az éves üzemeltetési órák számától. [KÓSA és mtsai., 1997]. ROVER BE-M 25 HP 0.80 tápszivattyú villamos teljesítménye: 0,71 kW, a ROVER BE-M 25 HP 0.50 permeátum szivattyúé pedig 0,34 kW. Ez alapján a szivattyúk üzemeltetési költsége: 356 400 Ft/év (57.).

$$E_{SZ} = \frac{P_{SZ} \cdot C_v \cdot \tau_{et}}{\eta_{SZ}} \quad (57)$$

Ahol:

P_{SZ} – Szivattyúk teljesítményszüksége [kW],

E_{SZ} – Szivattyúk üzemeltetési költsége [Ft/év],

η_{SZ} – Szivattyúk hatásfoka [-].

5.1.4.10 Vákuum költsége

A vákuumszivattyú üzemeltetési költsége függ az adott permeátum gőzáram elszívását biztosító berendezés villamos teljesítményétől, hatásfokától (70 %), és az éves üzemeltetési órák ismeretében a villamos energia egységárától [ATRA, 2000]. A 100 m³/h szívóteljesítményű BUSH R5-00100-F-RA típusú vákuumszivattyú villamos teljesítménye: 2,2 kW. A fentiek alapján a vákuumszivattyú üzemeltetési költsége: 746 743 Ft/év (58).

$$E_{VSZ} = \frac{P_{VSZ} \cdot C_v \cdot \tau_{et}}{\eta_{VSZ}} \quad (58)$$

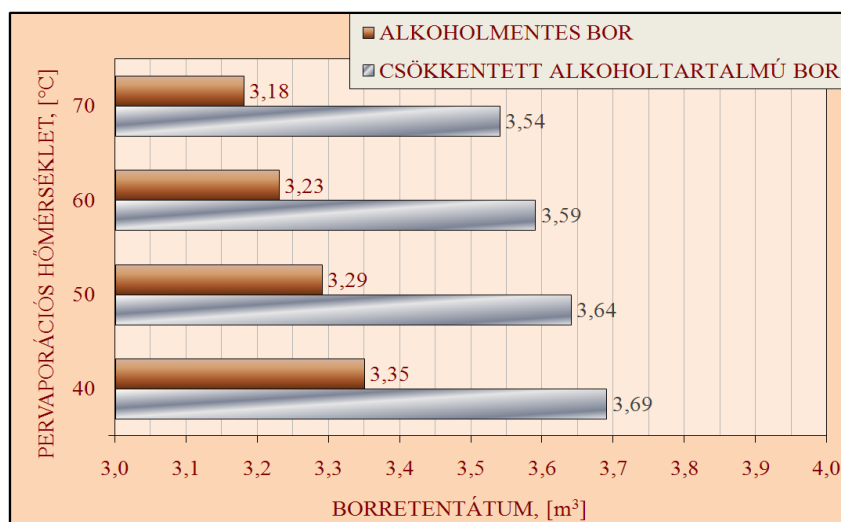
Ahol:

q_p – Permeátum gőzáram [m³/h],

P_{VSZ} – Vákuumszivattyú teljesítményszüksége [kW],

E_{VSZ} – Vákuumszivattyú üzemeltetési költsége [Ft/év],

η_{VSZ} – Vákuumszivattyú hatásfoka [-].



33. ábra. Pervaporatív alkoholsökkentés végterméke, csökkentett alkoholtartalmú [4 térfogat %] és alkoholmentes [0,5 térfogat %] Tokaji Hárslevelű előállításakor, 5 m³/nap betáplálásnál.

A kísérleti pervaporációs hőfokokra kidolgozott számítások alapján megállapíthatjuk, hogy a pervaporációs anyagátadásban a hőmérséklet központi szerepet tölt be. Magasabb hőmérsékleten ui. jobb a borpermeátum fluxusa, ami gyorsabb termékkinyerést von maga után. Ugyanakkor a hőmérséklettel romlik a membrán etil-alkohol leválasztási hatásfoka és szétválasztási képessége.

Így, bár gyorsabb a permeátum kinyerés, mégis kevesebb, az elválasztás szempontjából kedvező komponens képződik (33. ábra). Ennek következtében alacsonyabb hőmérsékleten több végterméket lehet előállítani, mivel ekkor a permeátumba a borból az alkoholon túl további alkotórészek kevésbé pervaporálódnak. A vizsgált körülmények között a csökkentett alkoholtartalmú bor és az alkoholmentes bor közötti etil-alkohol összetételbeli különbség, különböző hőmérsékleten a borretentátumot mennyiségi eltérésénél is jelentkezik, ahol azonos kategórián belül a hőmérséklettel is változó termékmennyiségek figyelhetők meg.

A fluxus a borpermeátum kihozatalt, ezzel együtt a pervaporatív alkoholcsökkentés eredményességét határozza meg. A jobb fluxus alacsonyabb membránfelület igényt és beruházási költséget jelent. A kísérleti hőfokokra végzett költségbecslésből kitűnik, hogy a pervaporációs membránok viszonylag magas ára mellett mindez fontos szempont az investícióban, különösen a további berendezések nagyságrenddel alacsonyabb kiadása tükrében (17. táblázat).

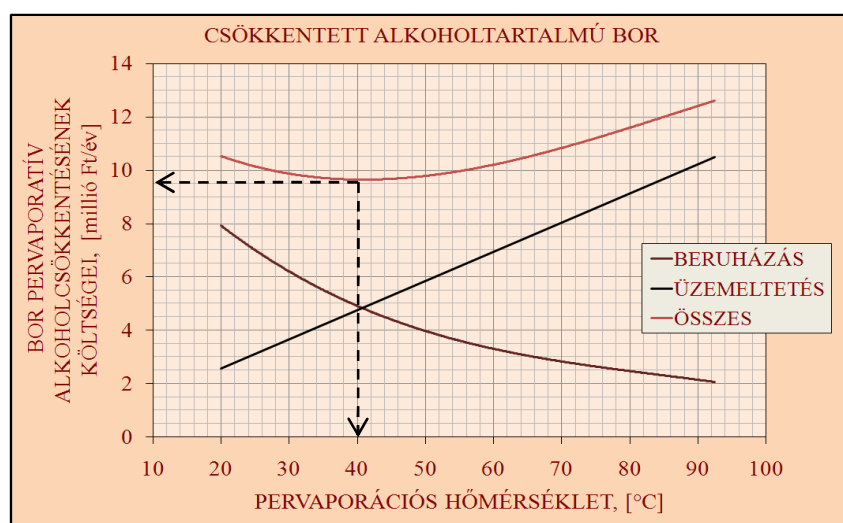
A tartályok és az előmelegítés beruházási költsége gyakorlatilag elhanyagolható a pervaporatív berendezéshez képest. Mivel a költségbecslés minden hőmérsékleten azonos mennyiségből indult ki, a tartályok kiadásai egyébként sem változnak. Az előmelegítéshez szükséges hőcserélő beruházási költsége a felületigényből fakadóan kismértékben nő a magasabb betáplálási hőmérséklettel.

17. Táblázat. Csökkentett alkoholtartalmú Tokaji Hárslevelű [4 térfogat %] előállításának költségei, 5 m³/nap betáplálásnál.

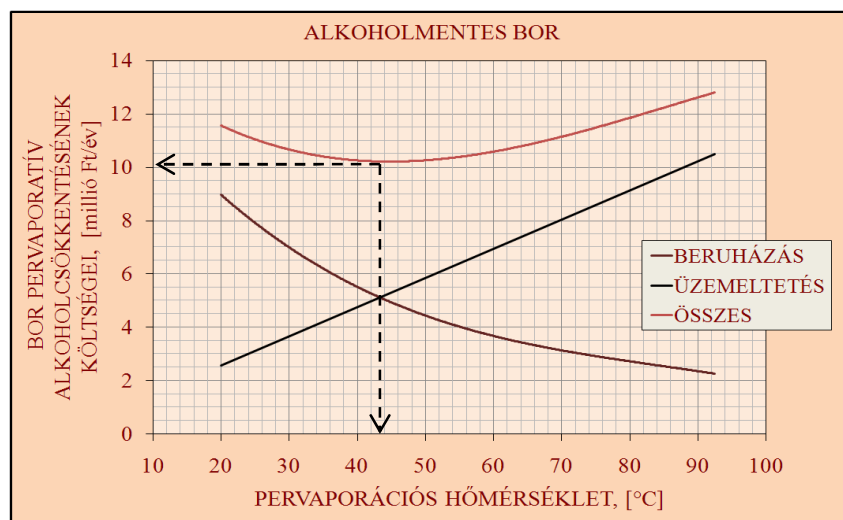
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Beruházási költségek [Ft/év]				
Pervaporációs berendezés	4 176 799	3 242 744	2 555 980	2 042 678
Tartályok	205 225	206 857	208 458	210 029
Előmelegítés	23 398	32 059	40 146	47 867
Hűtés	183 072	190 212	197 173	203 976
Csővek, szerelvények, szivattyúk	321 440	321 440	321 440	321 440
Összesen	4 909 936	3 993 310	3 323 199	2 825 990
Üzemeltetési költségek [Ft/év]				
Előmelegítés	2 131 436	3 208 343	4 296 913	5 399 670
Hűtés	2 053 543	2 053 543	2 053 543	2 053 543
Szállítás	178 200	178 200	178 200	178 200
Vákuum	373 371	373 371	373 371	373 371
Összesen	4 736 550	5 813 457	6 902 027	8 004 784
Teljes költség [Ft/év]	9 646 486	9 806 767	10 225 226	10 830 774
Fajlagos termék költség [Ft/L]	7,93	8,18	8,64	9,28

Az üzemeltetési költségek legnagyobb tétele az előmelegítés, amely a pervaporációs hőmérséklettel emelkedik, 70 °C-on már több mint kétszerese a 40 °C-os előmelegítés ráfordításának. A hűtés üzemeltetési költsége alig változik, mivel a hűtéshez szükséges energiaigényt lényegesen nem befolyásolja a keletkező permeátumot mennyiségi eltérése, hasonló a helyzet a szivattyúk és vákuumszivattyúk üzemeltetéssel kapcsolatos kiadásainál is.

Amíg a vizsgált hőfok-tartományban a beruházási költségek a hőmérséklettel csökkennek a pervaporációs berendezés kisebb membrán felület igényéből adódóan, addig az üzemeltetés ráfordításai nőnek, döntően a drágább előmelegítésből következően.



34. ábra. Csökkentett alkoholtartalmú [4 térfogat %] Tokaji Hárslevelű pervaporatív alkoholsökkentésének költségei a hőmérséklet függvényében.

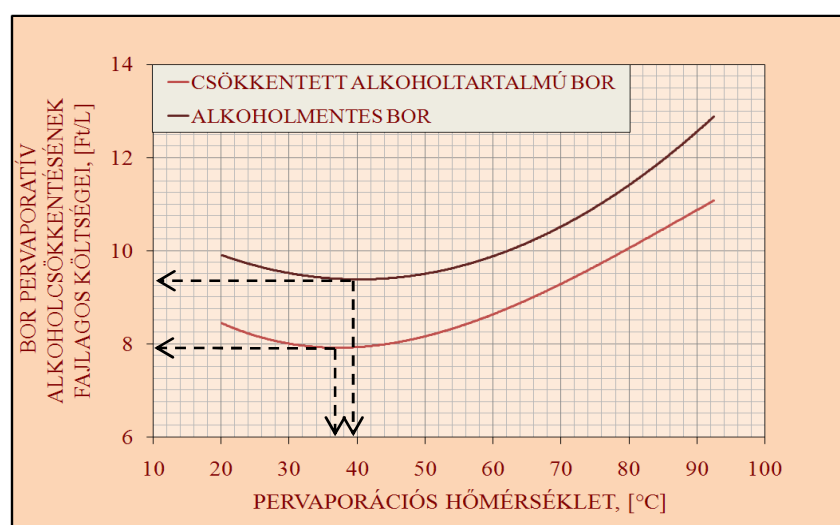


35. ábra. Alkoholmentes [0,5 térfogat %] Tokaji Hárslevelű pervaporatív alkoholsökkentésének költségei a hőmérséklet függvényében.

Hasonló tendencia figyelhető meg a fajlagos költségek alakulásánál is. Az egységnyi végtermékre vetített előállítási költséget, a ráfordítások mellett a termelékenység is befolyásolja. A vizsgált hőmérsékletek közül, így 70 °C-on a legdrágább 1 L csökkentett alkoholtartalmú bor előállítása.

Az optimális üzemeltetési hőmérséklet pontos megválasztásánál a teljes pervaporációs tartományt figyelembe kell vennünk, ami a 20 °C-os betáplálási hőmérséklettől a 92,28 °C-os forrpontra terjed. A matematikai modell és a tervezési egyenletek alapján a teljes pervaporációs tartományban a beruházási és üzemeltetési költségek alakulását csökkentett alkoholtartalmú és alkoholmentes bor esetén a 34-35. ábra szemlélteti. Az ábrák bemutatják, hogy a csökkentett alkoholtartalmú bor költségei kedvezőbbek, előállításuk a kisebb alkohol eltávolítási igényből adódóan gazdaságosabb az alkoholmentes képest.

Az összköltség-görbe minimuma csökkentett alkoholtartalmú bor esetén 40 °C-nál, míg alkoholmentesnél 44 °C-on van. Előbbihez ekkor 9,65 millió Ft/év, utóbbihoz 10,21 millió Ft/év minimum költség tartozik.



36. ábra. Bor pervaporatív alkoholcsökkentésének fajlagos előállítási költsége alkoholmentes [0,5 térfogat %] és csökkentett alkoholtartalmú [4 térfogat %] Tokaji Hárslevelű előállításakor.

Az összköltség minimum azonban nem esik egybe az alkoholmentes és a csökkentett alkoholtartalmú borok előállításának optimumával, mivel a hőfokkal változik a végtermék mennyisége is. Így a pervaporatív fajlagos előállítási költség-mutató az optimális hőmérséklet tekintetében teljesebb képet nyújt (36. ábra). A fajlagos mutató görbéjének minimuma lesz a pervaporatív eljárás gazdaságossági optimuma, ami a csökkentett alkoholtartalmú bor esetében 36,5 °C, alkoholmentes Tokaji Hárslevelű esetén 39,5 °C. Ennek megfelelően pervaporációval 1 L alkoholmentes bort legolcsóbban 9,27 Ft-ért, míg 1 L csökkentett alkoholtartalmú bort 7,91 Ft-ért lehet előállítani, kizárólag a berendezések beruházási és üzemeltetési költségeit tekintve.

A gazdaságos előállítás optimumának meghatározása mellett, fontos szempont a termék minőségének kérdése is, ami ugyancsak hőmérsékletfüggő-tényező. A pervaporatív hőfok csökkentésével kevesebb minőségi összetevő permeálódik, így a termék minősége szempontjából is indokoltabb alacsonyabb üzemeltetési hőmérséklet megválasztása.

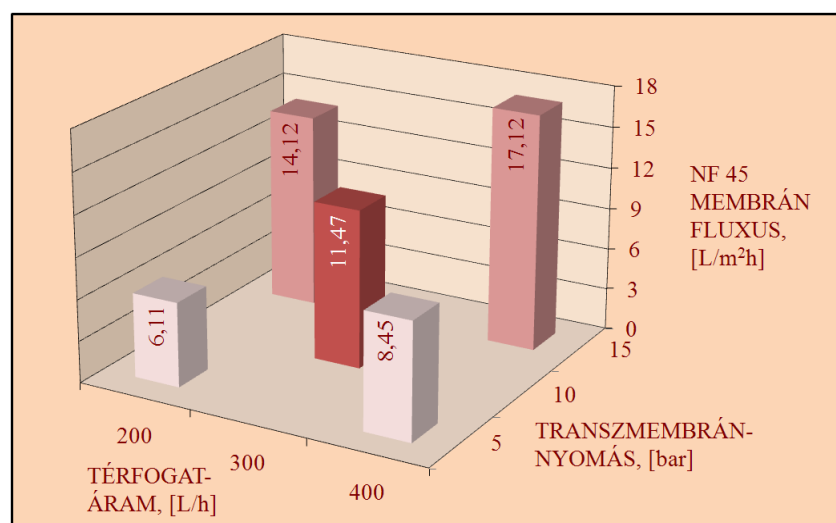
A ráfordítások tekintetében léteznek költségcsökkentő megoldások. Ezek egyike a hőhasznosítás lehetősége, ahol a permeátum előmelegítését a gőzök kondenzációjával valósíthatjuk meg. Emellett

a kiadások kulcsfontosságú kérdése a pervaporációs membrán, amelynek szerkezete döntően meghatározza az eljárás eredményességét. A gyártók napjainkban elsősorban olyan kompozit membránstruktúrákat fejlesztenek, amelyekkel a membrán előállítási költség minimalizálható, elsősorban a drága membrán alapanyagok kiváltása miatt. SMITHA (2004) szerint mindez hozzájárul a membránok kereskedelmi életképességének növeléséhez, valamint a technológiai beruházások gazdaságosságához. A kompozit struktúra jobban elősegíti a pervaporatív kihozatal növelését, mint az ugyanolyan vastagságú nem pórusos membrán, mivel a kihozatal fordítottan arányos a membrán aktív rétegének vastagságával [KARLSSON és TRÄGÄRDH, 1996]. További költségcsökkentő megoldás lehet a melléktermék-értékesítés is, az elválasztott borpermeátum borpárlat alapanyagként vagy továbbfinomítva ipari szeszként, bioetanolként történő hasznosítása.

5.2 BOR ALKOHOLTARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSE MEMBRÁNSZŰRÉSSEL

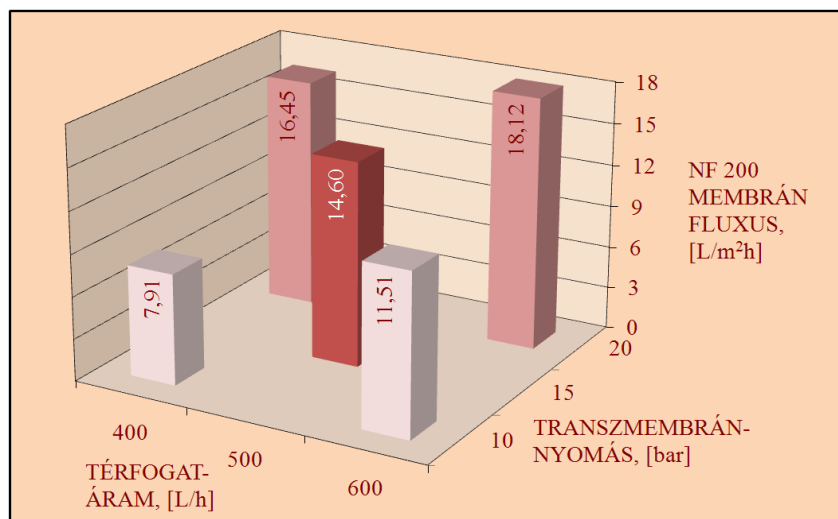
5.2.1 Borok besűrítésének és diaszűrésének eredményei

A membránszűrési eljárások szűrletteljesítmény eredményei alapján, a hajtóerő növelésével a permeátumok fluxusa természetesen emelkedik. Emellett a térfogatáram növelésével is további részleges fluxus-növekedés érhető el, ami az anyagátadási modell szerint a kedvezőbb anyagátadási feltételeket eredményező intenzívebb áramlási viszonyoknak köszönhető.

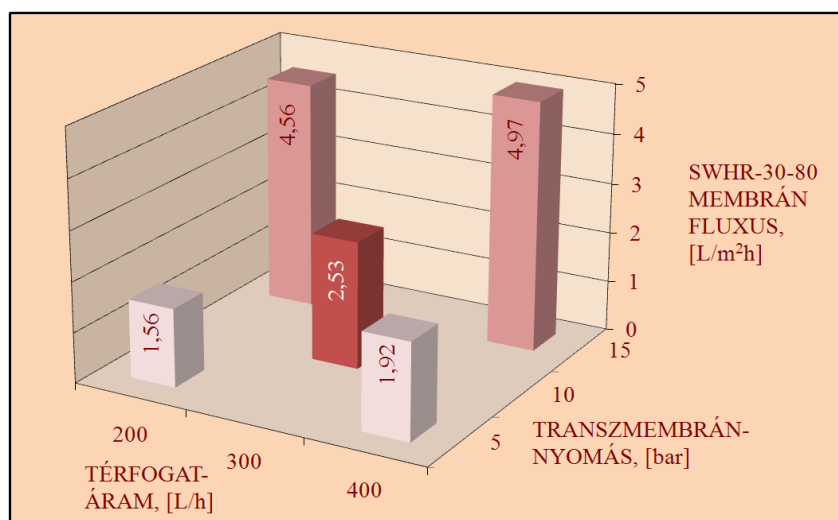


37. ábra. Tokaji Hárslevelű diaszűrésének 83,3%-os kihozatalhoz tartozó fluxus-eredményei NF45 membránon.

NF 45 diaszűrés és NF 200 nanoszűrés esetében is hasonló szűrletteljesítmény figyelhető meg, azzal a különbséggel, hogy a diaszűrésnél magasabb kihozatal érhető el (37. ábra), mint nanoszűrés esetén (38. ábra). NF 200 membránon alkalmazott egyszerű besűrítési eljárásnál ui. a magasabb hidrosztatikus hajtóerővel és a nagyobb visszatartással a pórusméretnél nagyobb borkomponensek polarizációja erőteljesebben hat, ami befolyásolja az eljárás kivitelezését. A diaszűrésnél a dializáló oldószerrel felhígított bor esetén enyhébb borpolarizáció jön létre, ennek következtében az eljárás nagyobb koncentrációs faktor elérése mellett is eredményesen megvalósítható.



38. ábra. Egeri Bikavér nanoszűrésének 50%-os kihozatalhoz tartozó fluxus-eredményei NF 200 membránon.



39. ábra. Egeri Bikavér hipersűrésének 17%-os kihozatalhoz tartozó fluxus-eredményei SWHR-30-80 membránon.

Azonban SWHR-30-80 fordított ozmózis membránnál a viszonylag magas ellenállás folytán a beállított üzemeltetési paraméterek magasabb szintjénél sem jellemezhető eredményes szűrletteljesítménnyel, így itt alacsonyabb borpermeátum kihozatal érhető el (39. ábra).

18. táblázat. Tokaji Hárslevelű diaszűrésének eredményei NF45 membránon.

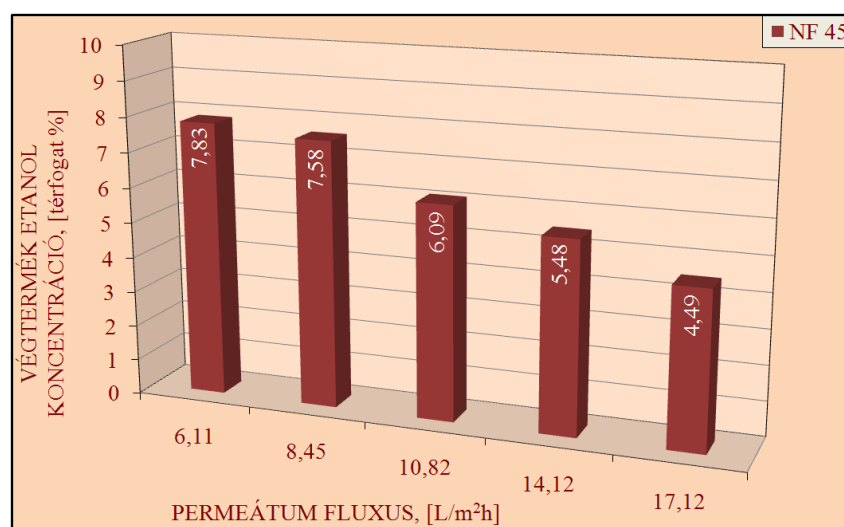
Transzmembrán-nyomás [bar]	Recirkulációs térfogatáram [L/h]	Borpermeátum sűrűsége, [g/cm ³]	Borpermeátum etil-alkohol koncentráció [térfogat %]
5	200	0,99545	3,17
5	400	0,99510	3,32
10	300	0,99395	4,21
15	200	0,99340	4,58
15	400	0,99260	5,17

A membránszűrés termékének a borretentátumnak a betáplált bor kiindulási térfogatára történő visszahígításával kapjuk az eljárás végtermékét, a csökkentett alkoholtartalmú bort. A borretentátum összetétele az anyagmérlegből is meghatározható, innen a koncentrációs faktorok ismeretében kapjuk a csökkentett alkoholtartalmú bor etil-alkohol-összetételét (40-41. ábra).

19. táblázat. Egri Bikavér nanoszűrésének eredményei NF 200 membránon.

Transzmembrán-nyomás [bar]	Recirkulációs térfogatáram [L/h]	Borpermeátum sűrűsége, [g/cm ³]	Borpermeátum etil-alkohol koncentráció [térfogat %]
10	400	0,98195	8,37
10	600	0,98155	8,61
15	500	0,98120	8,93
20	400	0,98085	9,18
20	600	0,98020	9,72

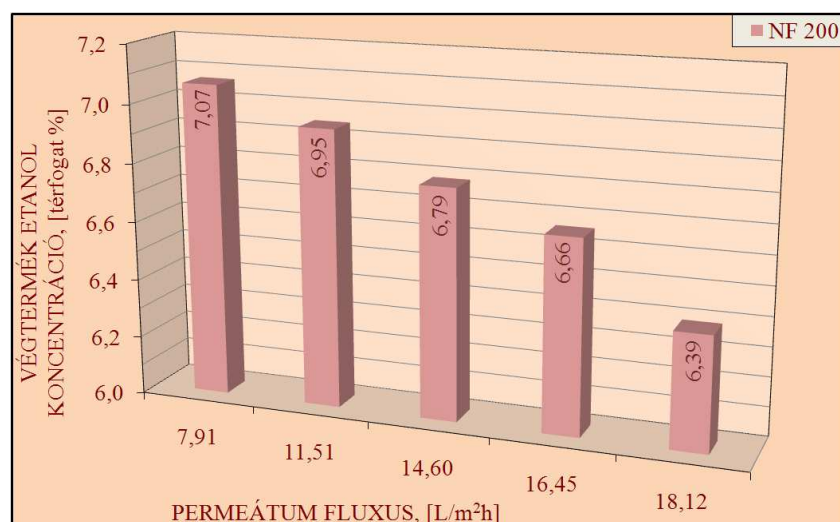
Feltételezhetően borok membránszűrésakor a polarizációs réteg kialakításában az etil-alkohol molekulák jelentősen nem vesznek részt, mivel a vizsgált nyomás és térfogatáram szinteken a permeátum etil-alkohol összetétele a hidraulikus hajtóerővel emelkedik. Ugyanakkor NF 45 membránon Tokaji Hárslevelű diaszűrésakor a kb. 2%-kal nagyobb kiindulási etil-alkohol koncentráció mellett is, a permeátum etil-alkohol-összetétele a hígítás következtében alacsonyabb, mint az Egri Bikavér NF 200 membránszűrésakor képződő szűrlteté.



40. ábra. Csökkentett alkoholtartalmú bor etil-alkohol koncentrációinak változása a szűrlteteljesítménnyel Tokaji Hárslevelű diaszűrésakor NF 45 membránon 83,3 %-os kihozatalnál.

Mind Tokaji Hárslevelű NF 45 membránon történő diaszűrésakor, mind Egri Bikavér NF 200 membránon való nanoszűrésakor a szűrlteteljesítménnyel nő az alkohol leválasztás hatásfoka, a membrán felületre érkező etil-alkohol molekulák azonnali permeációjának köszönhetően. A csökkentett alkoholtartalmú borok előállításakor így a szűrlteteljesítménnyel alacsonyabb alkohol-koncentráció alakul ki.

NF 45 diaszűrés NF 200 nanoszűréshez képest magasabb kiindulási etil-alkohol összetétel és alacsonyabb hidrosztatikus hajtóerő jellemzi. Ugyanakkor NF 200 nanoszűréssel közel megegyező, ill. némely pontban magasabb szűrlteteljesítményt figyelhetünk meg, amihez alacsonyabb végtermék-koncentrációk rendelkeznek. Mindez NF 45 membrán alacsonyabb permeátum összetétele mellett, NF 200 membránhoz képest magasabb koncentrációs faktorának, ill. jobb borpermeátum kihozatalának köszönhető.



41. ábra. Csökkentett alkoholtartalmú bor etil-alkohol koncentrációinak változása a szűrletteljesítménnyel Egri Bikavér nanoszűrése során NF 200 membránon 50 %-os kihozatalnál.

Dializáló oldószer hozzáadásával így jobb kihozattal, eredményesebben megvalósítható az alkoholcsökkentés folyamata alacsonyabb retencióval NF 45 membránon, mint NF 200 esetén direkt koncentrálassal. Ezen túlmenően a diaszűrésnél alacsonyabb nyomás és recirkulációs térfogatáram alkalmazásával is kivitelezhető az eljárás, ami kedvezőbb üzemeltetési költségeket vonz maga után a membránszeparációs folyamat üzemi szintű műszaki-gazdaságossági tervezésénél.

20. táblázat. Egri Bikavér membránszűrésének eredményei SWHR-30-80 membránon.

Transzmembrán-nyomás [bar]	Recirkulációs térfogatáram [L/h]	Permeátum glükóz összetétele [g/L]	Retentátum glükóz összetétele [g/L]
5	200	4,99	20,32
5	400	4,92	20,61
10	300	4,22	24,13
15	200	3,98	25,35
15	400	3,78	26,37

A nanoszűrés 200 és 400 Da közötti, a fordított ozmózis eljárása pedig 100 Da feletti molekulatömeggel jellemezhető molekulák leválasztására képes. E tartományokból következően borok membránszűrésekor, az etil-alkohollal (46 Da) szemben a glükóz molekulák (180 Da) jelenléte meghatározó szerepet tölt be a polarizációs réteg kialakításában, valamint az ozmózis nyomás létrehozásában.

21. táblázat. Tokaji Hárslevelű diaszűrésének eredményei NF 45 membránon.

Transzmembrán-nyomás [bar]	Recirkulációs térfogatáram [L/h]	Permeátum glükóz összetétele [g/L]	Retentátum glükóz összetétele [g/L]
5	200	0,66	4,95
5	400	0,59	4,96
10	300	0,40	4,99
15	200	0,27	5,23
15	400	0,22	5,32

A borokban mg/L, ill. µg/L koncentrációban jelenlévő polifenolokhoz, proteinekhez, poliszacharidokhoz és további makromolekulákhoz képest, a glükóz molekulák a nagyságrendekkel nagyobb koncentráció révén döntően meghatározzák a membrán felületéhez közeli borpolarizációt, így a koncentráció-polarizációt és az ehhez kapcsolódó jelenségek vizsgálatát a borok glükóz-összetételén keresztül mutatom be.

5.2.2 Kísérletterv eredményei

A 2^p-típusú kísérlettervből a becült regressziós egyenlet:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{1,2} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (59)$$

A regressziós együtthatók becslése az ortogonális változókra vonatkozó (20) összefüggés alapján lehetséges.

22. táblázat. Permeátum fluxusok becült paraméterei.

Membrán	b ₀	b ₁	b ₂	b _{1,2}
NF 45	11,45	4,17	1,34	0,17
NF 200	13,49	3,79	1,32	-0,48
SWHR-30-80	2,75	2,01	0,19	0,08

A becült paraméterek zérustól való szignifikáns különbözősége t-próbastatisztika alapján állapítható meg. Ehhez szükséges a függő változó becült szórásnégyzete (s_{y0}^2), ami a kísérleti terv centrumában 3 ismételt mérés alapján (21) egyenlet szerint számítható.

23. táblázat. Ismételt mérések eredményei a kísérleti terv centrumában: függő változó, permeátum fluxus szórása.

	Transzmembrán-nyomás [bar]	Recirkulációs térfogatáram [L/h]	Y ₁	Y ₂	Y ₃	S _{y0} ²
NF 45	10	300	10,85	11,45	12,12	0,40
NF 200	15	500	14,12	14,56	15,14	0,25
SWHR-30-80	10	300	2,55	2,59	2,46	0,01

$\alpha=0,05$ szignifikancia-szinthez $\nu=2$ szabadsági fok esetén $t_{\alpha/2}=4,3$ [KEMÉNY ÉS DEÁK, 1993]; azon együtthatókat tekinthetjük zérustól szignifikánsan különbözőnek, amelyek abszolút értéke nagyobb, mint $t_{\alpha/2} \cdot s_{bj}$ szorzat.

24. táblázat. Szignifikancia vizsgálat eredményei.

Membrán	$t_{\alpha/2} \cdot s_{bj}$	F
NF 45	1,29	0,10
NF 200	1,08	1,24
SWHR-30-80	0,14	0,02

A becült paraméterek közül $b_{1,2}$ interakciós együtthatók esetén nem teljesül a t-próba, azaz ezek a becült paraméterek szignifikánsan nem különböznek zérustól, így a kísérleti modelltől elhagyhatók.

F-próbastatisztika alapján a (49) egyenlet szerinti reziduális szórásnégyzet (s_r^2) és a középponti mérések varianciájának hányadosa alapján eldönthető, hogy a kísérleti modellek adekvátak-e. F-

próba szerint mind a három kísérleti terv számított F értéke kisebb, mint a számláló 2, a nevező 3 szabadsági fokánál $\alpha=0,05$ szignifikancia szinten megadott 9,55-ös kritikus érték, ez alapján a kísérleti modellek adekvátnak tekinthetők [KEMÉNY és DEÁK, 1993].

5.2.3 A polarizációs réteg ellenállása és a koncentráció-polarizáció

Borok membránszűrésekor érvényes az ellenállás modell. TEKIC és mtsai. (1996) szerint keresztáramú membránszűrés esetén a membrán szűrletteljesítménye a szűrési idő, a szűrlettérfogat, és a szürendő oldat összetétele függvényében először gyorsan, majd egyre kisebb mértékben csökken a membránszűrőn fokozatosan növekvő ellenállás következtében. Ohm törvényével analóg módon, a jelenségre épülő ellenállás-modell a művelet hajtóerejének számító transzmembrán nyomás-különbség és a hajtóerőt gátló membránellenállások ismeretében definiálja a szűrletteljesítményt [CHERYAN, 1998].

$$J = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot (R_M + R_P)} \quad (60)$$

$$R_P = R_G + R_H \quad (61)$$

Ahol:

J – a permeátum fluxusa [m/s],

η – a betáplált folyadék dinamikai viszkozitása [Pas],

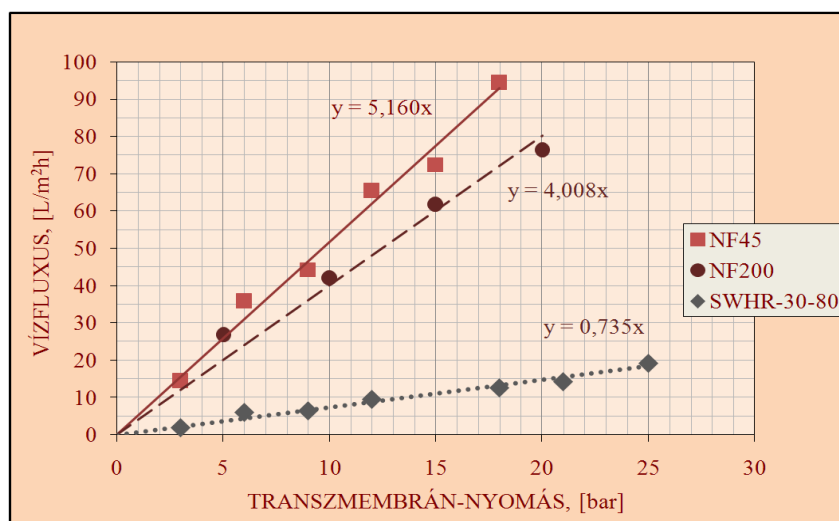
Δp_{TM} –transzmembrán nyomás-különbség [Pa],

R_M – membránellenállás [1/m],

R_P –polarizációs réteg ellenállása [1/m],

R_G – gélréteg ellenállása [1/m],

R_H – hidrodinamikai határréteg ellenállása [1/m].



42. ábra. Membránellenállások 25 °C-on, NF 45 membrán esetén 400 L/h recirkulációs térfogatáram mellett, NF200 membránnál 300 L/h-nál, SWHR-30-80 membránon 500 L/h-nál.

Folyadékelegyeknél az összetételétől, a komponensek fizikai tulajdonságaitól, ill. a hidrodinamikai, hőmérsékleti- és nyomásviszonyoktól függően, jelentkezik a polarizációs réteg ellenállása. Ezen ellenállás egyik összetevője a membrán felületén koncentrálnódó molekulák gélrétegének ellenállása,

ahol, ha kialakul az állandó gélkoncentráció, a fluxus függetlenné válik a nyomástól. A másik összetevő a gélréteg és a folyadékfázis között a hidrodinamikai határréteg ellenállása, amely elsősorban a szürendő oldat anyagi tulajdonságainak, valamint a hidrodinamikai viszonyoknak a függvénye.

A membrán ellenállása a membrán felépítéséből, struktúrájából adódó jellemzője, amely az eljárás során állandó (25. táblázat). Meghatározását a tiszta vízre vonatkoztatott ellenállás-modellből származtatják, ahol a modell független további molekulák jelenlététől, polarizációjától (42. ábra):

$$J_{\text{víz}} = \frac{\Delta p_{\text{TM}}}{\eta_{\text{víz}} \cdot R_{\text{M}}} \quad (62)$$

Ahol:

$J_{\text{víz}}$ – a tiszta víz fluxusa [m/s].

$\eta_{\text{víz}}$ – a víz dinamikai viszkozitása [Pas].

A 400 Da vágási értékkel jellemezhető NF 200 membrán ellenállása valamelyest nagyobb, a 300 Da visszatartású NF 45 membránhoz képest. A három membrán közül a legnagyobb ellenállással 99,4 %-os NaCl visszatartású SWHR-30-80 membrán rendelkezik. A membrán ellenállások sorrendje megfelel az azonos alapanyagú poliamid membránok csökkenő pórusméretének, ahol a membránok ellenállását ez utóbbi határozza meg.

25. táblázat. A vizsgált membránok ellenállása.

Membrán	Membránellenállás	
	[barm ² h/L]	[1/m]
NF 45	0,1938	$6,98 \cdot 10^{13}$
NF 200	0,2495	$8,98 \cdot 10^{13}$
SWHR-30-80	1,3605	$4,90 \cdot 10^{14}$

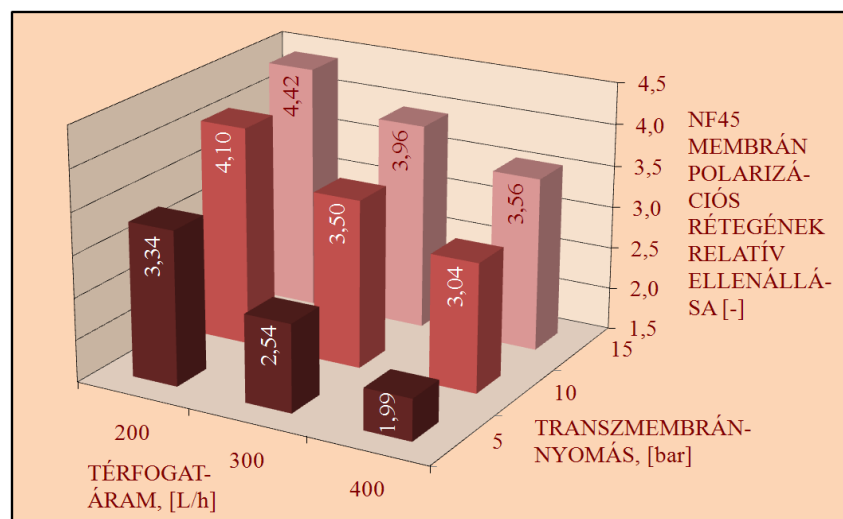
Az alkalmazott borok esetében a nanoszűrés és a fordított ozmózis leválasztási tartományából adódóan feltételezhető, hogy a membrán felületen döntően a cukormolekulák polarizálódnak. A képződő polarizációs réteg ellenállása az ellenállás-modellből állandó hőmérsékleten a következőkben határozható meg:

$$R_{\text{P}} = \frac{\Delta p_{\text{TM}}}{J} - R_{\text{M}} \quad (63)$$

5.2.4 Polarizációs réteg relatív ellenállása

A membránellenállás és a polarizációs réteg ellenállásának hányadosaként ($R_{\text{P}}/R_{\text{M}}$) értelmezhetjük a polarizációs réteg relatív ellenállását.

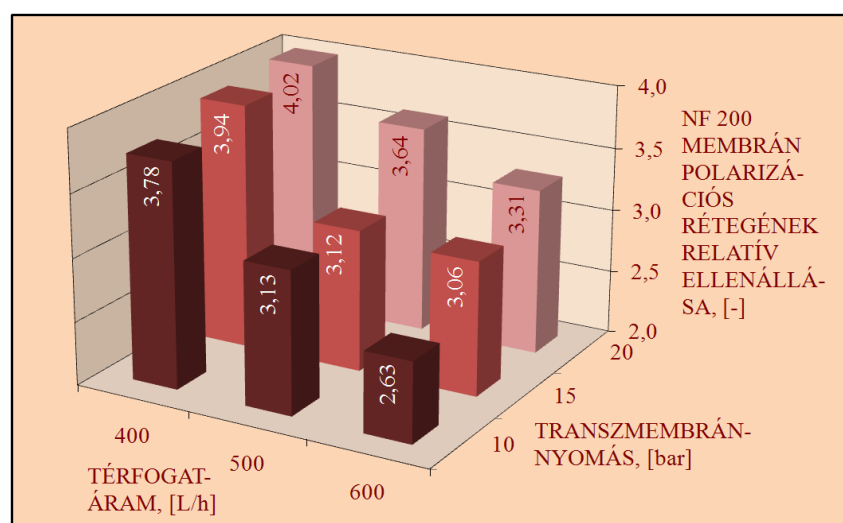
A mutatószám együttesen foglalja magában a membrán anyagi szerkezetéből adódó, ill. a kezelt bor fizikai tulajdonságaitól és a műveleti paraméterek alkalmazott beállításaitól, valamint a membránmodul geometriájától függő ellenállásokat.



43. ábra. NF 45 membrán polarizációs rétegének relatív ellenállása a műveleti paraméterek függvényében Tokaji Hárslevelű diaszűrésekor.

A 43-44. ábrán megfigyelhetjük, hogy a polarizációs réteg relatív ellenállása a hajtóerő növelésével magasabb tartományban mutat a térfogatáram változásával csökkenő tendenciát. Állandó térfogatáram mellett a fluxust kizárólag a hajtóerő, azaz a transzmembrán nyomás határozza meg az ellenállás modell szerint. Ez alapján a szűrletteljesítmény és a polarizációs réteg ellenállása fordítottan arányos. A hajtóerő növelésekor a nyomással a polarizációs réteg ellenállása emelkedik, mivel a fokozódó konvektív áramlás a pórusméretnél nagyobb komponenseket a membránfelülethez közel erőteljesebben polarizálja.

Azonos nyomáson a térfogatáram növelésével a membránellenállások hányadosa csökken, amit a membrán polarizációs rétegében az áramlási viszonyok változásával bekövetkező szerkezeti átalakulás idézi elő. A transzmembrán-nyomás és a szitaeffektus által feltorlasztott, a polarizációs réteg ellenállását létrehozó részecskéket, az intenzívebb áramlási viszonyok fellazítják, erőteljesebben depolarizálják, így összességében csökkentik a membrán polarizációs rétegének relatív ellenállását.



44. ábra. NF 200 membrán polarizációs rétegének relatív ellenállása a műveleti paraméterek függvényében Egri Bikavér besűrítésekor.

Ugyanakkor a recirkulációs térfogatáram növelése kedvezőbb anyagátadási feltételeket biztosít, ami a hajtóerőnél kisebb mértékben ugyan, de a fluxus növekedéséhez vezet. Hatása a vékonyabb határrétegből, valamint az intenzívebb ellenáramú diffúzió által a glükózmolekulák csökkenő membránfelületi koncentráció-polarizációjából származó alacsonyabb membrán ellenállásból adódik. NF 45 diaszűrés esetén (43. ábra) a viszonyszám tartományai magasabb sávban húzódnak, mint NF 200 nanoszűrésnél (44. ábra) annak ellenére, hogy a dializáló oldószerrel felhígított bor esetén kevésbé kell számítani koncentráció-polarizációra. A jelenség a két bor glükóz-összetételbeli különbségének velejárója. A diaszűréshez felhasznált Tokaji Hárslevelű testesebb bor, és felére hígítva is magasabb cukortartalommal bír (7,055 g/L), mint a nanoszűrésnél alkalmazott Egri Bikavér (4,23 g/L), így a diaszűrésnél a határrétegben polarizálódott cukormolekulák koncentráltabb jelenléte a polarizációs réteg nagyobb ellenállását idézte elő. Ehhez járult még hozzá az is, hogy a diaszűrés alacsonyabb áramlási tartományban játszódott le, így a kevésbé intenzív áramlás nehezebben depolarizálta a feltorló glükózmolekulák rétegét.

5.2.5 A polarizációs réteg relatív ellenállásának modellezése

A polarizációs réteg relatív ellenállása dimenzió nélküli mutatószám, ennek megfelelően matematikai modelljénél az anyagi tulajdonságok és a műveleti paraméterek bevonásával dimenziómentes összefüggés adható meg. Az összefüggésben állandó hőmérsékleten és azonos berendezésnél független változónak csak a műveleti paraméterek tekinthetők, amelyek a membránellenállások viszonyára gyakorolt egymástól független hatását, arra alkalmas hidrodinamikai hasonlósági kritériumok bevezetésével lehet kifejezni.

$$\frac{R_P}{R_M} = f(Q_{REC}, \Delta p_{TM}, \rho, \eta, D, \delta, d_e) \quad (64)$$

Ahol:

R_P/R_M – polarizációs réteg relatív ellenállása (állandó hőmérsékleten) [-],

Q_{REC} – recirkulációs térfogatáram [m^3/s],

Δp_{TM} – transzmembrán-nyomás [Pa],

ρ – a membránszűrt bor sűrűsége [kg/m^3],

η – a membránszűrt bor viszkozitása [Pas],

D – glükóz diffúziós állandója [m^2/s],

d_e – egyenértékű átmérő [m],

δ – áramlási határréteg vastagsága [m].

Az áramlási sebességet meghatározó recirkulációs térfogatáramot a Reynolds-szám tartalmazza, ami magában foglalja az állandónak vett anyagi tulajdonságokat (azonos hőmérsékleten) és a modul geometriai konstanszt is (lásd 5.2.6 fejezet).

A transzmembrán-nyomás szempontjából a nyomóerő és a tehetetlenségi erő hányadosaként az Euler-számot (Eu) vezethetjük be.

$$Eu = \frac{\text{nyomóerő}}{\text{tehetetlenségi erő}} = \frac{\frac{p}{\rho \cdot L}}{\frac{v^2}{L}} = \frac{p}{\rho \cdot v^2} \quad (65)$$

Az Euler-szám azonban az üzemeltetési paraméterek tekintetében önmagában nem független változó, mert a tehetetlenségi erő az áramlási sebesség függvénye.

$$Fr = \frac{\text{tehetetlenségi erő}}{\text{nehézségi erő}} = \frac{\frac{v^2}{L}}{g} = \frac{v^2}{g \cdot L} \quad (66)$$

Bevezetve a tehetetlenségi erő és a nehézségi erő hányadosát, azaz a Froude-számot (Fr), az Eu·Fr szorzatot, mint a nyomóerő és a nehézségi erő viszonyát kifejező hasonlósági kritériumot alkalmazhatjuk. Így a transzmembrán-nyomást magában foglaló független változó Eu·Fr, ahol a karakterisztikus hosszúság a modul áramlási csatornájának egyenértékű átmérője.

$$Eu \cdot Fr = \frac{\text{nyomóerő}}{\text{nehézségi erő}} = \frac{\frac{p}{\rho \cdot L}}{g} = \frac{p}{\rho \cdot g \cdot L} = \frac{\Delta p_{TM}}{\rho \cdot g \cdot d_e} \quad (67)$$

Ezek alapján a polarizációs réteg relatív ellenállása, megadható a hasonlósági kritériumokra jellemző hatványfüggvény kapcsolattal:

$$\frac{R_P}{R_M} = a \cdot (Eu \cdot Fr)^b \cdot Re^c \quad (68)$$

A (68) egyenlet állandóit az összefüggés logaritmus alakjából többváltozós lineáris regresszióval számítottam ki (26. táblázat).

26. táblázat. Hidrodinamikai modell állandói, átmeneti tartományál.

Membrán	a	b	c	R ²
NF 45	3,5	0,4	-0,5	0,9441
NF 200	138,0	0,2	-0,7	0,9100

A modell szignifikancia vizsgálatát F-próbastatisztika szerint végeztem el, ahol a számított F-érték NF 45 hidrodinamikai modell esetében 50,68, NF 200-nál pedig 30,35. Mivel mindkét esetben a számított F érték eredménye nagyobb, mint a számláló 2, a nevező 6 szabadsági fokánál $\alpha=0,05$ szignifikancia szinten megadott 5,14-os kritikus érték, a matematikai modellek szignifikánsnak tekinthetők.

A membránellenállások viszonyozása kifejezhető a membránszűrés ellenállás-modelljéből is, állandó hőmérsékleten:

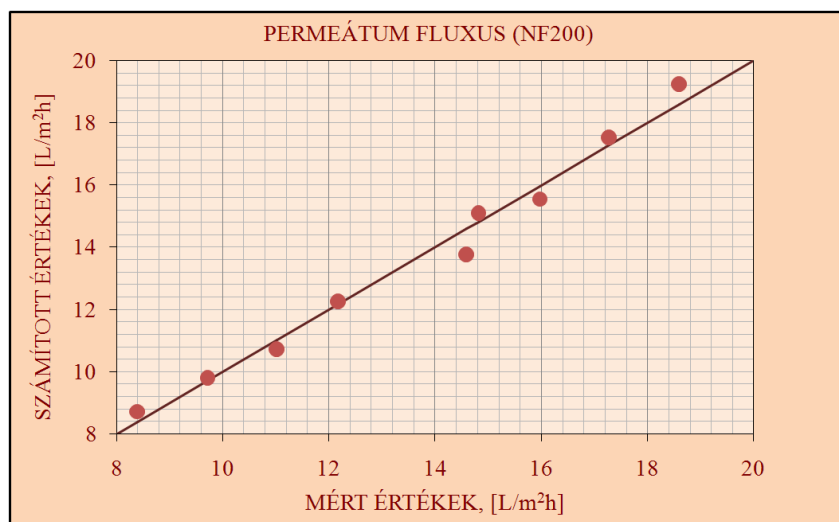
$$\frac{R_P}{R_M} = \frac{\Delta p_{TM}}{J \cdot R_M} - 1 \quad (69)$$

Így a fenti összefüggésbe helyettesítve a polarizációs réteg relatív ellenállásának hidrodinamikai modelljét, kapjuk:

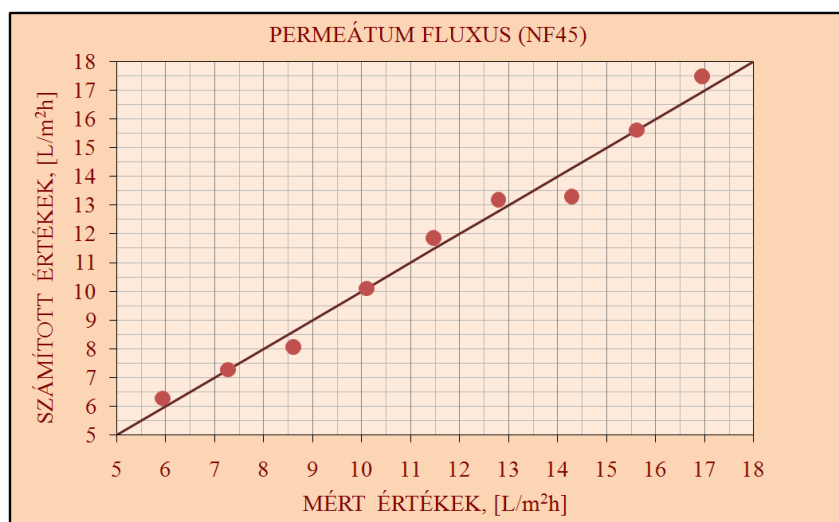
$$\frac{\Delta p_{TM}}{J \cdot R_M} - 1 = a \cdot (Eu \cdot Fr)^b \cdot Re^c \quad (70)$$

Innen a borpermeátum fluxusa felírható a hidrodinamikai hasonlósági kritériumok és a tiszta víz fluxusának ismeretében (45-46. ábra):

$$J = \frac{\Delta p_{TM}}{R_M} \cdot \frac{1}{a \cdot (Eu \cdot Fr)^b \cdot Re^c + 1} = \frac{J_{\text{víz}}}{a \cdot (Eu \cdot Fr)^b \cdot Re^c + 1} \quad (71)$$



45. ábra. NF 200 membránon kezelt Egri Bikavér borpermeátumának fluxusa: a számított és mért értékek összehasonlítása, $R^2=0,9842$.



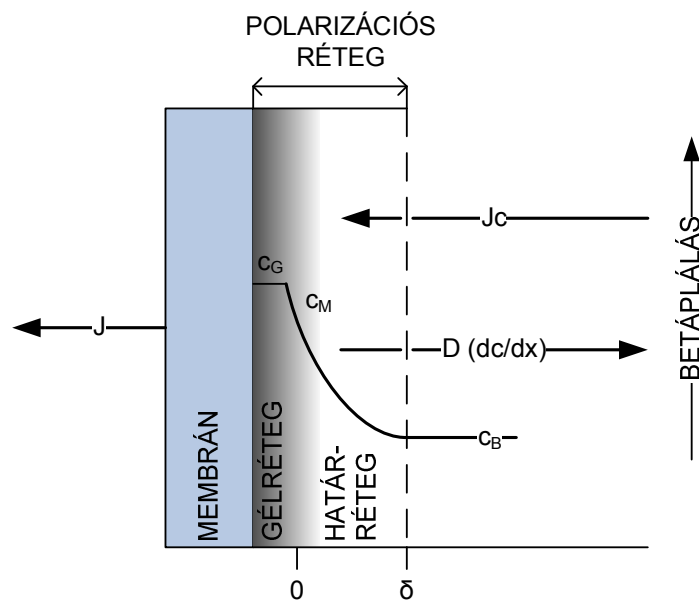
46. ábra. NF 45 membránon diaszűrt Tokaji Hárslevelű borpermeátumának fluxusa: a számított és mért értékek összehasonlítása, $R^2=0,9831$.

A kapott összefüggés magában foglalja azokat a szegmenseket, ahol a membránszűrést az ellenállás modell határozza meg, és ahol a folyamatot az anyagátadási modell írja le. Ezáltal teljesebb képet nyerhetünk a borszeparációs eljárásról, ami különösen a tervezhetőség szempontjából fontos. A modell további jelentősége, hogy a borok anyagi tulajdonságait állandói hordozzák magukban, ezért

e borállandók segítséget nyújthatnak a borszeparáció tervezéséhez, megfelelő alapot szolgáltatva a célirányos membrán kiválasztásához.

5.2.6 Koncentráció-polarizáció

Az alkalmazott borok keresztáramú membránszűrősekor is jelentkezik a koncentráció-polarizáció jelensége, ami a hidrodinamikai határretegben a pórusméretnél nagyobb molekulák felhalmozódásának következménye. Állandósult áramlási-, hőmérsékleti- és nyomásviszonyok esetén a membránok leválasztási tartományából adódóan, jellemzően a glükóz molekulákból álló nem permeálódó összetevők konvektív árama egyenlítődik ki, a hidrodinamikai határreteg és a folyadék főárama közötti koncentráció különbség indukálta ellentétes irányú molekuláris diffúzióval (47. ábra).



47. ábra. Anyagátadás membránszűrőn keresztül, elvi vázlat.

$$J \cdot (c - c_p) = D_G \cdot \frac{dc}{dx} \quad (72)$$

Ahol:

J – a permeátum fluxusa [m/s],

c – a konvektív áramban jellemző glükóz koncentráció [m³/m³],

c_p – a permeátum glükóz koncentrációja [m³/m³],

D_G – a glükóz diffúziós állandója [m²/s],

x – a diffúziós úthossz [m],

dc/dx – koncentráció gradiens a diffúziós útra vonatkoztatva [1/m].

A differenciálegyenletet szeparálható, az integrálási határokat a megtett diffúziós úthossz (x) esetében a 0-től δ -ig tartó határreteg vastagságra, míg a koncentrációnál (c) a főáram (c_B) és a membrán felületi koncentrációjára (c_M) vonatkoztathatjuk, ahol c_p a permeátum koncentrációja.

$$J \int_0^{\delta} dx = D_G \int_{c_M}^{c_B} \frac{1}{c - c_p} \cdot dc \quad (73)$$

Ahol:

δ – anyagátadási határreteg vastagsága [m],

c_B – a betáplált folyadék főáramában jellemző glükóz koncentráció [m^3/m^3],

c_M – a membrán felületén jellemző glükóz koncentráció [m^3/m^3].

Integrálás és egyenletrendezés után a permeátum fluxusra a következő kifejezést kapjuk:

$$J = \frac{D_G}{\delta} \cdot \ln \frac{c_M - c_P}{c_B - c_P} = k_G \cdot \ln \frac{c_M - c_P}{c_B - c_P} \quad (74)$$

A hajtóerő növelésével az áthatoló szűrlet áramlási sebessége részben csökkenti a membrán felületi polarizációs réteg ellenállását, egészen addig, amíg a felületi koncentráció el nem éri azt a határértéket, ahol az oldott anyag membránon való kiülepedéséről szólhatunk. Az ekkor kialakuló ún. gélkonzentráció a kiülepedett makromolekulára jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandóvá válik. A transzmembrán-nyomás növelésével így a fluxus csak egy bizonyos értékig növelhető, mivel a gélréteg és az oldat főtömegének koncentráció-különbsége folytán a kialakult ellenáramú diffúzió kontrollálja azt.

A gélkonzentráció kialakulásáig így a koncentráció-polarizáció a membrán-felületi koncentrációjával jellemezhető [HILALA és mtsai., 2008]. A fluxus és a glükóz anyagátadási együtthatója ismeretében a membrán felületén feltorlódnó glükóz-molekulák koncentráció-polarizációja a következők szerint számítható, ahol a bor főáramának glükóz koncentrációját a borretentátum összetételével közelítettem.

$$\beta_G = e^{(J/k_G)} = \frac{c_{M,G} - c_{P,G}}{c_{R,G} - c_{P,G}} \quad (75)$$

Ahol:

β_G – glükóz molekulák koncentráció-polarizációja [-],

$c_{M,G}$ – glükóz koncentráció a membrán felületén [kg/kg],

$c_{P,G}$ – borpermeátum glükóz koncentrációja [kg/kg],

$c_{R,G}$ – borretentátum glükóz koncentrációja [kg/kg].

Innen a membrán felületén polarizálódó glükóz-molekulák összetétele:

$$c_{M,G} = \beta_G \cdot (c_{R,G} - c_{P,G}) + c_{P,G} \quad (76)$$

A vizsgált áramlási tartomány hidrodinamikai hasonlósági kritériumainál, az anyagátadásra vonatkozó összefüggések hiányos szakirodalmi adatai miatt, a hőátadásnál átmenti tartományra alkalmazott összefüggést használtam fel megfelelő helyettesítéssel az anyagátadás és a hőátadás közti analógia folyományaképpen:

$$\text{Sh} = 0,037 \cdot \left(1 + \frac{d_e}{L}\right)^{2,3} \cdot (\text{Re}^{0,75} - 180) \cdot \text{Sc}^{0,42} \quad (77)$$

$$\text{Sc} = \frac{\eta}{\rho \cdot D_G} \quad (78)$$

Ahol:

Sh – Sherwood-szám [-],

d_e – egyenértékű átmérő [m],

L – az áramlási csatorna hossza [m]: L=1,36 m,

Re – Reynolds-szám [-],

Sc – Schmidt-szám: [-],

ρ – a bor sűrűsége [kg/m³],

η – a bor viszkozitása [Pas].

27. táblázat. Schmidt-szám értékei.

Membrán	bor	művelet	Sc
NF 45	Tokaji Hárslevelű	Diaszűrés	9112
SWHR-30-80	Egri Bikavér	Besűrités	9397

A glükóz anyagátadási tényezője matematikailag meghatározható a hasonlósági kritériumok közötti függvénykapcsolatból:

$$k_G = \frac{Sh \cdot D_G}{d_e} \quad (79)$$

Az anyagátadási modell szerint a komponenstranszportban szerepet vállaló hidrodinamikai határreteg vastagsága definiálható a glükóz diffúziós tényezőjének és anyagátadási együtthatójának hányadosaként.

$$\delta = \frac{D_G}{k_G} \quad (80)$$

Ahol:

Sh – Sherwood-szám,

D_G – glükóz molekula diffúziós tényezője a borban a Wilke-Chang egyenlet szerint (98) [CHERYAN, 1998]:
1,15·10¹⁰ [m²/s],

δ – határreteg vastagság [m],

k_G – a glükóz anyagátadási tényezője [m/s].

28. táblázat. Glükóz anyagátadás jellemzői: Q_{REC} –recirkulációs térfogatáram [L/h], Sh–Sherwood-szám [-], k_G –glükóz anyagátadási tényező [10⁻⁵ m/s].

Membrán	Bor	Q_{REC}	Sh	k_G
NF 45	Tokaji Hárslevelű (diaszűrés)	200	377	1,11
		300	620	1,89
		400	844	2,57
SWHR-30-80	Egri Bikavér	200	377	1,11
		300	620	1,85
		400	844	2,52

A megegyező műveleti paraméterek miatt, valamint a betáplált borok közel egyforma fizikai tulajdonságából adódóan a vizsgált két membrán anyagátadásában szerepet játszó jellemzők ugyanolyan térfogatáramnál gyakorlatilag megegyeznek. Azonos membránon a térfogatáram növelésével a vékonyodó hidrodinamikai határretegnek köszönhetően javul az anyagátadás, amit a Sherwood-szám és az anyagátadási együtthatók emelkedése is mutat (28. táblázat).

A vizsgált borok anyagi tulajdonságain túl a lapmembrán-modulban fellépő áramlási viszonyokat, ill. azok jellegét a modul geometriai jellemzői határozzák meg:

$$v = \frac{Q_{\text{REC}}}{A_K} \quad (81)$$

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d_e \cdot \rho}{\eta} \quad (82)$$

Ahol:

Q_{REC} – recirkulációs térfogatáram [m^3/s],

v – áramlási sebesség [m/s],

A_K – a modul áramlási csatornáján keresztmetszete: $6,80 \cdot 10^{-5}$ [m^2],

Re – Reynolds-szám [-],

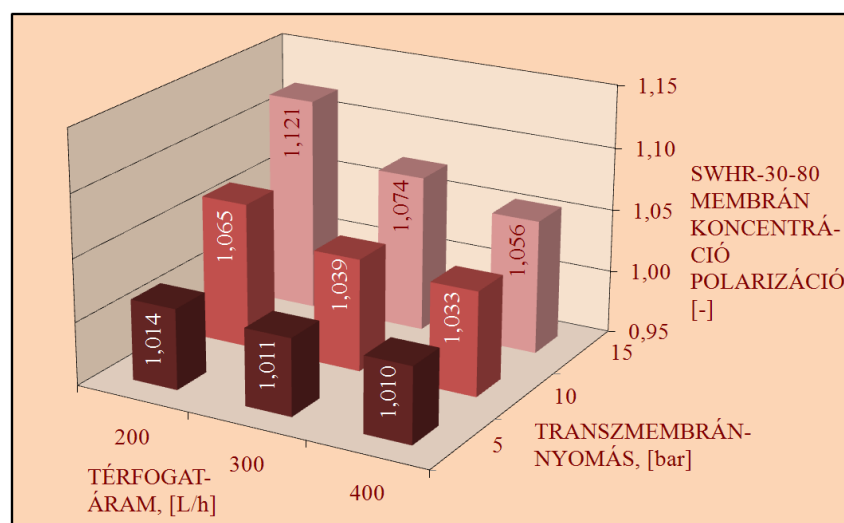
d_e – a modul áramlási csatornájának egyenértékű átmérője: $3,78 \cdot 10^{-3}$ [m].

29. táblázat. Reynolds-szám értékei

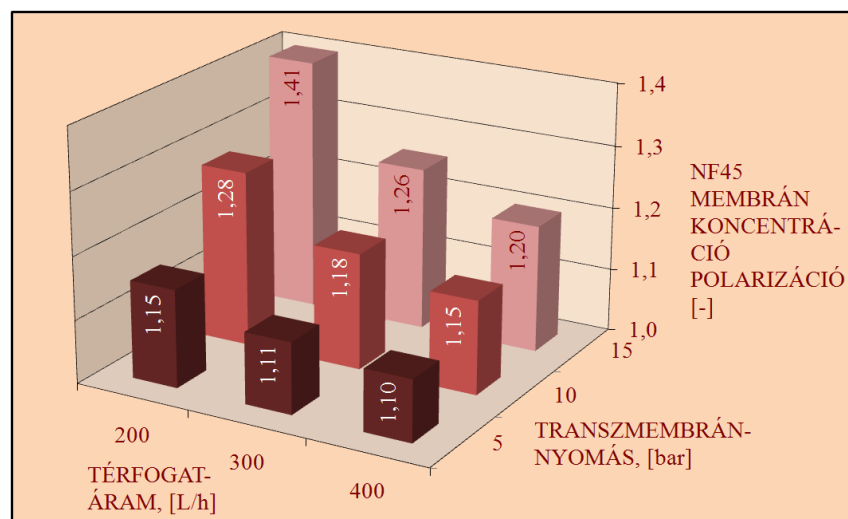
Membrán	Bor	Q_{REC} [L/h]	Re
NF 45	Tokaji Hárslevelű (diaszürés)	200	2948
		300	4421
		400	5894
NF 200	Egri Bikavér	400	5704
		500	7130
		600	8556
SWHR-30-80	Egri Bikavér	200	2856
		300	4284
		400	5712

A 29. táblázat Re-értékei ($2\ 320 < \text{Re} < 10\ 000$) alapján a membránmodulban kialakuló áramlás jellege az átmeneti tartományba esik.

A glükóz komponensek koncentráció-polarizációja a membránfelületen a nyomással emelkedő tendenciát követ (48-49. ábra).

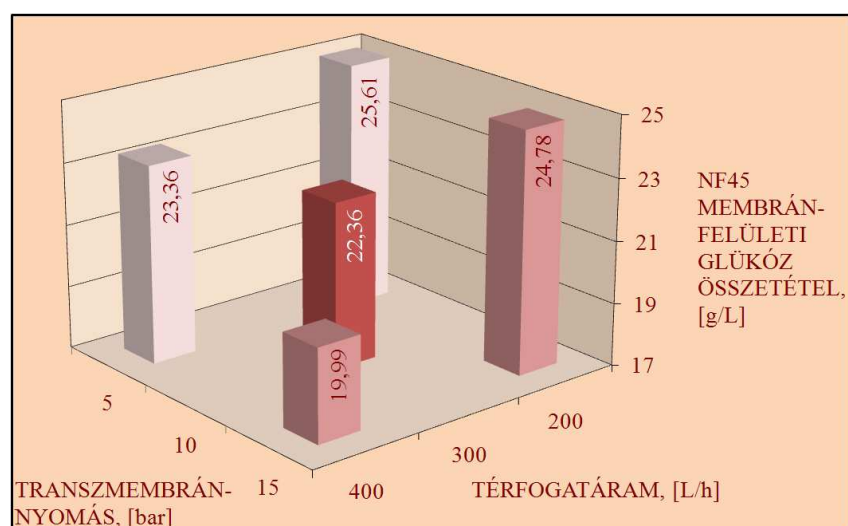


48. ábra. Koncentráció-polarizáció SWHR-30-80 membránon, Egri Bikavér membránszűrőesekor.



49. ábra. Koncentráció-polarizáció NF 45 membránon, Tokaji Hárslevelű dialszűrésekor.

A molekulák a határretegben a nagyobb nyomás hatására felhalmozódnak, mivel a membránon kisebb mértékben permeálódnak, mint ahogy a konvektív árammal felgyorsulva a határretegbe érkeznek. Ekkor a glükóz komponensek membrán felületi összetétele is emelkedik. Állandó nyomáson a térfogatárammal a koncentráció-polarizáció és a membrán felületi koncentráció csökken, mivel az áramlás fellazítja a polarizációs réteget és depolarizálja a felhalmozódott molekularéteget. Az áramlás intenzitásának hatására a membránon jelenlévő glükóz molekulák összetételbeli változásra képesek, ami arra enged következtetni, hogy a membránon még nem alakult ki a gélréteg.

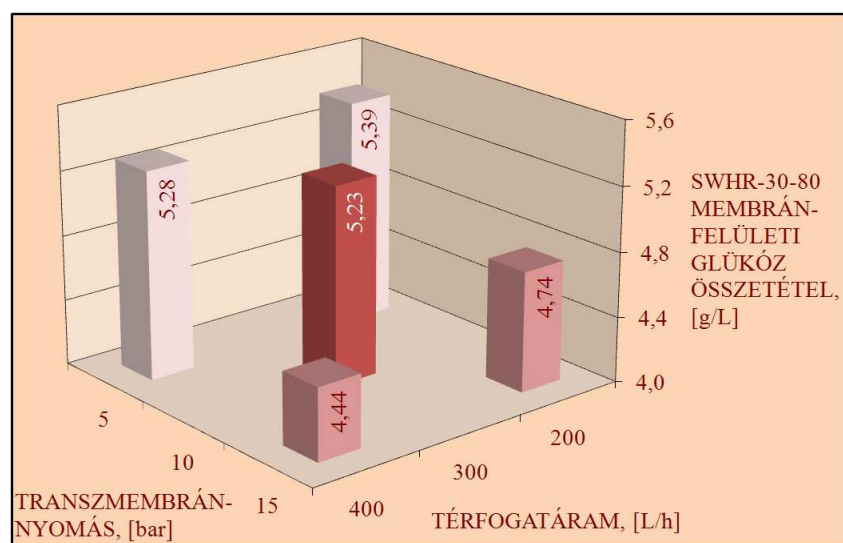


50. ábra. NF 45 membrán-felületi glükóz összetétele, Tokaji Hárslevelű dialszűrésekor.

A vizsgált két membrán közül NF 45 membrán határretegében a glükóz molekulák jobban koncentráálódnak, ennek folytán a membrán felületén nagyobb glükóz összetétel jelenik meg (50. ábra).

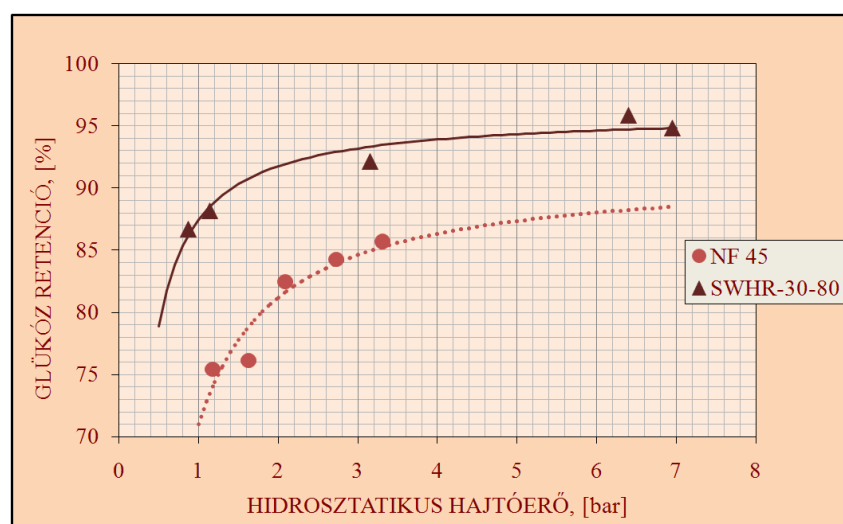
A betáplált Egri Bikavér és a dializáló oldószerrel hígított Tokaji Hárslevelű anyagi tulajdonságai (sűrűség és viszkozitás) gyakorlatilag megegyezik, ahogy azt az azonos térfogatáramok melletti, közel egyforma anyagátadási együtthatók is mutatják. Eltérés a glükóz összetételben van. A

diaszűréshez felhasznált édes Tokaji Hárslevelűben a hígítás ellenére is nagyobb glükóz koncentráció fordul elő, mint a gyakorlatilag száraz Egri Bikavérben, így a nagyobb glükóz betáplálás mellett erőteljesebb a koncentráció-polarizáció is.



51. ábra. SWHR-30-80 membrán-felületi glükóz összetétele, Egri Bikavér membránszűrősekor.

Azonos műveleti beállításoknál meghatározó a vizsgált membránokon kezelt borok eltérő glükóz összetétele, ui. a nagyobb glükóz-visszatartású hiperszűrő membrán ellenére is NF 45 diaszűrésnél jelentkezik erőteljesebb koncentráció-polarizáció. A glükóz összetétel mellett a koncentráció-polarizációt jelentősen befolyásolja azonos anyagátadási tényezők mellett, a két membrán eltérő ellenállása is. A hiperszűrő membrán nagyobb ellenállása miatt, az alacsonyabb szűrletteljesítmény következtében a koncentráció-polarizáció mérsékeltebb.



52. ábra. NF 45 és SWHR-30-80 membránok glükóz retenciójának változása a hidrosztatikus hajtóerővel.

A borok membránszeparációját a glükóz molekulák koncentráció-polarizációja döntően befolyásolja, amire a nyomás és térfogatáram mellett a membrán glükóz-retenciója is hatással van (52. ábra). STRATHMANN és mtsai. (2006) szerint állandó betáplálási koncentrációnál a

membránok visszatartása a hidrosztatikus nyomással hiperbola függvény szerint változik, és maximum értékét végtelen nagy nyomásnál vesz fel.

SWHR-30-80 fordított ozmózis membrán glükóz visszatartása az alacsonyabb móltömeeggel jellemezhető leválasztási tartományból adódóan nagyobb, mint NF 45 membránné. A hidrosztatikus hajtóerővel a membránok glükóz-visszatartása nő, mivel a hajtóerő hatására a membrán felületre érkező komponensek erőteljesebben felgyülemlelenek a koncentráció-polarizáció következtében. A glükóz konvektív árammal ellentétesen így ellenáramú diffúzió jön létre, aminek következtében csökken a glükóz-permeáció és így nő a retenció.

A hidrosztatikus hajtóerő a transzmembrán nyomás-különbség és a membrán két oldala között kialakuló ozmózis nyomás-különbség közötti differencia [STRAHTMANN és mtsai., 2006]. Ez NF45 membrán esetén a műveleti paraméterek magasabb szintjénél SWHR-30-80 fordított ozmózis membránhoz képest alacsonyabb értéket ad. Ennek oka a Tokaji Hárslevelű magasabb glükóz-összetételéből eredő nagyobb ozmózis nyomás-különbség.

Feltételezhetően, nano- és hiperszűrő membránokon az ozmózis-nyomás különbségét döntően a borretentátum és a borpermeátum glükóz-összetételbeli differenciája szabja meg, ami függ a vizsgált borok anyagi tulajdonságától, a membrán visszatartásától, valamint a műveleti paraméterek hatásától. A membrán glükóz-visszatartása a hidrosztatikus hajtóerővel emelkedik, mert a fokozódó konvektív áram erőteljesebben nyomja a membrán felületéhez a glükóz molekulákat, mint ahogy azok a pórusos membránon képesek áthaladni, feltételezve a membránstruktúra változatlanóságát. A koncentráció-polarizációval nő a nem permeálódott glükóz alkotók ellenáramú diffúziója a konvektív transzporttal szemben, így a tiszta glükóz-fluxus lecsökken. Az áramlási sebességgel a határretegben feltorlódott glükóz-komponensek rétege fellazul, így a glükóz konvektív árama és az ellenáramú diffúzió eredőjeként a glükóz fluxus nő. Állandó betáplálási koncentráció mellett, a glükóz összetevők eredményesebben permeációjának köszönhetően, a membrán glükóz-visszatartása ekkor kismértékben csökken.

5.2.7 Ozmózis-nyomás

Membrános borszeparáció esetében is kialakul ozmózis-nyomás, mivel ugyanazon komponensre nézve különböző koncentrációjú oldat van jelen a szemipermeábilis membrán két oldalán. A nanoszűrés és a fordított ozmózis membránok leválasztási tulajdonságaiból adódóan, a membránszűréskor fellépő ozmózisnyomás kialakításában a bor glükóz molekulái fontos szerepet töltenek be (53-54. ábra).

A jelenségre az ozmózis-nyomás modell vonatkozik, amely állandó hőmérsékleten a következőben adható meg:

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{R_M} \quad (83)$$

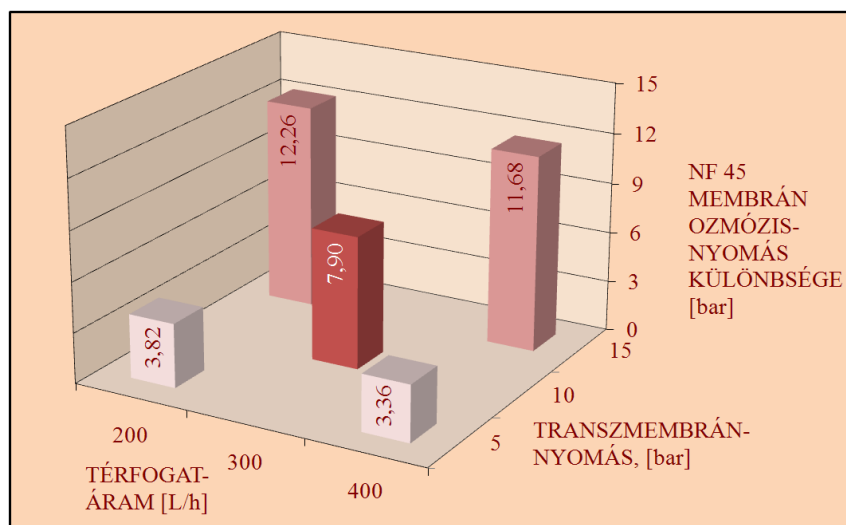
Ahol:

J – szűrletteljesítmény [m/s],

Δp_{TM} – transzmembrán nyomás-különbség [Pa],

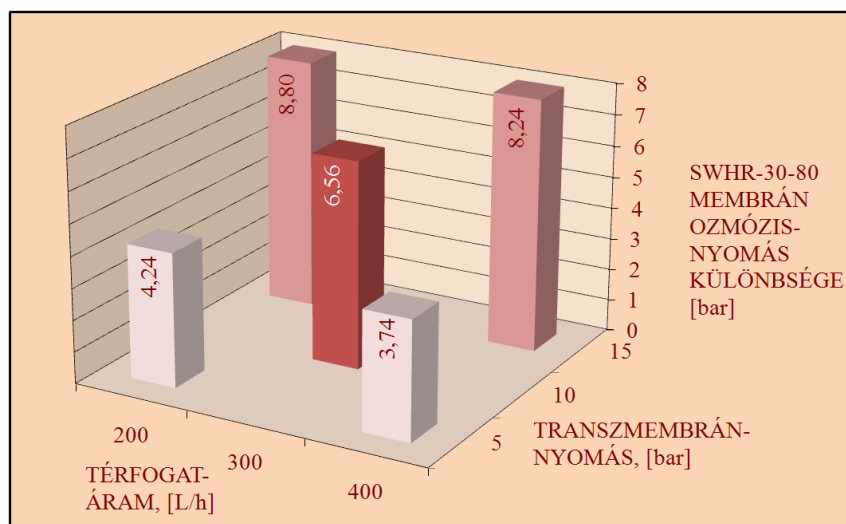
$\Delta\pi$ – ozmózis nyomás-különbség [Pa],

R_M – membrán ellenállás [Pa s/m].



53. ábra. NF 45 membrán ozmózis-nyomás különbsége Tokaji Hárslevelű diaszűrésekor.

A borok állandó betáplálási koncentrációja mellett a nyomás növelésével a csökkenő glükóz-retencióból adódóan a borpermeátum glükóz koncentrációja csökken, így a membrán két oldalán a cukor összetételbeli különbség növekedésével az ozmózis-nyomás emelkedését tapasztaljuk. Azonos nyomáson a recirkulációs térfogatárammal a membrán glükóz visszatartásának csökkenéséből fakadóan a borpermeátum cukor összetétele nő, így a membrán két oldala közötti ozmózis-nyomás különbség emelkedik.



54. ábra. Ozmózis-nyomás különbség SWHR-30-80 fordított ozmózis membránon, Egri Bikavér membránszűrésekor.

Az ozmózis-nyomás különbség SWHR-30-80 fordított ozmózis membránon az alacsonyabb tápkoncentráció mellett is nagyobb mértékű, a membrán jobb glükóz retenciójánál fogva (54. ábra). A hiperszűrő membrán jobban leválasztja a glükóz molekulákat a borpermeátumtól, így a membrán két oldalán nagyobb glükóz-összetételbeli differencia alakul ki, ami nagyobb ozmózis-nyomás

különbségben jelentkeznek. Ennek következtében a fordított ozmózis membrán alacsonyabb szűrletteljesítményre képes, mint a nanoszűrő membrán. Az ozmózis-nyomás létrehozásában feltételezhetően a transzmembrán-nyomás hatására a borsűrítmény membránhoz közeli áramlási határrétegében felhalmozódott glükóz molekulái játszanak szerepet. Erre a jelenségre felírható a van't Hoff modell, amely az ozmózis-nyomást a membrán retentátum és permeátum oldalán kialakuló koncentrációk különbségének függvényében határozza meg.

$$\Delta\pi = (c_{R,G} - c_{P,G}) \cdot R \cdot T \quad (84)$$

Ahol:

c_R – a borretentátum glükóz koncentrációja, [kmol/m³],

c_P – a borpermeátum glükóz koncentrációja [kmol/m³],

R – egyetemes gázállandó: 8314,472 [J/(kmolK)],

T – hőmérséklet [K].

A van't Hoff modell mellett ozmózis nyomás leírására alkalmazható a kétállandós Rautenbach-modell is, amely az ozmózis-nyomást a sűrítmény koncentrációjának ismeretében adja meg [RAUTENBACH, 1997].

$$\Delta\pi = a \cdot c_{R,G}^n \quad (85)$$

Ahol:

a, n – állandók,

c_R – a borretentátum koncentrációja [tömeg %].

Bevezetve a Rautenbach-modell módosított exponenciális összefüggését, ahol a retentátum glükóz-koncentrációja mellett nem tekintünk el a permeátumétól sem, felírható, hogy

$$\Delta\pi = \frac{a}{\eta \cdot R_M} \cdot (c_{R,G} - c_{P,G})^n \quad (86)$$

Ahol:

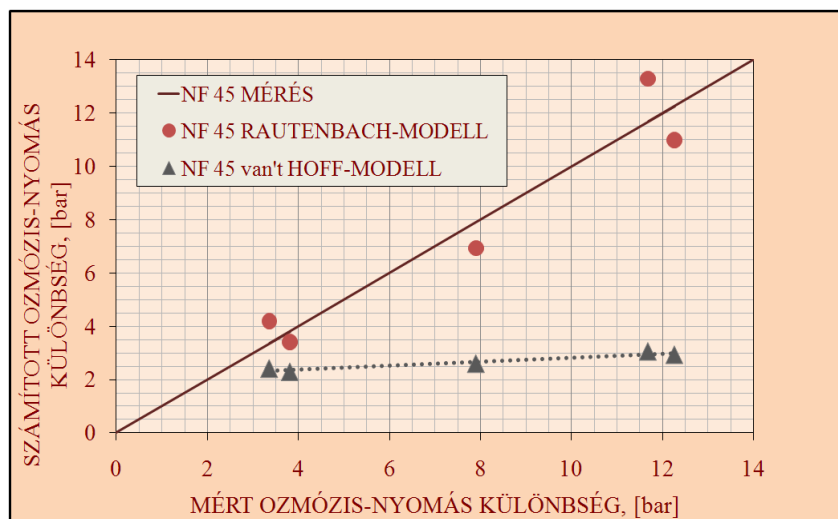
c_P – a borpermeátum koncentrációja [tömeg %].

A fenti összefüggések kombinációjaként a következő egyenlethez jutunk:

$$J = J_{\text{víz}} - \frac{a}{\eta \cdot R_M} \cdot (c_{R,G} - c_{P,G})^n \quad (87)$$

Az összefüggés logaritmus alakjából a tiszta víz fluxusát bevezetve a kísérleti adatok alapján meghatározható a két állandó értéke, ahol a regressziós egyenes iránytangense: „n”, a tengelymetszetből pedig következik „a” értéke.

$$\log(J - J_{\text{víz}}) = -\log \frac{a}{\eta \cdot R_M} + n \cdot \log(c_{R,G} - c_{P,G}) \quad (88)$$

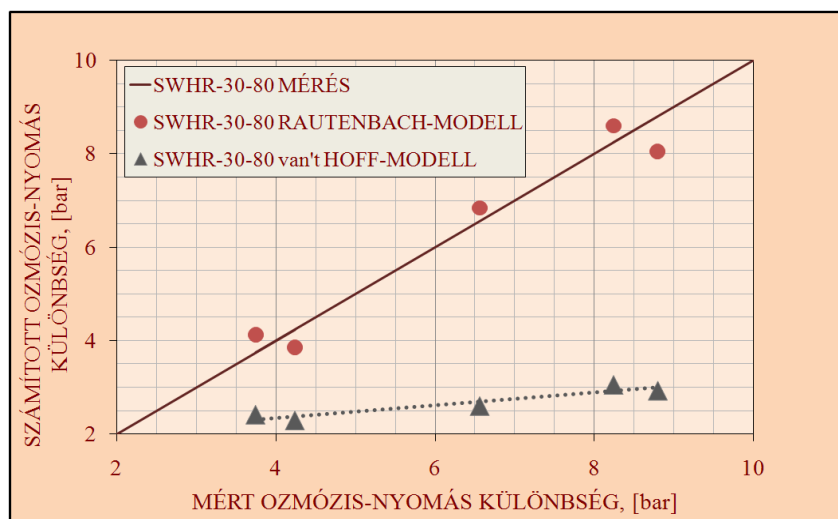


55. ábra. NF 45 membrán ozmózis-nyomás különbsége Tokaji Hárslevelű diaszűrése során: Rautenbach- és van't Hoff modell eredményei.

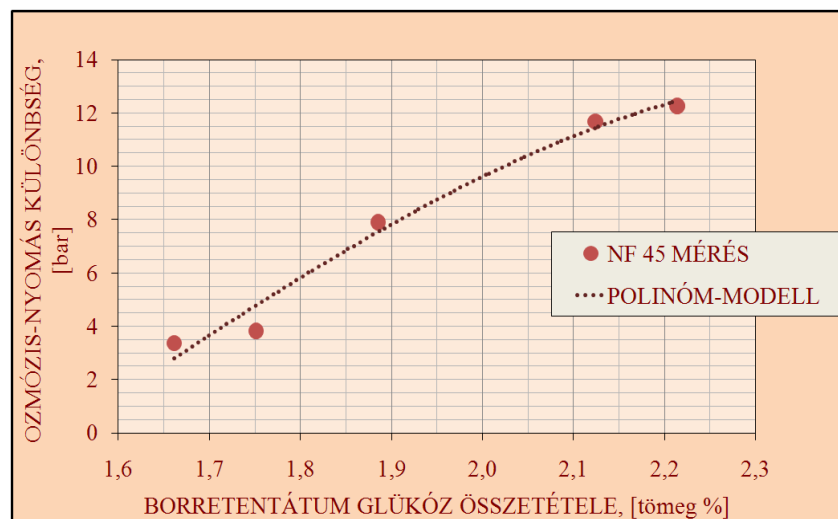
A módosított Rautenbach-modell állandói magukba foglalják a membrán és az alapanyag anyagi tulajdonságait. A vizsgált koncentráció tartományban a modell értékei közelebb esnek a mérés alapján meghatározott ozmózis-nyomás különbséghez, mint a van't Hoff összefüggés eredményei. Mind a nanoszűrés, mind a fordított ozmózis esetében így exponenciális összefüggéssel jobban modellezhető az ozmózis-nyomás a van't Hoff modellhez képest, amely a szakirodalom szerint elsősorban alacsony összetételnél ad jó megközelítést (55-56. ábra).

30. táblázat. Rautenbach-modell állandói.

Membrán	a	n	R ²
NF 45	1,63	3,28	0,9193
SWHR-30-80	45,2	2,45	0,9494



56. ábra. SWHR-30-80 membrán ozmózis-nyomás különbsége Egri Bikavér hiperszűrése során: Rautenbach- és van't Hoff modell eredményei.



57. ábra. NF 45 membrán ozmózis-nyomás különbsége Tokaji Hárslevelű diaszűrése során: Polinom-modell.

CHERYAN (1998) szerint az ozmózis-nyomás különbség alakulása a vizsgált koncentráció tartományban jól közelíthető a retentátum összetétel harmadfokú polinom összefüggésével (57. ábra):

$$\pi = A_1 \cdot c_{R,G} + A_2 \cdot c_{R,G}^2 + A_3 \cdot c_{R,G}^3 \quad (89)$$

Ahol:

A_1, A_2, A_3 – konstansok [bar], [Pa],

c_R – a borretentátum koncentrációja [tömeg %].

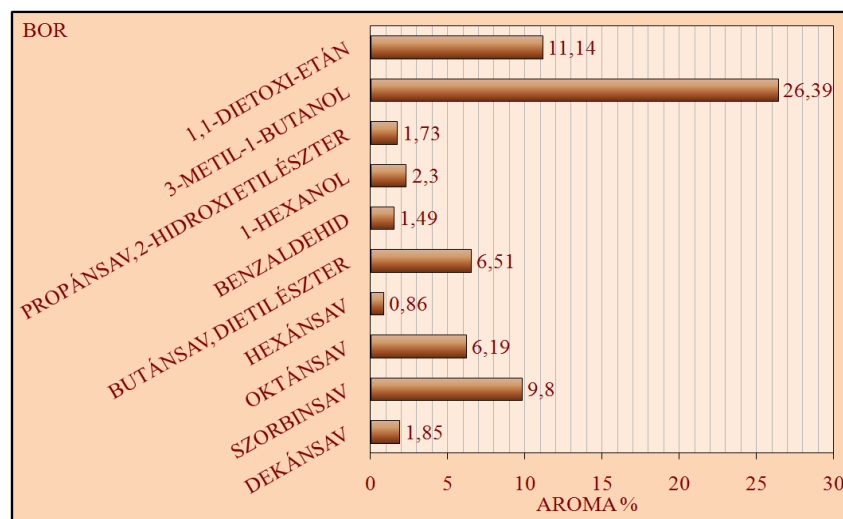
31. táblázat. Polinom-modell állandói.

Membrán	A_1 [bar]	A_2 [bar]	A_3 [bar]	R^2
NF 45	-46,03	44,93	-100,60	0,9790
SWHR-30-80	144,40	-629,10	-20855,00	0,9624

5.3 ANALITIKAI VIZSGÁLATOK EREDMÉNYE

A bor elemzése során összesen 97 komponenst sikerült azonosítani, ezek között szerepelnek a Tokaji Hárslevelű elsődleges aromakomponenseként számon tartott, a hársmézre jellemző, ill. a BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, ÉLELMISZER-TUDOMÁNYI KARÁNAK ÉLELMISZEREKÉMIA ÉS TÁPLÁLKOZÁSTUDOMÁNYI TANSZÉKE által korábban a hársmézben azonosított aromakomponensek is.

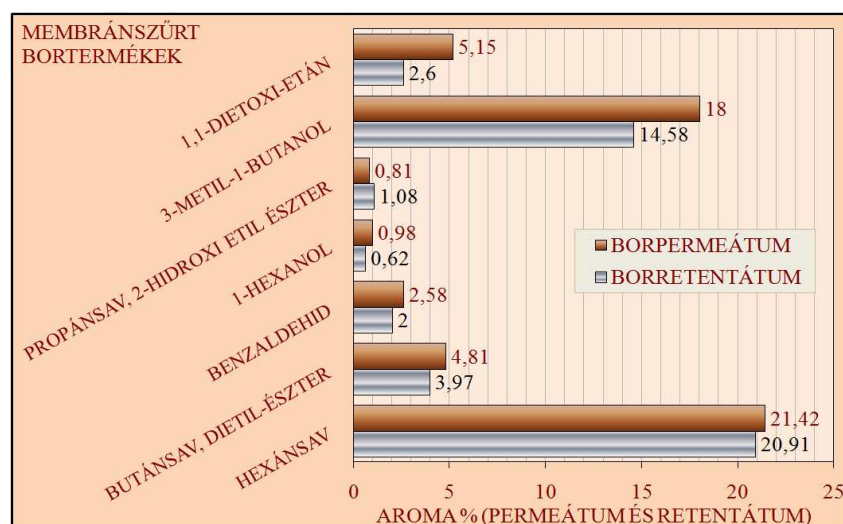
Az értékelés során a bor kromatogramját vettem össze a képződött termékek kromatogramjaival. A mennyiségi meghatározás a gázkromatográfiához bevezetett mutatószám a PTRI index alapján, a minőségi értékelést az egyes komponensek aromaértékei alapján lehetséges. Ezek közül a legnagyobb aromaértékkel rendelkezők az alábbi ábrán szerepelnek.



58. ábra. Tokaji Hárslevelű legjelentősebb komponensei és aromaértékeik

5.3.1 Membránszűrt bortermékek

A Tokaji Hárslevelű bor legjelentősebb aromakomponenseinek képződött termékek közötti megoszlását az 59. ábra szemlélteti. A komponensek közül 4 könnyen illó sav (hexánsav, oktánsav, szorbinsav, dekánsav) egyik termékben sem volt kimutatható, így ezek a folyamat során feltehetően távoztak a rendszerből. A többi összetevő esetében a bor aromakészlete a melléktermékként számon tartott permeátum, valamint az eljárás végtermékének tekintett eredeti térfogatra visszahígított retentátum között közel azonos arányban oszlik meg.



59. ábra. Tokaji Hárslevelű legjelentősebb aromakomponenseinek megoszlása a membránszűrt termékek között

A végtermékben az aroma-összetevők, mintegy 47%-a, míg a melléktermékben a komponensek 53% van jelen. Mindkét oldalon ugyanazon összetevők fordulnak elő, viszont a permeátumban valamivel nagyobb mennyiségben, így a termékek ugyanolyan illattal rendelkeznek, csak annak intenzitásában különböznek.

Mivel az eljárás gyakorlatilag szobahőmérsékleten zajlott, így a komponensek hőkárosodásával nem kellett számolni. Ennél fogva csak a szobahőmérsékleten könnyen illó anyagok párologtak el a

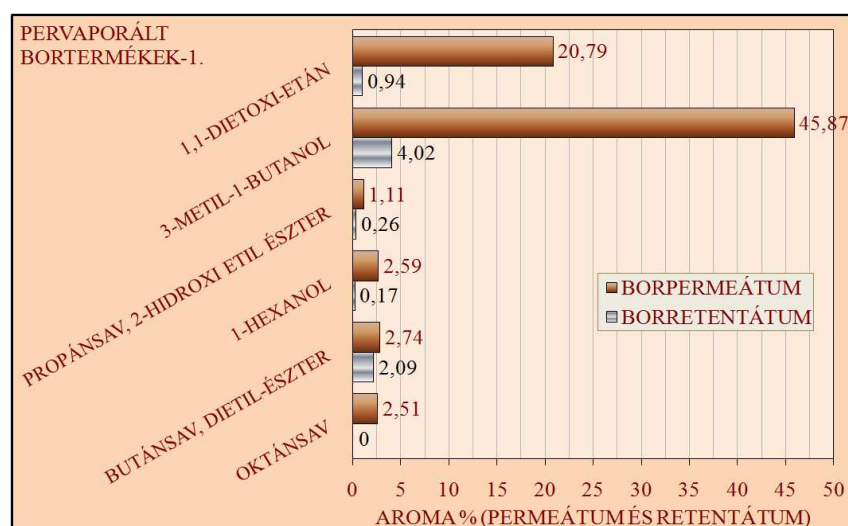
készítményből. A főbb komponenseken kívül, az aroma-összetevők közel fele maradt a végtermékben.

A permeátumba távozott aroma-összetevők visszanyerésére desztillációt helyettesítő eljárásokkal, vákuumdesztillációval, pervaporációval ill. adszorpciós megoldásokkal (pl. zeolitos molekulaszita) hatékonyabb lehetőség kínálkozik. Ugyanakkor, az etil-alkohol távozását követően a készítményekben további alkoholos vegyületek nagyságrenddel kisebb mértékben maradnak vissza, így oldószerként nem tudják az alkoholban oldódó aromakomponenseket oldatban tartani.

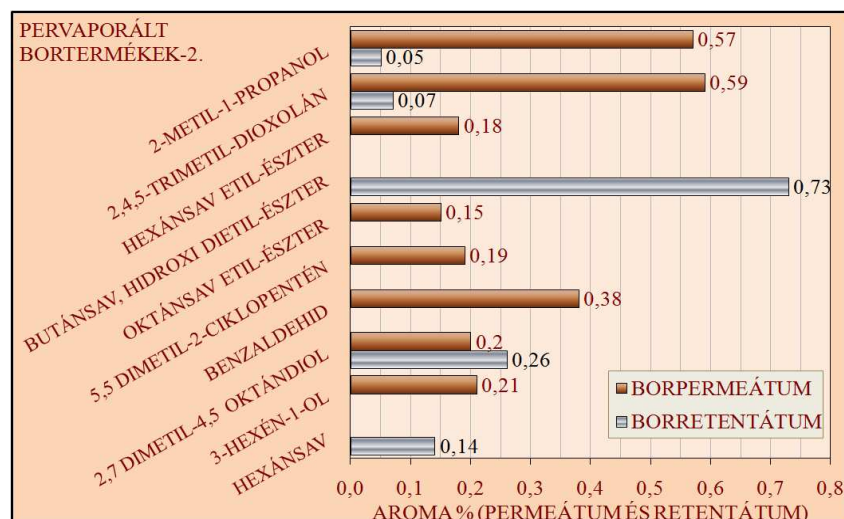
5.3.2 Pervaporált bortermékek

Pervaporáció esetében az aromakomponensek túlnyomórészt a permeátumban összpontosulnak. A fő komponensek (savak, cukrok) természetesen az etil-alkoholt leszámítva a végtermékben továbbra is megfigyelhetők, viszont a finomösszetevők részben az etil-alkohollal, részben az intenzív hőhatás nyomán, a membránon keresztül párologtak és a túloldalon a hűtőcsapdának köszönhetően a permeátumban jelentek meg (60-61. ábra).

Az etil-alkohol távozásával várható volt az aroma-összetevőkben bekövetkező változás is. A bor maradék alkoholtartalma, amely elsősorban glicerinnél, kozmaolajokból, amid-alkoholból áll, teljes mértékben nem tudja átvenni az oldószer szerepét a teljes aromakészlet oldatban tartása érdekében. Így ezen okokból adódóan az eljárás során tervezett aromaveszteséggel kellett számolni. Az analitikai vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy az aroma-összetevők felhalmozódása a permeátumban a tervezett aromaveszteségnél nagyobb mértékű, mintegy 70%-os volt a bor teljes aromakészletére vonatkoztatva.



60. ábra. Tokaji Hárslevelű legjelentősebb aromakomponenseinek megoszlása a pervaporált bortermékek között-1.



61. ábra. Tokaji Hárslevelű legjelentősebb aromakomponenseinek megoszlása a pervaporált bortermékek között-2.

A membránszűrt termékek analitikai vizsgálata alapján megállapítható, hogy a retentátum és a permeátum között közel fele-fele arányban oszlottak meg a kiindulási bor aromakomponensei. Bár a főalkotórészek mellett a finomösszetevők közül is ugyanazon komponensek előfordulása volt azonosítható a termékekben, mégis a szűrletben aroma-összetevők valamivel nagyobb mennyiségben voltak jelen.

Az etil-alkoholban oldódó aromakomponensek oldatban tartásához megoldást jelenthet helyettesítő alkoholos oldószer alkalmazása. Mivel a vizsgálatok azt mutatták, hogy a visszamaradó alkoholok nagyságrenddel kisebb koncentrációban vannak jelen, így alternatívaként nagy glicerintartalmú borok felhasználása kínálkozik. A glicerín hatása viszont mindenképpen meg fog mutatkozni a bor testességében, esetleg édes ízhatásában is. Ezen túl a membrán felületén kialakuló koncentráció-polarizáció, valamint az ebből adódó polarizációs réteg ellenállása elsősorban a bor cukortartalmából adódik, ezért a folyamat során fellépő ellenállások kiküszöbölése, minimalizálása tekintetében célszerű olyan nagy glicerintartalmú borokat alkalmaznunk, amelyek alacsony cukorkoncentrációval rendelkeznek, azaz szárazak.

A pervaporáció során az alkalmazott hőmérsékleteken a bor szerves vegyületeinek jelentős része elpárolgott és gőzpermeációt követően került a párlatba. A jelentős aromaveszteség elkerülése érdekében így mindenképpen előnyösebb alacsonyabb pervaporációs hőmérsékletet megválasztani.

5.4 IPARI ALKOHOLOK PERVAPORATÍV VÍZTELENÍTÉSÉNEK MODELLEZÉSE

Ipari alkoholok pervaporációs viselkedésének tanulmányozására ATRA és mtsai. (1999 a, 1999 b) által, a BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, ÉLELMISZERIPARI MŰVELETEK ÉS GÉPEK TANSZÉKÉN folytatott laboratóriumi kísérletek eredményeit vettem alapul.

Vizsgálataim alkalmával izopropil-alkohol és etil-alkohol modelloldatok mérési eredményeit modelleztem. A soros ellenállás modell alkalmazásával értékeltem a transzmembrán anyagátviteli

tényezőket és meghatároztam a CMC-CA-01, CMC-CE-01 és a CMC-CE-02-es, valamint GFT-2000 típusú hidrofíli membránok pervaporációs mutatóit.

32. táblázat. A betáplált folyadékkeleg víz tartalma izopropil-alkohol-víz elegy esetén térfogat %-ban ATRA és mtsai. (1999 a) nyomán.

	CMC-CA-01	CMC-CE-01	CMC-CE-02
45 °C	30,02	17,20	15,42
55 °C	33,08	13,67	14,52
65 °C	25,96	13,34	13,86

33. táblázat. A betáplált folyadékkeleg víz tartalma etil-alkohol-víz elegy esetén térfogat %-ban ATRA és mtsai. (1999 b) nyomán.

	CMC-CA-01	CMC-CE-02	GFT-2000
45 °C	27,11	20,82	18,66
55 °C	28,57	21,11	19,27
65 °C	29,59	20,96	24,26

5.4.1 A pervaporáció soros ellenállás modellje

A membrán anyagátadási folyamatainak leírására mind a koncentráció, mind a parciális gőznyomások alkalmasak. JI és mtsai. (1994) szerint azonban a pervaporációban a parciális gőznyomás, mint hajtóerő jobban leírja a műveletet.

$$J_i = Q_{OV,i} \cdot A \cdot (p_{L,i} - p_{G,i}) = K_{OV,i} \cdot A \cdot (c_{L,i} - c_{G,i}) \quad (90)$$

Ahol:

J_i – „i” komponens móláramsűrűsége a membránon [mol/s],

$Q_{OV,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „i” komponens teljes anyagátbocsátási együtthatója [mol/(m²Pa·s)],

A – a membrán felülete [m²],

$p_{L,i}$ – „i” komponens parciális gőznyomása a primer oldalon [Pa],

$p_{G,i}$ – „i” komponens parciális gőznyomása a szekunder oldalon [Pa],

$K_{OV,i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett „i” komponens teljes anyagátbocsátási együtthatója [m/s],

$c_{L,i}$ – „i” komponens moláris koncentrációja a primer oldalon [mol/m³],

$c_{G,i}$ – „i” komponens moláris koncentrációja a szekunder oldalon [mol/m³].

$$p_{L,i} = \frac{c_{L,i} \cdot \gamma_i \cdot P_i^0}{\rho_L} \quad (91)$$

Ahol:

γ_i – „i” komponens UNIQUAC módszer [REID és mtsai., 1985] alapján számított folyadék oldali aktivitási együtthatója [-],

P_i^0 – „i” komponens telített gőznyomása [Pa] [OHE, 1976],

ρ_L – a folyadék moláris sűrűsége [mol/m³].

$$p_{G,i} = \frac{\gamma_i \cdot c_{G,i} \cdot P}{\rho_G} \quad (92)$$

Ahol:

P – az elegy teljes nyomása a permeátum oldalon [Pa],

ρ_G – a permeátum oldali gőz fázis moláris sűrűsége [mol/m³].

OLIVEIRA és mtsai. (2002) szerint, feltételezve, hogy a szekunder oldali ellenállás a vákuumhatás miatt elhanyagolható, a teljes, membránon keresztül lejátszódó anyagtranszportra a soros ellenállás modell felírható az alábbiak szerint:

$$\frac{1}{Q_{OV,i}} = \frac{1}{Q_{M,i}} + \frac{1}{Q_{L,i}} \quad (93)$$

Ahol:

$Q_{L,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „i” komponens folyadékoldali anyagátadási együtthatója [mol/(m²Pas)],
 $Q_{M,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „i” komponens anyagátadási együtthatója a membránon [mol/(m²Pas)].

A parciális gőznyomás-különbség hajtóereje mellett, a folyadék fázis (i) komponensre vonatkoztatott anyagátadási együtthatója a folyadék halmazállapotú anyagi tulajdonságok és a koncentráció-különbség hajtóereje melletti anyagátadás ismeretében:

$$Q_{L,i} = \frac{\rho_{L,i}}{\gamma_i \cdot P_i^0} \cdot k_{L,i} \quad (94)$$

Ahol:

$k_{L,i}$ – „i” komponens folyadékoldali anyagátadási együtthatója koncentráció-különbség hajtóerő mellett [m/s],
 $\rho_{L,i}$ – a „i” komponens folyadék halmazállapotú moláris sűrűsége [mol/m³].

A folyadékoldal anyagátadási együtthatója koncentráció-különbség hajtóerő mellett kifejezhető anyagi és hidrodinamikai jellemzők ismeretében.

$$k_{L,i} = \frac{Sh \cdot D_{i,j}}{d_e} \quad (95)$$

Ahol:

Sh – Sherwood-szám,

$D_{i,j}$ – „i” komponens diffúziivitása „j” oldószerben a Wilke-Chang egyenlet (98) szerint [m²/s],

d_e – a membrán modul geometriai viszonyaiból számított egyenértékű átmérő [m].

A Sherwood-szám lamináris áramlási viszonyok között az alábbi összefüggéssel határozható meg [HWANG, 1975.]:

$$Sh = 1,85 \cdot \left[Re \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{l} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (96)$$

Ahol:

Re – Reynolds-szám

Sc – Schmidt-szám

l – az áramlási csatorna hossza [m].

$$Re = \frac{v_L \cdot d_e \cdot \rho_L}{\eta_L} \quad (97)$$

Ahol:

v_L – a folyadék áramlási sebessége [m/s],

η_L – a folyadék fázis dinamikai viszkozitása [Pas].

$D_{i,j}$ (i) komponens diffúzivitását (j) oldószerben a Wilke-Chang egyenlet a következők szerint adja meg [WANKAT, 1994; CHERYAN, 1998].

$$D_{i,j} = \frac{(117,3 \cdot 10^{-18}) \cdot (\Phi \cdot M_j)^{0,3} \cdot T}{\eta_L \cdot V_L^{0,6}} \quad (98)$$

Ahol:

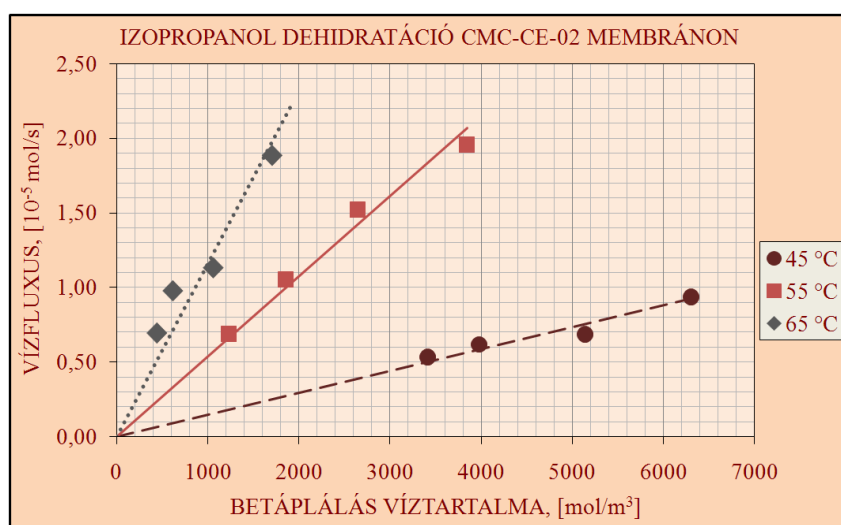
Φ_j – az oldószer „j” komponens asszociációs állandója [-], etil-alkohol: 1, izopropil-alkohol: 2,5 [GMEHLING 1977,1981],

M_j – „j”komponens molekulatömege [kmol/kg], etil-alkohol: 46 kmol/kg, izopropil-alkohol: 60 kmol/kg,

T – a pervaporáció hőmérséklete [K],

V_L – az oldat moláris térfogata normál forrásponton [kmol/m³],

η_L – a folyadék dinamikai viszkozitása [Pas].



62. ábra. A víz fluxusa a betáplált elegy víztartalmának függvényében CMC-CE-02 membránon, izopropil-alkohol víztelenítésekor.

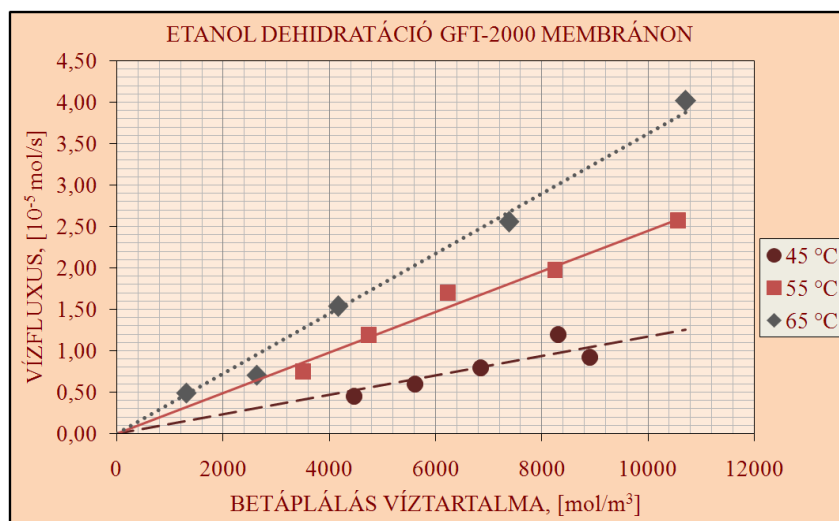
TAN és mtsai. (2005) szerint alacsony permeátum oldali nyomás esetén a modell egyszerűbb alakban is felírható, ha a folyadék oldali rátáplálás térfogatárama több mint 120 L/h:

$$J_i = \frac{Q_{ov,i} \cdot A \cdot \gamma_i \cdot P_i^0}{\rho_L} \cdot c_{L,i} \quad (99)$$

A különböző hőmérsékleten felvett vízfluxusok, ugyanolyan permeátum oldali nyomás és recirkulációs térfogatáram mellett, a betáplálási koncentrációval erőteljesebbé válnak, az egyes hőmérsékleteknek megfelelő tartományban (62-63. ábra). A nagyobb tápkoncentráció nagyobb parciális nyomást eredményez, ez kedvezőbb membrán permeációt, és intenzívebb anyagtranszportot segíti elő. A fluxus jellemző görbéire a szakirodalomban további példákat találhatunk, izopropil-alkohol-víz elegy víztelenítése kapcsán [URTIAGA és mtsai, 2006; SHE és HWANG 2006], valamint etil-alkohol-víz elegynél [TAN és mtsai, 2005].

A hőmérséklettel magasabb permeátum-áramsűrűség értékek figyelhetők meg; izopropil-alkoholnál CMC-CE-02 membránon 65 °C-on a 45 és 55 °C-hoz képest viszonylag alacsonyabb tápkoncentráció mellett is jobb teljesítmény érhető el. Mindez a pervaporációs mechanizmusban

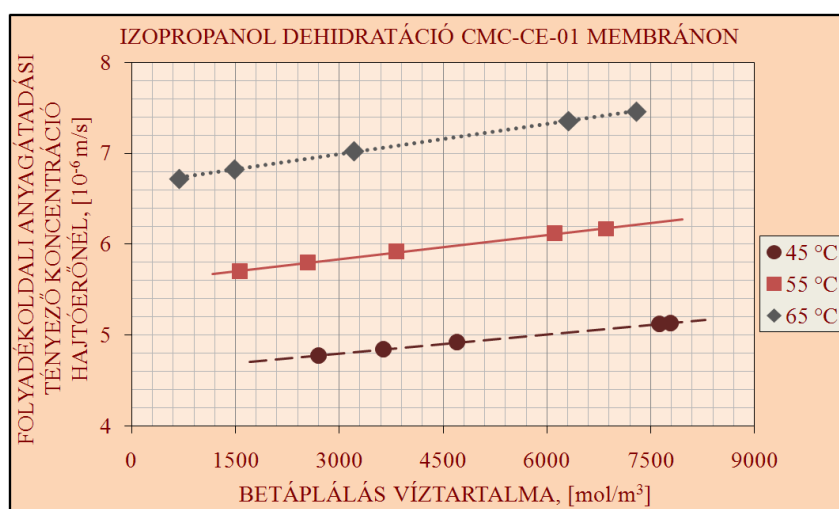
központi szerepet betöltő diffúziós hatásnak tulajdonítható [HUANG, 1991], azaz a membránban a vízmolekulák hőmérséklettel intenzívebbé váló diffúziójának eredménye.



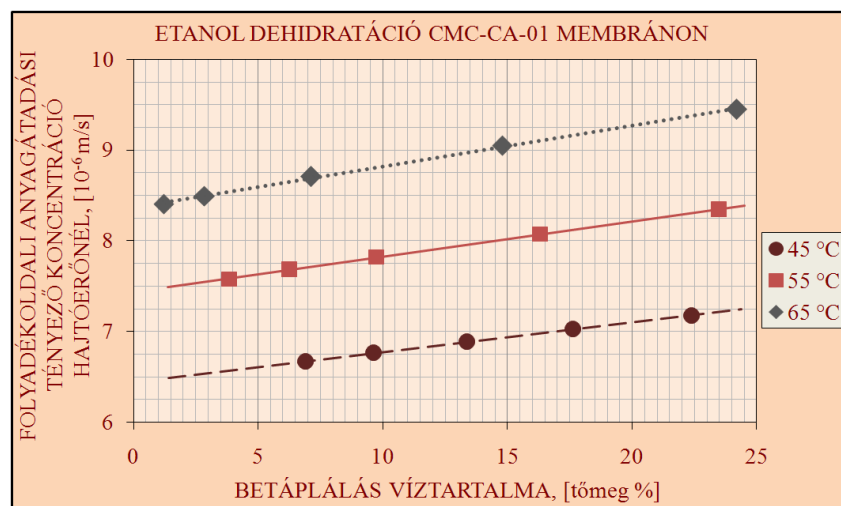
63. ábra. A víz fluxusa a betáplált elegy víztartalmának függvényében GFT-2000 membránon, etil-alkohol víztelenítésekor.

5.4.2 A pervaporatív anyagátvitel jellemzői

A folyadékoldali víz-anyagátadást vizsgálva, a 64-65. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a szakaszos dehidratáció elején a nagyobb tápkoncentrációval a vízmolekulák a folyadékfázis főtömegéből a folyadékoldali határreteg felé intenzívebb transzportra képesek, köszönhetően a nagyobb hajtóerőnek. A folyadékoldali anyagátadást ekkor nagyobb együttthatók jellemzik. A szakaszos pervaporáció előrehaladtával a dehidratáció mértékével csökken a koncentráció hajtóereje, ami befolyással van a folyadékoldali anyagtranszportra is. Ennek következtében a folyadékoldalon a pervaporációs idő függvényében csökkenő folyadékoldali anyagátadási tényezők figyelhetők meg.



64. ábra. A víz folyadékoldali anyagátadási tényezőjének változása a moláris koncentrációval CMC-CE-01 membránon, izopropil-alkohol víztelenítésekor.



65. ábra. Folyadékoldali anyagátadási tényező változása a moláris koncentrációval CMC-CA-01 membránon, etil-alkohol víztelenítésekor.

Etil-alkohol-víz elegy folyadékoldali anyagátadási együtthatói minden vizsgált hőmérsékleten nagyobb értékkel jellemezhetők, ami azonos áramlási viszonyok mellett a jobb diffúzióknak köszönhető. A 34. táblázat diffúziós tényezői alapján, a hőmérséklettel a víz diffúzivitása a vizsgált alkoholokban nő, ami a 64-65. ábra tendenciáit tekintve az anyagátadás intenzitására is hatást gyakorol.

34. táblázat. Víz diffúzivitása alkoholokban [$10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$], különböző hőmérsékleten a kiindulási elegyeket tekintve, különböző membránon végrehajtott víztelenítésekor. Wilke-Chang egyenlet eredményei.

Izopropil-alkohol	45 °C	55 °C	65 °C	Etil-alkohol	45 °C	55 °C	65 °C
CMC-CA-01	1,14	1,25	1,83	CMC-CA-01	1,61	1,98	2,41
CMC-CE-01	0,96	1,20	1,62	CMC-CE-02	1,53	1,86	2,25
CMC-CE-02	0,94	1,22	1,57	GFT-2000	1,14	1,44	1,75

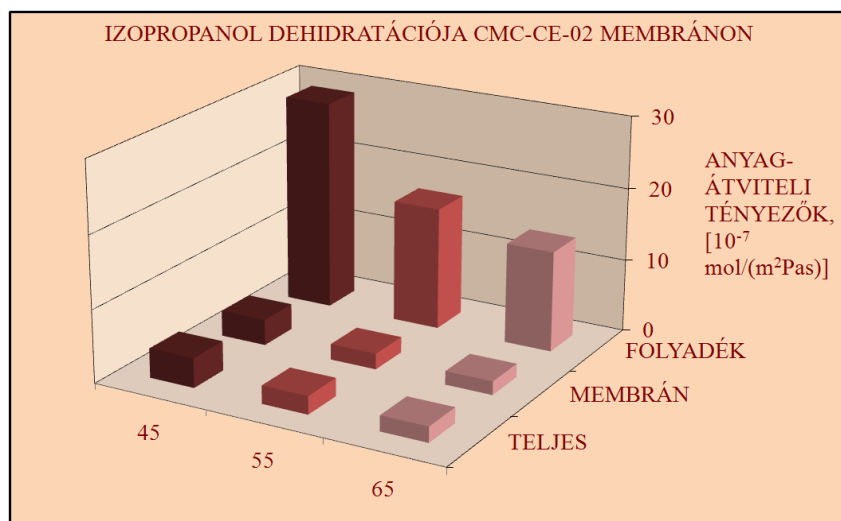
Ugyanakkor a víz az etil-alkoholra számított nagyobb diffúziós tényezői izopropil-alkoholhoz képest azt mutatják, hogy víz etil-alkoholban jobban diffundál, mint izopropil-alkoholban. Azonos áramlási viszonyok mellett a hőmérséklettel kedvezőbbé váló anyagátadási feltételek a folyadék anyagi tulajdonságainak megváltozásával magyarázható.

35. táblázat. Etil-alkohol, izopropil-alkohol és víz fizikai tulajdonságai különböző hőmérsékleten, ahol t –hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$], ρ –sűrűség [kg/m^3], η –dinamikai viszkozitás [$10^{-4} \cdot \text{Pa}\cdot\text{s}$], P^0 –az adott hőmérsékletre tartozó telítési gőznyomás [Pa].

t	Etil-alkohol			Izopropil-alkohol			Víz		
	45	55	65	45	55	65	45	55	65
ρ	767	757	748	786	783	780	989	986	983
η	7,63	6,46	5,47	12,00	9,33	7,30	5,96	5,07	4,36
P^0	23 275	36 575	59 870	15 032	30 590	49 875	9 310	15 960	25 270

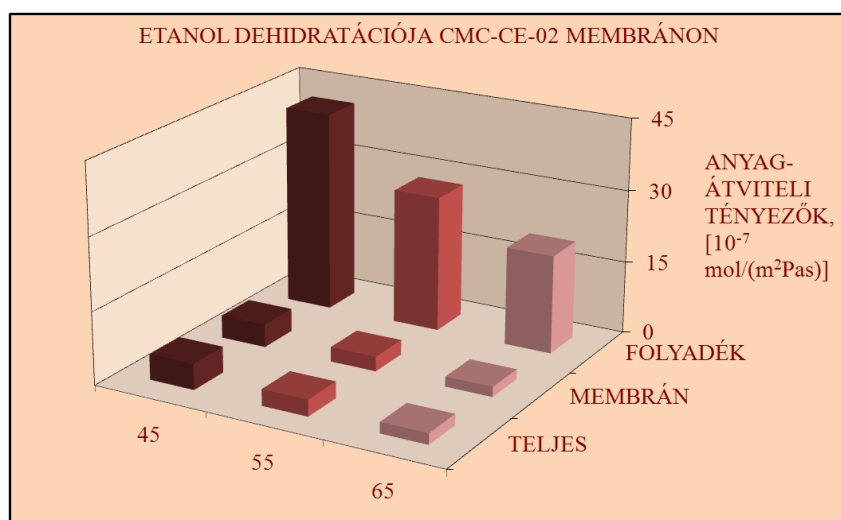
A víz jobb diffúzivitása mellett, a hőmérséklettel csökkenő sűrűség és folyadékoldali viszkozitás kedvezőbb folyási tulajdonságokhoz vezet, ami jobb anyagátadási feltételeket teremt. Mindez a Reynolds szám emelkedésében, a nagyobb Schmidt-számértékekben, valamint e kritériumok következtében a növekvő Sherwood-számban nyilvánul meg, ami nagyobb anyagátadási tényezőket

jelent. Az alábbi táblázat összefoglalja, a komponensek anyagátvitelre hatást gyakorló hőmérsékletfüggő fizikai tulajdonságait.



66. ábra. A teljes pervaporációs folyamatban szerepet játszó membrán és a folyadékoldali anyagátadási tényező, valamint a teljes anyagátbocsátási együttható, különböző hőmérsékleten CMC-CE-02 membránon izopropil-alkohol víztelenítésekor.

Az anyagátviteli tényezőket a teljes pervaporációs időben vizsgálva a 66. és 67. ábra bemutatja, hogy a folyadékoldali anyagátadási együttható a másik két anyagátviteli jellemzőhöz képest egy nagyságrenddel nagyobb tartományban van jelen. Ennél fogva a reciprokjából képzett folyadékoldali határréteg ellenállása elhanyagolhatóan alacsony. Így, a soros ellenállás modell alapján a teljes pervaporatív folyamatban fellépő ellenállás gyakorlatilag a membrán ellenállásával egyezik meg, amiből az következik, hogy az anyagátvitelt, minden esetben a membrán, ill. annak szerkezete határozza meg.



67. ábra. A teljes pervaporációs folyamatban szerepet játszó membrán- és a folyadékoldali anyagátadási tényező, valamint a teljes anyagátbocsátási együttható, különböző hőmérsékleten CMC-CE-02 membránon etil-alkohol víztelenítésekor.

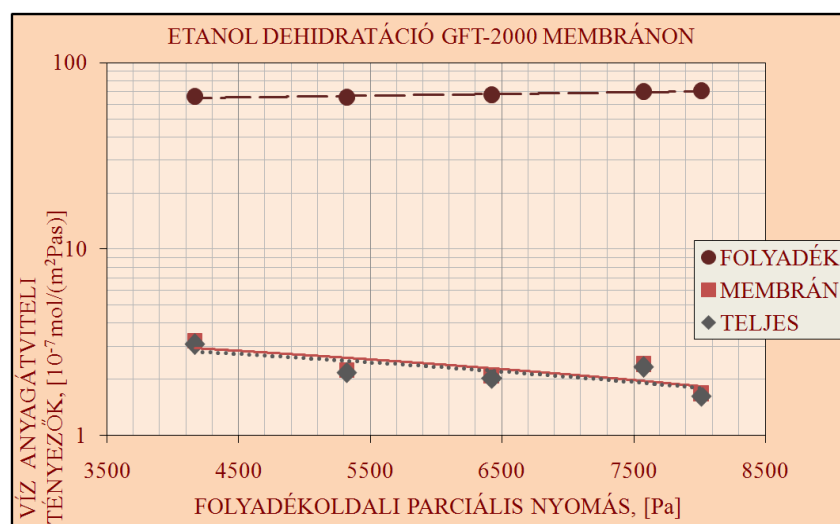
CMC-CE-02 és CMC-CA-01 membránon etil-alkohol- és izopropil-alkohol dehidratációjánál a víz teljes anyagátadási tényezőit összehasonlítva megállapítható, hogy etil-alkohol dehidratációjára

esetén a jobb anyagátadási tényezők következtében a membrán szerkezete az etil-alkohol-víz-telenítést minden hőmérsékleten jobban elősegíti (36. táblázat). A két membrán közül CMC-CA-01 struktúrája hatásosabb a víz-anyagátvitel szempontjából, tekintve, hogy mind etil-alkohol-, mind izopropil-alkohol dehidratációnál a vizsgált hőmérsékleteken jobb anyagátadási együtthatókkal jellemezhető, mint CMC-CE-02 membrán.

36. táblázat. CMC-CA-01 és CMC-CE-02 membrán parciális nyomás hajtóereje melletti anyagátadási együtthatója [10^{-8} mol/(m²Pa s)], etil-alkohol és izopropil-alkohol dehidratációjakor, különböző hőmérsékleten, a teljes pervaporációs folyamatban.

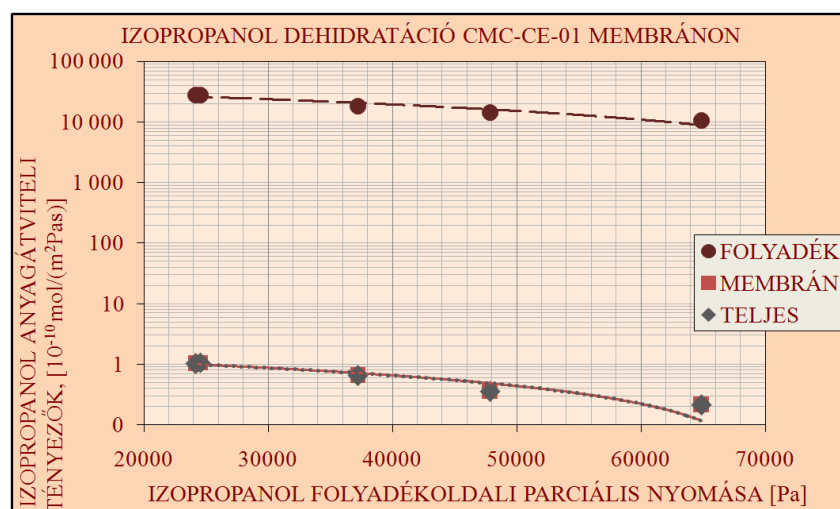
	45 °C		55 °C		65 °C	
	Etil-alkohol	Izopropil-alkohol	Etil-alkohol	Izopropil-alkohol	Etil-alkohol	Izopropil-alkohol
CMC-CA-01	5,90	4,71	3,69	3,14	2,56	1,88
CMC-CE-02	4,75	3,56	3,04	2,17	2,07	1,86

Izopropil-alkohol és etil-alkohol anyagátviteli tényezőket vizsgálva, a víz transzport tényezőkhöz hasonló jelenség figyelhető meg. A vizsgált alkoholok folyadékoldali anyagátadási tényezője nagyságrendekkel nagyobb tartományban változik, így nincs hatása a teljes anyagátadásra.



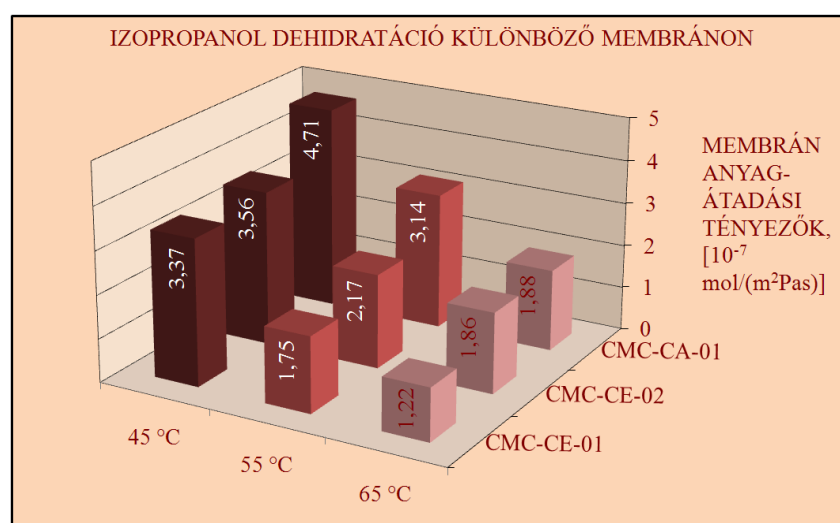
68. ábra. Víz anyagátviteli tényezők a víz folyadékoldali parciális nyomásának függvényében GFT-2000 membránon, 55 °C-on.

Hasonlót mutatott ki MORA és mtsai (2003) organofil membránok vizsgálatánál is. A teljes pervaporációs folyamat ellenállásának így elenyésző részét képezi a folyadékoldali határréteg ellenállása (68-69. ábra). Mindez köszönhető a kedvező áramlási viszonyoknak, ami az anyagátadás számára előnyös feltételeket teremt. Ez részint, a jól ismert anyagi, ill. hidrodinamikai jellemzőkön keresztül hat kedvezően az anyagtranszportra, részint nehezíti a határréteg és a membrán közötti megoszlási egyensúly kialakulását, ezáltal segíti a beoldódást és csökkenti a folyadékoldali ellenállást növelő koncentráció-polarizáció mértékét.



69. ábra. Izopropil-alkohol anyagátviteli tényezők CMC-CE-01 membránon, 45 °C-on.

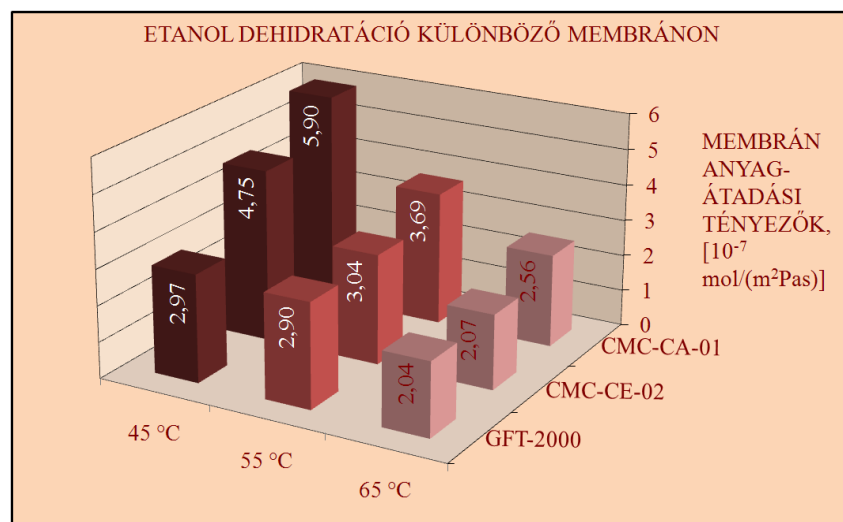
Az „oldódás-diffúzió” modell értelmében a membrán és a folyadékoldali határreteg között, az adszorbeáló/beoldódó molekulák megoszlanak, egyensúlyi helyzet alakul ki. A pervaporatív folyamat időbeli előrehaladtával, a határretegben koncentrálódó molekulák a folyadék tömbfázisának irányába diffundálnak. A diffúzió hajtóereje csökken a membránba történő beoldódás révén. Ezért fontos, a folyadékfázis intenzív áramlási viszonyai mellett az is, hogy a membránstruktúra minél jobb adszorpciós képességekkel rendelkezzen.



70. ábra. A teljes pervaporációs folyamatban az egyes membránok parciális nyomás hajtóereje melletti anyagátadási tényezője, különböző hőmérsékleten izopropil-alkohol pervaporatív dehidratációja során.

A vizsgált membránok anyagátvitelét tekintve (70-71 ábra) megfigyelhető, hogy az izopropil-alkohol dehidratációja a legeredményesebben CMC-CA-01 membránon valósítható meg. A membrán szerkezete a víz-anyagátvitelnek leginkább 45 °C-on kedvez, amit a jobb pervaporációs mutatók is jeleznek. CMC-CE-01 és CMC-CE-02 membránok 45 és 55 °C-on közel megegyező anyagátadásra képesek. 65 °C-on CMC-CE-02 membrán anyagátadási együtthatója megközelíti CMC-CA-01 membránét. Etil-alkohol dehidratációt ugyancsak CMC-CA-01 membránon lehet a legeredményesebben végrehajtani, ahol az alacsonyabb hőmérséklet jobb anyagátvitelt eredményez.

CMC-CE-02 és GFT-2000 membránok 55 és 65 °C-on gyakorlatilag ugyanolyan anyagátadásra képesek, míg GFT-2000 membrán 45 °C-on közel fele akkora víz anyagátadásra képes, mint CMC-CA-01 membrán.

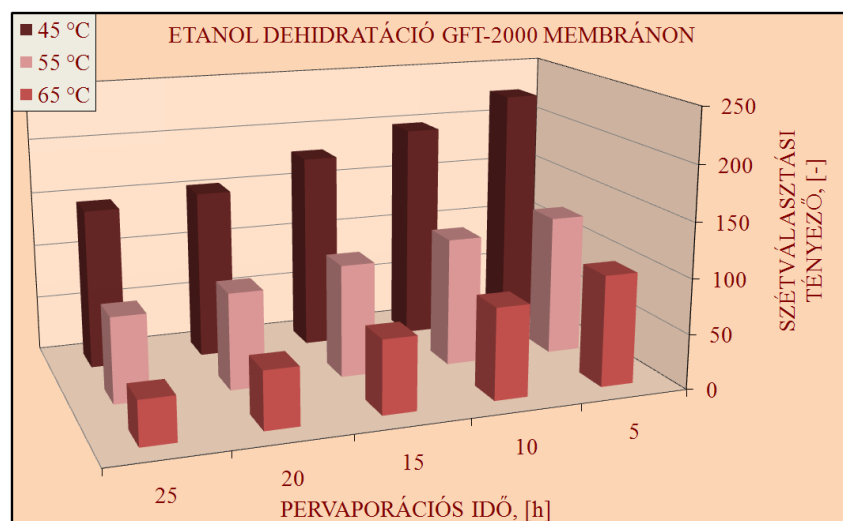


71. ábra. A teljes pervaporációs folyamatban az egyes membránok parciális nyomás hajtóerő melletti anyagátadási tényezője, különböző hőmérsékleten etil-alkohol pervaporatív dehidratációja során.

A membránok soros ellenállás modell felhasználásával meghatározott membránkarakterisztikái az ipari alkalmazás számára alapot biztosítanak a műszaki, technológiai tervezéséhez és az eljárás gazdaságossági vizsgálatához, valamint adatokat szolgáltatnak a hibrid technológia számítógépes folyamat-szimulációjához is.

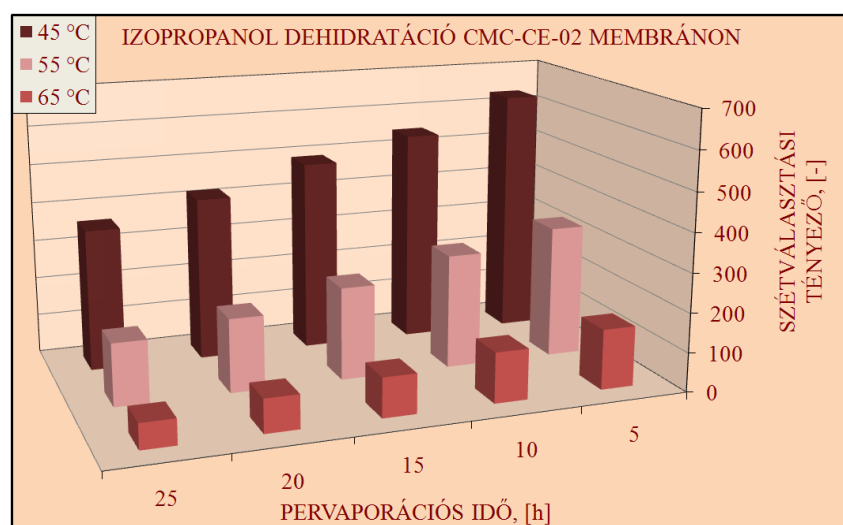
5.4.3 Ipari alkoholok pervaporációs mutatói

A dehidratációs kísérleteknél az alkalmazott hőmérsékletek tekintetében a gőzfázis összetétele a folyamat előrehaladtával több etil-alkoholt, ill. izopropil-alkoholt tartalmaz. Ez a jelenség minden hőmérsékleten megfigyelhető, aminek következtében az elválasztási hatékonyság romlik.



72. ábra. Víz-etil-alkohol szétválasztási tényezők a pervaporációs időben, különböző hőmérsékleten GFT-2000 membránon vizsgált etil-alkohol dehidratáció esetében.

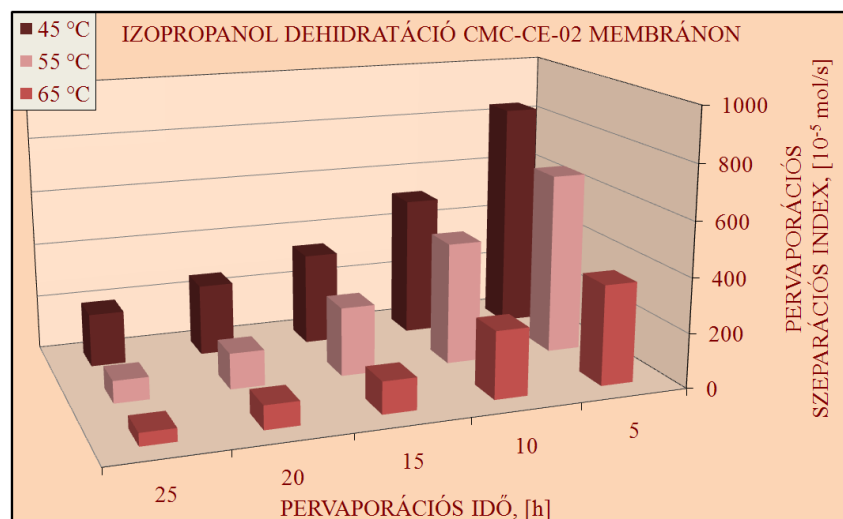
A jelenség fizikai magyarázatát a borpervaporációhoz hasonlóan a „szabad térfogat” elmélet [FUJITA, 1961; ATRA 2000] adja. A membránt felépítő polimer láncok a gyorsuló hőmozgásaik következtében a membrán szerkezetében szabad térfogatot alakítanak ki a diffundáló molekulák számára. A flexibilis térfogat-növekedés csökkenti a diffúziós anyagátadáshoz szükséges energiát, ezáltal lehetővé teszi a vízmolekulák intenzívebb áthaladását a membrán belsejében, melynek eredményeként javul a pervaporatív kihozatal. Mindez ugyanakkor több, nem kívánt izopropil-alkohol, ill. etil-alkohol molekula számára is elősegíti a permeálódást, ennek eredményeként romlik a dehidratáció hatásfoka. Ezt a jelenséget támasztja alá, a víz szétválasztási tényezőinek hőmérséklettel csökkenő tendenciája is (72-73. ábra).



73. ábra. Víz-izopropil-alkohol szétválasztási tényezők a pervaporációs időben, különböző hőmérsékleten CMC-CE-02 membránon vizsgált izopropil-alkohol dehidratáció esetében.

A betáplált elegyben a pervaporációs idővel csökken a vízkoncentráció, emelkedik az izopropil-alkohol-, ill. etil-alkohol-összetétel. A membrán két oldala között kialakuló etil-alkohol-, ill. izopropil-alkohol parciális nyomás-különbség ezzel arányban változik, azaz javul az alkoholok pervaporációját elősegítő parciális nyomás hajtóereje. Az intenzív hajtóerő növekvő parciális fluxust eredményez, ezzel együtt több etil-alkohol és izopropil-alkohol molekula permeálódik, aminek következtében romlik a víz szétválasztási tényezője és a víztelenítés elválasztási teljesítménye is.

A fenti okokból adódóan a csökkenő tápkoncentrációval romlik a permeátum fluxusa és a membrán vízre vonatkoztatott szétválasztási képessége is. Ennek megfelelően a pervaporációs szeparációs index a dehidratáció előrehaladtával csökkenő tendenciát követ (74. ábra). A hőmérsékletet vizsgálva látható, hogy a PSI mutató alacsonyabb tartományban változik. Ennek oka, hogy a hőmérséklettel exponenciálisan emelkedő fluxus mellett a „szabad térfogat” elmélet szerint romlik a szétválasztás. A változás mértéke a szétválasztási tényező esetében a nagyobb, így ennek erősebb befolyása következtében a szeparációs index, ill. a dehidratáció eredményessége romlik a hőmérséklettel.



74. ábra. A víz pervaporációs szeparációs indexe a pervaporációs időben, különböző hőmérsékleten CMC-CE-02 membránon vizsgált izopropil-alkohol dehidratáció esetében.

Mivel a pervaporatív anyagátadást gyakorlatilag a membrán szerkezete határozza meg, így a permeátum fluxus (75-76. ábra) kifejezhető a membrán vízre és az adott alkoholra vonatkoztatott anyagátadási együtthatója szerint, a víz és az illető alkohol parciális fluxusának összegeként:

$$J = J_i + J_j = A \cdot (Q_{M,i} \cdot p_{L,i} + Q_{M,j} \cdot p_{L,j}) = A \cdot (K_{M,i} \cdot c_{L,i} + K_{M,j} \cdot c_{L,j}) \quad (100)$$

Ahol:

i =víz, j =izopropil-alkohol, etil-alkohol,

J – a permeátum móláramsűrűsége a membránon [mol/s],

J_i – „ i ” komponens móláramsűrűsége a membránon [mol/s],

J_j – „ j ” komponens móláramsűrűsége a membránon [mol/s],

A – a membrán felülete [m²],

$Q_{M,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „ i ” komponens anyagátadási együtthatója a membránon [mol/(m²Pas)],

$p_{L,i}$ – „ i ” komponens parciális gőznyomása a primer oldalon [Pa],

$Q_{M,j}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „ j ” komponens anyagátadási együtthatója a membránon [mol/(m²Pas)],

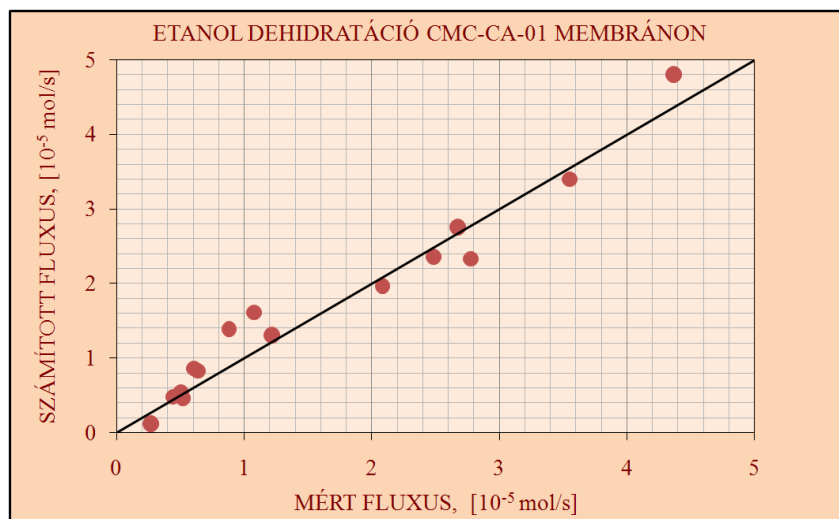
$p_{L,j}$ – „ j ” komponens parciális gőznyomása a primer oldalon [Pa],

$K_{M,i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett a membrán anyagátadási tényezője „ i ” komponensre nézve [m/s],

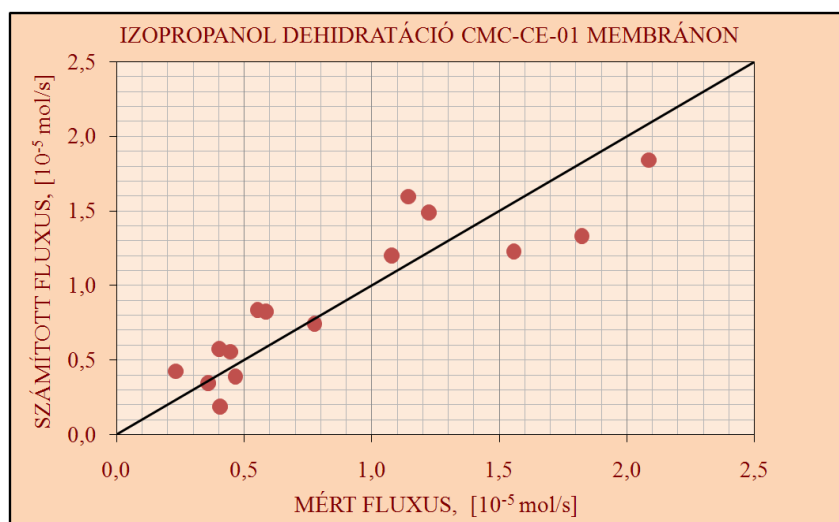
$c_{L,i}$ – „ i ” komponens moláris koncentrációja a primer oldalon [mol/m³],

$K_{M,j}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett a membrán anyagátadási tényezője „ j ” komponensre nézve [m/s],

$c_{L,j}$ – „ j ” komponens moláris koncentrációja a primer oldalon [mol/m³].



75. ábra. Permeátum fluxus CMC-CA-01 membránon etil-alkohol pervaporatív dehidratációjakor. Modellillesztés parciális nyomás hajtóerő mellett. $R^2=0,9896$.



76. ábra. Permeátum fluxus CMC-CE-01 membránon izopropil-alkohol pervaporatív dehidratációjakor. Modellillesztés koncentráció-különbség hajtóerő mellett. $R^2=0,9234$.

A membrán anyagátadási tényezők a soros ellenállás modellből kalkulálhatók, ahol a teljes anyagátbocsátási együttható a kísérleti adatokból lineáris regresszióval meghatározott jellemző, a betáplálási összetételhez tartozó folyadékdoldali anyagátadási faktor mellett.

Koncentráció hajtóerőnél:

$$K_{M,i} = \frac{1}{\frac{1}{K_{OV,i}} - \frac{1}{k_{L,i}}} \quad (101)$$

Ahol:

$K_{M,i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett a membrán anyagátadási tényezője „i” komponensre nézve [m/s],

$K_{OV,i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett „i” komponens teljes anyagátbocsátási együtthatója [m/s],

$k_{L,i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett „i” komponens folyadékdoldali anyagátadási együtthatója [m/s].

Parciális nyomás hajtóerőnél:

$$Q_{M,i} = \frac{1}{\frac{1}{Q_{OV,i}} - \frac{1}{Q_{L,i}}} \quad (102)$$

Ahol:

$Q_{M,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „i” komponens anyagátadási együtthatója a membránon [mol/(m²Pas)],

$Q_{OV,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „i” komponens teljes anyagátbocsátási együtthatója [mol/(m²Pas)],

$Q_{L,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „i” komponens folyadékoldali anyagátadási együtthatója [mol/(m²Pas)].

37. táblázat. Víz koncentráció hajtóereje melletti membrán anyagátadási tényezője [10⁻⁷·m/s], különböző hőmérsékleten, az egyes membránokon végrehajtott víztelenítéskor.

Izopropil-alkohol	45 °C	55 °C	65 °C	Etil-alkohol	45 °C	55 °C	65 °C
CMC-CA-01	1,43	2,16	2,82	CMC-CA-01	2,24	3,15	4,29
CMC-CE-01	1,43	1,96	2,28	CMC-CE-02	2,30	3,29	4,48
CMC-CE-02	1,49	3,42	7,02	GFT-2000	1,07	2,29	3,35

A szelektivitás a parciális fluxusok ismeretében a következők szerint adható meg:

$$\beta_i = \frac{x_{P,i}}{x_{F,i}} = \frac{1}{x_{F,i}} \cdot \frac{J_i}{J_i + J_j} \quad (103)$$

Ahol:

β_i – „i” komponens szelektivitása [-],

$x_{P,i}$ – „i” komponens permeátum összetétele [kg/kg],

$x_{F,i}$ – „i” komponens kiindulási összetétele [kg/kg].

A parciális fluxusok a membrán anyagátadási tényezők ismeretében a (100) egyenlet szerint helyettesíthetők, ez alapján a szelektivitás koncentráció hajtóerőnél:

$$\beta_i = \frac{1}{(1 - x_{F,i}) \cdot (\Omega - 1) + 1} \quad (104)$$

$$\Omega = \frac{K_{M,j} \cdot M_i \cdot \rho_{L,j}}{K_{M,i} \cdot M_j \cdot \rho_{L,i}} \quad (105)$$

Ahol:

Ω – állandó [-],

M_i – „i” komponens móltömege [kmol/kg],

M_j – „j” komponens móltömege [kmol/kg],

$\rho_{L,i}$ – „i” komponens folyadék-sűrűsége [kg/m³],

$\rho_{L,j}$ – „j” komponens folyadék-sűrűsége [kg/m³].

Parciális nyomás hajtóerőnél:

$$\beta_i = \frac{1}{(1 - x_{F,i}) \cdot (\Psi - 1) + 1} \quad (106)$$

$$\Psi = \frac{Q_{M,j} \cdot \gamma_j \cdot P_j^0 \cdot \rho_{L,j} \cdot M_i}{Q_{M,i} \cdot \gamma_i \cdot P_i^0 \cdot \rho_{L,i} \cdot M_j} \quad (107)$$

Ahol:

Ψ – állandó [-],

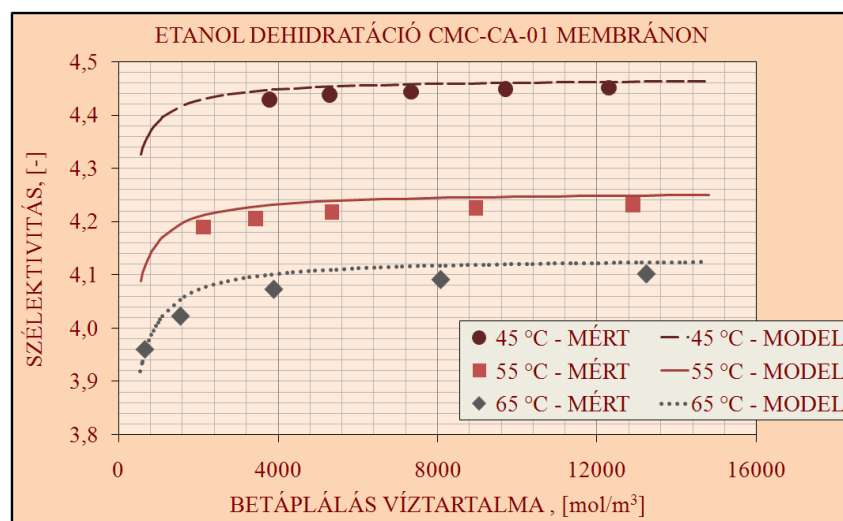
γ_i – „i” komponens UNIQUAC módszer [REID és mtsai., 1985] alapján számított folyadék oldali aktivitási együtthatója [-],

γ_j – „j” komponens UNIQUAC módszer [REID és mtsai., 1985] alapján számított folyadék oldali aktivitási együtthatója [-],

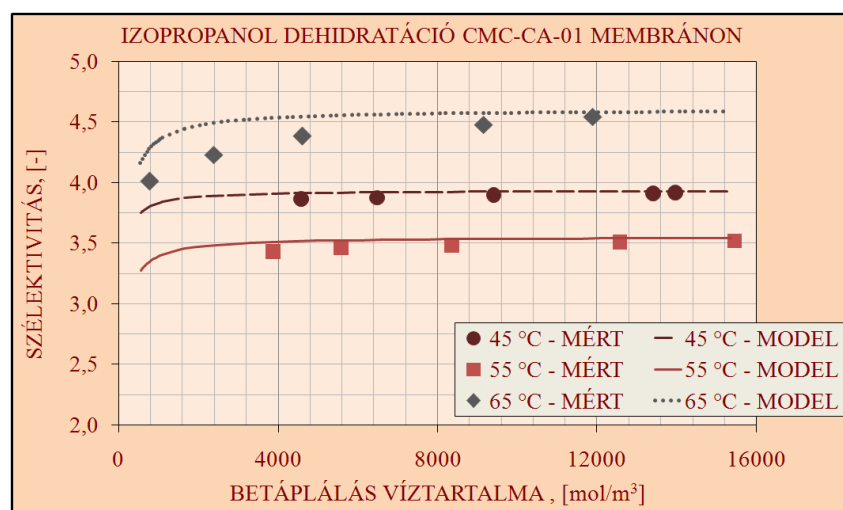
P_i^0 – „i” komponens telített gőznyomása adott hőmérsékleten [Pa],

P_j^0 – „j” komponens telített gőznyomása adott hőmérsékleten [Pa].

A víz szelektivitása a betáplálási koncentrációval hiperbola függvény szerint változik, és maximumát végtelen nagy koncentrációnál veszi fel.



77. ábra. Víz szelektivitása a betáplálási összetétel függvényében, különböző hőmérsékleten CMC-CA-01 membránon etil-alkohol dehidratációjakor. Modellillesztés koncentráció hajtóerőnél, $R^2=0,9968$.



78. ábra. Víz szelektivitása a betáplálási összetétel függvényében, különböző hőmérsékleten CMC-CA-01 membránon izopropil-alkohol dehidratációjakor, $R^2=0,9647$.

Etil-alkohol pervaporatív dehidratációjakor és izopropil-alkohol pervaporációjakor a hőmérséklettel a víz szelektivitásban eltérő jelenséget tapasztalhatunk. Etil-alkohol dehidratációja esetén, míg a víz szelektivitása a „szabad térfogat” elmélet szerint változik a hőmérséklettel mind CMC-CA-01, CMC-CE-02 és GFT-2000 membránon, addig izopropil-alkoholnál ez az egyértelmű tendencia nem

jelentkezik. Izopropil-alkohol víztelenítésekor amíg CMC-CE-01 és CMC-CE-02 membrán víz szelektivitása 55 °C-on a legkedvezőbb, addig CMC-CA-01 membránon 65 °C-on, azzal, hogy mindegyik membrán szelektivitása 45 °C-on a legrosszabb.

Ennek oka a betáplálási koncentrációkban megfigyelhető különbségek, amelyek eltérő szelektivitásokat eredményeznek. Ezt támasztja alá az anyagmérlegből kalkulált permeátum koncentrációk eredménye is, ahol az izopropil-alkohol víztelenítésének teljes pervaporációs idejére vonatkoztatott permeátumok összetételét vizsgálva, a „szabad térfogat” elmélete szerinti tendenciák figyelhetők meg.

38. táblázat. Izopropil-alkohol pervaporatív dehidratációjának a teljes pervaporációs időre számított permeátum víz-koncentrációi [térfogat %].

	CMC-CA-01	CMC-CE-01	CMC-CE-02
45 °C	99,21	99,04	98,64
55 °C	98,55	98,17	97,19
65 °C	96,99	95,64	93,40

Az ipari üzemeltetés számára, a műveleti paraméterek beállításaihoz a pervaporációs mutatók értékelése az irányadó. A hőmérséklet emelésével bár a fluxus javul, összességében a folyamat eredményessége romlik, csökken a szelektivitás és a szeparációs faktor. A pervaporációs energia-befektetés bár növeli a kihozatalt, viszont a membrán sajátosságokból adódóan a dehidratációs határfokot csökkenti, így ipari alkoholok pervaporatív víztelenítéséhez alacsonyabb hőmérséklet megválasztása indokolt.

6 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Borpervaporációs kísérleteimnél a pervaporatív hőmérséklettel csökkenő összetételben képződött alkoholban szegény bor.
 - 1.1. Megállapítottam, hogy a hőmérséklet hatására jobb a borpermeátum fluxusa, viszont romlik az alkoholszelektivitás és szétválasztási tényező. Javul a pervaporációs szeparációs index, mivel a fluxus emelkedése a hőmérséklettel intenzívebben jelentkezik, mint ahogy a membrán etil-alkohol szétválasztási tényezője romlik.
 - 1.2. Meghatároztam az 1060 SULZER típusú pervaporációs membrán aktiválási energiaértékeit, etil-alkoholra: 39,10 kJ/mol, egyéb alkotókra: 43,58 kJ/mol, amelyek alapján félempirikus matematikai modellt állítottam fel. A modellt kiterjesztettem a pervaporatív műveleti jellemzőkre. Megállapítottam, hogy a borpervaporáció jellemzői a hőmérséklettel exponenciálisan változnak az 1.1 pontban leírt módon.
2. A pervaporatív modell segítségével tervezési összefüggéseket fogalmaztam meg, ipari borpervaporációs folyamat beruházási és üzemeltetési költségbecslésének előkészítéséhez.
 - 2.1. Megállapítottam, hogy a bor pervaporatív alkohol kivonásához szükséges membránfelület a hőmérséklettel exponenciálisan csökken, valamint csökkentett alkoholtartalmú bor előállításához, az alkoholmentes borhoz képest kisebb membránfelület is elegendő.
 - 2.2. Számításaim alapján megállapítottam, hogy magasabb hőmérsékleten gyorsabb a borpermeátum kinyerése, de abban kevesebb, az elválasztás szempontjából kedvező komponens jelentkezik. Továbbá alacsonyabb hőmérsékleten borretentátumként több végterméket lehet előállítani, mivel ekkor a permeátumba a borból az alkoholon túl további alkotórészek kevésbé pervaporálódnak.
 - 2.3. A vizsgált hőmérsékleteken az etil-alkohol összetételbeli különbség miatt több csökkentett alkoholtartalmú bor és kevesebb alkoholmentes bor képződik, ahol azonos kategórián belül a 2.2 pont szerint a hőmérséklettel is változó termékmennyiségek figyelhetők meg.
3. Borsűrítési és diaszűrési kísérleteim alkalmával kísérletterv szerint különböző membránok tesztelését végeztem, a műveleti paraméterek hatását vizsgálva. Összehasonlítottam a fordított ozmózis és a különböző nanoszűrő membránok teljesítményét és megállapítottam, hogy a vizsgált membránműveletek közül a diaszűrési eljárás a legalkalmasabb csökkentett alkoholtartalmú bor készítésére.
 - 3.1. Új mutatószámot vezettem be a membránszűrés során fellépő ellenállások bemutatására, melyet a polarizációs réteg relatív ellenállásának neveztem el. A működési paraméterek

hatásában megállapítottam, hogy a mutatószám a hajtóerő növelésével magasabb tartományban követi a térfogatáram változásával csökkenő tendenciát. A polarizációs réteg relatív ellenállására hidrodinamikai hasonlósági kritériumok bevezetésével dimenzió nélküli matematikai modellt állítottam fel. Ehhez meghatároztam a vizsgált eljárásoknál Tokaji Hárslevelű és Egri Bikavér borállandóit.

- 3.2. A hidrodinamikai modellt kiterjesztettem a szűrletteljesítményre; megállapítottam, hogy a borpermeátum fluxusa felírható a tiszta víz fluxusának ismeretében, valamint az összefüggés lefedi azokat a szegmenseket, amelyeket a szakirodalomban fellelhető elméleti modellek külön-külön, más-más hajtóerő vonatkozásában kezelnek.
- 3.3. A koncentráció-polarizáció jelenségét vizsgálva megállapítottam, hogy édes bor mellett (Tokaji Hárslevelű) erőteljesebb koncentráció-polarizáció alakul ki, mint száraz bor (Egri Bikavér) esetén. Továbbá a térfogatárammal a membránon jelenlévő glükóz összetétel változik, azaz a membránon nem alakult ki a gélréteg.
- 3.4. A szakirodalomban fellelhető ozmotikus nyomás modellek illeszkedését vizsgáltam borsűrítési eredményeimre. Megállapítottam, hogy a bor membránszűrésekor kialakuló ozmózis-nyomást a RAUTENBACH és CHERYAN modell szemléletesen leírja, míg a van't HOFF modell nem ad jó közelítést.
4. Gázkromatográfiai vizsgálatokkal elemeztem a bor, valamint a pervaporatív és a membránszűrt termékek összetételét. Megállapítottam, hogy a membránszűrt borretentátumban a bor aromakomponenseinek, mintegy 47 %-a, míg a borpermeátumban az aroma-összetevők 53 % van jelen. Továbbá mindkét termékben ugyanazon összetevők fordulnak elő, viszont a membránszűrt borpermeátumban valamivel nagyobb mennyiségben. A pervaporatív borpermeátumban az aroma-összetevők felhalmozódása 70%-os volt a bor teljes aromakészletére vonatkoztatva.
5. Izopropil-alkohol és etil-alkohol modelloldatok irodalmi eredményei, és a szakirodalomban fellelhető modellek alapján meghatároztam a víztelenítésre alkalmazott hidrofil membránok pervaporatív anyagátviteli jellemzőit.
 - 5.1. Megállapítottam, hogy a teljes pervaporatív folyamatban fellépő ellenállás gyakorlatilag a membrán ellenállásával egyezik meg, így az anyagátvitelt, minden esetben a hidrofil membrán, ill. annak szerkezete határozza meg.
 - 5.2. A dehidratáció izopropil-alkohol és etil-alkohol esetében is a legeredményesebben CMC-CA-01 membránon 45 °C-on valósítható meg, ahol a membrán anyagátadási tényezője etil-alkoholra nézve $5,90 \cdot 10^{-7}$ mol/(m²Pas), míg izopropil-alkohol esetében $4,71 \cdot 10^{-7}$ mol/(m²Pas).

-
- 5.3. Meghatároztam CMC-CA-01, CMC-CE-01 és a CMC-CE-02-es, valamint GFT-2000 típusú hidrofil membránok pervaporációs mutatóit. Megállapítottam, hogy a csökkenő tápkoncentrációval romlik a permeátum fluxusa és a membrán vízre vonatkoztatott szétválasztási képessége is, valamint a pervaporációs szeparációs index a dehidratáció előrehaladtával csökkenő tendenciát követ.
6. Egy leíró matematikai modellt állítottam fel, mely kiterjed a pervaporatív fluxus és szelektivitás bemutatására is. Megállapítottam, hogy a víz szelektivitása a betáplálási koncentrációval az 5.3 pontban leírtak alapján hiperbola függvény szerint változik, és maximumát végtelen nagy koncentrációnál veszi fel.

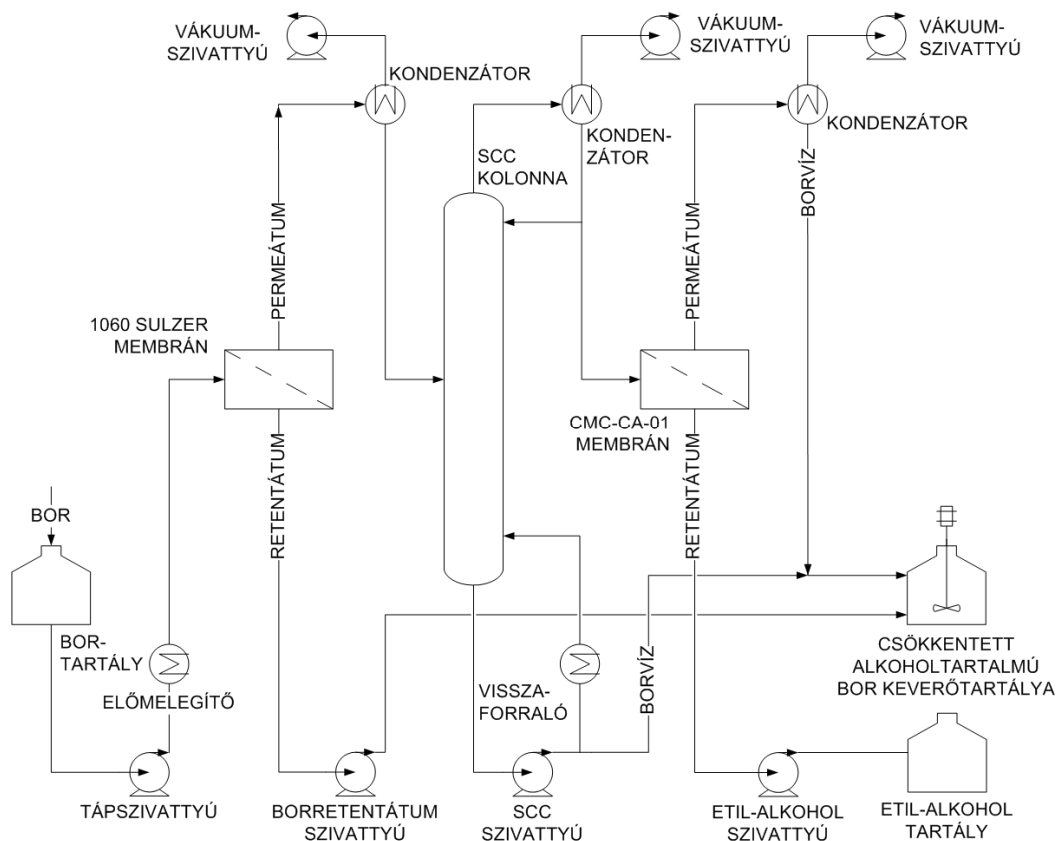
7 KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

7.1 KÖVETKEZTETÉSEK

1. A bor pervaporatív alkohol kivonásában a hőmérséklet központi szerepet játszik. Egyaránt meghatározza az eljárás eredményességét és az elválasztás hatékonyságát is. Alacsonyabb hőmérséklet megválasztásával az eljárás nemcsak a gazdaságossági elvárásoknak felel meg, de jobb minőségű végtermék előállításával a piaci igényeket is kielégítheti.
2. A borpervaporáció matematikai modelljei alkalmasak általános pervaporáció leírására. A félempirikus képletek alkoholipari környezetbe történő átültetésével ipari alkoholok víztelenítése, a borpermeátum további pervaporatív kezelése is tervezhető, kialakítható.
3. A membránesztelések alapján nanoszűrő technológia használatával készíthetők borsűrítmények, ahol az alkohol kivonásnak a direkt koncentrációval szemben a diaszűrés kedvez.
4. A csökkentett alkoholtartalmú borok membránszűrését nagyobb nyomás és térfogatáram mellett célszerű kialakítani a jobb alkoholleválasztás érdekében.
5. A cukormolekulák koncentráltabb jelenléte növeli a polarizációs réteg relatív ellenállását, így membránszűréssel csökkentett alkoholtartalmú bor készítésére leginkább a száraz borok alkalmasak.
6. Az etil-alkoholban oldódó aromakomponensek oldatban tartásához megoldást jelenthet helyettesítő alkoholos oldószer alkalmazása, vagy nagy glicerintartalmú borok felhasználása. A fellépő ellenállások minimalizálása érdekében célszerű olyan nagy glicerintartalmú borokat alkalmazni, amelyek alacsony cukorkoncentrációval rendelkeznek, azaz szárazak.
7. A borok membránszűrésének hidrodinamikai modellje, a borállandók ismeretében segítséget nyújthat a borszeparáció tervezéséhez, megfelelő alapot szolgáltatva a célirányos membránkiválasztásához.
8. A csökkenő tápkoncentrációval az etil-alkohol és izopropil-alkohol pervaporatív dehidratációjának eredményessége csökken, ezért előnyben részesíthető a folyamatos üzemi technológia.
9. Alkoholok víztelenítésénél a pervaporációs membránkarakterisztika alapot biztosíthat az ipari alkalmazás számára a műszaki, technológiai tervezéséhez, valamint adatokat szolgáltat a hibrid technológia számítógépes folyamat-szimulációjához is.
10. Etil-alkohol víztelenítésénél eredményesen alkalmazott CMC-CA-01 hidrofil membrán alkalmas lehet a borok alkohol tartalmának csökkentését és a boralkohol ismételt kezelését célzó komplex technológiában, a pervaporatív borpermeátum ismételt pervaporációjára is.

7.2 JAVASLATOK

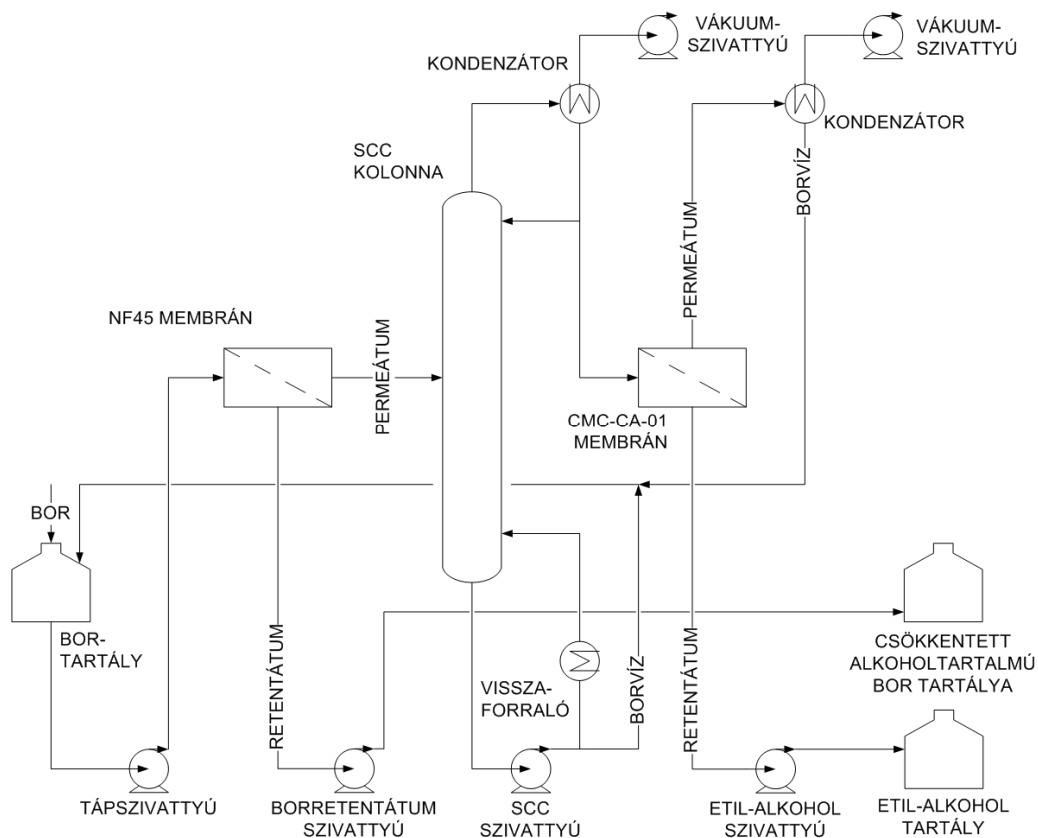
A fenti szempontok és következtetések felhasználásával, a membránszeparációs jelenségeket leíró matematikai modellek, empirikus képletek és tervezési összefüggések ismeretében a témában kialakítható több olyan komplex technológia borok alkohol kivonására, amely integrált membránkezelést foglal magában.



79. ábra. Bor integrált pervaporatív alkohol kivonásának technológiája.

A javasolt technológiákban a pervaporatív, vagy nanoszűrő membránbázisú diaszűréssel történő alkohol kivonást követően, a borpermeátum alkoholipari alapanyagként felhasználható, szeszipari vagy üzemanyagcélú felhasználásra (79-80. ábra.) Az alkohol kivonás eljárása után a borpermeátum egy hibrid technológiában pervaporatív dehidratációt követően abszolútizálható, miközben a borból származó víz visszajuttatható a csökkentett alkoholtartalmú vagy alkoholmentes bortermékbe. Borpervaporáció esetén ezáltal növelni lehet a termelékenységet (79. ábra) is, valamint a borpervaporátummal visszajuttatott komponensekkel hatásosabban megőrizhető az alapanyagként felhasznált bor beltartalmi értéke is. Diaszűrésnél ez az ún. borvíz jelentheti a dializáló oldószert, így csak a folyamat elején szükséges tiszta víz felhasználása vagy az eljárást szimpla membránszűrésként is lehet indítani (80. ábra).

A borpermeátum pervaporatív kezelése, olyan hibrid technológiában képzelhető el, ahol a rektifikálást célszerűen SCC desztillációs kolonnában végzik. A hibrid technológia számára víztelenítő pervaporációs membránnak alkalmas, az etil-alkohol modelloldatokkal tesztelt, kedvező víz anyagátviteli tulajdonságokkal rendelkező CMC-CA-01 membrán.



80. ábra. Bor alkoholcsökkentés és boralkohol-dehidratáció komplex technológiája diaszűréssel.

Az üzemelési beállítások optimumkeresésénél az integrált műveleti optimumok a pervaporatív, ill. diaszűrt kezelésekre felírt matematikai modellek segítségével állapíthatók meg. Alapvetően azonban a gazdaságossági és minőségi elvárásokat együttesen szemlélve, a borpervaporációhoz és a pervaporatív dehidratációhoz alacsonyabb hőmérséklet megválasztása indokolt, ami a szakirodalom alapján a borok desztillációjára kialakított SCC kolonnáknál is tud működni. Az alkoholmentesítés diaszűrés lépésénél viszont nagyobb térfogatáram és nyomás kialakítása eredményesebb eljárást jelent.

A bor komplex alkoholmentesítő technológiai megoldások előnye, a produktivitás és a termékminőség fejlesztése mellett az is, hogy teljes mértékben környezettudatos technológia, ahol nincs környezetterhelés, mivel a folyamatban jelentős előnyökkel visszaforgatható tiszta víz keletkezik, ezenkívül akár technológiai vízigény nélkül is kialakítható. Továbbá a technológiában profit növelő termékként abszolút alkohol is képződik.

8 ÖSSZEFOGLALÁS

A bor egészségre kifejtett jótékony hatását már a borkészítés történetének elején, az ókorban felismerték. Már a bor első írásos emléke, a Biblia is érinti a bor és a hosszú élet kapcsolatát. Napjainkra a francia paradoxon révén világossá vált az összefüggés háttere, ami mögött a borok kardió-preventív szerepe és ennek jelentősége áll.

A borok alkohol kivonásának gondolata ebből a felismerésből és a kardiovaszkuláris kockázatsökkentés társadalmi körének kiszélesítési igényéből származik. Mindez további kedvező fiziológiai járulékként az alkohol negatívumainak kiküszöbölését is magával vonja.

Értekezésemben bemutattam a korszerű membrántechnika helyét és lehetőségeit a borok alkoholcsökkentő eljárásain belül. A témában a borok beltartalmi értékeit megőrző modern szeparációs eljárásokat a matematikai modellezés útján szemléltettem. A membránalapú pervaporatív alkohol kivonás modellezésének lehetősége azonban e vonatkozásban túlmutatott a borok alkohol tartalmának csökkentésén. Ezt vizsgálva a félempirikus képletek általánosításával, alkoholipari környezetbe történő átültetésével etil-alkohol és izopropil-alkohol abszolútizálásának kérdését elemeztem. Javaslataimban a membránalapú eljárások modellezésének elvét olyan komplex technológiák kidolgozásában foglaltam össze, amelyek a borok alkohol kivonására és a boralkohol együttes abszolútizálására alkalmas integrált membránkezelést foglalnak magukban.

Kutatásaim során elemeztem Tokaji Hárslevelű pervaporatív alkohol kivonását. A pervaporációs jelenségek és mutatószámok vizsgálata, a matematikai modellek exponenciális kapcsolatával a hőmérséklet szerepének fontosságára mutatott rá. A borpervaporáció gazdaságossági elemzése a fajlagos előállítási költségek minimalizálását csökkentett alkoholtartalmú boroknál 36,5 °C-ban, míg alkoholmentes boroknál 39,5 °C-ban határozta meg.

Tokaji Hárslevelű és Egri Bikavér membránszűrőkor egy új mutatószám bevezetésével a fordított ozmózis és a különböző nanoszűrő membránok teljesítményének összehasonlítása, a diaszűrés eredményességét igazolta. A polarizációs réteg relatív ellenállására kidolgozott hidrodinamikai modell, a műveleti beállításokon keresztül hívta fel a figyelmet arra, hogy a más-más hajtóerőre vonatkozó elméleti modellek területei egyként kezelhetők.

A borszeparációs eljárások termékeinek gázkromatográfiai vizsgálatai rámutattak arra, hogy a bor aroma-összetevői a membránszűrt produktumokban közel egyformán oszlanak meg, míg a borpervaporátum átlagmintáiban a bor aromakészletének 70 %-a jelen van.

Izopropil-alkohol és etil-alkohol modelloldatok irodalmi eredményei, elméleti modellek felhasználásával, a víztelenítésre alkalmazott hidrofil membránok anyagátviteli jellemzői tekintetében CMC-CA-01 membrán alkalmasságát igazolták. Az anyagtranszportot vizsgálva, MORA és mtsai. (2003) organofil membránokra tett megállapításai igazolódtak, azaz az anyagátvitelt a vizsgált hidrofil membránok esetén is, azok szerkezete határozza meg. Az

alkalmazott elméleti modellek kiterjesztésével megállapítást nyert, hogy a víz szelektivitása a betáplálási koncentrációval hiperbola függvény szerint változik, és maximumát végtelen nagy koncentrációnál veszi fel.

A borszeparációs membránjelenségek vizsgálatával, irodalmi adatok elemzésével, matematikai modellek és tervezési összefüggések kidolgozásával javasolt, boralkohol kivonás és dehidratáció membránalapú komplex technológiája számos olyan előnyt vetít elénk, ami ipari megvalósítását indokolja. A technológia környezettudatos üzemeltetést von maga után, alkalmazásával nem képződik szennyvíz, mivel a borvíz visszaforgatható a rendszerbe, vagy a végtermékhez vezetve egyszerre növeli a termelékenységet és javítja a bor beltartalmi értékét. Mindezt figyelembe véve a XXI. századi technológiai követelményeknek megfelelő eljárás, a csökkentett alkoholtartalmú, ill. alkoholmentes borok minőségi evolúciójában fontos szerepet tölthet be.

Nem szabad azonban elfelejteni azt, hogy bár e témának a bortudományos körökben egyre nagyobb figyelmet szentelnek, a fogyasztói társadalomban a csökkentett alkoholtartalmú, ill. alkoholmentes borokkal szemben továbbra is negatív ellenérzés jelentkezik. A kedvező jövőkép kialakításához, az előállítóknak mindezt felismerve kell célorientált, elsősorban marketing tevékenységre építő feladatokat megfogalmazniuk. Fokozniuk kell a termékek hitelességét és elfogadásának mértékét a fogyasztói társadalom körében, valamint növelniük kell a fogyasztókban a bizalmat és a tudatosságot a termékek funkcionális felhasználásával kapcsolatban.

CONCLUSION

The benefits of wine for human health were realized towards the beginning of wine-making, in the ancient times. The Bible, the first written record of wine also mentions the connection between wine and long life. Nowadays this correlation can be proved by the French Paradox based on the cardio-preventive role of wines and its consequences.

The idea of removing alcohol content from wines comes from this recognition and the demand from different social groups to reduce the risk of cardiovascular diseases. All this has further positive physiological impacts on the elimination of negative effects of alcohol.

In my dissertation I showed the place and opportunities of modern membrane technology in alcohol reducing processes. In my work I demonstrated modern membrane separation processes, which can preserve wine quality based on mathematical modelling. However the capability of the modelling of membrane based on pervaporative alcohol reduction has some significance beyond itself. According to this point, I analyzed the questions of etil-, and isopropyl-alcohol dehydration with induction of half empirical formulas into the alcohol industry surround setting. I summarized in my recommendations the principle of modelling of membrane processes in development of complex technologies, which are appropriate for the reduction of alcohol content of wines and for the extracted wine alcohol pervaporative dehydration together in an integrated system based on membrane treatment.

In my research I examined the alcohol removal of Tokaji Hárslevelű by pervaporation. The analysis of the phenomena and the factors of pervaporation by using the mathematical exponential models showed the important role of pervaporation temperature. The economical investigation of wine pervaporative alcohol reduction defined the cost effectiveness of the investment and operation. In the case of low alcohol content wine cost effective production is at its best at 36.5°C and at 39.5 °C for alcohol-free wine.

Development of a new index by the membrane filtration of Tokaji Hárslevelű and Egri Bikavér verified the competence of diafiltration compared with the results of reverse osmosis and membrane filtration of several nanofiltration membranes. The improved hydrodynamic model for the relative resistance of the polarization layer as indicated by the operation parameters shows that the areas determined by different theoretical models can be applied with the same formula.

Gas-chromatographic analysis of the products of wine separation processes showed that the distributions of aroma components of wine in the membranefiltered products are almost of the same ratio, and in case of an average sample of the pervaporative wine permeate, the presence of the aroma components storage is 70%.

The results of isopropyl-alcohol and etil-alcohol model solutions, using theoretical mathematical models, confirmed that according to the mass transport coefficients of the applied hydrofil

CONCLUSION

membranes, the best membrane for the pervaporative dehydration is CMC-CA-01. Mass transport determinations of MORA et al. (2003) for organofil membranes have been confirmed, which means mass transfer only is specified by the material and structure of the applied membrane. This is also true in the case of the applied hydrofil membranes. In conclusion, amplification of theoretical models defined that the running of water selectivity corresponds to a hyperbolic function dependence on the feed concentration and it gains maximal value by infinitively high concentration.

According to the examination of wine separation membrane phenomena, the analysis of the literature, the development of mathematical models and the design connections, we can assume that the recommended complex wine alcohol reducing and dehydrating technology system has several benefits, which indicate the industrial achievement. The technology can be operated with very high environmental efficiency. There is no waste water during the operation, because the water from wine can be recirculated into the system or added to the final product. Therefore the productivity and quality of the wine increases at the same time. Regarding all that, this appropriated process for the technological requirements of 21st century can have a very important role in the quality evolution of low alcohol content and alcohol-free wines.

Although the international wine scientific literature has been giving more attention to this topic for the last few years, we should remember, that there is a resistance and an increased indisposition in our consumer society against low alcohol content and alcohol-free wines. Concerning all that, producers have to define the benefits, based on marketing activities for a positive view. They have to intensify impact of the credibility and acceptance of different groups of the community of customers and, increase the degree of awareness and trust in the functional consumption of these products.

FELHASZNÁLT IRODALOM

2004. évi XVIII. törvény a szőlőtermesztésről és a borgazdálkodásról

99/2004 (VI. 3.) FVM rendelet, borok előállításáról

ALVES, V.D., COELHO, I.M. (2006): Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: a comparative study, *J. Food Eng.* 74, 125-133 p.

ANJALI DEVI D., SMITHA B., SRIDHAR S., AMINABHAVI T.M. (2005): Pervaporation separation of isopropanol/water mixtures through crosslinked chitosan membranes, *J. Memb. Sci.* 262, 91-99 p.

ANONYMUS (2003): Bor és egészség, www.bormustra.hu/borkultura/bor_es_egeszseg/index.bor

APTEL P., CUNY J., JOZEFONWICZ J., MOREL G., NEEL, J. (1972): *Appl. Polym. Sci* 16, 1061–1076 p.

ARRIAGADA-CARRAZANA, J.P., SÁEZ-NAVARRETE, C., BORDEU, E. (2005): Membrane filtration effects on aromatic and phenolic quality of Cabernet Sauvignon wines, *Journal of Food Engineering*, 68, 363–368 p.

ATHES, V., LILLO, M. P., BERNARD, C., PEREZ-CORREA, R., SOUCHON, I. (2004): Comparison of experimental methods for measuring infinite dilution volatilities of aroma compounds in water/ethanol mixtures, *J. Agric. Food Chem.* 52, 2021-2027 p.

ATRA R. (2000): Membránszeparációs műveletek tej- és szeszipari alkalmazásai, PhD. Doktori értekezés, Szent Istvan Egyetem, Budapest

ATRA, R., VATAI, GY., BÉKÁSSY-MOLNAR, E (1999a): Isopropanol Dehidration by Pervaporation, *Chemical Engineering and Processing* 38, 149-155 p.

ATRA R., VATAI Gy., BÉKÁSSY-MOLNÁR, E. (1999b): Ethanol Dehidration by Pervaporation, *Hung. J. Ind. Chem.*, 27, 143-149 p.

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA 1622/2000/EK rendelete (2000. július 24.) a borpiac közös szervezéséről szóló 1493/1999/EK tanácsi rendelet végrehajtása egyes részletes szabályainak megállapításáról, valamint a borászati eljárások és kezelések közösségi kódexének létrehozásáról

BAKER, R. W. (1991): Pervaporation, Membrane Separation Systems—Recent, Developments and Future Directions, William Andrew Publishing, Noyes, 161–186 p.

BAKER, R. W. (2004): Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd.

BALKAU, B., ESCHWEGE, F., ESCHWEGE, E. (1997): Ischemic Heart Disease and Alcohol Related Causes of Death: A View of the French Paradox, *Ann Epidemiol*, 7, 490-497 p.

BARÓTFI, I. (2000): Környezettechnika, Mezőgazda Kiadó, Budapest

BÉLAFI-BAKÓ, K., DÖRMŐ, N., RODRIGUES, C., SCHÄFER, T., CRESPO, J. G., GUBICZA, L. (2001): Enzymatic esterification coupled with pervaporation for natural flavour ester production, *Proc. Engineering with membranes*, Granada (Spain) 287-291 p.

BÉLAFI-BAKÓ, K., DÖRMŐ, N., ULBERT, O., GUBICZA, L. (2002): Application of pervaporation for removal of water produced during enzymatic esterification in ionic liquids, *Desalination* 149, 267-268. p.

BÉLAFI-BAKÓ, K., KABIRI-BADR, A., DÖRMŐ, N., GUBICZA, L. (2000): Pervaporation and its application as downstream or integrated process, *Hung. J. Ind. Chem.* 28, 175-9.

- BÉLAFINÉ BAKÓ K. (2002): Membrános műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.
- BÉLAFINÉ, B. K. (2007): Az ozmotikus erőműtől a lélegző esőkabátig – Membránok, *Magyar Tudomány*, 2007/08, 1024. p, <http://www.matud.iif.hu/07aug/10.html>.
- BITTER J.G.A. (1984): Effect of crystallinity and swelling on the permeability and selectivity of polymer membranes, *Desalination*, 51, 19–35 p.
- BOUCHER, A.R. (1983) Preparation of wine having content, United States Patent 4 405 652, 20/9.
- BÖDDEKER, K. W. (1995): Tracing membrane science, *Journal of Membrane Science*, 100, 65–68 p.
- BRUSCHKE, H.E.A. (1983): German Patent DE 3 220 570 A1
- BRÜSCHKE, H.E.A., TUSEL, G.F. (1986): Economics of industrial pervaporation processes, in: Proceedings of the Conference on Membranes and Membrane Processes, 581–586 p.
- BUI, K., DICK, R., MOULIN, G., GALZY, P. (1986): A reverse osmosis for the production of low alcohol content wine, *American Journal of Enology and Viticulture*, 37, 297–300 p.
- BUNGAY, P.M. LONSDALE, H.K.. DE PINHO M.N. (1986): Synthetic membranes. In: Sciences Engineering and Applications, Nato Asi Series Reidel, New York.
- CAO, B., HENSON, M. A. (2002): Modelling of spiral wound pervaporation modules with application, to the separation of styrene/ethylbenzene mixtures, *Journal of Membrane Science* 197, 117–146.
- CARNACINI, A., MARIGNETTI, N., ANTONELLI, A., NATALI, N., MIGAZZI, S. (1989): Alcohol removal and aroma recovery from wine by permoseparation, dialysis, and extraction with CO₂, *Industria delle Bevande*, 18, 257–264 p.
- CATH, T. Y., ADAMS, D., CHILDRESS, A. E. (2005): Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space II. Combined direct osmosis, osmotic distillation, and membrane distillation for treatment of metabolic wastewater, *Journal of Membrane Science*, 257, 111-119 p.
- CERESA R.J. (1962): Block and Graft Copolymers, Butterworth, London,.
- CHANGLUO, Z., MOE, L., WEI, X. (1987): Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation-membrane separation process, *Desalination*, 62, 299-313 p.
- CHERYAN M. (1998): Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. *Technomic Publishing Company INC*, 159-167. p
- CHINAUD, N., BROUSSAUS, P., FERRARI, G. (1991): Application of reverse osmosis to dealcoholization of wines, *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 25, 245–250 p.
- CHOUDHARI S. K., KITTUR, A. A., KULKARNI, S. S., KARIDURAGANAVAR, M. Y. (2007): Development of novel blocked diisocyanate crosslinked chitosan membranes for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures, *Journal of Membrane Science* 302, 197–206 p.
- CORDER, R., DOUTHWAITE, J. A., LEES, D. M., KHAN, N. Q., DOS SANTOS, A. C. V. WOOD, E. G., CARRIER, M. J. (2001): Health: Endothelin-1 synthesis reduced by red wine, *Nature* 414, 863-864 p.
- CZEKAJ, P., LÓPEZ, F., GÜELL, C. (2000): Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages, *Journal of Membrane Science*, 166, 199–212
- D’HAUTEVILLE, F. (1994): Consumer acceptance of low alcohol wines, *International Journal of Wine Marketing*, 6, 35–48 p.

- DARIAS-MARTÍN, J., DÍAZ-GONZÁLEZ, D., DÍAZ-ROMERO C. (2004): Influence of two pressing processes on the quality of must in white wine production, *Journal of Food Engineering* 63, 335–340 p.
- DE LANGE, D. W. (2007): From red wine to polyphenols and back: A journey through the history of the French Paradox, *Thrombosis Research*, 119, 403-406 p.
- DIBAN, N., ATHES, V., BES, M., SOUCHON, I. (2008): Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor, *Journal of Membrane Science* 311, 136–146 p.
- DIBAN, N., ATHES, V., BES, M., SOUCHON, I. (2008): Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor, *Journal of Membrane Science* 311, 136–146 p.
- DUERR, P., CUÉNAT, P. (1988): Production of dealcoholised wine In: SMART, R.; THORNTON, R.; RODRIGUEZ, S.; YOUNG, J. (Eds.): *Proceedings of the 2nd International Symposium for Cool Climate Viticulture and Oenology*, Auckland, New Zealand, 11-15 Jan. 1988, pp. 363-364 p.
- DUTSCHAEVER, C. L., ALBA, J., BUTEAU, C., ALLEN, B. (1991): Riesling Wines Made From Must Concentrated by Reverse Osmosis. I. Experimental Conditions and Composition of Musts and Wines, *Am. J. Enol. Vitic.* 42, :19-25 p.
- ELLINGHORST G., NIEMOLLER A., SCHOLZ H., SCHOLZ M., STEINHAUSER H. (1987):, in: R. BAKISH (Ed.), *Proceedings of the Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, San Antonio, USA, March 8–11, , Bakish Material Corporation, New Jersey, 79–99 p.
- EPERJESI, I., KÁLLAY, M., MAGYAR, I. (1998): *Borászat*, Mezőgazda Kiadó Budapest.
- FAVRE E., SCHAETZEL P., NGUYEN Q., CLÉMENT R. (1994): Sorption, Diffusion and Vapor Permeation of Various Penetrants through Dense Poly(di-methylsiloxane) membranes: A Transport Analysis, *Journal of Membrane Science* 92, 169-181. p.
- FENG, X., HUANG R.Y.M (1997): Liquid separation by membrane pervaporation: a review, *Ind. Eng. Chem. Res*, 36, 1048–1066 p.
- FONYÓ, ZS., FÁBRY, GY. (1998): *Vegyipari Műveletani Alapismeretek*, Tankönyvkiadó, Budapest.
- FUJITA, H. (1961): Diffusion in polymer-diluent systems, *Fortschritte der Hochpolymeren - Forschung*, 3, 1-47 p.
- GASZTONY, I K., LÁSZTITY, R. (1992): *Élelmiszerkémia 1.*, Mezőgazda Kiadó, Budapest
- GASZTONYI, K., LÁSZTITY, R. (1993): *Élelmiszerkémia 2.*, Mezőgazda Kiadó, Budapest
- GERSTANDT, K., PEINEMANNA, K.-V., SKILHAGEN, S. E., THORSEN, T., HOLT, T. (2008): Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant, *Desalination*, 224, 64–70 p.
- GILL, W.N., BANSAL, B., (1973): Hollow fibre reverse osmosis systems. Analysis and design, *AIChE J.* 19 823–831.
- GMEHLING J., ONKEN U. (1977), (1981): Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection /Aqueous-Organic Systems/ *Chemistry Data Series Part1, Part1a*
- GOLDFINGER, T. M. (2003): Beyond the French paradox: the impact of moderate beverage alcohol and wine consumption in the prevention of cardiovascular disease, *Cardiology Clinics*, 21, 449-457 p.

- GOMEZ M. T. D. P., KLEIN A., REPKE J. U., WOZNY G. (2008): A new energy-integrated pervaporation distillation approach, *Desalination* 224, 28–33 p.
- GOMEZ P., ALDACO, R., IBANEZ R, ORTIZ I. (2007): Modelling of pervaporation processes controlled by concentration polarization, *Computers and Chemical Engineering* 31, 1326–1335 p.
- GÓMEZ P., IBÁÑEZ R., ORTIZ I., GROSSMANN I. (2006): Optimum design of PV processes for dehydration of organic Mixtures, *Desalination* 193, 152–159 p.
- GONÇALVES, F., FERNANDES, C., DE PINHO, M. N. (2001): White wine clarification by micro/ultrafiltration: effect of removed colloids in tartaric stability, *Separation and Purification Technology*, 22-23, 423–429 p.
- GONÇALVES, F., FERNANDES, C., DOS SANTOS, P. C., DE PINHO, M., N.(2003): Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature, *Journal of Food Engineering* 59, 229–235 p.
- GOWARIKER V.R., VISHWANATHAN N.V., SRIDHAR J. (1999), *Polymer Science, New Age International Ltd.*, New Delhi,.
- GROSSMANN, M., KRUSE, R. and HEINTZ, W. (1991): Verfahren zur herstellung alkoholarmen bis alkoholfreier getränke, German Federal Republic Patent Application DE 39 39 064.
- H. O. E. KARLSSON, S. LOUREIRO, TRÄGÄRD, G. (1995): Aroma Compound Recovery with Pervaporation-Temperature Effects During Pervaporation of a Muscat Wine, *Journal of Food Engineering* 26, 177-191 p.
- HENSCHKE, P.A. (1995): Microbiology group report, in: The 1995 Australian Wine Research Institute Annual Report, Glen Osmond: Australian Wine Research Institute, 18–19 p.
- HERESZTYN, T. (1987): Conversion of glucose to gluconic acid by glucose oxidase enzyme in Muscat Gordo juice, *The Australian Grapegrower and Winemaker*, April, 25–27.
- HILALA, N., AL-ABRIA, M., AL-HINAIB, H., ABU-ARABIC, M. (2008): Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes, *Desalination*, 221, 284–293 p.
- HILGENDORFF, W., WENZLAFF, A., BODDEKER, K.W., KAHN, G., LUHRS, G. (1983): Einrichtung zur Trennung von Lösungen durch Pervaporation, DEE 3304956.
- HOWLEY, M., YOUNG, N. (1992): Low alcohol wines: the consumers choice?, *International Journal of Wine Marketing*, 4, 45–46 p.
- HUANG R.Y.M. (1991): Pervaporation membrane separation processes. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
- HWANG S. T., KAMMERMEYER K. (1975): Boundary layer phenomenon Membranes in separations. *John Wiley and Sons*.
- JACKSON, R. S. (2008): WINE SCIENCE: PRINCIPLES AND APPLICATIONS, *Academic Press*, ISBN 0123736463, 9780123736468.
- JI W., SIKDAR S. K., HWANG S. T. (1994): Modelling of multicomponent pervaporation for removal of VOC's from water, *J.Membr. Sci.*, 93, 1-19 p.
- JONQUIERES A., CLEMENT R., LOCHON P., NÉEL J., DRESCH M., CHRETIEN B. (2002): Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *J. Membr. Sci.* 206, 87–117 p.
- KÁLLAY, M (2000): Borok illósav-tartalmának csökkentése anioncserével kombinált fordított ozmózis alapuló eljárással, *Borászati Füzetek Kutatási melléklet*, 10, 12-14. p.

- KAMINSKI, W., MARSZALEK, J., CIOLKOWSKA, A. (2008): Renewable energy source—Dehydrated ethanol, *Chemical Engineering Journal*, 135, 95–102 p.
- KAPPELI, O. (1989): Process for manufacture of sugar-free or low-sugar fruit juice, and fruit juice prepared by this process, Swiss Patent CH 668–887 AS.
- KARLSSON, H. O. E., TRÄGÅRD, G (1996).: Application of Pervaporation in Food Processing, *Trends in Food Science & Technology* 7, 78-83 p.
- KEMÉNY, S., DEÁK, A. (1993): Mérések tervezése és eredmények értékelése, Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- KISS I., TAKACS L., VATAI GY., BEKASSY-MOLNAR E. (2002): Removal of alcohol from wine by using membrane separation processes. CHISA'2002 Int. Congr. of Chem. and Proc. Engng., Poster 1076. Prague, Czech Rep
- KOBER, P.A.J. (1917) Pervaporation, Perstillation and Percrystallization, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 944-948 p.
- KOCZKA K., MIZSEY P., FONYO, ZS. (2007): Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation, *CEJC* 5(4), 1124–1147 p.
- KOENITZER B.A., EXXON RESEARCH AND ENGG. CO. (1990): Polyurethane-imide membranes and their use for separation of aromatics from non-aromatics, US Patent 4,929,358
- KOLB, E., WIESENBERGER, A., STAHL, U., HARWART, K. (1993): Biological processes for the partial reduction of sugar in fruit juices, *Proceedings of the International Federation of Fruit Juice, Producers Symposium*, Budapest, 4–7 May, 1993, 7–20 p.
- KOOPS, C.H., SMOLDERS, C.A. (1991): Estimation and Evaluation of Polymeric Materials for Pervaporation Membranes, in *Pervaporation Membrane Separation Processes* (Huang, R.Y.M., ed.), 253-278 p.
- KREIS P., GORAK A. (2006): Process analysis of hybrid separation processes combination of distillation and pervaporation, *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (A7), 595–600 p.
- KUJAWSKI, W. (2000): Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Enviromental Protection, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 9, 13-26 p.
- LABANDA, J., VICHI, S., LLORENS, J., LÓPEZ-TAMAMES E. (2009): Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white modell wine, *LWT-Food Science and Technology*, In Press.
- LANG, T.R., CASIMIR, D.J. (1986): Low alcohol wine, European Patent Application EP 0 177 282 A2.
- LÁSZTITY, R., TÖRLEY, D. (1987):. Élelmiszer-analitika I., Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
- LEE Y.M., NAM S.Y., LEE B.R., WOO D.J., LEE K.H., WON J.M., HA B.H. (1996): Dehydration of alcohol solutions through crosslinked chitosan composite membranes; preparation of chemically crosslinked chitosan composite membranes and ethanol dehydration, *Membrane (Korea)* 20, 37–43 p.
- LEE, E. K. (1993) in *Science for the Food Industry of the 21st Century, Biotechnology, Supercritical Fluids, Membranes and Other Advanced Technologies for low Calorie, Healthy Food Alternatives* (Yalpani, M., ed.), ATL Press, 195-212 p.
- LEE, E. K., KALYANI, V. J. AND MATSON, S. L. (1991) 'Process for Treating Alcoholic Beverages by Vapor-arbitrated Pervaporation', US Patent 5 013 447.

- LIU, Y. L., SU, Y. H., LEE, K. R., LAI, J.Y. (2005): Crosslinked organic-inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol-water mixture with long term stability, *J. Membr. Sci.* 251, 233-238 p.
- LOVÁSZ A., MIZSEY P., FONYÓ ZS. (2007): Methodology for parameter estimation of modelling of pervaporation in flowsheeting environment, *Chem. Eng. J.*, 133, 219-227 p.
- LUGASI, A. (2000): A vörösborok feltételezett preventív hatása, www.vitalitas.hu/olvasosarok/online/komplementerm/2000/6/borok.htm.
- LUSAS E.W., WATKINS L.R., KÖSEOGLU S.S. (1991): Isopropyl Alcohol to be Tested as Solvent, *INFORM*, 2, 970-976 p.
- LUSAS E.W., WATKINS L.R., KÖSEOGLU S.S., RHEE K. C., HERNANDEZ E., RIAZ M. N., JOHNSON W. H., DOTY S. C. (1994): New Isopropanol System Shows Promise, *INFORM*, 5, 1245-1253 p.
- MACCARONE, E., NICOLOSI ASMUNDO, C., CATALDILUPO, M.C., CAMPISI, S., FALLICO, B. (1993): Oranwine. A new wine cooler with blood orange juice, *Italian Journal of Food Science*, 5, 397-408 p.
- Magyar Borkönyv Technológiai fejezete (2004): www.fvm.hu/doc/upload/200409/technologia.pdf
- MAKARYTCHEV, S.V., LANGRISH, T. A. G., FLETCHER, D. F. (2004): Mass transfer analysis of spinning cone columns using CFD, *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (A6): 752-761 p.
- MALLADA, R., MENÉNDEZ, M., EUROPEAN MEMBRANE SOCIETY (2008): Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications, *Elsevier*, ISBN 0444530703, 9780444530707.
- MAR, M. H., ZEISEL, S. H. (1999): Betaine in wine: answer to the French paradox? *Medical Hypotheses*, 53, 383-385 p.
- MARIGNETTI, N., CARNACINI, A., ANTONELLI, A., NATALI, N. (1992): Process for alcohol elimination from wine and beer by solid CO₂, *Industri delle Bevande*, 21, 369-374 p.
- MÁRKI E. (2002): Levegőtisztítás abszorpció és membránműveletek összekapcsolásával, PhD. Doktori értekezés, Szent Istvan Egyetem, Budapest.
- MASAKAZU Y., HIROMASA S., KEISUKE T., YOSHIKO, K. (2000): Speciality polymeric membranes. 2. Pervaporation of benzene-cyclohexane mixtures through carbon graphite-nylon 6 composite membranes, *J. Membr. Sci.* 177, 49-53.
- McGOVERN P. E., GLISKER, D. L., EXNER, L. J., VOIGT, M. M. (1996): Neolithic resinated wine, *Nature*, 381:480-1.
- MEIER, P.M. (1992): The reverse osmosis process for wine dealcoholisation, *The Australian Grapegrower and Winemaker*, 348, 9-10 p.
- MICHAELS, A.S., CANNING, R.P., HOGAN, P. (1998): Methods for dealcoholization employing perstration, US Patent no. 5,817,359.
- MIETTON-PEUCHOTA, M., MILISIC, V., NOILETB, P. (2002): Grape must concentration by using reverse osmosis. Comparison with chaptalization, *Desalination*, 148, 125-129 p.
- MOCHIZUKI A., SATO Y., OGAWARA H., YAMASHITA S. (1989): Pervaporation separation of water/ethanol mixtures through polysaccharide membranes; the permselectivity of the chitosan membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 3375-3384 p.

MORA, J. M., MESZAROS, P., VATAI, GY., BÉKÁSSYNE-MOLNÁR, E. (2003): Eliminación del etil-alkohol de solución modello y del agua residual farmacéutica por pervaporación, *Tecnología en Marcha* N° 16-1.

MORA, J. M., VATAI, GY., BÉKÁSSYNE-MOLNÁR, E.. (2002): Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-OM-010 and 1060-SULZER membranes, *Desalination*, 149, 89-94. p.

MULDER M.V.H., HENDRIKMAN J.O., HEGEMAN H., SMOLDERS C.A. (1983): Ethanol–water separation by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 16, 269 p.

MULDER, M. (1997): Basic Principles of membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, ordrecht/Boston/London.

NASA (2009): www.nasa.gov

NÉEL J. (1991): Introduction to pervaporation, in: R.Y.M. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, (Chapter 1).

NOBLE R.D., FALCONER, J.L. KALIPCILAR, H. BOWER, T.C. (2002): Separation of organic mixtures through Ge-ZSM-5 zeolite membranes, *Desalination* 147, 327–329 p.

NOLLET, J. A (1995):. Investigations on the causes for the ebullition of liquids, *Journal of Membrane Science*, 100, 1-3 p.

NUNES, S. P., PEINEMANN, K. V. (2006): Membrane Technology in the Chemical Industry, Second Revised and Extended Edition, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

O'BRIEN, D. J., ROTH, L. H., McALOON A. J. (2000): Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis, *Journal of Membrane Science*, 166, (1) 2000, 105-111 p.

OHE, S. (1976): Computer Aided Data Book of Vapor Pressure; Data Book. Publishing Co. Tokyo, Japan, 1976.

OHGAKI (1991): Introduction to pervaporation, in: R.Y.M. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, (Chapter 1).

OLIVEIRA T., SCARPELLO T., LIVINGSTON A. (2002): Pervaporation-biological oxidation hybrid process for removal of volatile compounds from wastewaters, *Journal of Membrane Science*, 195, 75-88. p.

PARODI, P. W.(1997): The French paradox unmasked: the role of folate, *Medical Hypotheses*, 49, 313-318 p.

PERRY, I. (1968): Vegyész-mérnökök kézikönyve, Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

PICKERING, G. J. (2000): Low- and Reduced-alcohol Wine: A Review *Journal of Wine Research*, 11, 129–144 p.

PICKERING, G.J., HEATHERBELL, D.A., BARNES, M.F. (1999 a): Optimising glucose conversion in the production of reduced alcohol wines from glucose oxidase treated musts, *Food Research International*, 31, 685–692 p.

PICKERING, G.J., HEATHERBELL, D.A., BARNES, M.F. (1999 b): The production of reduced alcohol wine using glucose oxidase-treated juice-composition, *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 291–298 p.

- PICKERING, G.J., HEATHERBELL, D.A., BARNES, M.F. (1999 c): The production of reduced-alcohol wine using glucose oxidase-treated juice II., SO₂-binding and stability, *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 299–306 p.
- PICKERING, G.J., HEATHERBELL, D.A., BARNES, M.F. (1999 d): GC-MS analysis of reduced-alcohol Müller-Thurgau wine produced using glucose oxidase-treated juice, *Trends in Food Science and Technology* (in review), 34, 89-94 p.
- PICKERING, G.J., HEATHERBELL, D.A., BARNES, M.F., VANHANEN, L.P. (1998): The effect of ethanol concentration on the temporal perception of viscosity and density in white wine, *American Journal of Enology and Viticulture*, 49, 306–318 p.
- PORTER M. C. (1990): Handbook of industrial membrane technology. Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Publications, 604 p.
- QI, R., WANG, Y., LI, J., ZHU, S. (2006): Sulfur removal from gasoline by pervaporation: The effect of hydrocarbon species, *Separation and Purification Technology* 51, 258–264 p.
- RAUTENBACH, R. (1997): Membranverfahren, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- RECKNAGEL, SPRENGER, SCHRAMEK (2000): Fűtés és Klimatechnika I-II. kötet, Dialóg Campus Kiadó, Budapest-Pécs.
- REID R. C., PRAUSNITZ J. M., POLING B. E. (1985): The Properties of Gases and Liquids Fourth Edition *McGrw-Hill Book Company* 247-263 p.
- RENAULD S., DE LORGERIL M. (1992): Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease, *Lancet*, 339, 1523–6 p.
- SALAZAR, F. N., DE BRUIJN, J. P. F, SEMINARIO, L., GÜELL, C., LÓPEZ, F. (2007): Improvement of wine crossflow microfiltration by a new hybrid process, *Journal of Food Engineering* 79, 1329–1336 p.
- SANDER, U., SOUKUP, P. B. (1988): Design and operation of pervaporation plant for ethanol dehydration, *J. Membr. Sci.* 36, 463–475 p.
- SCHOBINGER, U., DÜRR, P. (1983): Diätetische und sensorische Aspekte alkoholfreier Weine, *Alimenta*, 22, 33–36 p.
- SCHOBINGER, U., DÜRR, P., WALDVOGEL, R. (1986 b) Die Entalkoholisierung von Wein und Fruchtweinen (eine neue Möglichkeit zur Herstellung von zuckerreduzierten Fruchtsaftgetränken), *Schweizerische fuer Zeitschrift Obst- und Weinbau*, 122, 98–110 p.
- SCHOBINGER, U., WALDVOGEL, R., DÜRR, P. (1986 a): Verfahren zur herstellung von alkoholfreiem wein oder fruchtwein, *Schweizer Patent*, CH 654 023 A5,
- SCHOLES, C. A., KENTISH, S. E., STEVENS, G. W. (2008): Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications, *Bentham Science Publishers Ltd Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 52-66 p.
- SCOTT K. (1995): Handbook of Industrial Membrane Technology. Elsevier, Oxford.
- SCUDAMORE-SMITH, P., MORAN, J. (1997): A growing market for reduced alcohol wines, *Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 12, 165–166 p.
- SHAO P., HUANG R.Y.M., FENG X., ANDERSON W., PAL R., BURNS C.M (2005): Composite membranes with an integrated skin layer: preparation, structural characteristics and pervaporation performance, *Journal of Membrane Science* 254, 1–11 p.
- SHE, M., HWANG, S. T. (2006): Recovery of key components from real flavor concentrates by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 279 (1/2), 86-93 p.

- SHIMIDZU, T., YOSHIKAWA, M. (1983): Polym. J. 15, 135 p.
- SMITH, P.M. (1995): Biological processes for the reduction of alcohol in wines, M. Appl. Sci., dissertation, Lincoln University, New Zealand.
- SMITHA B., SUHANYA D., SRIDHAR S., RAMAKRISHNA M. (2004): Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review, *Journal of Membrane Science* 241 1–21 p.
- SOLEAS, G. J., DIAMANDIS, E. P., GOLDBERG, D. M. (1997): Wine as a biological fluid: history, production, and role in disease prevention. *J Clin Lab Anal*, 11, 287–313 p.
- SOMMER S., MELIN T. (2004): Design and optimization of hybrid separation processes for the dehydration of 2-propanol and other organics, *Ind. Eng. Chem. Res*, 43, 5248–5259 p.
- STANISZEWSKI, M., KUJAWSKI, W., LEWANDOWSKA, M. (2007): Ethanol production from whey in bioreactor with co-immobilized enzyme and yeast cells followed by pervaporative recovery of product – Kinetic modell predictions, *Journal of Food Engineering* 82, 618–625 p.
- STATKRAFT (2009): www.statkraft.com
- STRATHMAN, H., GIORNO, L., DRIOLI, E. (2006): An Introduction to Membrane Science and Technology, Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Roma, Italy.
- SUKSAROJ, C., HÉRAN, M., ALLÉGRE, C., PERSIN, F. (2005): Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse, *Desalination* 178, 333-341 p.
- SVÁB, J. (1981) Biometriai módszerek a kutatásban, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- SZOLLÁR, L. (1997): Táplálkozás és az ischaemiás szívbetegség: magyar paradoxon? Életminőség – népegészség, a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Tudományos ülése, 1997. 05. 06, *Kémiai közlemények, a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya folyóirata*, www.kfki.hu/chemonet/mkf/eletmin/szollar2.html
- TAKÁCS, L., VATAI G., KORÁNY, K. (2010): Process Modelling and Chemical Analysis in Case of Nano- and Diafiltered Wines, *Acta Alimentaria An International Journal of Food Science* in Press.
- TAKAYA, M., MATSUMOTO, N., YANASE, H. (2002): Characterization of Membrane Bioreactor for Dry Wine Production, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 93, 240-244 p.
- TAN,S., LI, L., XIAO, Z., WU, Y., ZHANG, Z. (2005): Pervaporation of alcoholic beverages—the coupling effects between ethanol and aroma compounds, *Journal of Membrane Science*, 264, 129–136 p.
- TANIGUCHI, Y. (1978): An analysis of reverse osmosis characteristics of Roga spiral wound modules, *Desalination*, 25, 71–88 p.
- TEKIC, M. N., KURJACKI, J., VATAI, GY. (1996): Modelling of batch ultrafiltration, *The Chemical Engineering Journal*, 61, 157-159 p.
- THUMM, H.J. (1975) Low alcohol wine, Australian Patent 66 366, 24.4,
- TÖMÖSY, L., KÖRÖSY, T., SZIPTNER I., MOLNÁR K. (1994): Alkoholmentes bor előállítás a fluid-diszperz kolonnában, VI. Ipari Szétválasztási Ankét. Budapest.
- TROTHER, R. (1990): Verfahren zur entalkoholisierung oder alkoholreduzierung von weinen und fruchtweinen, German Democratic Republic Patent DD 283 153.
- TUNG-WEN, CH., HO-MING, Y., CHII-TZONG, G. (1998): Flux analysis by modified osmotic-pressure modell for laminar ultrafiltration of macromolecular solutios, *Separation and Purificatin Technology*, 13, 1-8 p.

- URKIAGA, A., DE LAS FUENTES, L., ACILU, M., URIARTE, J. (2002): Membrane comparison for wine clarification by microfiltration, *Desalination*, 148, 115-120 p.
- URTIAGA A.M., GORRI E.D., ORTIZ I. (2006): Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents, *Separation and Purification Technology*, 49, 245–252 p.
- VAN HOOF V., VAN DEN ABEELE L., BUEKENHOUDT A., DOTREMONT C., LEYSEN R. (2004): Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol, *Sep. Purif. Technol.* 37, 33–49 p.
- VANE, L. M. (2008): Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, 553–588 p.
- VARAVUTH, S., JIRARATANANON, R. ATCHARIYAWUT S. (2009): Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process, *Separation and Purification Technology*, 66, 313-321 p.
- VASUDEVAN V., NAMBOODIRI, L. M., VANE (2007): High permeability membranes for the dehydration of low water content ethanol by pervaporation, *Journal of Membrane Science* 306, 209–215 p.
- VATAI, GY. (1995): A membránszűrés élelmiszeripari alkalmazásának vizsgálata félüzemi berendezésen. KÉE Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tsz. Jegyzete.
- VERHOEF A., DEGREVE J., HUYBRECHS B., VAN VEEN H., PEX P., VAN DER BRUGGEN B. (2008): Simulation of a hybrid pervaporation–distillation process, *Computers and Chemical Engineering* 32, 1135–1146 p.
- VERNHET, A., CARTALADE, D., MOUTOUNET, M. (2003): Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *Journal of Membrane Science*, 211, 357–370 p.
- VERSARI, A. FERRARINI, R. PARPINELLO, G.P. GALASSI, S. (2003): Concentration of grape must by nanofiltration membranes, *Trans IChemE*, 81.
- VILLETZAZ, J. C. (1986): Method for production of a low alcoholic wine and agent for performance of the method, European Patent EP 0 194 043 A1.
- VOIT, D.C., SANTOS, M.R., SINGH, R. P.: (2006): Development of a multipurpose fruit and vegetable processor for a manned mission to Mars, *Journal of Food Engineering*, 77, 230-238 p.
- WANKAT P. C. (1994). Rate-controlled separations. Glasgow: *Blackie Academic & Professional*.
- WARE, W. R. (2007): The French Paradox – Fact or Fantasy, *International Health News*, www.yourhealthbase.com/database/paradox.htm
- WEISS, M. (1987): Verfahren zum herabsetzen des alkoholgehalts alkoholhaltiger getränke, insbesondere wein und schaumwein, German Federal Republic Patent DE 34 13 085 C2.
- WIJMANS J., BAKER R., ATHAYDE A. (1994): Pervaporation: Removal of Organics from Water and Organic/Organic Separation, in J. G. Crespo and K. W. Boddeker (eds), *Membrane Processes in Separation and Purification*, NATO ASI Series, vol. 272, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 283-316. p.
- WIJMANS J.G., ATHAYDE A.L., DAMILS R., LY J.H., KAMARUDDIN H.D., PINNAU I. (1996): The role of boundary layers in the removal of volatile compounds from water by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 109, 135-146. p.
- WIJMANS, J.G., BAKER R.W. (1995): The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science* 107, 1-21 p.

WILL B., LICHENTHALER R. N. (1992): Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. *J.Memb. Sci.*, 68, 119-125 p.

WINDMÖLLER D., GALEMBECK F. (1992): Pervaporation of ethanol and acetone above normal boiling temperatures, *Separation Science and Technology* 27 (10) 1183-1196. p.

XIANSHE F., HUANG R.Y.M: (1996): Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes, *Journal of Membrane Science*, 118, 127-131. p.

YOON, Y., LUEPTOW, R. M. (2005): Reverse osmosis membrane rejection for ersatz space mission wastewaters, *Water Research*, 39, 3298-3308 p.

YOSHIKAWA M., OGATA N., SHIMIDZU T. (1986): Polymer membrane as a reaction field. III. Effect of membrane polarity on selective separation of water-ethanol binary mixtures through synthetic polymer membranes, *J. Membr. Sci.*, 26, 107-113 p.

ZHONG-AI, H., HONG-YING, W., JIN-ZHANG, G. (1999): Calculation of osmotic pressure difference across membranes in hyperfiltration, *Desalination*, 121, 131-137. p.

ZSIGMONDY, R., BACHMANN, W. (1918): Über feinporige und neue Ultra filter, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 103, 119-126 p.

ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

IMPACT FAKTOROS CIKKEK

- **László Takács**, Gyula Vatai, Kornél Korány (2007): Production of alcohol free wine by pervaporation, J. Food Engineering 78, p. 118-125.
- **L. TAKÁCS**, Gy. VATAI (2008): Mass Transfer Characteristics of Isopropanol Pervaporative Dehydration through CMC-CA-01 membrane, Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém, Vol. 36 (1-2) pp. 119-123.
- **TAKÁCS, L.**, VATAI G., KORÁNY, K. (2010): Process Modelling and Chemical Analysis in Case of Nano- and Diafiltered Wines, Acta Alimentaria An International Journal of Food Science, Vol. xx. pp. y-z, (közlésre elfogadva).
- **TAKÁCS, L.**, VATAI GY. (2010): Modelling of pervaporative dehydration of isopropyl-alcohol on hydrophilic membranes, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, Vol. xx. pp. y-z, (közlésre elküldve).

LEKTORLÁLT CIKK

- **László Takács**, Gyula Vatai (2006): Osmotic pressure modeling of white wine diafiltration and red wine concentration by reverse osmosis, Progr. in Agricultural Engng. Sciences 2, p. 119-132

KONFERENCIAKIADVÁNYOKBAN MEGJELENT TELJES TERJEDELMŰ KÖZLEMÉNYEK

- Gy. Vatai, **L. Takács** (2007): Alcohol dewatering by pervaporation: modelling of separation, PERMEA 2007, Membrane science and technology conference of Visegrad countries, Hungary, 2007. 09. 2-6.
- Vatai, Gy., **Takács L.** (2007): Ipari fermentlevek alkoholkivonása pervaporációval: a szétválasztás modellezése és tervezése, XXXI. MTA-AMB Tematikus kutatási és fejlesztési tanácskozás, Gödöllő, 2007. 01. 23. /Poszter + Teljes anyag CD-n/
- **Takács L.**, Vatai Gy. (2002): Membránszűrés alternatív borászati alkalmazása. Műszaki Kémiai Napok'02, Konferenciakiadvány 149-154, Veszprém.
- **Takács László** (2002): Borital előállításának membrántechnikai tervezése, MÉTE OTDK, Konferenciakiadvány, 2002. ápr. 25-26, SZTE, Szegedi Élelmiszeripari Főiskolai Kar, 185-188 o.

KONFERENCIAKIADVÁNYOK ÖSSZEFOGLALÓI

- Kiss I., **Takacs L.**, Vatai Gy., Bekassy-Molnar E.(2002): Removal of alcohol from wine by using membrane separation processes. CHISA'2002 Int. Congr. of Chem. and Proc. Engng. Prague, Czech Rep.,Poster 1076
- Vatai Gy., Bekassy-Molnar E., **Takacs L.**, Kiss I., Korany K. (2003): Application of membrane technology for separation of wine components. PERMEA 2003 Membrane Science and Technology Conf. Proceedings p.55, Tatranske Matliare, Slovakia
- **László TAKÁCS**, Gyula VATAI (2005): Osmotic Pressure Modelling in case of Membrane Filtration of Different Wines, PERMEA 2005 Conference, Poland, POSTER
- Mora M. J., **Takács L.**, Vatai Gy., Békássyné Molnár E. (2003): Ozmózisnyomás modellezése fordított ozmózissal történő szennyvíztisztítás során. Műszaki Kémiai Napok '03, Előadás összefoglalók 89. old., 2003 ápr. 8-10, Veszprém.
- **TAKÁCS L**, VATAI Gy. (2008): Izopropanol pervaporatív dehidratációjának modellezése különböző hidrofil membránokon, Műszaki Kémia Napok, 2008. április 22-24., Konferenciakiadvány, előadás összefoglaló, 242 o.

JELÖLÉSEK

A – a membrán felülete [m^2],

a, n – állandók,

A_1, A_2, A_3 – konstansok [bar], [Pa],

A_H – a hőcserélő szükséges felülete a lehűtéshez [m^2],

A_K – a modul áramlási csatornáján keresztmetszete: $6,80 \cdot 10^{-5}$ [m^2],

b_0 – a regressziós egyenlet konstansa,

B_E – A pervaporációs berendezés egyéb költsége [Ft/év],

B_F – a hőcserélő beruházási költsége (fűtéshez) [Ft],

B_H – a hőcserélő beruházási költsége (hűtéshez) [Ft/év],

b_j (b_1, b_2, \dots, b_p) – a regressziós egyenletben a lineáris tagok együtthatói,

b_{jk} ($b_{11}, b_{12}, \dots, b_{pp}$) – a regressziós egyenletben az interakciós tagok együtthatói,

B_M – Membrán beruházási költség [Ft/év],

$B_{T,F}$ – a táptartály beruházási költsége [Ft/év],

$B_{T,P}$ – a borpermeátum tartályánk beruházási költsége [Ft/év],

c – a konvektív áramban jellemző glükóz koncentráció [m^3/m^3],

c_B – a betáplált folyadék főáramában jellemző glükóz koncentráció [m^3/m^3],

$c_{G,i}$ – „i” komponens moláris koncentrációja a szekunder oldalon [mol/m^3],

C_{G2} – a gőz fajlagos ára [Ft/MJ],

$c_{i,M}$ – (i) komponens koncentrációja a membránban [kg/kg],

$c_{L,i}$ – „i” komponens moláris koncentrációja a primer oldalon [mol/m^3],

$c_{L,i}$ – „i” komponens moláris koncentrációja a primer oldalon [mol/m^3],

$c_{L,j}$ – „j” komponens moláris koncentrációja a primer oldalon [mol/m^3],

c_M – a membrán felületén jellemző glükóz koncentráció [m^3/m^3],

$C_{M,G}$ – glükóz koncentráció a membrán felületén [kg/kg],

c_P – a borpermeátum glükóz koncentrációja [$kmol/m^3$],

c_P – a borpermeátum koncentrációja [tömeg %],

c_P – a permeátum glükóz koncentrációja [m^3/m^3],

$c_{P,F}$ – a bor hőkapacitása [kJ/kg K],

$C_{P,G}$ – borpermeátum glükóz koncentrációja [kg/kg],

JELÖLÉSEK

$c_{P,P}$ – a permeátum hőkapacitása [kJ/kg K],

C_{PV} – a pervaporációs membránegység ára [Ft],

c_R – a borretentátum glükóz koncentrációja, [kmol/m³],

c_R – a borretentátum koncentrációja [tömeg %],

c_R – a borretentátum koncentrációja [tömeg %],

$C_{R,G}$ – borretentátum glükóz koncentrációja [kg/kg],

C_T – a tartályok m³-kénti egységára [Ft/m³],

C_V – A villamos energia egységára [Ft/kWh],

D – glükóz diffúziós állandója [m²/s],

dc/dx – koncentráció gradiens a diffúziós útra vonatkoztatva [1/m],

d_e – a membrán modul geometriai viszonyaiból számított egyenértékű átmérő [m],

d_e – a modul áramlási csatornájának egyenértékű átmérője: $3,78 \cdot 10^{-3}$ [m],

d_e – egyenértékű átmérő [m],

d_e – egyenértékű átmérő [m],

D_G – a glükóz diffúziós állandója [m²/s],

D_G – glükóz molekula diffúziós tényezője a borban a Wilke-Chang egyenlet szerint (98) [CHERYAN, 1998]:

D_i – (i) komponens diffúziós együtthatója a membránban [m²/s],

$D_{i,j}$ – „i” komponens diffúziivitása „j” oldószerben a Wilke-Chang egyenlet (98) szerint [m²/s],

E_0 – a teljes permeátum aktiválási energiája [kJ/mol],

E_0 – aktiválási energia [kJ/mol],

$E_{0,E}$ – etil-alkohol aktiválási energiája [kJ/mol],

$E_{0,V}$ – a permeátum egyéb alkotóinak aktiválási energiája [kJ/mol],

E_E – A pervaporációs berendezés egyéb alkatrészeinek amortizációs ideje [év],

E_F – a fűtés üzemeltetési költsége [Ft/év],

E_H – Hűtés üzemeltetési költsége [Ft/év],

E_M – A membrán amortizációs ideje [év],

E_{SZ} – Szivattyúk üzemeltetési költsége [Ft/év],

E_T – a tartályok amortizációs ideje [év],

E_{VSZ} – Vákuumszivattyú üzemeltetési költsége [Ft/év],

f – sűrítési arány [-],

JELÖLÉSEK

J – a borpermeátum fluxusa [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$],

J – a permeátum fluxusa [$\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$], [$\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$], [m/s], [mol/s],

J_0 – a permeátum teljes fluxusának elő-exponenciális faktora [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$],

J_0 – elő exponenciális faktor [$\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$],

J_0 – elő-exponenciális faktor [$\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$],

$J_{0,E}$ – etil-alkohol fluxus elő-exponenciális faktora [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$],

J_E – etil-alkohol fluxus [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$]

J_{ETOH} – a bor etil-alkohol-fluxusa [$\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$],

J_{GL} – a bor glükóz-fluxusa [$\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$],

J_i – „i” komponens móláramsűrűsége a membránon [mol/s],

J_i – „i” komponens móláramsűrűsége a membránon [mol/s],

J_j – „j” komponens móláramsűrűsége a membránon [mol/s],

$J_{\text{víz}}$ – a tiszta víz fluxusa [m/s],

k – hőátbocsátási együttható, $k=1$ [$\text{kW}/(\text{m}^2\text{K})$], [REKNAGEL és mtsai., 2000],

K_E – állandó, elő-exponenciális faktor-hányados [-],

k_G – a glükóz anyagátadási tényezője [m/s],

$k_{L,i}$ – „i” komponens folyadékoldali anyagátadási együtthatója koncentráció-különbség hajtóerő mellett [m/s],

$k_{L,i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett „i” komponens folyadékoldali anyagátadási együtthatója [m/s],

K_M – a membrán permeabilitása [$\text{m}/(\text{Pa s})$],

$K_{M,\text{ETOH}}$ – a membrán etil-alkohol-permeabilitása [$\text{g bar}/(\text{m}^2\text{h})$],

$K_{M,\text{GL}}$ – a membrán glükóz-permeabilitása [$\text{g bar}/(\text{m}^2\text{h})$],

$K_{M,i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett a membrán anyagátadási tényezője „i” komponensre nézve [m/s],

$K_{M,j}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett a membrán anyagátadási tényezője „j” komponensre nézve [m/s],

$K_{\text{OV},i}$ – a koncentráció-különbség hajtóereje mellett „i” komponens teljes anyagátbocsátási együtthatója [m/s],

K_V – állandó, elő-exponenciális faktor-hányados [-],

l – a paraméterek száma,

JELÖLÉSEK

L – az áramlási csatorna hossza [m]: $L=1,36$ m,

l – az áramlási csatorna hossza [m],

m – m -dik mérés a terv centrumában,

M_d – a száraz membrán tömege [μg],

M_i – „ i ” komponens móltömege [kmol/kg],

M_j – „ j ” komponens móltömege [kmol/kg],

M_j – „ j ”komponens molekulatömege [kmol/kg], etil-alkohol: 46 kmol/kg, izopropil-alkohol: 60 kmol/kg,

M_s – a nedves membrán tömege [μg],

P – az elegy teljes nyomása a permeátum oldalon [Pa],

$p_{G,i}$ – „ i ” komponens parciális gőznyomása a szekunder oldalon [Pa],

P_i^0 – „ i ” komponens telített gőznyomása adott hőmérsékleten [Pa],

P_j^0 – „ j ” komponens telített gőznyomása adott hőmérsékleten [Pa],

P_K – Kompresszor teljesítménye[kW],

$p_{L,i}$ – „ i ” komponens parciális gőznyomása a primer oldalon [Pa],

$p_{L,j}$ – „ j ” komponens parciális gőznyomása a primer oldalon [Pa],

PSI_E – SULZER 1060 membrán etil-alkoholra vonatkoztatott szeparációs indexe [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$],

PSI_V – SULZER 1060 membránszeparációs indexe a permeátum egyéb alkotóira vonatkoztatva [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$],

P_{SZ} – Szivattyúk teljesítményszükséglete [kW],

P_{VSZ} – Vákuumszivattyú teljesítményszükséglete [kW],

Q_F – fűtési teljesítmény [kJ/h], [kW],

$Q_{L,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „ i ” komponens folyadékoldali anyagátadási együtthatója [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{Pas})$],

$Q_{M,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „ i ” komponens anyagátadási együtthatója a membránon [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{Pas})$],

$Q_{M,j}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „ j ” komponens anyagátadási együtthatója a membránon [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{Pas})$],

$Q_{OV,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett „ i ” komponens teljes anyagátbocsátási együtthatója [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{Pas})$],

q_P – Permeátum gőzáram [m^3/h],

Q_{REC} – recirkulációs térfogatáram [m^3/s],

JELÖLÉSEK

- R – egyetemes gázállandó: 8314,472 [J/(kmolK)],
- Re – Reynols-szám [-],
- R_G – gélréteg ellenállása [1/m],
- R_H – hidrodinamikai határréteg ellenállása [1/m],
- R_i – a membrán visszatartása „i” komponensre nézve [%],
- R_M – membrán ellenállás [Pa s/m],
- R_M – membránellenállás [1/m],
- r_P – a permeátum párolgáshője [kg/kJ],
- R_P/R_M – polarizációs réteg relatív ellenállása (állandó hőmérsékleten) [-],
- R_P – polarizációs réteg ellenállása [1/m],
- s_{bj} – a paraméterek szórása,
- s_{y0}^2 – a függő változó varianciája a terv centrumában,
- Sc – Schmidt-szám: [-],
- Sh – Sherwood-szám [-],
- T – hőmérséklet [K],
- t – t próbastatisztika értéke,
- T_F – a táptartály térfogata [m³],
- T_P – a borpermeátum tartály térfogata [m³],
- v – áramlási sebesség [m/s],
- V_F – a betáplált bor térfogata [m³],
- V_F – a betáplált bor térfogatárama [m³/h],
- V_F – a betáplált elegy térfogata [L],
- V_F – a táptartály térfogata [m³],
- v_L – a folyadék áramlási sebessége [m/s],
- V_L – az oldat moláris térfogata normál forrásponton [kmol/m³],
- V_P – a permeátum tartály térfogata [m³],[L],
- V_R – a retentatum térfogata [L],
- x – a diffúziós úthossz [m],
- x – a membrán vastagsága [m],
- $x_{F,i}$ – „i” komponens kiindulási összetétele [kg/kg],

JELÖLÉSEK

x_j, x_k (x_1, x_2, \dots, x_p) – a mérési paraméterek (faktorok) normált értékei (független változók),

$x_{P,E}$ – a permeátum etil-alkohol koncentrációja [kg/kg],

$x_{P,i}$ – (i) komponens permeátum koncentrációja [kg/kg],

$x_{P,i}$ – „i” komponens koncentrációja a permeátumban [m^3/m^3],

$x_{P,i}$ – „i” komponens permeátum összetétele [kg/kg],

$x_{P,V}$ – a permeátum egyéb alkotóinak együttes koncentrációja [kg/kg],

$x_{R,i}$ – „i” komponens koncentrációja a retentatumban [m^3/m^3],

Y – függő változó, a permeátum fluxusának valódi értéke,

Y – kihozatal [%],

\bar{y}^0 – a terv centrumban m-dik mérés után a függő változó átlaga,

y_m^0 – a tervcentrumban m-dik mérésnél a függő változó értéke,

y_i – a hibával terhelt függő változó (valószínűségi változó) az i-dik kísérleti pontban; az egyes kísérletekhez tartozó fluxus eredmények

α_E – SULZER 1060 membrán etil-alkoholra vonatkoztatott szétválasztási tényezője [-],

α_V – SULZER 1060 membrán szétválasztási tényezője a permeátum egyéb alkotóira vonatkoztatva [-],

α_i – a membrán szétválasztási tényezője (i) komponensre nézve [-],

β_E – SULZER 1060 membrán etil-alkohol szelektivitása [-],

β_G – glükóz molekulák koncentráció-polarizációja [-],

β_i – „i” komponens szelektivitása [-],

β_V – SULZER 1060 membrán szelektivitása a permeátum egyéb alkotóira nézve [-],

γ_i – „i” komponens UNIQUAC módszer [REID és mtsai., 1985] alapján számított folyadék oldali aktivitási együtthatója [-],

γ_j – „j” komponens UNIQUAC módszer [REID és mtsai., 1985] alapján számított folyadék oldali aktivitási együtthatója [-],

δ – anyagátadási határréteg vastagsága [m],

Δp_{TM} – transzmembrán nyomás-különbség [bar], [Pa],

$\Delta t_{köz.}$ – logaritmus közepes hőmérséklet-különbség [K],

Δt_{fel} – a felmelegítés hőmérséklet-különbsége [K],

Δt_{PV} – a lehűtés hőmérséklet-különbsége [K],

$\Delta \pi$ – ozmózis nyomás [Pa],

JELÖLÉSEK

$\Delta\pi$ – ozmózis nyomás-különbség [bar]

η – a betáplált folyadék dinamikai viszkozitása [Pas],

η – a bor viszkozitása [Pas],

η – a membránszűrt bor viszkozitása [Pas],

η_K – Kompresszor hatásfoka [-],

η_{SZ} – Szivattyúk hatásfoka [-],

$\eta_{v\acute{I}Z}$ – a víz dinamikai viszkozitása [Pas],

η_{VSZ} – Vákuumszivattyú hatásfoka [-],

$v_{F,E}$ – a betáplált bor, alkohol-koncentrációja [térfogat %],

$v_{P,E}$ – a borpermeátum alkohol-koncentrációja [térfogat %],

$v_{R,E}$ – a csökkentett alkoholtartalmú bor alkohol-koncentrációja [térfogat %],

ρ – a bor sűrűsége [kg/m^3],

ρ – a membránszűrt bor sűrűsége [kg/m^3],

ρ_E – etil-alkohol sűrűsége [kg/m^3], [PERRY, 1968],

ρ_G – a permeátum oldali gőz fázis moláris sűrűsége [mol/m^3],

ρ_L – a folyadék moláris sűrűsége [mol/m^3],

$\rho_{L,i}$ – „i” komponens folyadék-sűrűsége [kg/m^3],

$\rho_{L,i}$ – a „i” komponens folyadék halmazállapotú moláris sűrűsége [mol/m^3],

$\rho_{L,j}$ – „j” komponens folyadék-sűrűsége [kg/m^3],

ρ_P – a permeátum sűrűsége [kg/m^3],

ρ_V – a permeátum egyéb alkotóinak sűrűsége (vonatkoztatási alap: víz) [kg/m^3],

τ – a pervaporációs idő [h],

τ – pervaporáció időtartama [h],

τ_{et} – éves termelési órák [h],

Φ_j – az oldószer „j” komponens asszociációs állandója

ν – szabadsági fok

Ψ – állandó [-],

Ω – állandó [-].

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Vatai Gyulának iránymutatásait és tanácsait. Köszönöm, hogy dolgozatom elkészítéséhez pótolhatatlan elméleti háttérrel biztosított, és ötleteivel, szakmai támogatásával töretlen lendületet adott munkámnak.

Köszönöm Dr. Korány Kornél analitikai vizsgálatokban és azok kiértékelésében nyújtott segítségét és hasznos útmutatásait.

Köszönöm Békássy Dr. Molnár Erikának hogy tanításai által segítette munkámat, valamint magas szintű szakmai tanácsokkal és javaslatokkal látott el.

Szeretném megköszönni az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék minden munkatársának kutatásaimhoz nyújtott támogatását, köszönöm Dr. Márki Edit és Szurduk Sándor nélkülözhetetlen gyakorlati segítségét és tanácsait.

Szeretném megköszönni barátomnak Dr. Zalán Zsoltnak az irodalmi háttér feltérképezésében nyújtott segítségét.

Köszönöm szüleimnek, családomnak és barátaimnak, hogy mindvégig mellettem álltak és hittek benne, hogy be tudom fejezni disszertációm.

Legvégül, de leginkább feleségemnek, Anikónak szeretném megköszönni, hogy éveken keresztül töretlenül támogatta a célokat, amelyeket kitűztem magam elé. E disszertációt neki ajánlom.