

# **Tejsavó nano- és diaszűrésének vizsgálata**

Doktori (PhD) értekezés

Készítette: Román András

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,  
Élelmiszertudományi Kar, Alkalmazott Kémia Tanszék

**Témavezető:** Dr. Vatai Gyula  
egyetemi tanár, DSc  
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM,  
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

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, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....  
Az iskolavezető jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

**A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2010. október 5-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:**

**BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:**

**Elnöke**

Fekete András, DSc

**Tagjai**

Biacs Péter, DSc

Hegyesné Vecseri Beáta, PhD

Simándi Béla, DSc

Fenyvessy József, CSc

**Opponensek**

Bélafiné Bakó Katalin, DSc

Koncz Kálmánné, PhD

**Titkár**

Hegyesné Vecseri Beáta, PhD

# TARTALOMJEGYZÉK

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE .....	- 1 -
1. BEVEZETÉS .....	- 3 -
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	- 5 -
2.1. Tejsavó .....	- 5 -
2.1.1. A tejsavó fogalma, felhasználásának rövid története .....	- 5 -
2.1.2. A tejsavó keletkezése a túró és a sajt gyártása során .....	- 6 -
2.1.3. A tejsavó összetétele, alkotórészeinek ismertetése és élettani hatása .....	- 8 -
2.1.4. A tejsavó, mint szennyvíz kezelésének szükségessége .....	- 12 -
2.1.5. A tejsavó hasznosíthatóságának lehetőségei .....	- 13 -
2.2. Membránműveletek .....	- 17 -
2.2.1. A membrán fogalma, a membrántechnika fejlődése .....	- 17 -
2.2.2. A szétválasztás elve, a membránok típusai, a membrános eljárások csoportosítása .....	- 19 -
2.2.3. A membrános eljárások jellemző mutatói .....	- 23 -
2.2.4. A nanoszűrés művelete és alkalmazási területei .....	- 24 -
2.2.5. A diaszűrés művelete és típusai .....	- 27 -
2.2.6. Membránműveletek alkalmazása a tejiparban .....	- 31 -
2.2.6.1. A mikroszűrés, az ultraszűrés, a fordított ozmózis és az elektrodialízis szerepe a tejiparban .....	- 31 -
2.2.6.2. A nanoszűrés szerepe a tejsavó hasznosíthatóságában .....	- 33 -
2.2.7. A koncentráció-polarizáció jelensége, a nanoszűrő membrán eltömődése .....	- 39 -
2.2.8. A Donnan-hatás .....	- 43 -
2.2.9. Tejsavó nanoszűrésének modellezése .....	- 44 -
2.2.10. A diaszűrés modellezése .....	- 45 -
3. A MEGOLDANDÓ FELADATOK ISMERTETÉSE .....	- 49 -
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK .....	- 50 -
4.1. A tejsavó besűrítése és diaszűrése során felhasznált anyagok és berendezések .....	- 50 -
4.2. A kísérletek során vett savóminták analízise .....	- 56 -
4.3. A mérési adatok értékelése .....	- 57 -
4.3.1. A sótalanítási fok .....	- 57 -
4.3.2. A soros ellenállás modell alkalmazása diaszűrés nélküli besűrítés leírására .....	- 58 -
4.3.3. A diaszűrési besűrítések koncentráció-alapú matematikai modellezése .....	- 60 -
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK .....	- 62 -
5.1. Az üzemeltetési paraméterek hatása a tejsavó szűrletfluxusára .....	- 62 -
5.2. Tejsavó diaszűrés nélküli besűrítése nanoszűrő membránon .....	- 64 -
5.3. Tejsavó besűrítése szakaszos diaszűréssel nanoszűrő membránon .....	- 76 -
5.4. Tejsavó besűrítése változó térfogatú diaszűréssel nanoszűrő membránon .....	- 86 -
5.5. A diaszűrés nélküli nanoszűrés és a diaszűrési eljárások összehasonlítása .....	- 99 -
5.6. 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség alkalmazásának hatása édes tejsavó diaszűrés nélküli besűrítésére .....	- 104 -
5.7. A besűrítés alatti szűrletfluxus leírása a soros ellenállás modellel .....	- 110 -
5.8. A diaszűrési besűrítések koncentráció-alapú matematikai modellezése numerikus módszer alkalmazásával .....	- 113 -
5.9. Új tudományos eredmények .....	- 119 -
6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK .....	- 121 -
7. ÖSSZEFOGLALÁS .....	- 122 -
SUMMARY .....	- 124 -
IRODALOMJEGYZÉK .....	- 126 -
MELLÉKLETEK .....	- 137 -

## JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

## JELÖLÉSEK

A	a membrán szűrőfelülete	[m <sup>2</sup> ]
b	regressziós együttható	[-]
C	koncentráció	[tömeg%, g/L, mol/m <sup>3</sup> ]
D	diffúziós állandó	[m <sup>2</sup> /s]
D	sótalanítási fok	[%]
F	Faraday állandó	[C/mol]
J	fluxus	[L/(m <sup>2</sup> h), m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> s)]
k	anyagátadási tényező	[m/s]
L <sub>p</sub>	hidrodinamikai permeabilitási együttható	[m <sup>2</sup> /(s·Pa)]
m	tömeg	[kg]
n	anyagmennyiség	[mol]
P	permeabilitási együttható	[m <sup>2</sup> /s]
p	nyomás	[bar, Pa]
Δp <sub>TM</sub>	transzmembrán nyomáskülönbség	[bar, Pa]
Q	térfogatáram	[L/h, m <sup>3</sup> /s]
R	visszatartás	[%]
R	egyetemes gázállandó	[J/(mol·K)]
R	ellenállás	[1/m]
R <sup>2</sup>	determinációs együttható	[-]
S	szeparációs tényező	[-]
T	hőmérséklet	[°C, K]
t	idő	[s, h]
V	térfogat	[L, m <sup>3</sup> ]
x	a membrán vastagsága	[m]
x	móltört a retentátumban	[mol/mol]
y	móltört a permeátumban	[mol/mol]
z	töltésszám	[-]

## GÖRÖG SZIMBÓLUMOK

α	a dializáló oldószer és a szűrlet térfogatáramának aránya	[-]
β	koncentráció polarizációs index	[-]
δ	a koncentráció polarizációs határréteg vastagsága	[m]
η	dinamikai viszkozitás	[Pa·s]
κ	fajlagos vezetőképesség	[mS/cm]
μ	kémiai potenciál	[J/mol]
μ̃	elektrokémiai potenciál	[J/mol]
π	ozmózisnyomás	[bar, Pa]
Δπ	ozmózisnyomás-különbség	[bar, Pa]
σ	reflexiós együttható	[-]
φ	elektromos potenciál	[V]

## ALSÓ ÉS FELSŐ INDEXEK

0	kezdeti, kiindulási
B	a fluidum főtömege
B	a diaszűréssel eltávolítani kívánt komponens
CP	koncentráció polarizáció
D	a diaszűréshez használt oldószer
F	kiindulási elegy (betáplálás)
f	végső, befejező
FO	eltömődés
i	i-edik komponens
j	j-edik komponens
M	membrán
P	permeátum (szűrlet)
R	retentátum (sűrítmény)
S	oldott anyag
TOT	összes
W	víz

## FONTOSABB RÖVIDÍTÉSEK

BOI (BOD)	biokémiai oxigénigény	[mg O <sub>2</sub> /L]
CDF (CVDF)	folytonos diaszűrés (állandó térfogatú diaszűrés)	
DCDF	szakaszos diaszűrés	
DF	diaszűrés	
ED	elektrodialízis	
KOI (COD)	kémiai oxigénigény	[mg O <sub>2</sub> /L]
MF	mikroszűrés	
NF	nanoszűrés	
NPN	nemfehérje nitrogén-vegyületek	
RO	fordított ozmózis	
TS	összes szárazanyag-tartalom	[tömeg%, g/L]
UF	ultraszűrés	
VCR	sűrítési arány	[-]
VVDF	változó térfogatú diaszűrés	
WPC	savófehérje-koncentrátum	
WPI	savófehérje-izolátum	

## 1. BEVEZETÉS

A sajt-, túró- és kazeingyártás melléktermékeként keletkező tejsavó kezelésének szükségességét nagy mennyisége és magas szárazanyag-tartalma indokolja. 100 liter sajttejből 80-90 liter savó képződik, a Föld országainak éves savótermelését összesen 185-190 millió tonnára becsülik, és kb. évi 2 %-os növekedéssel lehet számolni. A tej szárazanyag-tartalmának hozzávetőlegesen 50 %-a fog megjelenni a savóban, a tej és a tejtermék típusától függően a savó szárazanyag-tartalma 5,4 % és 6,7 % közé tehető. A tejsavó fő oldott összetevője a laktóz, emellett savófehérjéket, ásványi anyagokat, valamint kis mennyiségű tejszírt, nemfehérje nitrogénvegyületeket és vitaminokat tartalmaz.

Az egyik megoldás a savó kezelésére az lenne, ha az üzemek hasznosítás nélkül szabadulnának meg tőle. A nagy szervesanyag-tartalom lebontása viszont túlterheltté tenné a szennyvízkezelőket, a kezeletlen savó természeti környezetbe bocsátása – ami hosszú ideig bevett gyakorlat volt – pedig jelentős szennyezést eredményezne. Sok ország vezetett már be szigorú szabályozást a környezetvédelem terén, ezért a savó 35 000-50 000 mg O<sub>2</sub>/Liter-t kitevő biokémiai oxigénigényét nagymértékben szükséges csökkenteni a kibocsátás előtt.

Mai napig elterjedt a tejsavó állati takarmányként való hasznosítása, bár már az ókorból származó feljegyzések is tanúskodnak az emberi gyógyászatban betöltött szerepéről. Az emberi fogyasztásból – néhány kivételtől eltekintve – sokáig száműzött savó újraértékelésének előbb a tartósítási eljárások fejlődése adott lendületet, majd a savó alkotórészeinek molekuláris szinten történő vizsgálatának lehetősége. A kutatók napjainkban egyre több publikációban igazolják a savóban természetes állapotukban megtalálható összetevők emberi szervezetre gyakorolt pozitív hatását, a teljesség igénye nélkül elég csak megemlíteni a savófehérjék kiemelkedő biológiai értékét, a bioaktív peptidek jelenlétét, a tejcukor prebiotikus hatását, vagy azt, hogy a savó nagyon fontos kalcium-forrás. A savó fehérjéi ezen kívül számos olyan tulajdonsággal rendelkeznek, amit a feldolgozóipar adott termékcsoportok gyártásakor ki tud aknázni (technológiai funkcionalitás).

Az egyre korszerűbb szétválasztási technikák, valamint a savó alkotórészeinek kémiai vagy biotechnológiai átalakítása révén a származékok olyan széles spektrumának előállítására nyílt lehetőség, melyek felhasználásával újabb és újabb nagy hozzáadott értékkel rendelkező termékeket hoznak forgalomba. A gazdaságilag fejlett országokban megmutatkozó fizetőképes kereslet, az egészségtudatos fogyasztói réteg gyarapodása biztosítja ezen termékek folyamatosan bővülő piacát. A tejsavó hasznosíthatósága túlmutat az élelmiszeripar keretein, számos savószármazék ma már gyógyszerek és kozmetikai cikkek alapanyaga, de a savót vagy adott összetevőit felhasználják például etil-alkohol, biogáz, vagy polimerek előállításánál is.

A szétválasztási eljárások közé tartozó membrános műveletek a tejsavó frakcionálásra és az egyes frakciók koncentrálására alkalmasak. A membrános műveletekben közös, hogy a szétválasztandó folyadékelegy (esetenként gáz- vagy gőzelegy) komponenseire nézve a membrán szelektív. A szeparáció valamilyen hajtóerő hatására valósul meg, a membránon áthatolni képes részecskék alkotják a szűrletet (permeátumot), a visszatartottak pedig a sűrítményt (retentátumot). A technológiai céltól függően a szűrlet és a sűrítmény egyaránt lehet a végtermék. A membrános műveletek előnye, hogy a szétválasztás alacsony hőmérsékleten kivitelezhető, csökkentve így az üzemeltetési költséget és az anyagok hőkárosodásának veszélyét, adalékanyag nem szükséges a szeparációhoz, valamint könnyen kapcsolhatók más eljárásokhoz.

A kutatásom során is alkalmazott nanoszűrő membránokon nyomáskülönbség hatására csak a víz molekulái és részben az egy vegyértékű ionok tudnak átjutni, a több vegyértékű ionokat és a náluk nagyobb részecskéket a membrán teljesen vagy csaknem teljesen visszatartja. A nanoszűréssel egy időben valósítható meg a nyers savó elősűrítése és ásványianyag-tartalmának (elsősorban NaCl-tartalmának) csökkentése. A savó részleges sóalanításával egyrészt javul a belőle készült termék érzékszervi megítélése és csecsemőtápszerek is készíthetők belőle (a túlzott NaCl-bevitel mindegyik korosztálynál gondot jelent), másrészt a nagy ásványianyag-tartalom a további technológiai lépések során is problémát okozna. A nanoszűréssel előállított sűrítmény bepárlással töményíthető tovább. A sűrítmény közvetlenül is felhasználható pl. savóalapú italok gyártásához, vagy porításra is kerülhet. A nanoszűrés permeátumát mosóvíznek/öblítővíznek is lehet használni az üzemben, vagy egy esetleges utószűrés után a csatornába is engedhető.

A diaszűrés elnevezés nem a nanoszűréstől eltérő membrántípust takar. Az eljárás azt jelenti, hogy a sűrítményhez ionmentes vizet adagolva a membrán által csak részben visszatartott ionok tetszőleges arányban eltávolíthatók, míg a többi összetevő feldúsul a sűrítményben, vagyis ezt a technikát a nanoszűréssel kombinálva javítható az ásványi anyagok kinyerésének/eltávolításának hatásfoka.

Bízom benne, hogy az általam elvégzett kutatómunka, mely magába foglalja különböző nano- és diaszűrési megoldások édes és savanyú savóra gyakorolt hatásának vizsgálatát, hozzá fog járulni ahhoz, hogy a tejsavó a korszerűbb és gazdaságosabb feldolgozás által a jelenleginél nagyobb szerepet töltsön be az emberek táplálkozásában, egészségük megőrzésében.



## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. Tejsavó

#### 2.1.1. A tejsavó fogalma, felhasználásának rövid története

A *tejsavó* (whey) a sajt-, túró- és kazeingyártás mellékterméke. A tej savas alvasztásakor (túró gyártásánál), illetve oltós- vagy vegyes alvasztásakor (sajtok gyártása) a sajttej fehérjéi közül a kazein koagulál, az így képződött kazeintérháló magába zárja a tej többi összetevőjét (tejszír, tejcukor, savak, ásványi anyagok, víz). Az *alvadék* szilárd fázisától elválasztott folyadékot nevezzük savónak. A savó zöldessárga színű, kellemes illatú, íze enyhén savanykás. A tejcukor és a tejsav egymáshoz viszonyított arányától függően megkülönböztetünk savanyú (acid whey) és édes tejsavót (sweet whey). Előbbi a tej savas alvasztása, utóbbi az oltós és a vegyes alvasztás során keletkezik. A sajttej döntő hányadát a Föld országaiban a tehéntej teszi ki, emellett a sajtüzemek világszerte feldolgoznak még pl. bivalytejet, kecsketejet, juhtejet, tevetetejet, kancatejet (HOMONNAY és KONCZ 2005a, ZADOW 1992).

Először feltételezhetően a savas alvadás révén keletkezett túrószerű anyaggal és annak savójával találkozhattak őseink, amikor a spontán megsavanyodott tej alvadékából aprítás és nyomás hatására eltávozott a savó, és így egy tömör, szilárd anyag maradt vissza. Az ember rájött, hogy a tejsavó egy ízletes és egyben tápláló ital, a szilárd alvadékot pedig szárítással, sózással, füstöléssel tartósította, amely így egy fontos tápanyagforrássá vált. Az oltós alvasztású sajtok előállítását valószínűleg a "termékeny félhold" területére eső ókori Mezopotámiában élő emberek fedezték fel i.e. 3000 körül. Az elejtett vagy levágott szopós állatok gyomrában már korábban is találtak alvadékot, a kérődző állatok gyomrában tárolt tej – a gyomorszövetben keletkező oltóenzim (kimozin) hatására – szintén megalvadt. Az alvadékból a tárolás vagy a szállítás során vált ki a savó, az összeállt, szilárd halmazállapotú részt tekinthetjük tulajdonképpen a mai sajtok ősének. Fontos lépésnek számított a fázekasság elterjedése, hiszen az emberek megfigyelték, hogy a cserépedényben tárolt tej eltérő változásokon megy keresztül, mint az állati gyomorban tárolt. A különböző túró- és sajt készítési eljárások gyorsan terjedtek az ókori világban, ismerték és alkalmazták őket többek között a Közel-Keleten, Ázsiában, Egyiptomban, Görögországban és a Római Birodalomban is. A honfoglaló magyarok szintén ismerték a tej feldolgozásának több lehetőségét, a rögös- vagy kelvirág állományú túró régi magyar tejtermék. A savót az ókori Görögországban és a Római Birodalomban egyaránt felhasználták különféle betegségek

kezeléséhez, Hippocrates görög orvos, akit az orvostudomány atyjaként is említenek, a savó fogyasztását ajánlotta betegeinek.

Fentiek ellenére a tejsavó "pályafutása" a gyógyászatban, illetve a táplálkozásban közel sem mondható töretlennek, holott kevés gyógyhatású szer büszkélkedhet ilyen hosszú múlttal és ilyen egyöntetű véleménnyel a hatását illetően. Takarmányként (pl. sertéseknek) vagy trágyázószerként a mai napig használják a savót, de sok helyen egyszerűen a felszíni vizekbe vagy a csatornába öntötték. A folyékony savóból a benne található fehérjéket kicsapva savósajt készíthető, gyakorlatilag minden népcsoportnak van saját, savófehérjéből előállított étele, ilyen pl. a ricotta, vagy az orda. A 17. – 19. századból származó feljegyzések szerint a savót Európa nyugati felén sokan fogyasztották annak gyógyhatása miatt az ún. "savóházakban" vagy az erre szakosodott gyógyhelyeken. A 18. század derekától kezdve sorra nyíltak először Svájcban, majd Németországban és Ausztriában azok a gyógyhelyek, ahol az ideérkező emberek egy kúra során naponta 2-3 liter savót is megittak. A savó minden nap frissen érkezett a közeli sajtkészítőktől, így a gyógyulni vágyók még azelőtt elfogyasztották a napi adagjukat, hogy az megromlott volna. A savókúra szélesebb körben való elterjedését kétség kívül gátolta a savó romlandósága, érzékszervi tulajdonságainak gyors megváltozása (HOFFMANN 1961, SZAKÁLY 2001, VASEY 1998). Az egyre fejlettebb tartósítási technikák megoldást nyújtottak erre a problémára, míg a közelmúltban már lehetőségünk nyílt a tejsavó összetevőinek molekuláris szintű vizsgálatára is. A tejsavó szerepének újraértékelésében a tudományos-technikai fejlődés mellett fontos szerepet játszanak a szigorodó környezetvédelmi előírások. A tejsavó hasznosításának lehetőségeit a 2.1.5. fejezetben részletezem.

### 2.1.2. A tejsavó keletkezése a túró és a sajt gyártása során

A folyamat bemutatása előtt szükséges a tej összetételének ismerete. A tej egyes alkotórészeinek mennyisége, aránya elsősorban a fajtól függ, egy fajon belül pedig a fajtától, a laktációs állapottól, a takarmányozástól. Az 1. táblázat a tehéntej átlagos összetételét tartalmazza.

1. táblázat: A tehéntej átlagos összetétele (FOX és MCSWEENEY 1998, SZAKÁLY 2001)

Víz a tejben	Száranyag a tejben				
87-88 %	12-13 %				
	Tejzsír	Kazeinfehérjék ( $\alpha_1$ , $\alpha_2$ , $\beta$ , $\kappa$ )	Savófehérjék	Tejcukor (laktóz)	Ásványi anyagok
	3,6-3,8 %	2,7-2,9 %	0,6-0,72 %	4,6-4,9 %	0,7-0,8 %

A kazein, mely a tejfehérje kb. 80 %-át alkotja, foszfortartalmú összetett fehérje, vagyis foszfoprotein. A kazein nem egy egységes fehérje, főként az 1. táblázatban is szereplő



”csapdájából”, és el lehet választani a szilárd halmazállapotú résztől (FOX és MCSWEENEY 2003, MOLNÁR és MOLNÁR 1999, SZAKÁLY 2001, VARNAM és SUTHERLAND 2001).

### 2.1.3. A tejsavó összetétele, alkotórészeinek ismertetése és élettani hatása

Az alvadéktól való elválasztás során a tejsavóba kerül a sajttej laktóztartalmának jelentős része, emellett a savófehérjék és ásványi anyagok, kis mennyiségű tejszír, valamint szerves savak és vitaminok (2. táblázat). Összesen a sajttej szárazanyag-tartalmának kb. 50 %-a fog megjelenni a savóban.

2. táblázat: Az édes tejsavó és a savanyú tejsavó összetevői (CUARTAS-URIBE et al. 2009, CSAPÓ és CSAPÓNÉ KISS 2002, LINDEN és LORIENT 1999, NGUYEN et al. 2003)

Összetevők		Édes savó	Savanyú savó
<b>Összes szárazanyag</b>	[%]	<b>5,40-6,35</b>	<b>5,60-6,70</b>
<b>Tejcukor (laktóz)</b>	[%]	<b>4,1-5,0</b>	<b>3,8-4,6</b>
<b>Összes fehérje</b>	[%]	<b>0,8-1,0</b>	<b>0,8-1,0</b>
<b>Savófehérjék</b>	[%]	<b>0,6-0,7</b>	<b>0,6-0,7</b>
<b>Tejszír</b>	[%]	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>
<b>Ásványi anyagok</b>	[%]	<b>0,50-0,60</b>	<b>0,50-0,85</b>
Cl	[ppm]	1000-1640	1000
Na	[ppm]	300-460	450-600
K	[ppm]	1050-1700	1200-1800
Ca	[ppm]	250-500	800-1100
Mg	[ppm]	40-100	80-120
P	[ppm]	350-550	500-700
<b>Vitaminok</b>			
Tiamin	[ppm]	0,4	0,4
Riboflavin	[ppm]	1,4	1,4
Piridoxin	[ppm]	0,5	0,5
Kobalamin	[ppm]	0,002	0,002
Nikotinsav	[ppm]	0,85	0,85
Folsav	[ppm]	0,05	0,05
Pantoténsav	[ppm]	3,4	3,4
Aszkorbinsav	[ppm]	2,2	2,2
<b>Tejsav</b>	[%]	<b>nyomokban, max. 0,1</b>	<b>max. 0,8</b>
<b>pH</b>		<b>5,60-6,50</b>	<b>4,35-5,10</b>
<b>Fajlagos vezetőképesség</b>	[mS/cm]	<b>4,7-6,4</b>	<b>8,4</b>

A 2. táblázat alapján összehasonlítva a kétféle savót megállapítható, hogy a legnagyobb különbség a tejsav, a pH és az ásványi anyagok – azon belül is a kalcium – mennyiségében mutatkozik. Savanyú savónál a laktóztartalom csökkenésével arányosan nő a tejsav mennyisége.

A savó szárazanyag-tartalmán belül a *tejcukor*, más néven *laktóz* (lactose) képviseli a legnagyobb hányadot (kb. 70 %-ot). A laktóz (4-O- $\beta$ -D-galaktopiranozil-D-glükopiranóz) egy  $\beta$ -D-galaktóz és egy hozzá  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4 glikozidos kötéssel kapcsolódó D-glükóz molekulából álló redukáló diszacharid. A tejcukor édesítő ereje csak 20-30 %-a a szacharózénak (répacukor, nádcukor), ezért a nagyrészt tejcukrot fogyasztó csecsemőknél és gyermekeknél kevésbé alakul ki az édes íz túlzott szeretete.

A laktóz kedvező élettani hatásai az alábbiak szerint foglalhatók össze. A fogszuvasodásért felelős, a cukrokból a szájüregben szerves savakat előállító *Streptococcus* fajok enzimei szacharóz-specifikusak, ezért – valamint a tej pufferkapacitása miatt – a tejcukor sokkal kisebb szerepet játszik a fogszuvasodás kialakulásában, mint a szacharóz. A tejcukrot a vékonybélben termelődő *laktáz* enzim (hatásmechanizmusa szerint  $\beta$ -galaktozidáz) hidrolizálja galaktózra és glükózra, melyek azután aktív transzporttal szívódnak fel. A laktóz *glikémiás indexe* (glycemic index, GI) kb. fele a glükózénak, vagyis kevésbé emeli meg a vércukorszintet, ami egyfelől köszönhető annak, hogy a felszívódott galaktóz a májban alakul át glükózzá, másfelől pedig annak, hogy az elfogyasztott laktóz hidrolízise nem teljes a vékonybélben, egy része emésztetlen formában kerül a vastagbélbe. Utóbbi jelenségnek meghatározó szerepe van az ember egészséges bélflórájának kialakításában, a lebontatlan laktóz prebiotikus hatással rendelkezik: a funkcionális élelmiszerek közé tartozó *prebiotikumok* olyan nem emészthető élelmiszer-összetevők, melyek szelektíven segítik elő a vastagbélben élő, az emberi egészségre kedvező hatású (probiotikus) bélbaktériumok (pl. *Bifidobacterium bifidum*, *Lactobacillus acidophilus*) szaporodását és/vagy aktivitását. A laktózt ezek a bélbaktériumok tápanyagforrásként használják, anyagcseréjük során tejsavat, rövid szénláncú zsírsavakat (SCFA) termelnek, a vastagbél pH-jának csökkentésével gátolják az emberi egészségre káros – főként fehérjebontó és rothasztó – baktériumok szaporodását. Az alacsony pH megnöveli több ásványi anyag (pl. kalcium, magnézium) oldhatóságát is, ehhez társul a baktériumok tevékenysége révén a béltartalom ozmózisnyomásának emelkedése, a két folyamat eredményeképpen jelentősen javul az ásványi anyagok felszívódásának hatékonysága (CSAPÓNÉ KISS 2002, HOMONNAY és KONCZ 2005b, SCHAAFSMA 2008, SZILAGYI 2002). *Laktóztoleranciáról* akkor beszélünk, amikor a laktáz enzim hiánya vagy alacsony szintje miatt a tejcukor fogyasztása klinikai tüneteket (felfúvódás, görcsök, hasmenés) vált ki.

A tejsavóba a valódi fehérjéken kívül nemfehérje nitrogén-vegyületek (NPN-vegyületek, pl. peptidek, szabad aminosavak, karbamid, kreatin, orotsav, ammónium-sók) is kerülnek. A *savófehérjék* (whey proteins) a fehérjéknek meglehetősen heterogén csoportját alkotják (3. táblázat), a különböző savófehérje-frakcióknak nagyon kevés közös tulajdonsága van azon kívül, hogy akkor is oldott állapotban maradnak, amikor a kazein kicsapódik oldatából.

3. táblázat: A különböző fehérjefrakciók átlagos értékei tehéntejből származó savófehérjében (CSAPÓ és CSAPÓNÉ KISS 2002, ETZEL 2004, ONWULATA és HUTH 2008)

Fehérjefrakció	Savófehérjén belüli részaránya [%]	Moláris tömege [kDa]
$\beta$ -laktoglobulin	44-58	18
$\alpha$ -laktalbumin	13-22	14
Glükomakropeptidek	12-20	8,6
Szérumalbumin	4-8	66
Immunglobulinok	8-15	150
Laktoferrin	2-3	77
Laktoperoxidáz	0,5	78

4. táblázat: Az ember számára esszenciális aminosavak mennyisége a FAO/WHO referencia-fehérjében és a savófehérjében (CSAPÓ és CSAPÓNÉ KISS 2002)

Esszenciális aminosav	Koncentráció [g aminosav/ 100 g fehérje]	
	referencia-fehérjében	savófehérjében
Triptofán (Trp)	1,0	2,1
Fenil-alanin + tirozin (Phe + Tyr)	6,0	7,3
Leucin (Leu)	7,0	11,1
Izoleucin (Ile)	4,0	6,8
Treonin (Thr)	4,0	8,0
Metionin + cisztein (Met + Cys)	3,5	4,8
Lizin (Lys)	5,5	9,9
Valin (Val)	5,0	6,8

A fehérjék építőkövei az aminosavak, melyek az egy-egy amino- és karboxilcsoport között létrejövő peptidkötés révén kapcsolódnak egymáshoz, kialakítva így a fehérjék elsődleges szerkezetét. Az egyszerű fehérjék felépítésében csak aminosavak vesznek részt, az összetett fehérjék az aminosavakon kívül nem fehérjerészt is tartalmaznak. *Esszenciális* (létfenntartású, nélkülözhetetlen) *aminosavaknak* azokat nevezzük, melyek az adott heterotróf szervezet számára szükségesek, de azokat szintetizálni nem, vagy csak elégtelen mennyiségben tudja, ezért a táplálékkal kell felvennie őket. A FAO/WHO "megalkotott" egy olyan ideális referencia-fehérjét, mely optimális mennyiségben és arányban tartalmazza az ember számára esszenciális aminosavakat (Food and Agriculture Organization/World Health Organization 1973). Ennek a vonatkoztatási fehérjének, valamint a savófehérjének az esszenciális aminosav-összetétele a 4. táblázatban látható. A táblázat adataiból jól látszik, hogy a savófehérje rendkívül gazdag esszenciális aminosavakban. Külön említést érdemel a kéntartalmú aminosavak (SAA: metionin, cisztein) nagy koncentrációja, hiszen azokból több gyümölcs- és zöldségféle is (pl. hüvelyesek) keveset tartalmaz. A cisztein prekürzora (előanyaga) a sejten belül termelődő (intracelluláris) antioxidáns hatású tripeptidnek, a

*glutationnak*. A savófehérjében 20 % felett van az elágazó láncú aminosavak (BCAA: leucin, izoleucin, valin) aránya, melyek az izomszövet fehérjéinek kb. harmadát teszik ki és fontos szerepet játszanak a fehérjeszintézisben (HA és ZEMEL 2003, SHOVELLER et al. 2005).

Az esszenciális aminosav-tartalmon kívül számos jelzőszám használatos egy fehérje minőségének jellemzésére, ezek egyike az ún. biológiai érték. A 5. táblázat néhány élelmiszer-eredetű fehérje biológiai értékét tartalmazza. Egy fehérje *biológiai értéke* (biological value, BV) megmutatja, hogy az élelemként elfogyasztott, megemésztett fehérjét a szervezet milyen arányban tudja hasznosítani a saját fehérjei előállításához. A biológiai értéket százalékos és relatív formában is meg lehet adni, előbbi a megemésztett fehérjében lévő nitrogén százalékos hasznosulásán alapszik. Utóbbi módszer esetén referenciának a korábban legkönnyebben hasznosítható fehérjének talált tojás fehérjét választották, annak adták a 100-as értéket, és a többi fehérje biológiai értékét ehhez hasonlították (a tojás fehérje nem hasznosul 100 %-ban, vagyis a relatív biológiai érték 100-nál nagyobb szám is lehet). Az 5. táblázat alapján elmondható, hogy a savófehérje biológiai értéke a tojásfehérje értékét is túlszárnyalja. A savófehérjét nem teljesértékű – főként növényi eredetű – fehérjékhez keverve utóbbiak *komplettálhatók*, a különböző eredetű fehérjék kiegészítik egymást, a keverék biológiai értéke nagyobb lesz annál, mint amennyi az alkotórészeké külön-külön lenne (CSAPÓ és CSAPÓNÉ KISS 2002, MITCHELL 1924, SZAKÁLY 2001).

5. táblázat: Élelmiszer-eredetű fehérjék és fehérjekeverékek relatív biológiai értékei SZAKÁLY (2001) nyomán

Fehérje eredete	Relatív biológiai érték [%]
Laktalbumin	104
Tojás	100
Tejfehérjék	91
Marhahús	80
Kazein	77
Disznóhús	74
Burgonya	71
Rizs	59
Búza	54
Bab	49
70 % laktalbumin + 30 % burgonya	134
75 % tejfehérje + 25 % búza	125
76 % tojás + 24 % tejfehérje	119
51 % tejfehérje + 49 % burgonya	114

Napjainkban számos kutatás foglalkozik a tejsavóban igen nagy számban található *biológiailag aktív* (bioaktív) *fehérjék és peptidek* hatásmechanizmusának tanulmányozásával. Sok bioaktív komponens hatását eddig csak szövettenyészeteken vagy állatkísérletek során igazolták,

azonban az újabb publikációk egyre több komponens emberi szervezetre gyakorolt kedvező hatását támasztják alá. A teljesség igénye nélkül az alábbi élettani hatásokat mutatták eddig ki: vérnyomáscsökkentés – ACE (angiotenzin-konvertáló enzim) gátlása, rákellenes (antikarcinogén) hatás, az immunrendszert befolyásoló hatások, opioid agonista (a morfinhoz hasonló) vagy opioid antagonist hatások, ásványianyag-megkötő képesség, antimikrobiális (baktérium- és vírusellenes) hatás, a gasztrointesztinális rendszer egészségének megőrzése, a vér koleszterolszintjének csökkentése, inzulintermelést serkentő hatás, memóriajavító hatás.

A savó *immunglobulinjai* (ellenanyagai) passzív immunitást nyújtanak, részt vesznek az emberi szervezet idegen anyagokkal szembeni védekezésében. A *laktoferrin* és a belőle származó peptid, a *laktoferricin* vaskötő képességgel rendelkezik, antimikrobás hatásukat kétféleképpen fejtik ki: gátolják azon mikrobák szaporodását, melyek tápanyagként vasat igényelnek (sztatikus hatás), és közvetlenül a kórokozó szervezethez is kapcsolódhatnak segítve a sejtfal, illetve a sejtmembrán lebontását. A *laktoperoxidáz* nevű enzimnek szintén van antimikrobás hatása. A *növekedési faktorok* (growth factors) emlősök sejtjeinek osztódását segítik elő (GONZÁLEZ-CHÁVEZ et al. 2009, KORHONEN 2006, PARK 2009).

A tejsavó – a tejhez és a többi tejtermékhez hasonlóan – fontos kalcium-forrás. A kalcium az emberi szervezetben legnagyobb mennyiségben előforduló ásványi anyag, a foszforral és a magnéziummal együtt részt vesz a csontok és a fogak felépítésében. Hiányos táplálkozás esetén a szervezet a működéséhez szükséges kalciumot a csontokból kénytelen kivonni. A savóban 3-4-szer annyi kálium található, mint nátrium. A nagy Na:K aránynak szerepe van a magas vérnyomás kialakulásában, a savó K-tartalma ellensúlyozhatja a napjainkra jellemző túlzott Na-bevitelt.

A tejsavó vitamintartalmának nagyobb részét – a savó alacsony zsírtartalma miatt – a vízoldható vitaminok, azon belül is a B-vitaminok adják. A B-vitaminokon belül kiemelendő a *riboflavin* (B2) és a *kobalamin* (B12) koncentrációja. A riboflavin jelenléte okozza a savó zöldessárga színét.

#### **2.1.4. A tejsavó, mint szennyvíz kezelésének szükségessége**

Sajtok gyártása során a képződött savó mennyisége – a termék típusától függően – 80-90 %-a a felhasznált sajttej mennyiségének. A Föld országainak éves savótermelése becslések szerint jelenleg 185-190 millió tonnára tehető, és kb. évi 2 %-os növekedéssel lehet számolni. Az összes savómennyiség közel fele az Európai Unión belül keletkezik. Az ilyen nagy tömegben képződő szervesanyag kezelésére mindenképp megoldást kell találni.



A szennyvíztisztításban a szerves anyagok lebonthatóságát, a víz szennyezőképességét a kémiai és a biokémiai oxigénigénnyel szokták jellemezni. A *kémiai oxigénigény* (KOI; chemical oxygen demand, COD) megadja az egy liter vízminta erős oxidálószerrel történő oxidálásához szükséges oxigén tömegét, mértékegysége: mg O<sub>2</sub>/Liter szennyvíz. Oxidálószerként elterjedten használják a kálium-dikromátot (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). A KOI magába foglalja az adott körülmények között oxidálható szerves és szervetlen anyagok mennyiségét is. Nagy szervesanyag-tartalmú szennyvizek esetén a kémiai oxigénigénynél pontosabb mérőszám a *biokémiai oxigénigény* (BOI; biochemical oxygen demand, BOD), mely az egy liter vízben lévő szerves anyagok aerob mikroorganizmusok általi oxidációjához szükséges oldott oxigén mennyisége 20 °C hőmérsékletre és adott időtartamra (általában öt vagy húsz napra: BOI<sub>5</sub>, BOI<sub>20</sub>) vonatkoztatva, mértékegysége szintén: mg O<sub>2</sub>/Liter szennyvíz. Ugyanannak a szennyvíznek a KOI és BOI értéke különbözik, mivel a két módszerrel nem pontosan ugyanazokat az anyagokat lehet oxidálni (biológiailag nehezen bontható szennyvizeknél a KOI/BOI<sub>5</sub> arány ötnél nagyobb).

A tejsavó KOI értéke megközelítheti a 80 000 mg/Litert, BOI<sub>5</sub> értéke általában 35 000 és 50 000 mg/Liter között változik. Összehasonlításképpen a háztartási szennyvíz biokémiai oxigénigénye 150-500 mg/Liter. A tejsavó, ha szennyvízként tekintünk rá, az élelmiszeripar egyik legkörnyezetszennyezőbb mellékterméke. A régi módszerek közül az, miszerint a legkönnyebb úgy megszabadulni a savótól, ha egyszerűen kiöntjük, napjainkban már nem tartható, hiszen a magas szárazanyag-tartalom rendkívül ártalmas a környezetünkre nézve. Szintén nem megfelelő megoldás a kezeletlen savót a szennyvízhálózatba engedni, mert általa a szennyvízkezelők túlterheltté válhatnak, drága és problémás lenne a nagy oxigénigénnyel rendelkező anyag lebontása. Az USA, Kanada, Ausztrália, Új-Zéland, valamint az Európai Unió államai szigorú környezetvédelmi szabályozást vezettek be, melyek korlátozzák vagy tiltják a tejsavó fent említett "elhelyezési" módszereit (DURHAM és HOURIGAN 2007, SIENKIEWICZ és RIEDEL 1990). Magyarországon a felszíni vizek minősége védelmének egyes szabályait, a szennyvízbírság tételeit a 203/2001. (X. 26.) kormányrendelet tartalmazza. A csatornabírságról szóló 204/2001. (X. 26.) kormányrendelet a szennyvízelvezető műbe bocsátott szennyvíz küszöbértékének KOI (dikromátos oxigénfogyasztás) esetén 1200 g/m<sup>3</sup>-t határoz meg.

### 2.1.5. A tejsavó hasznosíthatóságának lehetőségei

Az előző fejezetben ismertetett környezetvédelmi problémák és szigorodó szabályozások, valamint a savó alkotórészeinek a 2.1.3. fejezetben bemutatott kedvező élettani hatása egyaránt ösztönzőleg hatnak a savó lehető leggazdaságosabb felhasználására. Ez a két fontos pillér önmagában még nem lenne elég, hiszen a tejsavóból készített termékeket elő kell állítani és értékesíteni is kell. A korszerű tartósítási és szétválasztási eljárások ipari alkalmazásával és a savó

komponenseinek kémiai vagy biotechnológiai átalakítása révén lehetőség nyílt a tejsavóból nagy *hozzáadott értékkel* rendelkező termékeket gyártani. A gazdaságilag fejlett országokban egyre nagyobb a fizetőképes kereslet a *funkcionális élelmiszerek* iránt, melyek a táplálkozási értékükön felül valamilyen specifikus jótékony hatást fejtenek ki a fogyasztó szervezetére. A funkcionális termékek piaca a Földön átlagosan évi kb. 8 %-kal bővül, mely piacon a tejsavót vagy adott összetevőit tartalmazó élelmiszerek széles választékban jelenhetnek meg. A következőkben a tejsavó konkrét – elsősorban élelmiszeripari – felhasználási területeit veszem sorba.

A folyékony tejsavót a mai napig használják állati takarmányozásra. Ilyenkor a savó szárazanyag-tartalma legalább hasznosul az állatok révén (SCHINGOETHE 1976), azonban a savó ebben a nyers állapotában nem rendelkezik hozzáadott értékkel, így az üzem, ahol a savó keletkezik, nem is tudja magas áron értékesíteni – ha egyáltalán tudja (sok esetben az üzem úgy ad túl a savón, hogy bevétele egyáltalán nem származik belőle, mint ”legkisebb rossz” választja ezt a megoldást).

A tejsavóból hevítés (és savanyítás) hatására kicsaphatók a savófehérjék, melyekből *savósajt* készíthető (pl. Orda, Ricotta, Brunost, Ziger). A csak a fehérjéket tartalmazó savósajtok gyártása esetén a visszamaradt laktóztartalmú oldat hasznosítását meg kell oldani.

A tejsavó víztartalmának csökkentésével jelentősen növelhető a savó eltarthatósági ideje, a kisebb térfogat pedig gazdaságosabb szállítást tesz lehetővé, így a keletkezés helyétől és idejétől függetlenül biztosíthatók a fogyasztók számára a tejsavó nyújtotta előnyök. *Savópor* (whey powder) gyártása során a folyékony, főlözött tejsavót hagyományosan többfokozatú vákuumbepárlással töményítik 48-62 tömeg % szárazanyag-tartalomig. Ezt követően a sűrítvényben lévő oldott tejcukor nagy részét  $\alpha$ -laktóz-monohidrátta célszerű kristályosítani, hogy a végtermék ne legyen tapadós és higroszkópos, majd a sűrítvényt porlasztva szárítva 4-5 % víztartalmú savópor állítható elő. Az édes savópor felhasználható pl. fagyaltokban, pudingokban, süteményekben, tortákban, kekszekben, kenyérben, péksüteményekben, csokoládékban, karamellában, gyümölcsitalokban, üdítőitalokban, levesporokban, mártásokban, húskészítményekben, margarinokban; míg a savanyú savópor főként gyümölcsitalokban, erjesztett tejalapú termékekben, sajtokban, salátaöntetekben, kenyérben, sós kekszekben, egyes húsipari termékekben. Amennyiben a savóport csecsemőtápszerek vagy gyógytápszerek alkotórészeként szeretnénk forgalomba hozni, szükséges lehet a savó ásványianyag-tartalmának csökkentése (demineralization) – különösen igaz ez a savanyú savóra, mely nagyobb ásványianyag-tartalommal rendelkezik, és emellett a savasságát is tompítani kell (IBACH és KIND 2007, KOSIKOWSKI 1979, SZAKÁLY 2001). A savó sótartalmát, ami származhat a tej eredeti sótartalmából és a sajtgyártási technológiák során

felhasznált sókból, még a porítás előtt lehet csökkenteni ioncserélő gyantákkal, elektro dialízissel vagy nanoszűrőssel (JEANTET et al. 1996).

A tejsavóból vagy adott frakcióiból fermentált és alkoholmentes *savóitalok* egyaránt készíthetők. A savót gyümölcslével vagy gyümölcsvelővel keverve és ízesítve kellemes, frissítő italokat nyerhetünk, melyek egyesítik a savó és a gyümölcsök nyújtotta, az emberi egészségre kedvező hatásokat (ATHANASIADIS et al. 2004, BEUCLER et al. 2005, CRUZ et al. 2009, DJURIC et al. 2004, PARRONDO et al. 2000).

6. táblázat: Különböző fehérjetartalmú savófehérje-koncentrátumok összetétele:

Alkotórészek	Koncentráció a termékben [%]			
	WPC-35	WPC-50	WPC-80	WPC-90
Valódi fehérjék	30,7	45,3	75,0	88,9
Nemfehérje N-vegyületek	2,9	2,7	1,8	1,1
Tejcukor	52,1	37,7	9,4	3,8
Sav	1,4	1,1	0,3	0,1
Hamu	6,3	5,5	3,2	1,8
Zsír	2,6	3,8	6,2	0,3
Nedvesség	4,0	4,0	4,0	4,0

Forrás: [www.geafiltration.com](http://www.geafiltration.com)

A különböző szétválasztási technikák alkalmazásával lehetőség nyílik a vízelvonáson túl a savó szárazanyag-tartalmának frakcionálására, ezáltal nagyobb hozzáadott értékkel rendelkező termékek gyártására. A membrános eljárások közé tartozó ultraszűrőssel a savófehérjék elválaszthatók a kisebb méretű tejcukortól és ásványi anyagoktól, így eltérő fehérjetartalmú savófehérje-koncentrátumok és -izolátumok állíthatók elő, melyeket általában por formájában hoznak forgalomba. A kereskedelemben kapható *savófehérje-koncentrátumok* (whey protein concentrate, WPC) elnevezésében található szám (pl. WPC-35, WPC-80) adja meg a koncentrátum szárazanyag-tartalmára vonatkoztatott százalékos fehérjetartalmat. A termékben lévő fehérje mennyiségének növekedésével arányosan csökken a laktóz mennyisége (6. táblázat). A *savófehérje-izolátumok* (WPI) nagyobb tisztaságúak, mint a koncentrátumok, bennük a szárazanyagra vonatkoztatott fehérjetartalom legalább 90 %. Amennyiben a savófehérjék részaránya a termékben 70 %-nál nagyobb, az ultraszűrést diaszűrőssel kell kombinálni, hogy a kívánt tisztasági fokot (a fehérjékre nézve) biztosítani tudjuk. A savófehérjék a kedvező élettani hatáson túl számos olyan tulajdonsággal rendelkeznek (fizikokémiai funkcionalitás), melyeket ki lehet aknázni egy adott élelmiszer előállításakor: vízdoldhatóság széles pH-tartományban (pH 2-től 10-ig), habképző tulajdonság – gázbuborékok stabilizálása a folyadékban, gélképző tulajdonság –

háromdimenziós fehérje-háló kialakításával, emulgeáló hatás – hidrofil és hidrofób élelmiszer-összetevők emulziójának stabilizálása, vízkötőképesség. A kisebb fehérjetartalmú készítményeket pl. tejipari és sütőipari termékekben használják fel, a nagy tisztaságúakat a húsiparban, illetve gyógyhatású és kisgyermekeknek készített élelmiszerekben (DEWIT et al. 1988, ONWULATA és HUTH 2008, MORR és HA 1993, SMITHERS 2008).

Jelenleg a legnagyobb hozzáadott értékkel rendelkező tejsavó-származékok közé a savófehérje-hidrolizátum, az önálló savófehérje- és savópeptid-frakciók és a tejcukor-származékok tartoznak. A *savófehérje-hidrolizátumban* (WPH) a savófehérjéket enzimes úton peptidekre és aminosavakra hidrolizálják, emészthetősége könnyebb, mint a fehérjéké, és tehéntejfehérje-allergiában szenvedő gyermekek is fogyaszthatják (SINHA et al. 2007) – bár a hidrolizátum is válthat ki allergiás reakciót. A savófehérjék és -peptidek frakcionálása a membránszeparációs műveletek mellett megoldható pl. szelektív kicsapattal és kromatográfiai eljárásokkal (ETZEL 2004, ZYDNEY 1998).

A *tejcukor-származékok* piaci értéke jóval nagyobb, mint magáé a laktózé, ezért fontos áttekinteni, hogy a savóban található laktóz hasznosítására milyen lehetőségek kínálkoznak. A tejcukor enzimes, vagy savas *hidrolízis* útján a jobb édesítő képességgel rendelkező monoszacharidjaira, galaktózra és glükózra bontható. Az így előállított szirup felhasználható édes tejtermékek (pl. jégkrémek) és más élelmiszerek alapanyagaként; további előnye, hogy a belőle készített termékeket laktóztoleranciában szenvedők is fogyaszthatják. A *laktulóz* egy szintetikus cukor, a laktóz izomerációjára keletkezik, ahol a glükózmolekulát fruktóz helyettesíti. A laktulózt a laktáz enzim nem bontja, az emberi bélben élő baktériumok fermentálják: prebiotikus hatással rendelkezik és megakadályozza a székrekedés kialakulását. A laktóz redukciója által egy cukoralkohol, a *laktitol* állítható elő. Édes íze és alacsony energiatartalma (~9 kJ/g) miatt a laktitolt cukrok helyettesítésére használják csökkentve így a termék energiatartalmát (pl. csokoládékban, kekszekben, sütőipari termékekben, jégkrémekben). Hasznosulása a szervezetben független az inzulintól, ezért diabetikus élelmiszerekbe is rakható, valamint a fentiek mellett prebiotikus hatással is rendelkezik. A *laktobionsav* a laktóz oxidációjával jön létre, erős kelátképző tulajdonsággal rendelkezik. Ca-laktobionát sója stabilizátorként használható az élelmiszerekben, de gyógyszerkészítményekbe is teszik a szervezet kalcium-szintjének javítása céljából. A prebiotikumok egyik legfontosabb csoportját alkotják a *galakto-oligoszacharidok* (GOS), melyek 3-8 db monomerből felépülő, nem emészthető szénhidrátok; természetes formában megtalálhatók a tejben, de mikrobiális enzimek segítségével is előállíthatók laktóz jelenlétében. A GOS-molekula lánchosszúságától, a láncot alkotó monomerek típusától (többféle molekula részt vehet galaktóz-akceptoroként az enzimes reakcióban) és a monomerek közötti kötések típusától (függ pl. az enzim eredetétől) függően sokfajta GOS-molekula képződésére van lehetőség. A D-galaktóz molekula

lúgos vagy enzimes izomerizációja által nyerhető a *D-tagatóz* nevű monoszacharid, mely egy új élelmiszerként már elfogadott édesítőszer. Édesítő ereje 92 %-a a szacharóznak, és mivel a vékonybélben kis hányada szívódik csak fel és nagyobb részét a vastagbél mikroflórája hasznosítja, fogyasztása alacsonyabb energia-bevitelt eredményez, mint a szacharóze (GÄNZLE et al. 2008, KONTULA et al. 1999, LIFRAN et al. 2009, OH 2007).

A tejsavónak a fent említettek mellett még számos alkalmazási területe létezik. A tejsavóban vagy az ultraszűrt savó szűrletében lévő laktóz élesztőgombák segítségével *etil-alkohollá* fermentálható, erre a célra leggyakrabban a *Kluyveromyces fragilis* és a *K. marxianus* törzseit alkalmazzák. Savósűrítmenyből vagy savóporból gazdaságosabban állítható elő etanol, mint a híg savóból. A savóból anaerob körülmények mellett metán fejleszthető, ami *biogázként* használható. A tejcukrot, mint szénforrást az élesztők aerob feltételek mellett szubsztrátként hasznosítják saját sejtjük felépítéséhez. A savón elszaporodva így az élesztők a laktózt fehérjévé konvertálják (a képződő biomassza kb. 50 % fehérjét tartalmaz) – ez az ún. *egysejt-fehérje* (single cell protein, SCP) – mely az állati takarmányozásban és emberi táplálékként is felhasználható. A laktózból tejsavbaktériumokkal termeltetett tejsav az alapanyaga a *politejsav* (PLA) nevű polimernek. A politejsav egy biológiailag lebontható műanyag, melyből további biodegradálható kopolimerek állíthatók elő. A savóból más szerves savak, vitaminok, aminosavak, xantán gumi és további termékek is fermentálhatók. A tejsavó adott származékait a gyógyszeripar és a kozmetikai ipar is felhasználja (ERGÜDER et al. 2001, KARGI F és OZMIHCI 2006, MAWSON 1994, PANESAR et al. 2007, SCHULTZ et al. 2006, SISO 1996).

## 2.2. Membránműveletek

### 2.2.1. A membrán fogalma, a membrántechnika fejlődése

A *membrán* elnevezés a latin *membrana* szóból származik, melynek jelentései: hártya, pergamen, film, vékony réteg. A membránok változatos szerkezete, kialakítása és sokoldalú alkalmazhatósága megnehezíti a membrán pontos definiálását. Általános megközelítésben a membrán egy válaszfal két fázis között, amely szeparálja és/vagy érintkezteti a fázisokat, valamint szabályozza az anyag- és energia áramlását az egyik fázisból a másikba. A membrán lehet aktív és passzív résztvevője is az anyagtranszportnak. Az első esetben az adott membrán permszelektivitása szabja meg, hogy mely komponensek lesznek képesek áthaladni rajra, és melyek lesznek azok, amiket visszatart. A *permszelektivitás* elnevezés magában foglalja a permeabilitást, azaz a membrán átteresztőképességét és a szelektivitást. A második esetben a membrán szerepe mindössze annyi,

hogy fizikailag elválassza egymástól, ugyanakkor érintkezési felületet biztosítson a két fázis számára, melyek között az anyagátadás megvalósul (STRATHMANN et al. 2006).

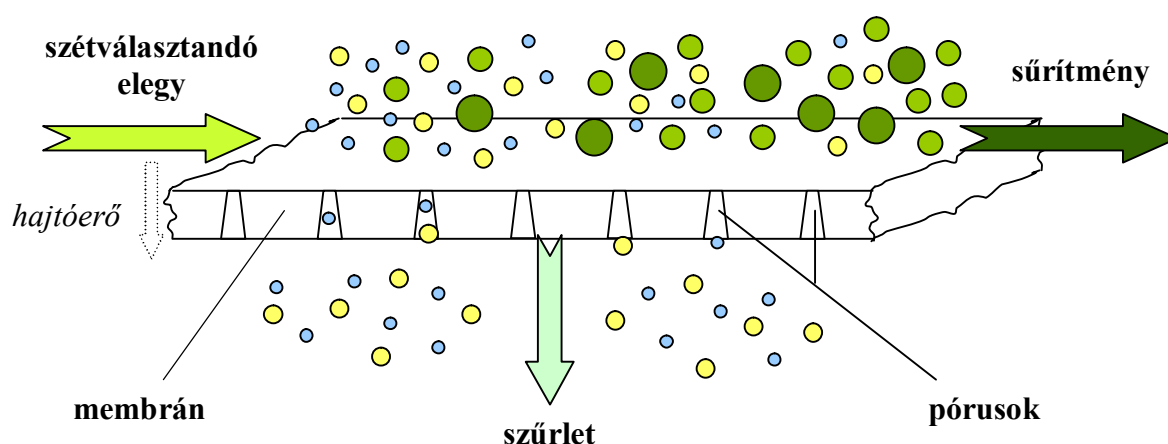
Az *ozmózis* jelenségét Jean-Antoine (Abbé) Nollet francia fizikus és lelkész fedezte fel 1748-ban, és publikálta elsőként. Egyik kísérlete alkalmával egy etil-alkohollal teljesen megtöltött üveget fedett le sertés hólyagjának egy darabjával, majd az egészet víz felszíne alá helyezte. Néhány óra múlva azt tapasztalta, hogy az üvegbe víz áramlott, és a hólyag emiatt kidudorodott. A kísérletet megismételte a két folyadék felcserélésével, ekkor a víz egy része kiszivárgott az üvegből a hólyagon keresztül. A víz diffúziója csak akkor valósult meg, amikor a víz és az alkohol is közvetlenül érintkezett a hólyaggal (NOLLET 1752). Nollet esetében a sertés hólyagja jelentette a szelektív membránt, és több mint egy évszázadon keresztül kizárólag természetes eredetű membránokat (állatok hólyagját, bőrét, növényi hártyákat) használtak a téma kutatói. 1864-ben állította elő Moritz Traube az első mesterséges membránt.

A 19. század második felében számos jeles kutató tanulmányozta a diffúzió és az ozmózis jelenségét, akik eredményeikkel megalapozták a tudományterület 20. századi fejlődését. A diffúzió folyamatát leíró matematikai egyenleteket 1855-ben tette közzé Adolf Fick, amik napjainkban is Fick első és második törvényeként ismertek. Thomas Graham a gázok diffúziójának leírásában alkotott maradandót, és az ő nevéhez köthető a dialízis felfedezése is. Wilhelm Pfeffer, a növényélettan egyik úttörője alkotta meg az osmometert, mellyel meg tudta mérni az oldatok ozmózisnyomását. Jacobus Henricus van't Hoff, az első kémiai Nobel-díjas hasonlóságot fedezett fel a híg oldatok és a gázok viselkedése között, hozzá fűződik az ozmózisnyomás termodinamikai leírása. Walther Nernst és Max Planck német fizikusokról kapta nevét a Nernst-Planck egyenlet, amely elektrolitok esetére írja le a koncentráció-gradiens és elektromos potenciál-gradiens hatására végbemenő membránon keresztüli ionfluxust. A membránnal elválasztott elektrolitok egyensúlyi viszonyait Frederick George Donnan vizsgálta.

A szintetikus membránok ipari előállítását Heinrich Bechhold alapozta meg, aki a membrán anyagául szolgáló összetevőket különböző arányokban keverte egymáshoz, így eltérő átteresztőképességű membránokat kapott. A magyar származású Zsigmondy Richárd cellulóz-nitrát membránokat használt ultraszűrőként makromolekulák elválasztására, szabadalma alapján megindult a cellulóz-nitrát membránok ipari gyártása (ZSIGMONDY 1922). A membrántechnika széleskörű ipari alkalmazásában az 1950-es évek jelentették az áttörést, fontos mérföldkő volt a cellulóz-acetát anyagú fordított ozmózis membrán kifejlesztése 1959-ben Charles E. Reid és E. J. Breton által, valamint, amikor 1962-ben Sydney Loeb és Srinivasa Sourirajan aszimmetrikus szerkezetű membránt állítottak elő.

### 2.2.2. A szétválasztás elve, a membránok típusai, a membrános eljárások csoportosítása

A membrános műveletek általános elve az 1. ábrán látható. A szétválasztandó elegyet vagy más néven betáplálási elegyet (feed) a membránmodulban található membrán felületére vezetik. A membrán által visszatartott komponensek fogják alkotni a sűrítményt vagy retentátumot (retentate), míg a membránon átáramlott komponensek a szűrletet vagy permeátumot (permeate). A technológiai céltól függően mind a szűrlet, mind a sűrítmény lehet a végtermék. A membránon keresztüli anyagtranszporthoz szükséges feltétel, hogy legalább egy intenzív fizikai mennyiség nagysága eltérő legyen a sűrítményben és a szűrletben. Az adott intenzív fizikai mennyiség inhomogén eloszlása fogja adni a szétválasztási folyamat hajtóerejét, melynek hatására anyagáram indul meg a sűrítmény és a szűrlet között a membránon át. A hajtóerő lehet a retentátum és permeátum oldal közötti nyomásgradiens, koncentráció-gradiens, hőmérséklet-gradiens vagy elektromos potenciál-gradiens. Folytonos üzemű membrános műveleteknél a hajtóerő nagysága állandó, míg szakaszos üzemű műveletek esetén változhat.



1. ábra: A membrános szétválasztó műveletek elve pórusos membrán példáján keresztül bemutatva

A membránszeparációs eljárások a régebb óta használatos elválasztási technikákhoz képest számos előnnyel rendelkeznek, melyek a következők:

- Üzemeltetési energiaigényük általában kicsi, a szétválasztás alacsony hőmérsékleten (pl. szobahőmérsékleten) is megvalósítható
- Az alacsony hőmérséklet alkalmazása miatt kíméletes eljárások, a hőérzékeny anyagok károsodása jelentősen csökkenthető, kiváló minőségű termékek állíthatók elő
- A szétválasztáshoz adalékanyagokat nem igényelnek, környezetbarát technológiák
- Működtetésük egyszerű, a méretnövelés és –csökkentés könnyen kivitelezhető
- Jól illeszthetők más műveletekhez, az így létrejött "hibrid" eljárások az iparban nagyon elterjedtek

A hátrányok között meg kell említeni a berendezések magas beruházási költségét, a membránok viszonylag rövid élettartamát, valamint a szétválasztandó elegy előkezelésének szükségességét, mellyel a membrán eltömődésének és a koncentráció-polarizációnak a mértéke csökkenthető.

Az iparban használatos, mesterségesen előállított membránokat csoportosíthatjuk anyaguk és szerkezetük szerint is (BÉLAFINÉ 2002, FONYÓ és FÁBRY 1998):

- Anyaguk szerint megkülönböztetünk folyadék membránokat és szilárd halmazállapotú membránokat. A szilárd membránok készülhetnek szervetlen (pl. kerámia, fém, üveg, grafit) és szerves (pl. cellulóz észterei – celullóz-acetát, teflon, polietilén, polipropilén, poliimid, poliamid, poliszulfon, poliéter-éterketon, poliakrilnitril, polivinilidén-fluorid) alapanyagokból. A szervetlen membránok jobb mechanikai-, kémiai- és hőstabilitással rendelkeznek, mint a szerves alapanyagúak.
- Szerkezetük szerint beszélhetünk szimmetrikus, aszimmetrikus és kompozit membránokról, valamint pórusos és nempórusos membránokról. Pórusos membránoknál (pórusátmérő: kb. 10 nm – 10  $\mu$ m) a membránon keresztüli anyagtranszport döntően a nyomáskülönbség hatására létrejövő konvektív áramlás révén valósul meg, melyet Darcy törvénye ír le. A szétválasztás az ún. szitahatás alapján történik: a pórusok átmérőjénél nagyobb összetevőket a membrán visszatartja, a kisebbeket átengedi (pl. mikroszűrés, ultraszűrés). Nempórusos, homogén membránok esetén a szétválasztás alapja a szeparálandó elegy összetevőinek eltérő oldékonysága és diffúzivitása a membrán anyagában. Az egyes komponensek Fick törvénye szerint, diffúzióval vándorolnak a membránban (pl. fordított ozmózis, gázszeperáció, pervaporáció).

A szimmetrikus membránok egyféle anyagból készülnek, szerkezetük az áramlás irányában nézve nem változik. Az anyagáramlás szabályozásában a teljes membránréteg részt vesz, a membrán teljes vastagsága ellenállást fejt ki a szétválasztási folyamatra (napjainkban leginkább dialízisnél és elektrodialízisnél használják őket). Az első aszimmetrikus membránok annyiban különböztek elődeiktől, hogy pórusaik átmérője növekedett a szűrletoldal felé haladva. Ezzel a megoldással csökkent a membránpórusok eltömődésének veszélye, valamint a kisebb ellenállás nagyobb fluxust eredményezett. Az igazi áttörést az olyan aszimmetrikus szerkezetű membránok előállítása jelentette, ahol egy vékony, kb. 0,1 – 0,5  $\mu$ m vastagságú bőrszerű (skin) fedőréteget vittek fel nagypórusú, kb. 50 – 200  $\mu$ m vastag támasztórétegre. A szétválasztást ebben az esetben gyakorlatilag a bőrszerű réteg szabályozza, a rajta keresztüljutott részecskék a porózus támasztórétegen már könnyedén átáramlanak, utóbbi réteg alig fejt ki valamekkora ellenállást. Kompozit membránoknál a szelektív fedőréteg és a támasztóréteg különböző



anyagból készül, így alkalmazási területük szélesebb körű lehet, mint a fentebb említett membrántípusoké.

A membránok különböző térbeli elrendezését és azok burkolatát, amik alkalmassá teszik őket egy adott szétválasztási művelet végrehajtására, membránmodulnak nevezzük. Egy-egy modulfajta többféle membrános technológia során is használatos. A lapmodul (plate and frame vagy flat sheet) egymással párhuzamosan elhelyezett membránlapokat tartalmaz, melyek különböző alakúak lehetnek, és távtartók választják el egymástól őket. Ezen modultípus előnye az egyszerű szerkezet, hátránya viszont, hogy kevés az egységnyi térfogatra eső szűrőfelülete. A hátrány orvosolható úgynevezett spiráltekercs modulok (spiral wound) használatával, ahol egy vagy több, három oldalán zárt, lapmembrán-párból álló szűrőtáska van spirálisan feltekerve és rögzítve egy központi, perforált permeátum-elvezetőcsőre. A spiráltekercs modulon azonban jelentősebb a nyomásesés, mint a lapmodulon. A csőmodul (tube) állhat egy darab, vagy több, párhuzamosan futó membráncsőből. Alacsony transzmembrán nyomáskülönbség esetén alkalmazható, és meglehetősen kicsi a fajlagos szűrőfelülete. A kapillárcsőes és üreges szál (hollow fiber) modulokat sok kis membráncsővecskéből álló köteg alkotja, utóbbi modul esetén egy csővecske átmérője mindössze 0,05 mm és 0,4 mm között változik. Ennél a két modulnál érhető el a legnagyobb fajlagos membránfelület. A lapmodul és a csőmodul előnye, hogy bennük turbulens áramlás is elérhető, valamint kevésbé érzékenyek az eltömődésre, mint a spiráltekercs, kapillárcsőes és üreges szál modulok, így könnyebben is tisztíthatók.

Napjainkban leginkább keresztáramú (cross-flow) üzemmódban működtetnek egy modult, ahol a betáplált elegy áramlási iránya párhuzamos a membrán felületével (az 1. ábrán is ilyen áramoltatás látható), szemben a hagyományos (dead-end) üzemmóddal, ahol az áramlás iránya merőleges a membrán felületére. Utóbbi esetben az eltömődés mértéke jóval nagyobb, a képződő szűrőlepenyt el kell távolítani a membrán felületéről.

A membrános műveleteket szokás csoportosítani az alkalmazott membrán típusa és pórusmérete, a folyamat hajtóereje, az anyagtranszport mechanizmusa és az egymástól elválasztott összetevők alapján is. Az iparban használatos eljárásokat és azok főbb jellemzőit a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A membrános műveletek fajtái és jellemzői STRATHMANN et al. (2006) nyomán

Művelet	Hajtóerő	Anyagvándorlás mechanizmusa	Membránon áthaladó komponensek	Visszatartott komponensek
Mikroszűrés (MF)	nyomáskülönbség 0,05 – 0,5 MPa	konvekció, szitahatás	oldószer (víz), oldott anyagok ( $<0,1 - 10 \mu\text{m}$ )	lebegő anyagok, baktériumok, lipidek, nagyobb kolloidok
Ultraszűrés (UF)	nyomáskülönbség 0,1 – 0,8 MPa	konvekció, szitahatás	oldószer (víz), oldott anyagok ( $<1 - 500 \text{kDa}$ )	vírusok, fehérjék, makromolekulák, kolloidok
Nanoszűrés (NF)	nyomáskülönbség 0,3 – 3 (4) MPa	szitahatás, oldódás-diffúzió, Donnan-hatás	oldószer (víz), egy vegyértékű ionok	cukrok, több vegyértékű ionok
Fordított ozmózis (RO)	nyomáskülönbség 1 – 10 MPa	oldódás-diffúzió	oldószer (víz)	egy vegyértékű ionok
Gázseparáció (GS)	nyomáskülönbség 0,1 – 10 MPa	oldódás-diffúzió, Knudsen-diffúzió	kis moláris tömegű vagy könnyen diffundáló gázmolekulák	nagy moláris tömegű vagy nehezen diffundáló gázmolekulák
Pervaporáció (PV)	gőznyomás- különbség	oldódás-diffúzió	könnyebben diffundáló szerves vagy szervetlen komponensek	nehezebben diffundáló szerves vagy szervetlen komponensek
Dialízis (D)	koncentráció- különbség	diffúzió	ionok és kis moláris tömegű részecskék	a pórusnál nagyobb méretű részecskék
Elektrodialízis (ED)	elektromos potenciál- különbség	Donnan-hatás	ionok, töltéssel rendelkező részecskék	töltéssel nem rendelkező részecskék
Membrán- desztilláció (MD)	hőmérséklet- különbség	diffúzió	illékony komponensek (gőzök)	nem illékony komponensek
Ozmotikus desztilláció (OD)	ozmózisnyomás- különbség	diffúzió	illékony komponensek (gőzök)	nem illékony komponensek
Membránextrakció (ME)	koncentráció- különbség	diffúzió	az extraháló oldószerben jól oldódó komponensek	az extraháló oldószerben nem jól oldódó komponensek
Membránabszorpció (MA)	koncentráció- különbség	diffúzió	a folyadék fázisban oldódó illékony komponensek (gázok, gőzök)	a folyadék fázisban nem oldódó illékony komponensek (gázok, gőzök)
Támasztóréteges folyadék membránok (SLM)	koncentráció- különbség	diffúzió	ionok, gázok, szerves vegyületek	nehezen diffundáló komponensek

Művelet	Hajtóerő	Anyagvándorlás mechanizmusa	Membránon áthaladó komponensek	Visszatartott komponensek
Membrán reaktorok (MR)	az alkalmazástól függ	az alkalmazástól függ	az adott membránon áthatolni képes termék(ek)	az adott membránon áthatolni nem képes reagensek

### 2.2.3. A membrános eljárások jellemző mutatói

A döntően nyomásgradiens által irányított membrános műveleteknél hajtóerő alatt a *transzmembrán nyomáskülönbséget* (transmembrane pressure difference) értjük, ami a sűrítmény és szűrlet oldal közti nyomáskülönbséget jelenti. A sűrítmény oldalon a modul hossza mentén a nyomás folyamatosan csökken a belépő oldaltól a kilépő oldalig a súrlódási nyomásvesztés miatt, míg a szűrlet oldalon a nyomás általában a légköri nyomással egyezik meg:

$$\Delta p_{TM} = \frac{p_R^{be} + p_R^{ki}}{2} - p_P \quad (1)$$

Ahol  $\Delta p_{TM}$  a transzmembrán nyomáskülönbség [Pa, bar],  $p_R^{be}$  a sűrítmény nyomása a modulba való belépéskor,  $p_R^{ki}$  pedig a kilépéskor,  $p_P$  a szűrlet nyomása.

Egy membrán *áteresztőképességét a fluxussal* (flux) vagy permeációs sebességgel lehet jellemezni. A fluxus megadja a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt átáramlott anyag mennyiségét. Beszélhetünk a permeátum fluxusáról (ami az összes membránon átjutott komponens tartalmazza) és egy adott komponens fluxusáról is. Előbbi esetben az átáramlott mennyiséget térfogatban vagy tömegben adjuk meg, utóbbi esetben a képletben általában a komponens moláris fluxusa szerepel:

$$J_P = \frac{V_P}{A \cdot t}, \quad J_P = \frac{m_P}{A \cdot t} \quad \text{vagy} \quad J_i = \frac{n_i}{A \cdot t} \quad (2)$$

Ahol  $J_P$  a permeátum fluxusa [L/(m<sup>2</sup>h)] vagy [kg/(m<sup>2</sup>h)],  $V_P$  a permeátum térfogata [L],  $m_P$  a permeátum tömege [kg],  $A$  a membrán szűrőfelülete [m<sup>2</sup>],  $t$  a szűrés ideje [h],  $J_i$  az  $i$  komponens fluxusa [mol/(m<sup>2</sup>h)],  $n_i$  pedig az anyagmennyisége [mol].

A membrán talán legfontosabb jellemzője a *szelektivitás*, hiszen míg az alacsony fluxus ellensúlyozható a szűrőfelület növelésével, addig a szelektivitás egyértelműen meghatározza az adott membrán alkalmazhatóságát, az előállított termékek minőségét. A szelektivitást leggyakrabban a visszatartással és a szeparációs tényezővel szokták jellemezni. Vizes oldatoknál inkább a *visszatartás* (retention) használatos, ami az alábbi képlet szerint számolható:

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{P,i}}{C_{R,i}}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

Ahol  $R_i$  az  $i$  komponens visszatartása [%],  $C_{P,i}$  a koncentrációja a permeátumban [g/L] vagy [mol/m<sup>3</sup>],  $C_{R,i}$  a koncentrációja a retentátumban [g/L] vagy [mol/m<sup>3</sup>]. A visszatartás függ a hőmérséklettől, a nyomástól és a szétválasztandó elegy töménységétől is, értéke 0 % és 100 % között változik (egy esetben negatív is lehet, erről a 2.2.8. fejezetben tesztek említést).

Gáz- és gőzelegyek, valamint szerves összetevőt is tartalmazó elegyek szétválasztásánál főleg a *szeparációs tényezőt* (separation factor) szokták használni a membrán szelektivitásának jellemzésére:

$$S_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad (4)$$

Ahol  $S_{ij}$  az  $i$  komponens  $j$  komponensre vonatkoztatott szeparációs tényezője [-],  $y_i$  és  $y_j$  a két komponens koncentrációja (móltörtje) a permeátumban [mol/mol],  $x_i$  és  $x_j$  a két komponens koncentrációja (móltörtje) a retentátumban [mol/mol]. A membránon könnyebben áthaladó komponenst jelölve  $i$ -vel a szeparációs tényező értéke 1-nél nagyobb szám lesz, minél nagyobb ez a szám, a két vizsgált komponens annál jobban elválasztható egymástól.

A pórusos membránokat a *pórusméretükkel* (pore size) is szokták jellemezni, valamint a *vágási értékkel*. A *vágási érték* (molecular weight cut-off, MWCO) azt a molekulatömeget jelenti (Da-ban, vagy g/mol-ban megadva), amit a membrán 90 %-ban visszatart.

A *sűrítési arány* (volume concentration ratio/reduction, VCR) nem a membránt, hanem a membránnal történő besűrítés folyamatát jellemzi. Megmutatja, hogy a kiindulási elegy térfogata hányszorosa a sűrítmény térfogatának:

$$VCR = \frac{V_F}{V_F - V_P} = \frac{V_F}{V_R} \quad (5)$$

Ahol  $VCR$  a sűrítési arány [-],  $V_F$  a kiindulási elegy térfogata [L],  $V_P$  a permeátum térfogata [L] és  $V_R$  a retentátum térfogata [L].

#### 2.2.4. A nanoszűrés művelete és alkalmazási területei

A nanoszűrő membránok ipari elterjedésének kezdete az 1980-as és '90-es évek fordulójára tehető. A nanoszűrés az alkalmazott membrán pórusmérete és így a visszatartott részecskék méretének szempontjából átmenetet képez az ultraszűrés és a fordított ozmózis művelete között. Régebben "lyukas", "laza" vagy "alacsony nyomású" fordított ozmózisnak és "ultra ozmózisnak" is nevezték. A nanoszűrő membrán pórusainak átlagos átmérője 1 nm-től 10 nm-ig terjed, ez a

mérettartomány az ún. mezo- és mikropórusokat foglalja magában. Egy nanoszűrő membrán vágási értéke általában 200 Da és 500 Da közé esik, vagyis a membrán visszatartja a baktériumokon, zsírokon, fehérjéken túl a cukrokat és a több vegyértékű ionokat is, míg a szűrletbe a víz molekulái és az egy vegyértékű ionok adott hányada kerül (a NaCl-visszatartás tág határok közt, 10 %-tól 80 %-ig változhat). A művelet hajtóereje a nyomáskülönbség a membrán két oldala között, mely 5 bar-tól 30-40 bar nyomásig terjed. A mikroszűréshez és ultraszűréshez képest nagyobb hajtóerő használatának az a magyarázata, hogy a nanoszűrő membrán sűrűbb, kisebb átmérőjű pórusokkal tagolt anyaga nagyobb ellenállást fejt ki a szétválasztási folyamatra, mint egy ultraszűrő membrán; valamint nanoszűrés esetén – hasonlóan a fordított ozmózishoz – figyelembe kell venni a sűrítmény ozmózisnyomását is, ami a hajtóerőt csökkentve a szétválasztás ellen hat. A nanoszűrő membránok sajátossága, hogy gyakran tartalmaznak negatív vagy pozitív töltésű csoportokat (pl.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  csoportok), melyek befolyásolják az adott membrán ionszelektivitását.

A fent említett tulajdonságok alapján, a membránon keresztüli anyagtranszportot nanoszűrés esetén több tényező együttesen alakítja ki. Az egyik a szitahatás, aminek eredményeként a membrán pórusainak átmérőjénél nagyobb részecskék nem tudnak behatolni a pórusok belsejébe, így a sűrítményben dúsulnak fel. A kis pórusméretek miatt figyelembe kell venni a komponensek eltérő mértékű diffúzióját is a membrán anyagában. Amennyiben töltéssel rendelkező komponenseket is tartalmaz a szétválasztandó elegy, és a membrán is rendelkezik töltéssel, az elektromos mező is hatással lesz az anyagtranszportra. Egy ion moláris fluxusa leírható a kibővített *Nernst-Planck* egyenlettel:

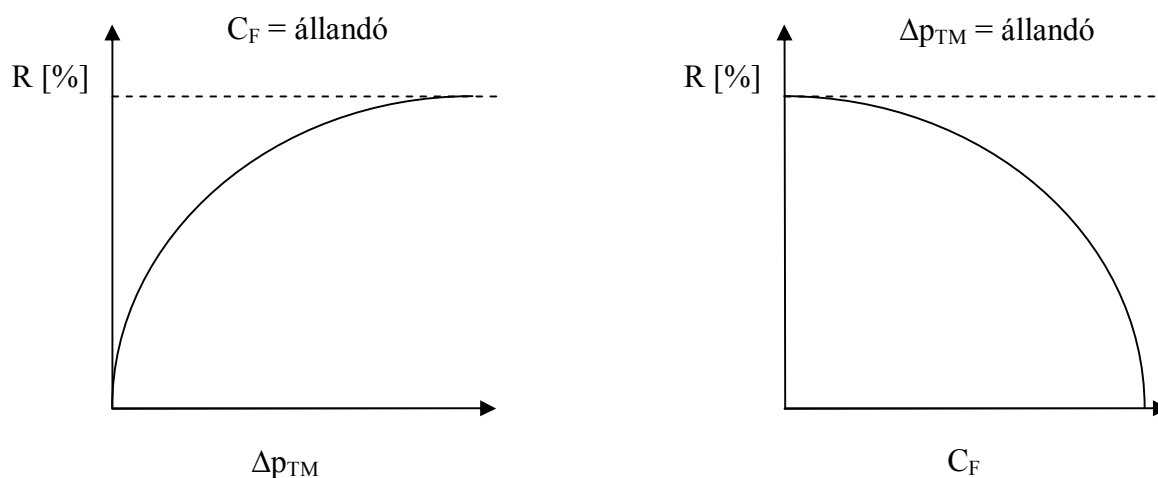
$$J_i = J_p C_i^M (1 - \sigma_i) - D_i^M \frac{dC_i^M}{dx} - D_i^M C_i^M \frac{z_i F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \quad (6)$$

Ahol  $J_i$  az  $i$  ion moláris fluxusa [ $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $C_i^M$  a koncentrációja a membrán pórusaiban [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $D_i^M$  a diffúziós állandója a membrán pórusaiban [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $\sigma_i$  a reflexiós együtthatója [-],  $z_i$  a töltésszáma [-].  $J_p$  a permeátum fluxusa [ $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $F$  a Faraday állandó [ $\text{C}/\text{mol}$ ],  $R$  az egyetemes gázállandó [ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ],  $T$  a hőmérséklet [ $\text{K}$ ],  $\varphi$  az elektromos potenciál [ $\text{V}$ ] és  $x$  a membrán vastagsága [ $\text{m}$ ].

Az egyenlet jobb oldalának első tagja a nyomásgradiens által irányított konvektív transzportot írja le, a második tag a koncentráció-gradiens által irányított diffúziós transzportot, a harmadik pedig az elektromos potenciál-gradiens által irányított migrációs transzportot. A *Nernst-Planck* egyenlet elvben használható alapul az anyagtranszport modellezéséhez, azonban a gyakorlati alkalmazhatósága mennyiségileg helyes eredmények elérésében csekély, szerepe inkább a transzportfolyamat kvalitatív leírásában rejlik.

Nanoszűrésnél egy adott komponens visszatartása nem csak az alkalmazott membrán anyagától, szerkezetétől (pórusméretétől) függ. A nyomáskülönbségnek, valamint a betáplálás

koncentrációjának a hatását érdemes az egy vegyértékű ionok (sók) példáján keresztül vizsgálni, hiszen számukra a membrán részben átjárható, a nagyobb molekulák viszont nem tudnak behatolni a membrán pórusaiba. A szétválasztandó elegy összetételét, és így ozmózisnyomását állandónak feltételezve a transzmembrán nyomáskülönbség emelésével az ionok visszatartása aszimptotikusan növekszik (2. ábra). A jelenség magyarázata, hogy alacsony nyomáskülönbség esetén kicsi lesz a permeátum fluxusa a pórusokban, és emiatt jobban érvényesül az ionok koncentráció-gradiens által irányított diffúziós transzportja az oldószer konvektív transzportjához képest. Minél inkább a diffúzió szabja meg az anyagáramlást, annál közelebb lesz az adott ion szűrletbeli koncentrációja a sűrítményben mért koncentrációhoz, azaz annál kisebb lesz az ion visszatartása. A nyomáskülönbség növelésével az oldószer (víz) konvektív transzportja folyamatosan nő, az oldatban lévő ion konvektív transzportja viszont csak nagyon kis mértékben fog emelkedni, ezáltal egyre inkább az oldószer konvektív árama fog dominálni a diffúzióval szemben, ami kisebb permeátum-koncentrációt, vagyis magasabb visszatartást fog eredményezni. A fluxus emelkedésével párhuzamosan a koncentráció polarizáció is egyre jobban érvényesülni fog, ami viszont csökkenti a visszatartást, így a két hatás eredőjeként a görbe az aszimptotához fog közelíteni. A szétválasztandó elegy iontartalmának növelése – állandó nyomáskülönbség mellett – az ionok visszatartásának csökkenését vonja maga után. Az oldószer fluxusa közel lineárisan fog csökkenni a sűrítmény ozmózisnyomásának fokozatos emelkedése miatt, míg az ionfluxus exponenciálisan nő a koncentrációval. A visszatartás eléri a zérus értéket, amikor az ozmózisnyomás-különbség megegyezik a transzmembrán nyomáskülönbséggel (megszűnik a hajtóerő), vagyis a permeátum fluxusa is nullára csökken (BARGEMAN et al. 2005, PEETERS et al. 1998, PONTALIER et al. 1997, RAUTENBACH 1997, SCHÄFER et al. 2005, STRATHMANN et al. 2006, VAN DER BRUGGEN et al. 1999).



2. ábra: Egy elektrolit visszatartásának változása a transzmembrán nyomáskülönbség és a betáplálás koncentrációjának függvényében nanoszűrés során

A nanoszűrésnek az alábbi felhasználási területeit különböztethetjük meg (RAUTENBACH 1997):

- Ipari- és ivóvíz lágyítása
- Ivóvíz tisztítása
- Textil- és cellulózipari szennyvíz szintelenítése
- Tenzidtartalmú szennyvizek sótalanítása
- Tejsavó sótalanítása
- Borok alkoholtartalmának csökkentése
- Szennyvizek nehezen lebontható összetevőinek kiszűrése a biológiai tisztítás előtt

### 2.2.5. A diaszűrés művelete és típusai

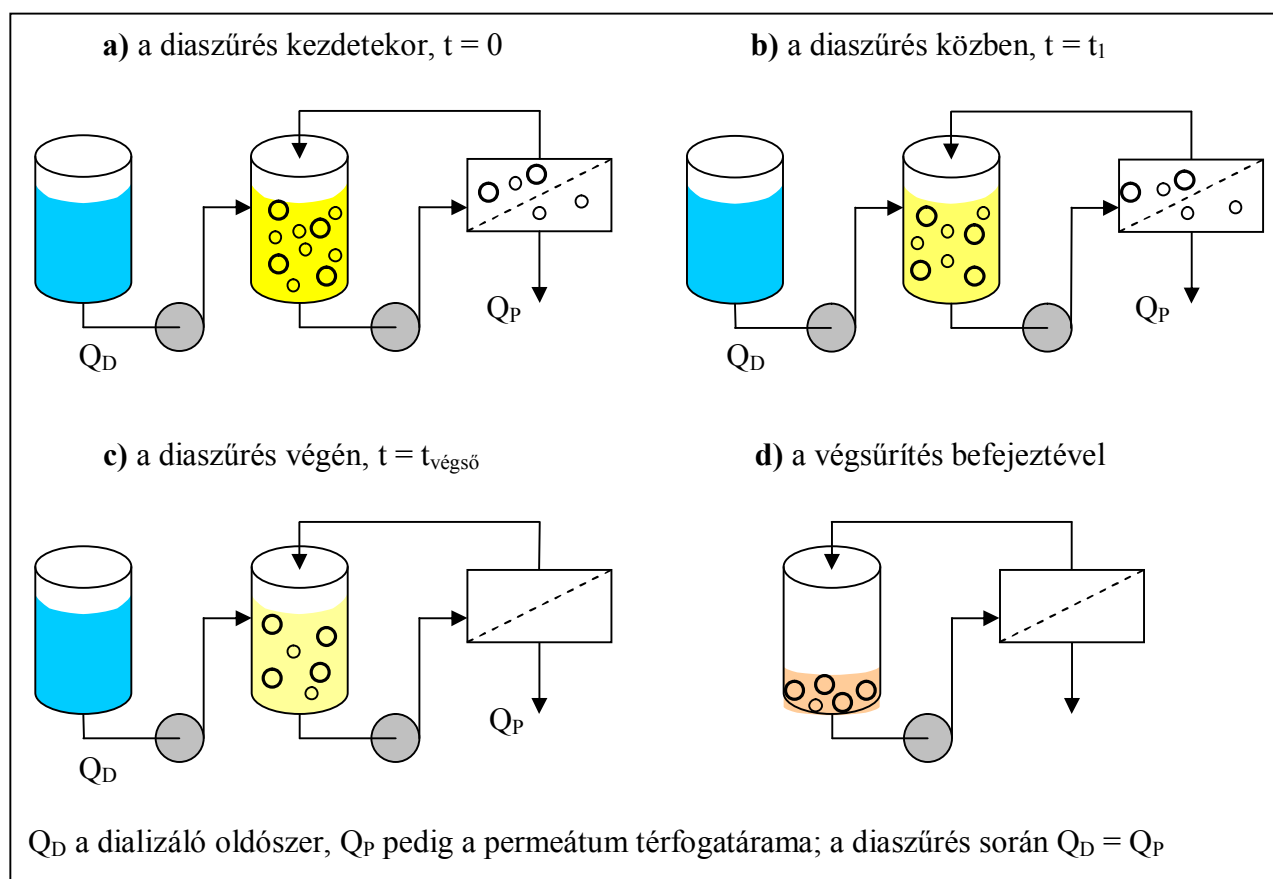
A *diaszűrés* (diafiltration, DF) olyan eljárás, ahol – általában ultraszűrő membránokat használva a szétválasztáshoz – a sókat és a kis molekulatömegű oldott anyagokat szeretnénk eltávolítani részben vagy teljesen a betáplálási elegyből. A szeparáció alapja a szitahatás, vagyis az eltávolítandó komponenseknek kisebb méretűnek kell lenniük, mint a membrán pórusainak átmérője. A diaszűrés alapvetően abban különbözik pl. az ultraszűréssel történő besűrítéstől, hogy előbbi esetben a szétválasztandó elegyet ún. dializáló oldószerrel (pl. ionmentes vízzel) hígítjuk, így a retentátum a membrán által visszatartott komponens(ek)re nézve tetszőleges mértékben ”tisztítható”, míg a pórusokon áthatolni képes összetevők folyamatosan ”kimosódnak belőle”. Az adott diaszűrési feladathoz a membránt úgy kell kiválasztani, hogy az általunk koncentrálni kívánt komponensekre nézve a visszatartása 100 % legyen, vagy minél jobban megközelítse ezt az értéket, a kivonandó összetevőkre nézve pedig a lehető legkisebb legyen. A diaszűrés műveletének hatékonyságát a membrán pórusméretén kívül a felhasznált dializáló oldószer mennyisége határozza meg: adott szelektivitású membrán esetén a dializáló oldószer mennyiségének növelésével javítható a ”kimosódás” mértéke.

*Dialízisnél* (dialysis) szintén az a célunk, hogy a nemkívánatos anyagokat eltávolítsuk a kiindulási elegyből, ehhez azonban nempórusos membránt használunk (diaszűrésnél pórusos a membrán). A folyamat hajtóereje a komponensek koncentráció-gradiense lesz a membrán két oldala között, a szétválasztás pedig a szitahatás helyett a membrán anyagában történő oldódás mértékén és a diffúzió sebességén alapszik.

A dialízis és a diaszűrés egyik legfontosabb alkalmazási területe a művese-kezelés, ahol a beteg véréből távolítják el azokat a komponenseket, melyek felhalmozódása az egészséget veszélyeztetné. Ezen kívül sok iparágban – ahol szükség van folyadékáramok szeparálására (pl. gyógyszeripar, élelmiszeripar, biotechnológia, vegyipar) – használják őket szennyező összetevők eltávolítására és/vagy nagy tisztaságú termékek előállítására. A tejiparban elsősorban

fehérje-koncentrátumok gyártásánál szükséges a diaszűrés a nagy tisztasági fok eléréséhez. Az ultraszűrő membránokon kívül mikroszűrő és nanoszűrő membránokat is lehet diaszűréses szétválasztás során használni (WANG et al. 2002).

A diaszűrés megvalósításának több változata használatos (folytonos, szakaszos és változó térfogatú), melyeket az alábbiakban fogok ismertetni.



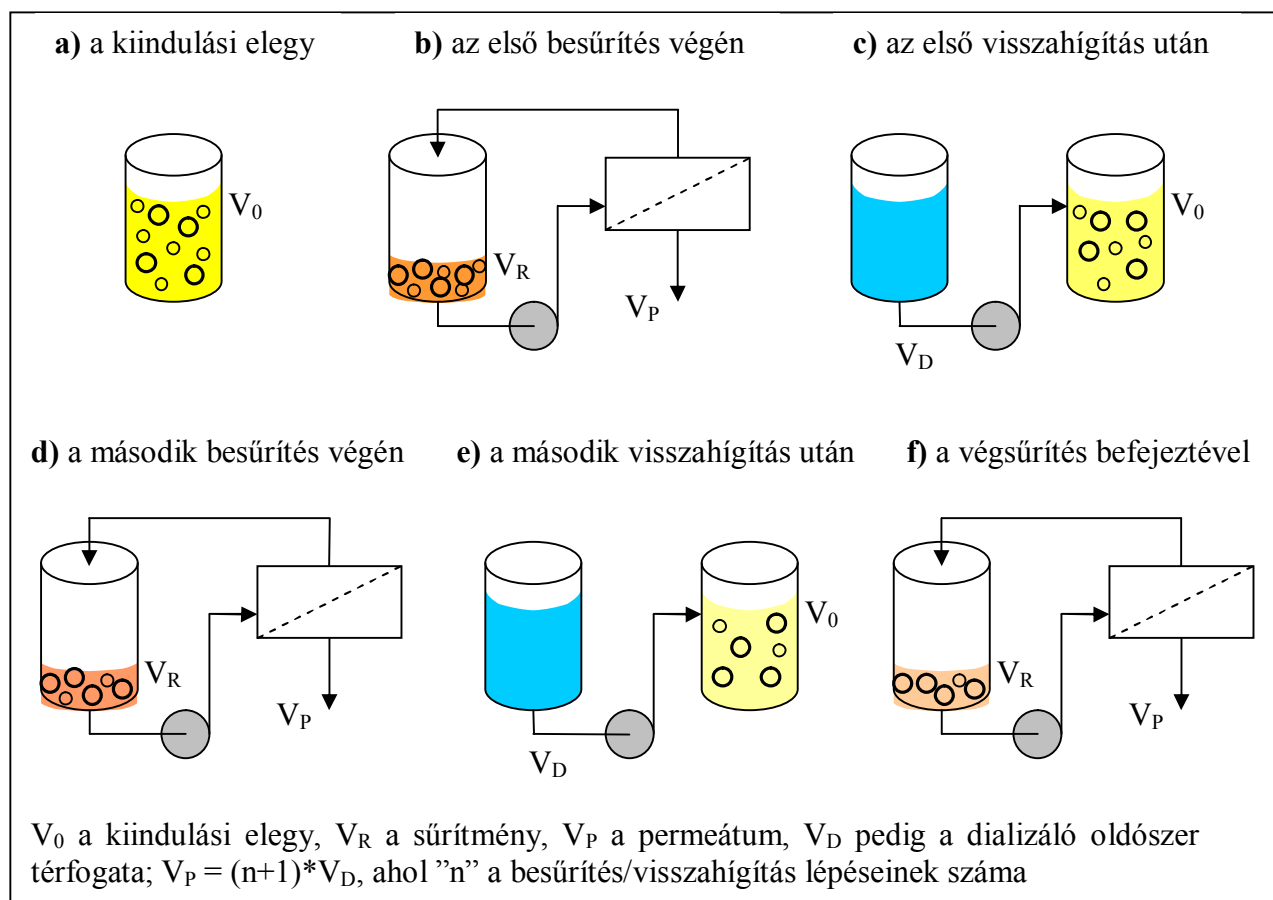
3. ábra: Kis moláris tömegű anyagok eltávolítása a kiindulási elegyből folytonos diaszűréssel

*Folytonos diaszűrésnél* (continuous diafiltration, CDF) vagy másik néven *állandó térfogatú diaszűrésnél* (constant volume diafiltration, CVDF) az elvezetett szűrlet helyére azzal megegyező mennyiségű dializáló oldószert vezetnek a sűrítményhez, amíg a kívánt tisztítási fokot el nem érik. A diaszűrés során így a retentátum térfogata és a membrán által teljesen visszatartott anyagok koncentrációja a retentátumban állandó marad, a részben visszatartott anyagoké eközben folyamatosan csökken (3. ábra). Sok esetben a kiindulási elegyet először elősűritik egy adott térfogatra, és utána alkalmazzák az állandó térfogatú diaszűrést. A diaszűrés végeztével a sűrítményt a végkoncentrációra töményítik. A membrán felületén kialakuló gélréteg koncentrációjának és a retentátum koncentrációjának aránya fogja megszabni, hogy milyen mértékű elősűritést lesz célszerű alkalmazni a diaszűrés előtt: minél jobban elősűritjük a betáplálási elegyet,



annál kevesebb dializáló oldószerre lesz szükség, azonban a sűrítmény viszkozitásának emelkedése csökkenteni fogja a szűrletfluxust, a csökkenő fluxus – a kevesebb oldószeres szükséglet ellenére – egy határon túl a művelet idejének növekedését fogja eredményezni (FOLEY 1999, NG et al. 1976).

*Szakaszos diaszűrésnél* (discontinuous diafiltration, DCDF) a kiindulási elegyet először egy előre meghatározott térfogatra töményítik, majd a sűrítményt dializáló oldószer adagolásával visszahígítják a kiindulási térfogatra. Ezt követően újra besűritik az elegyet, majd a sűrítés végén megint visszahígítják. A két lépést addig ismétlik, amíg az eltávolítandó anyagok koncentrációja a kívánt értékre csökken a retentátumban. A teljesen visszatartott anyagok koncentrációja minden egyes visszahígítás után megegyezik a kiindulási elegyben mért koncentrációval (4. ábra). A szakaszos diaszűrést úgy is végre lehet hajtani, hogy először hígítják a tisztítandó elegyet, és csak azt követően töményítik be. A folytonos diaszűrés előnye a szakaszos eljáráshoz képest abban rejlik, hogy előbbi esetben ugyanakkora tisztítási fok eléréséhez kevesebb dializáló oldószerre van szükség, valamint kíméletesebb is, hiszen a művelet során a visszatartott komponensek koncentrációja állandó, míg a szakaszos diaszűrésnél ingadozik.



4. ábra: Kis moláris tömegű anyagok eltávolítása a kiindulási elegyből szakaszos diaszűréssel (a besűrités/visszahígítás lépéseinek számát a végsűrítmény eléri kívánt összetétele határozza meg)

A harmadik típus a *változó térfogatú diaszűrés* (variable volume diafiltration, VVDF) vagy *csökkenő térfogatú diaszűrés* (volume-decreasing diafiltration, VDDF), mely során a membránmodulból elvezetett permeátum térfogatáramánál kisebb mennyiségben vezetik a dializáló oldószert a retentátumhoz. A dializáló oldószert és a permeátum térfogatáramának aránya ( $\alpha$ ) egynél kisebb és általában konstans a művelet során:

$$\alpha = \frac{Q_D}{Q_P} \quad (7)$$

Ahol  $Q_D$  a sűrítményhez vezetett dializáló oldószert térfogatárama [ $\text{m}^3/\text{s}$ ],  $Q_P$  a permeátum térfogatárama [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]. Ezzel a módszerrel párhuzamosan valósítható meg a teljesen visszatartott komponensek besűritése és az eltávolítandó anyagok kimosása a sűrítményből. A változó térfogatú diaszűrést szintén megelőzheti elősűrités.

BARBA et al. (1998, 2000) a hagyományos módszerektől eltérően alkalmazták a diaszűrést savófehérje-koncentrátumok (WPC) előállítására. A kétlépcsős folytonos diaszűrés során a második lépcsőben vezetnek csak tiszta vizet dializáló oldószerként a táptartályba a sűrítményhez, az első lépcsőben a másodikban keletkezett szűrletet – mely tartalmazott laktózt és sókat is, de az első lépcső sűrítményénél kisebb koncentrációban – használták fel a diaszűréshez. A többlépcsős ellenáramú diaszűrés szintén a fenti elven alapszik: egy adott fokozat permeátumát mindig az előző fokozat sűrítményéhez vezetik dializáló oldatként, csak az utolsó fokozatba adagolnak tiszta vizet. A permeátumok laktóz- és sótartalma folyamatosan csökken az utolsó fokozat felé haladva, ezért alkalmasak arra, hogy az előző egységet dializálják. Mindkét eljárás előnye, hogy kevesebb tiszta vizet kell a rendszerbe vezetni, mint a hagyományos, egylépcsős folytonos diaszűrésnél.

KRSTIĆ et al. (2004) a változó térfogatú diaszűrés vízfelhasználását hasonlították össze a hagyományos-, valamint kétlépcsős- és hatlépcsős folytonos diaszűrés vízfelhasználásával. Következtetéseik alapján a makrokomponensek ugyanolyan mértékű dúsításához a változó térfogatú diaszűrést választva kevesebb lesz a művelet vízigénye, mint a hagyományos folytonos diaszűrésnél, és még a hatlépcsős eljárással is versenyezni tud e tekintetben.

FOLEY (2006) szintén vizsgálta az állandó térfogatú (folytonos) diaszűrés és a változó térfogatú diaszűrés vízigényének összehasonlítását. Állandó térfogatú diaszűrés esetén a vízfelhasználás a tisztítandó elegy térfogatának logaritmikus függvénye. A függvény a minimumát akkor veszi fel, amikor a kiindulási elegyet először besűritik a végtérfogatra, és csak ezt követően dializálják ((8) egyenlet); maximumát pedig abban az esetben, ha elősűritést egyáltalán nem végeznek, vagyis a kiindulási térfogatú elegyet dializálják ((9) egyenlet):

$$V_W^{CVDF} = V_f \cdot \ln \frac{C_{B,0}}{C_{B,f}} \quad (8)$$

$$V_W^{CVDF} = V_0 \cdot \ln \frac{C_{B,0}}{C_{B,f}} \quad (9)$$

Ahol  $V_W^{CVDF}$  az állandó térfogatú diaszűrés vízigénye [ $\text{m}^3$ ],  $V_f$  a tisztítandó elegy végtérfogata [ $\text{m}^3$ ],  $V_0$  a tisztítandó elegy kiindulási térfogata [ $\text{m}^3$ ],  $C_{B,0}$  az eltávolítandó komponens – feltételezve, hogy a membrán a "B" komponens 0 %-ban tartja vissza – koncentrációja a kiindulási elegyben [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ],  $C_{B,f}$  az eltávolítandó komponens koncentrációja a diaszűrés előtt végtérfogatra töményített elegyben [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

FOLEY (2006) szerint a változó térfogatú diaszűrésnek csak akkor kisebb a vízigénye az állandó térfogatú műveletnél, ha utóbbit úgy hajtják végre, hogy a kiindulási elegyet nem, vagy csak minimális mértékben sűrítik elő a diaszűrés előtt.

## 2.2.6. Membránműveletek alkalmazása a tejiparban

### 2.2.6.1. A mikroszűrés, az ultraszűrés, a fordított ozmózis és az elektrodialízis szerepe a tejiparban

Mikroszűréssel (*microfiltration*) eltávolíthatók a tejből a zsírgolyócskák és a baktériumok sejtjei, melyek méretüknél fogva nem tudnak átjutni a membrán pórusain, így a retentátumban dúsulnak fel, míg a tej többi összetevője a szűrletbe kerül (BRANDSMA és RIZVI 2001, ELWELL és BARBANO 2006, GOUDEDRANCHE et al. 2000, LAWRENCE et al. 2008, MORIN et al. 2006, SAMUELSSON et al. 1997, TROUVE et al. 1991). A mikroszűréssel emiatt megvalósítható a tej hideg sterilizációja. Savófehérje-koncentrátumok (WPC) és -izolátumok (WPI) előállításakor szintén fontos, hogy a nagy tisztaság elérése érdekében a fenti részecskéket (valamint a kazein micellákat) elválasszuk a savófehérjéktől (ESPINA et al. 2008, KARLESKIND et al. 1995, MERIN et al. 1983). A szűrés során problémát jelent, hogy hamar kialakul a membrán sűrítvény felőli oldalán egy másodlagos (dinamikus) membrán, amit a fehérjék és azok komplexei alkotnak. Ez a másodlagos szűrőréteg javítja a fehérjék visszatartását, a mikroszűrő membrán gyakorlatilag ultraszűrő membránként fog működni. A jelenség kialakulásának mértéke csökkenthető a retentátum áramlási sebességének növelésével és a transzmembrán nyomáskülönbség alacsony értéken tartásával (BLANPLAIN-AVET et al. 2009, GÉSAN et al. 1993, GÉSAN-GUIZIOU et al. 1999, MOUROUZIDIS-MOUROUZIS és KARABELAS 2006).

Ultraszűrő (*ultrafiltration*) membránnal elválaszthatók egymástól a fehérjék és a tejcukor molekulái. Az ultraszűréshez alkalmazható membránok pórusmérete (kb.  $0,01 \mu\text{m}$  –  $0,1 \mu\text{m}$ ) és visszatartása tág határok között változik, ezért megvalósítható a különböző mérettartományba eső fehérjék frakcionálása is (pl. a kazein és a savófehérjék elválasztása, savófehérjék frakcionálása). Az ultraszűrést elterjedten alkalmazzák magas fehérjetartalmú sűrítvények előállításakor, illetve

tej- és savóalapú italok gyártásakor (AIMAR et al. 1988, ALMÉCIJA et al. 2007, BHATTACHARJEE et al. 2006, CHEANG és ZYDNEY 2004, GUPTA és REUTER 1987, FACHIN és VIOTTO 2005, MCDONOUGH et al. 1974, MULLER et al. 1999, RAZAVI et al. 2003, TURGEON és GAUTHIER 1990). A retentátum Ca-tartalma szintén magas lesz, hiszen a kalcium jelentős része a fehérjemolekulákhoz kötődik. Az ultraszűrés permeátumába a laktóz mellett nemfehérje-nitrogénvegyületek (NPN-vegyületek), kis moláris tömegű szerves savak és az oldatban lévő ionok kerülnek. Ennél a műveletnél is számottevő eltömődéssel kell számolni (DAUFIN et al. 1991, JONSSON 1984, KUO és CHERYAN 1983, GRANDISON et al. 2000, LEE és MERSON 1975, MERIN és CHERYAN 1980).

A szárazanyagra vonatkoztatva 70 %-nál nagyobb fehérjetartalmú termékek előállításához az ultraszűrő modult diaszűréses üzemmódban kell használni. A friss víz adagolása a sűrítményhez segíti a tejcukor és a sók "kimosását", ezáltal a nagyobb fehérje-tisztasági fok elérését (JAFFRIN és CHARRIER 1994, LUPANO et al. 1992). Az ultraszűrést egyaránt széles körben alkalmazzák különféle típusú sajtok gyártástechnológiájában, ahol a művelet legfőbb előnye az akár 10-30 %-kal megnövekedett termékkihozatal (BROWN és ERNSTROM 1982, ERNSTROM et al. 1980, GOVINDASAMY-LUCEY et al. 2004, GREEN et al. 1981, GUINEE et al. 1994, LELIEVRE és LAWRENCE 1988).

A fordított ozmózist (*reverse osmosis*) tej, tejsavó és ultraszűrés permeátumainak elősűrítésére használják, ahol a szárazanyag-tartalom növelése a cél. Az itt alkalmazott membránok az egy vegyértékű ionokat ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ) is 95 % feletti hatékonysággal tartják vissza, a szűrlet gyakorlatilag ionmentes víz, biokémiai és kémiai oxigénigénye 100 ppm alá is csökkenthető (ABBOT et al. 1979, BARBANO és BYNUM 1984, BYNUM és BARBANO 1985, CHERYAN et al. 1990, MATTHEWS 1979, PEPPER és ORCHARD 1982, SUÁREZ et al. 1992). A fordított ozmózist kb. 25 %-os sűrítmény-koncentráció eléréséig alkalmazzák, nagyobb szárazanyag-tartalmú sűrítmény előállítását korlátozza a retentátum ozmózisnyomásának folyamatos növekedése – egy 25 %-ra betöményített savókoncentrátum ozmózisnyomása megközelítőleg 35 bar. A fordított ozmózis és az azt követő vákuumbepárlás kombinálása energetikailag gazdaságosabb, mintha a besűrítést egyedül vákuumbepárlással oldanánk meg (SCOTT 1995, STABILE 1983). A lehető legjobb üzemeltetési paraméterek és tisztítási technológia kiválasztásával a membránok élettartama, ezáltal a művelet gazdaságossága növelhető (MADAENI és MANSOURPANAH 2004, SKUDDER et al. 1977, TSUGE et al. 2000, VAN BOXTEL et al. 1991).

Elektrodialízissel (*electrodialysis*) a tejsavó-sűrítményeket szokták részlegesen sóteleníteni, a sűrítmény NaCl-tartalmának több mint 90 %-a eltávolítható ezzel az eljárással. A szétválasztás

úgy valósul meg, hogy egy katód és egy anód közé felváltva helyeznek el nempórusos kationcserélő és anioncserélő membránokat, melyek cellapárokat alkotnak. Mindegyik "páratlan" cellába a sóalanítandó folyadékot vezetik, ahonnan a kationok a negatív töltésű katód, az anionok pedig a pozitív töltésű katód felé fognak vándorolni. A kationok migrációjának útját fogják állni a pozitív töltésű anioncserélő membránok, és fordítva, az anionok sem tudnak áthatolni a kationcserélő membránokon. Ennek eredményeképpen az ionok – mintegy csapdába ejtve – a "páros" cellákban fognak koncentrálni, míg a részben sóalanított folyadékot elvezethetjük a "páratlan" cellákból (HIRAOKA et al. 1979, HOULDSWORTH 1980). Az eljárás egyik legnagyobb hátránya az ioncserélő membránok felületén a savó komponenseiből kialakuló filmréteg, amely jelentősen csökkenti a szeparáció hatékonyságát (AYALA-BRIBIESCA et al. 2006, BLEHA et al. 1992). Az eltömődésre való hajlam csökkenthető például pulzáló elektromos mező alkalmazásával (CASADEMONT et al. 2009).

#### **2.2.6.2. A nanoszűrés szerepe a tejsavó hasznosíthatóságában**

A tejpárban a nanoszűrés fő alkalmazási területei a savó besűrítése és ásványianyagtartalmának csökkentése, valamint a tej ultraszűrése során keletkezett permeátum koncentrációja és részleges sóalanítása. A tejsavóból készült sűrítmény vagy por nagy ásványianyag-tartalma (főként NaCl-tartalma) rontja a termék érzékszervi megítélését, kellemetlen mellékízt ad neki; másfelől konyhasóból a napi ajánlott bevitel többszörösét fogyasztjuk. A fenti problémák fokozottabban igazak savanyú savó esetén, hiszen amellet, hogy benne nagyobb az ásványi anyagok mennyisége, mint az édes savóban, tejsavat is tartalmaz. A tejsav és az ásványi anyagok túlzott jelenléte a gyártás folyamatát, a bepárlást és a szárítást is megnehezíti. Megoldásként olyan technológiát kellett találni, amivel a tejsavó értékes összetevőinek koncentrációját úgy lehet növelni, hogy ezzel párhuzamosan az ásványi anyagok adott hányadát eltávolítjuk.

A hagyományos sóalanítás első lépéseként a savót bepárlással vagy fordított ozmózissal előtöményítik, majd elektrodialízissel és/vagy ioncserével csökkentik az ásványianyag-tartalmat. A nanoszűrés ennek a technológiának az alternatívája, előnyei a hagyományos eljárással szemben összefoglalhatók az alábbiak szerint (ALKHATIM et al. 1998, SCHÄFER et al. 2005):

- Nanoszűréssel egyszerre valósítható meg a tejsavó besűrítése és sóalanítása, így a feladat végrehajtásához kevesebb technológiai lépés, így kevesebb berendezés szükséges. Nagyfokú sóalanítás eléréséhez a savót diaszűrni is kell, azonban ehhez a művelethez nem szükséges külön dializáló berendezés.
- Az eljárásnak kisebb az összköltsége (mely magába foglalja a beruházási és üzemeltetési költségeket, a tisztítás és a szennyvízkezelés költségeit).

- Nanoszűréssel elkerülhető a fehérjék denaturálódása, a termék jobb minőségű, kellemesebb ízű lesz. A fehérjék nem csak hő hatására denaturálódhatnak, hanem az ioncserélő oszlopokban fellépő pH-változás miatt is.
- Az összes ásványianyag-tartalmat tekintve ugyanolyan mértékű csökkentés esetén a nanoszűréssel készült termék nagyobb arányban fogja tartalmazni a számunkra fontos több vegyértékű ionokat, mint az ioncserével vagy elektrodiálízissel készült, hiszen a több vegyértékű ionokat a nanoszűrő membrán 90 %-nál nagyobb hatékonysággal visszatartja. Másképpen fogalmazva nanoszűréssel valósítható meg leghatékonyabban az eltávolítandó konyhasó ionjainak és a több vegyértékű ionoknak az elválasztása. (Fontos megjegyezni, hogy a táplálkozás során szervezetbe vitt elemeknek nem csak a mennyisége, de az egymáshoz viszonyított aránya és a felszívódás mértéke is nagyon lényeges!)

GREITER et al. (2002) munkájuk során az ioncsere és az elektrodiálízis gazdaságosságát hasonlították össze, amikor kiszámították a két művelet összes költségét előzőleg nanoszűréssel harmadára elősűrített tejsavó sóalanítására.

A nanoszűrés során kialakuló eltömődés (mely ioncserénél és elektrodiálízisnél is az egyik fő probléma) mérséklése miatt ajánlott a tejsavó szűrés előtti előkezelése, ami állhat többek között a zsír és a kazein-törmelékek eltávolításából hagyományos szűréssel, mikroszűréssel vagy centrifugálással, a savófehérjék eltávolításából ultraszűréssel, a tejsavó pH-jának beállításából, a kalcium-foszfát kicsapatásából és elválasztásából. A tejsavó nanoszűrése során használatos membránokkal szemben támasztott legfontosabb követelmények a csekély eltömődési hajlam mellett a nagy laktózvisszatartás és kicsi sóvisszatartás együttes megléte, valamint a minél nagyobb permeátumfluxus.

A következő oldalakon a tejsavó nano- és diaszűrésének szakirodalmát tekintem át az eddigieknél nagyobb részletességgel, mivel az én kutatási területem is ezt a témát foglalja magába. Az ismertetést a savanyú savó szakirodalmával kezdem és az édes savóéval folytatom.

KELLY és KELLY (1995) munkájuk során savanyú kazein savó részleges sóalanítását tanulmányozták. Először a hőkezelés és a pH hatását vizsgálták a permeátum fluxusára. Megállapították, hogy pH = 6 felett jelentősebb eltömődéssel, azaz fluxuscsökkenéssel kell számolni a kalcium-foszfát kicsapódása miatt, mint alacsonyabb pH-n. 4-es sűrítési arányig történő besűrítéssel az összes hamutartalom 35 %-át távolították el, melyet 41 %-ra sikerült növelniük, amikor 2-es sűrítési aránynál az elvesztett permeátum helyett ionmentes vizet adtak a retentátumhoz. A hamutartalmon belül diaszűrés nélkül a kálium és nátrium 55 %-át távolították el, diaszűréssel

már több mint 60 %-át, míg klorid esetén 41 %-ról 53 %-ra emelkedett ez az érték (a kalcium és a magnézium koncentrációja a szárazanyagban közel állandó maradt a besűrítés folyamán). Citrát (ami a klorid egyik membrán által visszatartott ko-ionja) adagolása a savóhoz csökkentette a klorid visszatartását a Donnan-hatás miatt.

BARRANTES és MORR (1997) a nanoszűrés előtt a savanyú savó adott tételeit különböző pH-ra állították be, és vizsgálták a pH hatását a szűrletfluxusra, valamint a tejsav és az ásványi anyagok eltávolíthatóságára. A nanoszűrést állandó térfogatú diaszűréssel kombinálták: a savót először besűrítették a harmadára ( $VCR = 3$ ), utána diaszűrték (a diaszűréshez összesen háromszor annyi vizet használtak, mint a sűrítmény térfogata), majd tovább sűrítették 3,5-es sűrítési arányig. Kisebb pH-n nagyobb volt a permeátum fluxusa, a legtöbb tejsav a szűrlettel viszont a vizsgált legnagyobb pH-n távozott, az ásványi anyagok és a laktóz visszatartására a pH-nak nem volt szignifikáns hatása. A diaszűrés végére a tejsav diaszűrés előtti mennyiségének 35,5 %-a, az ásványi anyagok mennyiségének 51 %-a maradt a retentátumban (eközben a káliumnak és a nátriumnak is több mint 98 %-át sikerült eltávolítani). A probléma a laktóz nagyarányú vesztesége volt, a végsűrítvényben a kezdeti laktóztartalomnak kevesebb mint 70 %-a volt csupán (pontos adatot erről nem közöltek). Összességében a diaszűrés szükséges a megfelelő mértékű sótalánításhoz, ellenben a művelethez nagyobb laktózvisszatartású membránt kell választani.

DEC és CHOJNOWSKI (2007) lengyel túró (twarog) savójának sótalánítását és savtalanítását vizsgálták nanoszűrés és egylépcsős, szakaszos diaszűrés kombinálásával. A savósűrítvány savanyú ízének mérséklése érdekében a membránszűrésen felül NaOH-os semlegesítést is alkalmaztak, melynek hatását a sűrítvány-előállítási technológia három pontján is tanulmányozták: a nanoszűrés előtt, a nanoszűrés és a diaszűrés között és a diaszűrés után. Megállapították, hogy a nanoszűrés önmagában 29%-kal csökkentette a tejsav mennyiségét a sűrítványban a kiindulási savóhoz képest, a nanoszűrés után diaszűrést is alkalmazva ez az érték 45 %-ra emelkedett. A két szűrési műveletet követő semlegesítéssel érték el a legjobb savtalanítást, 85,5 %-ot. A hamutartalmat a nanoszűrés és a diaszűrés külön-külön is csökkentette, előbbi háromszoros sűrítési aránynál 40 %-kal, míg a két eljárás együttesen 66,5 %-kal. A semlegesítés – a NaOH adagolása miatt – minden esetben növelte a hamu koncentrációját. A hamutartalom csökkenése a sűrítványban nagyobb volt abban az esetben, amikor a nanoszűrést követte a semlegesítés, mint amikor megelőzte azt – ugyanolyan mértékű savtalanítás mellett. Ebből arra lehet következtetni, hogy alacsonyabb pH-n a nanoszűrő membrán kevésbé tartja vissza az ásványi anyagokat. A semlegesítés hatására a sűrítvány savanyú íze sósba csapott át. A permeátum utólagos kezelése (pl. RO-val) szükséges annak szárazanyag-tartalma miatt.

NGUYEN et al. (2003) savanyú savót sűrítettek nanoszűréssel és egy 30 000 liter/nap kapacitású savófeldolgozó-üzem költségbecslését is elvégezték. A kiindulási savót egynegyedére

koncentrálták, ezalatt az egy vegyértékű kationok háromnegyedét sikerült eltávolítani. Érdekes módon három különböző nyomást alkalmaztak a besűrítés során (amikor a fluxus elért egy beállított értéket, növelték a nyomást), valamint a hőmérsékletet sem szabályozták. A vizsgált komponenseknek csak a kiindulási és a végső koncentrációit adták meg a szerzők. A sűrítménynek erősen savanyú íze volt, hathetes tárolás alatt a telepképző egységek száma 0 és 500 cfu/ml között változott. A költségbecslésnél négyszeres sűrítési aránnyal és 200 munkanappal számoltak, valamint a bevétel számításához a 9 % szárazanyag-tartalmú sovány tej árát vették alapul. A fő költséget a beruházás jelentette, de így is 9,6 hónapos megtérülés jött ki, ami nagyon jónak mondható.

RÄSÄNEN et al. (2002) három különböző típusú, kereskedelemben kapható nanoszűrő membrán viselkedését tanulmányozták édes tejsavó besűrítése során. Laboratóriumi (lapmembránokon) és félüzemi (spiráltekeres membránokon) méréseket is végeztek. Előbbi esetben 4-es sűrítési arányig, utóbbi esetben 5-ös sűrítési arányig koncentrálták a savót. A spiráltekeres membránokon alacsonyabb fluxusokat mértek, aminek oka lehet, hogy ez a membrántípus érzékenyebb a koncentráció polarizációra, valamint lehet, hogy nem vett részt az összes aktív felülete a membránnak a szűrésben. A 10 bar-os nyomáskülönbségnek nagyobb hatása volt a permeátum fluxusára, mint az 5 °C-os hőmérséklet-különbségnek. Spiráltekereseken a nátrium- és kálium ionok vesztesége 60 és 70 % között változott, a kalciumé és magnéziumé 20 és 30 % között, a kloridé 82 és 85 % között. Az ionokat vizsgálva is megállapították, hogy a Koch SR1 membránra leginkább a régi NF45 hasonlít, míg az újra a Desal-5 DK (előbb két membránon a foszfor vesztesége 40 % felett volt, az utóbb két membránál 27%). Amint az a kisebb veszteségek alapján várható volt, az új NF45 és Desal membránok sűrítményének nagyobb volt a hamutartalma és így nagyobb a vezetőképessége is. A Koch SR1 és a régi NF45 membránon a laktóz vesztesége is nagyobb volt. A cikk érdekessége, hogy 5-ös sűrítési aránnyal csupán 17,3 és 17,9 % közötti szárazanyag-tartalmat értek el.

CUARTAS-URIBE et al. (2006) két nanoszűrő membrán, "NF200" és "Ds-5 DL" laktóz- és sóvisszatartását hasonlították össze a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében. Alapanyagként előzőleg ultraszűrt édes savót használtak, a mérések során a szűrletet is visszakeringtették a táptartályba, besűrítést nem végeztek. Bár az utóbbi membrán nátrium- és káliumion-visszatartása csupán 20 és 30 % között változott, a szerzők a hatékonyabb sótalánítás érdekében szükségesnek tartották egy diaszűrési lépcső beiktatását.

CUARTAS-URIBE et al. (2009) édes, ultraszűrt tejsavó permeátumának nanoszűrését vizsgálták a laktóz és az ionok visszatartásának szempontjából három különböző módon: teljes visszakeringtetést, besűrítést és folyamatos diaszűrést alkalmazva. Teljes visszakeringtetés esetén



azt találták, hogy 15 bar-os transzmembrán nyomáskülönbségig az ionok visszatartása növekedett, a nyomást tovább emelve viszont közel állandó maradt. Alacsony hajtóerő esetén a permeátum fluxusa kisebb, ezért ebben a tartományban jobban érvényesül a komponensek diffúzív transzportja, ami a rosszabb visszatartást magyarázza. Nagyobb fluxus esetén nő a konvektív transzport szerepe, mely a visszatartások növekedését vonja maga után. A besűrítéssel kísérleteket 2-es sűrítési arányig végeztek. A visszatartások változásáról a sűrítési arány függvényében sajnos nem közölnek sem diagramot, sem táblázatot. Az ionok és a laktóz visszatartásainak átlagos értékeiből megállapítható, hogy – a szulfát kivételével – mindegyik mért komponens visszatartása magasabb volt 20 bar-on, mint 10 bar-on. A laktózé volt a legnagyobb (84,6 illetve 89 %), míg a kloridé negatív volt (-18,3 illetve -10,6%). A több vegyértékű ionoké 73 és 81 % között változott, az egy vegyértékű kationoké ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) 26 és 34 % között. A folytonos diaszűrést valószínűleg a nanoszűrés után alkalmazták, nem önállóan (a fluxusok és a vezetőképességek alapján). 10 bar-on ötszörös hígítás esetén csökkent a sűrítmény vezetőképessége 4,5 mS/cm-ről 1-re, érdekes módon 20 bar-on az ötszörös és nyolcszoros hígítás között állandó, 5 mS/cm volt a vezetőképesség (mindkét esetben a diaszűrés elején volt jelentős a csökkenés). Az egy vegyértékű ionok visszatartása nőtt a VDF növelésével, a több vegyértékűeké vagy enyhén nőtt vagy közel konstans volt, míg a klorid visszatartása negatív volt. A 10 bar-os mérésnél a diaszűrés végére a klorid mennyiségének 99 %-át sikerült eltávolítani a sűrítményből, a nátriumnak és a káliumnak kb. 80 %-át, míg a több vegyértékű ionoknak átlagosan az 50 %-át. Sajnos a laktóz vesztesége elérte VDF = 4,78 esetén a 36,6 %-ot (20 bar-on nyolcszoros hígításnál kb. 40 %-ot). A szerzők a fentiek alapján 20 bar-os nyomást és kétszeres hígítást javasolnak (nagyobb mértékű hígítással több klorid eltávolítható, de a laktóz vesztesége is növekszik). A permeátum kezelése szükséges (pl. RO) a kibocsátás előtt.

SUÁREZ et al. (2006) édes tejsavónak és ultraszűrt tej permeátumának sótalanítását hasonlították össze szakaszos nanoszűrést alkalmazva. A savó besűrítése során az ionok visszatartása kis mértékben csökkent a sűrítési arány növekedésével. Az ún. sótalanítási fok – mely egy adott komponens koncentráció-változását jellemzi az összes szárazanyag koncentráció-változásához képest – az origóból indulva folyamatosan emelkedett a sűrítési arány növelésével az egy vegyértékű ionok esetén, a több vegyértékű ionok sótalanítási foka pedig az origó körül ingadozott. A klorid sótalanítási foka érte el a legnagyobb értéket 4-es sűrítési aránynál (kb. 60 %), míg a káliumé és a nátriumé ekkor 30-40 % között volt. A fehérjék és a laktóz vesztesége elhanyagolható volt a művelet során.

SUÁREZ et al. (2009) a témához kapcsolódó második cikkükben már nem csak a fenti két anyag nanoszűrését vizsgálták, hanem a nanoszűrés és szakaszos diaszűrés kombinációját is. Savónál a több vegyértékű ionok visszatartása közel 100 % volt, az egy vegyértékű kationoké ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) 80 és 60 % között változott a nanoszűréses besűrítés alatt, a kloridion visszatartása 40 %-ról

indult és 4-es sűrítési aránynál negatívba ment át, így összesen a hamutartalom 27 %-át távolították el a sűrítmenyből. A tejpermeátum esetén kisebb volt az ionok visszatartása, ami valószínűleg annak köszönhető, hogy a savó szűrésekor a membrán felületén a fehérjékből képződő gélréteg egy plusz szűrőréteget jelentett, emellett az ionok komplexet is képezhettek a fehérjékkel. Az ioneltávolítás hatékonyságának fokozása érdekében a besűrités végén, 4-es sűrítési aránynál ionmentes vizet öntöttek a sűrítmenyhez visszaállítva a kiindulási térfogatot, majd újra besűritették az elegyet. Ezt követően még egyszer megismételték a visszahígítás-sűrités lépéseket. Az első diaszűrés lépés végére 37 %-ra sikerült javítani a sóalanítás mértékét, a második lépés viszont már nem okozott szignifikáns változást, ezért a szerzők – a megnövekedett vízigény és a laktóz vesztesége miatt is – nem javasolják ennek alkalmazását.

REKTOR és VATAI (2004) Mozzarella savóval végzett kísérleteik során megállapították, hogy a mikroszűrés alkalmas a savó kíméletes sterilizálására, hiszen a permeátum mintáiból sem MRS, sem YEPD táptalajon nem volt kimutatható telepképző egység. A szerzők a savó feldolgozására három lehetőséget vázolnak, melyekben az első lépés, a mikroszűrés a közös. A mikroszűrés után vagy nanoszűréssel lehet a savót koncentrálni, vagy fordított ozmózissal, vagy ultraszűrés és nanoszűrés kombinált alkalmazásával.

ATRA et al. (2005) a műveleti paraméterek (transzmembrán nyomáskülönbség, hőmérséklet, sűrítmeny térfogatárama) hatását vizsgálták sovány tej és tejsavó ultraszűrésére, valamint az UF permeátum nanoszűrésére. Savó nanoszűrésekor a hőmérséklet emelése csökkentette a tejcukor visszatartását, ami a veszteség növekedését, így a laktózkhozatal csökkenését idézte elő. Folyamatábrát is közölnek a tej és a savó hasznosítására: 100 kg friss tejből, mely 3,5 % fehérjét és 5 % tejcukrot tartalmaz, 20 kg sajt állítható elő 18-20 % fehérjetartalommal. A sajtgyártáshoz friss tejet, a tej és a savó UF retentátumát vezetik. A tej és a savó UF permeátumát nanoszűrik: 16 kg sűrítmeny keletkezik 20-25 % laktóztartalommal és 64 kg szűrllet 0,1-0,2 % laktóztartalommal.

A Serpa nevű portugál juhsajt "másodlagos" savója a gyártási technológia következtében nagy mennyiségű NaCl-ot tartalmaz, emiatt vezetőképessége is kiugró (23,3 mS/cm) a savók átlagos adatait tekintve. MINHALMA et al. (2007) a Serpa savóját a zsír eltávolítása után NFT50 típusú membránon sűritették be, mely alkalmas volt a savó részleges sóalanítására, miközben a laktóztartalmat ötszörösére növelték a sűrítmenyben. Az összes szervesanyag visszatartása a besűrités folyamán – bár enyhén csökkent – végig 98 % felett maradt.

Az irodalmi adatokat összegezve elmondható, hogy a szerzők szükségesnek tartják a diaszűrés alkalmazását a hatékonyabb sóalanítás érdekében, ugyanakkor a legnagyobb arányú NaCl-eltávolítást bemutató cikkek jelentős laktózvesztésről is beszámolnak, ami újra felveti a

megfelelő visszatartású membrán kiválasztásának problémáját. A képződött permeátum mosóvízként, technológiai vízként is használható, vagy a csatornába is engedhető. Amennyiben a szűrlet szárazanyag-tartalma túl magas, utókezelése (pl. RO-val) mindenképp szükséges.

### 2.2.7. A koncentráció-polarizáció jelensége, a nanoszűrő membrán eltömődése

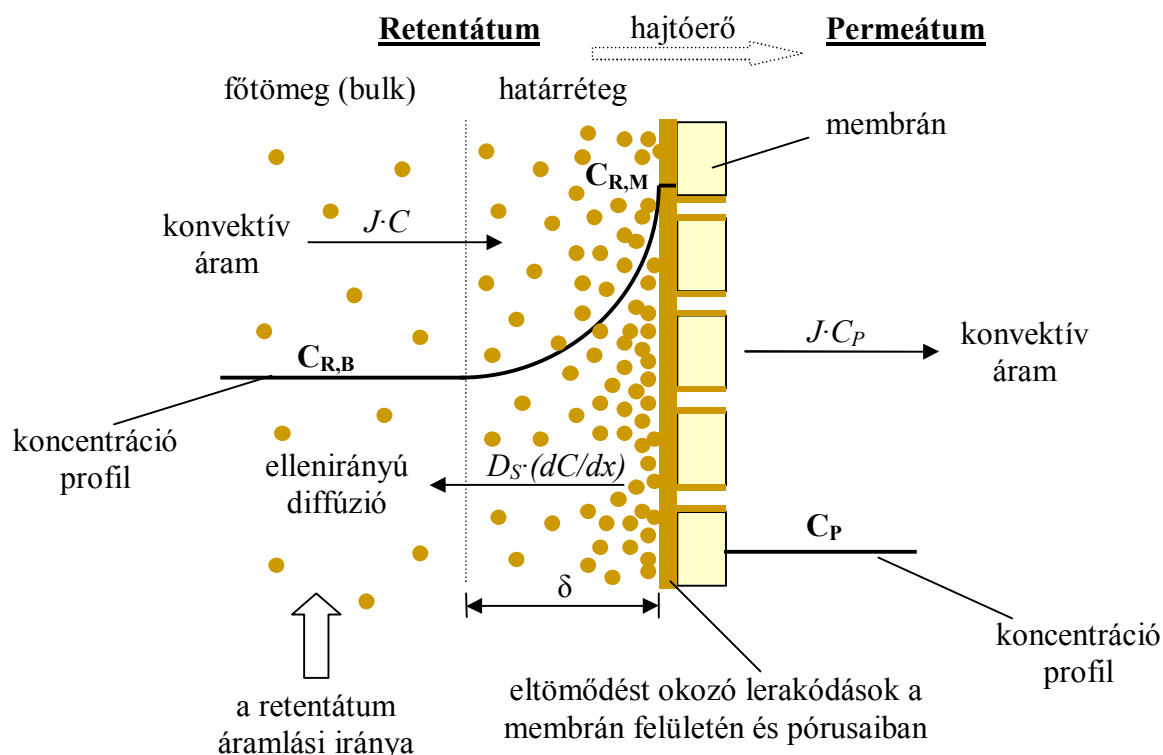
A szétválasztás során nyomás hatására a folyadékelegyek szilárd összetevői a membrán sűrítmény oldali felületéhez vándorolnak, ahol a membrán pórusainál nagyobb részecskék felhalmozódnak, és kialakul egy határréteg (boundary layer, dinamikus membránnak is nevezik), melyben az oldott anyagok koncentrációja nagyobb lesz, mint a sűrítmény főtömegében. A koncentráció-különbség miatt a szűrlet konvektív áramlásával ellentétes irányú diffúziója indul meg az oldott komponenseknek a határrétegtől vissza a sűrítmény főtömege (bulk) felé. A sűrítmény és a szűrlet oldal közötti ozmózisnyomás-különbséget így nem a retentátum főtömegének és a permeátumnak a koncentráció-különbsége határozza meg, hanem a retentátum főtömege és a membrán között elhelyezkedő határrétegnek, valamint a permeátumnak a koncentráció-különbsége. A fenti jelenséget nevezzük *koncentráció-polarizációnak* (5. ábra). Állandósult állapotot és lamináris határréteget feltételezve a rétegen keresztüli oldott anyag-transzport felírható az ún. filmelmélet szerint:

$$J \cdot C = J \cdot C_P - D_S \frac{dC}{dx} \quad (10)$$

Az integrálást elvégezve, melynek határai  $C$ -re  $C_{R,M}$  és  $C_{R,B}$ , valamint  $x$ -re 0 és  $\delta$ :

$$J = \frac{D_S}{\delta} \cdot \ln \left( \frac{C_{R,M} - C_P}{C_{R,B} - C_P} \right) = k_S \cdot \ln \beta \quad (11)$$

Ahol  $J$  a szűrletfluxus [ $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $C_{R,M}$  az oldott anyag koncentrációja a határréteg membrán felé eső szélén [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $C_{R,B}$  az oldott anyag koncentrációja a retentátum főtömegében [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $C_P$  az oldott anyag koncentrációja a permeátumban [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $D_S$  az oldott anyag diffúziós állandója [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $\delta$  a határréteg vastagsága [ $\text{m}$ ],  $k_S$  az oldott anyag anyagátadási tényezője [ $\text{m}/\text{s}$ ] és  $\beta$  a koncentráció polarizáció nagyságát kifejező viszonyszám [-].



5. ábra: A koncentráció polarizáció és az eltömődés jelensége keresztáramú nanoszűrősnél

Az *eltömődés* (fouling) során – melyhez hozzájárul a koncentráció polarizáció – a membrán külső felületére és/vagy a pórusaiba az elegy szilárd részecskéi rakódnak le, rontva ezáltal a membrán átteresztőképességét, ami a szűrletfluxus csökkenésében nyilvánul meg (5. ábra). Az eltömődésnek az alábbi típusait különböztethetjük meg, melyek közül egyszerre több is elő szokott fordulni: szerves anyagok adszorpciója a membrán anyagán, szerves anyagok okozta gélréteg képződése, lepény képződése, a pórusok eldugítása, szervetlen anyagok (pl. kalcium-sók) kicsapódása és lerakódása (scaling), biofilm képződése. A membrán felületén képződött lerakódások is kvázi szűrőréteggént működnek, módosítják a membrán szelektivitását. Az eltömődés kialakulásának mértéke csökkenthető a szűrőendő elegy előkezelésével, valamint a megfelelő membrán, membránmodul és üzemeltetési paraméterek kiválasztásával (SCHÄFER et al. 2005).

A koncentráció polarizáció és az eltömődés okozta fluxuscsökkenés leírására alkalmazható a *soros ellenállás modell* és az *oszmózisnyomás modell*. A két modell alapján egy adott időpontban a szűrletfluxust megadja a szétválasztási folyamat hajtóerejének és ellenállásának a hányadosa. Tiszta (ionmentes) víz nanoszűrése során a hajtóerő a transzmembrán nyomáskülönbség lesz, míg az ellenállást egyedül a membrán anyaga fogja képezni:

$$J_W = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot R_M} \quad (12)$$

Ahol  $J_W$  a vízfluxus [ $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $\Delta p_{TM}$  a transzmembrán nyomáskülönbség [Pa],  $\eta$  a víz dinamikai viszkozitása [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] és  $R_M$  a tiszta membrán ellenállása [ $1/\text{m}$ ].

Folyadékegyek nanoszűrésekor a hajtóerőt csökkenteni fogja a sűrítmény oldali és a szűrlet oldali ozmózisnyomások különbsége, mivel a sűrítmény ozmózisnyomása jóval nagyobb a szűrleténél. A folyamat összes ellenállását a tiszta membrán ellenállásának, a koncentráció polarizáció okozta ellenállásnak, valamint az eltömődés okozta ellenállásnak az összege fogja jelenteni:

$$J_P = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta \cdot (R_M + R_{CP} + R_{FO})} \quad (13)$$

Ahol  $\Delta \pi$  az ozmózisnyomás-különbség [Pa],  $R_{CP}$  a koncentráció polarizáció okozta ellenállás [ $1/\text{m}$ ],  $R_{FO}$  az eltömődés okozta ellenállás [ $1/\text{m}$ ], utóbbi a szétválasztandó elegytől és az üzemeltetési paramétereiktől függően több tagból tevődhet össze.

A koncentráció polarizáció azontúl, hogy elősegíti a membrán eltömődését, csökkenti az oldott anyagok visszatartását és a szűrés hajtóerejét. A határréteg főtömeghez képest megnövekedett oldott anyag-tartalma fogja ugyanis meghatározni (vagyis növelni) a permeátum oldott anyag-tartalmát, így a (3) egyenlet alapján számított visszatartásra kisebb értéket kapunk, mintha a sűrítmény főtömeg érintkezne közvetlenül a szűrlettel. A hajtóerő csökkenése a fejezet elején ismertetett ozmózisnyomás-különbség emelkedése révén valósul meg, mely által kisebb lesz a (13) egyenlet számlálója. A jelenség kialakulása mérsékelhető pl. a retentátum áramlási sebességének növelésével (a Reynolds szám növelésével), statikus keverő használatával, a membránmodul vibráltatásával, forgatásával (FRAPPART et al. 2006, KERTÉSZ et al. 2010), ultrahang vagy pulzáló elektromos mező alkalmazásával. A koncentráció polarizáció okozta fluxuscsökkenés megszüntethető, ha a határréteget vízzel lemoszuk a membrán felületéről, az eltömődés viszont csak vegyszeres tisztítással távolítható el. Amennyiben a vegyszeres tisztítás után sem sikerül visszaállítani az eredeti vízfluxust, azt jelenti, hogy a membrán irreverzibilis változáson ment keresztül. A membrán termelékenységének folyamatos romlása egy idő után elér egy olyan értéket, ahol szükségessé válik a membrán cseréje. A fenti okok miatt a koncentráció polarizáció és az eltömődés folyamatának megértése, hatásuk minimálisra csökkentése az egyik legintenzívebben kutatott terület a membrántechnikán belül, hiszen a két jelenség kezelése alapvetően meghatározza a nanoszűrés műveletének versenyképességét.

Szerves anyagú membránok esetén tejsavó keresztáramú szűrésekor az eltömődésért leginkább a fehérjemolekulák okolhatók, amik adszorbeálódnak a membrán felületén és pórusaiban. A kalcium-foszfát kicsapódása szintén jelentős problémát okoz, ami főleg a magasabb

ásványianyag-tartalmú savanyú savónál jelent gondot. A lipideknek, laktóznak és kisebb nitrogéntartalmú vegyületeknek (peptidek, urea, aminosavak) csak csekély szerepe van az eltömődésben.

JEANTET et al. (2000) a permeátum fluxusának és a membrán felületén ébredő nyírófeszültségnek a hatását vizsgálták a membrán eltömődésére és szelektivitására édes savó keresztáramú nanoszűrése során. Állandó sűrítési arányt feltételezve a permeátum fluxus szabályozza a konvekciós anyagtranszportot a membrán irányába, míg a nyírófeszültség a sűrítmény főtömege felé irányuló diffúziós anyagtranszportért felelős. A szerzők különböző fluxus/nyírófeszültség arányokhoz meghatározták az eltömődés mértékét, és azt találták, hogy egy kritikus érték az adatsort két tartományra osztja: a kritikus fluxus/nyírófeszültség arány alatt a diffúziós anyagvándorlás a domináns a konvektívhez képest, és a fluxus/nyírófeszültség arány alig van hatással az eltömődésre (az itt kialakult koncentráció polarizációs réteg vékony, tömör, valószínűleg kevésbé tudja a kisméretű részecskéket megkötni). A kritikus érték felett a konvektív anyagáramlás a meghatározó, az arány növekedésével az eltömődés mértéke rohamosan emelkedik (a koncentráció polarizációs réteg ebben az esetben vastagabb, de lazább szerkezetű). A magas fluxus/nyírófeszültség arány a szelektivitást is kedvezőtlenül befolyásolta: a határrétegben feldúsuló, negatív töltésű fehérjemolekulák az egy vegyértékű kationokat magukhoz vonzották, míg a klorid ionokat a negatív töltésű felület taszította, ezáltal az egy vegyértékű ionok visszatartása növekedett. A tejcukor visszatartása ezzel ellentétesen változott, a túlságosan magas laktózkoncentráció a határrétegben a laktóz molekuláinak átáramlását segítette elő a permeátumba. A kritikus érték alatt sokkal gazdasági szempontból nem érdemes üzemeltetni a berendezést, mivel ekkor az alacsony fluxust nagy szűrőfelülettel kellene egyensúlyozni.

RICE et al. (2006) sovány tej ultraszűrésekor keletkezett permeátumot nanoszűrtek, a hőmérséklet és a pH membrán eltömődésére gyakorolt hatását tanulmányozták úgy, hogy mind a permeátumot, mind a retentátumot visszakeringtették a táptartályba. Eredményeik alapján a pH-nak volt nagyobb hatása az eltömődésre, 8,3-es pH-n egy óra alatt a fluxus a kiindulási érték 40 %-a alá csökkent, míg 5,5-es pH-n csupán 20 %-os volt a csökkenés a 2,5 órás mérés végére. Magas pH-n a jelentős fluxuscsökkenést a kalcium-foszfát kiválása eredményezte, mely lerakódott a membrán felületére és eltömítette annak pórusait.

A savóban lévő fehérjék jelentősen hozzájárulnak a nanoszűrő membrán eltömődéséhez, amit SUÁREZ et al. (2009) is igazoltak, amikor tejsavónak és ultraszűrt tej permeátumának (mely nem tartalmazott fehérjét, de ásványianyag- és tejcukortartalma hasonló volt a tejsavóéhoz) fluxusait hasonlították össze nanoszűréses besűrítés során, és az utóbbi anyagra kaptak nagyobb értékeket.



A tejsavó sóatlanítására használt nanoszűrő membránok gyakorlatilag csak az egy vegyértékű ionok számára járhatóak át, a több vegyértékű ionokat és a náluk nagyobb, töltéssel rendelkező komponensek (pl. fehérjék) döntő többségét a membrán visszatartja. A savóban az egy vegyértékű ionok közül a  $K^+$ , a  $Na^+$  és a  $Cl^-$  fordul elő nagyobb mennyiségben. A szűrlet semleges volta úgy valósulhat meg, ha a kationok mellett anionok is átáramlanak a membránon, azonban a savó negatív töltéssel rendelkező összetevői közül a membrán csupán a kloridion számára átjárható (6. ábra). Ennek következtében a kloridionok adott esetben "kénytelenek" a koncentráció-gradiensükkel szembe mozogni, hogy ellensúlyozzák a kationok pozitív töltés-többletét a permeátumban, ami negatív kloridion-visszatartást eredményez (CUARTAS-URIBE et al. 2009, KELLY és KELLY 1995, SUÁREZ et al. 2006, TSURU et al. 1991). A Donnan-hatás tejsavó nanoszűrésekor előnyt jelent, hiszen egyik célunk a savósűrítmény részleges sóatlanítása.

### 2.2.9. Tejsavó nanoszűrésének modellezése

Elektrolitok nanoszűrő membránon keresztüli transzportjának leírására eddig számos modellt alkottak meg, illetve használtak a kutatók, úgymint a *tértöltés (space charge)* modellt, a *Teorell-Meyer-Sievers* modellt, az *elektrosztatikus- és térbeli gátlás (electrostatic and steric hindrance)* modellt, a *Donnan-Steric Partitioning Pore* modellt, a *SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion)* modellt és a *Spiegler-Kedem-Katchalsky* modellt (BHATTACHARJEE et al. 2001, BOWEN et al. 1997, BOWEN és WELFOOT 2002, KOTER 2006, PONTALIER et al. 1999, SCHAEPE et al. 1999, SZYMCZYK és FIEVET 2005, WANG et al. 1995, WANG et al. 1997). A fenti modellek nem teljesen függetlenek egymástól, több modell is felhasználja ugyanazokat az alapegyenleteket.

Egy sokkomponensű sóoldatban az egyes ionok visszatartása különbözik a biner sóoldatokban mért visszatartásoktól, emellett a visszatartást a sókoncentráció is befolyásolja. Ezen okok miatt nehéz biner sóoldatokban mért adatok alapján megbecsülni egy nanoszűrő membrán szelektivitását többkomponensű oldatok (pl. tej és tejsavó) szétválasztására. VAN DER HORST et al. (1995) megalkottak egy, a kibővített *Nernst-Planck* egyenleten (az egyenletet a 2.2.4. fejezetben ismerttettem) alapuló modellt biner és terner sóoldatok szűrésekor mért visszatartások leírására, melynek alkalmazhatóságát ultraszűrte tejsavó permeátumára is vizsgálták. A sűrítvány membrán melletti határretegében az anyagátadási tényező értéke egy nagyságrendbe esett az ionfluxussal, ezért a koncentráció-polarizáció hatását is figyelembe kellett venni. Terner sóoldatra – amelyben az oldószeren kívül három, a membránon átjutni képes ion van – négyparaméteres modellt kaptak, amit egyszerűsítések révén háromparaméteresre redukáltak. A tejsavó sokféle iont tartalmaz, viszont a szerzők az ultraszűrte savó permeátumát is terner sóoldatként kezelték: az egy vegyértékű kationok együttesen alkották az első komponenst, a két vegyértékű kationok a második



komponenst, míg az összes anion  $\text{Cl}^-$ -es egyenértékű töltéssel a harmadik komponenst. A három "mesterséges" komponens visszatartásait a fluxus függvényében ábrázolva elmondható, hogy a modell alapján kapott görbék jól illeszkedtek a mért értékekre.

VAN DER HORST et al. (1995) "csupán" az ionok visszatartását modellezték, a tejsavóban lévő laktóz visszatartásának leírására CUARTAS-URIBE et al. (2007) vállalkoztak. Alapanyagként laktóz modelloldatot és – az előző szerzőkhöz hasonlóan – ultraszűrt tejsavó-permeátumot használtak. A *Donnan-Steric Partitioning* modellt és a *Kedem-Spiegler* modellt is alkalmazták, előbbi alapja a kibővített *Nernst-Planck* egyenlet, utóbbi pedig a membránon keresztüli transzport termodinamikai leírásán alapszik:

$$J_p = -L_p \left( \frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (16)$$

$$J_i = -P_i \frac{dC_i}{dx} + (1 - \sigma) \cdot C_i J_p \quad (17)$$

Ahol  $J_p$  a permeátum fluxusa [ $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $L_p$  a hidrodinamikai permeabilitási együttható [ $\text{m}^2/(\text{s}\cdot\text{Pa})$ ],  $p$  a nyomás [Pa],  $\pi$  az ozmózisnyomás [Pa],  $\sigma$  a reflexiós együttható [-],  $x$  a membrán vastagsága [m],  $J_i$  az  $i$  komponens moláris fluxusa [ $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $P_i$  a permeabilitási együtthatója [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] és  $C_i$  a koncentrációja [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ].

A laktóz visszatartása kisebb volt a tejsavó permeátumában, mint a modelloldatban, amit a sók jelenlétében végbemenő pórustágulással magyaráztak. Mindkét modelltől számított görbe jól illeszkedett a visszatartás-fluxus függvények mérési pontjaira, de a *Kedem-Spiegler* modell görbéjének alakja jobban követte a mérési pontokat. Annak ellenére is igaz volt ez, hogy a *Kedem-Spiegler* modell nem ad információt a membrán szerkezetéről, míg a *Donnan-Steric Partitioning* modell figyelembe veszi a membrán töltését, vastagságát és a pórusok méretét is, mely adatok hozzájárulnak az anyagtranszport mechanizmusának jobb megértéséhez.

SUÁREZ et al. (2009) szintén vizsgálták tejsavó sóalanítását nanoszűréssel, azonban a *Donnan-Steric Partitioning* modellt csak laktóz- és KCl-modelloldatokra alkalmazták, a savó összetevőire nem.

### 2.2.10. A diaszűrés modellezése

Az alábbiakban először röviden említek néhány példát, ahol a szerzők a diaszűrés műveletének matematikai leírásával foglalkoztak, majd részletesebben ismertetem a KOVÁCS et al. (2008, 2009) által kidolgozott modellt, hiszen közös munkánk során ezt a modellt használtuk a tejsavós kísérletek leírására.

WANG et al. (2008) olyan modellt fejlesztettek ki mind szakaszos, mind folyamatos diaszűrésre (elő- és végsűritést is alkalmaztak), mellyel le tudták írni a mikrokomponensek (melyeket el kell távolítani) koncentrációját a sűrítményben és a mikrokomponensek kihozatalát a szűrletben – mindkettőt a hígítási arány függvényében. A modellt alkalmazták "Cephalosporin C" fermentléből történő kinyerésének és tisztításának leírására.

BOWEN és MOHAMMAD (1998) sók eltávolítását modellezték festékmolekulák mellől nanoszűrő membránt alkalmazva. A legjobb eredményt akkor kapták, amikor először az elérni kívánt festéktartalomig besűritették az oldatot, majd ezt követően diaszűrték.

ASBI és CHERYAN (1992) olyan modelleket alkottak, melyekkel ultraszűréses besűritésre és folytonos diaszűrésre lehet meghatározni a művelet idejét és a permeátum térfogatát. Az optimális eljárás a modellek szerint a két eljárás kombinálásánál adódik, amikor a diaszűrést elősűrités előzi meg.

A matematikai modellezéseknél gyakran élnek azzal a feltételezéssel, hogy a vizsgált komponensek visszatartása konstans a művelet során, ez viszont sokszor pontatlan eredményekhez vezet. KOVÁCS et al. (2008, 2009) olyan numerikus módszert ajánlanak, mellyel modellezni lehet a szakaszos és félfolyamatos üzemű membrános eljárásokat.

A modellezés alapjául a differenciál-egyenlet formájában felírt anyagmérlegek szolgálnak. A permeátum térfogatárama egy adott időpillanatban felírható a szűrletfluxus és a membránfelület szorzataként:

$$\frac{dV_P}{dt}(t) = J(t) \cdot A \quad (18)$$

A táptartályban lévő elegyhez vezetett dializáló oldószer térfogatárama:

$$\frac{dV_D}{dt}(t) = \alpha \cdot \frac{dV_P}{dt}(t) \quad (19)$$

$\alpha = 0$  az elegy besűritése során, amikor nem vezetünk oldószert a táptartályba;  $\alpha = 1$  állandó térfogatú (folytonos) diaszűrés esetén, ekkor az oldószer és a permeátum térfogatárama megegyezik;  $0 < \alpha < 1$  változó térfogatú diaszűrésnél, amikor az oldószer térfogatárama a szűrlet térfogatáramánál kisebb.

A táptartályban lévő elegy térfogatának változása az idő függvényében:

$$\frac{dV_F}{dt}(t) = \frac{dV_D}{dt}(t) - \frac{dV_P}{dt}(t) \quad (20)$$

Szintén felírható anyagmérleg az oldott komponensekre:

$$\frac{d}{dt} V_F(t) \cdot C_{F,i}(t) = \frac{dV_D}{dt}(t) \cdot C_{D,i}(t) - \frac{dV_P}{dt}(t) \cdot C_{P,i}(t) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

A (21) egyenlet jobb oldalának első tagja zérus, ha a dializáló oldószer "tisztá", azaz nem tartalmaz oldott anyagot. A (21) egyenlet az alábbi formában is írható:

$$\frac{dV_F}{dt}(t) \cdot C_{F,i}(t) + V_F(t) \cdot \frac{dC_{F,i}}{dt}(t) = \frac{dV_D}{dt}(t) \cdot C_{D,i}(t) - \frac{dV_P}{dt}(t) \cdot C_{P,i}(t) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (22)$$

A (18) és (19) egyenleteket a (20) egyenletbe helyettesítve kapjuk:

$$\frac{dV_F}{dt}(t) = (\alpha - 1) \cdot J(t) \cdot A \quad \text{és} \quad V_F(0) = V_F^0 \quad (23)$$

A (18), (19) és (23) egyenleteket a (22) egyenletbe helyettesítve, valamint az  $i$  komponens permeátumban mért koncentrációját a visszatartással kifejezve a (24) egyenlethez jutunk:

$$V_F(t) \cdot \frac{dC_{F,i}}{dt}(t) = J(t) \cdot A \cdot [\alpha \cdot C_{D,i}(t) + C_{F,i}(t) \cdot (R_i(t) - \alpha)] \quad \text{és} \quad C_{F,i}(0) = C_{F,i}^0 \quad (24)$$

A (23) és (24) egyenletek leírják a táptartályban lévő elegy térfogatának és koncentrációjának változását az idő függvényében. Előnyük, hogy besűrítés, állandó- vagy változó térfogatú diaszűrés jellemzésére egyaránt alkalmasak.

A (18) – (24) egyenletekben  $V_P$  a permeátum térfogata [ $\text{m}^3$ ],  $V_D$  a dializáló oldószer térfogata [ $\text{m}^3$ ],  $V_F$  a betáplálás/retentátum térfogata [ $\text{m}^3$ ] (a szerzők itt retentátum alatt csak a végsűrítményt értik, a többi esetben a "feed" elnevezést használják),  $t$  az idő [s],  $J$  a permeátum fluxusa [ $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $A$  a membrán felülete [ $\text{m}^2$ ],  $\alpha$  a dializáló oldószer és a permeátum térfogatáramának aránya [-],  $C_{P,i}$  az  $i$  komponens koncentrációja a permeátumban [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $C_{D,i}$  a koncentráció a dializáló oldószerben [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $C_{F,i}$  a koncentráció a betáplálásban/retentátumban [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] és  $R_i$  az  $i$  komponens visszatartása [-].

A (23) és (24) egyenletek – melyekben adott a kezdetiérték-probléma is – numerikusan megoldhatók például az előrelépő *Euler-módszerrel* vagy a *Runge-Kutta-módszerrel*. Előbbi módszernél a membrános művelet teljes idejének  $[0, t_{\text{végső}}]$  intervallumát felosztva  $[t_n, t_{n+1}]$  részintervallumokra (ahol  $n = 0, 1, \dots, N-1$  és  $t_0 = 0, t_N = t_{\text{végső}}$ )  $t_{n+1}$  a  $t_{n+1} = t_n + \Delta t_{n+1}$  egyenlet alapján számítható. A  $t_n$  időpontban a térfogatokra és koncentrációkra felírható az alábbi közelítés:  $V_F^n \approx V_F(t_n)$  és  $C_{F,i}^n \approx C_{F,i}(t_n)$ , mely érvényes a permeátumra és a dializáló oldószerre is. A  $t_{n+1}$  időpontban a térfogatok és a koncentrációk az előző időpont adataiból számolhatók. Fentiek alapján  $t_{n+1}$  időpontban a táptartályban lévő elegy térfogata és koncentrációja:

$$V_F^{n+1} = V_F^n - \Delta V_P^n + \Delta V_D^n \quad (25)$$

$$V_F^{n+1} \cdot C_{F,i}^{n+1} = V_F^n \cdot C_{F,i}^n - \Delta V_P^n \cdot C_{P,i}^n + \Delta V_D^n \cdot C_{D,i}^n \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (26)$$

A (25) és (26) egyenletek megoldásához ismerni kell a következő adatokat: a szétválasztandó elegy kiindulási térfogatát és a vizsgálni kívánt komponensek kiindulási koncentrációját, a dializáló oldószer és a permeátum térfogatáramának arányát ( $\alpha$ ), a dializáló oldószer összetételét, a művelet

idejét és a permeátum térfogatát. A szimuláció végén ugyanolyan eredményt kapunk, ha a művelet ideje helyett a permeátum térfogatát osztjuk fel részintervallumokra a kezdeti zérus érték és a végső térfogat között.

Ezzel a módszerrel egyaránt lehet szimulálni a besűrítést, az állandó térfogatú diaszűrést és a változó térfogatú diaszűrést. A különálló műveletekből felépíthető egy többlépcsős folyamat, ahol az egyes műveletek száma és sorrendje tetszőlegesen választható; a következő lépés belépő független változóit az előző lépés kimenete adja. A módszer további előnye, hogy a dializáló oldószer koncentrációja is megadható, vagyis nem csupán tiszta oldószer esetén használható.

A kísérleteket állandó hőmérsékleten, nyomáson és állandó térfogatáram mellett végezték, ezért feltételezték, hogy a fluxus és az oldott anyagok visszatartásai egyedül a mindenkori sűrítmény oldali koncentrációk függvényei. A modell előnye, hogy kibővíthető olyan – ebben az esetben állandónak tekintett vagy elhanyagolt – paraméterekkel, amik szintén hatással vannak a fluxusra és a visszatartásra, ezek például a hőmérséklet, a nyomás, a pH, a koncentráció-polarizáció, a pórusméret-eloszlás.

A numerikus módszer alkalmazásakor ismerni kell a fluxus-koncentráció és a visszatartás-koncentráció függvényeket. Az összefüggéseket kísérleti adatokból vagy a 2.2.9. fejezetben már említett modellekből (pl. *Donnan-Steric Partitioning Pore* modell, *Spiegler-Kedem-Katchalsky* modell) is meg lehet határozni. Komplex rendszereknél az elméleti modellek sokszor pontatlanul írják le a folyamatokat, a kísérleti adatok ellenben – viszonylag kisszámú adat esetén is – megbízható eredményt szolgáltatnak. KOVÁCS et al. (2008, 2009) szacharóz és NaCl vizes modelloldataival végeztek méréseket, emellett azonban elméleti modelleket is felhasználtak a szimulációhoz. A fluxus-koncentráció és a visszatartás-koncentráció függvényeket a mérési adatokból úgy kapták meg, hogy a fluxusokat és a visszatartásokat is ábrázolták mind a cukor-, mind a sókoncentráció függvényében, és az ábrázolt pontokra felületeket illesztettek. Pontos összefüggéseket csak akkor kaphatunk, ha a kísérletet, melyből az illesztésnél használt pontok származnak, gondosan megtervezzük. A szerzők szerint erre a célra megfelelő eljárás az elegy szakaszos diaszűrése: az elegy besűrítése adott térfogatra, majd visszahígítása a kiindulási térfogatra, és e két lépés többszöri megismétlése. Fontos, hogy a besűrítés-visszahígítás lépései során ugyanazon időpontban vegyünk mintát a táptartályból és a szűrletből.

A megfelelő összefüggések birtokában elvégezték a szimulációt állandó- és változó térfogatú diaszűrésre is. A permeátum fluxusát és az oldott anyagok koncentrációját a művelet idejének függvényében ábrázolva a modellek jól illeszkedtek a mérési pontokra mindkét típusú diaszűréses eljárásnál, függetlenül attól, hogy elméleti modelleket vagy kísérletekből nyert adatokat használtak a fluxusok és visszatartások leírására, bár előbbi esetben nagyobb volt az eltérés a modellek és a mért értékek között.

### 3. A MEGOLDANDÓ FELADATOK ISMERTETÉSE

Munkám célja különböző nano- és diaszűrési eljárások vizsgálata volt, melyekkel egy berendezés alkalmazásával megvalósítható olyan savósűrítmény előállítása, ami koncentráltan tartalmazza a tejsavó értékes komponenseit, ugyanakkor szárazanyag-tartalmán belül az ásványi anyagok – elsősorban a NaCl – kisebb hányadot képviselnek, mint a kiindulási nyers savó szárazanyag-tartalmában. Kísérleteimet édes és savanyú savóval is elvégeztem, a részleges sótelenítés a nagyobb ásványianyag-tartalommal rendelkező savanyú savónál még fontosabb, mint az édes savónál. Több paraméter összehasonlítása révén próbáltam választ adni arra, hogy a fenti cél az általam vizsgált eljárások közül leginkább melyikkel valósítható meg. Kutatómunkám az alább felsorolt részfeladatokra tagolható:

- Az üzemeltetési paraméterek (transzmembrán nyomáskülönbség, hőmérséklet, a retentátum recirkulációs térfogatárama) szűrletfluxusra gyakorolt hatásának vizsgálata.
- Édes és savanyú tejsavó diaszűrés nélküli besűritése laboratóriumi nanoszűrő berendezésen. A permeátum fluxusának, valamint a besűrités alatt vett minták alapján a savókomponensek koncentrációjának, visszatartásának és sótelenítési fokának nyomon követése mind a szűrletben, mind a sűrítményben a sűrítési arány függvényében. A szűrlet és a sűrítmény fajlagos vezetőképességének nyomon követése a sűrítési arány függvényében.
- Édes és savanyú tejsavó besűritése nanoszűrés és szakaszos diaszűrés kombinálásával: koncentráció adott sűrítési arányig nanoszűrő membránon keresztül, majd visszahígítás ionmentes vízzel a kiindulási térfogatra, az előző két lépés kétszeri megismétlése. A diaszűrés nélküli besűritésnél említett, mért és számított paraméterek nyomon követése az elvett permeátum térfogatának függvényében.
- Édes és savanyú tejsavó besűritése nanoszűrés és változó térfogatú diaszűrés kombinálásával: az elvett permeátum mennyiségénél kevesebb ionmentes víz adagolása a retentátumhoz, a kísérletek elvégzése  $\alpha = 0,5$  és  $\alpha = 0,75$  arányok mellett.
- A kétféle savó viselkedésének összehasonlítása, az általam kapott eredmények összevetése a szakirodalomban találhatóakkal, és külön fejezetben a fenti eljárások összehasonlítása.
- 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség hatásának tanulmányozása édes tejsavó diaszűrés nélküli besűritésére a korábbtól eltérő berendezésen és membránon.
- A soros ellenállás modell alkalmazhatóságának vizsgálata édes tejsavó besűrités közbeni szűrletfluxusának leírására.
- A savanyú savó diaszűrési kísérleteinek koncentráció-alapú matematikai modellezése a válaszfelület (hatásfelület) módszerének segítségével.

## 4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

### 4.1. A tejsavó besűrítése és diaszűrése során felhasznált anyagok és berendezések

A kísérletekhez használt savanyú túrosavót és édes sajtsavót a Sole-Mizo Zrt. szegedi, illetve bácsbokodi üzeme biztosította. A nyers, feldolgozatlan savók vizsgált összetevőinek koncentrációját a 8. táblázat tartalmazza. A diaszűréshez szükséges dializáló oldószer ionmentes víz volt, melyet egy fordított ozmózis berendezés és ioncserélő gyanta sorbakapcsolásával állítottam elő.

8. táblázat: A kísérletekhez használt savanyú és édes tejsavó összetétele (saját mérések alapján)

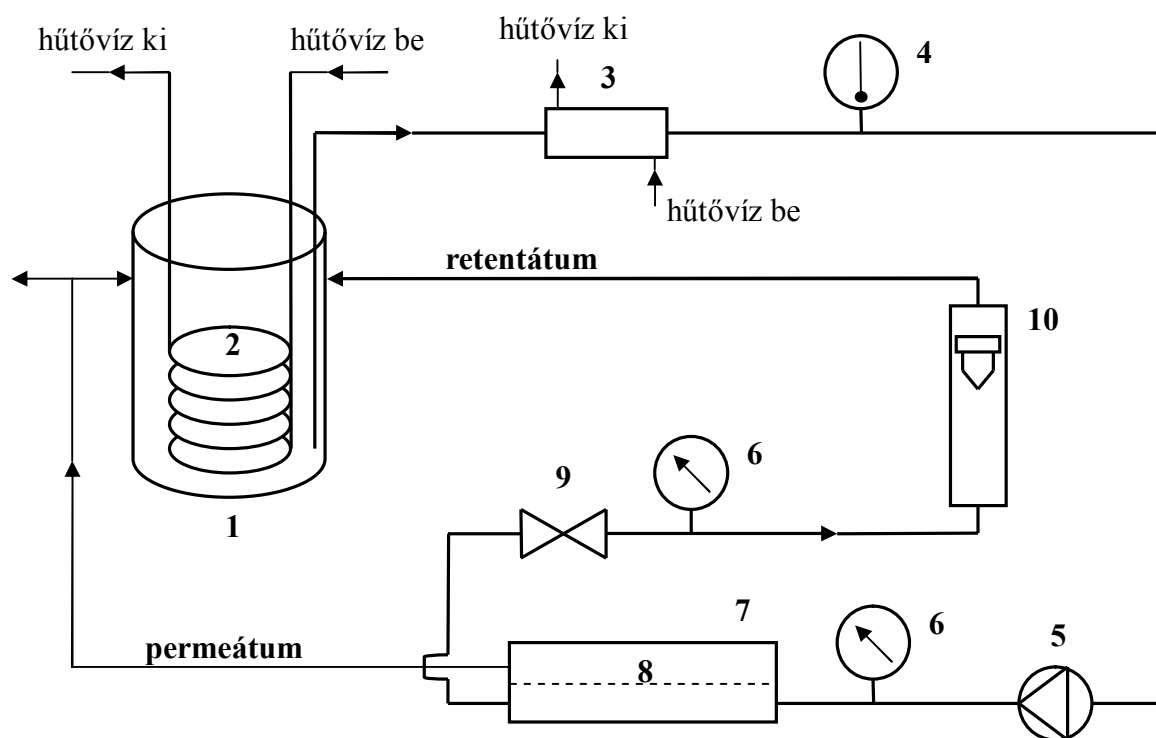
Összetevők	Túrosavó	Sajtsavó
Összes szárazanyag [%]	6,0-6,4	5,6-6,0
Tejcukor (laktóz) [%]	4,05-4,25	4,00-4,25
Összes fehérje [%]	0,80-0,89	0,71-0,76
Valódi fehérje [%]	0,54-0,59	0,50-0,54
Tejsír [%]	0,15-0,35	0,10-0,35
Ásványi anyagok		
Cl [ppm]	1500-1560	1180-1290
Na [ppm]	370-405	320-370
K [ppm]	1450-1515	1250-1410
Ca [ppm]	925-1005	245-310
Mg [ppm]	84-92	55-72
P [ppm]	630-710	335-395
pH	4,8-4,9	5,9-6,0
Fajlagos vezetőképesség [mS/cm]	9,1-9,2	5,70-6,15

A mérések során alkalmazott nanoszűrő membránok jellemzői a 9. táblázatban láthatók. Mindkét típus polimerből készül, és a gyártó által megadott tesztkörülmények mellett legalább 95 %-ban visszatartja a tejcukrot és a több vegyértékű ionokat. A membránokat nem a gyártó által forgalmazott modulok formájában használtam fel, hanem az általam használt berendezések moduljaihoz vágtam méretre őket.

9. táblázat: A mérések során alkalmazott nanoszűrő membránok jellemzői, üzemeltetési paraméterei

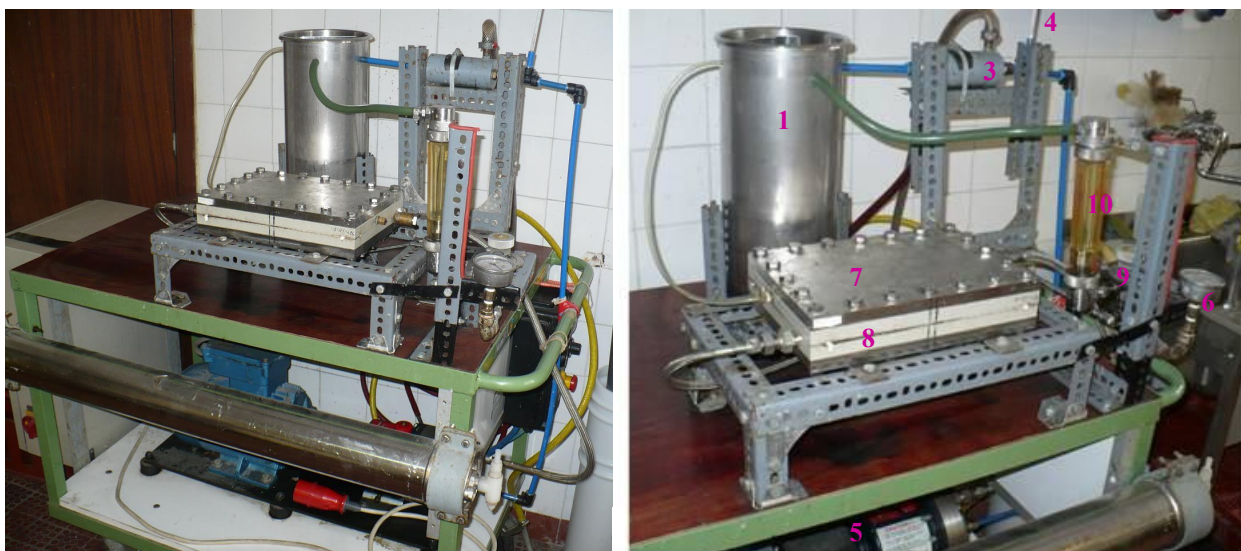
Típus	Gyártó	Anyag	Maximum hőmérséklet	Maximum nyomás	pH tartomány	Visszatartás [%]
XN45	TriSep	Poliamid- -Urea	45 °C	41 bar	3 – 11	MgSO <sub>4</sub> -ra: 95
						Szacharózra: 96
FILMTEC NF270	Dow	Poliamid	45 °C	41 bar	3 – 10	CaCl <sub>2</sub> -ra: 40-60
						MgSO <sub>4</sub> -ra: >97

Kísérleteimet két laboratóriumi membránszűrő berendezésen végeztem, mindkettő a Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszékén található. A mérések többségéhez a 7. és 8. ábrán látható berendezést használtam, melynek működése az alábbiak szerint foglalható össze.



7. ábra: A laboratóriumi nanoszűrő berendezés folyamatábrája

A szétválasztandó folyadékelegyet – esetemben a tejsavót – a táptartályba (1) kell önteni, ahonnan membránszivattyú (5) juttatja el a membránmodulba (7). A modulba van belehelyezve a  $460\text{ cm}^2$  aktív szűrőfelülettel rendelkező nanoszűrő lapmembrán (8), ami a betáplálási elegyet a szivattyú által biztosított transzmembrán nyomáskülönbség hatására sűrítményre és szűrletre választja szét. A sűrítményt visszavezetjük a táptartályba, a szűrletet pedig vagy elvezetjük a rendszerből (besűrítésnél), vagy szintén visszakerül a táptartályba (pl. az üzemeltetési paraméterek hatásának vizsgálatakor). A savó hűtésére, hőmérsékletének beállítására a táptartályba helyezhető spirálcöves hőcserélő (2) és/vagy egy cső a csőben hőcserélő (3) szolgál, a savó hőmérséklete hőmérőről (4) olvasható le. A retentátum membránmodul előtti és utáni nyomását manométerek (6) mutatják (a permeátum oldalán légköri nyomás van), értékét nyomásszabályozó (9) segítségével lehet beállítani. A térfogatáram nagysága a rotaméteren (10) látható, állítógombja a berendezés kapcsolótábláján található.



8. ábra: A laboratóriumi nanoszűrő berendezés fényképe

Minden kísérlet az ionmentes ("tisza") víz fluxusának mérésével kezdődött. A vízfluxus az új membrán átteresztőképességét jellemzi, valamint megmutatja, hogy a membrán használata utáni tisztítás megfelelően hatékony volt-e. Meghatározásához mértem az adott térfogatú szűrlet nyeréséhez szükséges időt, és a membrán szűrőfelületének ismeretében a (2) egyenlet alapján számítottam ki az értékét. A vízfluxus növelhető a (12) egyenlet szerint egyrészt a hajtóerő, vagyis a transzmembrán nyomáskülönbség emelésével, másrészt a víz viszkozitásának csökkentésével, ami a hőmérséklet növelésével érhető el. A vízfluxust egy adott hőmérsékleten a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ábrázolva egy origóból induló félegyenest kapunk. A vízfluxus mérése során a transzmembrán nyomáskülönbséget 4 bar-tól 20 bar-ig növeltem, és a mérést mindig azon a hőmérsékleten végeztem, amin utána a tejsavót is sűrítettem.

A besűrítéssel kísérletek előtt vizsgáltam a nyomás, a hőmérséklet és a recirkulációs térfogatáram hatását a tejsavó szűrletfluxusára. A fluxus meghatározása hasonlóan történt, mint a vízfluxus esetében, a fluxusmérés során elvett savószűrletet mindig visszaöntöttem a táptartályba, így az ott lévő savó koncentrációja állandó maradt (a 7. ábrán a permeátumot visszaáramoltattam a táptartályba). A vizsgálat első lépésében egyre növekvő nyomások mellett mértem a szűrletfluxust, majd a méréssorozatot megismételtem még két különböző hőmérsékleten úgy, hogy a retentátum recirkulációs térfogatáramát végig állandó értéken tartottam. A második lépésben állandó hőmérsékleten három különböző recirkulációs térfogatáram mellett végeztem el a méréseket. A kapott eredmények alapján a későbbi besűrítéssel kísérletekhez a vizsgált tartományon belüli legmagasabb hőmérsékletet és térfogatáramot választottam, hiszen az így elérhető legnagyobb szűrletfluxusra szükség volt a besűrítés idejének rövidítése miatt (a nagyobb szűrletárammal ellensúlyoztam a kis membránfelületet).



Besűrítések az általában 10 liter mennyiségű kiindulási savót először felmelegítettem a szétválasztás hőfokára, 40 °C-ra, majd beleöntöttem a táptartályba. Ezt követően bekapcsoltam a szivattyút, és beállítottam 700 liter/óra recirkulációs térfogatáramot, valamint 20 bar transzmembrán nyomáskülönbséget. A fellépő nyomáskülönbség hatására megindult a szűrlet áramlása a permeátumcsövön, melyet egy mérőhengerbe helyeztem, és stopperórával mértem minden 200 ml szűrlet nyéréséhez szükséges időt. Permeátum-visszatáplálás nem történt a táptartályba, a retentátum folyamatosan töményedett. Besűrítés közben a spirálcsőves hőcserélőben csapvizet áramoltattam, hogy elkerüljem a sűrítmény 40 °C fölé melegedését. A kívánt sűrítési arány elérésekor leállítottam a mérést. A kiindulási savóból, a végsűrítmenyből és többször (általában minden 1 liter szűrlet elvételekor) a besűrítés folyamán a permeátumból és a retentátumból is kétszer 50 ml mintát vettem. A mintáknak megmértem a fajlagos vezetőképességét, majd a további analízisekig lefagyasztottam őket.

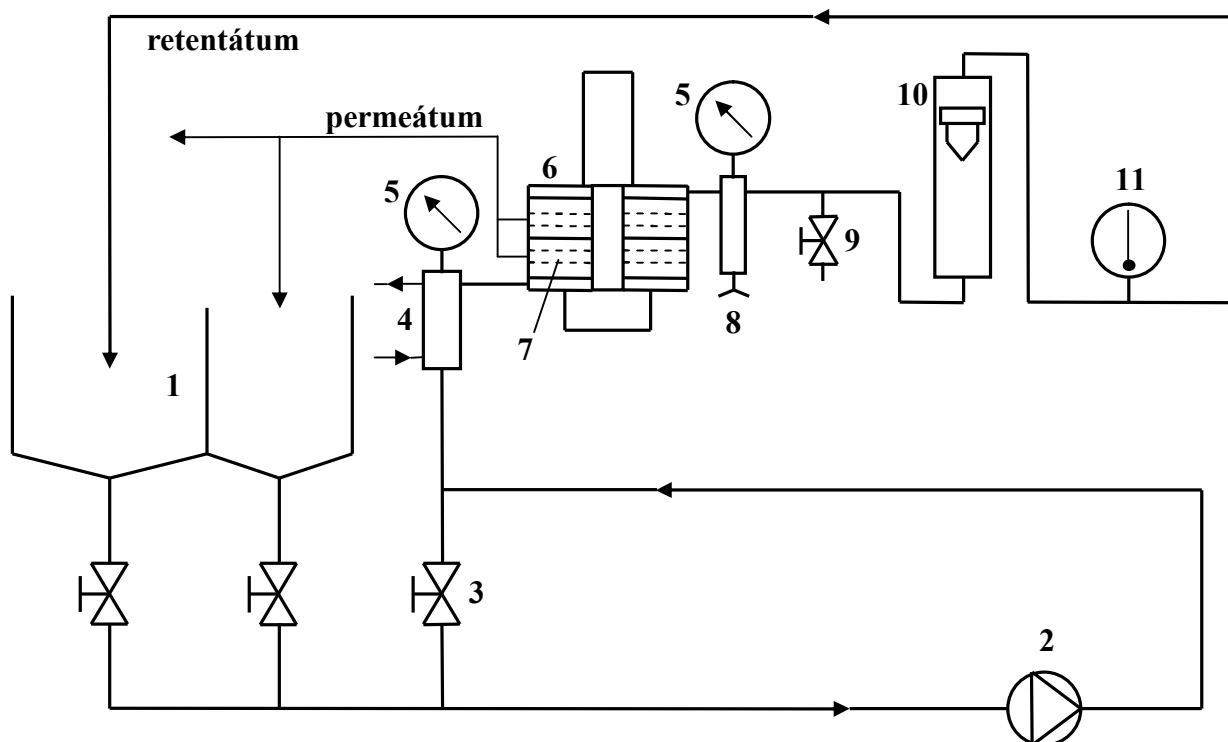
Szakaszos diaszűrés alkalmazásakor először az előző bekezdésben leírt módon besűrítettem a tejsavót úgy, hogy a táptartályban 3 liter retentátum maradjon. Ezután ionmentes víz adagolásával visszaállítottam a savó kezdeti térfogatát. A besűrítés és visszahígítás lépéseit még kétszer ismételttem meg a mérés végéig.

A változó térfogatú diaszűrést savanyú és édes tejsavóval is két különböző  $\alpha$  arány mellett végeztem. Az egyik esetben minden 1 liter elvett szűrlet helyére 0,75 liter ionmentes vizet öntöttem a táptartályba, azaz egy ilyen lépés során a tartályban lévő mennyiség 0,25 literrel csökkent. Ekkor a (7) egyenlet alapján  $\alpha = 0,75$  volt. A mérést adott sűrítési arány elérésekor állítottam le. A másik esetben  $\alpha = 0,5$  mellett vizsgáltam a változó térfogatú diaszűrés hatását, vagyis ekkor minden 1 liter elvett permeátum pótlására csupán 0,5 liter ionmentes vizet öntöttem a táptartályba.

A besűrítések végén – függetlenül attól, hogy a nanoszűrést diaszűréssel kombináltam-e – a berendezés holtterében maradt tejsavót vízzel kiöblítettem, majd, akárcsak a szűrés kezdete előtt, újra megmértem a tiszta víz fluxusát. Az ekkor mért vízfluxus mindig kisebb volt, mint a tiszta membránon mért fluxus, hiszen a besűrítés folyamán adszorbeálódott részecskék részben eltömítették a membránt. A vízfluxus ismeretében meghatározható a mérés végére kialakuló eltömődés okozta ellenállások összege a koncentráció polarizáció okozta ellenállást kivéve, hiszen a koncentráció polarizációs határrejteget a mérés utáni vizes öblítéssel eltávolítottam a membrán felületéről.

Minden kísérlet a membrán és a berendezés mosásával végződött. A mosáshoz por alakú Ultrasil 11 (Henkel) mosószerből készítettem 0,2 %-os oldatot, melyet 40 °C-ra melegítve három órán keresztül keringtettem a berendezésben. Ezt követően fél órán keresztül ionmentes vízzel öblítettem a nanoszűrőt, majd a mosás hatékonyságának ellenőrzése céljából megmértem a vízfluxust. Amennyiben nem sikerült visszaállítani az eredeti fluxust, tovább mostam a berendezést.

Az elsőként tárgyalt nanoszűrő berendezésen 20 bar-nál nagyobb nyomáson nem lehetett besűrítési kísérleteket végrehajtani, ezért az ennél nagyobb nyomás hatásának vizsgálatához az alábbi, DDS LAB-UNIT (De Danske Sukkerfabrikker, Narskov, Dánia) típusú modullal ellátott laboratóriumi berendezésen végeztem a méréseket (9. és 10. ábra).

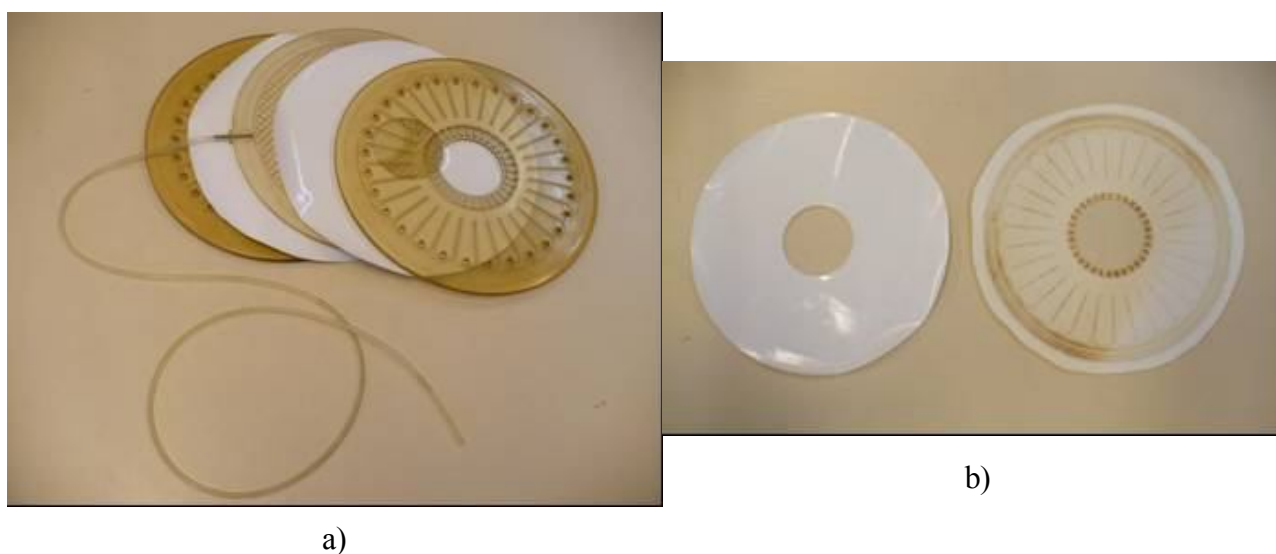


9. ábra: A DDS berendezés folyamatábrája



10. ábra: A DDS berendezés fényképe

A DDS berendezés lefedhető táptartálya (1) két, egymástól függetlenül is használható részre van osztva. Méréseimhez az egész táptartályra szükségem volt, hogy a megfelelő mennyiségű tejsavót sűrítsem be. A savót a berendezésben dugattyús szivattyú (2) keringteti. A táptartályt a szivattyúval összekötő csővezeték közvetlenül is összeköttetésben van a membránmodullal (bypass). A bypass-on keresztüláramló savó kikerüli a szivattyút, a bypass nyitásával és zárásával (3) szabályozható a térfogatáram, melynek nagyságát a rotaméterről (10) lehet leolvasni. A savó csapvízzel történő hűtésére a membránmodul előtt található hőcserélő (4) szolgál, a savó hőmérséklete hőmérőről (11) olvasható le. A modul előtti és utáni nyomás értékét manométerek (5) mutatják, mely a kilépő oldalon található nyomásszabályozó (8) segítségével állítható be. A DDS-modulban (6) ún. "membrán-szendvicsek" találhatók. Egy ilyen szendvicset két darab, méretre vágott lapmembrán (7) alkot, melyek közé egy műanyag permeátum-elvezetőlap van helyezve. A szendvicseket műanyag távtartólapok választják el egymástól. A lapmembrán-párok a matt felükkel, vagyis a támasztórétegükkel vannak egymás felé fordítva, míg a fényes oldaluk, ahol a szelektív szűrőréteg található, a távtartók felé mutat (11.a) ábra). Fentiek értelmében a szendviccs belsejébe a szűrlet kerül, ami a permeátum-elvezetőlap mindkét felületén megtalálható apró lyukacsokán keresztül jut el a permeátumcsőbe, és távozik a modulból. A távtartók feladata nem csak a szendvicsek elválasztása, hanem a sűrítmény szétterítése a membránok szelektív rétegén és a sűrítmény áramlási irányának szabályozása is. A 11.b) ábra bal oldalán egy új membrán látható, mellette pedig egy hosszabb ideje használt. Utóbbi szűrőfelületét már megszínezték a különböző lerakódások, melyeket nem lehetett a vegyszeres tisztítások során tökéletesen eltávolítani. A használt membrán fényképén jól látszik az adott membrán *aktív* szűrőfelülete (a távtartólap "virágszirmok" formájában kijelölt területe), melyen keresztül a tényleges szétválasztás történik



11. ábra: a) Lapmembrán-párok elhelyezkedése a permeátum-elvezetőlap és a távtartók között  
 b) Új (bal oldalt) és használt membrán szelektív rétege

(a kivágott lapmembrán külső széle és legbelső pereme nem vesz részt a szűrésben). A DDS-modul előnye, hogy a szendvicsek száma egy adott értékig növelhető (a 10. ábrán látható magasságig), vagyis a szűrőfelület nagysága rugalmasan változtatható. Egy darab membrán aktív szűrőfelülete  $180 \text{ cm}^2$ , kísérleteimhez – ahogyan az a 10. ábrából is kivehető – három darab szendvicset, azaz hat membránt használtam, az összes szűrőfelületem így  $0,108 \text{ m}^2$  volt. A modulból kivezető permeátumcsövek ebben az esetben is vagy a táptartályba helyezhetők, vagy pl. mérőhengerbe besűrítés esetén. A sűrítményből a kilépő oldali nyomást mutató manométer után lehet mintát venni (9), ezt követően a sűrítmény visszaáramlik a táptartályba.

## 4.2. A kísérletek során vett savóminták analízise

A kísérleteim során vett sűrítmény- és szűrletmintáknak először a *fajlagos vezetőképességét* (specific conductivity) mértem meg egy 51975 típusszámú szondával ellátott sension156 (HACH Company, Loveland, Colorado, USA) kézi vezetőképesség-mérő műszerrel. Az általam vizsgált savóösszetevők koncentrációját az alább felsorolt módszerekkel, készülékekkel mértem.

A savóminták összes szárazanyag-, zsír-, összes fehérje, valódi fehérje- és tejcukortartalmának meghatározására a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Karának Élelmiszermérnöki Intézetében található Bentley 150 Infrared Milk Analyzer (Bentley Instruments, Inc., Chaska, Minnesota, USA) szolgált. Az összes fehérjetartalom a valódi fehérjéken kívül magába foglalja a nemfehérje nitrogén-vegyületeket (NPN) is. A készülék a középső infravörös (mid-infrared) elektromágneses sugárzás  $2 \mu\text{m}$  és  $15 \mu\text{m}$  közötti hullámhossz-tartományában ismert abszorpciós (elnyelési) csúccsal rendelkező molekulák mennyiségi meghatározására alkalmas. A vizsgált komponensek mindegyikét lehet egy, az abszorbanciát a hullámhossz függvényében ábrázolva kapott spektrummal jellemezni. Az adott molekula által elnyelt infravörös sugárzás intenzitása arányos a molekula koncentrációjával. A módszer előnye, hogy környezetbarát, minimális mintaelőkészítést igényel (a savómintákat a mérés előtt mindössze termosztálni kellett), gyors a mérés (ezzel a berendezéssel óránként 150 minta analízisére van lehetőség), valamint egyszerre határozható meg a savó több összetevőjének koncentrációja.

A savóban megtalálható makroelemek közül a nátrium (Na), a kálium (K), a kalcium (Ca), a magnézium (Mg) és a foszfor (P) koncentrációjának meghatározása a BCE Alkalmazott Kémia Tanszékén lévő, atomemissziós elven működő Thermo Jarrell Ash ICAP 61 típusú (Thermo Jarrell Ash Corporation, Franklin, MA, USA) ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) készülékkel történt. Az ICP-méréshez szükséges mintaelőkészítés során a nanoszűrés

alatt vett sűrítmenymintákból 2-2 ml-t, a szűrletmintákból 5-5 ml-t pipettáztam teflonpoharakba, melyeket tető nélkül infralámpa alá helyeztem, hogy bepároljam a mintákat. A bepárlást akkor fejeztem be, amikor kb. 1-2 csepp folyékony része maradt a mintáknak a teflonokban. Hűtést követően 3-3 ml koncentrált salétromsavat ( $\text{HNO}_3$ ) és hidrogén-peroxidot ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pipettáztam a bepárolt mintákra, majd egy éjszakát állni hagytam őket (a teflonpoharakra nem zártam rá szorosan a tetejüket, hogy a képződő gázok távozni tudjanak). Másnap a most már lezárt teflonpoharakban lévő mintákat 60 percen keresztül roncsoltam kuktákbán. A roncsolás után megvártam, míg a teflonok lehűlnek, ezt követően a mintákat átmostam  $10\text{ cm}^3$ -es mérőlombikokba, azokat ionmentes vízzel jelre töltöttem, összeráztam, végül a mintákat átöntöttem kémcsövekbe, melyek így már készen álltak a koncentráció-meghatározásra.

Az ICP-OES készülék nem alkalmas halogéntartalom meghatározására, emiatt a savóban nagy mennyiségben található kloridion koncentrációját ionszelektív elektród segítségével mértem. A kloridtartalmat egy potenciometriás elven működő OP-211 típusú laboratóriumi pX/mV mérőműszerrel (RADELKIS Elektroanalitikai Műszergyártó Kft., Budapest) határoztam meg, melyhez egy OP-Cl-0711P típusú kloridion-érzékeny elektród és egy NOP-0871P típusú Ag/AgCl vonatkoztatási elektród volt csatlakoztatva. A mérés előtt a vonatkoztatási elektród belső oldatterébe AgCl-dal telített,  $1\text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-töltőoldatot, külső oldatterébe  $1\text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{KNO}_3$ -sóhidoldatot töltöttem. A műszer kalibrációjához egy térfogat IS- $\text{NO}_3$ -2 ionerősség-beállító oldat és egy térfogat  $10^{-1}\text{ mol/dm}^3$  töménységű KCl-oldat keverékét, valamint egy térfogat IS- $\text{NO}_3$ -2 ionerősség-beállító oldat és egy térfogat  $10^{-2}\text{ mol/dm}^3$  töménységű KCl-oldat keverékét használtam. A sűrítmeny- és szűrletmintáimat a mérések előtt ugyanolyan arányban (1:1) elegyítettem az ionerősség-beállító oldattal, mint tettem azt a kalibrációhoz használt KCl-oldatokkal.

### 4.3. A mérési adatok értékelése

#### 4.3.1. A sótalánítási fok

A membrán áteresztőképességét és szelektivitását jellemző szűrletfluxus, illetve visszatartás kiszámításán túl meghatároztam az egyes kísérletek során elért sótalánítási fokot is. A *sótalánítási fok* (degree of demineralization) az ásványi anyagok eltávolításának hatékonyságát jellemző mutatószám, az adott komponens koncentrációjának változását fejezi ki az összes szárazanyag-tartalom változásához képest a besűrítés folyamán. Minél nagyobb az értéke, annál nagyobb arányban sikerült az adott komponens eltávolítani a savóból. A sótalánítási fok a SUÁREZ et al. (2006) által alkalmazott összefüggés alapján számítható:

$$D_i = \left( 1 - \frac{C_{i,VCR} / TS_{VCR}}{C_{i,0} / TS_0} \right) \cdot 100 \quad (27)$$

Ahol  $D_i$  az  $i$  komponens sótalánítási foka [%],  $C_{i,VCR}$  a koncentrációja a sűrítményben adott sűrítési aránynál [ppm],  $C_{i,0}$  a koncentrációja a kiindulási savóban [ppm],  $TS_{VCR}$  az összes szárazanyag-tartalom a sűrítményben adott sűrítési aránynál [g/L],  $TS_0$  az összes szárazanyag-tartalom a kiindulási savóban [g/L].

A sótalánítási fokot az általam vizsgált elemekre számítottam ki. A (27) egyenlet alapján a sótalánítási fok értéke pozitív, ha az összes szárazanyag-tartalom növekedése nagyobb mértékű a sűrítés során, mint az adott elem koncentráció-változása. Negatív értéket akkor vesz fel, ha az elem koncentrációja jobban növekszik a sűrítményben, mint az összes szárazanyagé. Fentiek miatt önmagában az, hogy egy elem koncentrációja folyamatosan növekszik a retentátumban a besűrítés alatt, még nem azt jelenti, hogy az elemet nem tudjuk kinyerni a sűrítményből (hiszen ha a növekedés kisebb mértékű, mint a szárazanyag-tartalom növekedése, akkor összességében az adott elem bizonyos hányadát eltávolítottuk a kísérlet során).

#### 4.3.2. A soros ellenállás modell alkalmazása diaszűrés nélküli besűrítés leírására

A 2.2.7. fejezetben ismertetett soros ellenállás modell alkalmazhatóságát vizsgáltam a tejsavó besűrítésének leírására. A modell alapján a szűrlet áramsűrűsége, vagyis fluxusa kifejezhető a folyamat hajtóerejének és ellenállásának hányadosaként. A (13) egyenlet nevezőjében az egyes részellenállások helyére az összellenállást írva a következő egyenletet kapjuk:

$$J_p = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta \cdot R_{TOT}} \quad (28)$$

Ahol  $R_{TOT}$  a besűrítés alatt jelentkező, a szétválasztást akadályozó ellenállások összege [1/m].

Van't Hoff törvénye szerint híg oldatokban egy oldott anyag ozmózisnyomása megegyezik azzal a nyomással, amit az oldott anyag ideális gáz formájában fejtene ki ugyanazon hőmérsékleten, feltéve, hogy az anyag térfogata gázként ugyanakkora, mint az oldatbeli térfogata. Másképpen fogalmazva állandó hőmérsékleten egy oldott komponens híg oldatban mért ozmózisnyomása egyenesen arányos a komponens mólkonzentrációjával. Egynél több oldott anyagot tartalmazó oldatokra:

$$\pi = \sum_{i=1}^n C_i \cdot R \cdot T \quad (29)$$

Ahol  $\pi$  az oldat ozmózisnyomása [Pa],  $C_i$  az  $i$  komponens mólkonzentrációja [mol/m<sup>3</sup>],  $n$  a komponensek száma [db],  $R$  az egyetemes gázállandó [ $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ],  $T$  az oldat abszolút hőmérséklete [K].

A membrán két oldala közti ozmózisnyomás-különbség felírható a sűrítmény ozmózisnyomásának és a szűrlet ozmózisnyomásának különbségeként. Az 5. ábra értelmében a sűrítmény koncentrációjának helyére nem a főtétegben, hanem a membrán felületén mért koncentrációt kell behelyettesíteni:

$$\Delta\pi = \pi_R - \pi_P = C_{R,M} \cdot R \cdot T - C_P \cdot R \cdot T \quad (30)$$

Ahol  $\Delta\pi$  az ozmózisnyomás-különbség a membrán két oldala között [Pa],  $\pi_R$  a retentátum ozmózisnyomása [Pa],  $\pi_P$  a permeátum ozmózisnyomása [Pa],  $C_{R,M}$  a retentátum koncentrációja a membrán felületén [mol/m<sup>3</sup>],  $C_P$  a permeátum koncentrációja [mol/m<sup>3</sup>].

A további számítások könnyítése céljából az alábbi egyszerűsítésekkel éltem. A szűrlet ozmózisnyomása már a besűrítés kezdetekor is egy nagyságrenddel kisebb, mint a sűrítményé, és ez a különbség folyamatosan nő, emiatt a továbbiakban a szűrlet koncentrációját elhanyagoltam. Az elhanyagolás miatt a (30) egyenlet egyszerűsödik, valamint a (11) egyenletben már definiált koncentráció polarizáció nagysága ( $\beta$ ) is egyszerűbben számítható:

$$\beta = \frac{C_{R,M}}{C_{R,B}} \quad (31)$$

A retentátum ozmózisnyomásáért főként a tejcukor és az ásványi anyagok felelősek, a többi összetevőnek kicsi a mólkonzentrációja. A kiindulási sajtavó ozmózisnyomását kb. 60 %-ban okozza a laktóz, de ez az arány fokozatosan nő a sűrítés előrehaladtával, hiszen a sűrítmény ionjainak egy része a szűrletbe kerül, míg a laktóz gyakorlatilag teljes mennyisége a sűrítményben marad. A retentátum összes mólkonzentrációját kiszámítani, változását nyomon követni meglehetősen bonyolult lenne, ezért az összes mólkonzentrációt a tejcukor (mint a retentátum ozmózisnyomásáért felelős fő komponens) mólkonzentrációjával helyettesítve végeztem el a szükséges számításokat. Fentiek figyelembevételével a (30) egyenlet az alábbi módon írható:

$$\Delta\pi = \pi_R - 0 = \beta \cdot C_{R,B}^{laktóz} \cdot R \cdot T \quad (32)$$

Ahol  $C_{R,B}^{laktóz}$  a tejcukor mólkonzentrációja a sűrítmény főtétegében [mol/m<sup>3</sup>].

A (32) egyenletet a (28) egyenletbe helyettesítve és az új egyenletet rendezve kapjuk:

$$J_P = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot R_{TOT}} - \frac{\beta \cdot R \cdot T}{\eta \cdot R_{TOT}} \cdot C_{R,B}^{laktóz} \quad (33)$$

Tételezzük fel, hogy az összellenállás és a koncentráció polarizáció nagysága közel állandó a besűrítés során, és a sűrítmény viszkozitása is csak kis mértékben emelkedik (e közelítések nélkül a (33) egyenlet egy ötváltozós függvény lenne). Ekkor a (33) egyenlet egy egyenes egyenlete lesz, melynek függő változója a permeátum fluxusa, független változója a tejcukor mólkonzentrációja. A mérési pontokra illesztett egyenes tengelymetszetéből az átlagos összellenállás, meredekségéből

a koncentráció polarizáció átlagos értéke fejezhető ki. A kapott eredményeket felhasználva a szűrletfluxus visszaszámolható és összehasonlítható a kísérlet során mért fluxus értékeivel.

Az összellenállás tagjai közül a membrán képezte ellenállás pontosan meghatározható, ha a (12) egyenletet a következő alakban írjuk:

$$\eta \cdot J_w = \frac{1}{R_M} \cdot \Delta p_{TM} \quad (34)$$

A besűrítés előtt mért tiszta víz fluxusának és a dinamikai viszkozitásnak a szorzatát a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ábrázolva a pontokra illesztett, origóból induló félegyenes meredekségének reciproka lesz a membrán ellenállása, mely ellenállás egy konstans érték.

További képet kaphatunk az összellenállás felépítéséről, ha a besűrítés utáni öblítést követően mért vízfluxus adataiból kiszámítjuk az eltömődések okozta ellenállás végső értékét:

$$\eta \cdot J_{w,FO} = \frac{1}{(R_M + R_{FO,f})} \cdot \Delta p_{TM} \quad (35)$$

Ahol  $J_{w,FO}$  az eltömődött membránon keresztüli vízfluxus [ $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$ ],  $R_{FO,f}$  az eltömődések okozta ellenállás végső értéke [ $1/\text{m}$ ].

A (35) egyenletet függvényként ábrázolva, a tiszta membrán ellenállásának ismeretében az egyenes meredekségéből meghatározható  $R_{FO,f}$  értéke. Bár az ellenállás időbeli változásáról nem kapunk információt, végső nagyságának ismerete mégis fontos lehet a megfelelő üzemeltetési paraméterek és a maximális sűrítési arány kiválasztásának szempontjából (a szétválasztás során a lehető legkisebb  $R_{FO}$  értékekre törekszünk).

#### 4.3.3. A diaszűréses besűrítések koncentráció-alapú matematikai modellezése

A 2.2.10. fejezetben bemutatott, Kovács és munkatársai által kidolgozott modell (23) és (24) egyenleteinek numerikus megoldásához meg kellett határozni a szűrlet fluxusának és a vizsgált savösszetevők visszatartásának koncentráció-függését. A besűrítések során a retentátum hőmérsékletét, a transzmembrán nyomáskülönbséget és recirkulációs térfogatáramot végig állandó értéken tartottam, így e paraméterek fluxusra és visszatartásra gyakorolt hatásával nem kellett számolni. A tejsavó bizonyos komponenseinek (pl. szabad aminosavak, peptidek, tejsav, citrát) koncentrációját nem mértem, míg egyes mennyiségek a komponensek adott csoportját jellemzik, ezért a matematikai modellhez szükséges összefüggések meghatározásához a tapasztalati (empirikus) megközelítést választottam az elméleti fizikai modellek (pl. DSPP, SKK modellek) alkalmazása helyett.



A fluxus-koncentráció és visszatartás-koncentráció függvénykapcsolatok feltárásához a *válaszfelület (hatásfelület) módszerét* (response surface methodology, RSM) használtam. A válaszfelület módszerének alkalmazásával lehetőség nyílik több mennyiségi független változónak (faktornak) a függő változó(k)ra gyakorolt egyidejű hatását vizsgálni (MYERS et al. 2009). Esetemben függő változók voltak a szűrletfluxus és a vizsgált komponensek visszatartás-értékei, független változó pedig elvben minden sűrítményben lévő alkotórész koncentrációja lehetett volna, melynek mértem a nagyságát. Az illetett függvényt egyszerűsítendő csökkentettem a független változók számát: az egyik független változónak a laktóz koncentrációját választottam hasonló megfontolásból, mint az előző fejezetben, hiszen a tejcukor alkotja a savó szárazanyag-tartalmának kb. 70 %-át, és a legnagyobb részben felelős a sűrítmény ozmózisnyomásáért; a másik független változó pedig a fajlagos vezetőképesség lett, mely a sűrítmény összes iontartalmával áll közvetlen kapcsolatban. Feltételezésem szerint e két faktor hatásának ismerete elegendő, hogy megkapjuk a keresett függvényeket.

Két független változó ( $x_1$  és  $x_2$ ) esetén a mérési pontokat háromdimenziós koordináta-rendszerben ábrázolva az illetett célfüggvény egy görbült felület lesz. Mindegyik függő változónál külön-külön egy-egy másodfokú függvényt illesztettem a pontokra. A kétváltozós másodfokú függvény általános egyenlete a következő:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 \quad (36)$$

Ahol  $b_0, b_1, \dots, b_5$  regressziós együtthatók. Az egyenlet konstans, elsőfokú, a két független változó közötti kölcsönhatást figyelembe vevő (interakciós) és másodfokú tagokból áll.

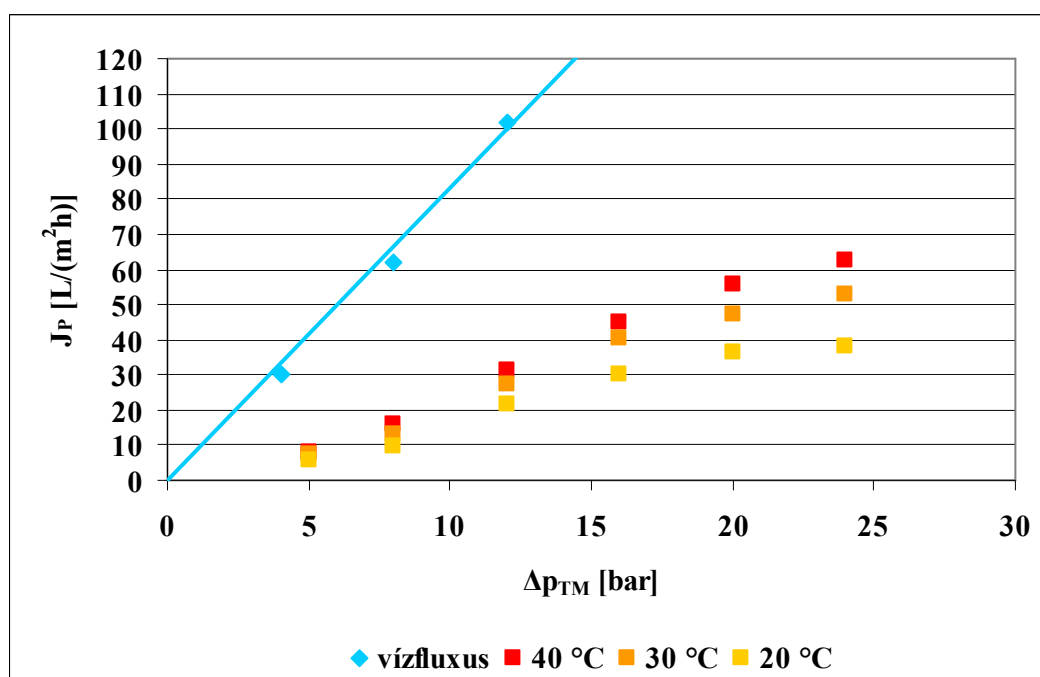
Az együtthatók értékeit a szakaszos diaszűrési kísérlet adataira illesztett függvényekből nyertem. Természetesen minden egyes ábrázolt célfüggvényünknek más lett az egyenlete, azaz mások lettek az együtthatói is. Statisztikai próbával eldönthető, hogy az adott célfüggvény esetén mely, a (36) egyenletben szereplő tag hatása hanyagolható el. Fontos megjegyezni, hogy a célfüggvények csak a független változók mért értékei által közrefogott tartományban szolgáltatnak pontos információt, vagyis extrapolálásra nem alkalmasak. Emiatt azt a kísérletet, melynek adataiból a függvénykapcsolatokat meg szeretnénk tudni, úgy kell megtervezni, hogy a független változónak tartománya megfelelően széles legyen (átfogja az általunk a későbbiekben vizsgálni kívánt teljes koncentráció-tartományt).

A függvénykapcsolatok erősségét a determinációs együtthatóval jellemeztem. A *determinációs együttható* ( $R^2$ ) a regresszió okozta négyzetes eltérés és az összes négyzetes eltérés hányadosa, megmutatja, hogy a függő változó mért értékeinek varianciájából mekkora hányadot magyaráz a regressziós becslés varianciája, vagyis a regressziós becslés milyen mértékben magyarázza a függő változó viselkedését. Értéke 0 és 1 (0 és 100 %) közé esik, minél közelebb van 1-hez, annál jobban leírható a változók kapcsolata az illetett függvénnyel.

## 5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

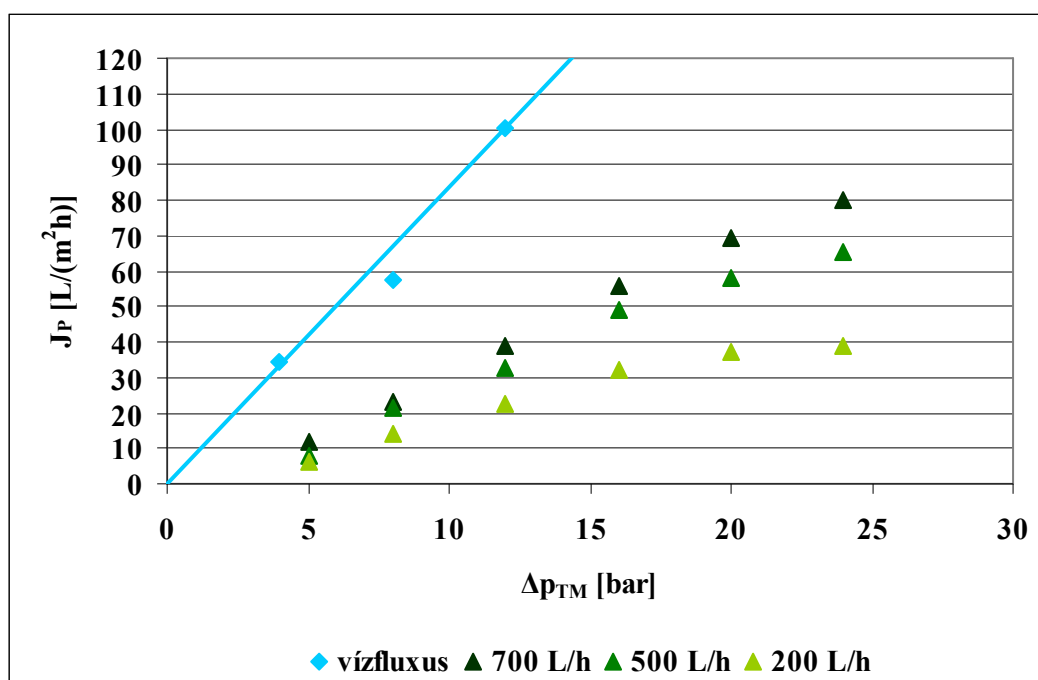
### 5.1. Az üzemeltetési paraméterek hatása a tejsavó szűrletfluxusára

Eredményeim ismertetését az üzemeltetési paraméterek (transzmembrán nyomáskülönbség, hőmérséklet, recirkulációs térfogatáram) szűrletfluxusra gyakorolt hatásának bemutatásával kezdem. A 12. és 13. ábrán az édes tejsavó permeátumának fluxusát ábrázoltam a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében, előbbi esetben állandó recirkulációs térfogatáram mellett három különböző hőmérsékleten végeztem a méréseket, míg utóbbi esetben a térfogatáram hatását vizsgáltam. Mindkét ábrára berajzoltam az ionmentes víz fluxusát is. A vízfluxus képe – a (12) egyenletnek megfelelően – mindenkor egy origóból induló félegyenes lesz, hiszen az ionmentes víz ozmózisnyomása gyakorlatilag zérus, viszkozitása és az ebben az esetben egyedülként ellenállást kifejtő membrán ellenállásának értéke pedig állandó (a 12. és 13. ábra esetében is öt mérési pontra illesztettem a vízfluxus félegyenesét, azonban a hőmérséklet és a térfogatáram hatásának jobb láthatósága miatt ezekből csak hármat tüntettem fel).



12. ábra: Édes tejsavó szűrletfluxusa a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében különböző hőmérsékleteken ( $Q_{rec} = 500$  L/h)

A 12. ábrán látható, hogy a hőmérséklet emelésével növekszik a szűrletfluxus, mely növekedés a viszkozitás csökkenésével magyarázható. 40 °C-nál nagyobb hőmérséklet tartós alkalmazása károsította volna a polimer membrán anyagát.



13. ábra: Édes tejsavó szűrletfluxusa a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében különböző recirkulációs térfogatáramok mellett ( $T = 40\text{ °C}$ )

A 13. ábra alapján elmondható, hogy a recirkulációs térfogatáram emelése is pozitív hatással van a savó szűrletfluxusára, a legnagyobb térfogatáram mellett kaptam a legnagyobb fluxusértékeket. A jelenség magyarázata, hogy a nagyobb térfogatáram miatt kisebb mértékben alakul ki a koncentráció polarizáció jelensége, vagyis a permeátum áramlását gátló ellenállás is kisebb lesz. A laboratóriumi nanoszűrő berendezésen hosszabb ideig stabilan maximum 700 L/h nagyságú térfogatáramot tudtam tartani.

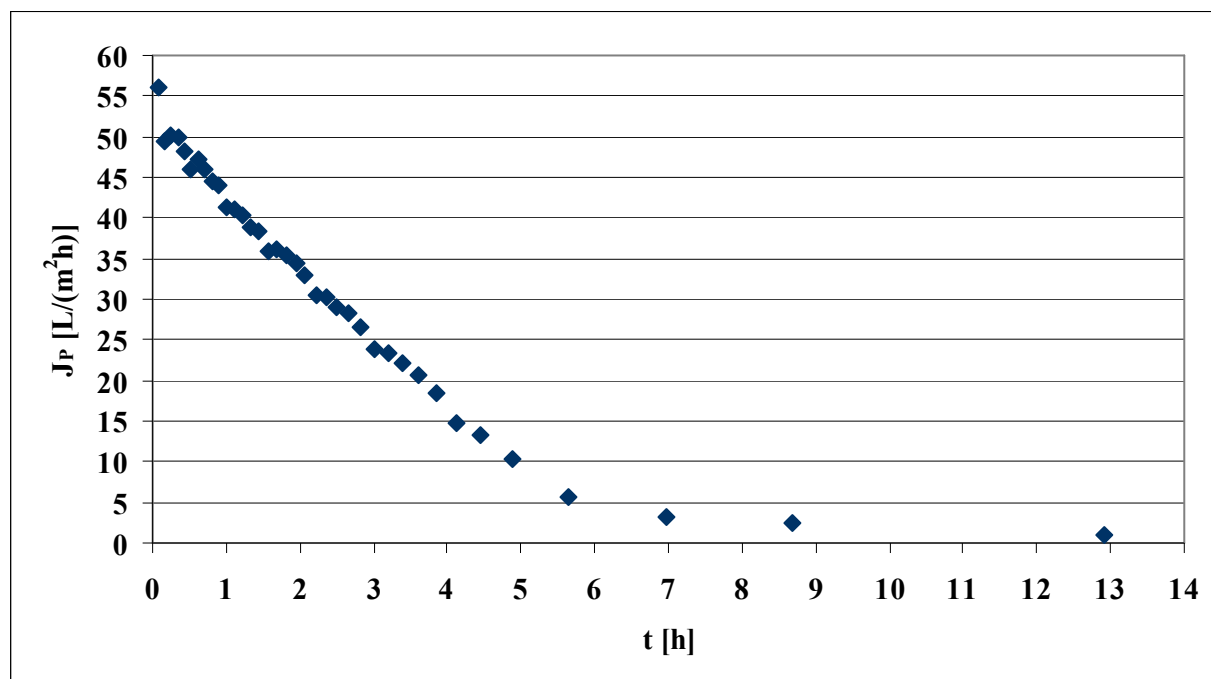
A fenti két ábrát szemlélve közös jellemzőket is észrevehetünk. A savó szűrletfluxusa a transzmembrán nyomáskülönbség, azaz a hajtóerő emelésével növekszik, azonban a fluxusgörbék nem az origóból indulnak. A fluxusgörbék kiindulópontja az abszcisszán megadja az adott tejsavó ozmózisnyomását (az általam használt édes savó esetén kb. 4 bar volt). A szűrlet áramlása csak akkor indul meg a membránon keresztül, ha a szivattyúval a savó ozmózisnyomásánál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbséget biztosítunk. A másik közös tulajdonságra utal a fluxusgörbe elnevezés, mert savó szűrésekor a fluxus-nyomás függvénykapcsolat csak kisebb nyomásértékek mellett lineáris, majd a nyomás emelésével a meredekség folyamatosan csökken, mígnem a fluxus elér egy maximális értéket, ahol függetlenné válik az alkalmazott nyomástól. A jelenség magyarázata, hogy a nyomás emelésével több oldott anyag fog a membrán irányába áramlani, mint amennyi visszadiffundál a főtömeg felé, a membrán felületén felhalmozódott komponensek kiválnak túltelített oldatukból, az így képződött réteg pedig egy további ellenállást fog kifejteni a szétválasztásra (kritikus fluxusnak nevezzük azt az értéket, ami alatt a fluxus-nyomás

függvénykapcsolat még lineáris). Alacsonyabb hőmérsékleten hamarabb elértem a kritikus fluxust (12. ábra), ami azzal magyarázható, hogy kisebb hőmérsékleten kisebb az ellenáramú diffúzió sebessége, valamint rosszabb az anyagok oldhatósága is, ezért könnyebben válnak ki oldatukból. A térfogatáram hatásának vizsgálatakor is azt tapasztaltam, hogy kisebb térfogatáram (kisebb Reynolds szám) mellett hamarabb jelentkezik a kritikus fluxus (13. ábra), ennek oka, hogy nagyobb térfogatáram alkalmazásakor kevésbé jelentős a kialakuló koncentráció polarizáció, vagyis kisebb lesz az oldott anyagok koncentrációja a membrán felületén.

Savanyú savónál az üzemeltetési paraméterek ugyanilyen hatással voltak a permeátum fluxusára. A további besűrítései kísérletekhez 20 bar transzmembrán nyomáskülönbséget, 40 °C hőmérsékletet és 700 L/h recirkulációs térfogatáramot választottam.

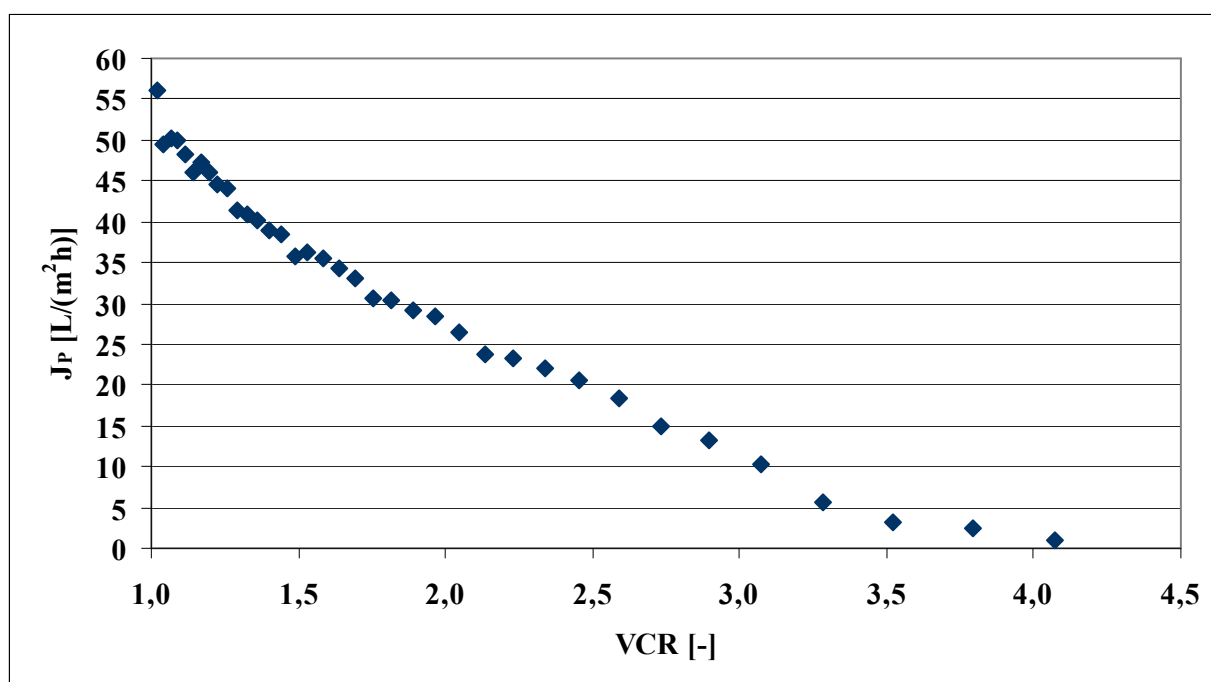
## 5.2. Tejsavó diaszűrés nélküli besűrítése nanoszűrő membránon

Az 5.2. – 5.5. fejezetekben bemutatott eredményekhez a méréseket a 7. és 8. ábrán látható laboratóriumi nanoszűrő berendezésen végeztem. A nagyobb nyomás vizsgálatához használt, DDS-modullal felszerelt berendezés szintén laboratóriumi méretű volt, ezért utóbbira a megkülönböztetés miatt a továbbiakban a DDS-berendezés elnevezést fogom használni.



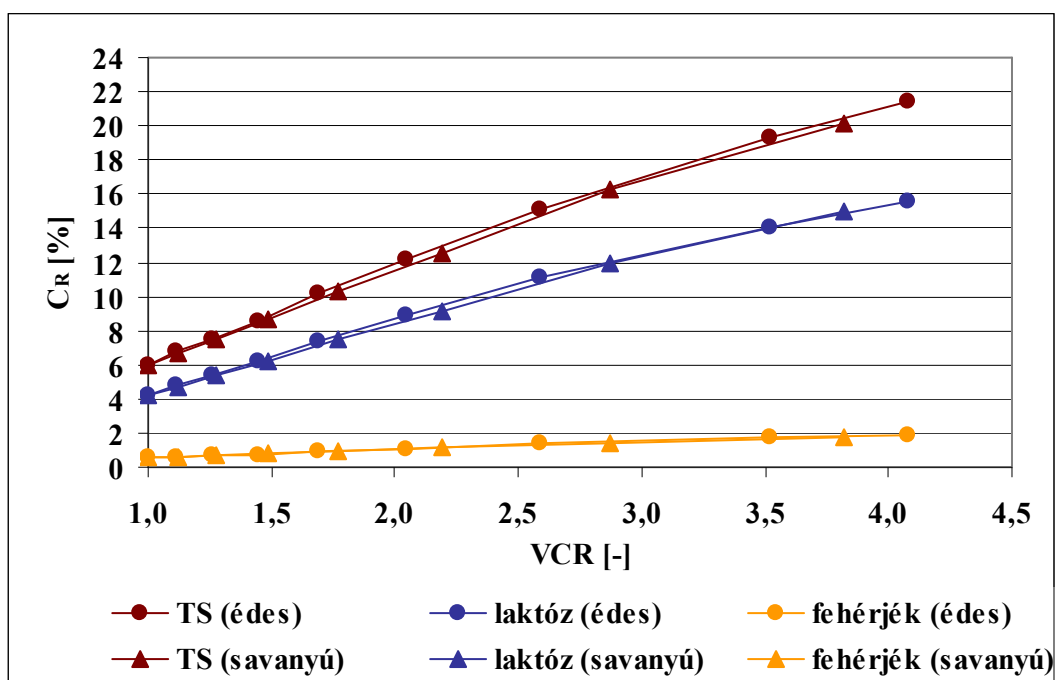
14. ábra: Édes tejsavó szűrletfluxusa a besűrítés idejének függvényében

Elsőként a tejsavó szűrletfluxusának időbeli változását szeretném bemutatni (14. ábra). A fluxus folyamatosan csökkent a sűrítés idejének előrehaladtával, részben a sűrítmény ozmózisnyomásának növekedése miatt, részben a membrán eltömődése miatt. Látható, hogy a besűrítés idejének második felében a fluxus  $5 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$  alá csökkent, ekkor fájlagosan nagyon kevés szűrletet nyertem. Adott minőségű tejsavó és adott üzemeltetési paraméterek esetén a besűrítés ideje a membránfelület függvénye, ezért több információt fog nyújtani számunkra, ha a fluxust – és majd a többi vizsgált mennyiséget is – az (5) egyenlet alapján számított sűrítési arány (VCR) függvényében ábrázolom (15. ábra).

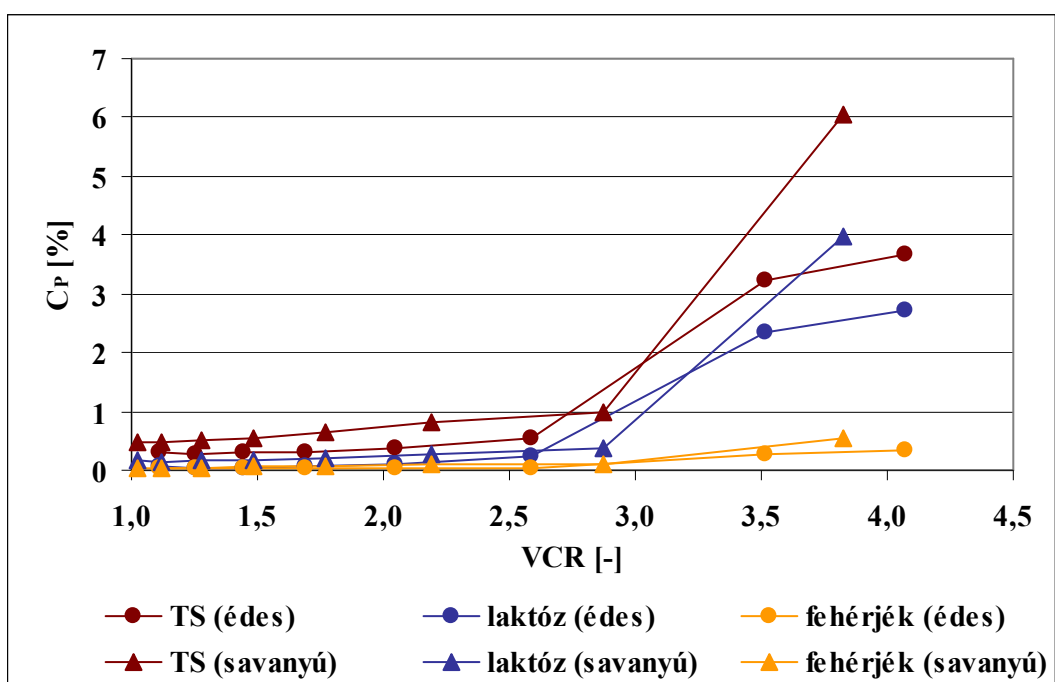


15. ábra: Édes tejsavó szűrletfluxusa a sűrítési arány függvényében

A következő diagramokon a tejsavó egyes összetevőinek a sűrítményben és a szűrletben mért koncentrációját ábrázoltam a sűrítési arány függvényében. A savó összes szárazanyag- (total solid, TS), laktóz- és fehérjetartalma a sűrítményben folyamatosan emelkedett a sűrítési arány növekedésével, édes és savanyú savó esetén gyakorlatilag ugyanolyan mértékben (16. ábra). A szűrlet koncentrációja egy ideig közel állandó volt, vagy csak kis mértékben emelkedett, azonban a kb. 3-as sűrítési arányt túllépve meredeken, szinte ugrásszerűen kezdett emelkedni (17. ábra). A jelenség mindkét típusú savónál, laktózra és fehérjére nézve egyaránt megfigyelhető volt. A szétválasztandó elegy koncentrációjának visszatartásra gyakorolt hatását a 2.2.4. fejezetben már ismertettem az ionok példáján keresztül, ebben az esetben is hasonló folyamat játszódott le, hiszen a besűrítés előrehaladtával a sűrítmény koncentrációja folyamatosan növekedett, ami az oldott



16. ábra: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a retentátumban a sűrítési arány függvényében



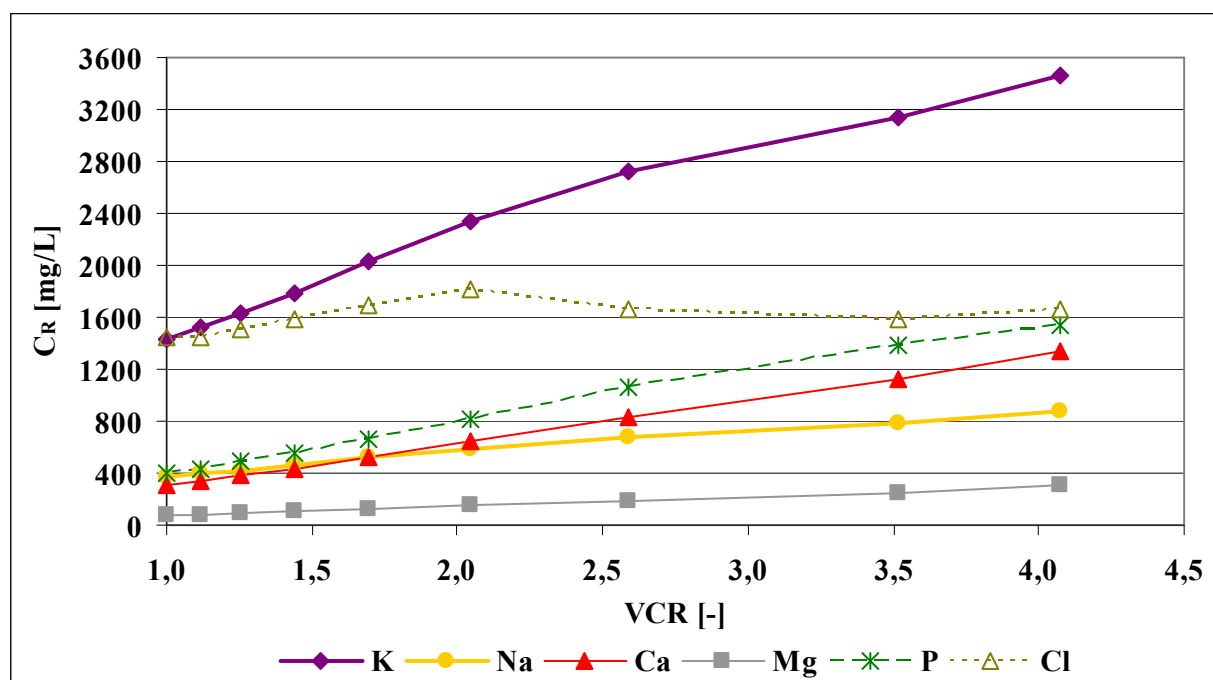
17. ábra: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a permeátumban a sűrítési arány függvényében

anyagok visszatartásának csökkenését vonta maga után. 3-as sűrítési arány felett a retentátum ozmózisnyomása (pontosabban a retentátumnak a membrán felületén mérhető ozmózisnyomása) annyira megközelítette a transzmembrán nyomáskülönbséget, hogy az így minimálisra csökkent

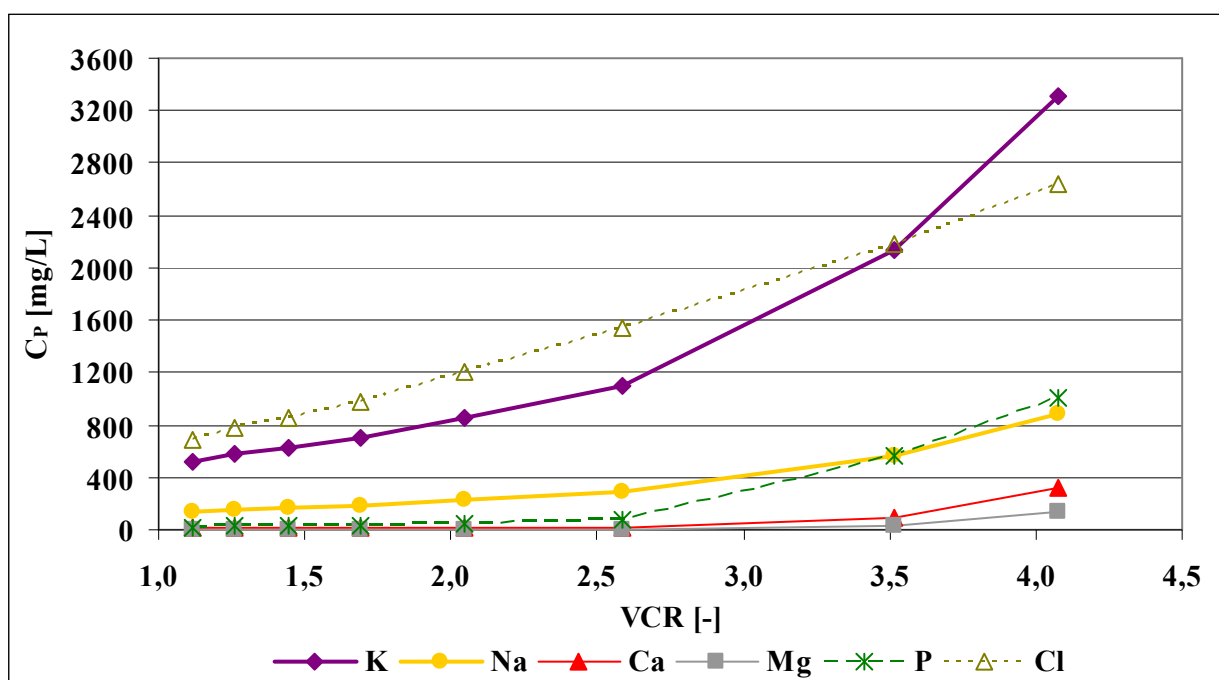
hajtóerő és szűrletfluxus miatt az oldott anyagok koncentráció-gradiens által irányított, membránon keresztüli diffúziós transzportja lett a meghatározó az oldószer nyomásgradiens által irányított, konvektív transzportjával szemben. Ezzel magyarázható a permeátum koncentrációjának hirtelen növekedése.

Az előzőekhez hasonlóan a tejsavóban legnagyobb mennyiségben előforduló elemek koncentrációjának változását is nyomon követtem mind a sűrítményben, mind a szűrletben a besűrítés alatt. Fontos megjegyezni, hogy bár a kálium, a nátrium, a kalcium, a magnézium és a foszfor (foszfát) is döntő arányban ionos állapotban található a savóban, koncentrációjuk alatt makroelem-tartalmat kell érteni, függetlenül attól, hogy az adott elem ionos formában, vagy pl. fehérjéhez kötött állapotban van jelen. A 18. és 19. ábra az édes savóra, a 20. és 21. ábra a savanyú savóra vonatkozik.

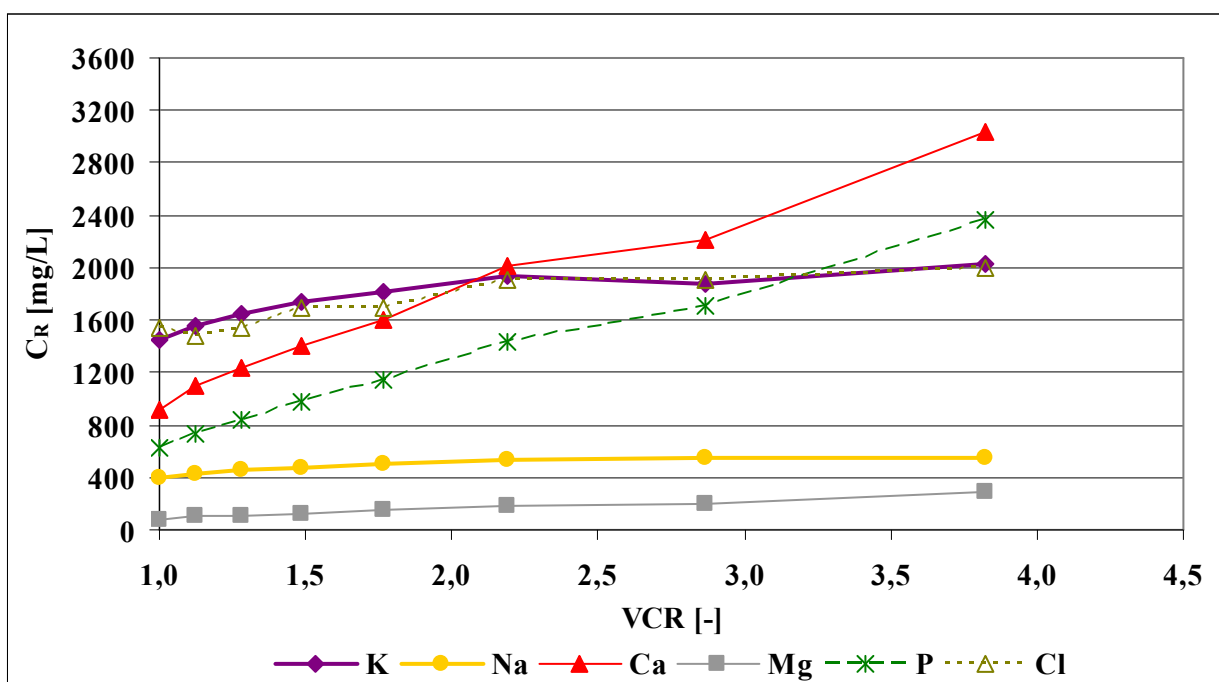
Édes savó esetén a sűrítményben az elemek koncentrációja emelkedett a sűrítési arány függvényében, a több vegyértékű ionoké nagyobb arányban, mint az egy vegyértékűeké (18. ábra), mivel előbbieket a membrán jobban visszatartotta. Savanyú savó esetén ez az emelkedés kisebb mértékű volt, ami leginkább a kálium és a nátrium görbéjén látszik, ahol a kezdeti koncentráció-növekedés egy idő után megszűnik, a görbe közel konstans értéket vesz fel (20. ábra). Ebből arra lehet következtetni, hogy savanyú savó szűrésekor a membrán valószínűleg kevésbé tartotta vissza az ionokat, mint édes savó szűrésekor. A szűrletben mért tejcukor- és fehérjetartalom elemzésekor



18. ábra: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben a sűrítési arány függvényében



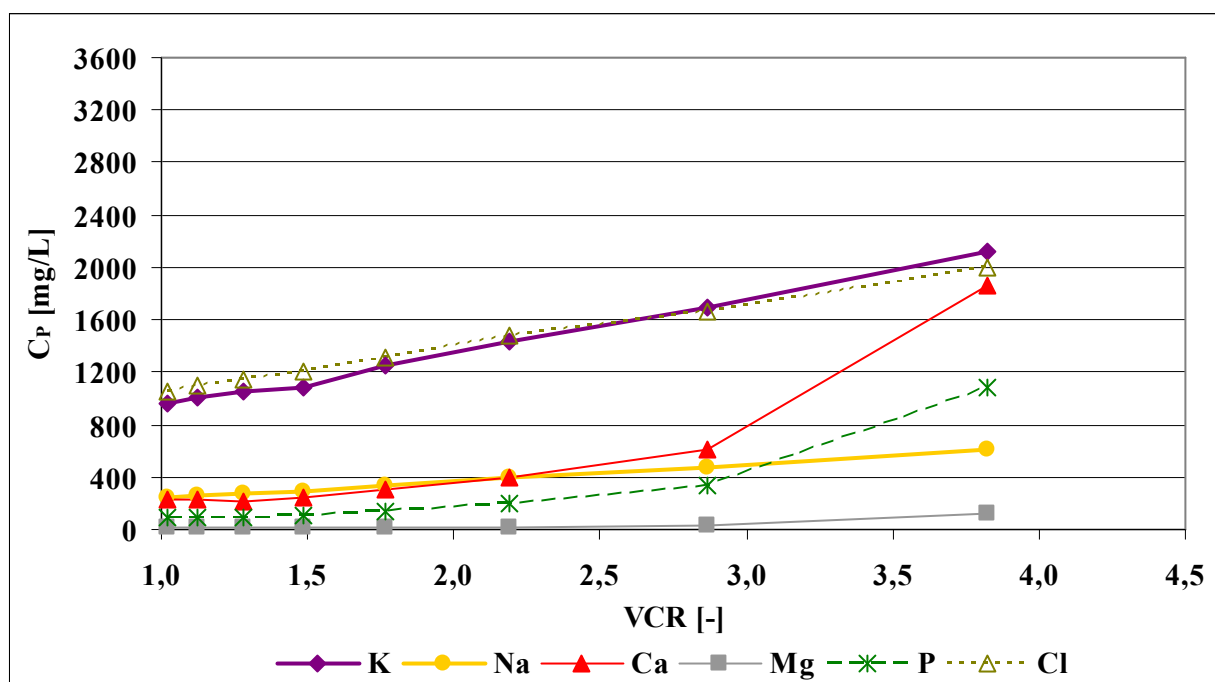
19. ábra: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben a sűrítési arány függvényében



20. ábra: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben a sűrítési arány függvényében

észlelt jelenség itt is megfigyelhető volt, vagyis a sűrítmény koncentrációjának folyamatos növekedése miatt a szűrletmintáknak is nőtt – a 3-as sűrítési arányt meghaladva meredeken – az elemtartalma (19. és 21. ábra), azaz csökkent az elemek visszatartása.



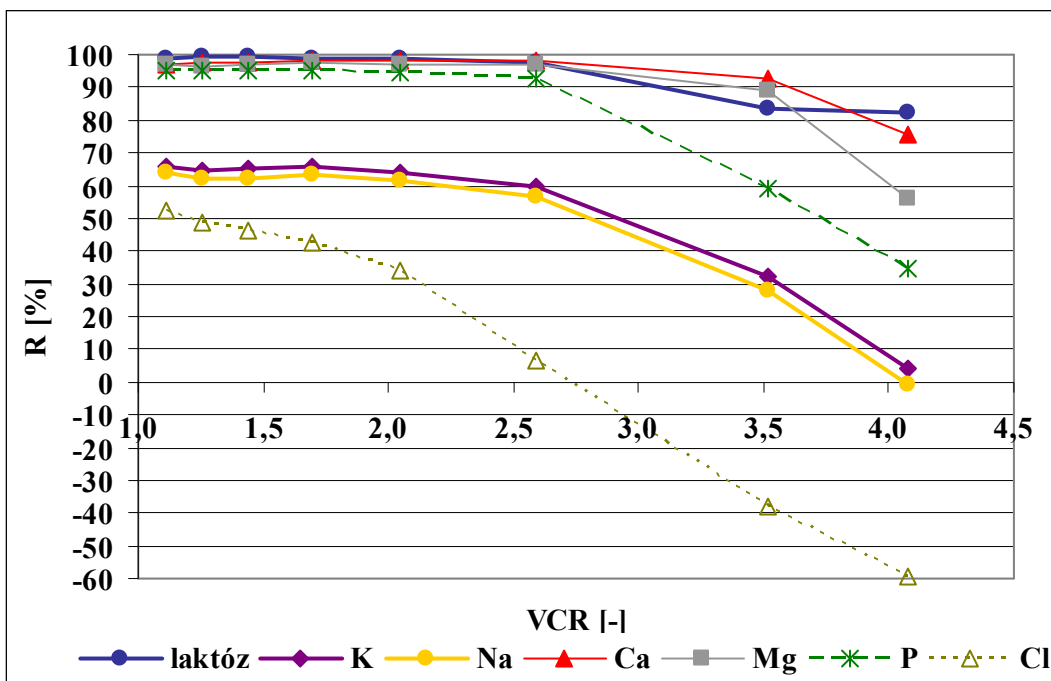


21. ábra: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben a sűrítési arány függvényében

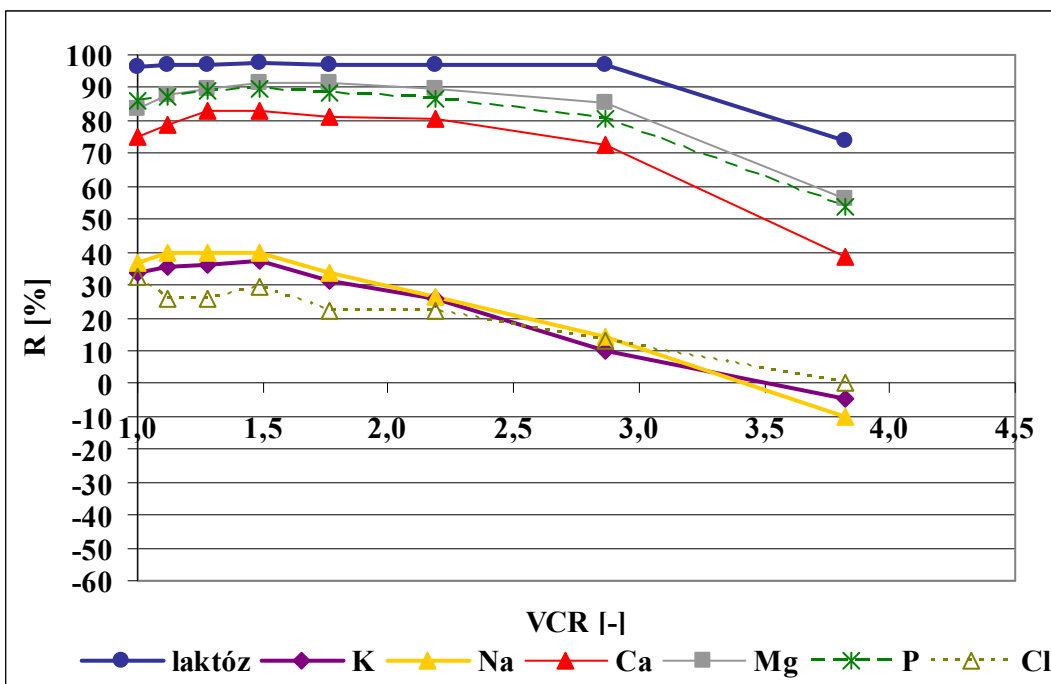
A nanoszűrő membránnak a kétféle savó besűrítése során tapasztalt hasonló és eltérő viselkedésének szemléltetéséhez kiszámítottam az egyes elemekre (valamint viszonyításképpen a tejcukorra) vonatkozó visszatartásokat (R), és a százalékban megadott értékeket ábrázoltam a sűrítési arány függvényében (22. és 23. ábra).

A hasonlóságok tekintetében mindkét diagramon jól látszik a vizsgált összetevők visszatartásának csökkenése a sűrítési arány növekedésével, mely igazán 3-as sűrítési arány felett jelentős. A sótalánítás szempontjából előnyös lenne a nátrium és a klorid minél alacsonyabb visszatartása, azonban ezzel párhuzamosan már jelentősebb tejcukor-veszteséggel is számolnunk kellene, ezért, valamint a kicsi szűrletfluxus miatt az általam alkalmazott membránnal és üzemeltetési paraméterek mellett nem javasolt a tejsavót 3-as sűrítési aránynál jobban betöményíteni. A kétfajta egy vegyértékű kation, a kálium és a nátrium visszatartása és visszatartásának változása gyakorlatilag megegyezett mind az édes, mind a savanyú savóban.

A diagramokat együtt szemlélve igazolódik a korábbi feltételezés, miszerint az ábrázolt komponenseket a membrán kevésbé tartotta vissza a savanyú savó besűrítése során. Ennek oka lehetett a nagyobb ásványianyag-tartalmon túl a savanyú savó alacsonyabb pH-ja. DEC és CHOJNOWSKI (2007) hatékonyabb ásványianyag-eltávolítást értek el, amikor a savanyú savót eredeti pH-ján nanoszűrték (és azt követően semlegesítették), mint amikor a semlegesítés, azaz a pH növelése megelőzte a nanoszűrést. A fenti jelenséget egyrészt magyarázhatja, hogy magasabb



22. ábra: A laktózra és a főbb elemekre kiszámított visszatartások édes savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében



23. ábra: A laktózra és a főbb elemekre kiszámított visszatartások savanyú savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében

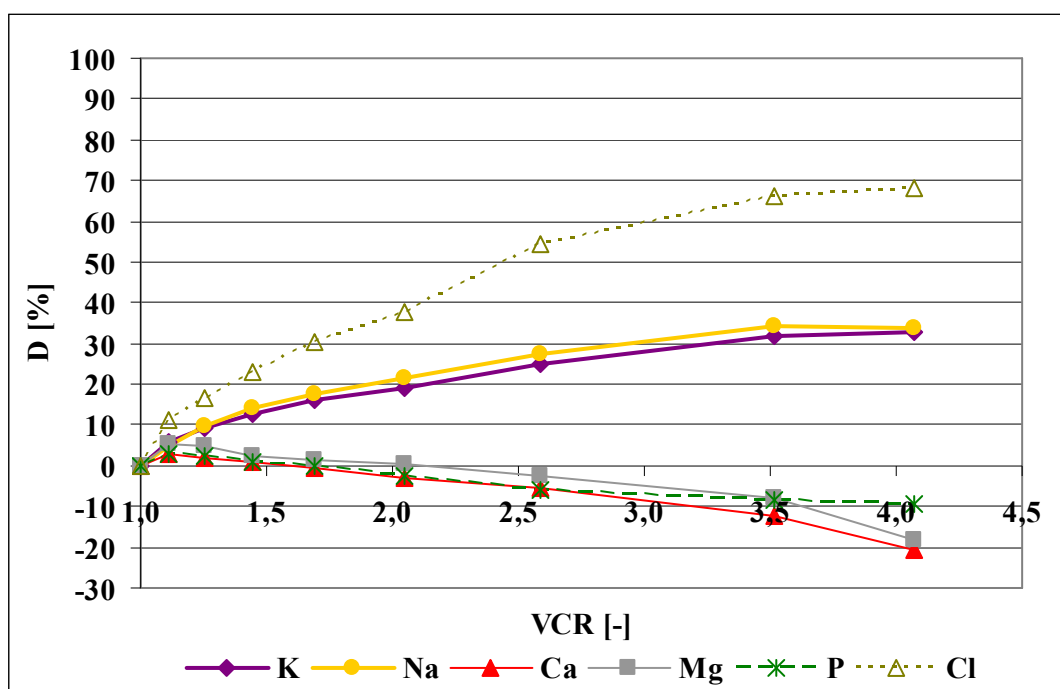
pH-n (az édes savóban) egyes elemek kolloid állapotban vannak jelen (pl. fehérjékhez kötve) és a kalcium-foszfát kicsapódik oldatából, míg alacsonyabb pH-n az ionos állapot jellemző. Másrészt a pH hatással lehet a membrán tulajdonságaira is, a membrán töltöttségének megváltozása az ionok

visszatartását is befolyásolja. A kloridionok visszatartása szintén különböző volt a két savó szűrésekor. Édes tejsavó esetén (22. ábra) a visszatartás meredeken csökkent a sűrítési arány növekedésével, és a 3-as sűrítési arány előtt negatív értéket vett fel, míg savanyú savó esetén (23. ábra) a kloridion visszatartása együtt "mozgott" az egy vegyértékű kationokéval. KELLY és KELLY (1995) különböző töménységű trinátrium-citrát oldatot adagoltak savanyú savóhoz, és a citrát mennyiségének emelkedésével egyre kisebb kloridion-visszatartást mértek. A citrát a kloridnak ko-ionja (azonos a töltésük), a membránon mérete miatt nem képes keresztülhatolni, azonban koncentrációjának növekedése a Donnan-hatás miatt elősegíti a kloridion permeációját. A méréseim során én semmilyen adalékanyagot nem tettem a savókhoz, ami befolyásolhatta a kloridion visszatartását, viszont az édes savó pH-ja a tejsavó fő fehérjefrakciójának, a  $\beta$ -laktoglobulinnak (egyben az  $\alpha$ -laktalbuminnak is) az izoelektromos pontja ( $pI \approx 5,2$ ) felett helyezkedik el, ezért a savófehérjék az édes savóban negatív töltéssel rendelkeznek. Az édes savóban a kloridionnak így több, a membránon áthatolni képtelen ko-ionja található, mint a savanyú savóban (járulékos hatásként a savanyú savóhoz viszonyított negatív töltéstöbblet a kationok visszatartását is növelte az édes savóban). Ez lehet a magyarázat arra, hogy a kationokkal ellentétben a kloridion visszatartása édes savó szűrésekor érte el az alacsonyabb értéket.

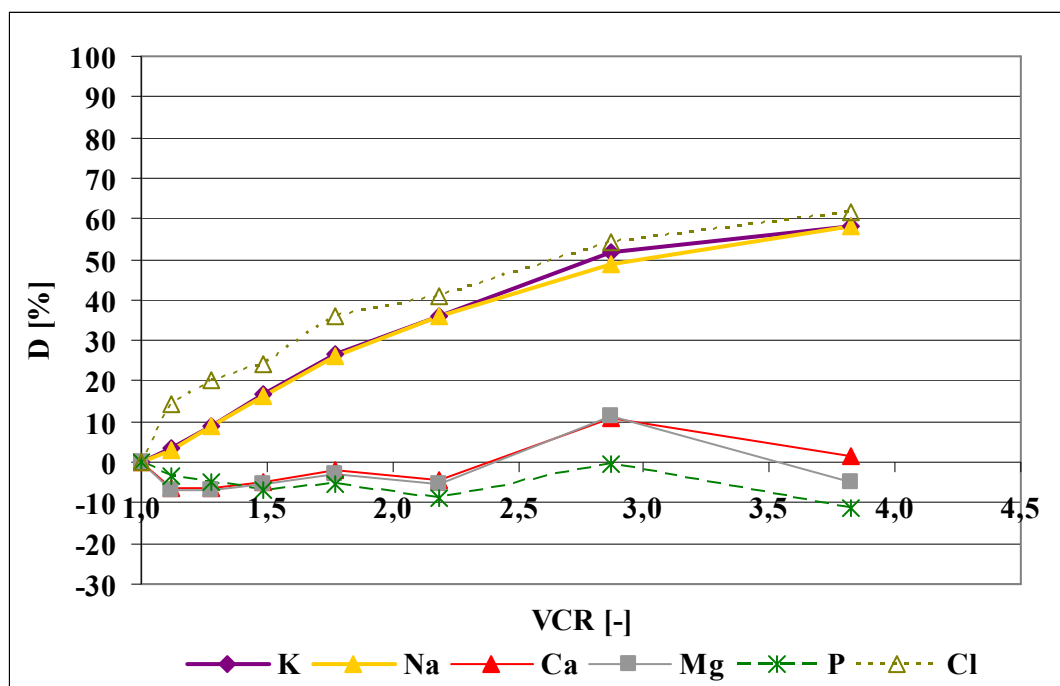
A negatív értékű kloridion-visszatartás szintén a 2.2.8. fejezetben már ismertetett Donnan-hatásnak köszönhető, annak egy olyan szélsőséges esete, amikor a kloridionok a koncentráció-gradiensükkel szembe áramlanak a membránon át. SUÁREZ et al. két cikkükben (2006, 2009) is publikáltak negatív kloridion-visszatartást édes tejsavó besűrítése során.

A 22. és 23. ábrán még egy érdekes jelenség látható, a kloridionon kívül ugyanis a nátrium és kálium visszatartása is eléri a zérus értéket, illetve kicsivel az alá is megy. Ennek oka abban keresendő, hogy egy komponens visszatartását nem a retentátum főtömegének koncentrációja határozza meg, hanem a koncentráció-polarizációs határrétegben mérhető koncentráció, hiszen ez a határréteg érintkezik a membránon keresztül a permeátummal. A sűrítésmintáim azonban, amik alapján kiszámítottam az egyes összetevőkre a visszatartásokat, a főtömegből származnak, melynek koncentrációja kisebb, mint a határrétegé. Így az általam számított, "látszólagos" visszatartás értékek rendre kisebbek a "valós", koncentráció-polarizációs határréteg által meghatározott értékeknél (a határréteg koncentrációját helyettesítve a (3) egyenletbe mindkét kationra pozitív értékű visszatartást kellett volna kapni). Ez a megállapítás tulajdonképpen a savó többi komponensére is érvényes, a nátrium és a kálium esete csupán rávilágított erre a tényre.

A sűrítésmintából történő ásványianyag-eltávolítás hatékonyságának bemutatására a (27) egyenlet alapján kiszámítottam a sótalanítási fokokat (D) a vizsgált elemekre, és azokat a sűrítési



24. ábra: Az édes savóban lévő főbb elemek sóatlanítási foka a sűrítési arány függvényében

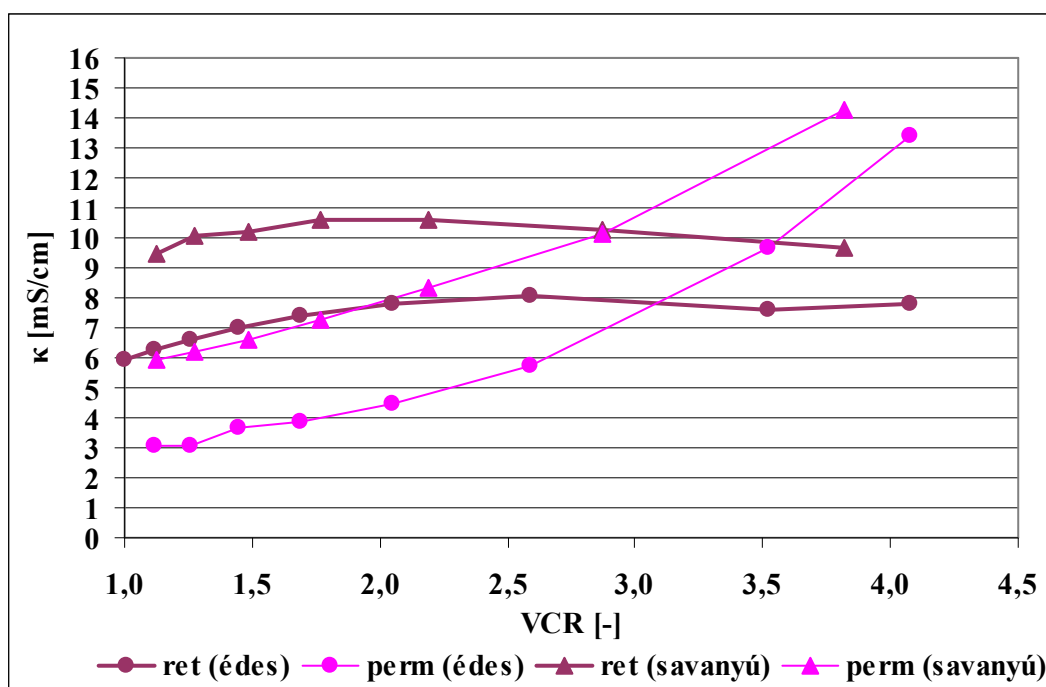


25. ábra: A savanyú savóban lévő főbb elemek sóatlanítási foka a sűrítési arány függvényében

arány függvényében ábrázoltam (24. és 25. ábra). Az ionként egy vegyértékkel rendelkező káliumra, nátriumra és kloridra vonatkozó sóatlanítási fok édes savó és savanyú savó szűrésekor egyaránt monoton nőtt a sűrítési arány emelkedésével, a legnagyobb mértékű eltávolítást a sűrítmény szárazanyag-tartalmához képest a legnagyobb sűrítési aránynál értem el. A két mennyiség között az összefüggés nem lineáris, a görbe meredeksége folyamatosan csökken a

nagyobb sűrítési arányok felé haladva. Az előző diagramokon ábrázolt visszatartások értékei alapján egyértelműen látszott, hogy a vizsgált elemekre vonatkozó sótalanítási fokok a savó típusától függően különbözni fognak egymástól (minél kevésbé tartott vissza a membrán egy komponenst, annál nagyobb lett a komponens sótalanítási foka). Leghatékonyabban a kloridionokat sikerült kinyernem a retentátumból, édes savó esetén megközelítettem a 70 %-ot (24. ábra), savanyú savó esetén néhány százalékkal elmaradtam ettől (25. ábra). A káliumot és nátriumot tekintve 4-es sűrítési aránynál a sótalanítási fok édes savónál kb. 35 %, míg savanyú savónál kb. 60 % volt mindkét elemre. A kalcium, magnézium és foszfor negatív értékű visszatartásai azt jelentik, hogy koncentráció-növekedésük a sűrítményben nagyobb arányú volt, mint az összes szárazanyag-tartalom növekedése, vagyis esetükben sótalanításról nem beszélhetünk (a fenti elemek végsűrítményre vonatkozó sótalanítási foka negatív vagy zérus mindkét savóra nézve).

A sótalanítási fok pontosabb jelzőszáma az ásványianyag-tartalom csökkentésének, mintha a besűrítés során a retentátumból eltávolított ásványi anyag mennyiségét adtam volna meg a kiindulási savóban található mennyiség százalékában. Előbbi ugyanis a sűrítménynek, mint terméknek a szárazanyag-tartalmára vonatkoztatja az eltávolítás hatékonyságát, míg utóbbi esetben előfordulhat, hogy az elemek jelentős százalékát ugyan eltávolítottuk, azonban emellett pl. jelentékeny tejcukor-veszteség is fellépett, és ekkor a végsűrítményünk összetétele szempontjából már korántsem akkora "érdem" a nagyszázalékú ásványianyag-kinyerés.



26. ábra: Édes savó és savanyú savó retentátumának, valamint permeátumának fajlagos vezetőképessége a sűrítési arány függvényében

A tejsavó retentátuma és permeátuma is elektrolitoldatnak minősül, hiszen a bennük lévő töltéshordozó kationok és anionok révén képesek az elektromos áram vezetésére. A 26. ábrán a kétféle savó sűrítményének és szűrletének fajlagos vezetőképessége ( $\kappa$ ) látható a sűrítési arány függvényében (a fajlagos vezetőképesség a fajlagos ellenállás reciproka; két darab, egymástól 1 cm távolságra elhelyezett, 1 cm<sup>2</sup> felületű elektród közötti elektrolitoldat vezetőképességét adja meg). A fajlagos vezetőképesség függ az ionkoncentrációtól, a nagyobb mennyiségű iont tartalmazó savanyú savó sűrítményében és szűrletében is magasabb értékeket mértem, mint az édes savóéban. Az ionok visszatartásának csökkenése miatt a szűrletek fajlagos vezetőképessége folyamatosan emelkedett a sűrítési arány növekedésével, és a besűrítés végén mindkét savónál meghaladta a sűrítmény fajlagos vezetőképességét.

A fejezet zárásaként a szakirodalomban fellelhető eredményeket szeretném összehasonlítani az általam elértekkel elsősorban a sótalánítás hatékonyságának és a tejcukor visszatartásának szempontjából (előbb az édes savó nanoszűrésének eredményeit, majd a savanyú savóét). Egyes szerzők külön nem mérték az általam vizsgált elemek koncentrációit, hanem mintáik hamutartalmát határozták meg. Hogy valamelyest össze tudjam vetni nanoszűrési eljárásainkat, kiszámítottam az általam ismert koncentrációjú hat elem (K, Na, Ca, Mg, P, Cl) együttes sótalánítási fokát is.

RÄSÄNEN et al. (2002) három különböző típusú membránt alkalmaztak édes savó besűrítésére, melyek közül a Koch SR1 membrán kisebb visszatartással rendelkezett a vizsgált összetevőkre, mint a másik kettő, a Desal-5 és az NF45 típusú. Előbbi membránnal az ötös sűrítési arány elérésekor a kezdeti hamutartalom 58 %-a, utóbbi kettő esetén 53 %-a távozott a szűrlettel. A nátrium és a kálium vesztesége egyaránt 61 % (NF45) és 68 % (Koch SR1) között változott, a kalciumé 23 és 29 % között, a magnéziumé 21 és 24 % között, a foszforé 27 és 45 % között, a kloridé 82 és 84 % között. SUÁREZ et al. (2006) vezették be a sótalánítási fok fogalmát. Az édes tejsavót négyes sűrítési arányig koncentrálták DK2540C típusú modulban, ekkor a klorid rendelkezett a legnagyobb sótalánítási fokkal (kb. 60 %), azt követték az egy vegyértékű kationok 30-40 %-kal, a kalciumé kb. 10 %, míg a magnéziumé negatív értékű volt. CUARTAS-URIBE et al. (2009) az édes tejsavót a fehérjék eltávolítása miatt először ultraszűrték, majd a permeátumot kettes sűrítési arányig töményítették DS-5 DL típusú nanoszűrő membránon. 10 és 20 bar-os transzmembrán nyomáskülönbség mellett is besűrítették a savót (nagyobb nyomáson, ahogyan az várható volt, nagyobb volt a komponensek visszatartása), melyek közül itt az utóbbi kísérlet eredményeit ismertetem, hiszen én is 20 bar-os transzmembrán nyomáskülönbséget használtam a besűrítéshez. A kettes sűrítési arány elérésekor a klorid kezdeti mennyiségének 53 %-át, a nátriuménak 40 %-át, a káliuménak 41 %-át, a kalciuménak 16 %-át, a magnéziuménak 21 %-át távolították el.

RÄSÄNEN et al. (2002) szerint a művelet során a tejcukor vesztesége Koch SR1 membrán alkalmazásával 1 %-ot, a másik két membránnal pedig csupán 0,1 %-ot tett ki. Az általuk közölt táblázat adatai viszont nagyobb tejcukor-veszteségről tanúskodnak, hiszen a kiindulási savó kb. 3,5 %-os laktóztartalmát csak 12,8-13,6 %-ra sikerült koncentrálniuk. SUÁREZ et al. (2006) nagyon jó, 99 % feletti laktózvisszatartásról számoltak be. CUARTAS-URIBE et al. (2009) ezzel szemben csak 89 %-os visszatartást mértek a tejcukorra a 20 bar-os besűrítésnél, és ennek megfelelően a sűrítmény a kiindulási tejcukor-mennyiségnek mindössze 85 %-át tartalmazta. A jelentősnek mondható veszteség miatt – az eredményes sótalánítás ellenére – ez a típusú membrán nem megfelelő erre a feladatra.

Esetemben az általam vizsgált hat elem sótalánítási foka 3,5-es sűrítési aránynál 36 % volt, és gyakorlatilag ugyanezt az értéket kaptam a besűrítés végén, 4,1-es sűrítési aránynál is (a két utolsó mintavétel között egyedül a klorid sótalánítási foka emelkedett). Utóbbi sűrítési aránynál a klorid sótalánítási foka 68 % volt, a káliumé és a nátriumé 33-34 %, míg a több elemé negatív értékű. A nagy tejcukor-visszatartás miatt a tejcukor "sótalánítási foka" minden mintavételnél kicsivel zérus alatt volt, vagyis a retentátum szárazanyag-tartalmában a laktóz nagyobb hányadot képviselt, mint a kiindulási savóéban.

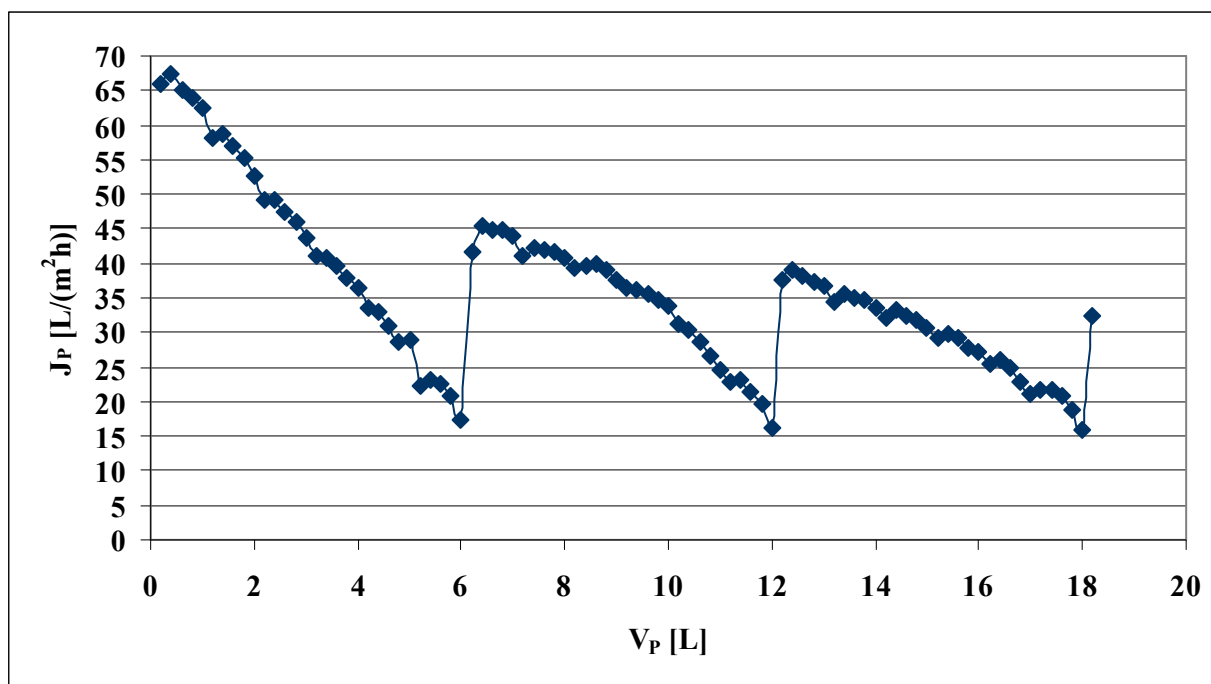
KELLY és KELLY (1995) négyes sűrítési arányig koncentrálták a savanyú tejsavót HC-50 típusú membránnal, melynek során a kezdeti hamutartalom 35 %-át (a nátrium mennyiségének 56 %-át, a káliuménak 55 %-át, a kloridénak 41 %-át) sikerült kinyerniük a retentátumból. NGUYEN et al. (2003) szintén negyedére sűrítették be a savanyú savót Desal-5 típusú membránt alkalmazva, a művelet végére ők a nátrium és a kálium háromnegyedét, a kalciumnak pedig 20 %-át távolították el. DEC és CHOJNOWSKI (2007) kísérletében a háromszoros sűrítési arány elérésekor a hamutartalom 40 %-kal volt kisebb a retentátum szárazanyag-tartalmán belül, mint a kiindulási savó szárazanyag-tartalmában. Ők az egyes elemek viselkedését nem tanulmányozták.

KELLY és KELLY (1995) a tejcukor koncentrációját nem mérték a besűrítés folyamán, a NGUYEN et al. (2003) és a DEC és CHOJNOWSKI (2007) által használt membrán egyaránt hatékonyan tartotta vissza a tejcukrot: előbbi esetben a laktóz retentátumban mért koncentrációja arányosan nőtt a sűrítési aránnyal, míg utóbbi esetben a szerzők 99 %-os visszatartást publikáltak.

Az én eredményeimet tekintve 2,9-es sűrítési aránynál a hat elem együttes sótalánítási foka 38 % volt (a nátriumé 49 %, a káliumé 52 %, a kloridé 54,5 %), mely mindössze 1 %-kal emelkedett, mire elértem a 3,8-es sűrítési arányt (a nátriumé és a káliumé ekkor 58-58 %, a kloridé 61,5 % volt). A laktóz "sótalánítási foka" a fenti sűrítési arányok mellett -5 %-os és -6 %-os értéket vett fel.

### 5.3. Tejsavó besűrítése szakaszos diaszűréssel nanoszűrő membránon

A sűrítmény hatékonyabb sóalanításának érdekében a nanoszűrési besűrítést diaszűréssel kombináltam. Ebben a fejezetben a szakaszos diaszűrés szétválasztásra gyakorolt hatását szeretném ismertetni. A művelet három darab, egymást követő szakaszból állt, mindhárom magába foglalt egy besűrítést és egy visszahígítást. A visszahígítások során mindig a kiindulási térfogatra egészítettem ki a sűrítményt ionmentes víz adagolásával. A 27. ábrán az édes tejsavó permeátumának fluxusát szemlélve nagyon jól elkülöníthető a fent említett három szakasz. A fluxust itt nem a sűrítési arány,

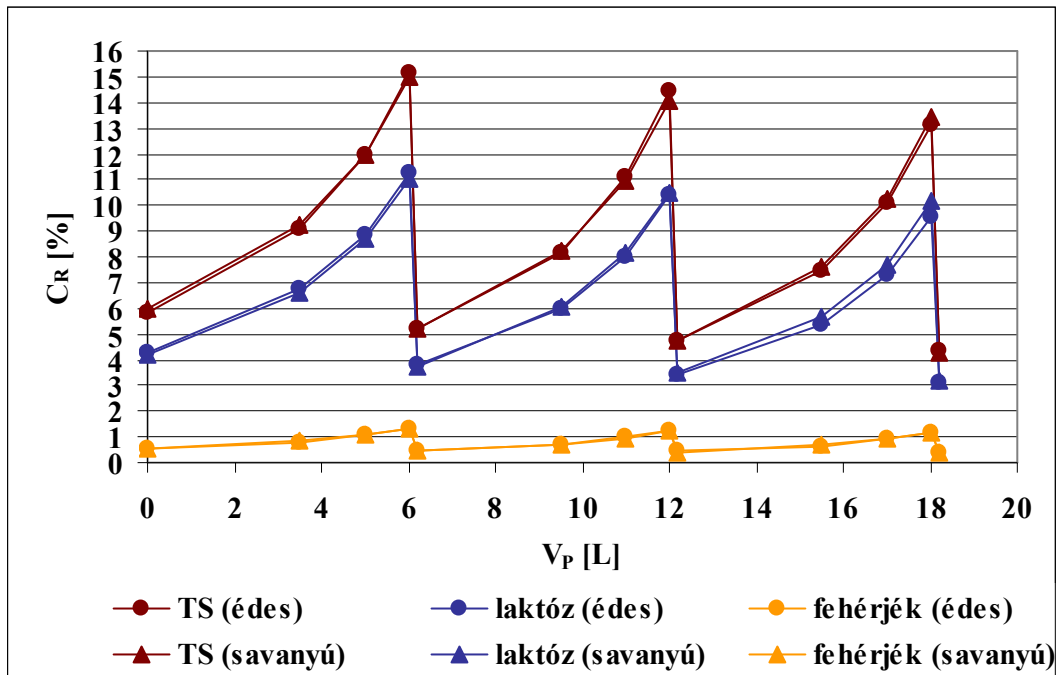


27. ábra: Édes tejsavó szűrletfluxusa az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során

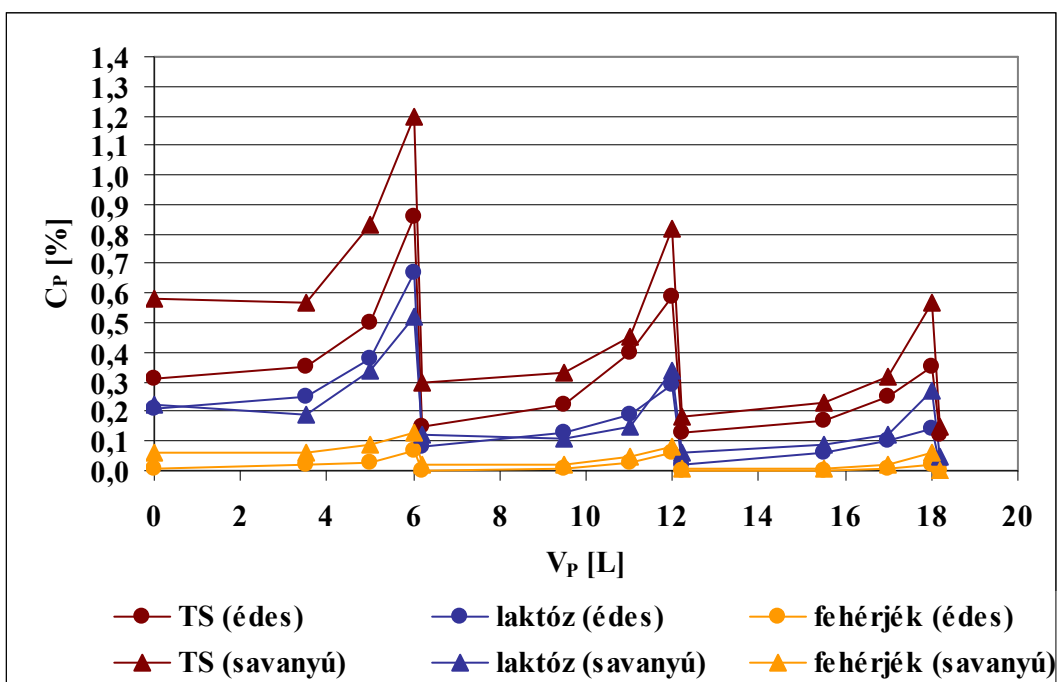
hanem a mérés során gyűjtött szűrlet térfogatának függvényében ábrázoltam, hiszen mindhárom besűrítést azonos, kb. 2,75-os sűrítési arányig végeztem, és a diagramon a "lépcsők" egymásra csúsztak volna. A besűrítések során, ahogyan azt a diaszűrés nélküli eljárásnál ismertettem, a szűrlet fluxusa folyamatosan csökkent. A visszahígításokat követően ellenben ugrásszerűen megnőtt a fluxus, köszönhetően a retentátum koncentrációja és így ozmózisnyomása hirtelen csökkenésének, ami a szétválasztás hajtóerejének növekedését vonta maga után. Az ábrán az is látszik, hogy a fluxusnövekedés ellenére a kezdeti értéket nem sikerült elérnem, mivel a besűrítések során a membrán részben eltömődött, vagyis a szétválasztást nagyobb ellenállás gátolta, mint a mérés elején. Savanyú savónál is hasonló tendenciát tapasztaltam, bár ott jobban megközelítettem a visszahígítások után a szűrletfluxus kezdeti értékét (1.a melléklet), ami valószínűleg annak volt



köszönhető, hogy az édes savó pH-ján jelentősebb kalcium-foszfát- kicsapódással, azaz nagyobb eltömődéssel kell számolni.



28. ábra: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a retentátumban az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



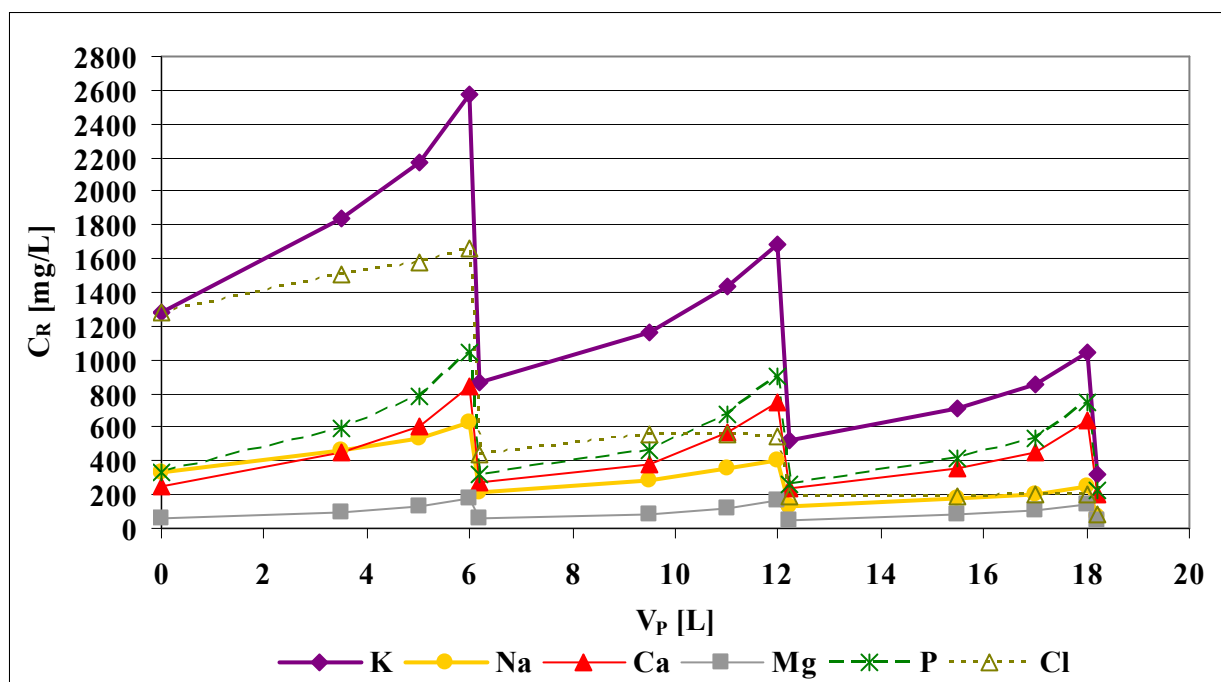
29. ábra: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a permeátumban az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során

A 28. ábrán a visszahígításokat a koncentrációk hirtelen csökkenése jelzi. A három besűrítéssel nézve láthatjuk, hogy a membrán által teljesen, vagy közel teljesen visszatartott komponensek koncentrációját az elvett permeátumnak a függvényében ábrázolva az összefüggés nem lesz lineáris, mint volt az a sűrítési arány függvényében. A lépések számát növelve a besűrítések végére azonos sűrítési arányokat elérve is egyre kisebb lett a retentátum összes szárazanyag-tartalma, hiszen minimális laktózvesztés mellett az ásványi anyagok folyamatosan kimosódtak a kiindulási savóból. A kimosódás a 29. ábrán is megmutatkozik, az első besűrítés során tartalmazta a permeátum a legtöbb szárazanyagot – főként az egy vegyértékű ionoknak köszönhetően, a harmadik során pedig a legkevesebbet. A diaszürés nélküli besűrítésnél tapasztalt jelenség itt is megfigyelhető volt, az egyes besűrítések alatt a permeátum koncentrációja kezdetben alig, majd meredeken növekedett. A savanyú savó esetén fellépő kisebb ásványianyag-visszatartás miatt a savanyú savó szűrletének ásványianyag- és így szárazanyag-tartalma magasabb volt, mint az édes savóé.

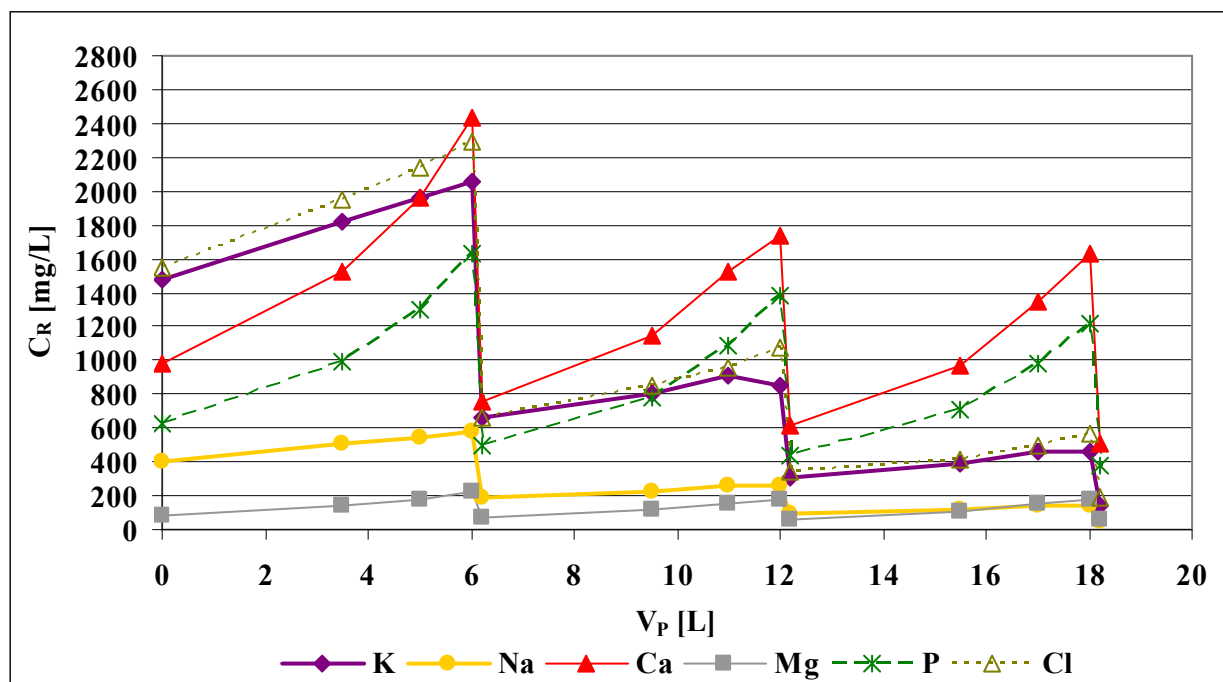
Az egyes elemek sűrítménybeli koncentrációját ábrázolva jól látszik, hogy a második és a harmadik besűrítés végére a retentátum kálium-, nátrium- és kloridion-tartalma kevésbé közelítette meg a megelőző besűrítés végén mért koncentrációt, mint a kalcium, magnézium- és foszfortartalma mind az édes savó, mind a savanyú savó esetén (30. és 31. ábra). Erre az eredményre már abból is következtetni lehetett, hogy előbbieket "koncentráció-lépcsői" laposabbak (kiváltképp a savanyú savónál), vagyis kisebb hányaduk maradt a sűrítményben. Leghatékonyabban az édes savóban található kloridionokat sikerült kinyernem, ami összhangban van az előző fejezetben ismertetett legalacsonyabb visszatartással. A szűrletekben mért koncentrációk diagramjai az 1.b és 2.a mellékletben találhatók.

A retentátum koncentrációjának növekedése miatt a besűrítések során csökkent a vizsgált komponensek visszatartása. Az édes- és a savanyú savó első besűrítésénél egyaránt látszik, hogy a második mintavételkor nagyobb értékű visszatartásokat kaptam, mint a mérés kezdetekor (32. és 33. ábra). A jelenség oka lehetett, hogy a besűrítés elején még nem alakult ki a membrán sűrítmény oldali felületén a visszatartott részecskék által képzett szűrőlepeny, ami a későbbiekben a membránon kívül egy további szűrőréteget jelentett, melyen a permeátumba igyekvő komponenseknek keresztül kellett jutniuk. Ez a plusz akadály okozhatta, hogy a részecskék visszatartása enyhén emelkedett a tiszta membránra vonatkoztatott visszatartásokhoz képest. A visszahígítások során kisebb-nagyobb mértékben mindegyik összetevőnek megnőtt a visszatartása. Az édes savó diagramján (32. ábra) jól elkülönül egymástól a kloridion visszatartása, az egy vegyértékű ionok (kálium és nátrium) visszatartása, valamint a többi vizsgált komponens

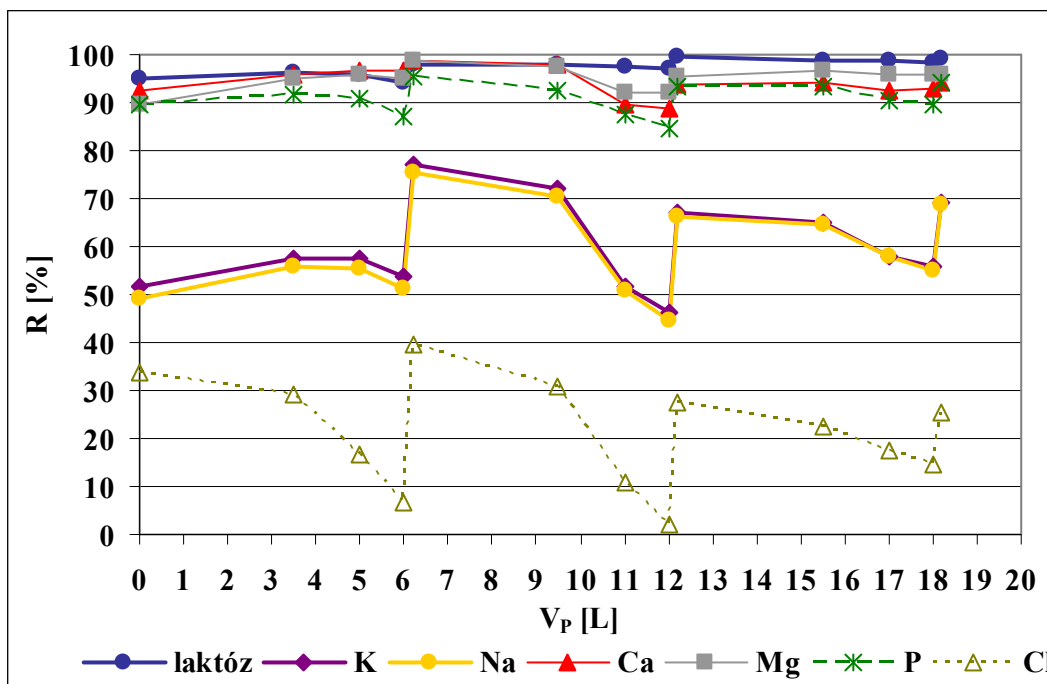
visszatartása. A kloridioné negatív értéket most azért nem vett fel, mert kisebb sűrítési arányig végeztem a besűrítést, mint a diaszűrés nélküli esetben. Savanyú savó diaszűrésekor a kloridot kivéve mindegyik ábrázolt összetevőre kisebb visszatartást kaptam (33. ábra), mint az édes savónál.



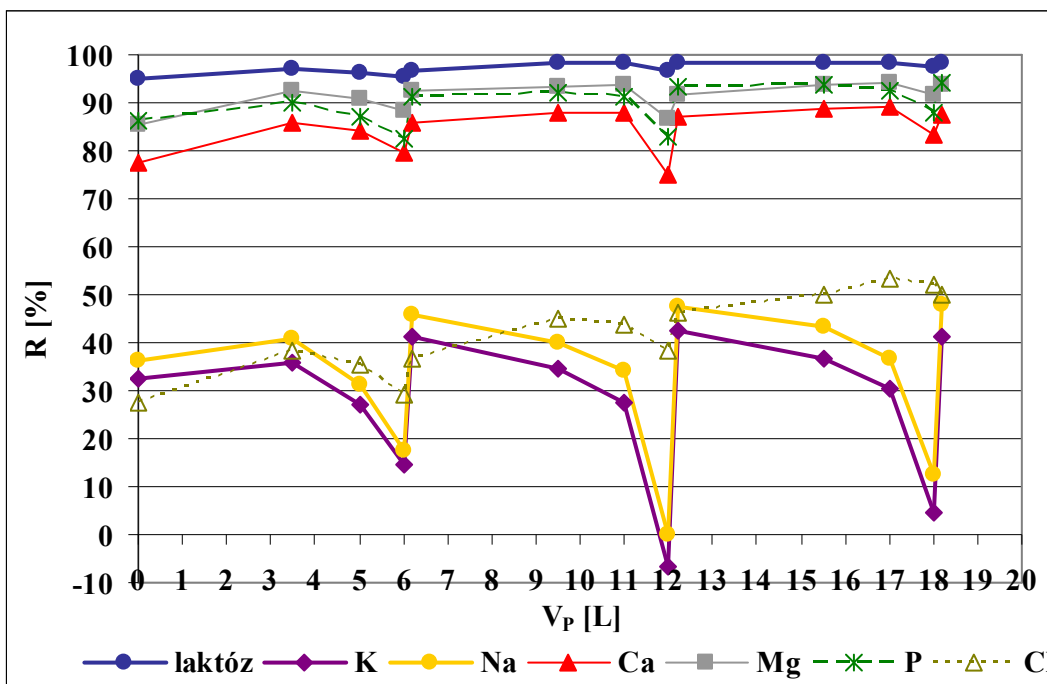
30. ábra: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



31. ábra: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



32. ábra: A laktózza és a főbb elemekre kiszámított visszatartások édes savó szűrésekor az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



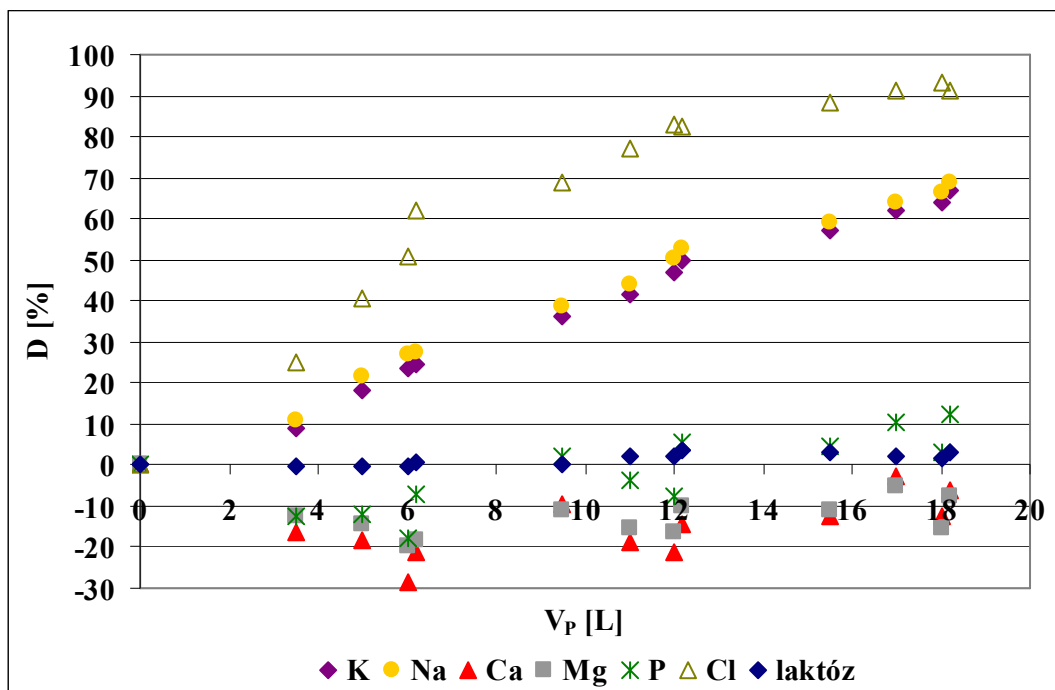
33. ábra: A laktózza és a főbb elemekre kiszámított visszatartások savanyú savó szűrésekor az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során

A kálium és a nátrium visszatartása a besűrítések végére jobban lecsökkent, mint ugyanazon sűrítési aránynál ( $VCR = 2,75$ ) az édes savó szűrésekor (kicsivel nagyobb sűrítési arányt alkalmazva édes savó esetén is bekövetkezett volna hasonló meredekségű csökkenés).

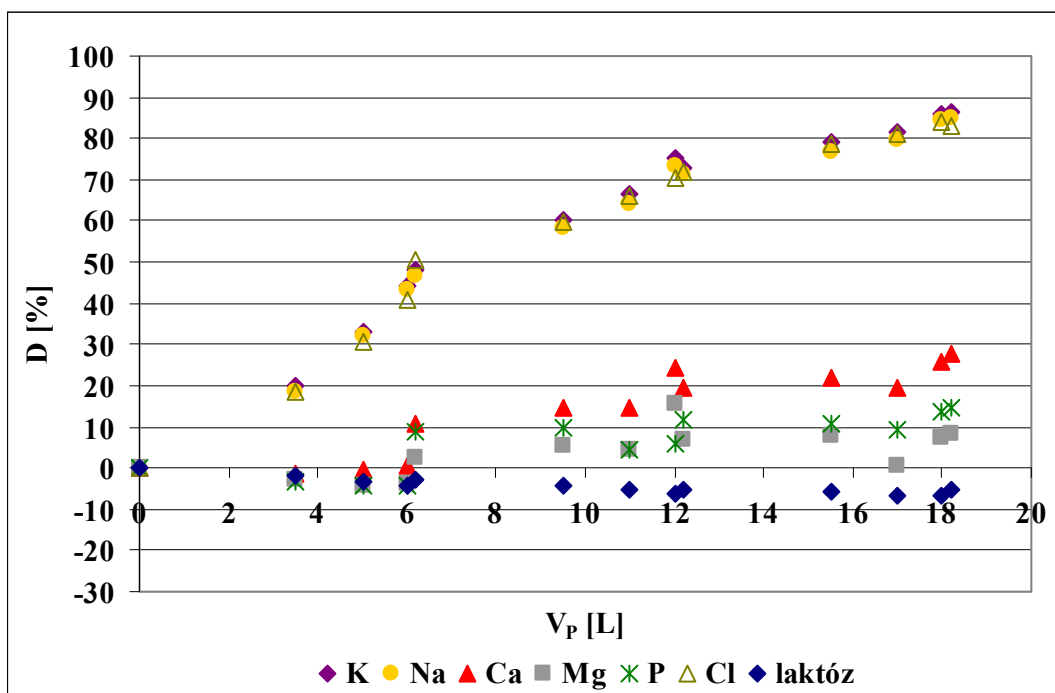
A diaszűrés alkalmazásától az ásványi anyagok, azon belül is elsősorban a NaCl eltávolításának hatékonyabbá tételét, azaz a sótalánítási fok növekedését vártam. A 34. és 35. ábra alapján egyértelműen kijelenthető, hogy mindkét fajta savó esetén sikerült ezt a célt megvalósítanom. A háromlépcsős diaszűréssel az édes savó sűrítményében a kloridion sótalánítási foka a mérés végén meghaladta a 90 %-ot szemben a diaszűrés nélküli végsűrítményben mért közel 70 %-os értékkel (34. ábra). A nátrium és a kálium sótalánítási foka 35 %-ról 65-70 %-ra nőtt. A kalciumra, magnéziumra és foszforra nézve a membrán visszatartása nem érte el a 100 %-ot, ezért ezen elemek sótalánítási fokában is emelkedés volt tapasztalható a második és harmadik diaszűrés lépésében az elsőhöz képest. Az emelkedés ellenére a kalcium és a magnézium sótalánítási foka a harmadik lépésében is végig negatív maradt, a foszforé viszont a kezdeti negatív érték után egészen 10 %-ig nőtt.

A savanyú savó retentátumában a klorid, a nátrium és a kálium sótalánítási foka és annak változása gyakorlatilag egyforma volt a művelet során (35. ábra). A diaszűrés nélküli végsűrítményben e komponensek sótalánítási foka 60 % körül volt, mely a háromlépcsős diaszűrés alkalmazásával kb. 85 %-ra emelkedett. A savanyú savó besűritésénél tapasztalt kisebb visszatartás miatt a kalcium, a magnézium és a foszfor sótalánítási foka (hasonlóan a nátriuméhoz és a káliuméhoz) nagyobb volt, mint az édes savó esetében. Az első besűrités folyamán értékük kicsivel zérus alatt maradt, azonban már a második besűrités lépésében pozitívvá vált mindhárom elemre nézve. A művelet végén a magnézium sótalánítási foka 10 %, a foszforé 15 % volt, míg a kalciumé a 25 %-ot is túllépte. Utóbbi három elem közül a kalcium sótalánítási fokában mutatkozott a legnagyobb különbség az édes savóhoz képest, ez valószínűleg annak volt köszönhető, hogy a savanyú savó pH-ján a kalcium jóval nagyobb arányban volt ionos formában jelen, mint az édes savó pH-ján.

Fontos információt szolgáltat számunkra, hogy miként alakult a tejcukor koncentrációja a retentátum szárazanyag-tartalmán belül, ezért az elemekre alkalmazott képlet alapján kiszámítottam a tejcukor "sótalanítási fokát" is. A nem 100 %-os visszatartás miatt a laktóz sótalánítási foka édes savó diaszűrésekor enyhén emelkedett az elvett permeátum térfogatának függvényében, azonban ez az érték egyszer sem érte el a 4 %-ot, vagyis a laktóz vesztesége minimális volt. A savanyú savó adatai ezzel ellentétes, csökkenő tendenciát mutattak. Ez persze nem azt jelenti, hogy a savanyú savó szűrletébe egyáltalán nem került laktóz, hanem azt, hogy az elemeknek köszönhetően az összes szárazanyag vesztesége egyre nagyobb arányú volt a laktózéhoz képest a mérés vége felé haladva. A tejcukor sótalánítási foka minden mintavételnél, így a művelet végén is negatív értékű volt, azaz a tejcukor nagyobb arányban volt jelen a retentátum szárazanyag-tartalmán belül, mint a kiindulási tejsavó szárazanyag-tartalmában. Az édes savóra meghatározottnál kisebb sótalánítási foka az volt, hogy a savanyú savóból nagyobb arányban lehetett az ásványi anyagokat eltávolítani.



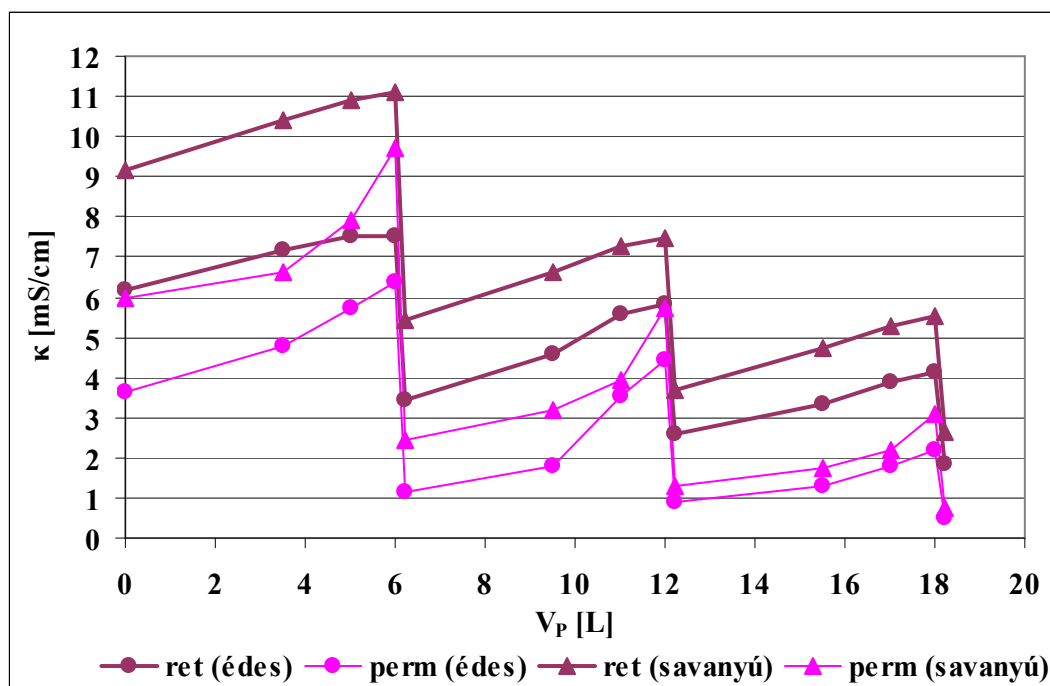
34. ábra: Az édes savóban lévő főbb elemek, valamint a laktóz sóatlanítási foka az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



35. ábra: A savanyú savóban lévő főbb elemek, valamint a laktóz sóatlanítási foka az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során

A sűrítmény fajlagos vezetőképességének folyamatos csökkenése a visszahígításokat követően szintén jól jelzi az ionok kinyerésének sikerességét (36. ábra). A besűrítések során mindkét savó retentátumának fajlagos vezetőképessége a sűrítési aránynál kisebb mértékben

növekedett. Az egyes besűrítések kisebb sűrítési arányig végeztem, mint a diaszűrés nélküli méréseknél, ezért a permeátum fajlagos vezetőképessége a retentátumé alatt maradt. A vizsgált elemek kisebb visszatartásai (a klorid kivételével) miatt a savanyú savó retentátumának sikerült jobban csökkenteni a fajlagos vezetőképességét, 9,2 mS/cm-ről 2,7 mS/cm-re. A 36. ábrát nézve feltételezhető, hogy egy negyedik lépcső tovább növelte volna a kétfajta savó sótalanítási fokát.



36. ábra: Édes savó és savanyú savó retentátumának, valamint permeátumának fajlagos vezetőképessége az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során

A szakirodalom alapján több kutató is vizsgálta a diaszűrés alkalmazhatóságának lehetőségét a tejsavó ásványianyag-tartalmának csökkentésére. SUÁREZ et al. (2009), KELLY és KELLY (1995), DEC és CHOJNOWSKI (2007) a szakaszos diaszűrés hatását tanulmányozták, míg CUARTAS-URIBE et al. (2009), valamint BARRANTES és MORR (1997) a folytonos (állandó térfogatú) diaszűrését. SUÁREZ et al. (2009) kísérlete három besűrítéses és közte kettő visszahígításos lépést foglalt magába (én a harmadik visszahígítással fejeztem be a mérést), KELLY és KELLY (1995), valamint DEC és CHOJNOWSKI (2007) kísérlete kettő besűrítéses és egy visszahígításos lépést. SUÁREZ et al. (2009) és CUARTAS-URIBE et al. (2009) édes tejsavóval kísérleteztek (elsőként az általuk elért eredményeket fogom elemezni), a többi szerző pedig savanyú tejsavóval.

SUÁREZ et al. (2009) folytatva korábbi kutatásukat megvizsgálták a szakaszos diaszűrés hatását a sótalanítási fok növelésére. A besűrítéseket négyes sűrítési arányig végezték, mielőtt visszahígították a retentátumokat a kiindulási térfogatra. Az első besűrítés végére az összes

iontartalomra meghatározott sótalanítási fok 27 % volt, ez az érték a második besűrítési lépés végére 37 %-ra emelkedett, ellenben a harmadik besűrítés folyamán nem javult tovább. A szerzők emiatt nem javasolják, hogy a második besűrítés után tovább folytassuk a diaszűrést. A diaszűrés alatti laktózvesztéséről nem közöltek külön adatot (előző cikkük alapján az első besűrítés alatt 99 % feletti lehetett a laktóz visszatartása). Az általam végzett szakaszos diaszűrés során az egyes besűrítések csak a 2,75-os sűrítési arány eléréséig tartottak, az első besűrítés végére a hat elemre együttesen 25,5 % sótalanítási fokot kaptam, melyet a második végére 49 %-ra, a harmadik végére 62 %-ra sikerült növelnem. A csökkenő tendencia ellenére valószínűsíthető, hogy még egy negyedik lépcső is észlelhetően javította volna a sótalanítás mértékét. SUÁREZ et al. (2009) az egyes elemek sótalanítási fokának változását nem publikálták, mely adatokból talán könnyebben meg lehetett volna fejteni az eredményeink közti eltérést.

CUARTAS-URIBE et al. (2009) folytonos diaszűréssel igyekeztek az előzőleg fele térfogatra sűrített retentátumból még több ásványi anyagot eltávolítani. A folytonos (állandó térfogatú) diaszűrés jellemzésére a *hígítási arányt* (VDF) alkalmazták: ez a mennyiség megadja a diaszűréshez felhasznált víz térfogatának és a diaszűrni kívánt anyag térfogatának arányát. A 20 bar-os mérés végére, a nyolcas hígítási arány eléréséig a kloridnak csaknem teljes mennyisége (98-99 %-a), a kálium és a nátrium mennyiségének 75-80 %-a, a kalcium és a magnézium mennyiségének 35-40 %-a távozott a szűrlettel. A tejcukor vesztesége a diaszűrés alatt megközelítette a 40 %-ot, mely érték ennél is nagyobb, ha a besűrítés és a diaszűrés műveletét együtt tekintjük. A szerzők a kettes hígítási arányig történő diaszűrést tartották optimálisnak, azonban szerintem – ahogyan az előző fejezet végén, a diaszűrést megelőző besűrítés értékelésénél írtam – a tejcukor jelentős vesztesége miatt erre a célra nagyobb laktózvisszatartású membránt kellene választani. A nagyarányú veszteség ebben az esetben természetesen nem a folytonos diaszűrés, mint művelet alkalmatlanságát jelzi.

KELLY és KELLY (1995) egyszer hígították vissza kettes sűrítési aránynál a savanyú savó retentátumát a kezdeti térfogatra, majd folytatták a besűrítést 20-22 % szárazanyag-tartalomig HC-50 típusú, polimer kompozit nanoszűrő membránt alkalmazva. A nanoszűrést diaszűréssel kombinálva a kiindulási savó hamutartalmának 41 %-át (a nátrium 60 %-át, a kálium 62 %-át, a klorid 53 %-át) távolították el, míg ez az érték diaszűrés nélküli besűrítéssel 35 % (56 %, 55 % és 41 %) volt. A fenti három elemre a második besűrítés végére én 70-75 %-os sótalanítási fokot értem el, míg az általam vizsgált hat elem együttes sótalanítási foka ekkor 54 % volt. A tejcukor-tartalom meghatározásának híján a tejcukor visszatartásáról és veszteségéről nem szolgáltatott adatokat, így ebből a szempontból nem tudtam eredményeinket összehasonlítani.

DEC és CHOJNOWSKI (2007) publikációjának ugyan fontos részét képezte a semlegesítés optimális helyének kiválasztása, számomra azok a kísérleteik bírtak nagyobb jelentőséggel, amikor



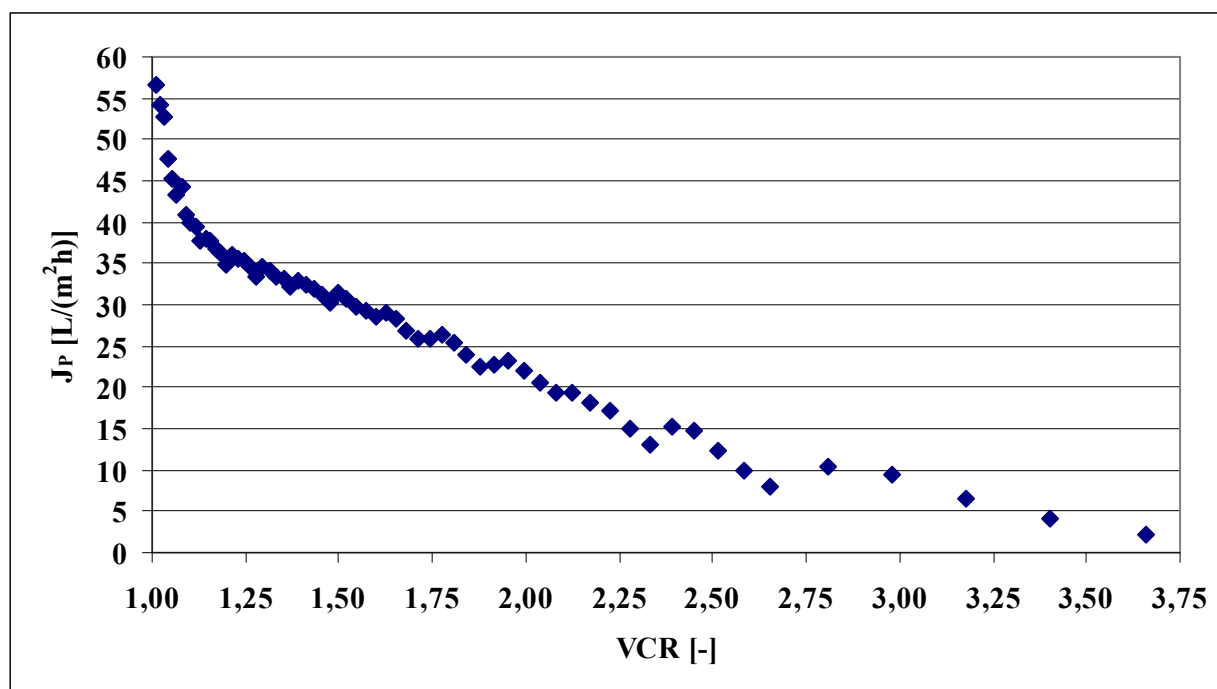
a tejsavó nano- és diaszűrésének műveletében nem szerepelt sehol a semlegesítés lépése. A kiindulási savót kb. harmadára sűrítették, ezt követően – az előző szerzőpárhoz hasonlóan – egyszeri visszahígítást alkalmazva ionmentes vízzel pótolták az elvett permeátumot, majd megismételték a besűrítést. Az első nanoszűréses besűrítés végén a retentátum szárazanyag-tartalmában 40 %-kal volt kisebb az ásványi anyagok koncentrációja, mint a kiindulási savóéban. A második besűrítés végére ezt az értéket 66,5 %-ra sikerült növelniük. Ez a koncentráció-csökkenés a 99 %-os laktózvisszatartás tükrében jónak mondható, bár az egyes elemekről külön-külön nem közöltek adatokat. A membrán típusa nem derül ki a cikkből (az igen, hogy poliamid anyagú kompozit), és a táblázatokban szereplő adatok pontosságát csorbítja, hogy az egyes összetevők koncentrációinak összege eltér (hol felfelé, hol lefelé) az összes szárazanyag-tartalom értékeitől.

BARRANTES és MORR (1997) nem végeztek külön diaszűrés nélküli és diaszűréses besűrítést, emiatt nem lehetett megmondani, hogy a sótalánítást tekintve a diaszűréssel kombinált eljárás pontosan mennyivel hatékonyabb a másiknál. A kiindulási savanyú savót előbb hármas sűrítési arányig töményítették, majd a retentátumot állandó térfogaton diaszűrték (a retentátum térfogatánál háromszor nagyobb mennyiségű desztillált vízzel), végül tovább sűrítették 3,5-es sűrítési arányig. A mérést négy különböző pH-n is elvégezték, azonban közülük az 5,5-ös és a 6,5-ös pH-n zajlottakat nem lehetett az összes hamutartalom csökkenése szempontjából értékelni, mert ezeknél a méréseknél a besűrítést megelőzően kicsapatták és eltávolították a kalcium-foszfát egy részét. A nyers savó eredeti, 4,35-os pH-ján végzett kísérlet adatai alapján az ásványi anyagok átlagos visszatartása a hármas sűrítési arányig 30 % (a laktózé 90 %), a diaszűrés során 71 % (82 %), a végső koncentráció alatt pedig 74 % (55 %) volt. A hármas sűrítési arányig töményített retentátumban a kezdeti ásványianyag-tartalom 56 %-a (a laktóztartalom 94 %-a), a diaszűrés végén a diaszűrés kezdetén mért ásványianyag-tartalom 51 %-a (a laktóztartalom 76 %-a) volt megtalálható. A diaszűrés végeztével kapott savósűrítmenyiből a káliumnak és a nátriumnak is több mint 98 %-át távolították el ezzel az eljárással. Sajnos a kiemelkedően hatékony sótalánítás mellett az általuk használt membrán nem volt megfelelően szelektív a tejcukorra nézve, melynek jelentős vesztesége miatt a membrán ipari alkalmazása erre a célra nem javasolható.

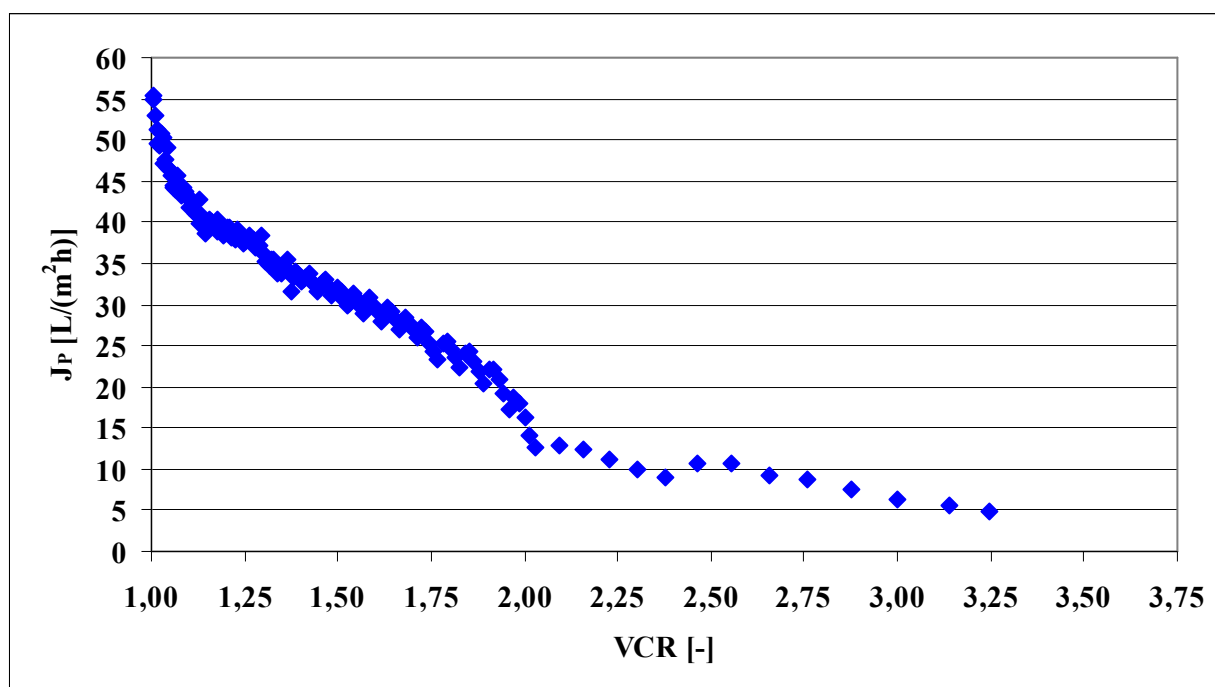
Az eredményeket összegezve elmondható, hogy a fenti diaszűréses eljárások közül mindegyik csökkentette a retentátum ásványianyag-tartalmát, több esetben jelentett viszont problémát a laktóz nem kellően magas visszatartása. SUÁREZ et al. (2009) eredményeivel szemben az általam alkalmazott membránnal és üzemeltetési paraméterek mellett még a harmadik besűrítési lépés is egyértelműen növelte az elemek sótalánítási fokát, miközben a tejcukor "sótalánítási foka" édes savó esetén végig 4 % alatt maradt, savanyú savó esetén pedig negatív értékű volt.

#### 5.4. Tejsavó besűrítése változó térfogatú diaszűréssel nanoszűrő membránon

A szakirodalomban nem találtam arra utaló adatot, hogy valaki alkalmazta volna a változó térfogatú diaszűrést nanoszűréssel kombinálva a tejsavó egyidejű besűrítésére és ásványianyag-tartalmának csökkentésére. A változó térfogatú diaszűrést az  $\alpha$  aránnyal lehet jellemezni, mely a (7) egyenlet szerint a retentátumhoz táplált dializáló oldószer térfogatáramának és az elvezetett permeátum térfogatáramának hányadosa. Kísérleteimet  $\alpha$  két különböző értéke ( $\alpha = 0,5$  és  $\alpha = 0,75$ ) mellett is elvégeztem mind édes, mind savanyú savó alapanyagra. A permeátum elvétele folyamatosan történt a táptartályból, a dializáló ionmentes víz adagolása viszont szakaszosan: egy-egy liter szűrlet nyerése után öntöttem fél-fél, illetve háromnegyed-háromnegyed liter vizet a retentátumhoz. Emiatt a fluxusgörbék lefutása a sűrítési arány függvényében semmiképp sem lehet monoton csökkenő, hiszen a víz adagolásakor a retentátum mindig hígult, ami a szűrletfluxus átmeneti növekedését okozta (a 37. és a 38. ábrán jól kivehetők a "hullámok"). A sűrítési arány számításánál figyelembe kellett vennem a diaszűrést is, mivel ugyanazon sűrítési arány eléréséhez a diaszűrés nélküli besűrítéshez képest  $\alpha = 0,5$  esetén kétszer annyi,  $\alpha = 0,75$  esetén pedig négyszer annyi permeátumot kellett gyűjtenem. A szűrletből és a sűrítményből nem vettem olyan gyakran mintát, mint ahogyan az időt mértem a fluxus kiszámításához, ezért a későbbi diagramokon nem figyelhetők meg a fluxusgörbéknél meglévő ingadozások. Fontos megjegyezni azt is, hogy az egyes mérések vége előtt már nem adtam több vizet a sűrítményhez, vagyis azokat diaszűrés nélküli



37. ábra: Savanyú tejsavó szűrletfluxusa a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )



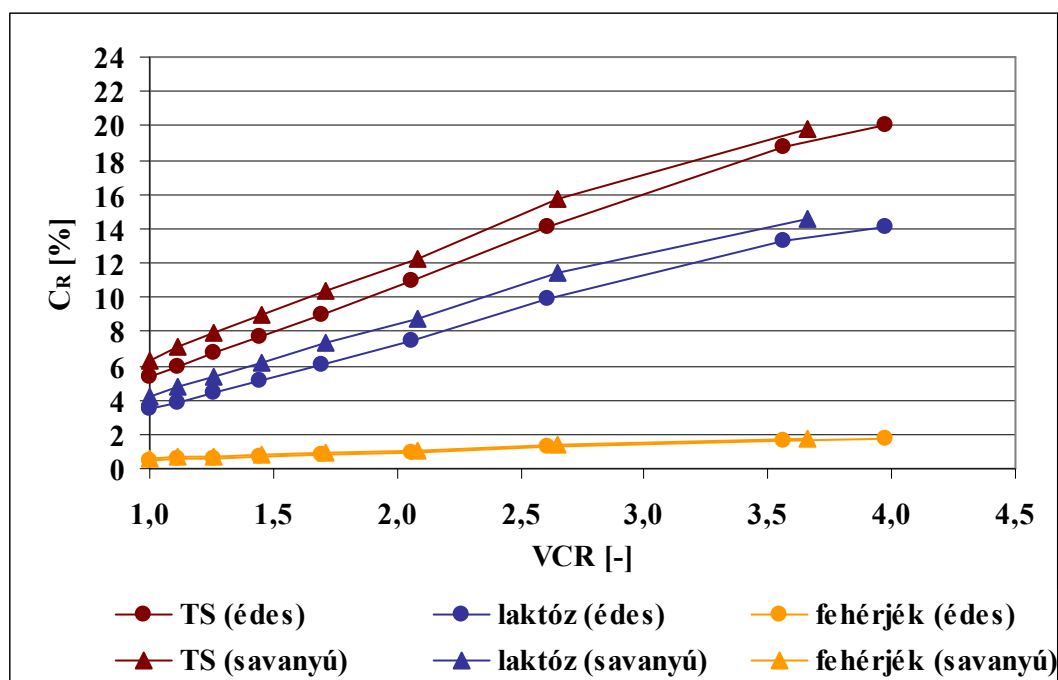
38. ábra: Savanyú tejsavó szűrletfluxusa a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

besűrítésként fejeztem be, így az utolsó vagy utolsó kettő mintavételből származó adatok már nem a változó térfogatú diaszűrésről nyújtanak információt. Édes savónál 2,61-os ( $\alpha = 0,5$ ) és 2,57-os ( $\alpha = 0,75$ ) sűrítési arányig tartott a diaszűrés, savanyú savónál 2,65-os ( $\alpha = 0,5$ ) és 2,03-os ( $\alpha = 0,75$ ) sűrítési arányig. Hasonló lefutású görbéket kaptam függetlenül attól, hogy édes vagy savanyú savóval végeztem a mérést, és hogy  $\alpha$  melyik értékét alkalmaztam.  $\alpha = 0,75$  esetén tovább tartott a művelet a diaszűréshez használt víz nagyobb mennyisége miatt.

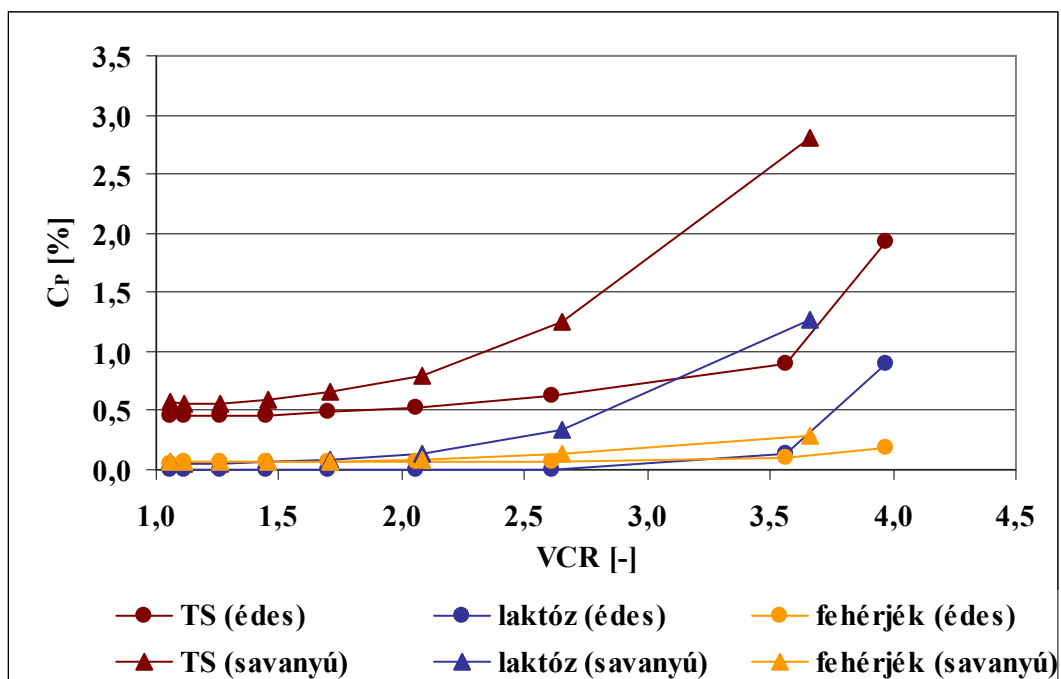
A retentátum és a permeátum összes szárazanyag-, tejcukor- és fehérjetartalmát a sűrítési arány függvényében ábrázolva a diaszűrés nélküli besűrítésnél bemutatott diagramokhoz nagyon hasonlókat kaptam (39. és 40. ábra, illetve 2.b és 3.a melléklet). A membrán által közel teljesen visszatartott fehérjék és tejcukor koncentrációja arányosan növekedett a sűrítési aránnyal, azaz a diaszűrés alkalmazásának – szerencsére – gyakorlatilag nem volt hatása ezen összetevők besűrítésére. A művelet végén, amikor a diaszűrés befejeztét követően még tovább sűrítettem a retentátumot, itt is megfigyelhető volt a szűrlet szárazanyag-tartalmának meredek emelkedése, a veszteségek elkerülése végett ezért a nanoszűrést diaszűréssel kombináló eljárásnál sem javaslom a hármas sűrítési arány túllépését.

A vizsgált elemek retentátumban mért koncentrációi a 41.-44. ábrákon vannak feltüntetve, a nekik megfelelő permeátumban mért koncentrációk pedig a 3.b-5.a mellékletekben. A kísérletek

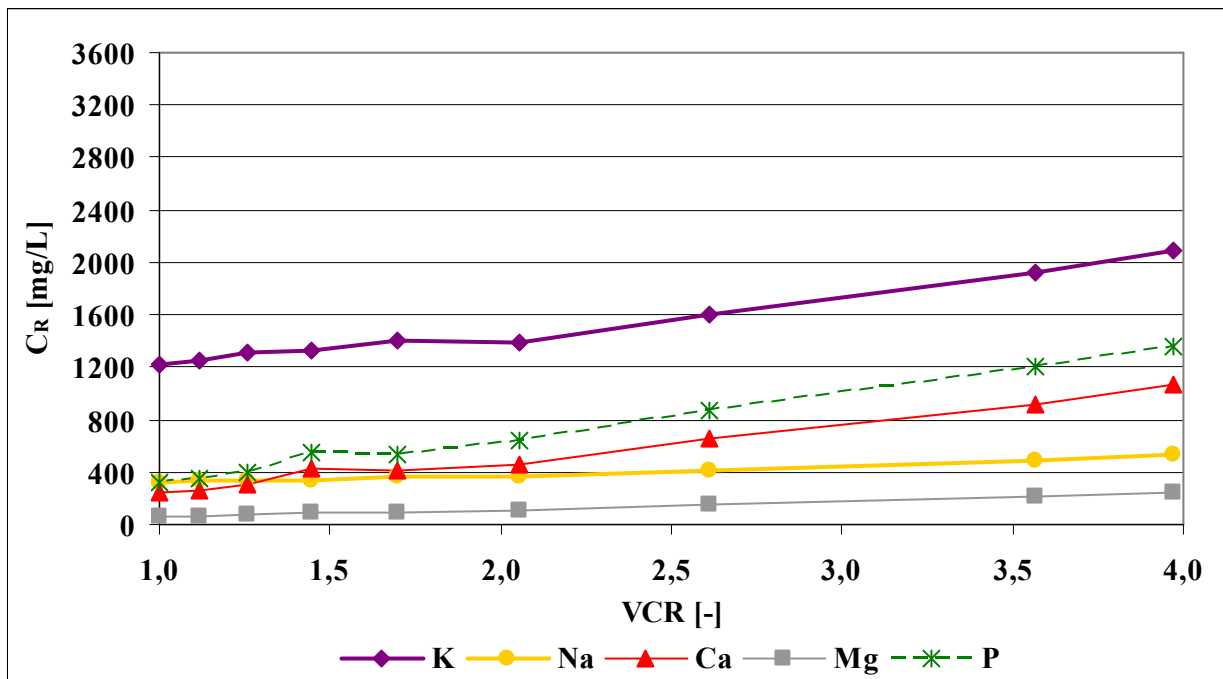
elvégzése előtt azt vártam, hogy az ionmentes víz nagyobb aránya miatt az  $\alpha = 0,75$ -os diaszűréssel tudom hatékonyabban kinyerni a sűrítményből a NaCl-ot, valamint a diaszűrés nélküli besűrítésnél tapasztalt kisebb visszatartás okán a savanyú savó esetén lesz nagyobb mértékű a sóalanítás.



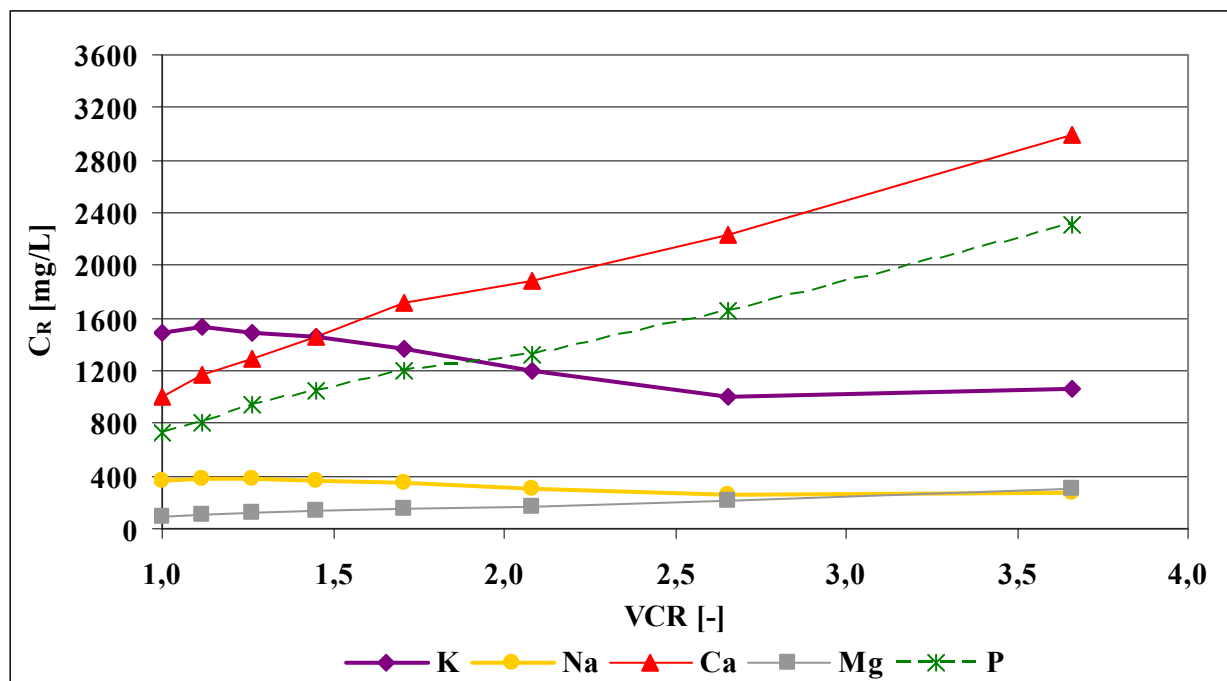
39. ábra: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a retentátumban a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )



40. ábra: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a permeátumban a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )

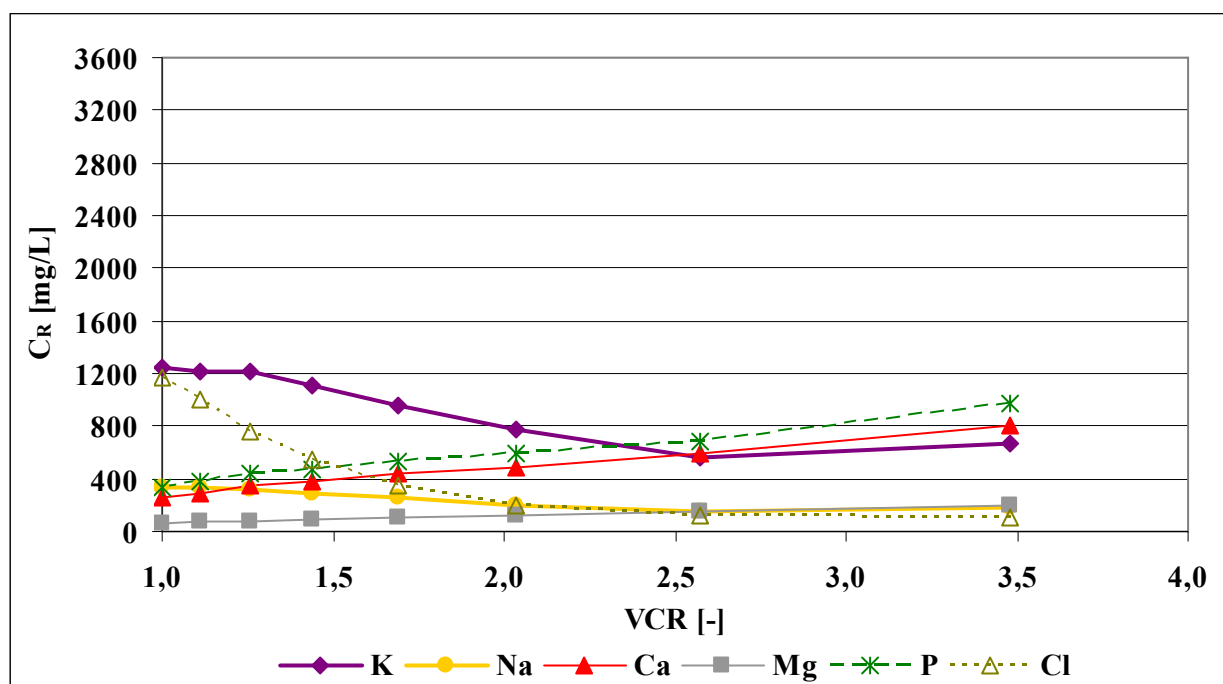


41. ábra: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )

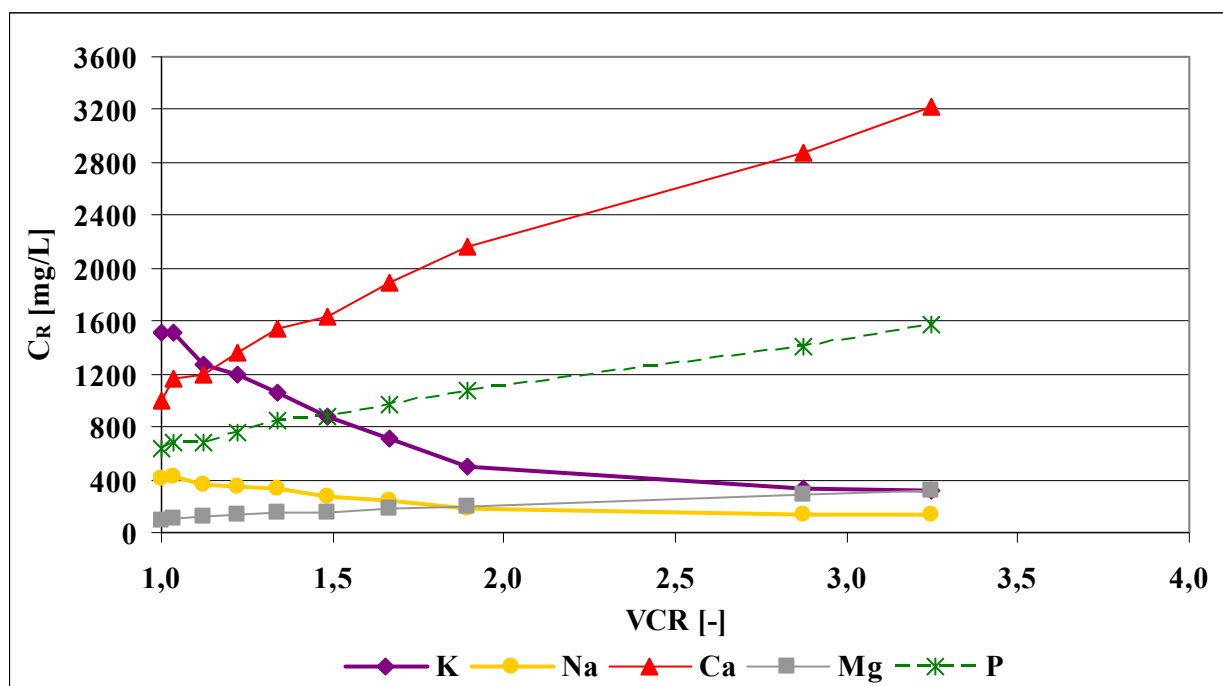


42. ábra: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )

Az ábrázolt adatok alátámasztották az előzetes várakozásokat, hiszen a nátrium és a kálium görbéinek meredekségét összehasonlítva az édes savó  $\alpha = 0,5$ -es diaszűrése során kaptam egyedül pozitív meredekséget, azaz ekkor a sűrítmény nátrium- és káliumtartalma folyamatosan növekedett,



43. ábra: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )



44. ábra: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a sűrítményben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

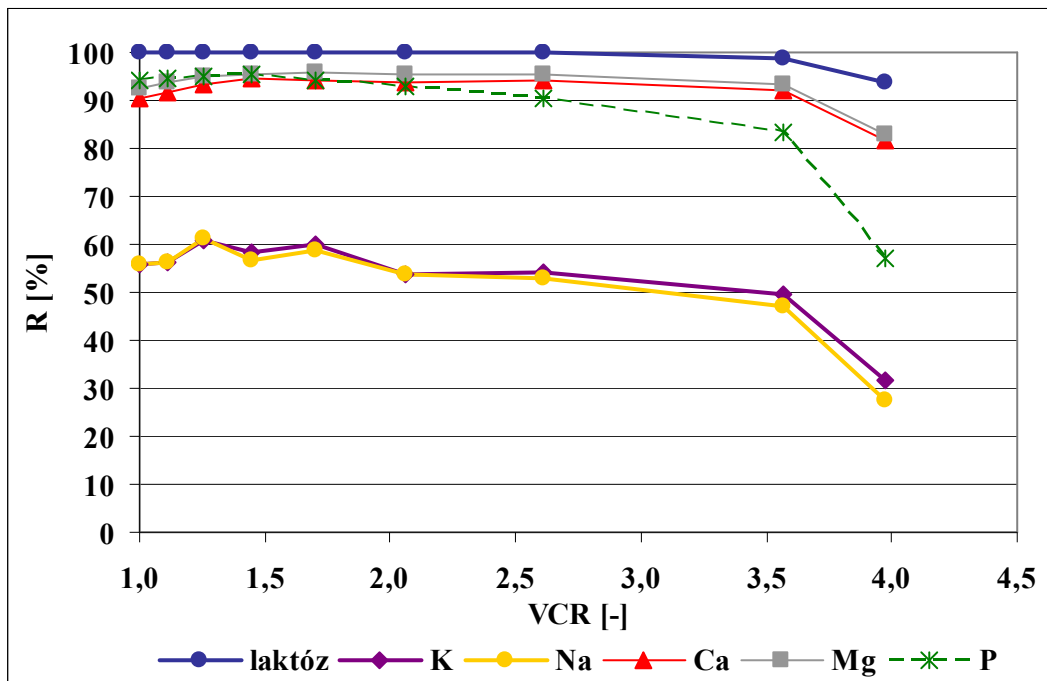
ahogyan nőtt a sűrítési arány (41. ábra). Ez a növekedés is kisebb arányú volt azonban a diaszűrés nélküli besűrítésnél (18. ábra) tapasztaltnál, ami előrevetíti, hogy jelen esetben a fenti két elemre a korábbinál nagyobb sóatlanítási fokot sikerült elérni. A nátrium és a kálium koncentrációja

legjobban a savanyú savó  $\alpha = 0,75$ -os diaszűrése alatt csökkent a retentátumban a kiindulási értékhez képest (44. ábra). A kalcium, a magnézium és a foszfor koncentrációja mind a négy esetben növekedett a sűrítési arány függvényében. A minták kloridtartalmát sajnos nem tudtam minden alkalommal mérni, mert a megfelelő mérőműszer egy ideig nem állt rendelkezésemre. A 43. ábrát nézve látszik, hogy a sűrítmény kloridtartalma a mérés előrehaladtával gyorsabban csökkent, mint a káliumtartalma, ami összhangban van a diaszűrés nélküli besűrítéses és a szakaszos diaszűréses eredményekkel, hiszen édes savó esetén azoknál a kísérleteknél is kevésbé tartotta vissza a membrán a kloridot, mint a káliumot és a nátriumot.

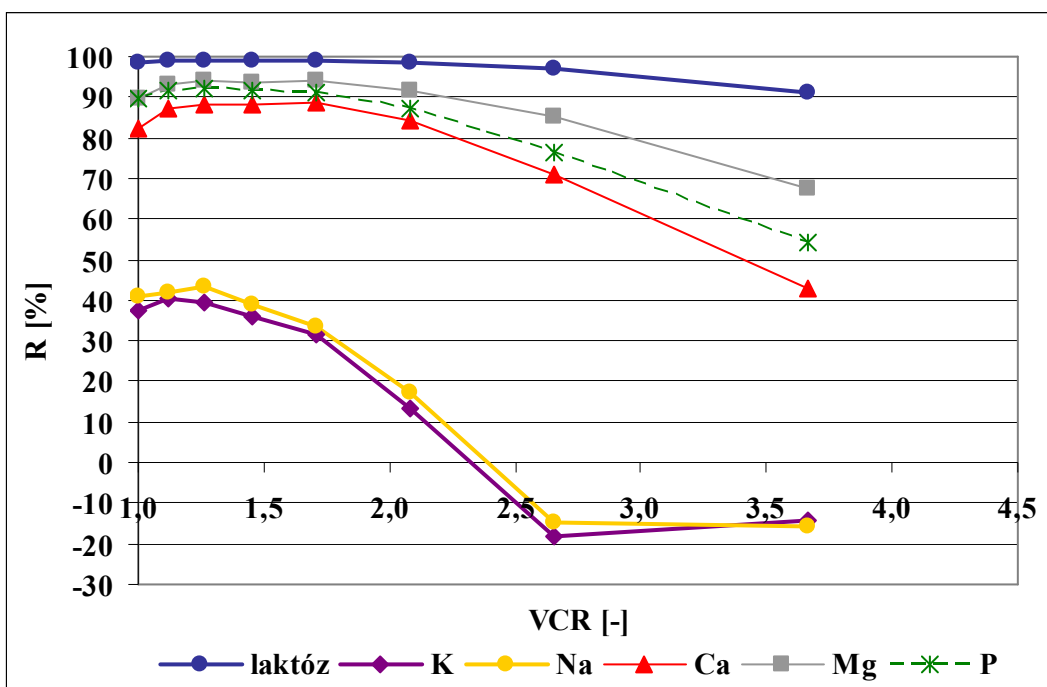
A visszatartásokat tartalmazó diagramok alapján elmondható, hogy míg az édes savó diaszűrés nélküli besűrítésénél (22. ábra) a nátrium és a kálium visszatartása a négyes sűrítési aránynál elérte a zérus értéket, addig az  $\alpha = 0,5$ -es változó térfogatú diaszűrésnél csupán 30 %-ra csökkent (45. ábra). Ráadásul ez a csökkenés már a kísérlet befejeztét jelentő végsűrítésnek köszönhető, az utolsó adag ionmentes víz adagolásakor a két elem visszatartása még 50 % felett volt. Az  $\alpha = 0,75$ -os diaszűrésnél (47. ábra) a kísérlet végén vett sűrítmény- és szűrletminta alapján nagyobb visszatartást kaptam rájuk, mint az utolsó előtti mintavételkor, vagyis a végsűrítés folyamán nemhogy csökkent volna a visszatartásuk, hanem növekedett (ennél a mérésnél a végsűrítés kezdetére, a 2,57-os sűrítési arány elérésekor a nátrium és a kálium mennyiségének jelentős része már távozott a szűrlettel, koncentrációjuk a sűrítményben kb. felére csökkent a kezdeti értékhez képest). Utóbbi esetben a klorid visszatartása minimumot vett fel a másfeles sűrítési arány közelében. A minimum eléréséig kb. a harmadára esett vissza a retentátum kloridtartalma. Látható, hogy a végsűrítés alatt egyik kationnak sem csökkent a visszatartása, a kloridé eközben a Donnan-egyensúly miatt szintén nem csökkenhetett.

Az édes savóval ellentétben a savanyú savó változó térfogatú diaszűrése során a nátrium és a kálium visszatartása is meredekebben csökkent, mint a diaszűrés nélküli besűrítésnél. Az  $\alpha = 0,5$ -es diaszűrésnél a 2,5-es sűrítési arány elérése előtt negatív lett a két elem visszatartása (a diaszűrés nélküli besűrítésnél ez csak a 3,5-es sűrítési aránynál történt meg), a végsűrítés folyamán ellenben nem csökkent tovább (46. ábra). A kalcium, a magnézium, a foszfor és a laktóz visszatartása még a diaszűrés alatt elkezdett csökkenni, és ez tovább folytatódott a végsűrítés alatt is. A 48. ábrán a savanyú savó  $\alpha = 0,75$ -os diaszűrésénél azt láthatjuk, hogy a nátrium és a kálium visszatartása a kísérlet végén érte el a legkisebb értéket, míg a többi komponens visszatartása kevésbé csökkent a végsűrítés során. Az eltérő viselkedés megértésében talán segített volna, ha a végsűrítésekről több mintavételi ponttal rendelkezem, és ismerem a kloridion koncentrációját minden esetben. A nátrium és a kálium negatív visszatartásainál nem lehet pontosan megmondani, hogy a negatív értékek milyen arányban voltak köszönhetőek a koncentráció polarizációnak (nem ismerem a határreteg

koncentrációja alapján számított valódi visszatartásokat a két elemre), vagy netán más folyamat(ok) hatására egyes esetekben tényleg negatív volt a két elem visszatartása.

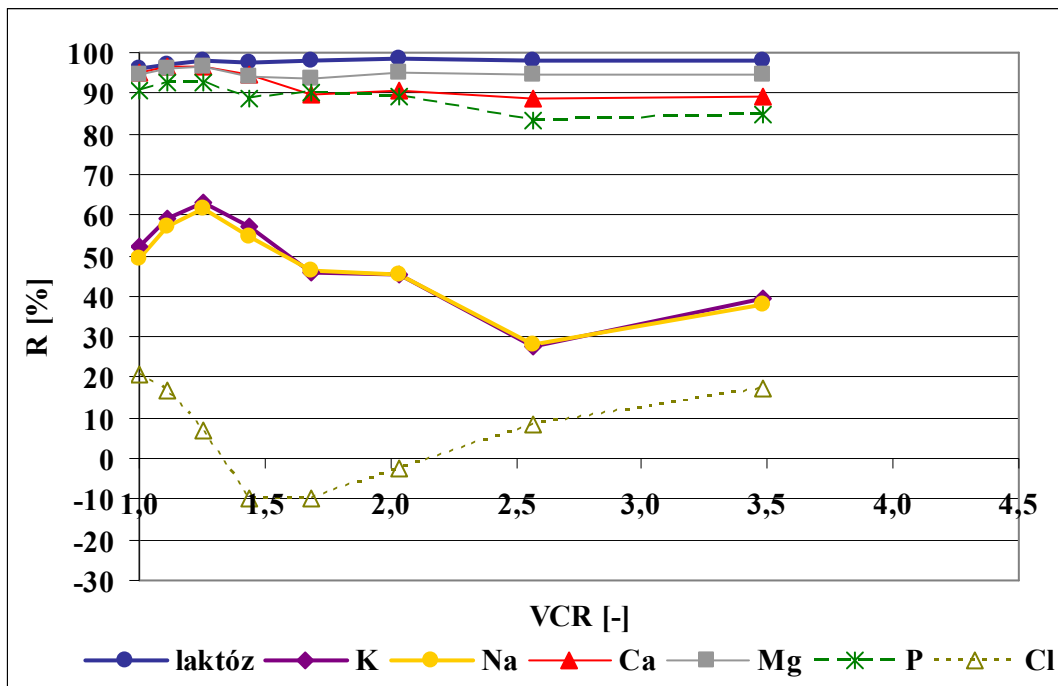


45. ábra: A laktózra és a főbb elemekre kiszámított visszatartások édes savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )

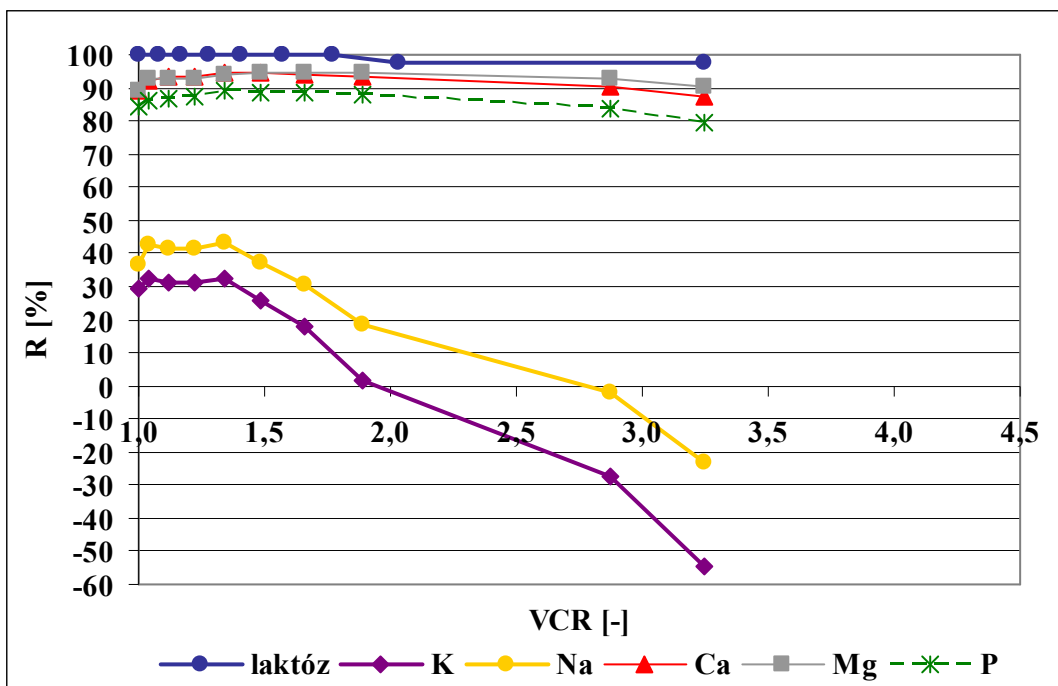


46. ábra: A laktózra és a főbb elemekre kiszámított visszatartások savanyú savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )





47. ábra: A laktózra és a főbb elemekre kiszámított visszatartások édes savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

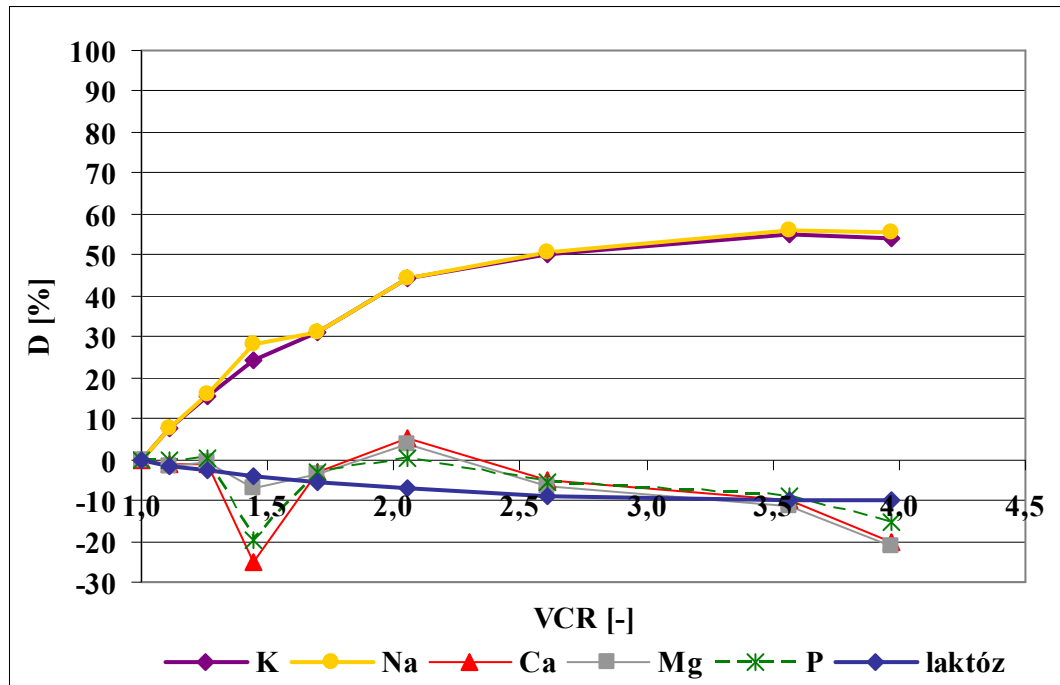


48. ábra: A laktózra és a főbb elemekre kiszámított visszatartások savanyú savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

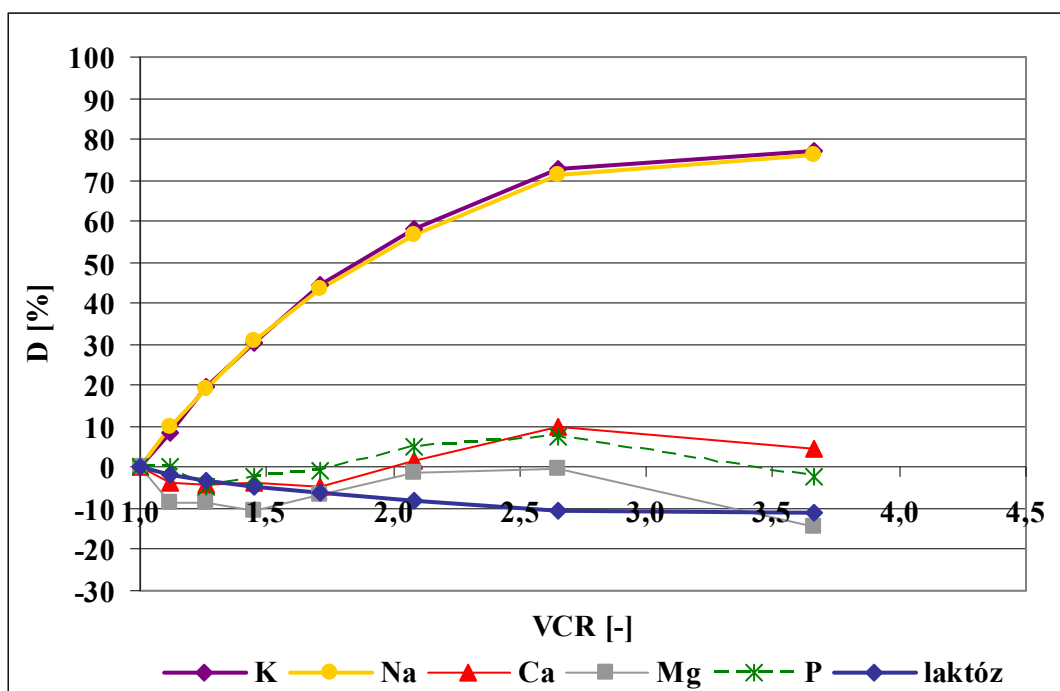
A sóatlanítási fok tekintetében egyértelmű volt a változó térfogatú diaszűrés pozitív hatása. Az édes savó diaszűrés nélküli besűrítésekor a szétválasztás végén, négyes sűrítési aránynál a kálium és a nátrium sóatlanítási foka 33-34 % volt (24. ábra), ezzel szemben az  $\alpha = 0,5$ -es változó

térfogatú diaszűrésnél ez az érték mindkét elemre nézve 55 %-ra emelkedett (49. ábra). Az  $\alpha = 0,75$ -os kísérlet 3,5-es sűrítési aránynál véget ért, de így is növelni tudtam a sóatlanítási fokukat, mely a kísérlet befejezésekor 83 % és 84 % közé esett (51. ábra). Akárcsak a diaszűrés nélküli besűrítés során, az édes savó változó térfogatú diaszűrésekor is a kloridionokat tartotta vissza legkevésbé a vizsgált összetevők közül a nanoszűrő membrán. Ennek következményeként a klorid eltávolítása volt a leghatékonyabb a sűrítményből, az  $\alpha = 0,75$ -os kísérlet végén 97 %-os volt a sóatlanítási foka (a diaszűrés nélküli besűrítésnél 68 % volt).  $\alpha = 0,5$  esetére ugyan nincsenek adataim a kloridról, de feltételezhető, hogy annál a mérésnél a végső sóatlanítási foka 68 % és 97 % közötti értékkel rendelkezett. A 49. ábrán az utolsó kettő, az 51. ábrán pedig az utolsó mintavételkor már nem adtam az elvett permeátum helyett ionmentes vizet a retentátumhoz. Jól látható, hogy ebben a tartományban, vagyis a végsűrítés alatt a nátrium és a kálium görbéjének meredeksége is nagyobb mértékben csökken, mint a diaszűrés alatt, gyakorlatilag felvesz egy maximális értéket. Amennyiben a diaszűrés és a végsűrítés egymás utáni alkalmazása helyett ugyanazt a sűrítési arányt végsűrítés nélkül értem volna el, minden valószínűség szerint a fent közölteknél is nagyobb sóatlanítási fokokat kaptam volna. Meg kell azonban említenem, hogy az eljárás esetleges ipari alkalmazása során mindenképp végsűrítéssel célszerű a műveletet befejezni (a retentátum nagyobb szárazanyag-tartalma miatt), ezért, valamint azt is figyelembe véve, hogy ne legyen magas a tejcukor vesztesége, a kb. hármas sűrítési arány elérésének magába kell foglalnia a diaszűrést és a végsűrítést is. A többi komponensről is szólva, a kalcium, a magnézium és a foszfor sóatlanítási foka egy kivételtől eltekintve a teljes művelet során negatív volt  $\alpha = 0,5$  esetén, a végsűrítményben -15 % és -20 % közötti értékeket kaptam rájuk. Az  $\alpha = 0,75$ -os diaszűrésnél ennek a három elemnek is nagyobb volt a sóatlanítási foka, a végsűrítményben itt egyedül a magnéziumé volt negatív értékű. A diaszűrés nélküli besűrítéshez viszonyított sóatlanítási fok növekedés oka nem a visszatartás csökkenése volt, egyszerűen az ioncserélt víz adagolása miatt a membrán által nem 100 %-ban visszatartott anyagoknak több "lehetősége" volt távozni a szűrlettel. A változó térfogatú diaszűrésnél a korábban ismertetett eljárásokhoz hasonlóan kulcsszerepet játszik a tejcukor sűrítményben tartása. Az  $\alpha = 0,5$ -es kísérletnél a tejcukor "sóatlanítási foka" zérusról indulva folyamatosan csökkent a sűrítési arány függvényében egészen -10 %-ig. A membrán visszatartása a tejcukorra sem érte el a 100 %-ot (a szintén diszacharid szacharózra 96 %-os névleges visszatartást adtak meg a gyártók), ezért az  $\alpha$ -arány emelése miatt a laktóz sóatlanítási fokának növekedésével kellett számolni. Szerencsére a növekedés nem volt olyan mértékű, hogy 2 %-nál nagyobb pozitív értéket vett volna fel a sóatlanítási fok, az 51. ábrán látszik, hogy a laktóz görbéje gyakorlatilag az abszcisszán fekszik, azaz a laktóz ugyanakkora arányt képviselt a retentátum szárazanyag-tartalmában, mint a kiindulási savóében.

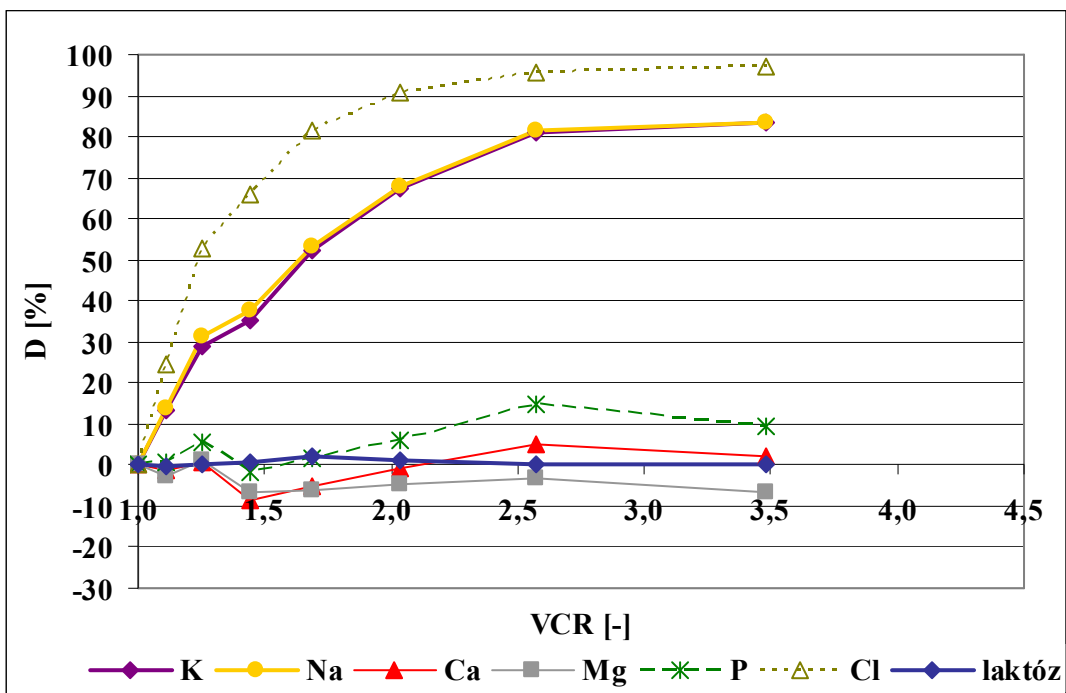
A savanyú savóban lévő elemek sóatlanítási fokának növelésére is eredményesen alkalmazható a változó térfogatú diaszűrés. A diaszűrés nélküli besűrítés végén, 3,8-es sűrítési aránynál a kálium és a nátrium sóatlanítási foka egyaránt 58 % volt (a kloridé ugyanekkor 61,5 %), ami az  $\alpha = 0,5$ -es



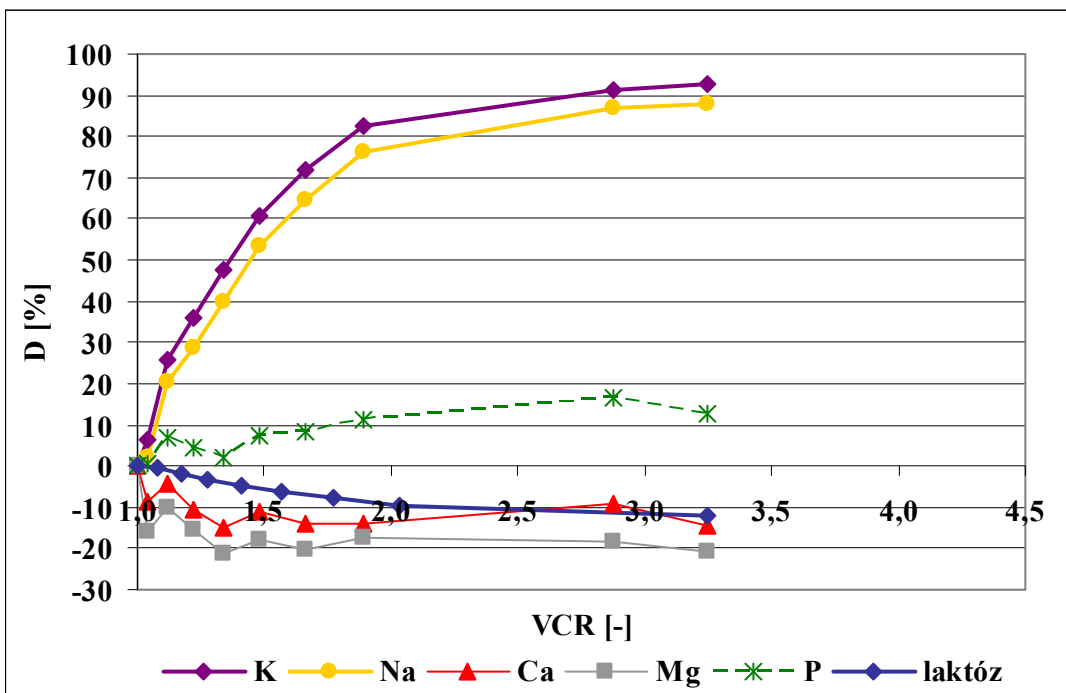
49. ábra: Az édes savóban lévő főbb elemek, valamint a laktósz sóatlanítási foka a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )



50. ábra: A savanyú savóban lévő főbb elemek, valamint a laktósz sóatlanítási foka a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )



51. ábra: Az édes savóban lévő főbb elemek, valamint a laktóz sóatlanítási foka a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

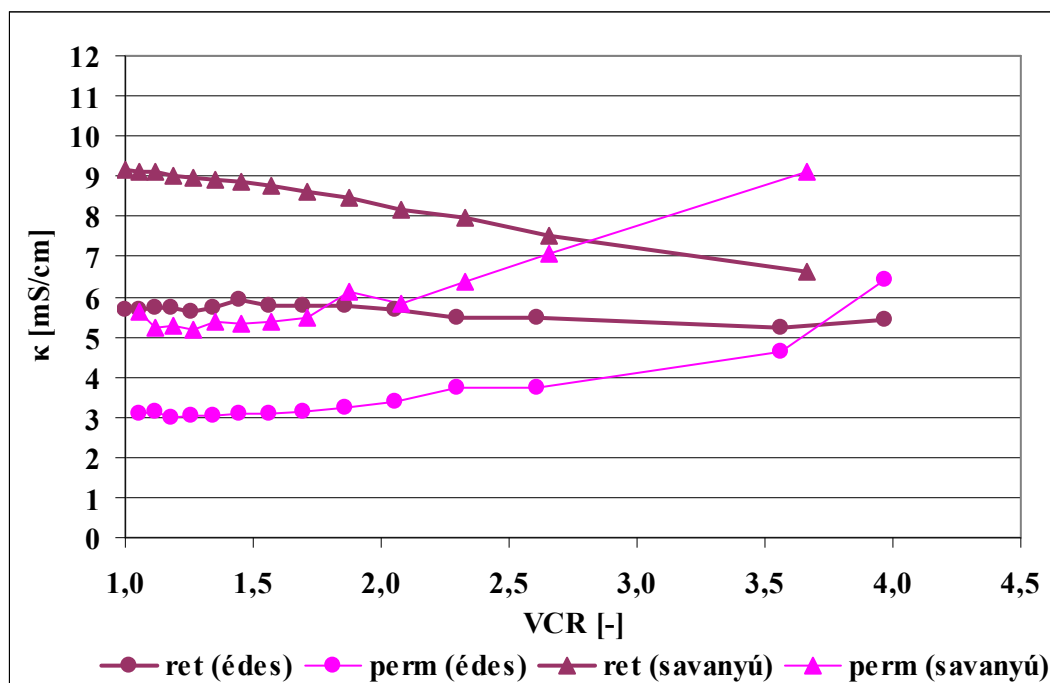


52. ábra: A savanyú savóban lévő főbb elemek, valamint a laktóz sóatlanítási foka a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

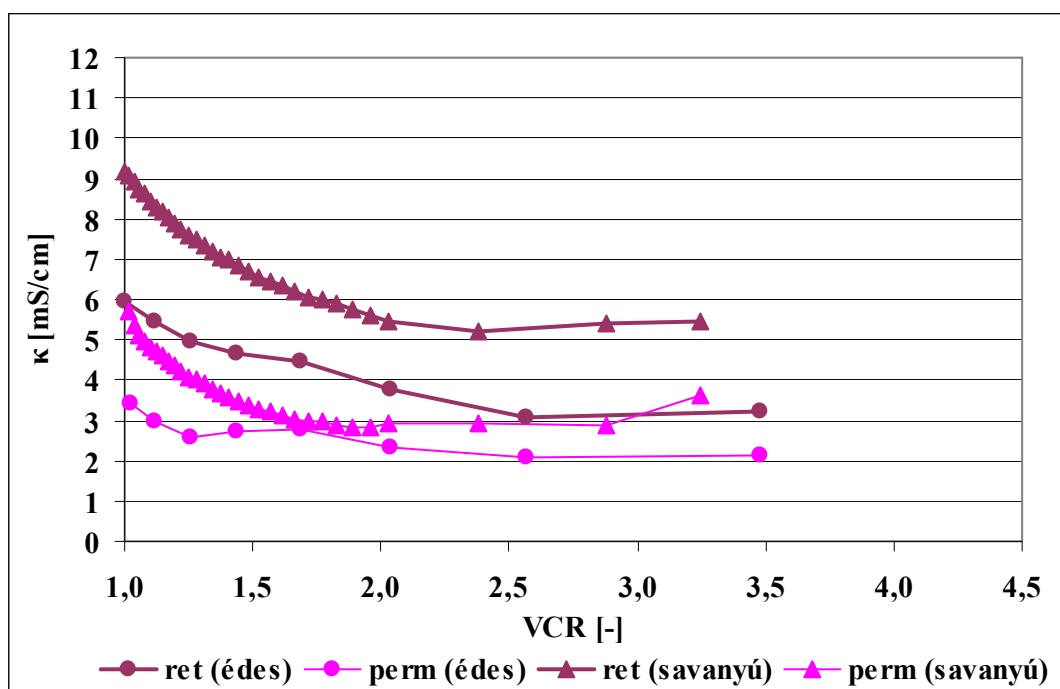
diaszűréses kísérlet 3,7-es sűrítési aránya mellett 76-77 %-ra emelkedett (50. ábra), az  $\alpha = 0,75$ -os kísérletnél pedig a kisebb, 3,25-os sűrítési arány ellenére a nátrium 88 %-os, míg a kálium 93 %-os sóatlanítási fokot ért el (52. ábra). A klorid koncentrációját nem tudtam mérni a sűrítményből és a

szűrletből vett mintákban, azonban a diaszűrés nélküli és a szakaszos diaszűréses eljárások eredményei alapján feltételezhető, hogy a klorid sóatlanítási foka a káliuméhoz és a nátriuméhoz hasonló értékeket vett fel a változó térfogatú diaszűrés során is. Itt is megállapítható továbbá, hogy a végsűrítések alatt már csak kis mértékben emelkedett a kálium és a nátrium sóatlanítási foka a sűrítési arány függvényében, mely különösen az 52. ábrán szembetűnő (az utolsó diaszűrés alatti mintavételig meredeken nőtt a sóatlanítási fok). Az  $\alpha = 0,5$ -es kísérlet befejezésekor a kalcium sóatlanítási foka 4 %-on állt, míg a magnéziumé és a foszforé negatív értékű volt. Az  $\alpha = 0,75$ -os kísérletnél a várttal ellentétben sem a kalcium, sem a magnézium sóatlanítási foka nem növekedett, ellenben a foszfor sóatlanítási foka jelentősen eltért az előző két elemétől, a művelet végén 10 % feletti értékkel rendelkezett. A tejcukor sóatlanítási foka ugyanúgy változott a sűrítési arány függvényében az  $\alpha = 0,5$ -es és az  $\alpha = 0,75$ -os diaszűrésnél. Utóbbi esetben a nagyobb mennyiségű szűrlettel távozó laktóz veszteségét kompenzálhatta az  $\alpha = 0,5$ -es diaszűréshez viszonyított hatékonyabb ioneltávolítás.

A kétféle típusú tejsavót összehasonlítva a savanyú savó változó térfogatú diaszűrésekor az egy vegyértékű kationokra nagyobb sóatlanítási fokokat kaptam, mint az édes savó diaszűrésekor, melynek oka a diaszűrés nélküli besűrítést tárgyaló fejezetben bemutatott és ez esetben is tapasztalt alacsonyabb visszatartásban keresendő.



53. ábra: Édes savó és savanyú savó retentátumának, valamint permeátumának fajlagos vezetőképessége a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )



54. ábra: Édes savó és savanyú savó retentátumának, valamint permeátumának fajlagos vezetőképessége a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

A sűrítmények és a szűrletek iontartalmának változását jól szemlélteti a fajlagos vezetőképességen keresztül az 53. és az 54. ábra. Mind az édes, mind a savanyú savóra igaz, hogy az  $\alpha$  értékének növelésével csökken a sűrítmény fajlagos vezetőképességét mutató görbe meredeksége. A diaszűrés nélküli besűrítésnél a kísérlet elején még enyhén növekedett a savanyú savó retentátumának fajlagos vezetőképessége (26. ábra), az  $\alpha = 0,5$ -es változó térfogatú diaszűrés során az ionok nagyobb arányú kimosódása miatt már folyamatosan csökkent a sűrítési arány függvényében (53. ábra). Az  $\alpha = 0,75$ -os kísérlet eredményezte a leghatékonyabb ioneltávolítást és így a legnagyobb mértékű fajlagos vezetőképesség-csökkenést (54. ábra). A kiindulási savanyú savó 9,2 mS/cm-es fajlagos vezetőképessége 5,4 mS/cm-re csökkent a diaszűrés alatt, mire elértem a 2,03-os sűrítési arányt. A diaszűrés nélküli besűrítéshez képest, ahol szigorú monotonon nőtt a sűrítési arány függvényében, az  $\alpha = 0,5$ -es kísérlet elején közel állandó értékű volt a szűrlet fajlagos vezetőképessége, míg az  $\alpha = 0,75$ -os kísérlet diaszűrés szakaszában már folyamatosan csökkent (a végsűrítés alatt előbb állandó értékű volt, majd az utolsó mintavételnél emelkedett). Az édes savó szétválasztása során a membrán jobban visszatartotta az ionokat, melynek hatása az 53. ábrán is megfigyelhető, ahol a sűrítmény fajlagos vezetőképessége csak kis mértékben csökken a sűrítési arány függvényében. Az  $\alpha = 0,75$ -os kísérletnél a diaszűrés alatti hatékony ioneltávolítás miatt a permeátum vezetőképessége a savanyú és az édes savó esetében is végig a retentátumé alatt maradt, míg a másik két eljárásnál a végsűrítés folyamán meghaladta azt.

## 5.5. A diaszűrés nélküli nanoszűrés és a diaszűréses eljárások összehasonlítása

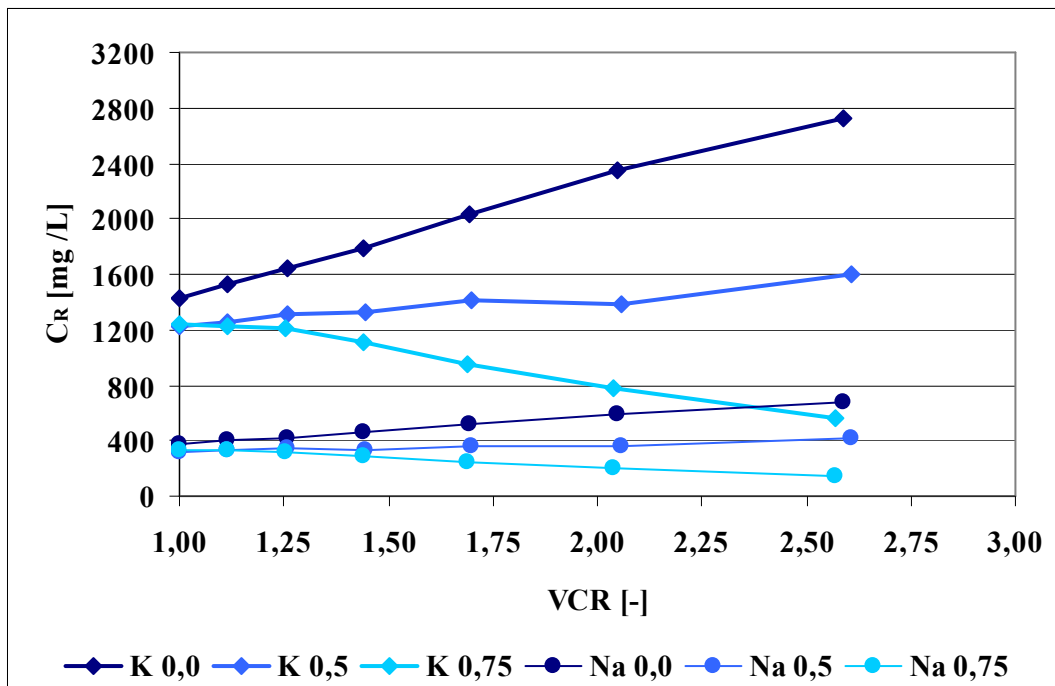
Ebben a fejezetben az előzőekben bemutatott eredményeket szeretném összehasonlítani, melyekből következtetni lehet az általam vizsgált eljárások egymáshoz képest mutatózó előnyeire és hátrányaira. A diaszűrés nélküli besűrítésnél is értelmezhető az  $\alpha$ -arány: ekkor a dialízishez használt víz térfogatára zérus, ezért az összehasonlító diagramokon a diaszűrés nélküli besűrítésekre az  $\alpha = 0,0$  jelölést fogom alkalmazni.

Részleteiben itt már nem fogok kitérni az édes és a savanyú savó szétválasztása közti különbségekre. Általánosságban elmondható, hogy a mért elemeket – a kloridion kivételével – az alkalmazott membrán kevésbé tartotta vissza a savanyú savó szűrésekor, ezért a művelet típusától függetlenül nagyobb arányú ásványianyag-tartalom csökkenést tudtam megvalósítani, mint az édes savó esetében. Ez mindenképp pozitív eredménynek tekinthető, hiszen a további feldolgozás és a termék ízhatásának szempontjából a nagyobb kezdeti ásványianyag-tartalommal és alacsonyabb pH-val rendelkező savanyú savó a "problémásabb".

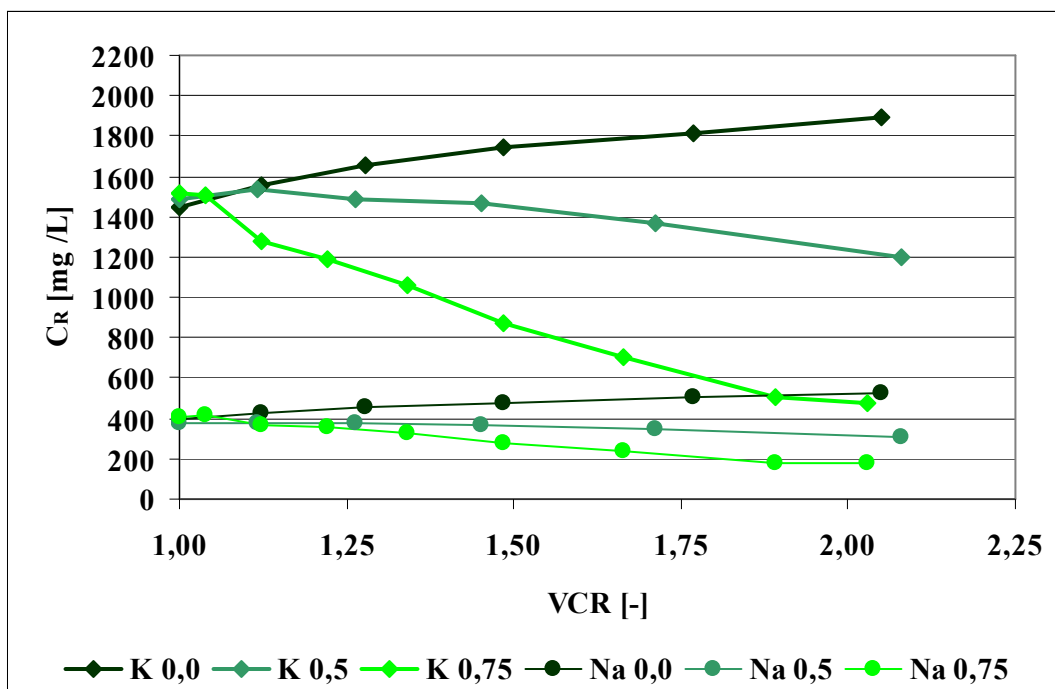
A diaszűrés nélküli besűrítés és a két változó térfogatú diaszűrés fluxusgörbéi hasonló lefutásúak az édes és a savanyú savó szűrésekor is, ha a szűrletfluxusokat a sűrítési arány függvényében ábrázolom (a szakaszos diaszűréses kísérlettel ilyen szempontból nehéz összevetni őket). Az ioncserélt víz adagolása miatti fluxusingadozástól eltekintve közel azonos értékeket kaptam a különböző kísérleteknél.  $\alpha$  értéke minél közelebb van egyhez, adott sűrítési arány eléréséhez annál több szűrletet kell nyerni, vagyis annál tovább tart a művelet. Amennyiben nem szeretnénk, hogy a hatékonyabb ásványianyag-eltávolítás hosszabb üzemidővel párosuljon, a szűrőfelület növelésével tudjuk ellensúlyozni a diaszűrés okozta szűrési idő növekedést.

A membrán által közel teljesen visszatartott tejcukor sűrítmenybeli koncentráció-változása között nem volt lényeges különbség az egyes eljárásokat tekintve (5.b és 6.a melléklet), azonban minél kevésbé tart vissza egy komponens a membrán, a diaszűrés annál nagyobb hatást gyakorol a sűrítmenyben mért koncentrációjára. A jelenséget a kálium és a nátrium példáján keresztül szeretném bemutatni. Az 55. és az 56. ábrán is szépen elkülönül a diaszűrés nélküli és a két változó térfogatú diaszűréses kísérlet görbéje,  $\alpha$  növelésével egyre kevésbé nő a két elem koncentrációja a retentátumban a sűrítési arány függvényében,  $\alpha$  adott értéke felett pedig a növekedés csökkenésbe csap át (savanyú savó esetén ez kisebb  $\alpha$ -nál következik be, mint édes savó esetén). Az összes iontartalmat jellemző fajlagos vezetőképesség vizsgálatakor ennek megfelelően azt kapjuk, hogy ugyanakkora sűrítési aránynál  $\alpha$  zérus értéke mellett lesz a legnagyobb a retentátum fajlagos vezetőképessége (57. és 58. ábra).  $\alpha$  emelésével egyre több ion tud távozni a sűrítmenyből a

szűrletbe, ezért ugyanazt a sűrítési arányt elérve rendre kisebb lesz a retentátum fajlagos vezetőképessége. Utóbbi megállapítás édes és savanyú savóra egyaránt érvényes.

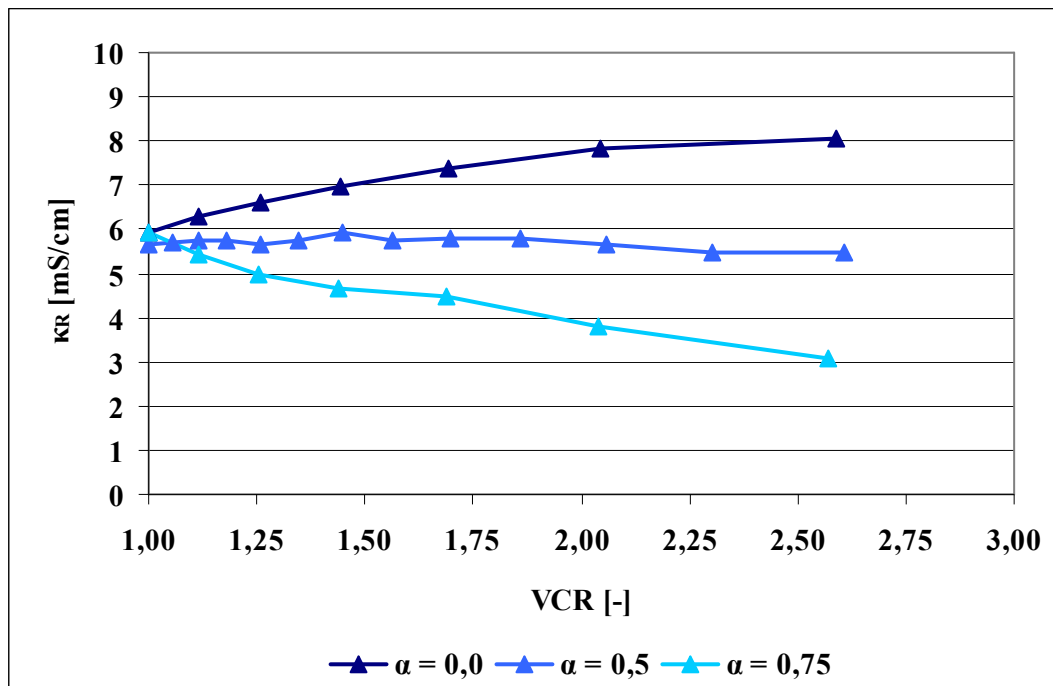


55. ábra: A kálium és a nátrium koncentrációja az édes savó retentátumában a sűrítési arány függvényében  $\alpha$  különböző értékei mellett

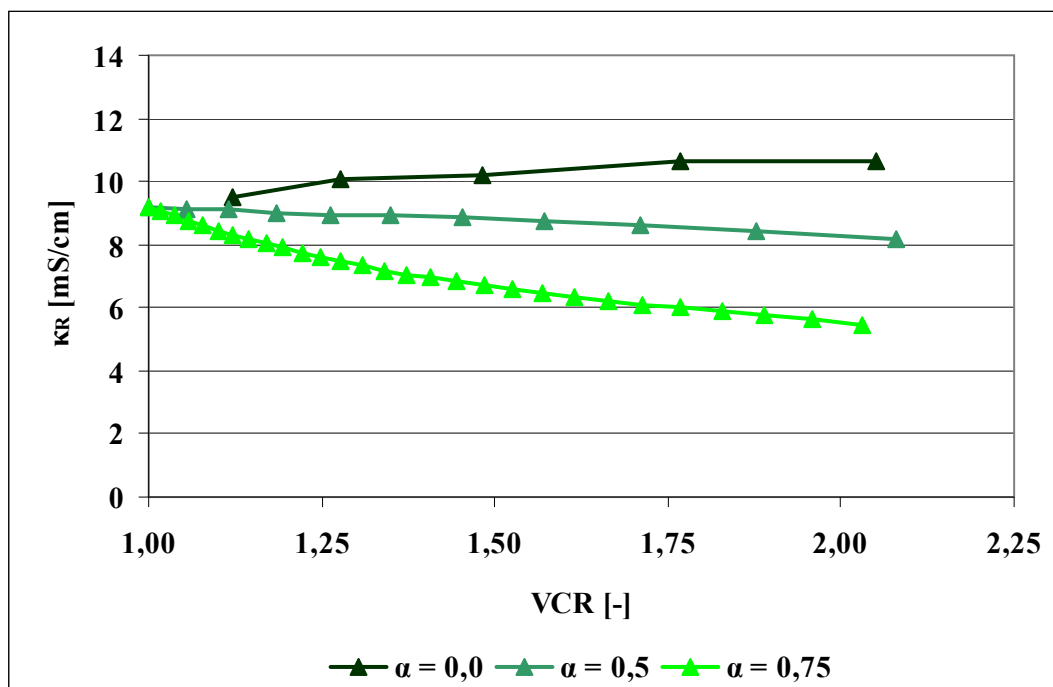


56. ábra: A kálium és a nátrium koncentrációja a savanyú savó retentátumában a sűrítési arány függvényében  $\alpha$  különböző értékei mellett





57. ábra: Édes savó retentátumának fajlagos vezetőképessége a sűrítési arány függvényében  $\alpha$  különböző értékei mellett



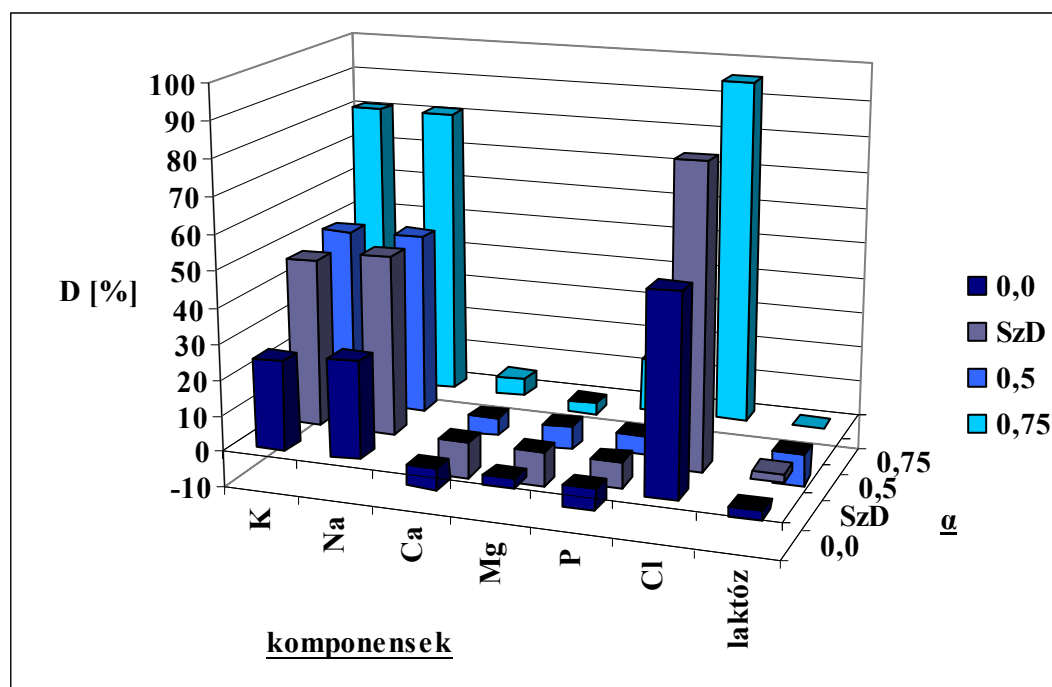
58. ábra: Savanyú savó retentátumának fajlagos vezetőképessége a sűrítési arány függvényében  $\alpha$  különböző értékei mellett

A sóatlanítási fokok összehasonlításakor az előzőekhez hasonlóan összevettem a diaszűrés nélküli kísérlet és a két változó térfogatú diaszűréses kísérlet eredményeit, majd összehasonlítottam a kétfajta (változó térfogatú és szakaszos) diaszűréses eljárás hatékonyságát is. A jobb átláthatóság

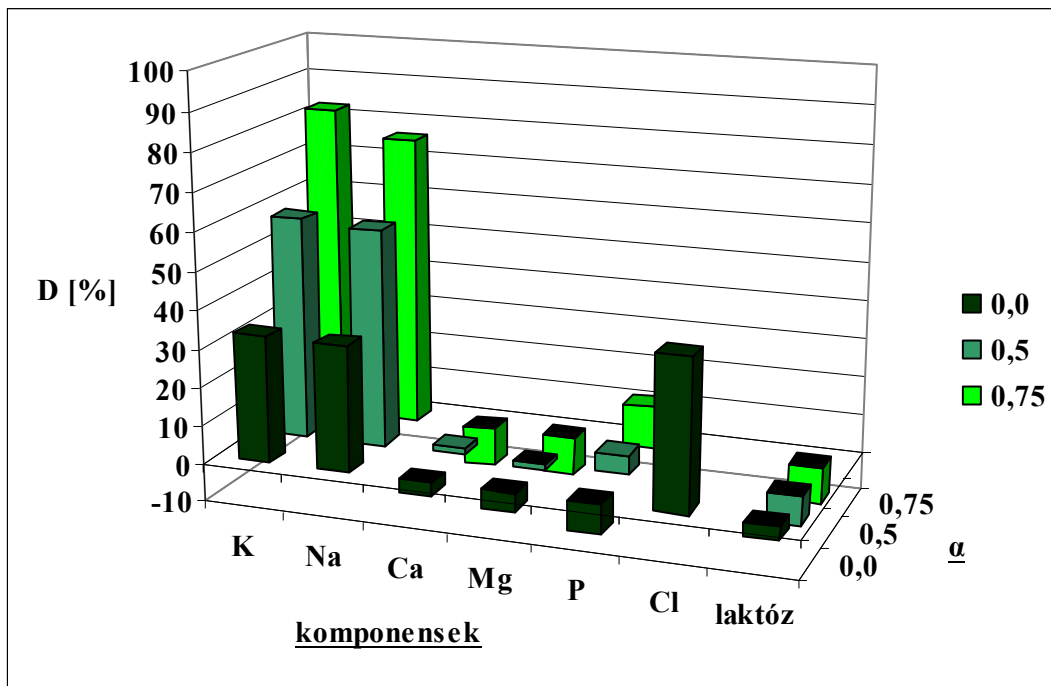
miatt a hat vizsgált elem, valamint a laktóz sóatlanítási fokát nem ábrázoltam közös diagramban a sűrítési arány függvényében  $\alpha$  három különböző esetére, hanem kiválasztottam egy sűrítési arányt, és az ehhez tartozó sóatlanítási fokokat ábrázoltam közös oszlopdiagramban mindhárom  $\alpha$ -arányra nézve. Az édes savóval végzett változó térfogatú diaszűréses kísérleteknél nagyjából azonos, 2,6-es sűrítési aránynál fejeztem be a diaszűrést (ekkor kezdődött a végsűrítés)  $\alpha = 0,5$  és  $\alpha = 0,75$  esetében is, ezért ezt a sűrítési arányt választottam az összehasonlítás alapjául. Savanyú savónál a két változó térfogatú diaszűréses kísérlet diaszűrést magába foglaló része eltérő sűrítési arányig tartott, ezért ott az  $\alpha = 0,75$ -os méréshez tartozó, 2,05-os sűrítési arányt rögzítve hasonlítottam össze az eljárásokat.

A szakaszos diaszűrés és a változó térfogatú diaszűrés összehasonlítását nem a közös sűrítési arány, hanem a diaszűréshez felhasznált ionmentes víz mennyisége alapján végeztem el, megnéztem, hogy a vizsgált komponensekre mekkora sóatlanítási fok érhető el, amikor ugyanannyi a két eljárás vízfelhasználása. Az  $\alpha = 0,5$ -es változó térfogatú diaszűrés során az édes és a savanyú savó esetében is összesen hat liter ionmentes vizet öntöttem a retentátumhoz, éppen annyit, amennyit a szakaszos diaszűrés egy-egy visszahígításos lépésében. Emiatt az  $\alpha = 0,5$ -es változó térfogatú diaszűrés 2,6-es sűrítési arányánál kapott sóatlanítási fokokat hasonlítottam a szakaszos diaszűrés második besűrítéses lépcsője végén kapottakhoz.

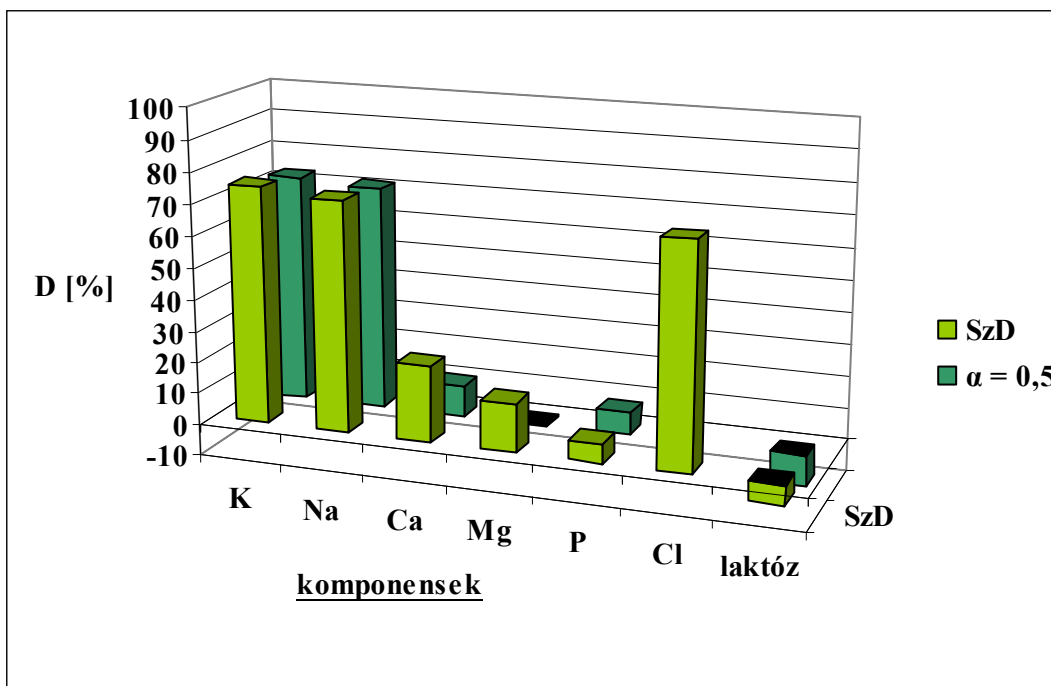
Az  $\alpha$  értékének növelése egyértelműen javította az ásványi anyagok sűrítmenyéből történő eltávolításának hatékonyságát, köszönhetően elsősorban a membrán által kevésbé visszatartott



59. ábra: Az édes savóban lévő főbb elemek és a laktóz sóatlanítási foka  $\alpha$  különböző értékei mellett (VCR = 2,6), valamint szakaszos diaszűrésnél



60. ábra: A savanyú savóban lévő főbb elemek és a laktóz sóatlanítási foka  $\alpha$  különböző értékei mellett (VCR = 2,05)



61. ábra: A savanyú savóban lévő főbb elemek és a laktóz sóatlanítási foka  $\alpha = 0,5$ , valamint szakaszos diaszűrés esetén azonos vízfelhasználás mellett

káliumnak, nátriumnak és kloridnak. Az 59. ábra vonatkozik az édes savóra, ekkor a kiválasztott sűrítési aránynál a diaszűrés nélküli besűrítéshez képest az  $\alpha = 0,75$ -os változó térfogatú diaszűréssel kb. megháromszoroztam a kálium és a nátrium sóatlanítási fokát, míg a kloridra nézve

kb. 1,8-szeres volt a növekedés. A savanyú savóhoz tartozó sótalanítási fokokat nem tudom közös diagramban bemutatni, hiszen a 60. ábrán az  $\alpha = 0,5$ -es kísérlet 2,05-os sűrítési arányhoz tartozó eredményei vannak ábrázolva, míg a 61. ábrán a 2,6-es arányhoz tartozók (a 2,6-es arány elérésekor volt ugyanannyi a vízfogyasztás, mint a szakaszos diaszűrés első visszahígítása során). A kálium és a nátrium sótalanítási foka savanyú savónál  $\alpha = 0,75$  esetén kb. 2,4-szer volt nagyobb, mint  $\alpha = 0,0$  esetén.

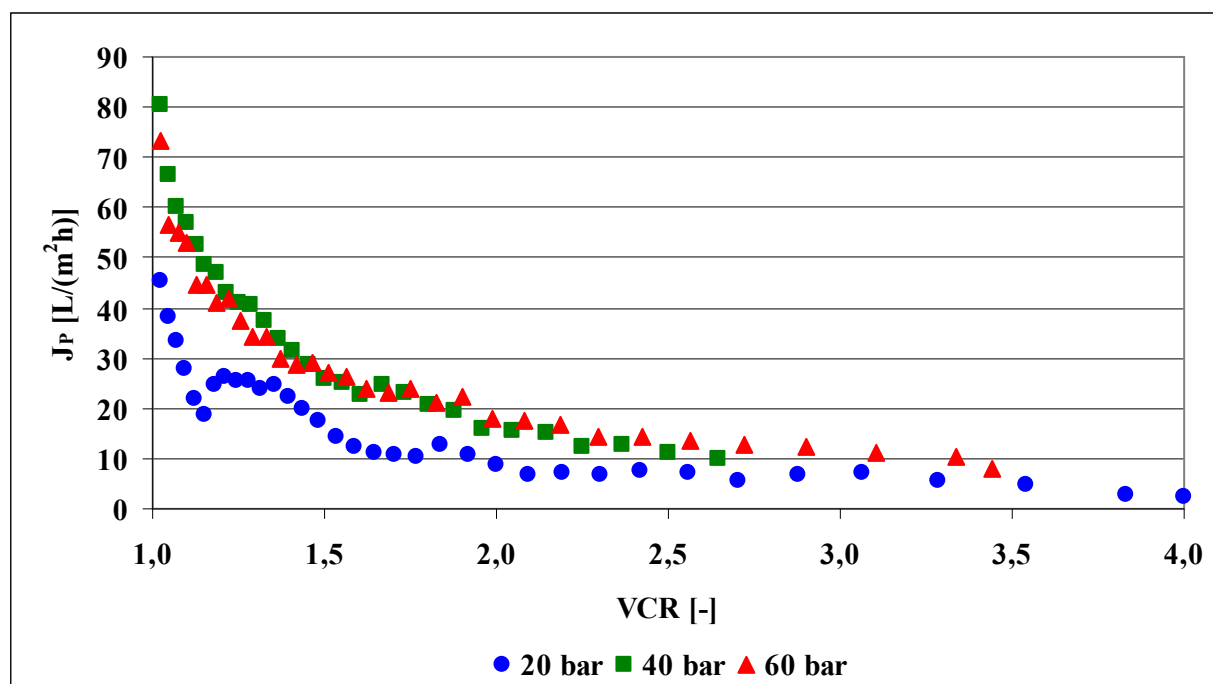
A szakaszos és a változó térfogatú diaszűrést összehasonlítva, a kálium és a nátrium sótalanítási fokára a kiválasztott sűrítési arányok mellett mindkét fajta savónál közel azonos értéket kaptam, az eltérés 3-4 %-on belül maradt (a szakaszos diaszűrés besűrítései lépéseit 2,75-os, vagyis kicsivel nagyobb sűrítési arányig végeztem, mint az  $\alpha = 0,5$ -es kísérlet esetén, ez 2-3 %-nyi különbséget okozhatott a sótalanítási fokokban). Eredményeim alapján a fenti két eljárás egyformán alkalmas a tejsavó-sűrítmény ásványianyag-tartalmának csökkentésére, ami a mérleg nyelvét mégis a változó térfogatú diaszűrés felé billentheti, az a tejcukorra meghatározott alacsonyabb sótalanítási fok (59. és 61. ábra). A szakaszos diaszűrésnél ugyanis minden egyes besűrítései lépés végén csökken a laktóz visszatartása a retentátum nagy koncentrációja és a kicsi nyomáskülönbség miatt, ellenben a változó térfogatú diaszűrésnél ez a jelenség csupán egyszer következik be a folyamatos töményítés miatt.

## **5.6. 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség alkalmazásának hatása édes tejsavó diaszűrés nélküli besűrítésére**

Az eddig ismertetett kísérletek elvégzéséhez a 7. és a 8. ábrán látható berendezés szolgált, mely azonban nem volt alkalmas arra, hogy 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség mellett hosszabb időt igénylő műveletet hajtsak vele végre. A tanszékre a kutatási periódusom második felében érkező DDS-berendezés lehetőséget nyújtott arra, hogy megvizsgáljam a korábban alkalmazottnál nagyobb nyomás hatását a tejsavó nanoszűrésére. Dolgozatomban az édes savó 20, 40 és 60 bar transzmembrán nyomáskülönbség hatására történő diaszűrés nélküli besűrítésének eredményeit szeretném bemutatni. Ezeknél a kísérleteknél más volt a nanoszűrő membrán típusa (FILMTEC NF270, Dow) és az elérhető maximális recirkulációs térfogatáram (600 L/h) is, ezért ezen a berendezésen újra elvégeztem az édes savó 20 bar-os besűrítését. Az alkalmazott hőmérséklet (40 °C), a kísérlet menete – beleértve a besűrítés előtti és utáni vízfluxus-mérést –, valamint a tisztítási procedúra megegyezett a korábbiakkal (4.1. fejezet).

Az előző fejezeteknek megfelelően először a transzmembrán nyomáskülönbség szűrletfluxusra gyakorolt hatását ismertetem. A 20, 40, valamint 60 bar-os besűrítések fluxusait a

sűrítési arány függvényében ábrázolva azt kaptam, hogy míg a transzmembrán nyomáskülönbséget 20-ról 40 bar-ra emelve a permeátum fluxusa növekedett, addig a 60 bar-os besűrítés során közel ugyanakkora volt a fluxus, mint a 40 bar-os besűrítésnél. Vagyis hiába növeltem a szűrési folyamat hajtóerejét, ez a szűrletteljesítmény növekedésében nem nyilvánult meg. A jelenség magyarázatát keresve a savónál alkalmazott paraméterek mellett szacharóz-víz modelloldatát is besűrítettem a fenti nyomásokon (a szacharóz koncentrációja a modelloldatban megegyezett a tejcukor savóban mért koncentrációjával). A modelloldatos kísérletek különbséget mutattak a fluxusgörbék között, a 60 bar-os besűrítés során mértem a legmagasabb szűrletfluxust (6.b melléklet). Nagynyomású membrános műveletek során a membrán rétege tömörödhet, növelve ezáltal a szétválasztást akadályozó összellenállás értékét. A modelloldatos kísérletek eredménye alapján elmondható, hogy amennyiben szerepet is játszott a membrán tömörödése a 60 bar-os besűrítés szűrletfluxusának alakításában, nem ez volt az egyedüli tényező, és a nagy nyomás nem okozott irreverzibilis változást a membrán anyagában, mivel a membrán tisztításával sikerült visszaállítanom a besűrítés előtti vízfluxus értékét. Ellenőrzésképpen megismételtem a tejsavós besűrítéseket, és az első kísérletsorozathoz hasonlóan a 40 és a 60 bar-os fluxusgörbék gyakorlatilag újra egybeestek (62. ábra). A (13) egyenlet alapján feltételezhetjük, hogy a hajtóerő növelése mellett az összellenállásnak – azon belül is a koncentráció polarizáció okozta, illetve az eltömődés okozta ellenállásnak – is nőnie kellett, hogy a szűrletfluxus nagysága ne változzon. A JEANTET et al. (2000) által publikált megfigyelések (a 2.2.7. fejezetben kerültek bemutatásra) magyarázhatják ezt a

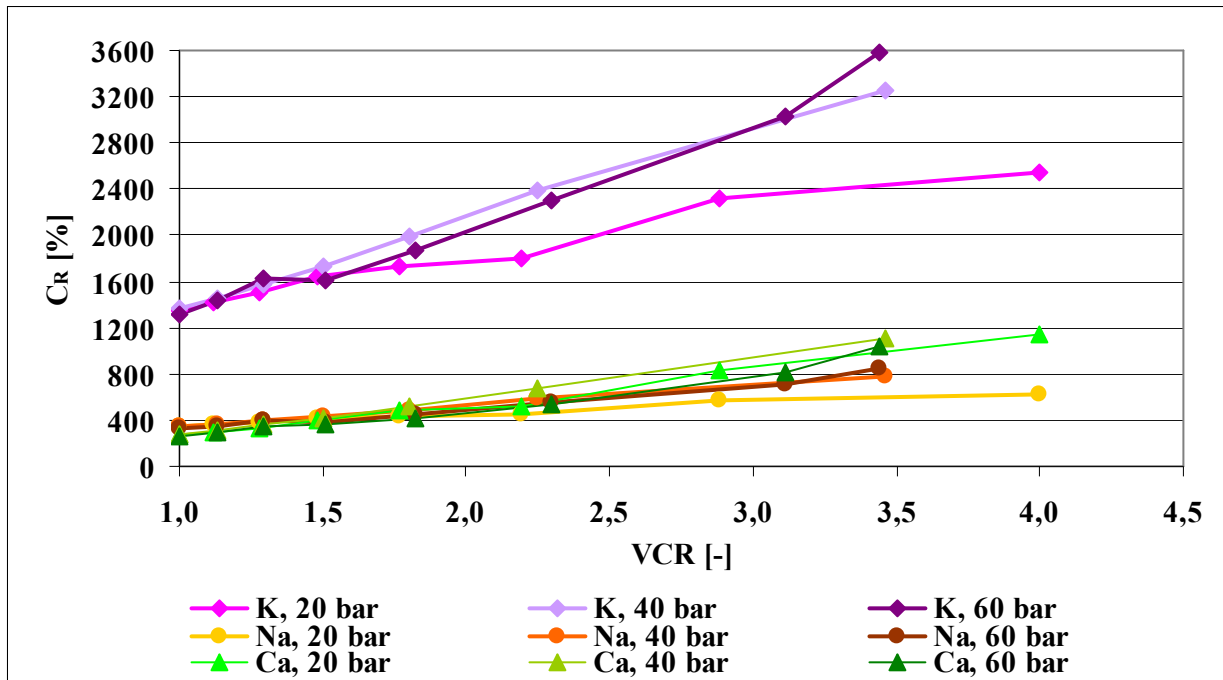


62. ábra: Édes tejsavó szűrletfluxusa a sűrítési arány függvényében különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett

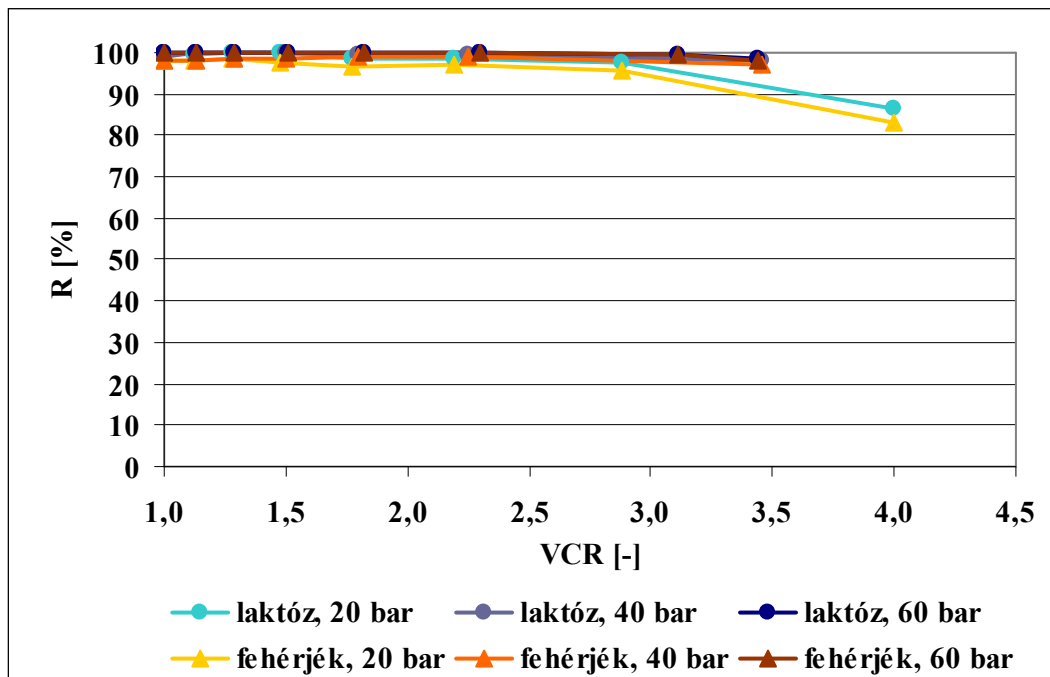
jelenséget. Szerintük egy kritikus szűrletfluxus/nyírófeszültség arányt átlépve meredeken nő a membrán eltömődésének mértéke (a függvény nem lineáris). Esetemben a membrán retentátum felőli oldalán ébredő nyírófeszültség mindhárom besűrítésnél azonos volt, hiszen egyaránt 600 L/h térfogatárammal áramoltattam a retentátumot a membrán felületével párhuzamosan (keresztáramú szűrés). A transzmembrán nyomáskülönbség emelésével növekedett a membrán felületére merőleges irányú konvektív anyagáram, azaz minél nagyobb hajtóerőt alkalmaztam, annál nagyobb lett a fluxus/nyírófeszültség arány, és annál jobban eltömődött a membrán. Ahogy nőtt az eltömődés mértéke, úgy fejtett ki a csökkent áteresztőképességgel rendelkező membrán egyre nagyobb ellenállást a szétválasztásra, ebből adódhatott, hogy a 60 bar-os mérésnél hiába rendelkezett a folyamat a legnagyobb hajtóerővel, a megnövekedett ellenállás a 40 bar-os méréssel közel azonos fluxusértékeket eredményezett. A szacharóz-víz modelloldatokkal végzett besűrítéseknél is növekedett a fluxus/nyírófeszültség arány a transzmembrán nyomáskülönbség emelésével, azonban a modelloldatok nem tartalmaztak sem fehérjét, sem kalcium-foszfátot, mely összetevők elsősorban felelősek a nanoszűrő membrán tejsavó szűrése közben fellépő eltömődéséért (a modelloldatos kísérletek végén csupán csapvizetes öblítéssel is sikerült közel a besűrítést megelőző tisztaságúra visszamosni a membránt). A 62. ábrán az is látszik, hogy a 20 bar-os, valamint a 40 és 60 bar-os kísérletek fluxusgörbéi között kisebb sűrítési aránynál jelentősebb az eltérés, a sűrítési arány növekedésével a görbék összetartanak. A fenti tapasztalatokat összegezve, az általam alkalmazott eszközök és paraméterek mellett nem javaslom a tejsavó 60 bar transzmembrán nyomáskülönbségen történő besűrítését. Természetesen más műveleti paraméterek, membrán és tejsavó esetén más lehet az a nyomásérték, ami már nem okoz további fluxusnövekedést.

A 2.2.4. fejezetben, a nanoszűrés ismertetésekor már tettem utalást a visszatartás nyomásfüggésére. Eszerint a transzmembrán nyomáskülönbség növelésével egyre inkább az oldószer membránon keresztüli konvektív transzportja fog érvényesülni az oldott anyag diffúziós transzportjával szemben, ami az oldott anyag visszatartásának növekedését fogja eredményezni. Bár a 2. ábra visszatartás-transzmembrán nyomáskülönbség görbéje nem besűrítésre vonatkozik, feltételezhető, hogy nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség mellett végzett besűrítéskor az adott elegy komponenseinek visszatartása emelkedni fog. Az édes savó összetevőinek sűrítményben mért koncentrációját a sűrítési arány függvényében ábrázolva az már látszik, hogy a 40 és a 60 bar-os besűrítések során kapott visszatartások kevésbé különböznek egymástól, mint a 40 és a 20 bar-os besűrítések során kaptak. Ez a jelenség megfigyelhető a laktóz és a fehérjék esetében is (7.a melléklet), valamint az elemek koncentráció-változását tekintve is (63. ábra). A 20 bar-os kísérlet görbéinek meredeksége a legkisebb a három közül, ami arra utal, hogy valóban a legalacsonyabb transzmembrán nyomáskülönbség alkalmazásakor tartotta vissza legkevésbé a savó

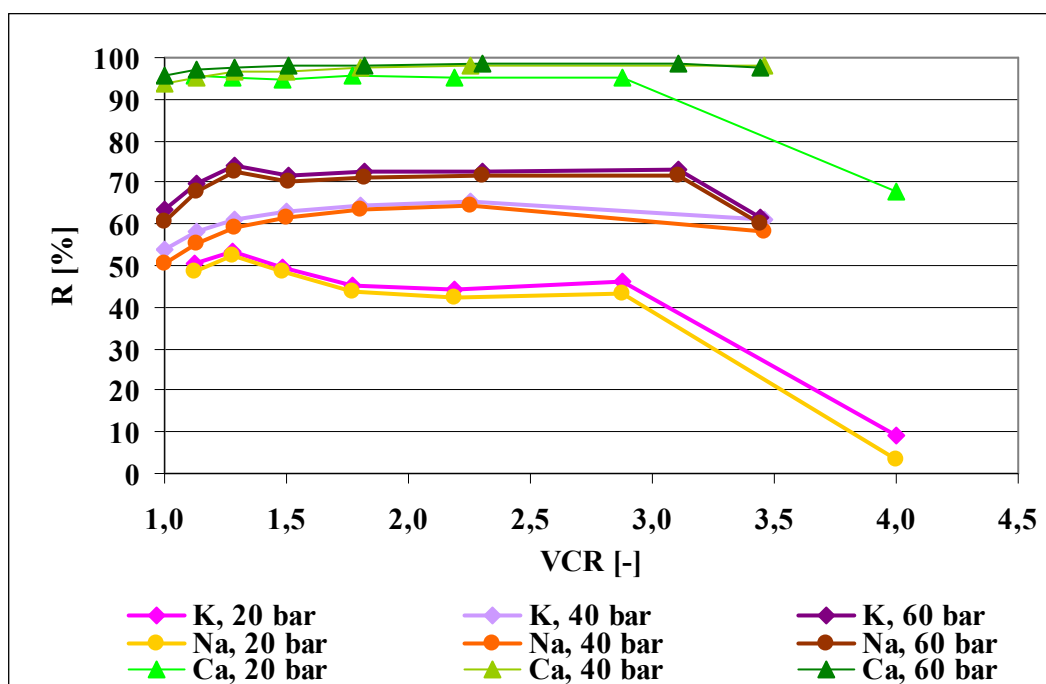
alkotórészeit a membrán. A jobb áttekinthetőség miatt egy diagramban ábrázoltam a fehérjék és a laktóz visszatartását és egy másikban az elemek visszatartását. A kalcium-magnézium-foszfor "hármásból" egyedül a kalcium visszatartásának értékeit tüntettem fel. A 64. ábrát és a 65. ábrát



63. ábra: A kálium, a nátrium és a kalcium koncentrációja az édes savó retentátumában a sűrítési arány függvényében különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett



64. ábra: A laktózra és a fehérjékre kiszámított visszatartások édes savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett

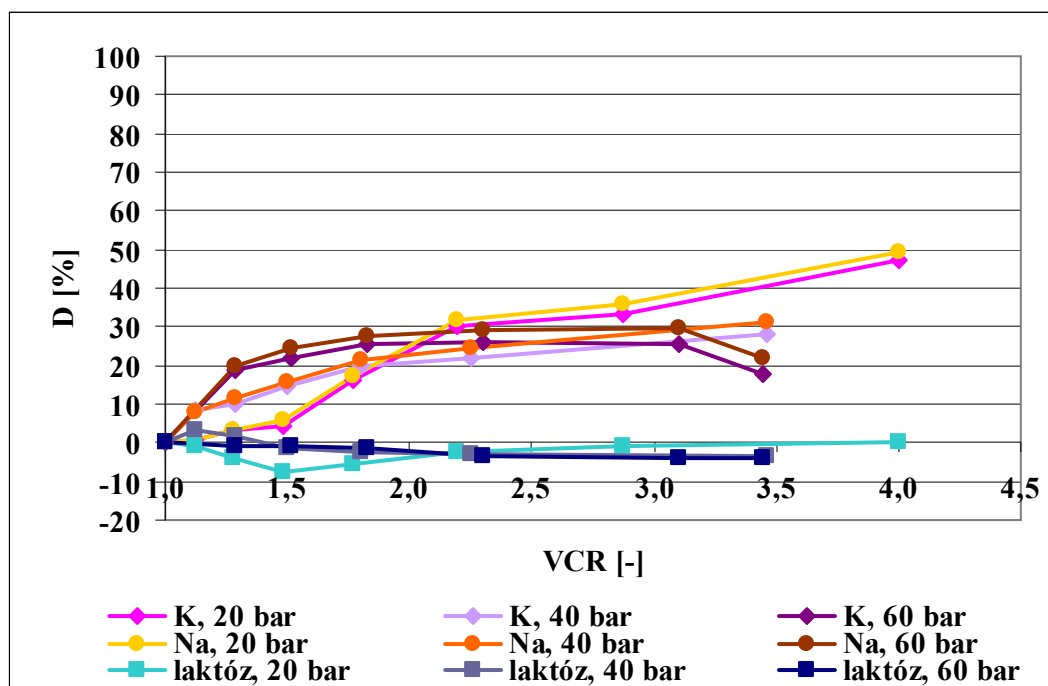


65. ábra: A káliumra, a nátriumra és a kalciumra kiszámított visszatartások édes savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett

szemlélve megállapítható, hogy mindegyik ábrázolt komponens visszatartása a legalacsonyabb, 20 bar nyomású besűrítés alatt volt a legkisebb. Az is jól látszik, hogy a transzmembrán nyomáskülönbség jobban befolyásolta a membránon könnyebben áthatolni képes alkotórészek visszatartását, hiszen míg a kálium és a nátrium visszatartása 45-50 %-ról 70 % fölé emelkedett, miközben a transzmembrán nyomáskülönbséget 20 bar-ról 60 bar-ra növeltem, addig ugyanekkora nyomásnövekedés hatására a fehérjék, a laktóz és a kalcium visszatartása mindössze 2-4 %-kal lett nagyobb. Igazolódott a koncentráció-görbék alapján tett feltételezés, a nyomás növelésével nem arányosan változik az alkotórészek visszatartása: a 20 bar-ról 40 bar-ra történő emelés nagyobb visszatartás-növekedést eredményezett, mint a 40 bar-ról 60 bar-ra történő emelés. Ez a különbség a kálium és a nátrium görbéinél szemléletes igazán, a többi komponens 40 és 60 bar-on kapott görbéje gyakorlatilag egybeesik. Megfigyelhető továbbá, hogy a 40 és 60 bar-os kísérletnél is nagyobb sűrítési arányt lehetett elérni az oldott anyagok visszatartásának rohamos csökkenése nélkül, mint a 20 bar-os kísérlet esetében. Ennek oka a nagyobb hajtóerő miatt megnövekedett szűrletfluxusban keresendő. A 65. ábra görbéinél látható a korábban is már tapasztalt, a besűrítés kezdeti szakaszát jellemző visszatartás-növekedés (a besűrítés kezdetekor a membrán retentátum felőli oldala "tiszt", majd kialakul egy szűrőlepeny, ami hatással van a savó összetevőinek visszatartására). Összességében a transzmembrán nyomáskülönbség emelése révén létrejövő visszatartás-növekedésnek egyszerre van negatív és pozitív hatása. Negatív, hogy a megnövekedett visszatartás kedvezőtlen a sóatlanítás szempontjából, pozitív, hogy a besűrítendő anyagoknak



kisebb lesz ezáltal a vesztesége, és nagyobb sűrítési arány érhető el a veszteség ugrásszerű növekedése nélkül. A 60 bar transzmembrán nyomáskülönbség alkalmazását a visszatartásokat vizsgálva sem ajánlom, mivel a 40 bar-os nyomáshoz képest itt kevésbé hatékony az ásványianyagtartalom csökkentése, a fehérjék és a laktóz visszatartása pedig gyakorlatilag ugyanakkora, mint 40 bar-on.



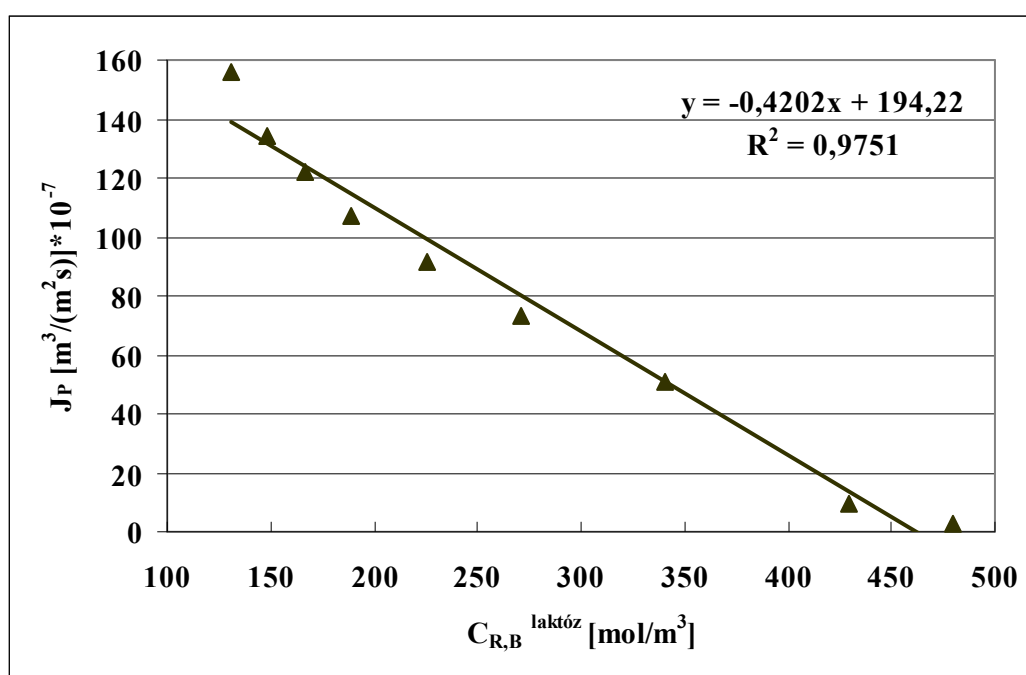
66. ábra: A kálium, a nátrium és a laktóz sótalánítási foka édes savó szűrésekor a sűrítési arány függvényében különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett

A 66. ábrán az édes savó ismert koncentrációjú összetevői közül a sótalánítás szempontjából fontos káliumnak és nátriumnak, valamint a minél kisebb veszteség mellett koncentrálandó laktóznak a sótalánítási foka látható a sűrítési arány függvényében. A besűrítés korai szakaszában a 60 bar-os kísérletnél volt a legnagyobb értékű a kálium és a nátrium sótalánítási foka és a 20 bar-os kísérletnél a legkisebb. A sűrítési arány növekedésével azonban fordított sorrend alakult ki, a 3,5-es sűrítési arányt elérve már a 20 bar-os kísérletnél kaptam a legnagyobb sótalánítási fokokat és a 60 bar-os kísérletnél a legkisebbeket. A tejcukorra meghatározott sótalánítási fok a besűrítés folyamán végig negatív értékű volt mindhárom kísérletnél.

Esetemben a vizsgált paraméterek közül sem a szűrletfluxus, sem a komponensek visszatartása és sótalánítási foka nem indokolja a 60 bar transzmembrán nyomáskülönbség alkalmazását édes savó nanoszűréses besűrítéséhez. Az ennél kisebb, üzemeltetési nyomás kiválasztásánál mindenképp figyelembe kell venni gazdaságossági szempontokat.

## 5.7. A besűrítés alatti szűrletfluxus leírása a soros ellenállás modellel

A soros ellenállás modell alkalmazhatóságát az édes tejsavó diaszűrés nélküli besűrítésének példáján keresztül szeretném bemutatni. A szűrletfluxust a sűrítmény laktóztartalmának függvényében ábrázolva a pontokra egyenest illeszttem (67. ábra), melynek egyenlete a 4.3.2. fejezetben bemutatott (33) egyenlet. A determinációs együttható egyhez közeli értéke alapján az illesztett egyenes jól leírja a változók közötti függvénykapcsolatot, azonban a pontok lefutásában enyhe ív észlelhető, aminek az oka valószínűleg az, hogy az általam állandó értékűnek feltételezett eltömődés és koncentráció polarizáció okozta ellenállások változtak a besűrítés folyamán.



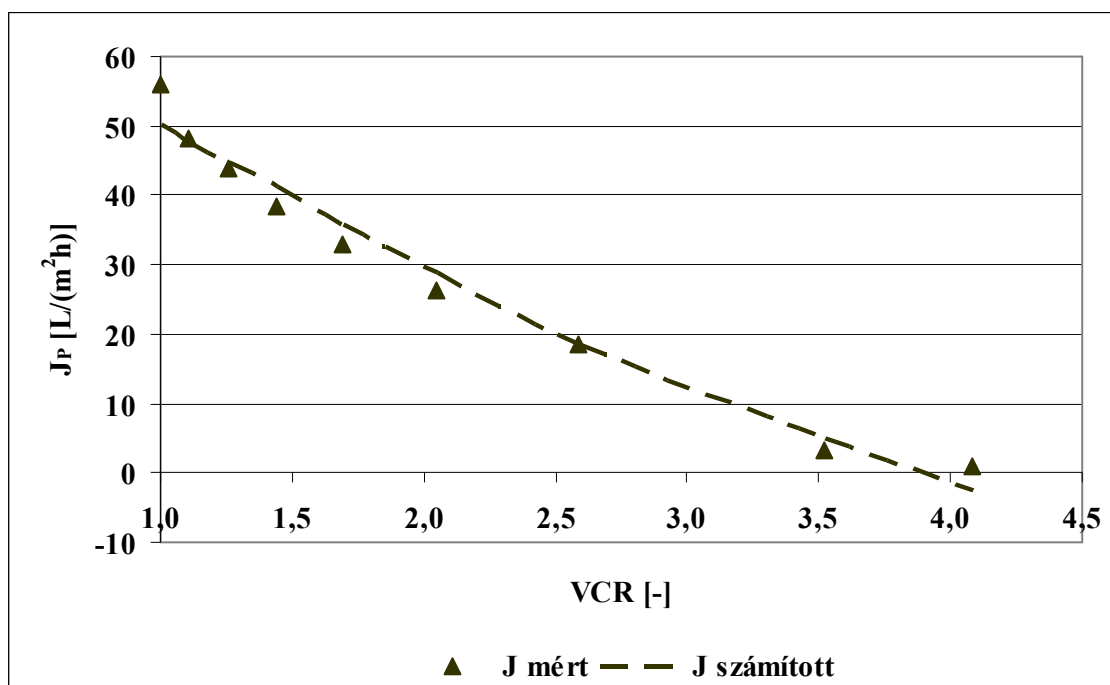
67. ábra: A koncentráció polarizációs index ( $\beta$ ) és az összellenállás ( $R_{TOT}$ ) átlagos értékének meghatározására szolgáló egyenes felvétele

A 67. ábra alapján az egyenes egyenlete:  $J_p = \underbrace{-0,4202 \cdot 10^{-7}}_{\frac{\beta \cdot R \cdot T}{\eta \cdot R_{TOT}}} \cdot C_{R,B}^{laktóz} + \underbrace{194,22 \cdot 10^{-7}}_{\frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot R_{TOT}}}$

Először az egyenes tengelymetszetéből kifejeztem az összellenállás átlagos értékét ( $R_{TOT}$ ), majd az összellenállás ismeretében az egyenes meredekségéből az átlagos koncentráció polarizációs indexet ( $\beta$ ). Mindkét értéket a 10. táblázatban tüntettem fel.

A koncentráció polarizációs indexet a (32) egyenletbe helyettesítve kiszámítottam a sűrítmény adott laktózkoncentrációihoz tartozó ozmózisnyomás-különbségeket. Az ozmózisnyomás-különbségeket, valamint az átlagos összellenállást ezt követően a (28) egyenletbe írtam be, így megkaptam a szűrletfluxus számított értékeit. A szűrletfluxus mért és számított értékeit közös diagramban

ábrázoltam a sűrítési arány függvényében (68. ábra). A diagram alapján elmondható, hogy az egyszerűsítések ellenére a soros ellenállás modell a van't Hoff törvénnyel kiegészítve jó közelítéssel leírja a besűrítés műveletét, a tejcukor mólkonzentrációjával becsülhető a retentátum összes mólkonzentrációja.



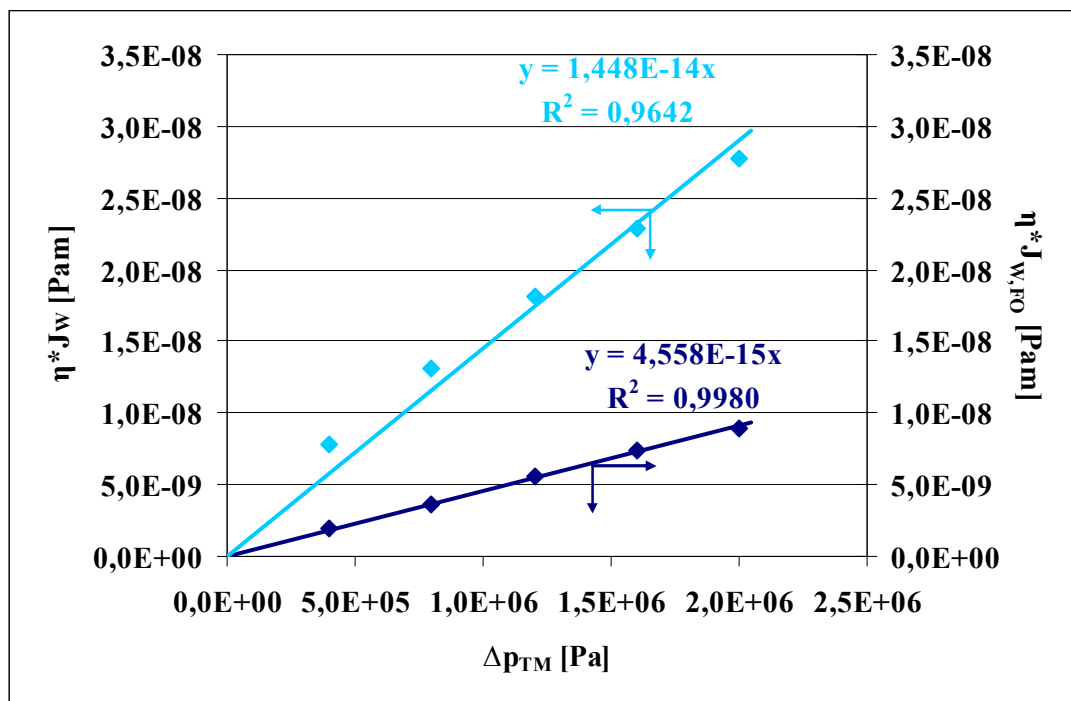
68. ábra: A permeátum fluxusának mért és a soros ellenállás modell alapján számított értékei a sűrítési arány függvényében

A membrán ellenállásának ( $R_M$ ) meghatározásához a besűrítés előtt mért, tiszta membránon keresztüli vízfluxusnak és a dinamikai viszkozitásnak a szorzatát ábrázoltam a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében (69. ábra). A mérési pontokra egy origóból induló félegyenest illeszttem, melynek meredeksége a membrán ellenállásának reciproka.

Az egyenes egyenlete a tiszta membránra:  $\eta \cdot J_w = \underbrace{1,448 \cdot 10^{-14}}_{\frac{1}{R_M}} \cdot \Delta p_{TM}$

A membrán ellenállása független a szürendő anyag összetételétől, a vízfluxusok mérése során és a besűrítés alatt is ugyanakkora volt az értéke.

A besűrítést követő vizes öblítéssel a koncentráció polarizációs határreteget lemostam a membrán felületéről, azonban az eltömődést okozó lerakódások eltávolításához vegyszeres mosásra volt szükség. Az öblítés és a mosás között újra megmértem a vízfluxust, az eredményeket közös diagramban ábrázoltam a besűrítés előtti vízfluxusával. Látható, hogy ebben az esetben is egy origóból induló félegyenest lehet a mérési pontokra illeszteni, azonban ennek meredeksége kisebb lesz, hiszen az eltömődött membrán nagyobb ellenállást fejt ki, mint a tiszta.



69. ábra: A membrán ellenállásának és az eltömődések okozta ellenállás végső értékének meghatározása a besűrítés előtti és utáni vízfluxus-mérések alapján

Az egyenes egyenlete az eltömődött membránra:  $\eta \cdot J_{w,FO} = \underbrace{4,558 \cdot 10^{-15}}_{(R_M + R_{FO,f})} \cdot \Delta p_{TM}$

A membrán okozta ellenállás ismeretében az egyenes meredekségéből kifejezhető az eltömődések okozta ellenállásnak a besűrítés végére kialakuló értéke ( $R_{FO,f}$ ) – külön nem vizsgáltam, hogy az én esetemben az egyes eltömődés-típusok milyen arányban járultak hozzá a membrán eltömődéséhez. E két ellenállás számított értékét szintén a 10. táblázatban tüntettem fel.

10. táblázat: A koncentráció polarizációs index és az ellenállások számított értékei

$\beta$ [-]	$R_{TOT}$ [1/m]	$R_M$ [1/m]	$R_{FO,f}$ [1/m]
1,66	$1,58 \cdot 10^{14}$	$0,69 \cdot 10^{14}$	$1,50 \cdot 10^{14}$

A 10. táblázatban a koncentráció polarizációs index értéke azt jelenti, hogy a tejcukor koncentrációja átlagosan 1,66-szor volt nagyobb a membrán felületén a sűrítmény oldalán, mint a sűrítmény főtömegében a besűrítés alatt.  $\beta$  egynél nagyobb értéke mutatja a koncentráció polarizáció jelenségének kialakulását, vagyis a szétválasztás hajtóereje kisebb volt annál, mint amire a főtömeg tejcukortartalma alapján számított ozmózisnyomásból következtetni lehetett volna. A membrán ellenállása kevesebb mint a fele volt az átlagos összellenállásnak, azonban az eltömődések okozta ellenállás végső értéke megközelítette az összellenállás átlagos értékét

(a besűrítés végére  $R_{FOf}$  önmagában majdnem akkora lett, mint átlagosan az összes ellenállás együttvéve). Utóbbi eredmény alátámasztja, hogy mennyire fontos nanoszűrés esetén az eltömődés kialakulásának mértékét csökkenteni, hiszen a jelenség nem csupán a szűrletfluxus csökkenését okozza, de megnöveli a membrán tisztításából eredő költségeket is.

## 5.8. A diaszűréses besűrítések koncentráció-alapú matematikai modellezése numerikus módszer alkalmazásával

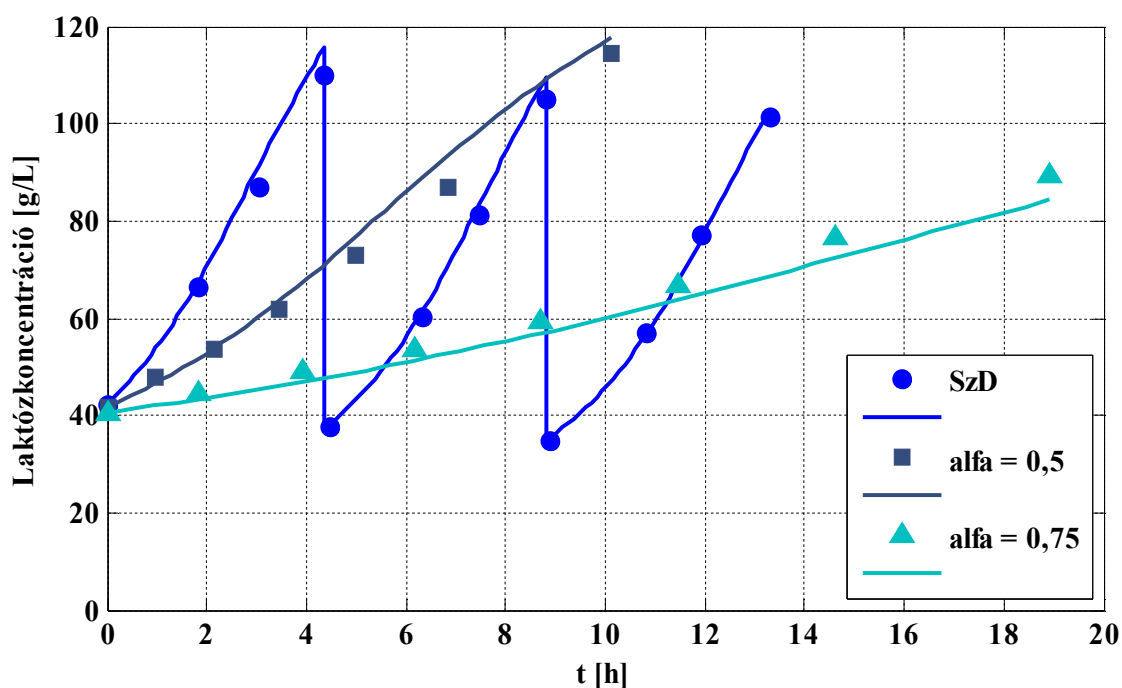
Doktori munkámban a savanyú savóval végzett kísérletek modellezését szeretném ismertetni. A permeátum fluxusának és a vizsgált savókomponensek visszatartásainak koncentráció-függését a savanyú savó szakaszos diaszűrésének adatai alapján határoztam meg. A kísérlet besűrítési lépései során a koncentráció változása a retentátumban nem volt lineáris az elvett permeátum térfogatának függvényében, emiatt a mintavétel gyakorisága nőtt a besűrítések végéhez közeledve. A permeátum fluxusán kívül a laktózra, a fehérjékre, a zsírra, öt elemre (K, Na, Ca, Mg, P), az összes szárazanyag-tartalomra, valamint a fajlagos vezetőképességre számított visszatartásokat ábrázoltam minden esetben a sűrítmény laktózkoncentrációjának és fajlagos vezetőképességének függvényében, így összesen tizenegy függő változó volt, azaz tizenegy válaszfelületet (hatásfelületet) kaptam. Mindegyik felületet a (36) egyenletben szereplő függvény írja le, a tizenegy darab függvényben közös a két független változó ( $x_1$  és  $x_2$ ), míg a regressziós együtthatók ( $b_0, b_1, \dots, b_5$ ) különböznek. A négyzetes válaszfelületeknek az ábrázolt pontokra való illeszkedésének jóságát a 11. táblázatban szereplő determinációs együtthatók ( $R^2$ ) értékei mutatják. Ezek az értékek tíz esetben bizonyultak szignifikánsnak  $p = 0,01$ -os szignifikancia szintet választva, kivételt egyedül a magnézium jelentett, ahol  $p = 0,05$ -os szinten volt szignifikáns a determinációs együttható.

11. táblázat: A szűrletfluxusnak és a vizsgált komponensek visszatartásainak laktózkoncentráció- és fajlagos vezetőképesség-függését leíró függvények (válaszfelületek) determinációs együtthatói

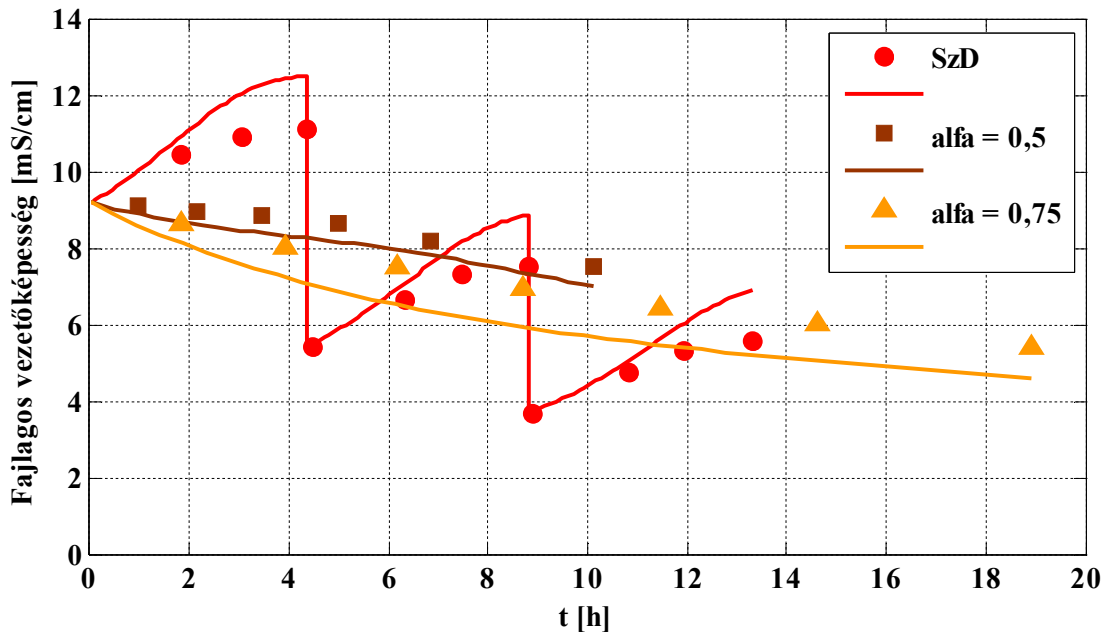
Paraméter	Determinációs együttható ( $R^2$ )	Szignifikancia szint
Szűrletfluxus ( $J_p$ )	0,9771	$p = 0,01$
Összes szárazanyag (TS)	0,9640	$p = 0,01$
Laktóz	0,9193	$p = 0,01$
Fehérjék	0,9632	$p = 0,01$
Zsír	0,8701	$p = 0,01$

Paraméter	Determinációs együttható ( $R^2$ )	Szignifikancia szint
K	0,9411	p = 0,01
Na	0,9484	p = 0,01
Ca	0,8656	p = 0,01
Mg	0,8166	p = 0,05
P	0,9657	p = 0,01
Fajlagos vezetőképesség ( $\kappa$ )	0,9903	p = 0,01

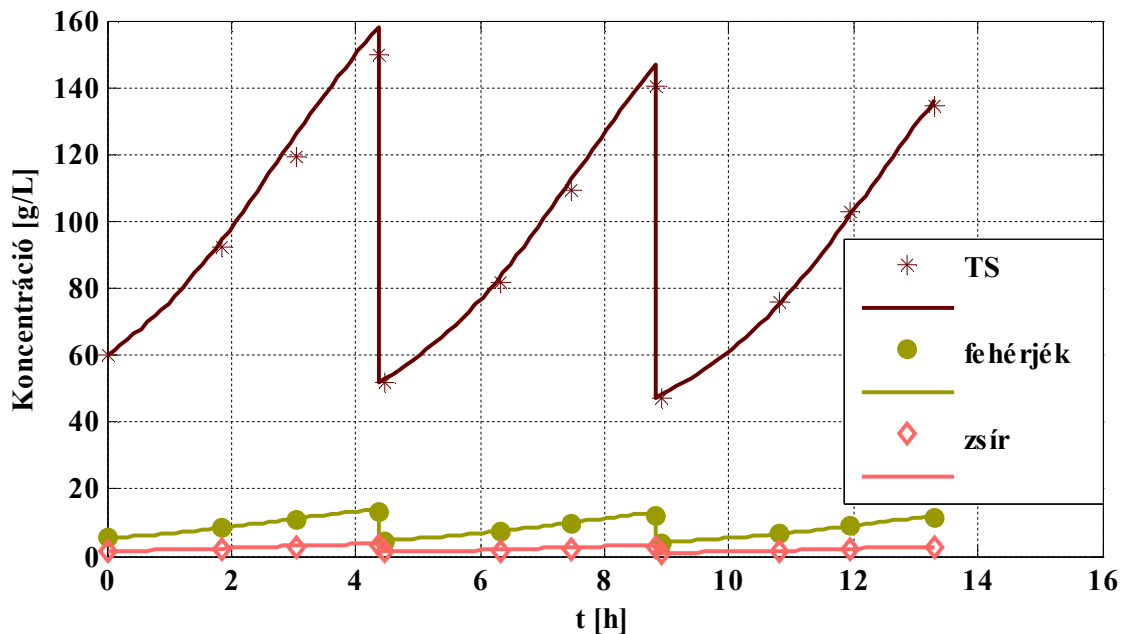
A felületek illesztése során kapott függvényeket a 2.2.10. fejezetben szereplő (23) és (24) egyenletekbe helyettesítve már nincs akadálya azok numerikus integrálásának. A numerikus integrálások eredményeként kapott kvázi folytonos koncentráció-idő görbéket vettem össze a 70-77. ábrákon a méréseimből származó adatokkal. A modell validálása miatt elsőként a tejcukor koncentrációjának és fajlagos vezetőképességnek mért és a modell alapján számított értékeit ábrázoltam a szakaszos diaszűrés és a két változó térfogatú diaszűrés esetére. A 70. és a 71. ábrán is látszik, hogy a modell jó becslést ad mindkét mennyiségre. Ezt követően megvizsgáltam mindhárom diaszűrési eljárásra, hogy a többi, ismert koncentrációjú savösszetevő időbeli koncentráció-változását mennyire lehet a modell alapján becsülni. A szakaszos diaszűrés diagramjaira tekintve (72. és 73. ábra) megállapítható, hogy a modell alapján számított értékek nagyon jól közelítették a mérési adatokat. Ez még önmagában csak a modell leíró jellegét igazolná,



70. ábra: A retentátum laktózkoncentrációjának mért és a modell alapján számított értékei a kísérlet idejének függvényében különböző diaszűrési eljárások során



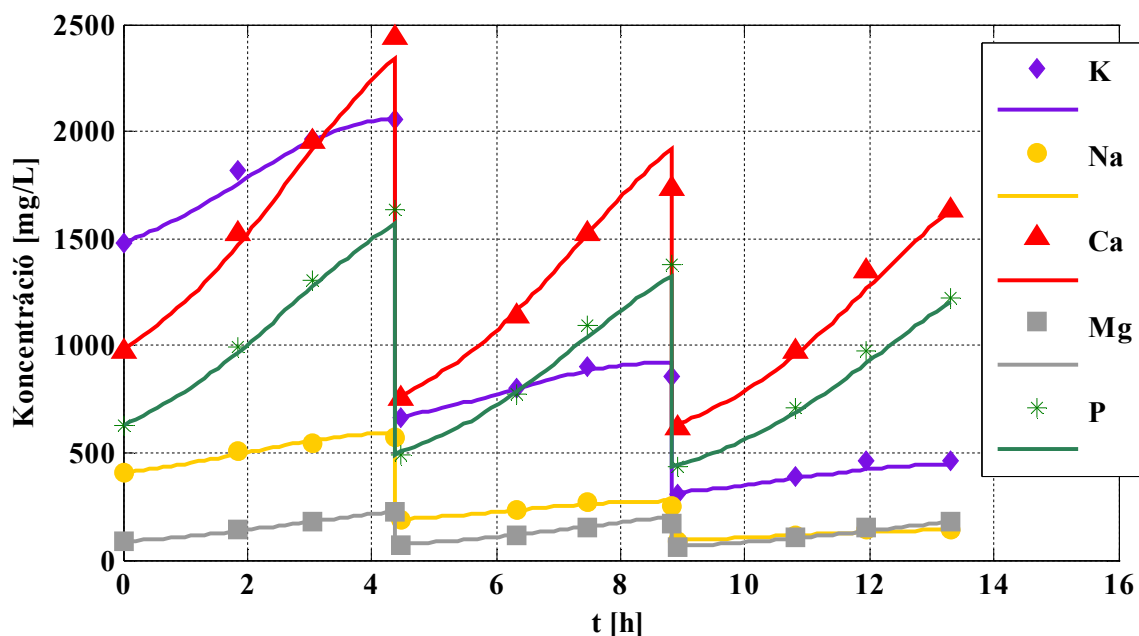
71. ábra: A retentátum fajlagos vezetőképességének ( $\kappa$ ) mért és a modell alapján számított értékei a kísérlet idejének függvényében különböző diaszűrési eljárások során



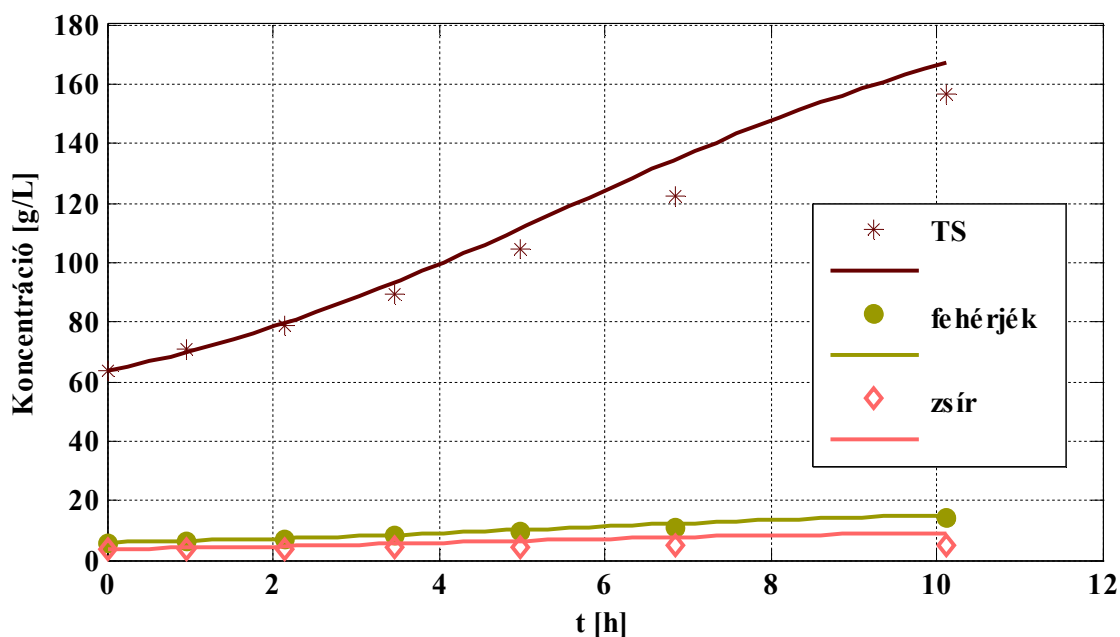
72. ábra: Az összes szárazanyag-tartalom (TS), valamint a fehérjék és a zsír koncentrációjának mért és a modell alapján számított értékei a retentátumban a kísérlet idejének függvényében szakaszos diaszűrés során

előrejelző képességének erejét bizonyítandó az  $\alpha = 0,5$ -es és  $\alpha = 0,75$ -os változó térfogatú diaszűrések koncentráció-idő diagramjait (74. – 77. ábrák) is megszerkesztettem. A modelltől kapott értékek egy kivételtől eltekintve (a kalcium az  $\alpha = 0,75$ -os kísérletnél) minden esetben jól közelítették a mérési adatokat, vagyis igazolódott a Kovács és munkatársai által kidolgozott modell

prediktív jellege, ami kiemelt jelentőséggel bír a szakirodalomban túlnyomórészt megtalálható leíró modellekkel szemben. E módszer alkalmazásával elegendő mindössze egyetlen jól megtervezett kísérletet végrehajtani (itt ez a szakaszos diaszűrés volt), melynek adataiból azután megfelelő pontossággal meg lehet becsülni más folyamatok során is a vizsgált komponensek koncentráció-változását.

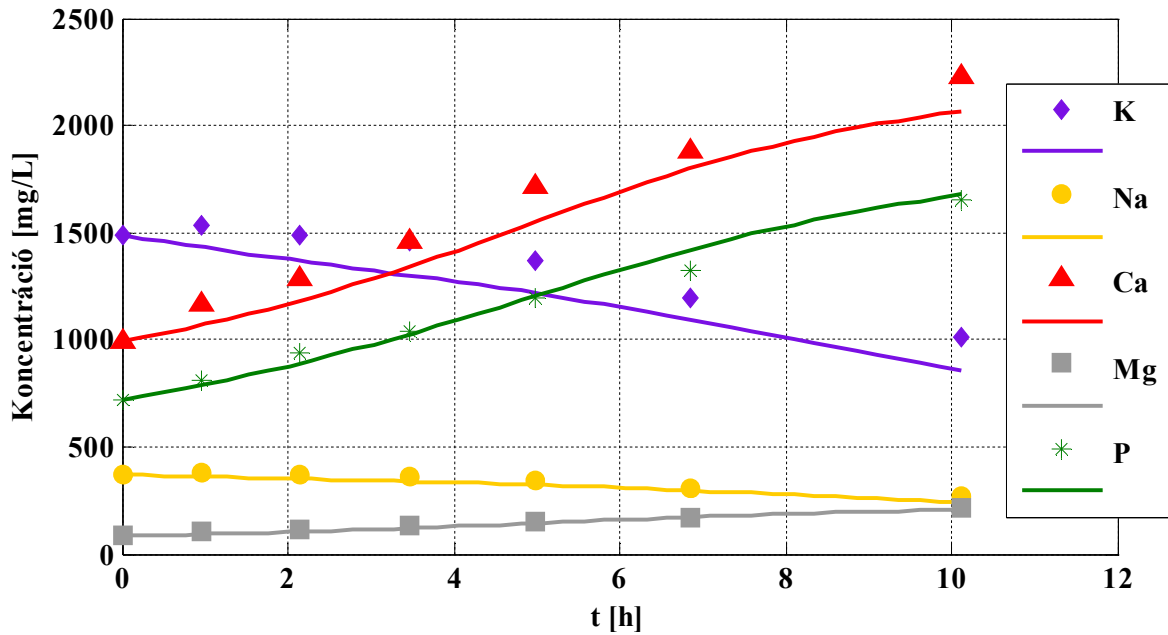


73. ábra: A vizsgált elemek koncentrációjának mért és a modell alapján számított értékei a retentátumban a kísérlet idejének függvényében szakaszos diaszűrés során

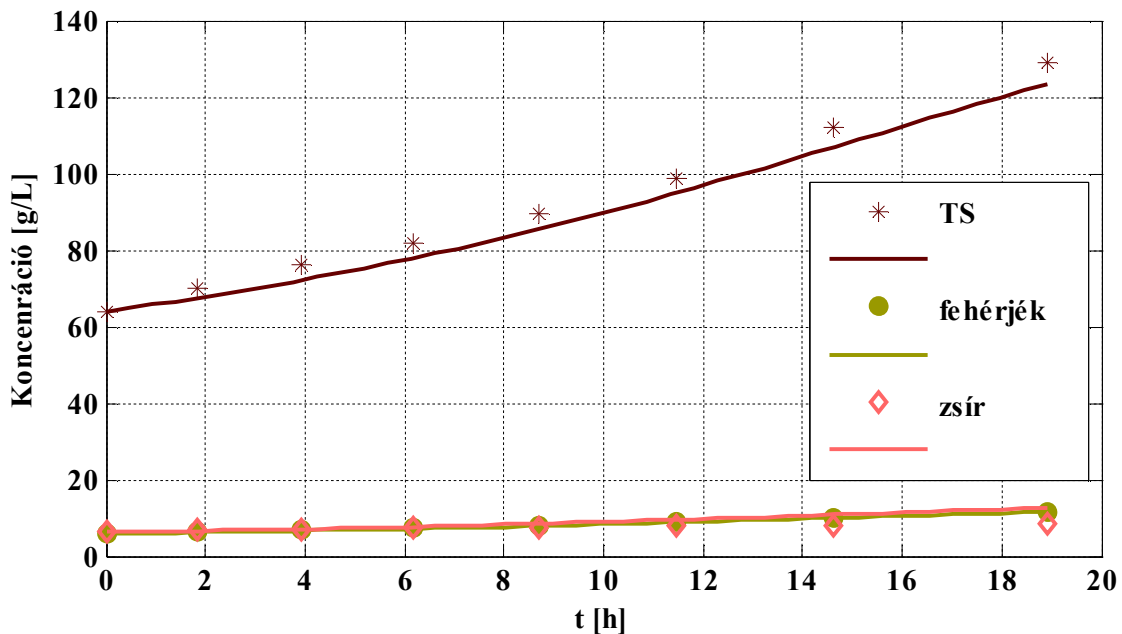


74. ábra: Az összes szárazanyag-tartalom (TS), valamint a fehérjék és a zsír koncentrációjának mért és a modell alapján számított értékei a retentátumban a kísérlet idejének függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )

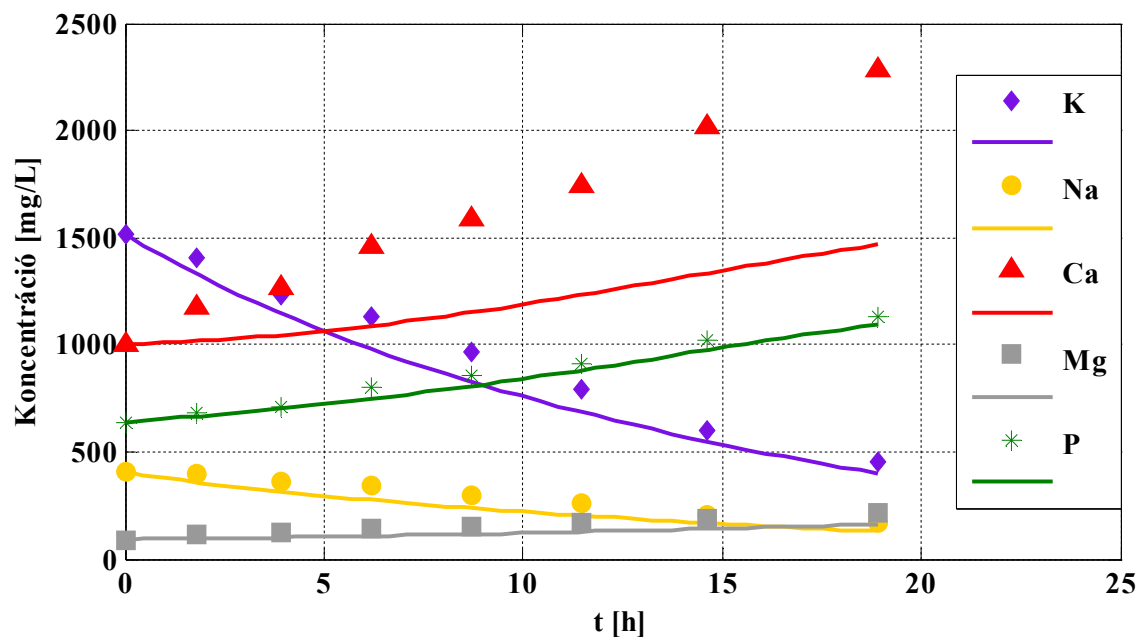




75. ábra: A vizsgált elemek koncentrációjának mért és a modell alapján számított értékei a retentátumban a kísérlet idejének függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )



76. ábra: Az összes szárazanyag-tartalom (TS), valamint a fehérjék és a zsír koncentrációjának mért és a modell alapján számított értékei a retentátumban a kísérlet idejének függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )



77. ábra: A vizsgált elemek koncentrációjának mért és a modell alapján számított értékei a retentátumban a kísérlet idejének függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

## 5.9. Új tudományos eredmények

- 1) Kísérleteim során kimutattam, hogy ugyanolyan paraméterek mellett végzett besűrítések esetén a vizsgált elemeket a kloridion kivételével kevésbé tartotta vissza a membrán savanyú savó szűrésekor, ami az édes savóéhoz képest hatékonyabb sótalánítást eredményezett. Diaszűrés nélküli besűrítés 2,6-es sűrítési arányánál savanyú savó esetén a kálium és a nátrium sótalánítási foka 44-46 % volt, míg édes savó esetén csupán 25-27 %; kloridra ugyanekkor 49 %-os, illetve 55 %-os értéket kaptam.
- 2) A vonatkozó szakirodalomban található adatokkal szemben bizonyítottam, hogy megfelelő membrán kiválasztásával szakaszos diaszűrést alkalmazva még a harmadik besűrítési lépéssel is növelni lehet az egy vegyértékű ionok sótalánítási fokát, miközben a tejcukor legalább akkora hányadot képvisel a végsűrítmény szárazanyag-tartalmán belül, mint a kiindulási savóéban. A harmadik besűrítés végére édes savó esetén káliumra és nátriumra 64-66 %-os, kloridra 93 %-os sótalánítási fokot értem el, savanyú savó esetén a három elem sótalánítási foka 84 % és 86 % közé esett.
- 3) Méréseimmel igazoltam, hogy a korábban a tejsavó ásványianyag-tartalmának csökkentésére nem alkalmazott változó térfogatú diaszűrés teljes mértékben megfelel erre a célra. A diaszűréshez használt ionmentes víz és a permeátum térfogatáramának arányát emelve fokozható a sótalánítás mértéke. Édes savó esetén 2,6-es sűrítési arányt alapul véve a kálium és a nátrium sótalánítási fokát 2,1-2,2-szeresére ( $\alpha = 0,5$ ), illetve háromszorosára ( $\alpha = 0,75$ ) növeltem a diaszűrés nélküli besűrítés értékeihez képest. Savanyú savó esetén 2,05-os sűrítési aránynál 1,7-1,8-szeres, illetve 2,4-szeres növekedést értem el. Az eljárás előnye a szakaszos diaszűréshez képest a kisebb tejcukor-veszteség, mivel itt fokozatosan történik a retentátum töményedése.
- 4) Kimutattam, hogy tejsavó nanoszűrésekor a sűrítmény állandó recirkulációs térfogatárama mellett a művelet hajóerejének folyamatos növelése ellenére a szűrletteljesítmény csak egy adott határig fokozható. A jelenség a membrán egyre jelentősebb eltömődésével magyarázható. Édes tejsavó 40 bar-on történő besűrítése során a 20 bar-os besűrítés során tapasztaltnál nagyobb fluxusértékeket mértem, azonban az eltömődés okozta ellenállás-növekedés miatt a 60 bar-os kísérlet fluxusgörbéje gyakorlatilag egybeesett a 40 bar-os kísérlet során kapottal.

- 5) A soros ellenállás modell alkalmazásakor bizonyítottam, hogy a modellben a retentátum ozmózisnyomása kiváltható a tejcukor ozmózisnyomásával. A modell segítségével meghatároztam édes savó esetére a koncentráció polarizációs index átlagos értékét, mely alapján elmondható, hogy a tejcukor koncentrációja átlagosan 1,66-szor volt nagyobb a membrán felületén kialakuló polarizációs határretegben a besűrítés folyamán, mint a retentátum főtömegében. A membrán ellenállása kevesebb mint a felét tette ki az átlagos összellenállásnak a művelet során.
- 6) A Kovács és munkatársai által kidolgozott matematikai modell segítségével a savanyú savó példáján keresztül igazoltam, hogy egyetlen alapkísérlet segítségével előrejelezhető a savó alkotórészeinek koncentráció-változása a művelet idejének függvényében az alapkísérlet típusától eltérő eljárásoknál is. A szűrletfluxus és a visszatartások koncentráció-függésének meghatározásakor a válaszfelület (hatásfelület) módszeréhez a sűrítmény összetételének pontos ismerete helyett elegendő tudni a sűrítmény laktózkoncentrációját és fajlagos vezetőképességét.

## 6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

- A 96 %-os szacharóz-visszatartású XN45 típusú (TriSep) nanoszűrő membrán és a FILMTEC NF270 típusú (Dow) nanoszűrő membrán egyaránt alkalmas az édes és a savanyú tejsavó egyidejű besűrítésére és ásványianyag-tartalmának csökkentésére a tejcukor minimális vesztesége mellett.
- 20 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett nem javaslom a kétféle savó hármas sűrítési arányt meghaladó besűrítést, mert ekkor a savóösszetevők visszatartásának nagymértékű csökkenése miatt ugrásszerűen megnő a permeátum szárazanyag-tartalma, vagyis jelentőssé válik a laktóz vesztesége.
- Az előző pontban ajánlott sűrítési arány értéke kitolható, ha 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbséget alkalmazunk, azonban a nyomás emelése ellenére a membrán eltömődése miatt a szűrletfluxus nem növelhető minden határon túl, valamint a nyomás emelése az elemek visszatartásának növekedését vonja maga után, ami kedvezőtlen a sótalanítás szempontjából. Eredményeim alapján nem javaslom a tejsavó 60 bar-on történő besűrítést, a 60 bar-nál kisebb, optimális transzmembrán nyomáskülönbség kiválasztásánál figyelembe kell venni az ásványi anyagok és a tejcukor visszatartását, a szűrletfluxust és az üzemeltetési költségeket is.
- A többlépcsős szakaszos diaszűrést vagy a változó térfogatú diaszűrést a nanoszűrővel kombinálva jelentősen javítható az egy vegyértékű ionok, így a NaCl sótalanítási foka, míg a több vegyértékű ionok döntő mennyisége a sűrítményben marad, továbbá a tejcukor legalább akkora hányadot fog képviselni a végsűrítmény szárazanyag-tartalmán belül, mint a nyers savó szárazanyag-tartalmában. A tejsavó sótalanítására korábban nem alkalmazott változó térfogatú diaszűrés semmilyen paramétert tekintve nem marad el a szakaszos eljárás hatékonyságától, sőt, annál kíméletesebb, mert fokozatosan történik a retentátum töményítése.
- A vizsgált diaszűrővel műveletek és a nanoszűrés kombinációja alternatívája lehet a hagyományos feldolgozási technológiáknak, hiszen egy berendezésben kivitelezhető a tejsavó egyidejű koncentrálása és részleges sótalanítása, valamint az elektrodialízissel és ioncserével szemben hatékonyan megvalósítható az egy és a több vegyértékű ionok szeparálása. A 18-20 % szárazanyag-tartalmú savósűrítvány közvetlenül, vagy a tejcukor enzimikus hidrolízisét követően felhasználható savóalapú italok gyártáshoz, vagy további töményítés után porításra is kerülhet.
- A diaszűrés permeátuma öblítővízként, CIP-vízként, vagy pl. ultraszűrés dializáló vizeként is hasznosítható, utókezelést követően pedig a csatornába engedhető.

## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

Évente Földünkön becslések szerint 185-190 millió tonna tejsavó képződik, és ez a mennyiség a következő években várhatóan tovább fog emelkedni. Nagy szárazanyag-tartalma miatt a tejsavó jelentős biokémiai oxigénigénnyel rendelkezik, ezért az élelmiszeripar egyik legkörnyezetszennyezőbb mellékterméke lenne, ha szennyvízként tekintenénk rá. A környezetvédelmi okon túl a savó hasznosításának szükségességét alátámasztja, hogy alkotórészei közül több is rendelkezik az emberi szervezet számára kedvező élettani hatással. A savófeldolgozás egyik lépése a vízelvonás, ugyanakkor a termékminőség javítása szempontjából szükséges a savó ásványianyag-tartalmát, elsősorban NaCl-tartalmát is csökkenteni. Ez a két művelet egyszerre megvalósítható, ha a tejsavót nanoszűrő membrán segítségével koncentráljuk, hiszen a membrán az egy vegyértékű ionok számára részben átjárható. A nanoszűrés számos előnnyel rendelkezik a hagyományos sótalánítási eljárásokkal, az ioncserével és az elektrodialízissel szemben. Diaszűrés alkalmazása során a savósűrítményhez ionmentes dializáló vizet adagolnak, a víz mennyiségétől függően a membrán által csak részben visszatartott ionok tetszőleges mértékben eltávolíthatók a sűrítményből, míg a teljesen visszatartott komponensek koncentrációját a víz adagolása nem befolyásolja.

Kutatómunkám során különböző nano- és diaszűrési eljárásokat vizsgáltam olyan édes és savanyú savó sűrítmények előállítására, melyek koncentráltan tartalmazzák a tejsavó értékes komponenseit, ugyanakkor szárazanyag-tartalmukban a NaCl kisebb hányadot képvisel, mint a kiindulási nyers savó szárazanyag-tartalmában. Kísérleteimet laboratóriumi méretű berendezéseken végeztem, az egyes eljárások hatékonyságának összehasonlítása a szűrletből és a sűrítményből vett minták összes szárazanyag-, zsír-, fehérje-, laktóz- és ásványianyag-tartalma, valamint fajlagos vezetőképessége alapján történt.

A műveleti paraméterek kiválasztása után elsőként diaszűrés alkalmazása nélkül sűríttem be az édes és a savanyú tejsavót nanoszűrő membrán segítségével szakaszos üzemmódban. Az alkalmazott membrán megfelelt céljaimnak, a besűrítés végére 35 % és 40 % közötti sótalánítási fokot értem el a vizsgált hat elemre együttesen, miközben a tejcukor vesztesége minimális volt. Megfigyeltem, hogy – akár csak a későbbi, diaszűrési kísérleteknél – a negatív töltésű klorid kivételével a vizsgált elemeket kevésbé tartotta vissza a membrán savanyú savó szűrésekor. A jelenség főként a kétféle savó eltérő pH-jával hozható kapcsolatba. A sótalánítás hatékonyságát fokozandó, a nanoszűrési besűrítést szakaszos és változó térfogatú diaszűrési eljárásokkal kombináltam. Mindkét eljárás igazolta az előzetes várakozásokat. A háromlépcsős szakaszos diaszűrés végsűrítményében édes savó esetén a klorid sótalánítási foka a korábbi közel 70 %-os értékhez képest meghaladta a 90 %-ot, a nátriumé és a káliumé pedig 35 %-ról 65-70 %-ra

növekedett (savanyú savó esetén a fenti három elem sótalanítási foka 60 %-ról 85 %-ra emelkedett) úgy, hogy a szakirodalomban található adatokkal ellentétben még a harmadik lépcső is egyértelműen fokozta a sótalanítás hatékonyságát. A korábban tejsavó ásványianyag-tartalmának csökkentésére nem alkalmazott változó térfogatú diaszűrőssel az ioncserélt víz és a permeátum térfogatáramának arányától ( $\alpha$ ) függően édes savó esetén a kálium és a nátrium sótalanítási fokát 55 %-ra ( $\alpha = 0,5$ ), illetve 83-84 %-ra ( $\alpha = 0,75$ ) sikerült növelnem a művelet végeztével. A változó térfogatú diaszűrőst választva folyamatosan valósítható meg az egy vegyértékű ionok eltávolítása és az értékes összetevők koncentrációja a végső sűrítési arány felé haladva, előnyei miatt mindenképp javaslom az eljárás félüzemi méretben történő vizsgálatát.

Munkám része volt a 20 bar-nál nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség szétválasztásra gyakorolt hatásának vizsgálata is. A transzmembrán nyomáskülönbség emelésével növelhető az adott besűrítés végső sűrítési arányának értéke, azonban a túlzottan nagy nyomás használata nem ajánlott, mert a szűrletfluxus – a sűrítmény állandó recirkulációs térfogatárama mellett – a membrán eltömődése miatt egy idő után nem növekszik tovább, és az ionok visszatartásának növekedése kedvezőtlenül befolyásolja a sótalanítás hatékonyságát.

A soros ellenállás modell – mely a membránon keresztüli szűrletáramot a hajtóerő és az összellenállás hányadosaként definiálja – alkalmazhatóságát tanulmányoztam édes tejsavó besűrítés közbeni szűrletfluxusának leírására. Az összellenállást állandó értékűnek feltételezve a kísérlet alatt, valamint a permeátum koncentrációját elhanyagolva, a permeátum fluxusát az ozmózisnyomáson keresztül a retentátum mólkonzentrációja határozza meg. A retentátum összes mólkonzentrációját a tejcukoréval helyettesítve a modell alapján számított fluxusgörbe jól illeszkedett a szűrletfluxus mért értékeire, vagyis a retentátum ozmózisnyomása a modellben kiváltható a tejcukor ozmózisnyomásával (a tejcukor felelős legnagyobb arányban a sűrítmény ozmózisnyomásáért). A modell alapján meghatároztam a besűrítés során kialakuló összellenállás ( $R_{TOT} = 1,58 \cdot 10^{14} \text{ 1/m}$ ) és koncentráció polarizációs index ( $\beta = 1,66$ ) átlagos nagyságát, valamint a membránellenállás értékét ( $R_M = 0,69 \cdot 10^{14} \text{ 1/m}$ ).

Végezetül egy, a gyakorlatban is eredményesen használható modellt teszteltem savanyú savót választva alapanyagként. A Kovács és munkatársai által kidolgozott matematikai modell a szakaszos diaszűrés mintáinak laktózkonzentrációja és fajlagos vezetőképessége alapján nagyon jó becslést adott a savóösszetevők változó térfogatú diaszűrés során mért koncentrációira. Egyetlen alapkísérlet (esetemben a szakaszos diaszűrés) segítségével előrejelezhető a tejsavó alkotórészeinek koncentráció-változása a művelet idejének függvényében az alapkísérlet típusától eltérő eljárásoknál is. A permeátum fluxusának és a vizsgált savóösszetevők visszatartásának koncentráció-függését a válaszfelület (hatásfelület) módszerével határoztam meg, ahol a sűrítmény összkonzentrációja a laktóz koncentrációjával és a fajlagos vezetőképességgel helyettesíthető.

## SUMMARY

By guess, annual volume of milk whey is 185-190 million tons and this volume probably will increase next years. Whey has significant biochemical oxygen demand due to its high organic matter content so whey as sewage is one of the most pollutant by-products in the food industry. Apart from environmental pollution, benefit of several whey constituents for human health is another reason to utilize whey. Dehydration is an important step of whey processing; moreover, decreasing mineral content, especially NaCl content of whey is also necessary to obtain a product with good quality. These two procedures can be carried out simultaneously using nanofiltration membrane for concentration. Monovalent ions can partially pass through the membrane while bigger components are retained. Nanofiltration has many advantages contrary to traditional desalination methods like ion exchange and electrodialysis. During diafiltration deionised water is added to the whey concentrate. Depending on the volume of water used for diafiltration, ions only partially retained can be removed from the concentrate to an arbitrary extent while concentrations of components completely retained are irrespective of the volume of water.

In the course of my research work, various nano- and diafiltration procedures were investigated to produce sweet and acid whey concentrates which contain all of the valuable components of whey and on the other hand NaCl represents fewer amounts in dry matter of the concentrates than in dry matter of crude whey. Experiments were carried out on laboratory scale equipments. Samples were taken from both permeate and retentate, efficiency of the procedures was compared based on the total dry matter-, fat-, protein-, lactose- and mineral content as well as specific conductivity of the samples.

After choosing operational parameters for experiments, at first, sweet and acid whey were concentrated in batch mode using nanofiltration membrane without diafiltration. The applied membrane was appropriate to solve the problem; overall degree of demineralization of the six element measured reached value between 35 % and 40 % at the end of concentration, in addition, loss of lactose was minimal. In the case of acid whey, elements were less retained by the membrane than in the case of sweet whey except for negatively charged chloride. This phenomenon can be explained by pH of two different kinds of whey. Nanofiltration was combined with discontinuous and variable volume diafiltration to improve efficiency of desalination. Preliminary assumptions were confirmed by both diafiltration procedures. Degree of demineralization of chloride exceeded 90 % in the concentrate obtained using three-step discontinuous diafiltration in contrary to almost 70 % obtained using nanofiltration without diafiltration in the case of sweet whey and degree of demineralization of sodium and potassium increased to 65-70 % in contrary to 35 %. Degree of demineralization of these three elements increased form 60% to 85 % in the case of acid whey.



In contrast to literature data, efficiency of desalination was improved unambiguously by even the third diafiltration step. Variable volume diafiltration wasn't applied for whey demineralization up to the present; but now, in the frame of a successful experiment, degree of demineralization of sodium and potassium increased in sweet whey concentrate up to 55 % and 83-84 % in the case of  $\alpha = 0,5$  and  $\alpha = 0,75$ , respectively, depending on the proportion of flow rate of pure water used for diafiltration and of flow rate of permeate. Removal of monovalent ions and concentration of valuable components can be realized continuously by variable volume diafiltration, in the future, further investigation of it is proposed using pilot-plant equipments.

Examination of the effect of transmembrane pressure higher than 20 bars on separation was also one part of my work. Final value of volume concentration ration can be increased by increasing transmembrane pressure. However, applying too high pressure is not proposed because permeate flux – under constant recirculation flow rate – won't increase any more if pressure exceeds a certain value due to fouling of the membrane. On the other hand, increasing retention of ions because of the higher pressure affects desalination unfavourably.

Applying resistance in series model – defines permeate stream as a quotient of driving force and total resistance – was examined to describe flux during the concentration. Assuming that total resistance is constant during the experiment and concentration of permeate is negligible, permeate flux is influenced by only the mole-concentration of retentate through the osmotic pressure. Flux curve determined based on the model fitted well on experimental data if overall mole-concentration of retentate was substituted by the mole-concentration of lactose (lactose is mainly liable for the osmotic pressure of retentate) so this method can be used to simplify the model. Average value of total resistance ( $R_{TOT} = 1.58 \cdot 10^{14}$  1/m) and of concentration polarization index ( $\beta = 1.66$ ), as well as extent of the membrane resistance ( $R_M = 0.69 \cdot 10^{14}$  1/m) were calculated based on the model.

Finally, a model can apply also in practise was tested. Acid whey was chosen for this model as raw material. The model has been developed by Kovács et al. and very good estimation can be obtained for concentrations of components in diafiltered retentate by using it if lactose content and specific conductivity of the retentate are known. Changes in concentrations of whey components in the function of process duration can be predicted and only one basic experiment (it was the three-step batch diafiltration in my case) needs for it. The model can also be used if type of basic experiment and experiments would like to predict are different. Response surface methodology was used to determine concentration-dependence of permeate flux and retentions of whey components, overall concentration of the retentate was substituted by the concentration of lactose and by the specific conductivity.

## IRODALOMJEGYZÉK

203/2001. (X. 26.) kormányrendelet a felszíni vizek minősége védelmének egyes szabályairól

204/2001. (X. 26.) kormányrendelet a csatornabírságról

ABBOT J., GLOVER F.A., MUIR D.D., SKUDDER P.J. (1979): Application of reverse-osmosis to the manufacture of dried whole milk and skim-milk. *Journal of Dairy Research*, 46 (4) 663-672. p.

AIMAR P., TADDEI C., LAFAILLE J.P., SANCHEZ V. (1988): Mass-transfer limitations during ultrafiltration of cheese whey with inorganic membranes. *Journal of Membrane Science*, 38 (3) 203-221. p.

ALKHATIM H.S., ALCAINA M.I., SORIANO E., IBORRA M.I., LORA J., ARNAL J. (1998): Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes. *Desalination*, 119 (1-3) 177-183. p.

ALMÉCIJA M.C., IBÁÑEZ R., GUADIX A., GUADIX E.M. (2007): Effect of pH on the fractionation of whey proteins with a ceramic ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 288 (1-2) 28-35. p.

ASBI B.A., CHERYAN M. (1992): Optimizing process time for ultrafiltration and diafiltration. *Desalination*, 86 (1) 49-62. p.

ATHANASIADIS I., PARASKEVOPOULOU A., BLEKAS G., KIOSSEOGLOU V. (2004): Development of a novel whey beverage by fermentation with kefir granules: effect of various treatments. *Biotechnology Progress*, 20 (4) 1091-1095. p.

ATRA R., VATAI GY., BÉKÁSSY-MOLNÁR E., BÁLINT Á. (2005): Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering*, 67 (3) 325-332. p.

AYALA-BRIBIESCA E., ARAYA-FARIAS M., POURCELLY G., BAZINET L. (2006): Effect of concentrate solution pH and mineral composition of a whey protein diluate solution on membrane fouling formation during conventional electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 280 (1-2) 790-801. p.

BARBA D., BEOLCHINI F., VEGLIO F. (2000): Minimizing water use in diafiltration of whey protein concentrates. *Separation Science and Technology*, 35 (7) 951-965. p.

BARBA D., BEOLCHINI F., VEGLIO F. (1998): Water saving in a two stage diafiltration for the production of whey protein concentrates. *Desalination*, 119 (1-3) 187-188. p.

BARBANO D.M., BYNUM D.G. (1984): Whole milk reverse-osmosis retentates for Cheddar cheese manufacture – cheese composition and yield. *Journal of Dairy Science*, 67 (12) 2839-2849. p.

BARGEMAN G., VOLLENBROEK J.M., STRAATSMA J., SCHROËN C.G.P.H., BOOM R.M. (2005): Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. *Journal of Membrane Science*, 247 (1-2) 11-20. p.

- BARRANTES L.D., MORR C.V. (1997): Partial deacidification and demineralization of cottage cheese whey by nanofiltration. *Journal of Food Science*, 62 (2) 338-341. p.
- BÉLAFINÉ B.K. (2002): Membrános műveletek. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó. 145 p.
- BEUCLER J., DRAKE M., FOEGEDING E.A. (2005): Design of a beverage from whey permeate. *Journal of Food Science*, 70 (4) S277-S285. p.
- BHATTACHARJEE S., BHATTACHARJEE C., DATTA S. (2006): Studies on the fractionation of beta-lactoglobulin from casein whey using ultrafiltration and ion-exchange membrane chromatography. *Journal of Membrane Science*, 275 (1-2) 141-150. p.
- BHATTACHARJEE S., CHEN J.C., ELIMELECH M. (2001): Coupled model of concentration polarization and pore transport in crossflow nanofiltration. *A.I.Ch.E. Journal*, 47 (12) 2733-2745. p.
- BLANPAIN-AVET P., MIGDAL J.F., BÉNÉZECH T. (2009): Chemical cleaning of a tubular microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate suspension – Characterization of hydraulic and chemical cleanliness. *Journal of Membrane Science*, 337 (1-2) 153-174. p.
- BLEHA M., TISHCHENKO G., SUMBEROVA V., KUDELA V. (1992): Characteristic of the critical state of membranes in ED-desalination of milk whey. *Desalination*, 86 (2) 173-186. p.
- BOWEN W.R., MOHAMMAD A.W. (1998): Diafiltration by nanofiltration: Prediction and optimization. *A.I.Ch.E. Journal*, 44 (8) 1799-1812. p.
- BOWEN W.R., MOHAMMAD A.W., HILAL N. (1997): Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes – use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy. *Journal of Membrane Science*, 126 (1) 91-105. p.
- BOWEN W.R., WELFOOT J.S. (2002): Modelling the performance of membrane nanofiltration – critical assessment and model development. *Chemical Engineering Science*, 57 (7) 1121-1137. p.
- BRANDSMA R.L., RIZVI S.S.H. (2001): Manufacture of Mozzarella cheese from highly-concentrated skim milk microfiltration retentate depleted of whey proteins. *International Journal of Food Science and Technology*, 36 (6) 611-624. p.
- BROWN R.J., ERNSTROM C.A. (1982): Incorporation of ultrafiltration concentrated whey solids into cheddar cheese for increased yield. *Journal of Dairy Science*, 65 (12) 2391-2395. p.
- BYNUM D.G., BARBANO D.M. (1985): Whole milk reverse-osmosis retentates for Cheddar cheese manufacture – chemical-changes during aging. *Journal of Dairy Science*, 68 (1) 1-10. p.
- CASADEMONT C., SISTAT P., RUIZ B., POURCELLY G., BAZINET L. (2009): Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration. *Journal of Membrane Science*, 328 (1-2) 238-245. p.
- CHEANG B.L., ZYDNEY A.L. (2004): A two-stage ultrafiltration process for fractionation of whey protein isolate. *Journal of Membrane Science*, 231 (1-2) 159-167. p.
- CHERYAN M., VEERANJANEYULU B., SCHLICHER L.R. (1990): Reverse-osmosis of milk with thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 48 (1) 103-114. p.

- CRUZ A.G., DE S. SANT'ANA A., MACCHIONE M.M., TEIXEIRA Â.M., SCHMIDT F.L. (2009): Milk drink using whey butter cheese (*queijo manteiga*) and Acerola juice as a potential source of vitamin C. *Food and Bioprocess Technology*, 2 (4) 368-373. p.
- CUARTAS-URIBE B., ALCAINA-MIRANDA M.I., SORIANO-COSTA E., BES-PIÁ A. (2006): Comparison of two nanofiltration membranes NF200 and Ds-5 DL to demineralize whey. *Desalination*, 199 (1-3) 43-45. p.
- CUARTAS-URIBE B., ALCAINA-MIRANDA M.I., SORIANO-COSTA E., MENDOZA-ROCA J.A., IBORRA-CLAR M.I., LORA-GARCIA J. (2009): A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination*, 241 (1-3) 244-255. p.
- CUARTAS-URIBE B., VINCENT-VELA M.C., ÁLVAREZ-BALNCO S., ALCAINA-MIRANDA M.I., SORIANO-COSTA E. (2007): Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem-Spiegler and Donnan Steric Partitioning models. *Separation and Purification Technology*, 56 (1) 38-46. p.
- CSAPÓ J., CSAPÓNÉ KISS ZS. (2002): Tej és tejtermékek a táplálkozásban. Budapest: Mezőgazda Kiadó. 464 p.
- DAUFIN G., MERIN U., LABBE J.P., QUEMERAIS A., KERHERVE F.L. (1991): Cleaning of inorganic membranes after whey and milk ultrafiltration. *Biotechnology and Bioengineering*, 38 (1) 82-89. p.
- DEC B., CHOJNOWSKI W. (2007): Application of nanofiltration for demineralization and deacidification of twarog acid whey. *Polish Journal of Natural Sciences*, 22 (2) 320-332. p.
- DEWIT J.N., HONTELEBACKX E., ADAMSE M. (1988): Evaluation of functional-properties of whey-protein concentrates and whey-protein isolates. 3. Functional-properties in aqueous-solution. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 427 (2) 155-172. p.
- DJURIĆ M., CARIĆ M., MILANOVIĆ S., TEKIĆ M., PANIĆ M. (2004): Development of whey-based beverages. *European Food Research and Technology*, 219 (4) 321-328. p.
- DONNAN F.G. (1924): The theory of membrane equilibria. *Chemical Reviews*, 1 (1) 73-90. p.
- DURHAM R.J., HOURIGAN J.A. (2007): Waste management and co-product recovery in dairy processing. 332-387. p. In: WALDRON K. (Szerk.): *Handbook of waste management and co-product recovery in food processing. Volume 1*. Woodhead Publishing Ltd. 680 p.
- ELWELL M.W., BARBANO D.M. (2006): Use of microfiltration to improve fluid milk quality. *Journal of Dairy Science*, 89, E20-E30. p.
- ERGÜDER T.H., TEZEL U., GÜVEN E., DEMIRER G.N. (2001): Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management*, 21 (7) 643-650. p.
- ERNSTROM C.A., SUTHERLAND B.J., JAMESON G.W. (1980): Cheese base for processing – High-yield product from whole milk by ultrafiltration. *Journal of Dairy Science*, 63 (2) 228-234. p.

ESPINA V.S., JAFFRIN M.Y., FRAPPART M., DING L.H. (2008): Separation of casein micelles from whey proteins by high shear microfiltration of skim milk using rotating ceramic membranes and organic membranes in a rotating disk module. *Journal of Membrane Science*, 325 (2) 872-879. p.

ETZEL M.R. (2004): Manufacture and use of dairy protein fractions. *Journal of Nutrition*, 134 (4) 996S-1002S. p.

FACHIN L., VIOTTO W.H. (2005): Effect of pH and heat treatment of cheese whey on solubility and emulsifying properties of whey protein concentrate produced by ultrafiltration. *International Dairy Journal*, 15 (4) 325-332. p.

FOLEY G. (1999): Minimisation of process time in ultrafiltration and continuous diafiltration: the effect of incomplete macrosolute rejection. *Journal of Membrane Science*, 163 (2) 349-355. p.

FOLEY G. (2006): Water usage in variable volume diafiltration: comparison with ultrafiltration and constant volume diafiltration. *Desalination*, 196 (1-3) 160-163. p.

FONYÓ ZS., FÁBRY GY. (1998): Vegyipari művelettani alapismeretek. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó. 1041 p.

Food and Agriculture Organization/World Health Organization (1973): Energy and protein requirements: report of a Joint FAO/WHO Ad Hoc Expert Committee. FAO Nutrition Meetings Report Series No. 52., Rome; WHO Technical Report Series No. 522., Geneva

FOX P.F., MCSWEENEY P.L.H. (1998): Dairy chemistry and biochemistry. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 478 p.

FOX P.F. (Szerk.), MCSWEENEY P.L.H. (Szerk.) (2003): Advanced dairy chemistry: Volume 1: Proteins, Parts A&B (third edition). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1349 p.

FRAPPART M., AKOUM O., DING L.H., JAFFRIN M.Y. (2006): Treatment of dairy process waters modelled by diluted milk using dynamic nanofiltration with a rotating disk module. *Journal of Membrane Science*, 282 (1-2) 465-472. p.

GÄNZLE M.G., HAASE G., JELEN P. (2008): Lactose: Crystallization, hydrolysis and value-added derivatives. *International Dairy Journal*, 18 (7) 685-694. p.

GÉSAN G., DAUFIN G., MERIN U., LABBÉ J.P., QUÉMERAIS A. (1993): Fouling during constant flux cross-flow microfiltration of pretreated whey – Influence of transmembrane pressure-gradient. *Journal of Membrane Science*, 80 (1-3) 131-145. p.

GÉSAN-GUIZIOU G., BOYAVAL E., DAUFIN G. (1999): Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *Journal of Membrane Science*, 158 (1-2) 211-222. p.

GONZÁLEZ-CHÁVEZ S.A., ARÉVALO-GALLEGOS S., RASCÓN-CRUZ Q. (2009): Lactoferrin: structure, function and applications. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33 (4) 301.e1-301.e8. p.

GOUDEDRANCHE H., FAUQUANT J., MAUBOIS J.L. (2000): Fractionation of globular milk fat by membrane microfiltration. *Lait*, 80 (1) 93-98. p.

- GOVINDASAMY-LUCEY S., JAEGGI J.J., BOSTLEY A.L., JOHNSON M.E., LUCEY J.A. (2004): Standardization of milk using cold ultrafiltration retentates for the manufacture of Parmesan cheese. *Journal of Dairy Science*, 87 (9) 2789-2799. p.
- GRANDISON A.S., YOURAVONG W., LEWIS M.J. (2000): Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk. *Lait*, 80 (1) 165-174. p.
- GREEN M.L., GLOVER F.A., SCURLOCK E.M.W., MARSHALL R.J., HATFIELD D.S. (1981): Effect of use of milk concentrated by ultrafiltration on the manufacture and ripening of cheddar cheese. *Journal of Dairy Research*, 48 (2) 333-341. p.
- GREITER M., NOVALIN S., WENDLAND M., KULBE K.-D., FISCHER J. (2002): Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. *Journal of Membrane Science*, 210 (1) 91-102. p.
- GUINEE T.P., PUDJA P.D., MULHOLLAND E.O. (1994): Effect of milk protein standardization by ultrafiltration on the manufacture, composition and maturation of cheddar cheese. *Journal of Dairy Research*, 61 (1): 117-131. p.
- GUPTA V.K., REUTER H. (1987): Studies of ultrafiltration of cheese whey for the manufacture of whey-protein concentrates. *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte*, 39 (1) 39-50. p.
- HA E., ZEMEL M.B. (2003): Functional properties of whey, whey components, and essential amino acids: mechanisms underlying health benefits for active people. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 14 (5) 251-258. p.
- HIRAOKA Y., ITOH K., TANEYA S. (1979): Demineralization of cheese whey and skimmed milk by electrodialysis with ion-exchange membranes. *Milchwissenschaft – Milk Science International*, 34 (7) 397-400. p.
- HOFFMANN K.F. (1961): On the history of whey cures, especially in the 17th, 18th and 19th centuries. *Medizinische Monatsschrift*, 15, 411-414. p. (német nyelven)
- HOMONNAY ZS., KONCZ K-né (2005a): A tejsavóról másképpen. 1. rész: A tejsavó tápanyag összetétele. *Élelmezési Ipar*, 59 (6) 129-133. p.
- HOMONNAY ZS., KONCZ K-né (2005b): A tejsavóról másképpen. 3. rész: A tejcukor szerepe szervezetünk immunitásában, a laktóz intolerancia. *Élelmezési Ipar*, 59 (10) 278-285. p.
- HOULDSWORTH D.W. (1980): Demineralization of whey by means of ion-exchange and electrodialysis. *Journal of the Society of Dairy Technology*, 33 (2) 45-51. p.
- IBACH A., KIND M. (2007): Crystallization kinetics of amorphous lactose, whey permeate and whey powders. *Carbohydrate Research*, 342 (10) 1357-1365. p.
- JAFFRIN M.Y., CHARRIER J.P. (1994): Optimization of ultrafiltration and diafiltration processes for albumin production. *Journal of Membrane Science*, 97, 71-81. p.
- JEANTET R., RODRÍGUEZ J., GAREM A. (2000): Nanofiltration of sweet whey by spiral wound organic membranes: Impact of hydrodynamics. *Lait*, 80 (1) 155-163. p.

- JEANTET R., SCHUCK P., FAMELART M.H., MAUBOIS J.L. (1996): Nanofiltration benefit for production of spray-dried demineralized whey powder. *Lait*, 76 (3) 283-301. p.
- JONSSON G. (1984): Boundary-layer phenomena during ultrafiltration of dextran and whey-protein solutions. *Desalination*, 51 (1) 61-77. p.
- KARGI F., OZMIHCI S. (2006): Utilization of cheese whey powder (CWP) for ethanol fermentations: Effects of operating parameters. *Enzyme and Microbial Technology*, 38 (5) 711-718. p.
- KARLESKIND D., LAYE I., MEI F.I., MORR C.V. (1995): Chemical pretreatment and microfiltration for making delipidized whey-protein concentrate. *Journal of Food Science*, 60 (2) 221-226. p.
- KELLY J., KELLY P. (1995): Desalination of acid casein whey by nanofiltration. *International Dairy Journal*, 5 (3) 291-303. p.
- KONTULA P., SUIHKO M.L., VON WRIGHT A., MATTILA-SANDHOLM T. (1999): The effect of lactose derivatives on intestinal lactic acid bacteria. *Journal of Dairy Science*, 82 (2) 249-256. p.
- KORHONEN H.J. (2006): Technological and health aspects of bioactive components in milk. *International Dairy Journal*, 16 (11) 1227-1426. p.
- KOSIKOWSKI F.V. (1979): Whey utilization and whey products. *Journal of Dairy Science*, 62 (7) 1149-1160. p.
- KOTER S. (2006): Determination of the parameters of the Spiegler-Kedem-Katchalsky model for nanofiltration of single electrolyte solutions. *Desalination*, 198 (1-3) 335-345. p.
- KOVÁCS Z., DISCACCIATI M., SAMHABER W. (2008): Numerical simulation and optimization of multi-step batch membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 324 (1-2) 50-58. p.
- KOVÁCS Z., DISCACCIATI M., SAMHABER W. (2009): Modeling of batch and semi-batch membrane filtration processes. *Journal of Membrane Science*, 327 (1-2) 164-173. p.
- KRSTIĆ D.M., TEKIĆ M.N., ZAVARGO Z.Z., DJURIĆ M.S., ĆIRIĆ G.M. (2004): Saving water in a volume-decreasing diafiltration process. *Desalination*, 165 (1-3) 283-288. p.
- KUO K.P., CHERYAN M. (1983): Ultrafiltration of acid whey in a spiral-wound unit – effect of operating parameters on membrane fouling. *Journal of Food Science*, 48 (4) 1113-1118. p.
- LAWRENCE N.D., KENTISH S.E., O’CONNOR A.J., BARBER A.R., STEVENS G.W. (2008): Microfiltration of skim milk using polymeric membranes for casein concentrate manufacture. *Separation and Purification Technology*, 60 (3) 237-244. p.
- LEE D.N., MERSON R.L. (1975): Examination of cottage cheese whey proteins by scanning electron-microscopy – relationship to membrane fouling during ultrafiltration. *Journal of Dairy Science*, 58 (10) 1423-1432. p.
- LELIEVRE J., LAWRENCE R.C. (1988): Manufacture of cheese from milk concentrated by ultrafiltration. *Journal of Dairy Research*, 55 (3) 465-478. p.

- LIFRAN E.V., HOURIGAN J.A., SLEIGH R.W. (2009): Lactose derivatives: turning waste into functional foods. *Australian Journal of Dairy Technology*, 64 (1, Sp. Iss.) 89-93. p.
- LINDEN G., LORIENT D. (1999): New ingredients in food processing: Biochemistry and agriculture. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd. 366 p.
- LUPANO C.E., DUMAY E., CHEFTEL J.C. (1992): Gelling properties of whey-protein isolate – influence of calcium removal by dialysis or diafiltration at acid or neutral pH. *International Journal of Food Science and Technology*, 27 (6) 615-628. p.
- MADAENI S.S., MANSOURPANAH Y. (2004): Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey, *Desalination* 161 (1) 13-24. p.
- MATTHEWS M.E. (1979): Advances in whey processing – ultrafiltration and reverse-osmosis. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, 14 (2) 86-92. p.
- MAWSON A.J. (1994): Bioconversions for whey utilization and waste abatement. *Bioresource Technology*, 47 (3) 195-203. p.
- MCDONOUGH F.E., HARGROVE R.E., MATTINGLY W.A., POSATI L.P., ALFORD J.A. (1974): Composition and properties of whey protein concentrates from ultrafiltration. *Journal of Dairy Science*, 57 (12) 1438-1443. p.
- MERIN U., CHERYAN M. (1980): Factors affecting the mechanism of flux decline during ultrafiltration of cottage cheese whey. *Journal of Food Processing and Preservation*, 4 (3) 183-198. p.
- MERIN U., GORDIN S., TANNY G.B. (1983): Microfiltration of sweet cheese whey. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, 18 (2) 153-160. p.
- MINHALMA M., MAGUEIJO V., QUEIROZ D.P., DE PINHO M.N. (2007): Optimization of "Serpa" cheese whey nanofiltration for effluent minimization and by-products recovery. *Journal of Environmental Management*, 82 (2) 200-206. p.
- MITCHELL H.H. (1924): A method of determining the biological value of protein. *Journal of Biological Chemistry*, 58 (3) 873-903. p.
- MOLNÁR A. (Szerk.), MOLNÁR J. (Szerk.) (1999): A sajtkészítés ABC-je. Galgahévíz: GAIA Alapítvány. 424 p.
- MORIN P., POULIOT Y., JIMENEZ-FLORES R. (2006): A comparative study of the fractionation of regular buttermilk and whey buttermilk by microfiltration. *Journal of Food Engineering*, 77 (3) 521-528. p.
- MORR C.V., HA E.Y.W. (1993): Whey-protein concentrates and isolates: processing and functional-properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33 (6) 431-476. p.
- MOUROUZIDIS-MOUROUZIS S.A., KARABELAS A.J. (2006): Whey protein fouling of microfiltration ceramic membranes – Pressure effects. *Journal of Membrane Science*, 282 (1-2) 124-132. p.



- MULLER A., DAUFIN G., CHAUFER B. (1999): Ultrafiltration modes of operation for the separation of alpha-lactalbumin from acid casein whey. *Journal of Membrane Science*, 153 (1) 9-21. p.
- MYERS R.H., MONTGOMERY D.C., ANDERSON-COOK C.M. (2009): Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments (third edition). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 704 p.
- NG P., LUNDBLAD J., MITRA G. (1976): Optimization of solute separation by diafiltration. *Separation Science*, 11 (5) 499-502. p.
- NGUYEN M., REYNOLDS N., VIGNESWARAN S. (2003): By-product recovery from cottage cheese production by nanofiltration. *Journal of Cleaner Production*, 11 (7) 803-807. p.
- NOLLET J.A. (1752): Recherches sur les causes du Bouillonnement des Liquides, Histoire de l'Académie Royale des Sciences, Année MDCCXLVIII, Paris. 57-104. p.
- OH D.K. (2007): Tagatose: properties, applications, and biotechnological processes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76 (1) 1-8. p.
- ONWULATA C.I. (Szerk.), HUTH P.J. (Szerk.) (2008): Whey Processing, Functionality and Health Benefits. Singapore: Wiley-Blackwell. 400 p.
- PANESAR P.S., KENNEDY J.F., GANDHI D.N., BUNKO K. (2007): Bioutilization of whey for lactic acid production. *Food Chemistry*, 105 (1) 1-14. p.
- PARK Y.W. (Szerk.) (2009): Bioactive Components in Milk and Dairy Products. Singapore: Wiley-Blackwell. 440 p.
- PARRONDO J., GARCIA L.A., DIAZ M. (2000): Production of an alcoholic beverage by fermentation of whey permeate with *Kluyveromyces fragilis* I: Primary metabolism. *Journal of the Institute of Brewing*, 106 (6) 367-375. p.
- PEETERS J.M.M., BOOM J.P., MULDER M.H.V., STRATHMANN H. (1998): Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science*, 145 (2) 199-209. p.
- PEPPER D., ORCHARD A.C.J. (1982): Improvements of the concentration of whey and milk by reverse-osmosis. *Journal of the Society of Dairy Technology*, 35 (2) 49-53. p.
- PONTALIER P.Y., ISMAIL A., GHOUL M. (1999): Specific model for nanofiltration. *Journal of Food Engineering*, 40 (3) 145-151. p.
- PONTALIER P.Y., ISMAIL A., GHOUL M. (1997): Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 12 (2) 175-181. p.
- RÄSÄNEN E., NYSTRÖM M., SAHLSTEIN J., TOSSAVAINEN O. (2002): Comparison of commercial membranes in nanofiltration of sweet whey. *Lait*, 82 (3) 343-356. p.
- RAUTENBACH R. (1997): Membranverfahren. Berlin: Springer-Verlag. 363 p.

- RAZAVI M.A., MORTAZAVI A., MOUSAVI M. (2003): Dynamic modelling of milk ultrafiltration by artificial neural network. *Journal of Membrane Science*, 220 (1-2) 47-58. p.
- REKTOR A., VATAI GY. (2004): Membrane filtration of Mozzarella whey. *Desalination*, 162 (1-3) 279-286. p.
- RICE G., KENTISH S., O'CONNOR A., STEVENS G., LAWRENCE N., BARBER A. (2006): Fouling behaviour during the nanofiltration of dairy ultrafiltration permeate. *Desalination*, 199 (1-3) 239-241. p.
- SAMUELSSON G., DEJMEK P., TRÄGÅRDH G., PAULSSON M. (1997): Minimizing whey protein retention in cross-flow microfiltration of skim milk. *International Dairy Journal*, 7 (4) 237-242. p.
- SCHAAFSMA G. (2008): Lactose and lactose derivatives as bioactive ingredients in human nutrition. *International Dairy Journal*, 18 (5) 458-465. p.
- SCHAEP J., VANDECASTEELE C., MOHAMMAD A.W., BOWEN W.R. (1999): Analysis of the salt retention of nanofiltration membranes using the Donnan-steric partitioning pore model. *Separation Science and Technology*, 34 (15) 3009-3030. p.
- SCHÄFER A.I. (Szerk.), FANE A.G. (Szerk.), WAITE T.D. (Szerk.) (2005): Nanofiltration – Principles and Applications. Oxford, Amsterdam: Elsevier Ltd. 560 p.
- SCHINGOETHE D.J. (1976): Whey utilization in animal feeding – summary and evaluation. *Journal of Dairy Science*, 59 (3) 556-570. p.
- SCHULTZ N., CHANG L., HAUCK A., REUSS M., SYLDATK C. (2006): Microbial production of single-cell protein from deproteinized whey concentrates. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69 (5) 515-520. p.
- SCOTT K. (1995): Handbook of Industrial Membranes. Oxford: Elsevier Science Publishers LTD. 912 p.
- SHOVELLER A.K., STOLL B., BALL R.O., BURRIN D.G. (2005): Nutritional and functional importance of intestinal sulfur amino acid metabolism. *Journal of Nutrition*, 135 (7) 1609-1612. p.
- SIENKIEWICZ T., RIEDEL C.-L. (1990): Whey and whey utilization: Possibilities for utilization in agriculture and foodstuffs production. Gelsenkirchen-Buer, Berlin: Verlag Th. Mann. 379 p.
- SINHA R., RADHA C., PRAKASH J., KAUL P. (2007): Whey protein hydrolysate: Functional properties, nutritional quality and utilization in beverage formulation. *Food Chemistry*, 101 (4) 1484-1491. p.
- SISO M.I.G. (1996): The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresource Technology*, 57 (1) 1-11. p.
- SKUDDER P.J., GLOVER F.A., GREEN M.L. (1977): Examination of factors affecting reverse-osmosis of milk with special reference to deposit formation. *Journal of Dairy Research*, 44 (2) 293-307. p.

- SMITHERS G.W. (2008): Whey and whey proteins – From 'gutter-to-gold'. *International Dairy Journal*, 18 (7) 695-704. p.
- STABILE R.L. (1983): Economics of reverse-osmosis and multistage evaporation for concentrating skim milk from 8.8 to 45 percent solids. *Journal of Dairy Science*, 66 (8) 1765-1772. p.
- STRATHMANN H., GIORNO L., DRIOLI E. (2006): An Introduction to Membrane Science and Technology. Roma: Consiglio Nazionale delle Ricerche. 394 p.
- SUÁREZ E., LOBO A., ALVAREZ S., RIERA F.A., ÁLVAREZ R. (2006): Partial demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by nanofiltration at pilot-plant scale. *Desalination*, 198 (1-3) 274-281. p.
- SUÁREZ E., LOBO A., ALVAREZ S., RIERA F.A., ÁLVAREZ R. (2009): Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration. *Desalination*, 241 (1-3) 272-280. p.
- SUÁREZ E., SAN MARTÍN F., ALVAREZ R., COCA J. (1992): Reverse-osmosis of whey – determination of mass-transfer coefficients. *Journal of Membrane Science*, 68 (3) 301-305.
- SZYMCZYK A., FIEVET P. (2005): Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *Journal of Membrane Science*, 252 (1-2) 77-88. p.
- SZAKÁLY S. (Szerk.) (2001): Tejgazdaságtan. Budapest: Dinasztia Kiadó. 478 p.
- SZILAGYI A. (2002): Lactose – a potential prebiotic. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*, 16 (9) 1591-1602. p.
- TROUVE E., MAUBOIS J.L., PIOT M., MADEC M.N., FAUQUANT J., ROUAULT A., TABARD J., BRINKMAN G. (1991): Retention of various microbial species during milk eputation by cross-flow microfiltration. *Lait*, 71 (1) 1-13. p.
- TSUGE H., TANAKA Y., HISAMATSU N. (2000): Fouling of cheese whey during reverse osmosis and precipitation of calcium phosphate. *Progress in Biotechnology*, 16, 47-52. p.
- TSURU T., URAIRI M., NAKAO S.I., KIMURA S. (1991): Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono- and divalent ion mixtures. *Desalination*, 81 (1-3) 219-227. p.
- TURGEON S.L., GAUTHIER S.F. (1990): Whey peptide fractions obtained with a 2-step ultrafiltration process – production and characterization. *Journal of Food Science*, 55 (1) 106-110. p.
- VAN BOXTEL A.J.B., OTTEN Z.E.H., VAN DER LINDEN H.J.L.J. (1991): Evaluation of process models for fouling control of reverse-osmosis of cheese whey. *Journal of Membrane Science*, 58 (1) 89-111. p.
- VAN DER BRUGGEN B., SCHAEPE J., WILMS D., VANDECASTEELE C. (1999): Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156 (1) 29-41. p.

VAN DER HORST H.C., TIMMER J.M.K., ROBBERTSEN T., LEENDERS J. (1995): Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport. *Journal of Membrane Science*, 104 (3) 205-218. p.

VARNAM A.H., SUTHERLAND J.P. (2001): Milk and milk products: Technology, chemistry and microbiology. Aspen Publisher, Inc. 451 p. Originally published: New York: Chapman & Hall, 1994.

VASEY C. (1998): La cure de petit-lait: Purifiez votre corps. Bernex: Éditions Jouvence. 95 p.

WANG X.L., TSURU T., NAKAO S.I., KIMURA S. (1997): The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 135 (1) 19-32. p.

WANG X.L., TSURU T., NAKAO S.I., KIMURA S. (1995): Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Teorell-Meyer-Sievers model. *Journal of Membrane Science*, 103 (1-2) 117-133. p.

WANG L., YANG G., XING W., XU N. (2008): Mathematic model of the yield for diafiltration processes. *Separation Science and Technology*, 59 (2) 206-213. p.

WANG X.L., ZHANG C., OUYANG P. (2002): The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode. *Journal of Membrane Science*, 204 (1-2) 271-281. p.

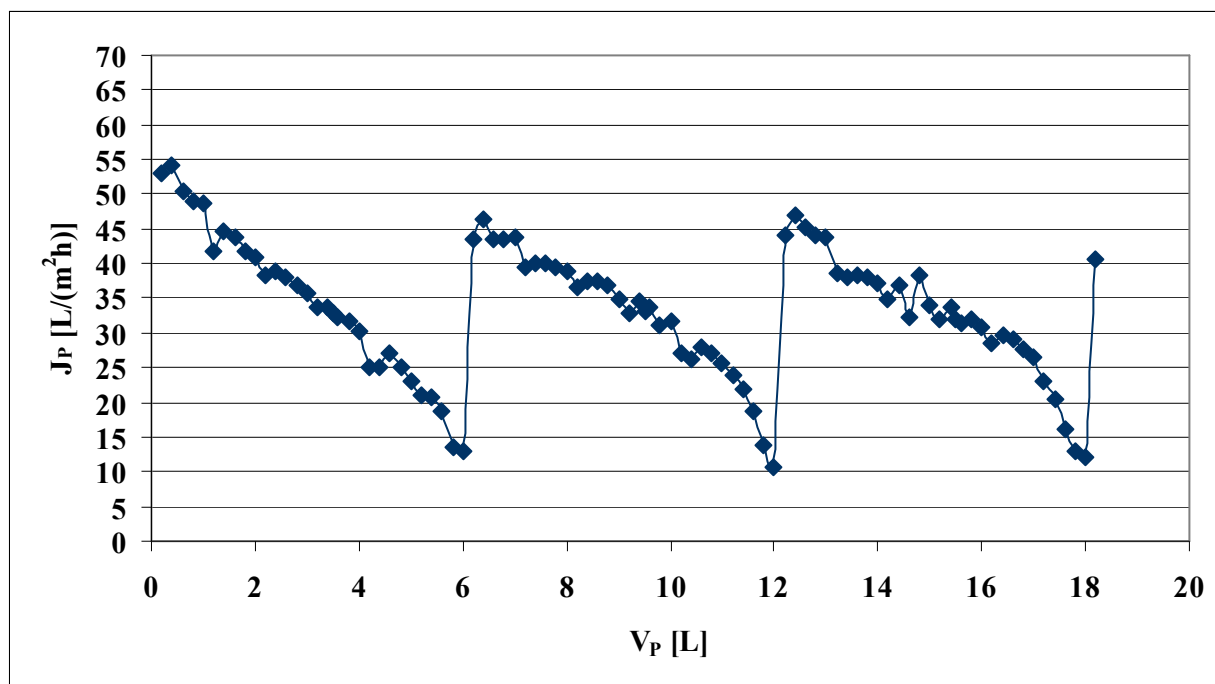
ZADOW J.G. (Szerk.) (1992): Whey and lactose processing. New York: Elsevier. 489 p.

ZYDNEY A.L. (1998): Protein separations using membrane filtration: New opportunities for whey fractionation. *International Dairy Journal*, 8 (3) 243-250. p.

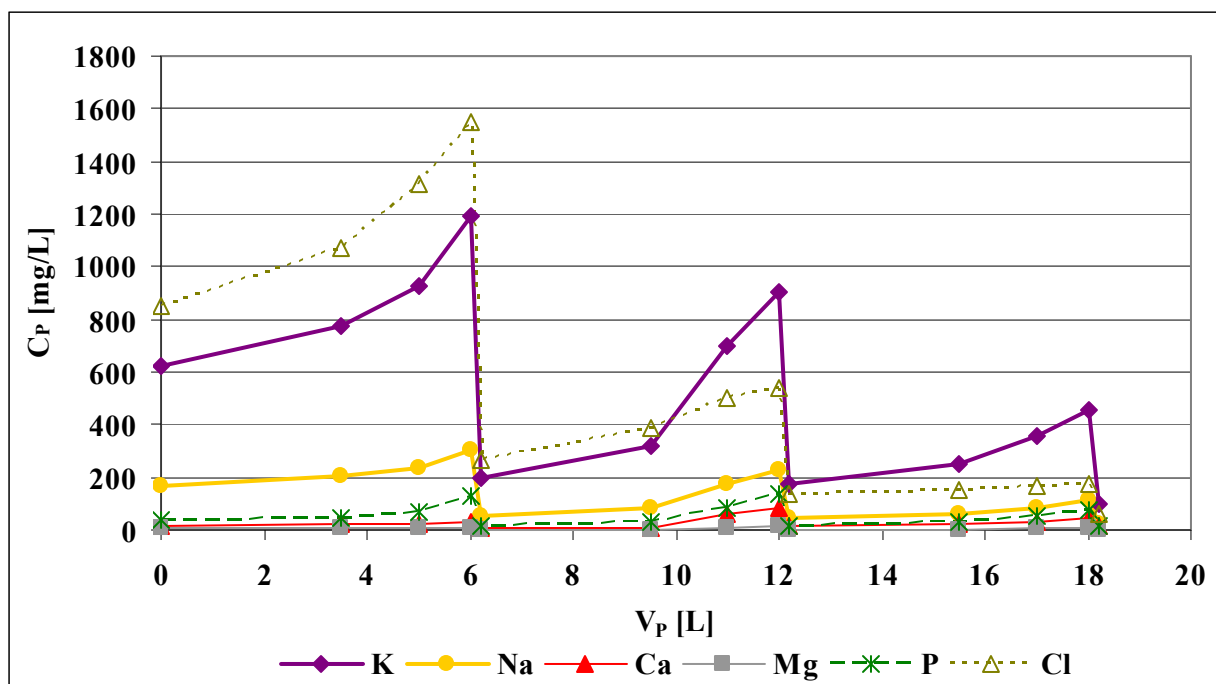
ZSIGMONDY R. (1922): US-Patent 1 421 341.

[www.geafiltration.com](http://www.geafiltration.com)

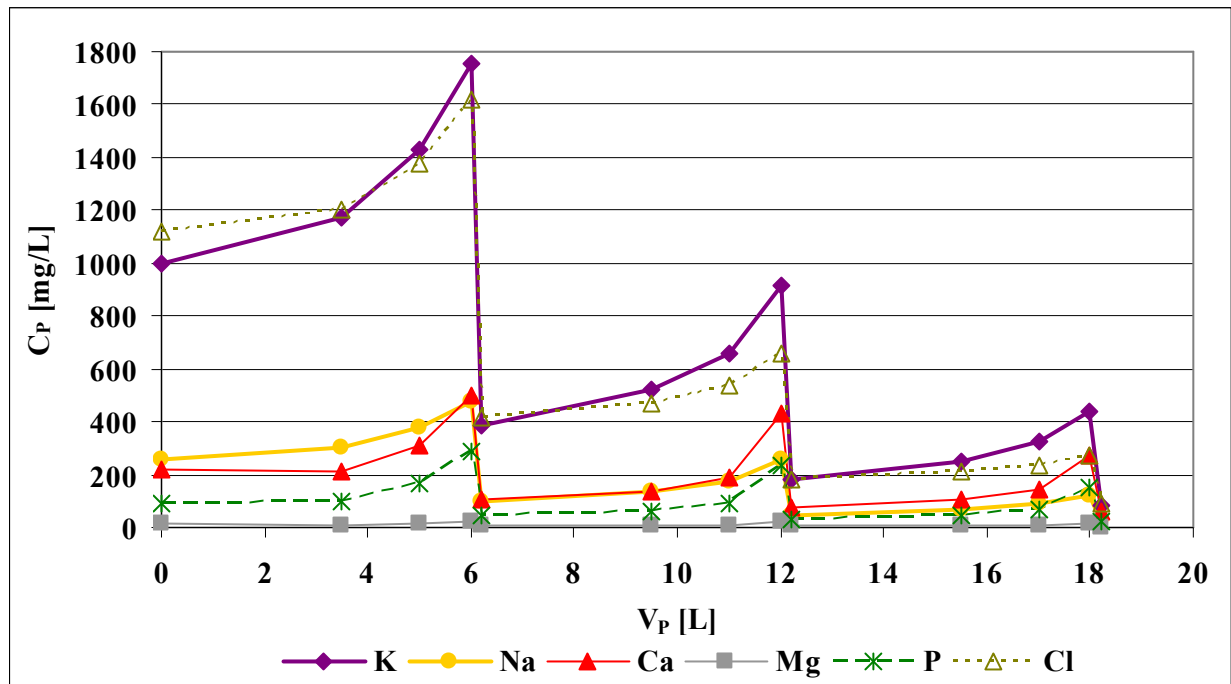
## MELLÉKLETEK



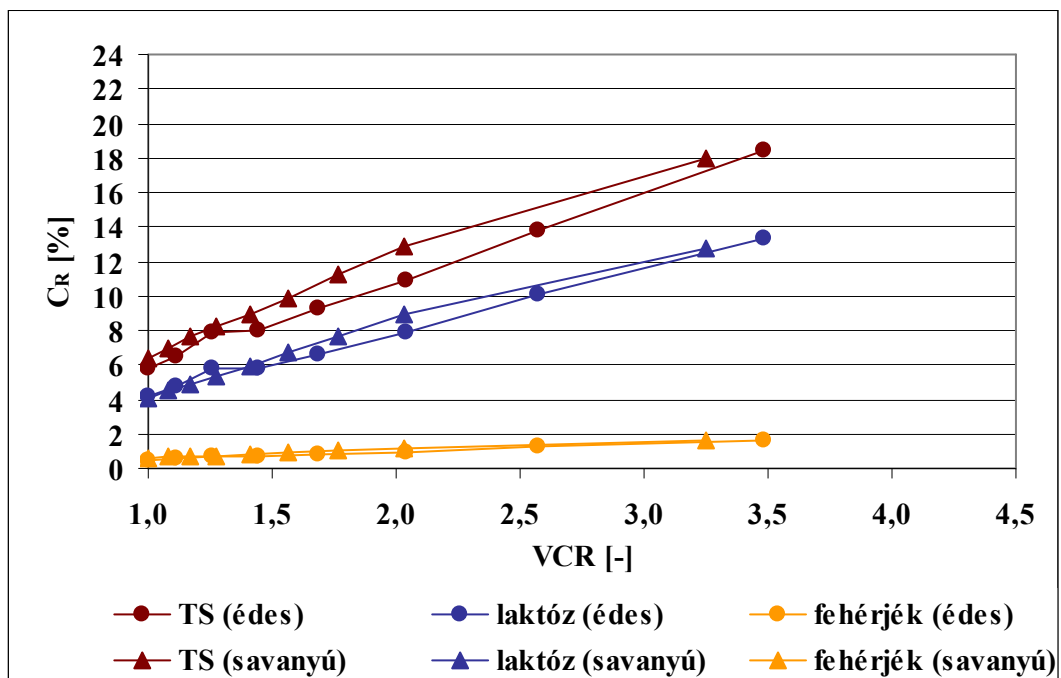
1.a melléklet: Savanyú tejsavó szűrletfluxusa az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



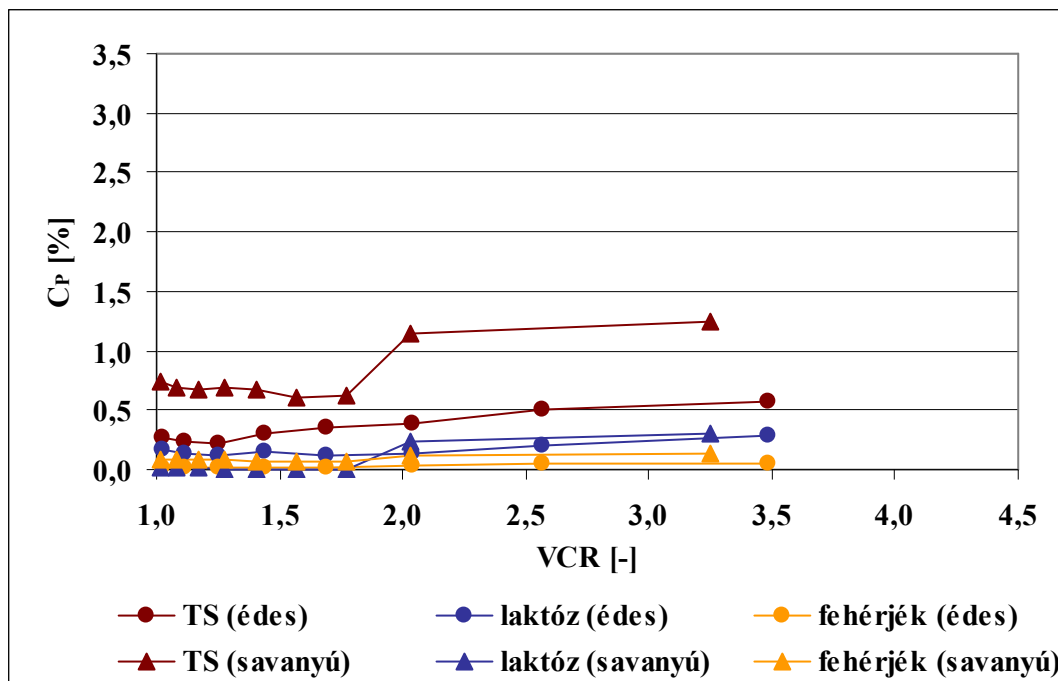
1.b melléklet: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



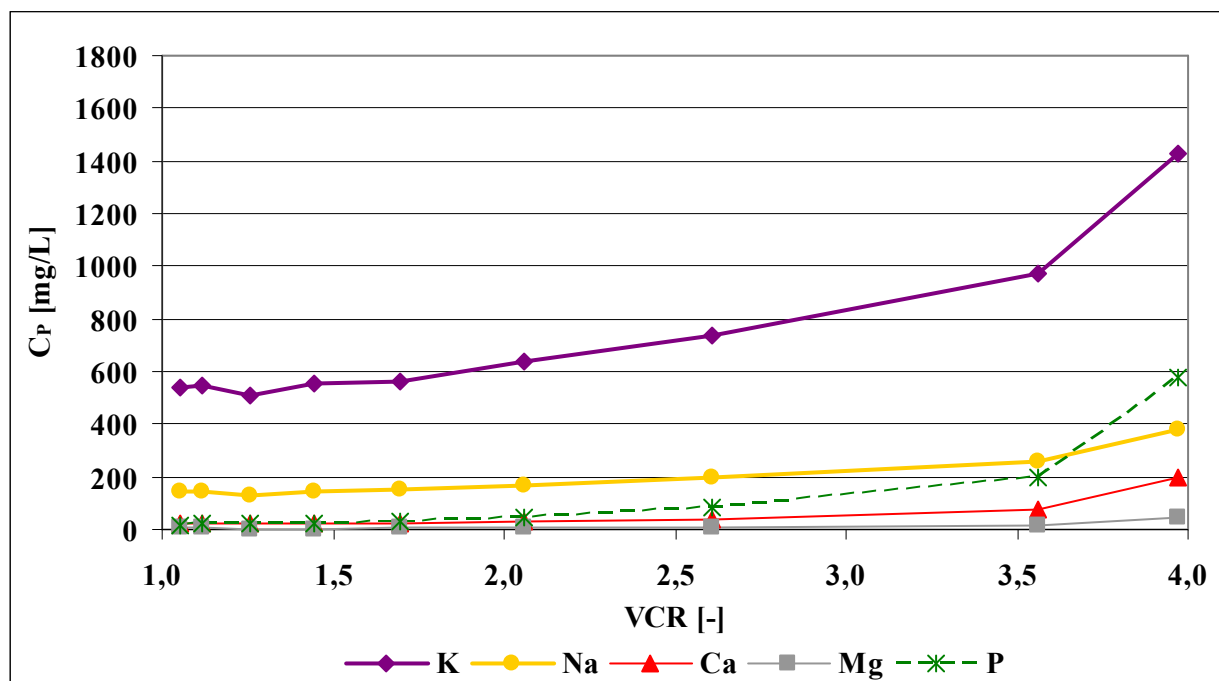
2.a melléklet: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben az elvett permeátum térfogatának függvényében szakaszos diaszűrés során



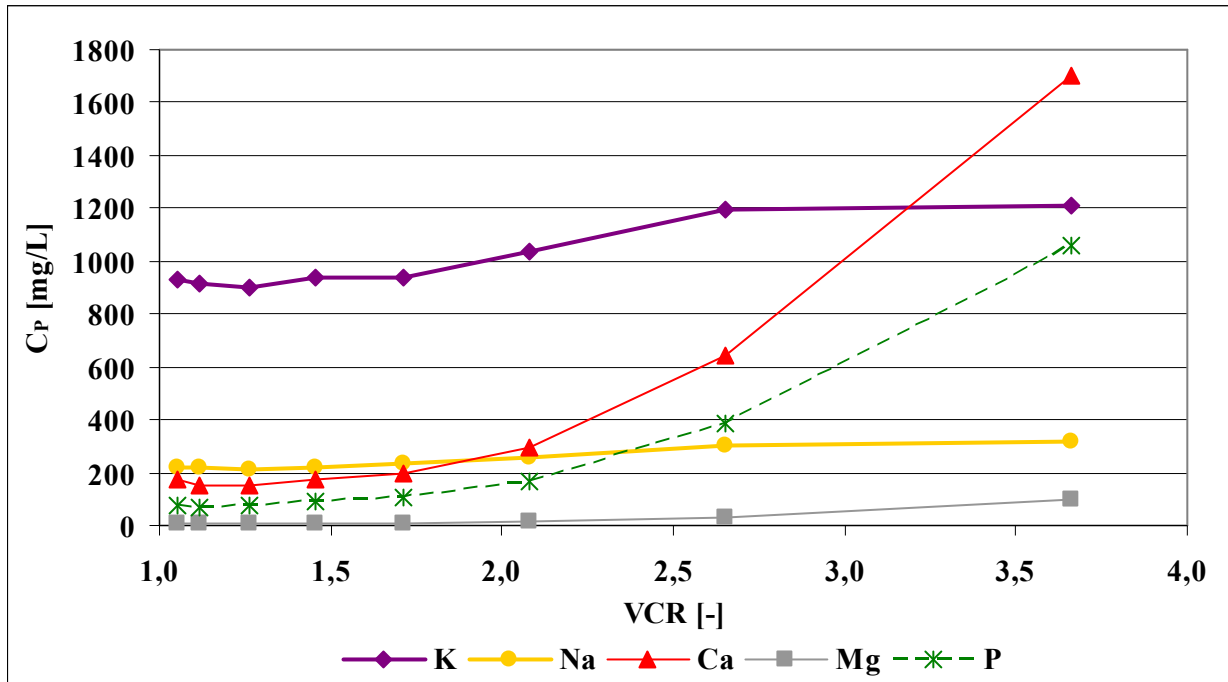
2.b melléklet: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a retentátumban a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )



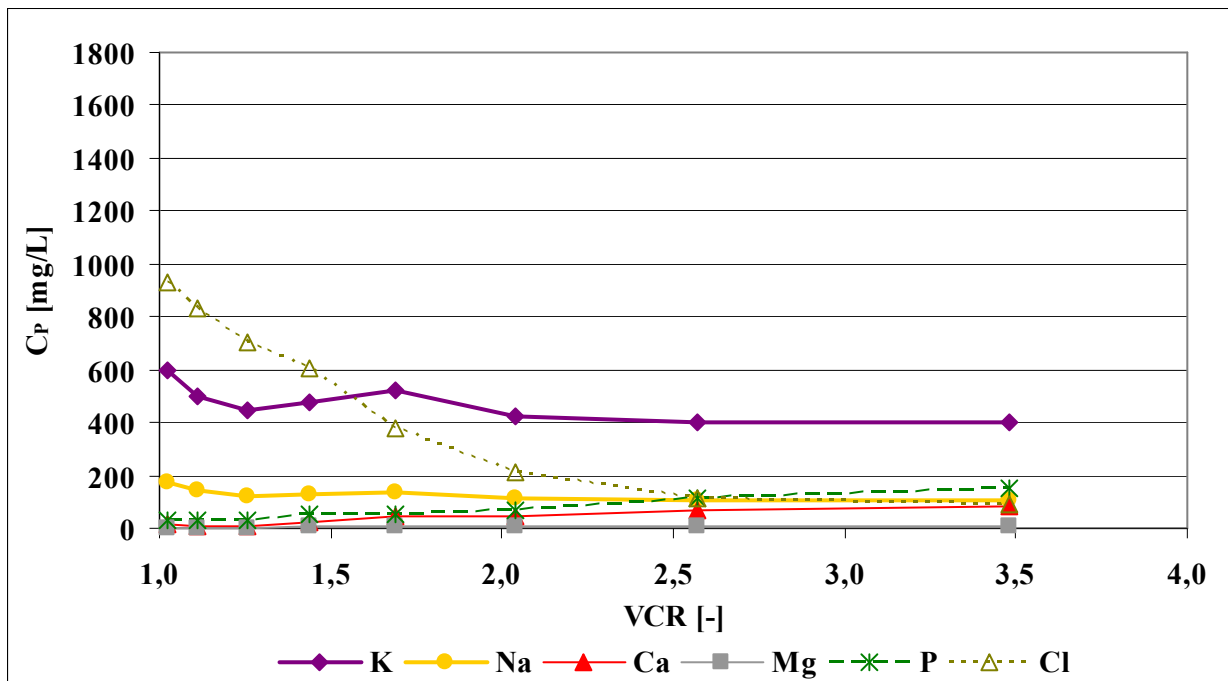
3.a melléklet: Édes és savanyú tejsavó összes szárazanyag-, laktóz- és fehérjetartalma a permeátumban a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )



3.b melléklet: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )

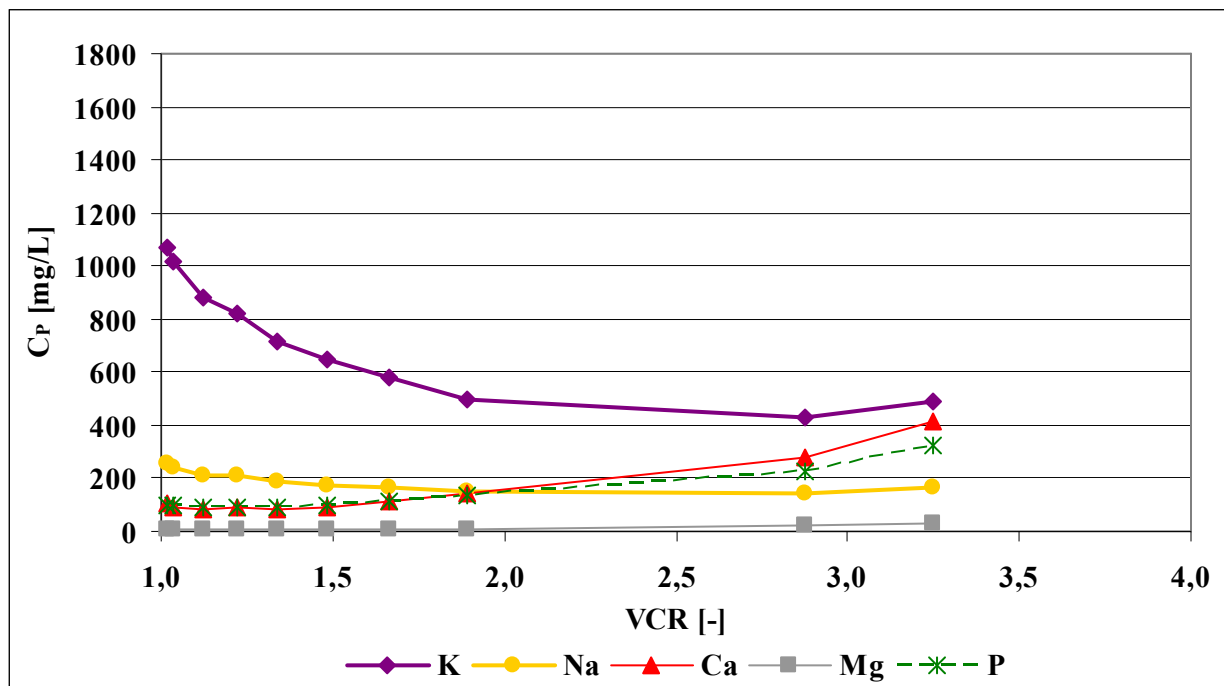


4.a melléklet: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,5$ )

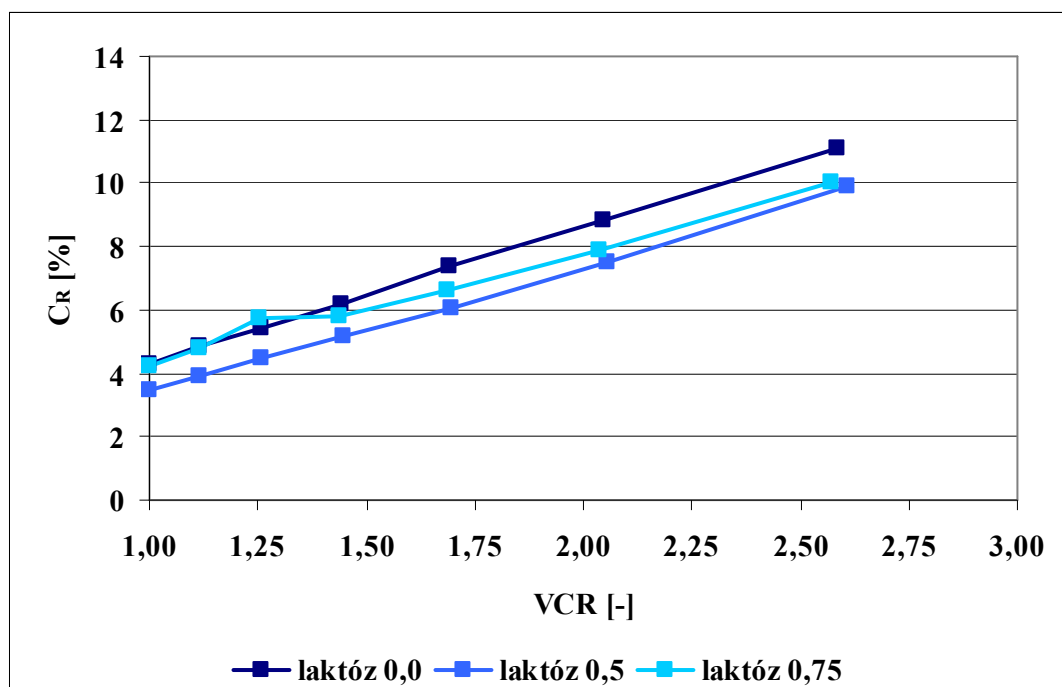


4.b melléklet: Az édes savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )

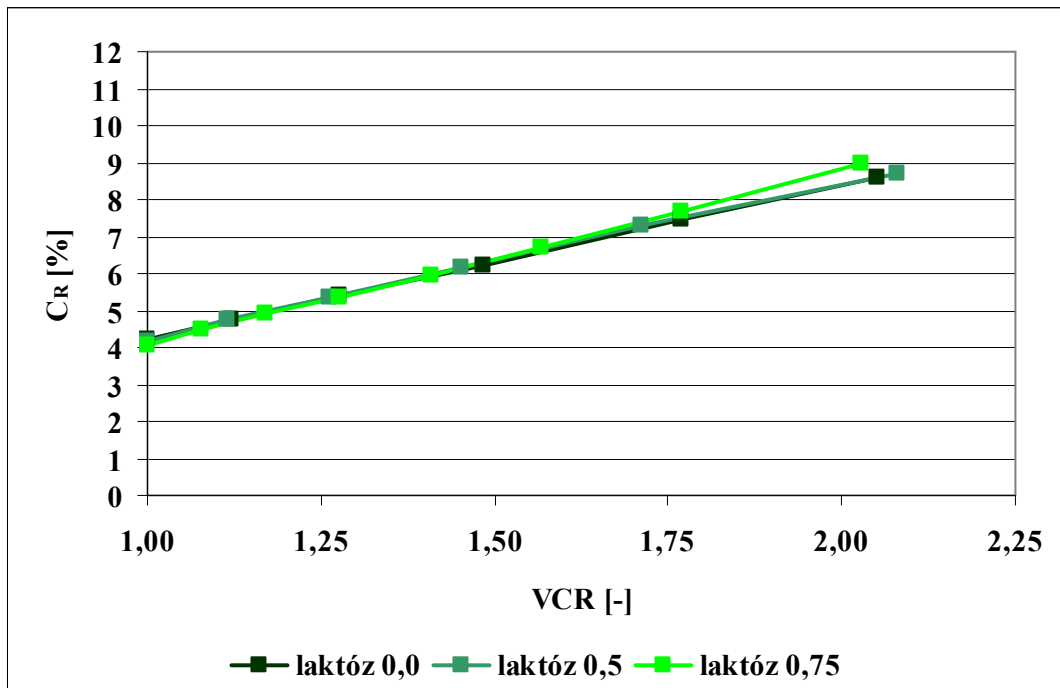




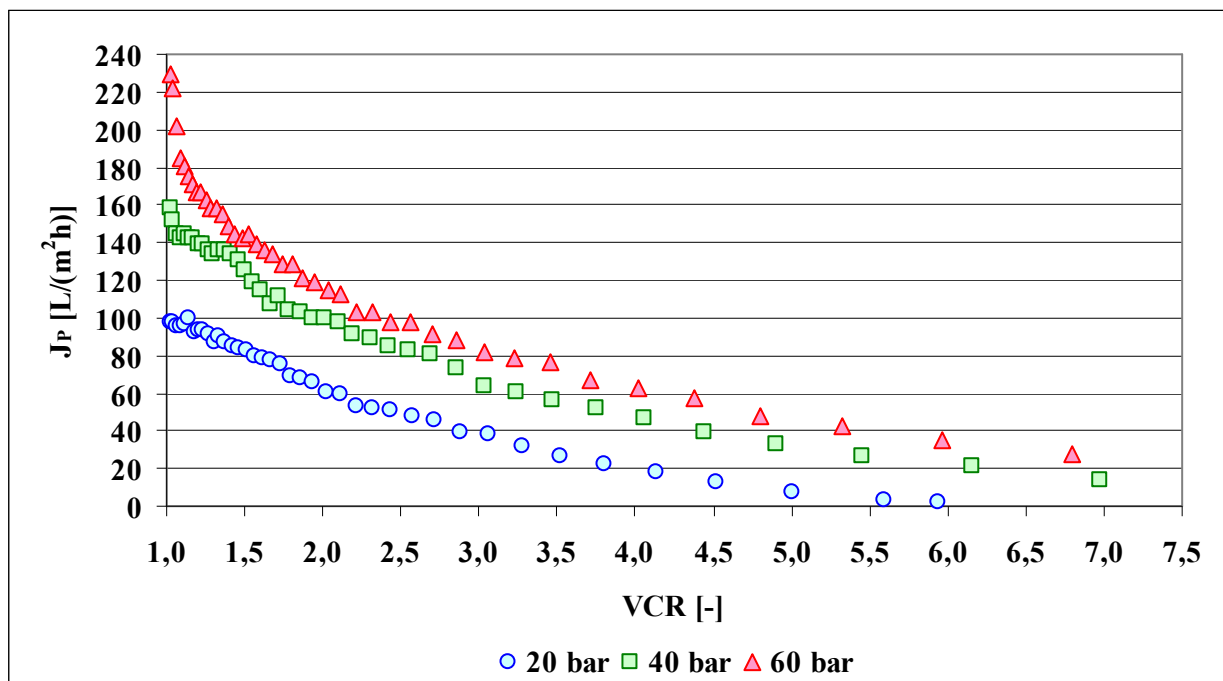
5.a melléklet: A savanyú savóban megtalálható főbb elemek koncentrációja a szűrletben a sűrítési arány függvényében változó térfogatú diaszűrés során ( $\alpha = 0,75$ )



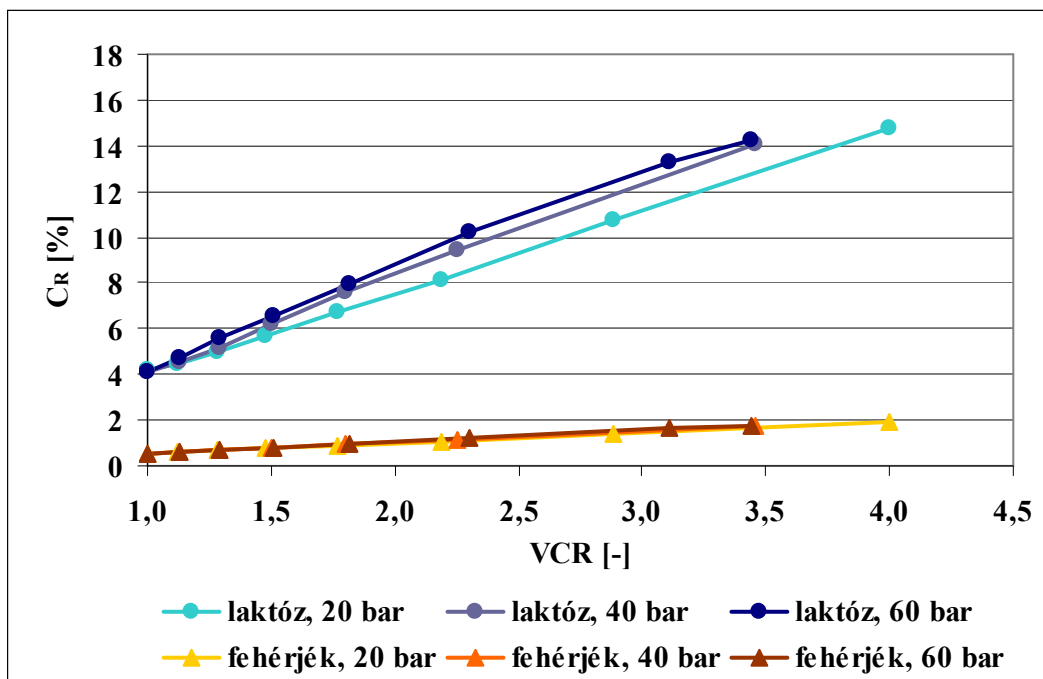
5.b melléklet: A tejcukor koncentrációja az édes savó retentátumában a sűrítési arány függvényében  $\alpha$  különböző értékei mellett



6.a melléklet: A tejcukor koncentrációja a savanyú savó retentátumában a sűrítési arány függvényében  $\alpha$  különböző értékei mellett



6.b melléklet: Szacharóz-víz modelloldat szűrletfluxusa a sűrítési arány függvényében különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett



7.a melléklet: A laktóz és a fehérjék koncentrációja az édes savó retentátumában a sűrítési arány függvényében különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett

## A szerző tudományos közleményei

### Folyóiratcikkek

#### IF-es folyóiratcikk

- **A. Román**, J. Wang, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2009) Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration. *Desalination*, 241: 288-295 (ISSN: 0011-9164)
- **A. Román**, J. Wang, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2010) Experimental investigation of the sweet whey concentration by nanofiltration. *Food and Bioprocess Technology*, közlésre elfogadva, DOI 10.1007/s11947-009-0192-0 (ISSN: 1935-5149)
- **A. Román**, S. Popović, Gy. Vatai, M. Djurić, M. N. Tekić. (2010) Process duration and water consumption in a variable volume diafiltration for partial demineralization and concentration of acid whey. *Separation Science and Technology*, 45: 1347-1353 (ISSN: 0149-6395)
- **A. Román**, Gy. Vatai, A. Ittész, Z. Kovács, P. Czermak (2010) Modeling of diafiltration processes for demineralization of acid whey: an empirical approach. *Journal of Food Process Engineering* (közlésre elfogadva)

### Könyv, könyvrészlet

#### Magyar nyelvű könyv, jegyzet, könyvrészlet

- Tóth Magdolna (szerkesztő), **Román A.** (társszerző). (2008) Alma és kajszi projekt: Az alma és a kajszi környezetkímélő termesztésének, szüret utáni kezelésének és feldolgozásának fejlesztése a hevesi térségben (NKFP06A2-BCETKA06, 1-2. munkaszakasz). Kiadó: Magyar Mezőgazdaság Kft., Budapest (ISBN: 978-963-06-6487-5) p. 45-54.

### Konferencia kiadványok

#### Magyar nyelvű (teljes)

- **Román A.**, Márki E. (2004) Sótartalom hatása etanol pervaporációjára. *Műszaki Kémiai Napok '04, Veszprém, konferencia kiadvány* (ISBN: 963 9495 37 9), 188-191.
- Márki E., **Román A.** (2004) Pervaporáció alkalmazása alkohol- és sótartalmú szennyvízre. XII. Membrántechnikai Konferencia, Budapest, konferencia kiadvány (ISBN: 963 9319 42 2) 40-43.
- **Román A.**, Márki E., Kereskényi É. (2005) NaCl hatása izopropil-alkohol pervaporációjára. *Műszaki Kémiai Napok '05, Veszprém, konferencia kiadvány* (ISBN: 963 9495 71 9) 137-140.
- Kereskényi É., **Román A.**, Márki E. (2005) Korlátoltan elegyedő rendszerek szétválasztása pervaporációval. *Műszaki Kémiai Napok '05, Veszprém, konferencia kiadvány* (ISBN: 963 9495 71 9) 120-122.

- **Román A.**, Wang J., Bánvölgyi Sz., Csanádi J., Hodúr C., Vatai Gy. (2006) Savanyú savó nanoszűrésének kísérleti vizsgálata és a folyamat modellezése. XXXI. Óvári Tudományos Nap, Mosonmagyaróvár, konferencia kiadvány (ISSN: 0237-9902).
- **Román A.**, Wang J., Csanádi J., Hodúr C., Vatai Gy. (2007) Édes savó nanoszűrésének kísérleti vizsgálata és a folyamat modellezése. XXXI. Tematikus Kutatási és Fejlesztési Tanácskozás, Gödöllő, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-611-442-8) 60-64.
- **Román A.**, Wang J., Csanádi J., Hodúr C., Vatai Gy. (2008) Savanyú savó és édes savó részleges sótlánítása membránműveletekkel. XXXII. Tematikus Kutatási és Fejlesztési Tanácskozás, Gödöllő, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-611-449-7) 106-110.
- Gáspár I., **Román A.**, Vatai Gy. (2008) Tejsavó mikroszűrésének intenzifikálása statikus keverővel. XXXII. Tematikus Kutatási és Fejlesztési Tanácskozás, Gödöllő, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-611-449-7) 111-115.
- **Román A.**, Csanádi J., Hodúr C., Vatai Gy. (2008) Nanoszűréssel koncentrált tejsavó sűrítmény sótlánítási fokának javítása diaszűréssel. XXXII. Óvári Tudományos Nap, Mosonmagyaróvár, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-9883-05-5).

#### Magyar nyelvű (összefoglaló)

- **Román A.**, Márki E., Vatai Gy., Békássyné Molnár E. (2005) Membránszűrés alkalmazása az ecetgyártásban. "Lippay János – Ormos Imre – Vas Károly" Tudományos Ülésszak, Budapest, konferencia kiadvány (ISBN: 963 503 342 7) 274-275.
- Fogarassy E., Kozák Á., Bánvölgyi Sz., **Román A.**, Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2007) Kajsziparack-lé készítése többlépcsős membrántechnika alkalmazásával. "Lippay János – Ormos Imre – Vas Károly" Tudományos Ülésszak, Budapest, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-06-3350-5) 212.
- **Román A.**, Wang J., Csanádi J., Hodúr C., Vatai Gy. (2007) Édes savó és savanyú savó nanoszűrésének összehasonlítása. "Lippay János – Ormos Imre – Vas Károly" Tudományos Ülésszak, Budapest, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-06-3350-5) 238.
- **Román A.**, Matics A., Csanádi J., Vatai Gy. (2009) A transzmembrán nyomáskülönbség hatása édes tejsavó nanoszűréssel történő szétválasztására. "Lippay János – Ormos Imre – Vas Károly" Tudományos Ülésszak, Budapest, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-503-397-3) 210-211.

#### Nemzetközi konferencia (teljes)

- **A. Roman**, E. Marki. (2005) The effect of NaCl on the pervaporation of alcohols. Permea 2005, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Polanica Zdrój, Lengyelország, konferencia kiadvány (ISBN: 83-7085-888-0, CD).
- **A. Román**, J. Wang, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2007) Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration. Permea 2007, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Siófok, konferencia kiadvány (CD).
- **A. Román**, E. Békassy-Molnár, Gy. Vatai. (2007) Concentration of sugar model solutions with low pressure nanofiltration. Permea 2007, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Siófok, konferencia kiadvány (CD).

- **A. Román**, J. Wang, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2007) Concentration of sweet whey with nanofiltration. 2007 CIGR Section VI International Symposium on Food and Agricultural Products: Processing and Innovations, Nápoly, Olaszország, konferencia kiadvány (CD).
- Zs. Molnár, **A. Román**, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai. (2008) Concentration of sugar model solutions with pressure supported forward osmosis (PSFO). International Conference on Science and Technique in the Agri-Food Business (ICoSTAF2008), Szeged, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-482-908-9) 319-323.
- Z. Kovács, **A. Román**, Gy. Vatai, A. Ittész, P. Czermak. (2010) Simulation of whey demineralization by nanofiltration. Permea 2010, 5<sup>th</sup> Membrane Science and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation, Tatranské Matliare, Szlovákia, konferencia kiadvány (ISBN: 978-80-227-3339-7) 469-471.

#### Nemzetközi konferencia (összefoglaló)

- **A. Román**, A. Matics, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2009) Investigation of the effect of transmembrane pressure on separation of sweet whey by nanofiltration. Permea 2009, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, Prága, Csehország, konferencia kiadvány (ISBN: 978-80-85009-58-3) 178.
- Sz. Bánvölgyi, Á. Kozák, Zs. Molnár, **A. Román**, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai, F. Özdemir, A. Topuz, N. Tetik, H. Sahin, C. Dincer, K.S. Özdemir, M. Torun, I. Kiss. (2009) Production of red currant juice concentrate by integrated membrane process and modelling of the separations. 33rd R&D Conference of the Agricultural Engineering Board of the Hungarian Academy of Sciences: "Synergy and Technical development in the Agricultural Engineering", Gödöllő, konferencia kiadvány (ISBN: 978-963-269-111-4) 90.
- A. Matics, **A. Román**, Sz. Bánvölgyi, J. Csanádi, C. Hodúr, Gy. Vatai. (2010) Treatment of waste of whey cheese production by nanofiltration and reverse osmosis. Permea 2010, 5<sup>th</sup> Membrane Science and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation, Tatranské Matliare, Szlovákia, konferencia kiadvány (ISBN: 978-80-227-3339-7) 173.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Vatai Gyulának a dolgozat létrejöttéhez nélkülözhetetlen segítségét, hasznos tanácsait, ötleteit. Köszönöm, hogy bármikor fordulhattam hozzá segítségért, mindig rendelkezésemre állt.

Köszönöm Békássyné Dr. Molnár Erikának, hogy már hallgatóként figyelmet szentelt rám, nagy szerepe volt benne, hogy évekkal ezelőtt belevágtam a doktori kutatómunkába.

Szeretnék köszönetet mondani az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék összes jelenlegi és volt munkatársának, különösen Bánvölgyi Szilviának, Fogarassy Eszternek, Kozák Áronnak, valamint szobatársaimnak, Vincze Ivettának, Szurduk Sándornak és Kőszegi Nellinek, hogy mindig önzetlenül segítségemre voltak, amikor szükségem volt rá. Általuk nyert igazi tartalmat az elmúlt néhány, tanszéken töltött esztendő.

Szeretném megköszönni Matics Anita élelmiszermérnök hallgató segítségét is, akivel TDK- és diplomamunkájának elkészítése során dolgoztam együtt.

Nagyon sok segítséget kaptam mintáim analízisében Bakonyvári Ildikótól és Bertényiné Divinyi Zsuzsától a BCE Alkalmazott Kémia Tanszékén, Csanádi Józseftől a SZTE Élelmiszermérnöki Intézetében. Köszönettel tartozom a közös publikációink megírásában résztvevőknek, Hodúr Cecéliának, Wang Jianmingnak, Kovács Zoltánnak, Ittész Andrásnak, Peter Czermaknak, Svetlana Popovićnak, Mirjana Djurićnak és Miodrag N. Tekićnek.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak az általuk nyújtott rengeteg segítséget az élet minden területén, nélkülük e dolgozat nem jöhetett volna létre.