

# **MEMBRÁN- ÉS OZMOTIKUS DESZTILLÁCIÓ ÉLELMISZERIPARI ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI VONATKOZÁSAI**

*Doktori (PhD) értekezés*

Készítette: Rácz Gábor

Témavezető: Dr. Vatai Gyula

Társtémavezető: Dr. Kovács Zoltán

Budapest

2015

**A doktori iskola**

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** Dr. Felföldi József  
Egyetemi tanár, PhD  
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszertudományi Kar  
Fizika-Automatika Tanszék

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

**Társtémavezető:** Dr. Kovács Zoltán  
Egyetemi docens, PhD  
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszertudományi Kar  
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....  
Az iskolavezető jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

**A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2015. március 13-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:**

**BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:**

**Elnöke**

Biacs Péter, DSc

**Tagjai**

Bélafiné Bakó Katalin, DSc

Simonné Sarkadi Livia, DSc

Stégerné Máté Mónika, PhD

Rektor Attila, PhD

**Opponensek**

Hodúr Cecília, DSc

Nemestóthy Nándor, PhD

**Titkár**

Bánvölgyi Szilvia, PhD



## TARTALOMJEGYZÉK

<b>JELÖLÉSEK, RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE .....</b>	<b>4</b>
<b>1. BEVEZETÉS .....</b>	<b>6</b>
<b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>	<b>9</b>
2.1. A membrán- és ozmotikus desztilláció alapjai .....	9
2.2. A membrán- és ozmotikus desztilláció modellezése .....	14
2.2.1. A membrán- és ozmotikus desztilláció anyagátbocsátása .....	14
2.2.2. Műveleti paraméterek hatása .....	16
2.2.2.1. Betáplálás hőmérsékletének és a hőmérséklet-különbségnek a hatása .....	16
2.2.2.2. Betáplálás összetételének hatása .....	17
2.2.2.3. Betáplálás áramlási sebességének hatása .....	18
2.2.3. Membránra jellemző paraméterek hatása .....	18
2.2.3.1. Folyadék behatolási nyomás (Liquid entry pressure (LEP)) .....	19
2.2.3.2. A membrán pórusok nedvesedésének hiszterézises jelensége .....	21
2.2.3.3. LEP mérése statikus módszerrel az irodalomban .....	22
2.2.4. A membrán- és ozmotikus desztilláció alkalmazási területei .....	25
2.2.4.1. Sós víz, tengervíz sótelenítés, talajvíztisztítás .....	25
2.2.4.2. Ipari szennyvíztisztítás .....	28
2.2.4.3. Vegyipar, fermentációs eljárások, gyógyszeripar .....	29
2.2.4.4. Olaj-víz emulzió szétválasztása .....	33
2.3. Ozmotikus desztilláció .....	34
2.3.1. Élelmiszer-adalékanyagok ozmotikus ágensként .....	36
2.3.1.1. Nátrium-klorid (NaCl) .....	36
2.3.1.2. Kalcium-klorid (CaCl <sub>2</sub> ) .....	36
2.3.1.3. Nátrium-nitrát (NaNO <sub>3</sub> ), kálium-nitrát (KNO <sub>3</sub> ) .....	36
2.3.1.4. Kálium-acetát (CH <sub>3</sub> COOK) .....	37
2.3.1.5. Kálium-karbonát (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) .....	37
2.3.2. Műtrágya alapanyagok ozmotikus ágensként .....	37
2.3.2.1. Kalcium-nitrát (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) .....	38
2.3.2.2. Ammónium-nitrát (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) .....	38
2.3.2.3. Ammónium-szulfát ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	38
2.3.2.4. Egyéb ozmotikus ágensek .....	38
2.4. Többlépcsős membrános eljárás hatóanyagok kinyerésére .....	39
2.5. A meggy és annak egészségmegőrző tulajdonságai .....	40
<b>3. A MEGOLDANDÓ FELADATOK ISMERTETÉSE .....</b>	<b>42</b>
3.1. A membránpórus-nedvesedés jelenségének vizsgáلتa membránesztilláció esetén .....	42
3.2. Olaj-víz emulzió szétválasztása vákuum-membránesztilláció segítségével .....	42
3.3. Többlépcsős membrános eljárás zsályahatóanyagok kinyerésére .....	43
3.4. Meggysűrítmény előállítása kapcsolt membrános művelettel, új ozmotikus oldatokkal .....	43

<b>4. ANYAG ÉS MÓDSZER .....</b>	<b>45</b>
4.1. A membránpórus-nedvesedés jelenségéhez kapcsolódó kísérleti módszerek .....	45
4.1.1. Kísérleti berendezés összeállítása és az $LEP_w$ mérése – statikus módszer .....	45
4.1.2. Kísérleti berendezés összeállítása és az $LEP_w$ mérése – dinamikus módszer .....	47
4.1.2.1. DCMD elrendezés felépítése és az $LEP_w$ mérése .....	47
4.1.2.2. VMD elrendezés felépítése és $LEP_w$ mérése .....	49
4.1.3. Nedvesedett membránpórusok regenerálásának lehetőségei .....	51
4.1.3.1. Regenerálás magas hőmérsékleten .....	51
4.1.3.2. Regenerálás vákuum segítségével .....	52
4.2. Olaj-víz (O/V) emulzió szétválasztása vákuum-membránesztilláció segítségével .....	53
4.2.1. $LEP$ érték változásának vizsgálata a model O/V emulzió összetételének függvényében statikus módszerrel .....	53
4.2.2. $LEP$ érték változásának vizsgálata a model O/V emulzió összetételének függvényében dinamikus módszerrel .....	54
4.2.3. O/V emulzió szétválasztásának vizsgálata vákuum-membránesztillációs berendezéssel .....	55
4.3. Anyagok és módszerek többlépcsős membrános eljárással való zsályahatóanyagok kinyerésére .....	58
4.3.1. Felhasznált növényi részek és az extrakciós módszer .....	58
4.3.2. Alkalmazott membrán műveletek .....	58
4.3.3. Alkalmazott analitikai módszerek a bioaktív komponensek vizsgálatára .....	61
4.3.3.1. Spektrofotometriás eljárások az összes polifenol tartalom, az összes flavonoid tartalom és antioxidáns kapacitás meghatározásához .....	61
4.3.3.2. Polifenolok vizsgálata nagy teljesítményű folyadékkromatográfiás analitikai módszerrel .....	62
4.4. Új ozmotikus oldatok vizsgálata .....	63
4.4.1. Különböző ozmotikus oldatok hatékonyságának összehasonlítása .....	63
4.4.2. Kiválasztott ozmotikus oldat esetén a desztillátum fluxusára ható műveleti paraméterek hatásának vizsgálata .....	63
4.5. Meggysűrítmény kíméletes sűrítése kapcsolt membrános eljárással .....	65
4.5.1. Meggy, mint alapanyag .....	65
4.5.2. Membrántechnológia .....	65
4.5.3. Mikrobiológiai vizsgálatok .....	65
4.5.3.1. Összcsíraszám meghatározása lemezöntéssel .....	66
4.5.3.2. Ozmofil élesztő- és xerofil penészgombaszám meghatározás lemezöntéssel .....	66
4.6. Meggylé analitikai vizsgálatok .....	66
4.6.1. Meggylé antioxidáns kapacitása FRAP módszer szerint .....	66
<b>5. EREDMÉNYEK .....</b>	<b>67</b>
5.1. A membránpórus-nedvesedés jelenségéhez kapcsolódó kísérleti eredmények .....	67
5.1.1. $LEP_w$ kísérleti meghatározásának eredményei statikus módszerrel .....	67
5.1.2. $LEP_w$ kísérleti meghatározásának eredményei dinamikus módszerrel .....	67
5.1.2.1. VMD elrendezés eredményei és a hiszterézis megállapítása .....	67
5.1.2.2. DCMD elrendezés eredményei és a hiszterézis megállapítása .....	69
5.1.3. $LEP_w$ mérési módszerek összehasonlítása .....	72
5.1.4. Nedvesedett membránok regenerálásának eredményei .....	72

5.1.4.1.	Regenerálás magas hőmérsékleten.....	72
5.1.4.2.	Regenerálás vákuum segítségével.....	73
5.2.	Olaj-víz emulzió szétválasztása vákuum-membránesztilláció segítségével .....	74
5.2.1.	LEP érték változásának vizsgálata a model O/V emulzió összetételének függvényében, statikus módszerrel.....	74
5.2.2.	LEP érték változásának vizsgálata a model O/V oldat összetételének függvényében, dinamikus módszerrel .....	75
5.2.3.	O/V emulzió szétválasztásának eredményei vákuum-membránesztillációs berendezéssel.. .....	78
5.3.	A többlépcsős membrános eljárás zsályahatóanyagok kinyerésének eredményei.....	82
5.3.1.	Zsályakivonat mikroszűrésének eredményei .....	82
5.3.2.	Zsályakivonat fordított ozmózis elősűritésének eredményei .....	83
5.3.3.	Zsályakivonat végsűritése ozmotikus desztillációval .....	85
5.3.4.	Zsályakivonat bioaktív komponenseinek vizsgálata.....	86
5.3.4.1.	Zsályakivonat összes polifenol, összes flavonoid és antioxidáns kapacitásának vizsgálata .....	86
5.3.4.2.	Zsályakivonat polifenolos vegyületeinek meghatározása .....	88
5.4.	Új ozmotikus oldatok lehetőségének vizsgálata .....	91
5.4.1.	Különböző ozmotikus oldatok hatékonyságának összehasonlítása .....	91
5.4.2.	Kísérletterv kiértékelése a kiválasztott ozmotikus oldat műveleti paramétereire.....	92
5.5.	Meggysűritmény kéméletes sűritése kapcsolt membrános eljárással .....	96
5.5.1.	Meggylé elősűrése és hideg csíráltatása mikroszűréssel.....	96
5.5.2.	Meggylé elősűritése fordított ozmózissal spirál tekercs modullal .....	101
5.5.3.	Meggylé elősűritése fordított ozmózissal, lapmembrán modullal .....	102
5.5.4.	Meggylé koncentrációja ozmotikus desztillációval.....	104
5.5.5.	Meggylé analitikai vizsgálata.....	108
5.6.	Új tudományos eredmények.....	113
6.	KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK .....	115
7.	ÖSSZEFOGLALÁS .....	117
	CONCLUSIONS.....	119
	MELLÉKLETEK .....	124

**JELÖLÉSEK, RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE**

$J_i$	i-edik komponens komponensáram sűrűsége (fluxus),	$kgm^{-2}s^{-1}$
$k_f$	betáplált elegy membrán desztillációs anyagátadási együtthatója,	$sm^{-1}$
$k_p$	permeátum membrán desztillációs anyagátadási együtthatója,	$sm^{-1}$
$K$	membrán desztilláció anyagátbocsátási tényező,	$sm^{-1}$
$k_m$	membrán permeabilitási együtthatója	$sm^{-1}$
$P_i$	i-edik komponens gőznyomása	$Pa$
$T_i$	i-edik komponens hőmérséklete	$^{\circ}C$
$\delta$	határréteg vastagsága,	$m$
$\delta_m$	membrán vastagsága,	$m$
$d_p$	pórusok átlagos átmérője,	$m$
$f$	csősurlódási tényező,	-
$L_e$	egyenértékű csőhossz,	$m$
$\gamma_L$	felületi feszültség,	$Nm^{-2}$
$\theta$	peremszög,	$^{\circ}$
$A$	membrán hasznos felülete,	$m^2$
$\Delta m$	tömegváltozás,	$kg$
$\Delta t$	mérési időintervallum,	$s$
$V_{RF}$	sűrítési arány,	-
$V_{betáp}$	kiindulási térfogat,	$m^3$
$V_{Ret}$	retentátum térfogata,	$m^3$



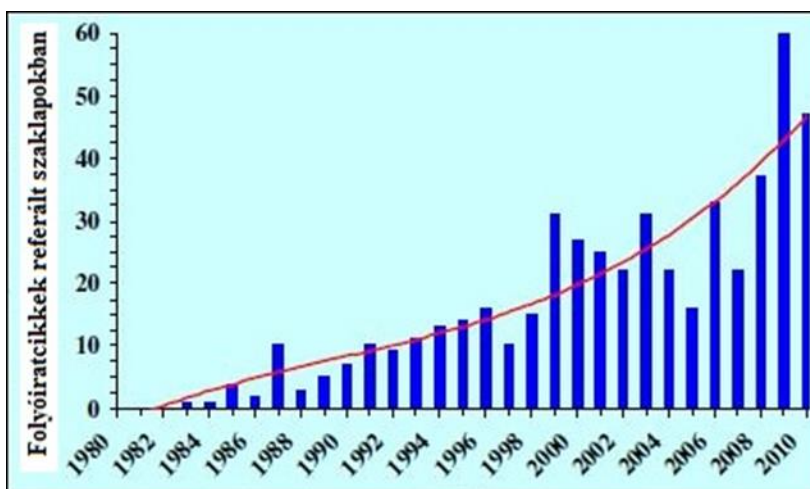
$v$	átlagos áramlási sebesség,	$ms^{-1}$
$\eta$	dinamikai viszkozitás,	$Pas$
$r_p$	membrán pórusainak átlagos sugara,	$m$
$L$	csőhossz,	$m$
$\varrho$	sűrűség,	$kgm^{-3}$
$\lambda_v'$	effektív hővezetési tényező,	$Wm^{-1}K^{-1}$
$c$	koncentráció,	$mol dm^{-3}$
$LEP$	folyadék behatolási nyomás (liquid entry pressure),	$Pa$
$B$	geometria faktor	-
$R_M$	membrán ellenállása	$m^{-1}$
$R_P$	polarizációs réteg ellenállása	$m^{-1}$
$R_F$	eltömődés ellenállása	$m^{-1}$
$DCMD$	„direct contact membrane distillation”	
$LGMD$	„liquid gap membrane distillation”	
$VMD$	„vacuum membrane distillation”	
$AGMD$	„air gap membrane distillation”	
$SGMD$	„sweeping gap membrane distillation”	
$TSGMD$	„thermal sweeping gas membrane distillation”	

## 1. BEVEZETÉS

A mai ember pazarló habitusával nemcsak saját jövőjét, hanem az egész földi bioszféra fennmaradását veszélyezteti, vagy legalábbis jelentős hatást gyakorol rá. Mint ahogyan az élő szervezetek alapvető eleme a víz, így a bioszféra számára is elengedhetlen annak megfelelő állapota, hozzáférhető optimális mennyisége. Az ember által a történelem során feltárt fizikai jelenségeken alapuló ipari folyamatok megváltoztatták a bioszférában jelenlevő víztömeg tulajdonságait, ezzel közvetlen hatást gyakorolva az összes élőlényre. Így beláthatjuk, hogy az egyik legfontosabb – hanem a legfontosabb – feladatunk, kihívásunk olyan eljárások kidolgozása, azaz olyan termodinamikai utak feltárása, melyekkel nem tovább távolodunk, hanem inkább újra közelítünk az alapvetően holisztikus létezés „fenntarthatósága” felé. Úgy hiszem, hogy a membrándeztilláció technológiája jelentős részt vehet ki ennek a küldetésnek a beteljesítéséből.

Habár a membrándeztilláció alapvető elveit már az 1960-as évek elején szabadalmaztatták (BODELL 1963, FINDLEY 1967), az 1980-as évek közepéig alig találunk olyan szakirodalmi forrásokat, amelyek ennek a műveletnek a mélyebb vizsgálatával, vagy fejlesztésével foglalkoznának. Az 1980-as évek közepére új területek nyíltak meg a membrános eljárások fejlesztésében, így a membrándeztilláció kutatása is új erőre kapott. Ettől az időszaktól kezdődően világszerte egyre több kutatócsoport fordította figyelmét a membrándeztilláció alap- illetve alkalmazási területeinek kutatására, és ez a tendencia azóta is töretlen (KHAYET 2011b) (1. ábra).

A membrándeztilláció egy olyan művelet, amely homogén folyadékelegyek és oldatok komponenseinek szétválasztására alkalmas. A membrándeztilláció, mint elnevezés a hagyományos desztillációs eljárásból ered: mindkét esetben a szétválasztás alapja a gőz-folyadék rendszerek egyensúlyi feltételei, és mindkét művelet hőenergiát igényel a megvalósításhoz. A fő különbség közöttük az, hogy amíg a hagyományos desztillációs és bepárlásos eljárások esetében a szétválasztani kívánt elegy hőmérsékletét annak forráspontjáig kell emelni – melyet külső energia bevitelével, leggyakrabban gőzzel való fűtéssel érhetünk el, mely jelentős fosszilis energiát igényelhet-, addig a membrándeztilláció esetében a membrán jelenléte miatt a forrásig nem kell eljutnunk.



1. ábra A membránesztillációs folyóiratcikkek számának rohamos növekedése  
(KHAYET és MATSUURA 2011b)

Habár intenzív párolgás történik a membrán modulban, mégis a szétválasztást elviekben akár szobahőmérsékleten is el tudjuk végezni. Így, ha az elegy 40-60°C-on áll rendelkezésre, ez a hőtartalom már elegendő lehet a membránesztilláció műveletének végrehajtásához, ezáltal a külső energiaszükséglet jelentősen lecsökken. Ebből kifolyólag a membránesztilláció alapvető előnye a hagyomány termikus eljárásokkal szemben az, hogy az ún. technológiai hulladékhők is alkalmasak a folyamat megvalósítására, mint például ipari motorok és kompresszorok, generátorok működése során felszabaduló sűrűdásos hőveszteség, vagy a hulladékégetők füstgázának hőtartalma. Ezeket a „felesleges hőket” eddig gyakran a környezet felé vezették el, illetve egyéb, az adott termelés szempontjából kevésbé értékes célokra használták fel. A membránesztilláció alkalmazásával gazdaságosabb és környezetvédelmi szempontból is előnyösebb rendszerek valósíthatók meg. Ezen felül, a hagyományos műveletekhez képest alacsonyabb üzemletési hőmérséklet miatt kiváló alternatívát nyújt különböző élelmiszeripari alkalmazások megvalósítására, ahol az oldat, vagy elegy értékes komponensei gyakran hőre érzékeny alkotók.

Az ozmotikus desztilláció gyakorlatilag a membránesztilláció egyik formája, izotermikus membránesztillációnak is szokták nevezni, ezáltal szintén homogén folyadékelegyek és oldatok komponenseinek szétválasztására alkalmas. Ebben az esetben az anyagtranszporthoz a kívánt hajtóerő nem közvetlenül hőmérsékletkülönbségen alapul, hanem, egy az átadott komponensre vonatkoztatott alacsony kémiai aktivitású ozmotikus ágens segítségével áll elő - az anyagtranszport egészen addig tart, amíg ennek az ágensnek az átadott komponensre vonatkoztatott kémiai aktivitása a kezelni kívánt elegy aktivitásától alacsonyabb. A szétválasztást alapvetően itt is a gőz-folyadék egyensúly szabja meg. Ez a

művelet különösen nagy lehetőségeket rejthet magában élelmiszeripari alkalmazások tekintetében az említett hőérzékeny komponensek megóvása miatt. Gyümölcslevek, gyógyszer hatóanyagok sűrítésére például egy kiváló lehetőségnek mutatkozik, mivel nem igényel kívülről befektetendő hőt, 25-30°C-on is elvégezhető.

A membrán- és ozmotikus desztilláció folyamatának ipari léptékű megvalósítására jelenleg még csak elvétve találunk példákat, leginkább a tengervíz sótalánítására kialakított membrándesztillációs rendszereket lehet már megvásárolni, melyeket gyakran napenergia és/vagy kapcsoltan technológiai hulladékhő hajt. Az alacsony fajlagos produktivitás miatt szükséges nagy membránfelület, a termékek a kiindulási eleggyel bizonyos körülmények mellett történő szennyeződése (membránpórusok nedvesedése), a léptéknöveléshez szükséges megfelelő modul kialakítások meglétének hiánya még korlátozzák a nagyipari méretű megvalósítást. Az ozmotikus desztilláció alkalmazását leginkább a kimerült ozmotikus ágens gazdaságos regenerálása korlátozza.

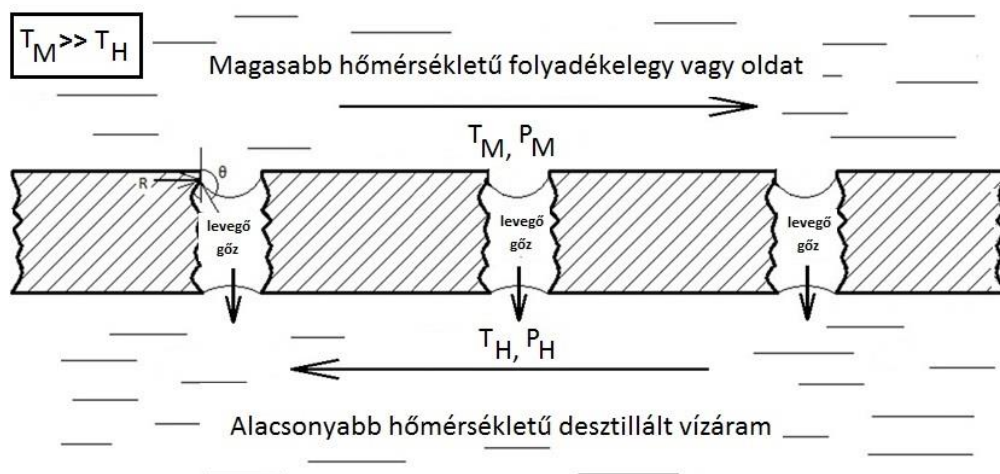
Dolgozatomban bemutatom ennek a két műveletnek a legjellemzőbb tulajdonságait, egy átfogó irodalmi áttekintéssel azokat a mérnöki megfontolásokat, melyek segíthetnek e műveletek működésének mélyebb megértésében, így a további fejlesztési utak feltárásában. Majd dolgozatomban első téziseként a membrán- és ozmotikus desztillációs műveletek során előállított termékek minősége szempontjából kiemelten fontos paraméter, az ún. folyadék behatolási nyomás (Liquid Entry Pressure - LEP) mérésének egy új, dinamikus módszerét mutatom be, összehasonlítva az irodalomban fellelhető statikus módszer eredményeivel. Ehhez kapcsolódóan a nedvesedett membránpórusok vákuumos regenerálásának új lehetőségét is bemutatom. Második tézisként zsályakivonat és meggylé kíméletes besűrítését végeztem kapcsolt membrános eljárással, nyomon követve a termékek összantioxidáns kapacitását, összflavonoid és összpolicifenol tartalmát, mint minőségi jellemzőket. Harmadik és negyedik tézisként az ozmotikus desztilláció produktivitásának céljából új, eddig kevésbé vizsgált ozmotikus ágenseket alkalmaztam, melyeket az élelmiszeripar, vagy mezőgazdaság opcionálisan értékesíthet. A leghatékonyabbakkal konkrét besűrítési feladatokat valósítottam meg meggylé sűrítésére, miközben vizsgáltam antioxidáns kapacitásának, policifenoltartalmának változását.

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. A membrán- és ozmotikus desztilláció alapjai

A membrándesztilláció egy jellemző példája az ún. membránkontaktorok családjának. A membránkontaktor olyan jellegű alkalmazás, ahol a membrán nem a „hagyományos”, szűrési elven szabja meg a szétválasztást (mint például a nyomás által vezérelt membránszűrések esetében), hanem sokkal inkább, mint egy kapocs, kapcsolatot létesít, elősegíti a hatékony érintkeztetést két elegyedő, vagy nem elegyedő fázis között. Így a membránkontaktorok alkalmazásakor a membránon való áthaladás más jelenségek alapján zajlik le, szemben az említett membránszűrésekkel. Ilyen eljárások például a membrános abszorpció/sztrippelés, membránextrakció, membrános kristályosítás, membrános emulzifikálás, valamint a membrándesztilláció is.

A membrándesztilláció egy olyan szétválasztási művelet, mely homogén folyadékelegyek és oldatok komponenseinek szétválasztására alkalmas. Kombinálja a membrántechnológiát és a hagyományos desztillációt, a szétválasztás termodinamikai alapja a szétválasztandó elegy gőz-folyadék egyensúlya. A folyamat során hő- és anyagátviteli jelenségek együttesen zajlanak le (CSÉFALVAY 2011). A membrándesztillációs membránnal szemben támasztott alapvető követelmények a membrán pórusossága és hidrofobicitása. E két jellemző kulcsfontosságú, mivel a legtöbb ipari folyadék vizes közeget jelent. Ezáltal az elegy, vagy oldat nem képes nedvesíteni a hidrofób membrán pórusait, azok belsejébe nem tud behatolni, ezért a pórusok bejáratainál gőz-folyadék határfelületek jönnek létre. A pórusokban levegő, valamint az illékony komponensek gőzállapotú molekulái találhatóak (2. ábra).



2. ábra A membrándesztilláció egyik jellemző megvalósítási módja

(IMDAKM és MATSUURA 2005)

Ha a membrán két oldalán található közegek gőznyomása eltérő, a magasabb gőznyomású gőz-folyadék határfelületről az alacsonyabb gőznyomású határfelület felé gőz fázisú, illékonykomponens-áram indul a membrán pórusain át, azaz az illékonyabb komponens „átpárolog”. Így, a szétválasztás hatékonyságát alapvetően mindig az adott körülményekre vonatkozó gőz-folyadék egyensúlyok szabják meg, amely egyensúlyok a hőmérséklet, az összetétel és a nyomás függvényei.

A membránesztilláció jellemző alkalmazásai az oldatok koncentrációjának növelése, azaz a sűrítés, valamint tiszta víz, desztillált víz előállítása tengervízből, vagy különböző szennyvizekből. A leginkább nem illékony komponenseket tartalmazó vizes oldatok esetében (ilyen például a tengervíz) gyakorlatilag csak az oldószer, azaz a vízmolekulák párolognak át a membrán pórusain, amely folyamat a kiindulási oldatot nagyobb koncentrációjú állapotba juttatja, míg a másik oldalon desztillált víz jelentkezik, mint termék. Természetesen többféle illékony komponens jelenléte esetén (pl. alkoholok fermentlevekben, vegyipari szennyvizek, stb.) a többkomponensű gőz-folyadék rendszereknél megismert elvek alapján zajlik le a szétválasztás, azaz a jelen lévő komponensek gőztenziójának viszonyai fogják meghatározni a szétválasztás hatékonyságát.

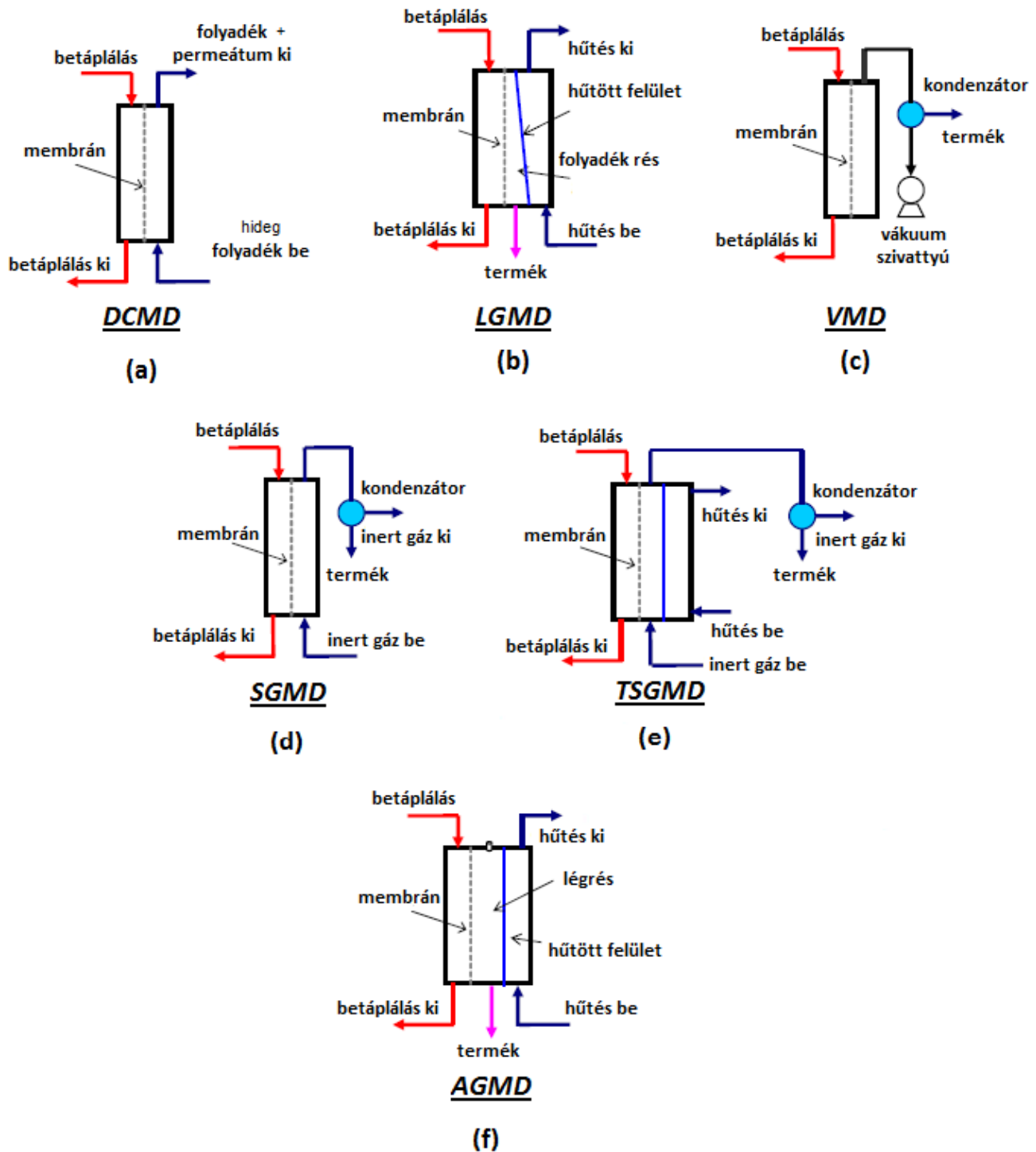
A membránesztilláció műveletének tanulmányozása során a kutatók és fejlesztők többféle megvalósítási módokat, ún. konfigurációkat alakítottak ki. A 3. ábra szemlélteti az alapvető membránesztillációs konfigurációkat. A membránesztilláció művelete gyakorlatilag a következő részjelenségekből tevődik össze, és a különböző konfigurációk csak a membránon áthaladt komponensek kondenzációjának megvalósításában térnek el egymástól:

- az illékony komponens(ek) elpárolgása a betáplálás oldalon, a pórusok bejáratánál létrejövő gőz-folyadék határfelületekről,
- az elpárolgott, gőz fázisban lévő illékony komponens(ek) molekuláinak a membrán pórusain diffúzióval való áthaladása,
- a gőzmolekulák kondenzációja:
  - DCMC (*“direct contact membrane distillation”*) esetében a membrán másik oldalán áramló hideg folyadékáramba történik a kondenzáció (3. a.),
  - LGMD (*“liquid gap membrane distillation”*), ahol egy hűtött felületen mentén felhalmozódó desztillátumba történik a kondenzáció. E felületet egy, annak másik oldalán áramló hideg folyadékárammal tartjuk alacsony hőmérsékleten (3. b.),

- VMD (*“vacuum membrane distillation”*) esetében a vákuumenergia által elpárologtatott gőzmolekulák a membránmodulon kívül, egy hűtőcsapdában kondenzálnak (3. c),
- SGMD (*“sweeping gas membrane distillation”*) esetében egy inert gázáram távolítja el a gőzmolekulákat a pórusokból és viszi a membrán modulon kívülre, ahol azok a VMD-hez hasonlóan kondenzálnak (3. d.),
- TSGMD (*“thermostatic sweeping gas membrane distillation”*) esetén a SGMD-hez hasonlóan, egy inert gázáram viszi el a molekulákat, miközben ennek hűtését még a membrán modulba beépített, folyamatosan hűtött felülettel biztosítják (3. e.),
- AGMD (*“air gap membrane distillation”*) esetében egy, a membrán túloldalától meghatározott távolságra lévő (általában 1-5 mm) hűtött felület mentén történik a kondenzáció (3. f.).

Mindegyik konfigurációnak vannak előnyei és hátrányai is egyaránt. Említésképpen, a DCMD konfiguráció viszonylag egyszerű kivitelezésének előnyét az ebben a konfigurációban fellépő legnagyobb arányú, a membrán anyagán történő vezetékes hőveszteség korlátozza. Ez a hőveszteségi jelenség az AGDM esetén jelentősen lecsökken, mivel ebben az esetben egy mozdulatlan, kis vastagságú légréteg van jelen a desztillátum oldalán, ami növelni a hőellenállást, így csökkenti a vezetékes hőveszteséget. A VMD szintén hatékonyak bizonyul a hőveszteség minimalizálása szempontjából a kisebb, explicit hőmérsékletkülönbség miatt, viszont a vákuum által létrehozott magasabb transzmembrán hidrosztatikai nyomáskülönbség növeli a pórusok nedvesedésének, elárasztásának kockázatát. Ezek alapján beláthatjuk, hogy minden egyes feladat esetén külön mérlegelnünk kell, mely előnyök illetve hátrányok hangsúlyosabbak, hogyan tudnánk hatékonyabb szétválasztást elérni gazdaságosan.

Itt meg kell említenem a membrándesztilláció egy speciális esetét, az ozmotikus desztillációt, amely gyakorlatilag a DCMD konfiguráció egyik megvalósítási formája. Ebben az esetben a két fázis között nincs hőmérséklet-különbség (pontosabban, nem feltétlen van), viszont a betáplálás és az ozmotikus ágens közötti kémiai potenciálkülönbség biztosítja a hajtóerőt a betáplált elegy szétválasztásához. Ez az ozmotikus ágens általában egy telített sóoldat (leggyakrabban  $\text{CaCl}_2$  oldat), mely biztosítja a kívánt alacsony gőznyomást a szétválasztani kívánt, betáplált fázissal szemben.



3. ábra Membrándesztiláció konfigurációk: a.) DCMD, b.) LGMD c.) VMD d.) SGMD, e.) TSGMD, f.) AGMD (KHAYET és MATSUURA, 2011b)

Mint már azt említettem, az összes konfigurációban közös az, hogy hidrofób, porózus membránt alkalmaz. A gyakorlat szerint a megfelelő pórusméret-tartomány  $0,01-1 \mu\text{m}$ , mely



tartományban kellő produktivitás érhető el a pórusok nedvesedésének csekély lehetőségével. A leggyakrabban alkalmazott membránok polimerekből készülnek, polipropilénből (PP), polivinilidén-fluoridból (PVDF), politetrafluoretilénből (PTFE) valamint polietilénből (PE). Ezeknek az anyagoknak vizes oldatokkal való nedvesítése során a nedvesítési peremszög nagy (hozzávetőlegesen  $130^\circ$ ), így a pórusok spontán nedvesedésének esélye viszonylag alacsony. A kereskedelemben hozzáférhető, hidrofób polimer mikroszűrő membránok általában alkalmasak ezeknek az igényeknek a kielégítésére, a fellelhető membrándeztillációs publikációk jelentős része ezeknek a membránoknak az alkalmazásán alapul, de egyre többen foglalkoznak kifejezetten membrándeztillációs célokra előállított membránok fejlesztésével, vagy a meglévő hidrofób, vagy esetleg hidrofil membránok felületének módosításával. A modulelrendezést illetően szinte az összes klasszikus membránmodult vizsgálták; találunk példát lapmembránok, csőmembránok, kapillárcsöves, vagy akár spirál tekercs modulokkal elvégzett kutatásokra is. Különböző speciális kialakítású modulokat és berendezéseket is fejlesztenek, melyek közül a szabadalmaztatott eljárások közül egy-kettő már a kereskedelemben is kapható.

SUSANTO (2011) szerint más szétválasztási műveletekkel szemben a következő előnyei lehetnek a membrándeztillációnak:

- alacsony hőmérsékleten el lehet végezni, így az olyan energiaforrások, mint a napenergia, napkollektorok használata, geotermikus energia, különböző ipari folyamatokból származó hulladékhők hatékonyan felhasználhatóak (habár ez nem jelenti azt, hogy a folyamat fajlagos energia szükséglete alacsony lenne, mivel a párolgási hőt mindenféleképpen be kell fektetni!),
- kisebb helyet foglal, mint egy hagyományos desztillációs berendezés,
- magas végső oldottanyag-koncentráció érhető el,
- működik magas koncentrációjú betáplálás mellett, akár közel telített oldatokkal is,
- jelentősen kisebb transzmembrán hidrosztatikus nyomáskülönbség szükséges, szemben a nyomás által vezérelt membránszűrési eljárásokkal (fordított ozmózis akár  $> 50$  bar)
- kevésbé érzékeny a betáplálás fizikai és kémiai jellemzőire (pH, összes oldott anyag, stb.), kevesebb előkezelés szükséges, mint a nyomás által vezérelt membránszűrési eljárások esetében.

Sajnos ezek mellett az előnyök mellett jelenleg több tényező is megakadályozza a membrándeztilláció ipari alkalmazását. Ilyenek például az alacsony desztillátumfluxus, a művelet

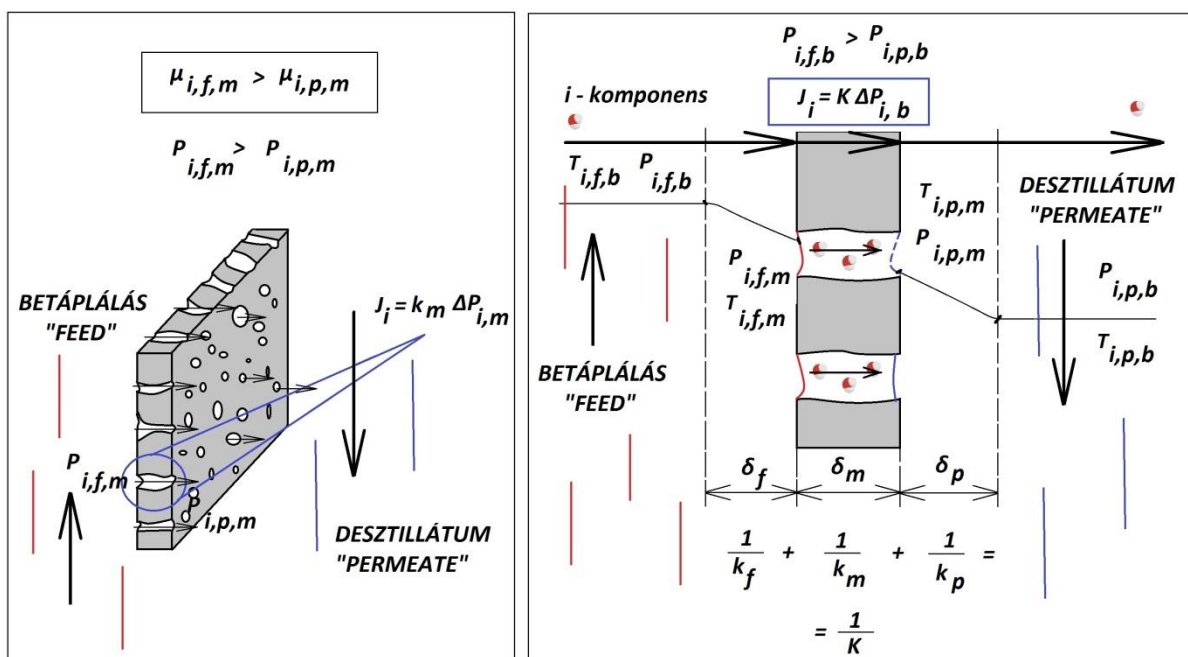
leírásának komplexitása, valamint az, hogy jelenleg a kereskedelemben nem hozzáférhető kifejezetten membránesztillációs célokra fejlesztett membrán, membráncsoport. Ezek a korlátok elegendőek ahhoz, hogy az iparban még alig terjedt el ez a művelet.

## 2.2. A membrán- és ozmotikus desztilláció modellezése

Ebben a fejezetben azokat az alapvető műszaki fogalmakat foglalom össze, melyek bemutatása elengedhetetlenül szükséges a membrán- és ozmotikus desztilláció műveletének megértéséhez, tanulmányozásához.

### 2.2.1. A membrán- és ozmotikus desztilláció anyagátbocsátása

Az 4. ábra szemlélteti a membrán- és ozmotikus desztillációs anyagátbocsátás folyamatát.



4. ábra Anyagátbocsátás membrán- és ozmotikus desztilláció (EL AMALI et al. 2004)

A membránesztilláció fluxusának általános képlete a membrán pórusainak bejáratánál kialakuló gőz-folyadék fázishatárok parciális gőznyomáskülönbsége alapján:

$$J_i = k_m \Delta p_{i,m} \quad (1)$$

ahol  $\Delta p_{i,m}$  jelenti az  $i$ -edik komponens parciális gőznyomáskülönbségét a gőz-folyadék fázishatárokon, a membrán felülete mentén,  $J_i$  pedig a folyamat komponensáram-sűrűsége, azaz a desztillátum fluxusa.

A (1) összefüggés megadja a membrán- és ozmotikus desztilláció fluxusát a membrán permeabilitás és a membrán felületén jelen lévő gőznyomások ismeretében. A valóságban azonban a membrán felületén levő gőznyomások értékeit nem tudjuk megmérni, sokkal inkább a főtömegbeli összetételről és hőmérsékletéről tudunk információt szerezni hőmérsékletméréssel, vízgőznyomás méréssel, számítással.

Felhasználva a Lewis-Whitman féle kétfilm elméletet (1923), az anyagátbocsátás folyamatát stacionárius állapotban felírhatjuk a részfolyamatok figyelembe vételével is (2):

$$J_i = k_f(p_{i,f,b} - p_{i,f,m}) = k_m \Delta p_{i,m} = k_p(p_{i,p,m} - p_{i,p,b}) = K \Delta p_{i,b} \quad (2)$$

Tehát a membrándesztilláció fluxusa a következő részfolyamatokból tevődik össze:

- anyagátadás a betáplálás oldal főtömegétől az anyagátadási határrétegen keresztül ( $\delta_f$ ) a membrán pórusok bejáratánál kialakult gőz-folyadék határfelületig ( $P_{i,f,b} - P_{i,f,m}$ ),
- az elpárolgott illékony komponensek diffúziója gőz formában a membrán pórusain keresztül ( $P_{i,f,m} - P_{i,p,m}$ ),
- az átadott komponensek kondenzációja után azok anyagátadása a desztillátum oldali gőz-folyadék határfelületről a desztillátum oldal főtömegéig az anyagátadási határrétegen ( $c$ ) keresztül ( $P_{i,p,m} - P_{i,p,b}$ ).

ahol  $\Delta p_{i,b}$  a főtömegbeli gőznyomáskülönbség,  $K$  a membrán desztillációs együttható, amely magában foglalja a betáplálás oldali anyagátadási tényezőt ( $k_f$ ), a membrán permeabilitási tényezőt ( $k_m$ ) és a permeátum oldali anyagátadási tényezőt ( $k_p$ ).  $K$  értékének reciproka jelenti az anyagátbocsátás összes ellenállását, ami a részfolyamatok ellenállásának az összege (3) (CHIAM és SARBATLY 2013):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_p} \quad (3)$$

A membrán- és ozmotikus desztilláció leírására általánosságban két fő szempont szerint osztályozhatjuk a műveletre ható paramétereket, melyek a hajtóerőt, a fázisok anyagátadási tényezőit, valamint a membrán permeabilitását befolyásolják.

#### A membránra jellemző paraméterek:

- membrán anyaga, felületének fizikai-kémiai viselkedése a betáplált oldattal szemben (membrán felületi energiája, betáplálás felületi feszültsége ( $\gamma$ ), peremszög ( $\theta$ )),

- membrán vastagsága ( $\delta_m$ ),
- membrán pórusok átlagos átmérője ( $d_p$ ),
- membrán pórusátmérő eloszlása,
- membrán porozitás ( $\varepsilon$ ),
- membránpórus kanyargóssága (tortuozitás) ( $\tau$ ),
- folyadék behatolási nyomás ( $LEP$ ).

#### A műveleti paraméterek és a betáplálás állapota:

- betáplálás hőmérséklete ( $T_f$ ),
- betáplálás összetétele ( $X_i$ ),
- betáplálás fizikai jellemzői (sűrűség, viszkozitás, diffúziós állandók, stb.),
- betáplálás áramlási sebessége, vagy keverési sebessége (eljárás függvénye) ( $v_f$ ),
- áramlási csatorna geometriája,
- a membrán két oldala közti gőznyomáskülönbség, azaz a hajtóerő ( $\Delta p_m$ ),

Természetesen, a különböző membrándeztillációs konfigurációknál további műveleti paramétereket kell számításba vennünk (pl.: DCMD-nél a desztillátum oldali áramlási sebesség, áramlási körülmények, AGMD esetében a mozdatlan légréteg vastagsága, SGMD esetében az inert gázáram áramlási sebessége, hőmérséklete, stb). Ezeken kívül léteznek még a folyamat hatékonyságát korlátozó egyéb jelenségek is, mint például a hőmérséklet és koncentráció polarizáció, a pórusok eltömődése, lerakódások a membrán felületén, vagy akár a membrán tömörödöttségének mértéke, (GRYTA et al. 2008a; GRYTA et al. 2008b; LAWSON et al. 1995; NGHIEM és CATH 2011).

### **2.2.2. Műveleti paraméterek hatása**

Az előzőekben bemutatott összefüggések, és az irodalomban fellelhető vizsgálati eredmények alapján a következő alfejezetekben röviden összefoglalom, hogyan hatnak a műveleti paraméterek a membrándeztilláció hatékonyságára.

#### **2.2.2.1. Betáplálás hőmérsékletének és a hőmérséklet-különbségnek a hatása**

A betáplálás hőmérsékletének hatása a desztillátum fluxusára széles körben vizsgált paraméter, leginkább a 20-80°C hőmérséklet-tartományban való vizsgálatról vannak eredmények. Általánosságban megállapítható, hogy a desztillátumfluxus exponenciálisan növekszik a betáplálás hőmérsékletének

emelésével, mely jelenség a gőznyomás exponenciális hőmérsékletfüggésének köszönhető (KHAYET és MATSUURA, 2011a; LAWSON 1997). A membránesztilláció hajtóereje a membrán két oldala közt fennálló gőznyomáskülönbség, amit a két oldal hőmérsékletkülönbségével állítunk elő DCMD, AGMD, SGMD esetében és az eltérő koncentrációkkal ozmotikus desztilláció esetén. Lineáris kapcsolat van a hőmérsékletkülönbség és a desztillátumfluxus között (LAWSON 1997; SCHOFIELD et al. 1987; SANJAY NENE et al. 2002; KIM et al. 2004).

#### **2.2.2.2. Betáplálás összetételének hatása**

Ha a betáplálás nem illékony komponenseket tartalmaz, mint például oldott sókat, azok jelenléte csökkenti a parciális vízgőznyomást, ezáltal a membránesztilláció folyamatának hajtóerejét. Emellett a koncentrációpolarizáció jelensége is csökkenti a transzmembrán desztillátumfluxust, mivel így a membrán felületén magasabb a koncentráció, mint a főtömegben az elpárolgás miatt (4. ábra). Habár ennek a polarizációnak a szerepe minimális a hőmérsékletpolarizáció hatékonyságcsökkentő hatásával összehasonlítva (4. ábra) (KHAYET et al. 2004; MARTINEZ-DIEZ et al. 1998; MARTÍNEZ-DÍEZ et al. 1999; SCHOFIELD et al. 1990a).

Abban az esetben, ha a betáplálás illékony szerves alkotókat tartalmaz (mint például alkoholok), a megnövekedő koncentráció hatása teljesen eltérő lehet az előbb leírtaktól, a jelen levő szerves komponens termodinamikai jellemzőitől és a vízhez való viszonyától függ, hogyan történik a szétválasztás. Általában a megnövekedett illékony szerves komponens koncentráció a desztillátumfluxus növekedéséhez vezet, mivel az illékony szerves komponens növeli a parciális gőznyomás értékét. Ilyen esetekben különös tekintettel kell lenni a membrán nedvesedésének lehetősége iránt.

Amit érdemes még itt megemlíteni, hogy abban az esetben, amikor az oldat az illékony szerves komponens mellett valamilyen nem illékony alkotót is tartalmaz (sók), a termodinamikai tulajdonságok szintén megváltoznak, és hatással lehetnek mind a folyamat hatékonyságára, mind a szelektivitására (Banat 1999; Lee 2001). Továbbá, abban az esetben, ha a betáplálás illékony szerves komponenst tartalmaz, a hőmérséklet növelése a szétválasztás hatékonyságának csökkenését eredményezheti, ez számos publikációban bemutatásra került (RIVIER et al. 2002; GARCÍA-PAYO et al. 2002; BANAT 1999; BANDINI és SARTI 1997; HASANOĞLU et al. 2012; TOMASZEWSKA és MORAWSKI 1998; DRIOLI et al. 1987).

### 2.2.2.3. Betáplálás áramlási sebességének hatása

A betáplálás áramlási sebességének növelése növeli a hőátadási tényező és anyagátadási tényező értékét, valamint csökkenti a hőmérséklet és koncentráció polarizáció hatásának szerepét, ezáltal a desztillátumfluxus növekedéséhez vezet. Ez a hatás telítési görbe jellegű, magasabb áramlási sebességek mellett egy maximális érték felé tart (BANAT 1994; GARCÍA-PAYO et al. 2000; BANAT 1999; ALKLAIBI és LIOR, 2005). Egyes tanulmányok gyakorlatilag lineáris kapcsolatról számolnak be az áramlási sebesség és a desztillátum fluxusa között (MENGUAL et al. 2004; PHATTARANAWIK et al. 2003; LEE et al. 2001). A nagyobb hatékonyság érdekében érdemes turbulens áramlási tartományban működtetni a berendezést, ami nagyobb áramlási sebességgel érhető el. Így a membrán felületének hőmérséklete közelebb kerül a főtömeg hőmérsékletéhez, növelve a folyamat hatékonyságát (LAWSON et al., 1996; IZQUIERDO-GIL et al. 1999; SAKAI et al. 1988; MARTINEZ-DIEZ et al. 1998; SCHOFIELD et al. 1990b). Abban az esetben, ha illékony komponens van jelen a betáplálásban, az áramlási sebesség közvetlenül hatást gyakorolhat a szétválasztás hatékonyságára is (BANDINI et al. 1992; GARCÍA-PAYO et al. 2000; BANDINI et al. 1997).

Fontos még megemlíteni, hogy a  $Re$ -szám és az áramlási sebesség között lineáris kapcsolat van, míg a nyomásesés a membrán modul hossza mentén és az áramlási sebesség között négyzetes függvénykapcsolat áll fenn (4).

$$\Delta P_s = f \frac{L_e}{d_e} \rho \frac{v^2}{2} \quad (4)$$

ahol  $\Delta P_s$  a hidraulikus nyomásesés,  $f$  a csősurlódási tényező,  $L_e$  egyenértékű csőhossz,  $d_e$  az egyenértékű csőátmérő,  $\rho$  a sűrűség,  $v$  az áramlási sebesség.

Ezáltal a betáplálás térfogatáram értékének megválasztásánál figyelembe kell vennünk a pórusok esetleges nedvesedését; a transzmembrán hidrosztatika nyomásnak kisebb értéknek kell lennie, mint a kritikus folyadékbehatolási nyomás (lásd. 2.2.3. alfejezet) értékének. Ennek figyelembe vétele mellett lehetőség szerint biztosítani kell a turbulens áramlási körülményeket.

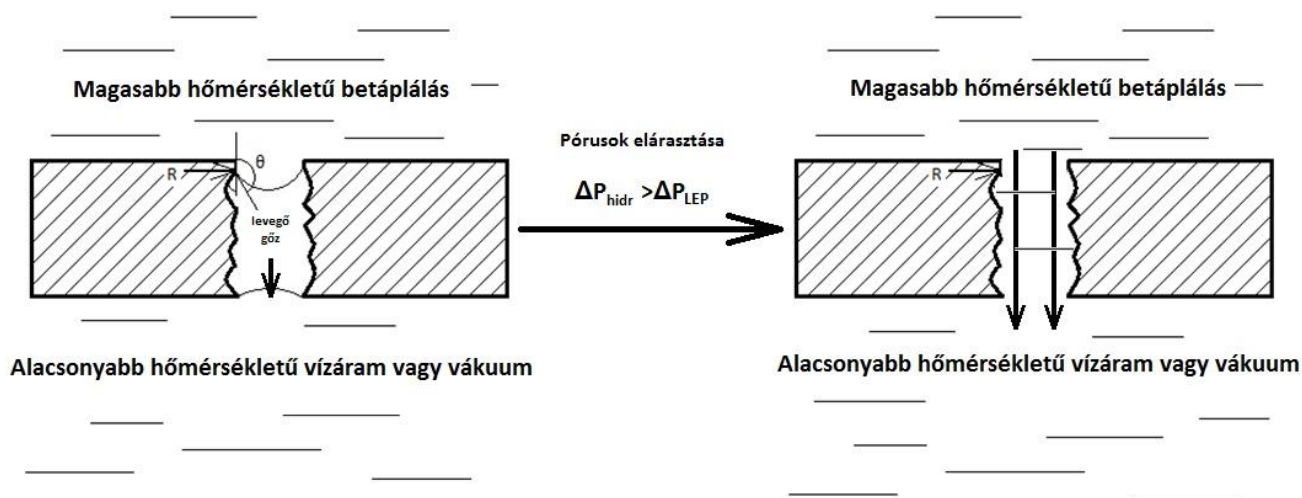
### 2.2.3. Membránra jellemző paraméterek hatása

A membránra jellemző paraméterek közül csak a folyadék behatolási nyomás értékét ismertettem, a többi hatásának mélyebb áttekintése a jelenlegi munka szempontjából nem kiemelkedően fontos, így azt mellőzöm.

### 2.2.3.1. Folyadék behatolási nyomás (Liquid entry pressure (LEP))

A membránra jellemző paraméterek közül csak a folyadék behatolási nyomás értékét ismertetem, a többi hatásának mélyebb áttekintése a jelenlegi munka szempontjából nem kiemelkedően fontos, így azt mellőzöm.

Az LEP értéke az a minimális transzmembrán hidrosztatikai nyomáskülönbség, ami elegendő a folyadék állapotú betáplálásnak ahhoz, hogy az a felületi és kapilláris erők leküzdésével nedvesítse a membránpórusokat, behatoljon a pórusok belsejébe (5. ábra) (KHAYET et al. 2001; KHAYET et al. 2003; KHAYET et al. 2006; LAWSON 1997; GRYTA 1999).



5. ábra LEP – a pórusok nedvesedésének folyamata, DCMD elrendezésben

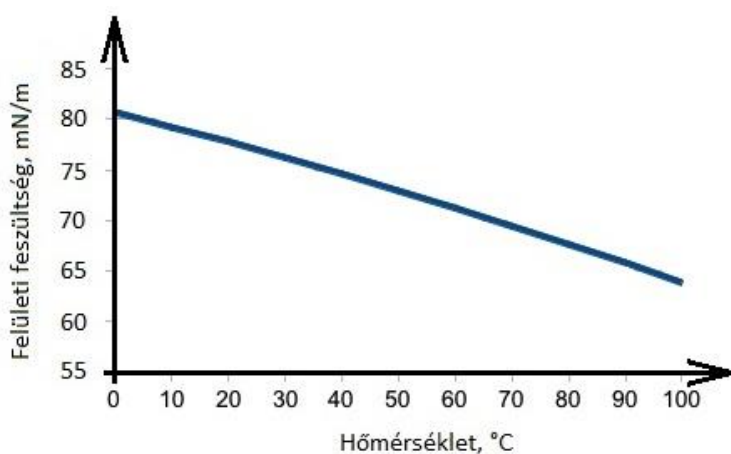
Mivel ennek a paraméternek a meghatározását vizsgáltam egy új, általam kialakított módszerrel, ennek a paraméternek a definiálására és mélyebb ismertetésére fordítom a következő fejezetet.

Az LEP definíció szerint a Young-Laplace egyenletből vezethető le. Egy membrándesztillációs membrán LEP értékét általában desztillált vízre vonatkoztatva határozzák meg ( $LEP_w$ ) és ez egy jellemző paramétere a membránnak (LAWSON 1997) (5):

$$LEP_w = \frac{-2B\gamma_L \cos\theta}{R_{max}} \quad (5)$$

ahol  $LEP_w$  a desztillált vízre vonatkoztatott folyadék belépési nyomás,  $B$  a pórus geometriájára, annak hengerességére utaló tényező ( $B=1$ , teljesen hengeres pórust feltételezve),  $\gamma_L$  a szilárd-folyadék határfelület felületi feszültsége,  $\cos\theta$  a peremszög,  $R_{max}$  pedig a legnagyobb pórusok sugara.

Annak ellenére, hogy a műveleti hőmérséklet és a betáplálás összetétele explicit nem szerepel az összefüggésben, ezek a tényezők hatással vannak a felületi feszültség és peremszög értékére, így közvetve a LEP-t is befolyásolják. A felületi feszültség csökken a hőmérséklet növelésével, tehát magasabb hőmérsékleten nagyobb a pórusok nedvesedésének kockázata. Tiszta víz esetében, a membrán desztillációs működési hőmérsékleti tartományokon belül ennek hatása gyakorlatilag elhanyagolható; ha a hőmérsékletet 25°C-ról 50°C-re emeljük, a felületi feszültség mindössze 5%-ot csökken (6. ábra), így kiválóan megfelel a pórusok elárasztásához szükséges sztenderd körülmények biztosításához. Természetesen ez a hatás a különböző oldatok és emulziók, vagy egyéb diszperz rendszerek esetén kifejezettebb lehet.



6. ábra Víz felületi feszültségének változása a hőmérséklet függvényében

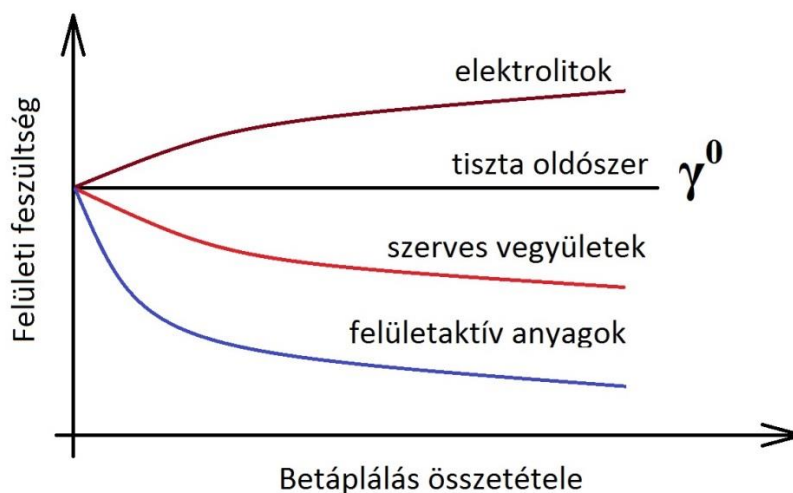
Általánosságban elmondható, hogy a betáplálási folyadék és a szilárd membránfelület által létrehozott folyadékcsepp peremszögének nagyobbnak kell lennie, mint 90°, hogy egy membrándesztillációs feladat megvalósítható legyen az adott membránanyaggal - ettől a peremszög-értéktől nevezzünk egy felületet hidrofóbnak. Szuperhidrofób felületeknek és membránoknak nevezzük azokat, ahol ez az érték a 150°-ot is meghaladja (egyes speciális, új membránok esetében ez elérheti a 180°-ot is, de általában a 130° körüli érték a jellemző (KHEMAKHEM és AMAR 2011).

Ha abból indulunk ki, hogy tiszta víz – hidrofób membrán által létrejövő peremszög 130° értéke mellett, közel hengeresnek feltételezett pórusok esetén ( $B=1$ ), 1 µm-es pórusátmérő mellett, akkor az  $LEP_w$  értéke mindössze 1,85 bar (LAWSON 1997). A leggyakrabban alkalmazott, kereskedelemben hozzáférhető lapmembránok  $LEP_w$  értéke 0,48-4,63 barközött található 0,2-1 µm átlagos pórusátmérő között. Az M.II. mellékletben megtalálhatóak az irodalomban fellelhető tanulmányokban leggyakrabban alkalmazott membránok  $LEP_w$  értékei. MENGUAL és mtsai (2004) vákuum-



membrándesztilláció során vizsgálták a hő és anyagátadási folyamatokat, és a kísérleteikhez MD 020 CP 2N kapilláris membránt használtak, ami egy nagyon közkedvelt laboratóriumi méretű, mikroszűrő membránmodul membrándesztillációs kísérletek elvégzésére. Ennek  $LEP_w$  értéke 1,40 bar(g)-nak bizonyult.

A hőmérséklet mellett a betáplálás összetétele is hatással van az LEP értékére. Elektrolitok esetében (mint például a tengervíz) a növekvő koncentráció növeli a felületi feszültséget, csökkentve a nedvesedés esélyét, míg a szerves vegyületek és felületaktív anyagok csökkentik azt (7. ábra). Ezáltal az LEP kiemelten fontos tényező, ha ezek a komponensek is jelen vannak a betáplálásban, mivel jelenlétükben Young-Laplace (5) egyenlet értelmében a  $\gamma_L \cos\theta$  szorzat értéke csökkenhet, így növelve a pórusok nedvesedésének veszélyét. Azt az összetételt, amely mellett a membrán spontán nedvesedik a betáplált folyadékkelegytől, kritikus összetételnek nevezzük.

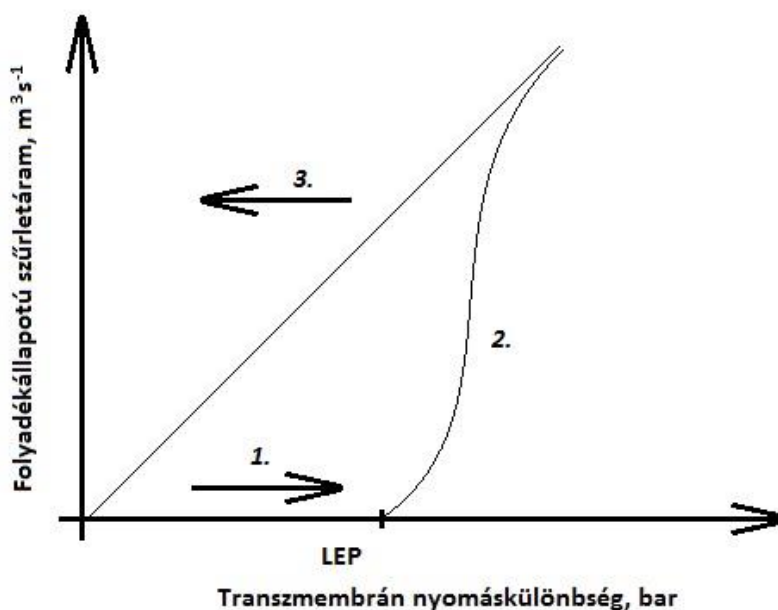


7. ábra A felületi feszültség változása különböző anyagok növekvő koncentrációja esetén

#### 2.2.3.2. A membrán pórusok nedvesedésének hiszterézises jelensége

A 8. ábrán a membránpórusok nedvesedése után fenálló hiszterézis-jelenséget figyelhetjük meg. Amint az látható, a transzmembrán nyomáskülönbség növelésével (1. szakasz) az LEP érték eléréséig nem figyelhetünk meg folyadékállapotú szűrletet, ekkor ugyanis a kapilláris erők megóvják a pórusok közvetlen nedvesedését a folyadékállapotú betáplálástól. Viszont az LEP érték elérésétől kezdve egyre több pórus kezd átmedvesedni (2. szakasz), így folyadékállapotú szűrletet kapunk a membrán másik oldalán. Ekkor a membrán fokozatosan elveszíti azt a képességét, mely lehetővé teszi a membrándesztillációt, és átlagos pórusméretének megfelelően mikroszűrőként működik tovább. Abban az esetben, ha akkora nyomáskülönbséget biztosítunk, mely elegendő az összes pórus nedvesítéséhez,

ez után a nyomáskülönbséget csökkentve egy lineáris összefüggéshez jutunk (3. szakasz), és az ábrán látható módon a folyadékállapotú szűrlet és a transzmembrán nyomáskülönbség jelensége máshogy zajlik le. Ez a jelenség a hiszterézis.



8. ábra A hiszterézis jelensége desztillált víz betáplálás mellett (LAWSON 1997)

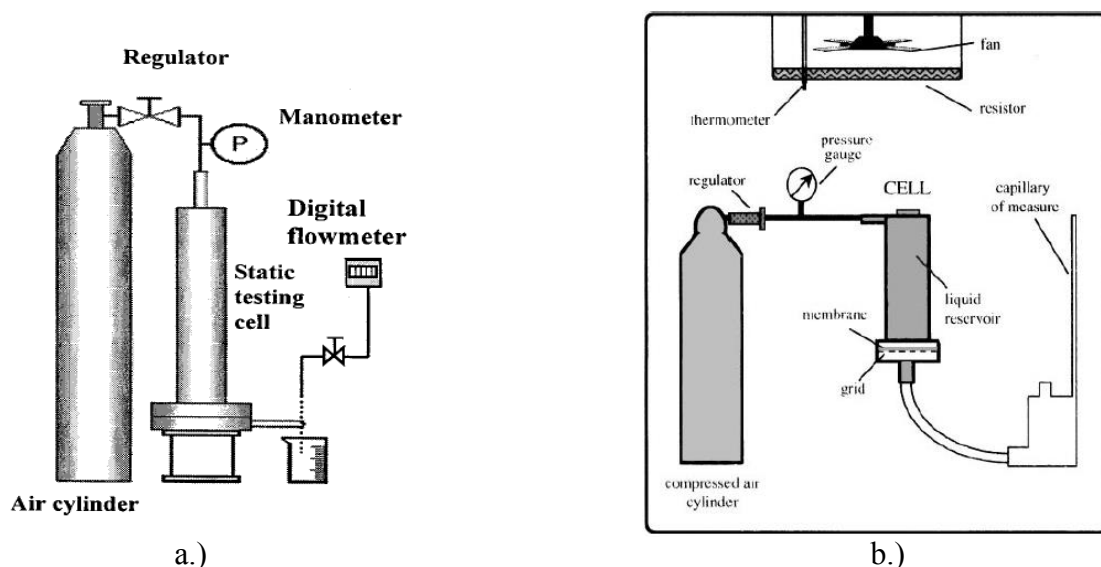
Ha a membrán pórusai elárasztódtak, tovább nem alkalmas membrán desztillációs feladatok elvégzésére, egészen addig, amíg egy regenerációs eljárás segítségével a pórusokban lévő nedvességet teljes egészében el nem távolítottuk. Erre a regenerálási eljárásnak a vizsgálatára nem található szakirodalmi forrásmunka.

#### 2.2.3.3. LEP mérése statikus módszerrel az irodalomban

A pórusok nedvesedése a termék minőségének romlásához vezet, ezért nagyon fontos ennek ismerete és az, hogy az LEP értéke a lehető legmagasabb legyen. Az (5)-ös modell több feltételezésen alapszik. A pórusok alakjára vonatkozó  $B$  faktor értékét gyakran a hengeres pórushoz tartozó értékkel helyettesítjük, habár a pórusok alakja a valóságban ettől jelentősen eltérhet. FRANKEN és mtsai (1987) korai tanulmányukban rámutattak, hogy ebből kifolyólag érdemes az LEP értékét inkább kísérleti úton meghatározni, mint számítással megbecsülni.

Az LEP mérésére többféle módszert is alkalmaztak a kutatók ezidáig. Ezek közös jellemzője, hogy hasonló, statikus műveleti körülmények mellett vizsgálták az LEP értékét, azaz a közeg(ek) nincsenek mozgásban, szemben egy valódi műveleti eljárással. KYAHET és mtsai (2001) új PVDF

membrándesztyllációs lapmembrán készítésének folyamatát vizsgálták, és az elkészült membrán jellemzésére többek közt az  $LEP_w$  értéket jelölték meg, mint fontos, kritikus paramétert. Ennek az értéknek a meghatározását kísérleti módszerrel végezték, a kísérleti berendezés sematikus képe a 9.a) ábrán látható.



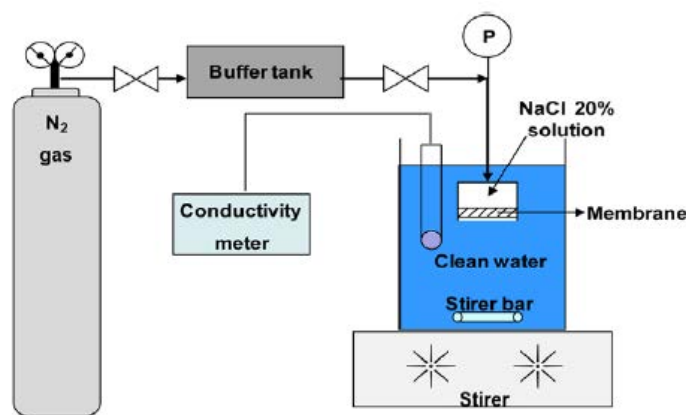
9. ábra  $LEP_w$  meghatározása kísérleti úton: a.) KYAHET (2001) szerint, b.) GARCÍA-PAYO (2000) és mtsai szerint

A membrán egy vízszintes rozsdamentes acél cellában feküdt egy felső és egy alsó kamra között. A felső kamra tiszta vízzel volt feltöltve, az alsóhoz pedig egy digitális áramlásmérőt csatlakoztattak. A felső, vízzel töltött kamrához továbbá egy levegőtartályt csatlakoztattak. A felső, vízzel töltött tartály nyomását a levegővel kismértékű túlnyomás ( $\sim 0.3$  bar(g)) alá helyezték, 10 percig. Ezt követően, lépésenként, mindössze  $0,0068$  bar(g) egységenként növelték a nyomást. Ahol egy folytonos folyadékáramlást tudtak észlelni a digitális áramlásmérővel a desztillátum oldalon, azt nevezték az  $LEP_w$  értékének. Smolder (1989) korai munkájában szintén ezt a módszert találhatjuk.

Hasonló módszert alkalmaztak GARCÍA-PAYO és mtsai (2000), PVDF és PTFE membránok  $LEP$  értékeit vizsgálták desztillált vízzel, valamint etil-alkohol- víz eleggyel szemben. A 9.b.) ábrán látható, hogy az előző módszerhez képest a digitális áramlásmérő helyett a desztillátum oldalon, egy  $1$  mm belső átmérőjű kapilláriscsőt alkalmaztak, ami fel volt töltve desztillált vízzel, vagy etil-alkohol- víz eleggyel, így egy állandó meniszkusz szint volt megfigyelhető. Az előző módszerhez hasonlóan az alkalmazott hidrosztatikai nyomáskülönbséget lépésenként növelték egy gáztartály segítségével a

membrán feletti térrészben. Az LEP érték elérésének pillanatában az alsó részhez kapcsolt meniszkusz szint elmozdult, jelezve a megnövekedett nyomást és folyadékmennyiséget, ezt az elmozdulást cathetometer segítségével mérték.

A 10. ábrán látható módszert is alkalmazták az LEP meghatározására (HE et al. 2011). A membráncella 20 mm<sup>-1</sup> %-os sóoldatot tartalmazott, melyet egy desztillált vízzel feltöltött kádban helyeztek el. A túlnyomást N<sub>2</sub> gáztartály biztosította. A desztillált vizet tartalmazó kádban konduktométerrel követték nyomon a vezetőképességet, és túlnyomást alkalmazva az LEP értéket elérve a NaCl oldat áthaladt a membránon, ezzel ugrásszerű változást okozva a víz vezetőképességében. Az ugrásszerű változáshoz tartozó nyomásérték jelentette az LEP értékét 20 mm<sup>-1</sup> %-os NaCl oldat nedvesítése során.



10. ábra LEP meghatározása (HE et al. 2011)

Még ezen ismeretek függvényében is a pórusátmérőt egy adott feladathoz úgy kell választanunk, hogy a lehető legnagyobb legyen, mivel így növelhetjük a gőz-folyadék határfelületeket, viszont ezzel szemben növelhetjük a nedvesedés esélyét is. Így ennek megválasztása nagy körültekintést, valamint megfontolt kompromisszumot igényel. Emellett a pórusátmérő - eloszlásának széles tartománya is növelheti a nedvesedés esélyét, így érdemes olyan membránt választani, esetleg fejleszteni, melynek ez a tartománya a lehető legszűkebb érték.

A felsorolt publikációkat szemügyre véve látható, hogy az irodalom a statikus módszeren kívül más módszert nem ismertet, tehát ezek alapján nem tudhatjuk, hogy vajon valós körülmények mellett, amikor a közegek áramolnak, hogyan viselkedik, változik-e az LEP értéke a statikus módszerrel szemben. Munkámmal többek közt erre kívánok választ adni, illetve megoldást nyújtani.

### 2.2.4. A membrán- és ozmotikus desztilláció alkalmazási területei

A számos elméleti, a folyamat általános hatékonyságának növelésére fókuszáló kutatás mellett a membrándesztilláció szabadalmazása óta (BODELL 1963; FINDLEY 1967) rendkívül sokféle alkalmazást is vizsgáltak a különböző kutatócsoportok. A teljesség igénye nélkül ezek közül emelem ki a legfontosabbakat, illetve az érdekesebb alkalmazásokat.

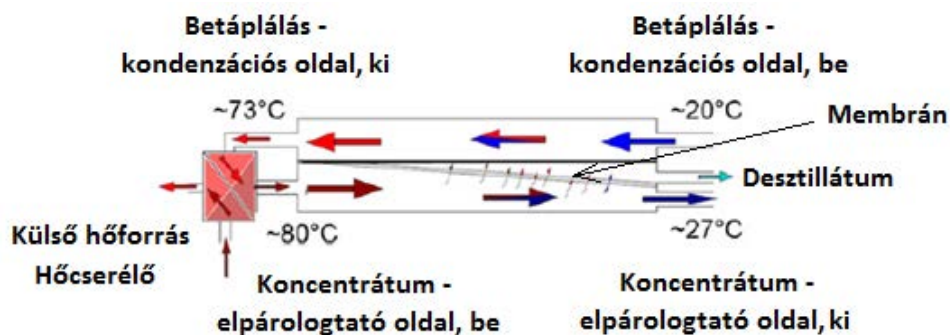
#### 2.2.4.1. Sós víz, tengervíz sótelenítés, talajvíztisztítás

A membrándesztilláció összes alkalmazási lehetősége közül talán a legnagyobb jelentősége a tengervíz sótelenítésének van. Az ivóvíz hiánya a forróövi országok számára mindig komoly problémát jelentett, de a világ népességének folyamatos növekedésével és a vízkészletek egyre nagyobb mértékű szennyezettségével várhatóan a megfelelő mennyiségű és minőségű ivóvíz zavartalan előállítása és szolgáltatása hamarosan az egész világon kardinális problémává válik. Azokban az országokban, ahol magas az egy évre jutó napsütéses órák száma, ott a napenergia felhasználása egyértelműnek mutatkozik, de egyéb megújuló energiaforrásokat is képes hasznosítani egy membrán desztilláció rendszer, ilyenek például a geotermikus energia, vagy akár a szélenergia (AMALI et al. 2004). A 2000-es évek közepétől fogva a világ legkülönbözőbb pontjain kezdtek el foglalkozni félüzemi és nagyobb teljesítményű membrándesztillációs berendezések, telepek fejlesztésével és telepítésével e célok megvalósítására.

A MEDESOL (*ME*mbra*n*e *DE*salination *SOL*ar energy”) projekt, öt ország konzorciumának eredménye (Spanyolország, Portugália, Németország, Mexikó, Svédország), innovatív, napenergiával működő tengervíz sótelenítő rendszer fejlesztését foglalja magában (GÁLVEZ et al., 2009). Célja olyan nagy hatásfokú, költséghatékony membrándesztillációs rendszer tervezése volt tengervíz sótelenítésére napi  $0,5 \text{ m}^3$  -  $50 \text{ m}^3$  termelékenységgel, mely konstrukciós egyszerűséggel, hosszú karbantartásmentes üzemeltetési időszakokkal, kiváló minőségű ivóvíz előállításának képességével bír. A szükséges hőt napkollektorok szolgáltatják, ezeket a speciális napkollektorokat a konzorcium megfelelő tagjai fejlesztették. Az alkalmazott membrándesztillációs konfiguráció AGMD volt. A projekt eredményeként a rendszer eleget tesz a fenntartható fejlődés követelményeinek még olyan területeken is, ahol az elektromos hálózat működése megbízhatatlan, vagy az egyáltalán nem érhető el. Sikeresen növelte a napenergia működtette MD folyamat hatékonyságát a már létező, félüzemi berendezésekkel szemben is, valamint költséghatékony tud lenni összehasonlítva olyan rendszerekkel szemben, mint a hagyományos napkollektoros desztillációs rendszerek: napkollektoros többlépcsős flash-desztilláció („*MSF - Multi-stage flash*”), illetve napkollektoros többtestes bepárlás („*MED-multi-effect distillation*”).

Hasonlóan, membránesztillációval történő tengervíz sótalanítását valósították meg félüzemi körülmények között AGMD konfigurációban a Memstill® program keretén belül, ami egy kilenc tagot magában foglaló konzorcium volt. A berendezést Szingapúrban, Senoko városában 2006-ban telepítették, egy hulladékgyűjtő égetőműben keletkező hőt alkalmazva. A Keppel Seghers vállalat, a konzorcium egyik tagja végezte a kivitelezést, ezt követően pedig Hollandiában további megvalósítások folytatódtak. A szingapúri berendezés teljesítménye  $1-2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  (HANEMAAIJER 2004; HANEMAAIJER et al. 2006).

Üzemi méretű spirál tekercs modult felhasználó membránesztillációs berendezést valósítottak meg sótalanítási feladatra WINTER és mtsai (2011). Az alkalmazott hasznos membrán felület  $5-14 \text{ m}^2$  volt, PTFE anyagból készült,  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ -es névleges pórusmérettel. A művelet elvégzésére egy speciális konfigurációt alkalmaztak, amit „*Permeate Gap Membrane Distillation*”-ek neveztek el, (gyakorlatilag a 3. ábrán bemutatott LGMD-val megegyező elven működik, csak a membránt egy spirál tekercs modulba tekerik fel a kompakt modul kialakítás és a hatékony hőcsere érdekében). A 11. ábra demonstrálja a modul elvi alapjait.



11. ábra PGMD konfiguráció WINTER nyomán (2011)

Vizsgálták a fajlagos energiafelhasználást számos műveleti paraméter mellett, és vizsgálták ezeknek a paramétereknek a hatását. Eredményként  $10-25 \text{ kg h}^{-1}$  tömegáramú, maximum  $3,5 \text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$  vezetőképességű desztillátumot tudtak előállítani  $130-207 \text{ kWh m}^{-3}$  fajlagos hőenergiafelhasználás mellett. Az előkísérletek során sikeresen tudtak akár  $0,19 \text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$  vezetőképességű desztillátumot előállítani. Továbbá megállapították, hogy a betáplálás áramlási sebességének nagy hatása volt a műveletek hatékonyságára különböző hőmérsékletkülönbség és hidrodinamikai paraméterek mellett. További meghatározó változónak a betáplálás sókoncentrációja mutatkozott. A magasabb sótartalom kisebb gőznyomás különbséget eredményezett, ezen keresztül csökkentve a folyamat hajtóerejét.  $10 \text{ g kg}^{-1}$  sókoncentráció növelés  $10 \text{ kg h}^{-1}$  desztillátum fluxus csökkenést eredményezett.

További fontos membránesztillációs sótalánítási kísérleteket végeztek a Kanári-szigetcsoport Grand Canaria szigetén. A 2004-ben, a MEMDIS projekt keretén belül megvalósított sótalánító berendezés vizsgálatát a MEDIRAS projekt folytatta (RALUY et al. 2012). A félüzemi berendezés legfontosabb jellemzői:

- Névleges desztillátumelőállítási kapacitás:  $7\text{--}20 \text{ Lh}^{-1}$
- Napenergiával felfűtő hőcserélő hatásos felülete:  $6,96 \text{ m}^2$  (3 sík kollektor párhuzamosan)
- Napelem:  $80 \text{ Wp}$  (a recirkulációs pumpa és a vezérlő rendszer részére)
- Tenger víz betáplálás (patron előszűrt)
- $500 \text{ L}$ -es puffer tenger víz tartály, ami a tenger víz kúthoz csatlakozik, újratöltő szivattyúval
- Membránesztillációs modul hatásos felülete:  $8,5 \text{ m}^2\text{--}10 \text{ m}^2$  (PGMD konfiguráció)
- Modulba belépő hőmérséklet:  $60\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$  (ez az a hőmérséklet-tartomány, ahol a napenergiával felfűtő hőcserélő hatékonyan működik)
- $P_{\text{névleges}}$ :  $1 \text{ bar}$
- Nyári, napi üzemóra:  $8\text{--}9 \text{ h}$

A tenger vízből való ivóvíz előállítása mellett különböző felszín alatti vizek tisztításának lehetőségét is vizsgálták a kutatók. A talajvíz magas arzéntartalma komoly probléma a világ legkülönbözőbb pontjain, az Egyesült Államok délnyugati részétől kezdve, Tajvanon, Thaiföldön, Kínán és Indián keresztül, vagy akár Kelet-Közép-Európán, Magyarországon át. Az arzén az élő szervezetekre toxikus, elősegítheti daganatos betegségek kialakulását, de különböző kardio-vaszkuláris, immunológiai, neurológiai és endokrin megbetegedéseket is okozhat.

Talajvíz arzén mentesítését is elvégezték napenergia működtette membránesztillációs berendezéssel, DCMD konfigurációban PAL és MANNA (2010). A kísérlethez PTFE és PP membránokat használtak, egyenként  $0,0120 \text{ m}^2$ -es felülettel, keresztáramban működtetve. A kísérletekhez szükséges talajvizet Indiából, Nyugat-Bengáliából szereztek be. Vizsgálták a betáplálás kiindulási arzén koncentrációjának ( $0\text{--}1200 \text{ ppb}$ ), a betáplálás áramlási sebességének és hőmérsékletének ( $30\text{--}61^\circ\text{C}$ ), valamint az alacsonyabb hőmérsékletű desztillált víz modulba belépő hőmérsékletének hatását az arzén visszatartás hatékonyságára és a műveletet fluxusára. Azt tapasztalták, hogy még  $120 \text{ óra}$  üzemeltetés mellett is  $100\%$ -os arzénvisszatartást sikerült elérni, a membrán pórusai nem nedvesedtek, a legnagyobb fluxus, amit elértek  $49,80 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  volt. A betáplálás áramlási sebességének és hőmérsékletének növelésével a folyamat hatékonyabbnak bizonyult, a

desztillátum áramlási sebessége is növelte a desztillátum fluxust, viszont a desztillátum hőmérsékletének növelése, valamint a kezdeti arzén koncentráció növekedése csökkentette a folyamat hatékonyságát.

As(III) és As(V) ionok eltávolítását is vizsgálták DCMD konfigurációval, saját gyártású PVDF membránnal QU és mtsai (2009). A legnagyobb fluxus  $20,90 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ -nak bizonyult. Kiváló visszataratást értek el ebben a rendszerben, ennek mértéke függött a hőmérséklettől és a pH-tól. Általánosságban megállapítást nyert, hogy a hagyományos membránszűrési eljárásokhoz képest hatékonyabb szétválasztást sikerült elérni membrándesztilláció alkalmazásával, a desztillátum maximális arzénkoncentrációja  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  volt  $40\text{-}2000 \text{ mgL}^{-1}$  betáplálás arzénkoncentráció mellett.

Szennyezett talajvizet modellező oldatból arzént, uránt és fluoridot is távolítottak el membrándesztillációval, DCMD konfigurációban (YARLAGADDA et al. 2011). PP és PTFE membránokat használták, vizsgálták a permeabilitást és a sóvisszatartást, a betáplálás  $100\text{-}10000 \text{ ppm}$  arzén,  $10\text{-}400 \text{ ppm}$  urán,  $1\text{-}30 \text{ ppm}$  fluorid volt. Ebben az esetben is nagyon hatékony,  $99 \text{ \%}$ -os sóvisszatartást értek el, ami kiváló lehetőséget jelenthet ivóvíz előállítására szennyezett talajvízből, különösen akkor, ha könnyen hozzáférhető hulladékhőt tudunk felhasználni a folyamat végrehajtásához.

#### **2.2.4.2. Ipari szennyvíztisztítás**

A különböző ipari folyamatok során keletkező szennyvizek megfelelő kezelése kulcskérdés a fenntarthatóság szempontjából. A gyárak a legkülönbözőbb biológiai, fizikai és kémiai eljárásokat alkalmazzák a megfelelő határértékek betartására, az előzőekben bemutatottak alapján ennek egyik lehetséges alternatívája lehet a membrándesztilláció is. Ha az adott technológiában hulladékhő is keletkezik, ennek alkalmazásával különösen biztató lehetőségek adódhatnak. Számos ipari területről származó szennyvizek kezelésének lehetőségét vizsgálták már membrándesztillációval.

Az egyik tanulmányban ZAKRZEWSKA-TRZNADEL és mtsai (1999) kis radioaktivitású szennyvizek koncentrálásának lehetőségét vizsgálták membrándesztillációval. Ennek a nagy mennyiségben keletkező radioaktív anyagnak a kezelése nem tartozik a szokványos ipari szennyvizek kezelésének körébe, speciális eljárást igényel. A fő cél a radioaktív komponensek koncentrálása a további, hatékonyabb kezelés, vagy lerakás érdekében. Tanulmányuk kimutatta, hogy a jelenlevő összes radioaktív komponenst képes visszataratani a membrándesztillációs membrán, így a kapott desztillátum gyakorlatilag tiszta víz, amit biztonságosan fel lehet használni más területeken, illetve



vissza lehet engedni a környezetbe. A szerzők azt is bemutatták publikációjukban, hogy a nukleáris reaktorok hűtővizének hulladékhője kiválóan alkalmazható a membrándeztilláció megvalósítására.

Kőolaj kitermelésből származó, nagy oldott sótartalmú vizet, valamint kitermelési szennyvizet szimuláló modellező oldatot („*produced water*”, *PW*) választottak szét DCMD konfigurációban, egy másik tanulmányban (SINGH és SIRKAR 2012). PTFE lapmembrán alkalmaztak 0,03  $\mu\text{m}$  pórusmérettel, a betáplált sóoldat 10000 ppm NaCl-ot tartalmazott, és a PW-t modellező elegy összetétele 3000 ppm NaCl, 45 ppm fenol, 45 ppm krezol és 10 ppm nafténsav volt. A vizsgálatokat 80-130°C betáplálási hőmérsékleteken, és 2-3 bar(a) nyomáson végezték és ebben a tartományban NaCl nem hatolt át a membránon. A legnagyobb fluxus 195  $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  értéknek adódott, ami jelentősen magasabb, mint fordított ozmózis alkalmazása esetén, ami a magas hőmérséklethez tartozó magas gőznyomásértéknek tulajdonítható be. A keletkezett desztillátumot HPLC, valamint GC–EI-MS műszeres analitikai elemzésnek vetették alá. Ez kimutatta, hogy csekély mértékű, mindössze 5 ppm érték körüli fenol, valamint krezol jelentkezett a desztillátumban, 2 ppm körüli érték volt mérhető a nafténsavra vonatkozólag, a sótartalmat pedig teljes egészében visszatartotta a membrán.

#### **2.2.4.3. Vegyipar, fermentációs eljárások, gyógyszeripar**

Az eddig bemutatott alkalmazási területeken a termék a tiszta víz volt. Ebben az alfejezetben viszont a cél bizonyos értékes komponensek kinyerése, koncentrációjának növelése egy oldatban, vagy pedig különböző komponensek elválasztása gőz-folyadék egyensúlyuk alapján, mint például illékony szerves komponensek, alkoholok, illékony zsírsavak.

Vegyipari alkalmazások tekintetében széles körű lehetőségeket kutattak már eddig. Alacsony koncentrációjú, 100  $\text{mgL}^{-1}$  ammóniát tartalmazó modell oldat szeparálását végezték SGMD konfigurációban XIE és mtsai (2009). Különböző műveleti paraméterek hatását vizsgálták a művelet hatékonyságára, az ammónia eltávolításának mértékére. Ilyen paraméterek a betáplálás hőmérséklete, betáplálás áramlási sebessége, az inert gázáramlási sebessége. Az eredmények azt mutatták, hogy kritikus műveleti paraméter a betáplálás hőmérséklete, ennek az értéknek az emelése növekvő desztillátumfluxust eredményez, viszont rontja a szétválasztás mértékét. A legnagyobb fluxust a legmagasabb hőmérsékleten és legnagyobb gázáramlási sebesség mellett tudták elérni, így 97%-os ammónia eltávolítást sikerült elérniük, és a kezelt vízben az ammónia értékét 3,3  $\text{mgL}^{-1}$ -ra csökkentették.

További ammóniamentesítést is vizsgáltak más konfigurációkban is (DING et al. 2006). A tanulmányban három membránesztillációs konfigurációt (VMD, DCMD, SGMD) hasonlítottak össze, vizsgálták az anyagátadási együttható és a szeparációs tényező értékének változását a legfontosabb műveleti paraméterek változtatása mellett (membránjellemzők, betáplálás hőmérséklete, betáplálás és desztillált víz/inert gázáramlási sebessége, kezdeti ammóniatartalom és pH). Eredményként a legnagyobb anyagátadási tényezőt a VMD-vel érték el, viszont itt lett a legkisebb a szétválasztás hatékonysága. A DCMD konfiguráció esetében volt a legjobb a szétválasztás, viszont az anyagátadási együttható itt adódott a legkevesebbnek. Az SGMD esetében az anyagátadási együttható és a szétválasztási tényező is mérsékelt volt.

Amikor az alkoholok és egyéb illékony szerves komponensek a vízzel elegyet képeznek, ezeknek az elegyeknek a szétválasztására a hagyományos eljárások tekintetében számtalan megoldás létezik. Ilyen széles körben elterjedt módszer az extraktív desztilláció, azeotróp desztilláció, hagyományos, továbbá a kétnyomásos rektifikálás, stb. A vizsgálatok azt mutatják, a membránesztilláció is egy lehetséges alternatíva lehet erre a feladatra.

Aceton-víz és etanol-víz elegy szeparálását is végezték SGMD konfigurációval (BOI et al. 2005). Vizsgálták a betáplálás hőmérsékletének, összetételének, áramlási sebességének hatását, valamint az inert  $N_2$  gáz áramlási sebességének hatását a szeparáció hatásfokára. A párolgás sebessége erősen függ a hőmérséklettől, így a folyamat sebessége itt is nagyobb a magasabb hőmérsékleten történő üzemeltetésen. Az inert gáz áramlási sebességének növekedése enyhén növelte a folyamat fluxusát, bár ezzel párhuzamosan kissé csökkentette a szerves fázis koncentrációját a desztillátumban. A betáplálás térfogatáramának növelése mind a fluxust, mind pedig a szétválasztás hatékonyságát növelte.

Alacsony koncentrációjú izopropil-alkohol-víz elegy szétválasztására vizsgálták SGMD konfigurációban (LEE 2001). A desztillátumfluxust határozták meg, miközben változtatták a betáplálás összetételét, térfogatáramát, a műveleti hőmérsékletet, valamint az inert gázáram belépési hőmérsékletét és térfogatáramát. Továbbá vizsgálták az oldathoz  $5 \text{ mm}^{-1} \%$ -ban hozzáadott  $MgCl_2$  só hatását. Kapilláris, PTFE modult használtak, a legnagyobb izopropil-alkohol koncentráció  $10 \text{ mm}^{-1} \%$  volt.  $20\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet-tartományban a szétválasztási tényező értéke  $10\text{-}25$  között volt mérhető. A hőmérséklet növelésével a desztillátumfluxus és az izopropil-alkohol szelektivitása nőtt, a betáplálás térfogatárama ugyanolyan hatással volt mind a fluxusra, mind a szelektivitásra, viszont az inert gázáram hőmérsékletének hatása elhanyagolható volt. A kritikus paraméter az inert gázáramlási

sebessége volt, ennek növelése jelentősen növelte a folyamat sebességét. A só szerepét tekintve a desztillátumfluxus tekintetében csak kismértékű csökkenés volt érzékelhető, szelektivitást nézve szignifikáns csökkenés volt kimutatható, viszont a só a membránon nem haladt át, mindössze  $2 \mu\text{Scm}^{-1}$  vezetőképességet mértek, ami gyakorlatilag 100%-os sóvisszatartást jelent.

Illékony szerves komponensek (VOCs) eltávolítását végezték vákuum-membrándesztillációval, vegyipari szennyvízből (BANAT 1995). Kapillárcsöves polipropilén membránt alkalmaztak alacsony koncentrációjú benzol-víz elegy szétválasztására. A vizsgálat során a benzol áthaladása a membránon bizonyítást nyert. Vizsgálták a különböző műveleti paraméterek hatását, a betáplálás összetételét, térfogatáramát, hőmérséklet és nyomás hatását. Azt találták, hogy az elegy kiindulási benzol koncentrációja nem gyakorol hatást az anyagátbocsátási tényező értékére. A nagyobb alkalmazott vákuum növeli a desztillátumfluxust, viszont csökkenti a szelektivitást. A növekvő betáplálási sebesség növelte az anyagátbocsátási koefficiens értékét.

COUFFIN és mtsai (1998) olyan ipari szennyvizek tisztításának lehetőségét vizsgálták, melyek különböző illékony, szerves halogénvegyületeket tartalmaznak, mint például triklór-etilén vagy tetrahlór-etilén.  $400 \mu\text{gL}^{-1}$  triklór-etilént tartalmazó vizes közegből vákuum-membrándesztillációs berendezéssel távolították el a szerves fázist. A betáplálás és desztillátum triklór-etilén tartalmát GC-ECD műszerrel követték nyomon. A betáplálás áramlási sebessége  $0,23 \text{ ms}^{-1}$  sebességű volt, ami  $\text{Re} = 550$  jelentett,  $30^\circ\text{C}$ -on. A desztillátum oldalon a hőmérséklet értékét  $30\text{-}50^\circ\text{C}$  között változtatták, és  $10\text{-}70 \text{ mbar(a)}$  közti vákuumértéket alkalmaztak. A teljes desztillátumfluxus csökkent a magasabb abszolút nyomással, illetve az alacsonyabb hőmérséklettel. Ezzel szemben viszont a szelektivitás nőtt az alacsonyabb nyomással, és csökkent a magasabb hőmérséklettel. Ez arra a következtetésre juttatta a szerzőket, hogy az alacsonyabb műveleti hőmérséklet ( $30^\circ\text{C}$ ) és magasabb nyomás, azaz mérsékelt vákuum ( $30\text{-}35 \text{ mbar(a)}$ ) nyomás tartományban hatékony a folyamat. Ez, mint optimum jelent meg a vizsgálat során, mivel így a legkedvezőbb az energiafelhasználás, és a szelektivitási tényező értéke elérte a 860-as értéket. Érdemes megemlíteni, hogy a tertrahlór-etilén fluxusa elég alacsony az összes fluxushoz viszonyítva, és magára a tertrahlór-etilén fluxusára nincs nagy hatása az alkalmazott vákuumnak, rögzített hőmérsékleti értékek mellett a vákuum mértékének változtatása nem okozott jelentős változást a vizsgált  $10\text{-}70 \text{ mbar(a)}$  tartományban. Továbbá a tertrahlór-etilén fluxusa nagyobbak bizonyult  $30^\circ\text{C}$ -on, mint  $40^\circ\text{C}$ , illetve  $50^\circ\text{C}$ -on.

Különböző szervetlen és szerves savak koncentrálsát végezték membrándesztillációval DCMD konfigurációban (TOMASZEWSKA, 1995). Szervetlen savak közül kénsav oldatot, foszforsav oldatot,

sósav oldatot és salétromsav oldatot, szerves savak közül pedig citromsav oldatot koncentráltak. A betáplálás hőmérséklete 50-60 °C volt, és 20-25 °C volt a hidegoldali desztillált víz hőmérséklete. Kimutatták, hogy a magasabb savkoncentráció csökkent a desztillátum fluxust. A nem illékony savak esetében a visszatartás 100%-os volt, valamint független volt a betáplálás koncentrációjától, viszont sósav és salétromsav esetében ezek koncentrációja a desztillátumban növekedett a koncentrációval a betáplálásban az azeotróp pont eléréséig.

Textiliparban képződő szennyvíz kezelésére is találunk példát, itt a festőanyagok nem, illetve kevésbé illékony mivoltuk alapján javarészt visszamaradnak, ezáltal a tiszta víz előállítása és az értékes festőanyagok visszanyerése megvalósítható. Öt különböző ipari textilfestékből előállított modell oldatokat szeparáltak VMD konfigurációval, a festőanyagok kiindulási koncentrációja 25–500 ppm között volt (CRISCUOLI et al. 2008). A membrándesztilláció használata itt azért előnyös, mivel a festőfürdő hőmérséklete 80-90 °C, így külön energia befektetése a betáplálás felmelegítésére nem szükséges. Az alkalmazott vákuum értéke 10 mbar(a) volt. Spektrofotométerrel mérték a festékoldatok koncentrációját, mind a betáplálás, mind pedig a desztillátum oldalon. A művelet során a festőanyagokat 100%-ig visszatartotta a membrán, ezáltal a festékek koncentrációja sikeres volt. Vizsgálták a betáplálás hőmérsékletének, áramlási sebességének hatását, és a festékoldat kiindulási koncentrációjának hatását a folyamat hatékonyságára. Az eredmény megegyezett a vártakkal, mind a hőmérsékletnek, mind pedig az áramlási sebességnek pozitív hatása volt a desztillátumfluxusra. A kiindulási koncentrációt tekintve ez a hatás ellentétes, nagyobb érték kisebb desztillátumfluxust eredményezett. Érdekes jelenség, hogy a festéket tartalmazó oldat fluxusa nagyobb volt, mint a tiszta, desztillált vízzel elért fluxus. A szerző ezt a festőanyag és a polimer membrán interakciójának tulajdonítja, miszerint a membrán megduzzadt a festőanyag hatására, ezzel javítva a hatékonyságot. Alapos mosás után, megszabadítva a membrán felületét a festékanyagoktól, a kiindulási fluxus ismét mérhető volt desztillált vízzel.

GRYTA (2001) bioetanol fermentációját végezte *Saccharomyces cerevisiae*-vel, a fermentációjából származó fermentlé szeparálása DCMD konfigurációban történt. A fermentáció során képződő alkohol és egyéb illékony szerves metabolit molekulák gátolják a fermentációt, így azok eltávolítása egy folytonos rendszer alkalmazásával nagyobb produktivitáshoz vezet. Az általuk vizsgált bioreaktorral összekapcsolt MD berendezés sikeresen állított elő nagyobb alkohol tartalmú desztillátumot, mint a betáplálás (2-6-szor nagyobb koncentráció), és ezen keresztül a csökkentett etanol tartalom a betáplálásban növelte a szétválasztási koefficiens értékét. Az alkalmazott

hőmérsékletkülönbség 20 °C volt. A permeabilitás mértéke a folyamat során nem csökkent, amely azt bizonyítja, hogy a sejtek nem tapadtak meg a membrán felületén. A membrán felületet SEM módszerrel megvizsgálták a fermentáció előtt és után, ami ezt az állítást alátámasztotta. Továbbá a diszpergált inaktív élesztősejtek jelenléte csökkentette az MD folyamat hatékonyságát, 10 g liofilizált sejt hozzáadása a rendszerhez több mint 50% fluxuscsökkenést eredményezett a MD folyamatában. A fermentáció során képződő szén-dioxid buborékok elősegítették a keveredés mértékét, így csökkentve az anyagátadási határréteg mértékét, növelve a fluxus hatékonyságát. GRYTA (2002) további vizsgálatokat is végzett. LEWANDOWICZ (2011) is végzett fermentációs kísérleteket hasonló eredményekkel.

Tradicionális kínai gyógynövény kivonatot koncentráltak membránszűréssel DCMD konfigurációban DING és mtsai (2008), ginseng kivonatot koncentráltak vákuum-membránszűréssel ZHAO és mtsai (2011). Az analitikai kémiában is alkalmazzák a membránszűrést (GETHARD és MITRA 2011). Az orvoslás gyakorlatában, izotópos vizsgálatoknál is alkalmazható a membránszűrés (KIM 2004).

#### **2.2.4.4. Olaj-víz emulzió szétválasztása**

Olaj-víz emulzió szétválasztását különböző hagyományos membránszűrési eljárásokkal, mikroszűréssel és ultraszűréssel már többen kutatták (NANDI 2009; SINGH 2011). Ezzel szemben például olaj-víz diszperz rendszerek membránszűréssel való szétválasztására a szakirodalomban csak elvétve találunk (GRYTA és KARAKULSKI 2001) annak ellenére, hogy az iparban jelentős szennyező forrás lehet az olaj, és annak egy része emulziót alkotva jelenik meg.

KARAKULSKI (1995) korábbi munkájában bemutatott kísérletben a cseppek eloszlásának tekintetében az 1-3 µm-es tartomány a meghatározó. A membránszűréssel alkalmazott membránok pórus átmérője 0,1-1 µm között jellemző, így a cseppek nagyobbak, mint a pórusok, ami egy fontos kritérium az olaj-víz emulzió membránszűréssel való szétválasztása során. Elméletileg az olajos fázis átjutásának a membrán pórusain három fő módja lehet:

- az emulzió átáramlik a pórusokon keresztül a pórusok nedvesedése során,
- a membrán felülethez ragadt olajcseppek áthaladása a membránpórusokon,
- a nyersolaj párolgása egyes komponenseinek.

GRYTA és KARAKULSKI (1999) munkája alapján a legfontosabb limitáló tényező egy olaj-víz emulzió szétválasztásánál a membrán nedvesedésének veszélye. A tanulmányban vizsgált

modul kapillárcsőes volt, a membrán polipropilénből készült, a maximális pórusátmérő  $0,62\ \mu\text{m}$  volt. Az olajkoncentrációt 0-2000 ppm közt volt változtatta. Az olajtartalom növelésével csökkent a desztillátum fluxus, és egészen 1000 ppm olaj koncentrációig nem jelentkezett olajszennyezés a desztillátumban. Magasabb olajkoncentráció esetében, 2000 ppm betáplálás mellett a desztillátumban  $0,6\ \text{ppm}$  olajtartalom volt mérhető.

Ezek alapján láthatjuk, hogy az elmúlt több mint 50 év alatt számos területet és lehetőséget vizsgáltak a különböző kutatók. Ezzel szemben, hogy az igazi ipari áttörést még nem sikerült elérni annak számos oka lehet. Munkám szempontjából kiemelném az utóbbiakban felmerült problémakört, miszerint is a membránok nedvesedése, ezáltal a desztillátum minőségének romlása egy elég nagy limitáló tényezőként ismert. Ezért tartottam fontosnak az LEP értékéhez körhető mérési módszerek alaposabb vizsgálatát, mivel a szakirodalom ennek elismert fontosságától függetlenül méltánytalanul keveset foglalkozik. Továbbfűzve a gondolatot, ha a pórusok nedvesednek, azok regenerálására lehetőség van, viszont ennek a hatékony megoldására sem történtek kifejezett, publikációban fellelhető törekvések, így hatékony megoldásukra tettem kísérletet jelen munkában. Olajos szennyvizek, olaj-víz emulziók szempontjából szintén kiemelten fontos a membrán korlátainak ismerete, e tekintetben sincs túl elérhető eredmény, így kutatásaimat az előzőek fényében, ebbe az irányba is szükségesnek láttam kiterjeszteni.

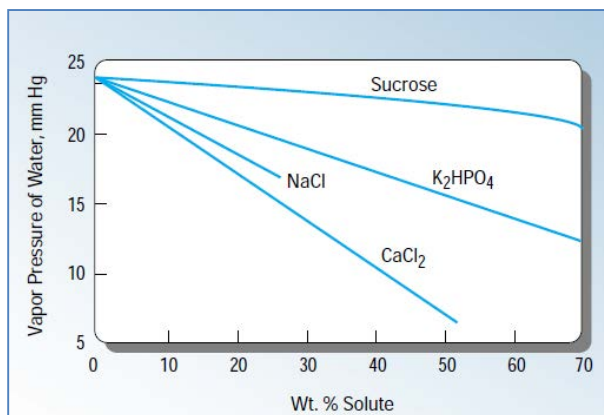
### **2.3. Ozmotikus desztilláció**

Az ozmotikus desztilláció hajtóerejének nagyságát a membrán két oldalán áramló oldatok gőznyomásának, koncentrációjának különbsége, és a hőmérséklet lehetséges különbsége határozza meg. Ekkor a folyamatot membrán ozmotikus desztillációnak nevezzük (MOD), vagy elterjedt még az ozmotikus membrándesztilláció kifejezés is (OMD) (BÉLAFI-BAKÓ és KOROKNAI 2006; KOROKNAI et al. 2006). A hajtóerő létrehozására szolgáló oldatot ozmotikus oldatnak, vagy ozmotikus ágensnek nevezi a szakirodalom. Ez leggyakrabban valamilyen sóoldat, de egyéb, alacsony gőznyomással és viszonylag nagy felületi feszültséggel rendelkező ( $>70\ \text{mNm}^{-2}$ ) folyadék is megfelel. Az alkalmazott magas koncentrációjú sóoldatok legtöbbször  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  sók vizes oldatai, de ritkábban fellelhetőek más sóoldatok alkalmazása is. Ezek az oldatok könnyen hozzáférhetőek és áruk is viszonylag kedvező. A szakirodalomban találhatunk elvétve példát olyan esetekre, ahol szerves anyagokat is, glikol, illetve glicerín oldatokat is vizsgáltak ozmotikus oldatként, ezek eredményeiről a következő fejezetekben írok részletesebben.

A ozmotikus desztilláció művelete során az ozmotikus oldat folyamatosan hígul a membránon áthaladó víz hatására. Így a legnagyobb kihívás az ozmotikus desztilláció ipari méretben való alkalmazására a felhígult ozmotikus ágens regenerálása, gazdaságos és környezetkímélő módon. A bepárlás természetesen járható út, de akkor gyakorlatilag ugyanazt az energiát kell befektetnünk az elvont nedveség elpárologtatására, mint hogyha bepárolnánk, mindössze az alacsony hőmérsékleten történő besűrítés előnyét tartottuk meg. Így a termék árának „el kell szenvednie” a plusz membrános beruházási költségeket, mely eset csak különösen értékes és hőérzékeny gyógyszeripari komponensek esetében lenne esetleg megvalósítható. A szakirodalomban elvétve találunk különböző megoldásokat erre. Kujawski és mtsai (2009) pervaporációt alkalmaztak a kimerült ozmotikus oldat visszatöményítésére, viszont a magasabb fokú regenerálás szignifikánsan csökkenő fluxust eredményezett, így ennek alkalmazása nem túl biztató.

Dolgozatomban olyan anyagokkal végzett kísérleteim eredményeit mutatom be, melyek ilyen, felhígult állapotban lehetnek értékesíthetőek az élelmiszeriparban, vagy a mezőgazdaságban. Mint nyilvánvaló, a művelet hatékonyságának kulcsfontosságú eleme e megfelelő membrán mellett a megfelelő ozmotikus ágens kiválasztása. Összefoglalva a következő tulajdonságok a legfontosabbak:

- ne legyen mérgező,
- ne legyen korrozív,
- gyorsan, nagy koncentrációban oldódjon, alacsony gőznyomást eredményezve (12. ábra)
- kémiaiilag stabil maradjon,
- vizes oldata megfelelő felületi feszültséggel bírjon,
- alacsony viszkozitással rendelkezzen.



12. ábra Ozmotikus oldat vízgőznyomás-koncentráció diagramja (HOGAN et al. 1998)

### 2.3.1 Élelmiszer-adalékanyagok ozmotikus ágensként

Az élelmiszerek megfelelő eltarthatósága, konzisztenciája és egyéb fontos tulajdonságai miatt gyakran elengedhetetlen bizonyos adalékanyagok használata. Ezeknek az adalékanyagoknak egy része szervesetlen só, melyek a természetben szintén előfordulnak. Az ezekből előállított oldatok alkalmasak lehetnek az ozmotikus desztilláció műveletének elvégzésére és egyesek kedvezőbb tulajdonsággal bírhatnak, mint a jelenleg felhasznált anyagok. Akkor, ha ezek felhígulás után közvetlen felhasználhatóak valamilyen élelmiszeripari technológia esetében, illetve értékesíthetőek, elkerülhető az oldatok regenerálásának energiaköltsége. A következőekben olyan anyagokat mutatok be, melyek potenciálisan megfelelnek ezeknek a követelményeknek.

#### 2.3.1.1 Nátrium-klorid (NaCl)

Tiszta állapotban nem higroszkópos, de szennyezett formája nedvszívóssá, tapadóssá válik. Kémiaiilag stabil vegyület, magas hőmérséklet hatására sem bomlik el. Fontos szerepe van a szervezetben az izotónia, azaz a megfelelő ozmózis nyomás beállításához. Oldhatósága 30°C-on mindössze 36,6 g/100g víz. erősen korrozív tulajdonságú. Ozmotikus ágensként manapság ritkán használják, mivel alacsony desztillátumfluxus érhető csak el vele, még telített állapotban is. Viszont a legegyszerűbb és legolcsóbb a beszerzése, így ozmotikus hatékonyságát érdemes összehasználni.

#### 2.3.1.2 Kalcium-klorid (CaCl<sub>2</sub>)

A kalcium-klorid szobahőmérsékleten szilárd sót alkot, vízben nagyon jól oldódik (30°C-on 102 g/100g víz). Erősen higroszkopikus, ezért tárolásánál erre különösen ügyelni kell. Nagyon sokfelé használják az iparban és a mindennapi életben is, mind például utak sózására, jégtelenítésre. Élelmiszeriparban a NaCl kiváltására használják sajtfélék, paradicsomsűrítmények, és konzerv zöldségek sózására (E509). Azonban kiváló ozmotikus tulajdonságai miatt, és mivel nagy mennyiségben, olcsón előállítható, az ozmotikus desztilláció egyik leggyakrabban használatos oldata. A számos publikáció közül példaként említeném ananászlé, és nonilé besűrítését CaCl<sub>2</sub> ozmotikus oldat segítségével (HONGVALEERAT et al. 2008; VALDÉS et al. 2009). Hátránya, hogy erősen korrodáló hatása van, a fém alkatrészeket hamar megtámadja, különösen nagy koncentráció tartományban.

#### 2.3.1.3 Nátrium-nitrát (NaNO<sub>3</sub>), kálium-nitrát (KNO<sub>3</sub>)

A nátrium-nitrát (E251) és kálium-nitrát (E252) a talaj természetes összetevői, ezért változó mennyiségben, de előfordulhatnak minden növényi élelmiszerben. A nátrium-nitrát oldhatósága 96 g/100 g víz, a kálium-nitrát oldhatósága 45,8 g/100 g víz. Élelmiszeradalékként a baktériumok, különösen a botulizmust előidéző *Clostridium botulinum* ellen alkalmazzák. A hatóanyag viszont nem



a nitrát, hanem a nitrit, amely a nitrát mikrobiológiai átalakulása nyomán képződik. Ez a folyamat ellenőrizhetetlenül zajlik le, ezért a nátrium-nitrátos pác-sót csak száraz pácokhoz javasolt használni. A nátrium-nitrát, mint a pác-só összetevője húskészítményeknél, kemény- és félkeménysajtoknál, pácolt hering és ruszli termékeknél engedélyezett. Ozmotikus ágensként ígéretesnek tűnnek, mivel felhígulva, pác-sóként közvetlen felhasználható a fent megemlített élelmiszerek előállításának során.

#### **2.3.1.4 Kálium-acetát ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ )**

A kálium-acetát egy kálium tartalmú bázis és ecetsav reakciójából keletkező szerves só. Oldhatósága 30°C-on 283,8 g/100g víz. Kloridok helyett jégtelenítésre, síkosság mentesítésére használják. Élelmiszerekben tartósítószerként, valamint savanyúságot szabályozó anyagként alkalmazzák (E261) mivel lágyítják a túl erősen savanyú ízhatást. Az élelmiszeriparban az acetátok gondoskodnak a kocsonyák, az ömlesztősók és a húsaprításhoz szükséges segédanyagok (kuttersegédanyagok) megfelelő savfokáról. Ozmotikus ágensként kevésbé korrodál, mint a  $\text{CaCl}_2$  és  $\text{NaCl}$ , ezt SHIN és JOHNSON (2007) korrózióvizsgálattal bizonyította. Kísérleteik során jól kivehető, hogy a legnagyobb desztillátumfluxust ezzel az oldattal érték el. Magas oldhatósága miatt ez ígérkezik a leghatékonyabbnak.

#### **2.3.1.5 Kálium-karbonát ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )**

A kálium-karbonátok (hamuzsír) (E 501 i) sav hatására lebomlanak, miközben szén-dioxid szabadul fel. Ennek a jelenségnek hatására tudják megnövelni például a tészták térfogatát, lazábbá téve állományukat. A péksütemények barnulását is elősegíthetik.

A kálium-karbonátokat kémiai úton szén-dioxidból (E 290) és káliilúgból állítják elő. A kálium-karbonátok az élelmiszerekben mennyiségi korlátozás nélkül, általánosan engedélyezettek. Ez alól csupán a kezeletlen és hasonló élelmiszerek a kivételek, amelyek a törvényalkotó szándéka szerint adalékanyagokkal nem módosíthatók. Többek között sütőporok, csokoládé- és kakaókészítmények, kakaó- és kávéhelyettesítő termékek adalékanyagaként használja az élelmiszeripar. A kálium-karbonátot ezenkívül konyhasó-helyettesítőként, valamint a fehérjék és a kakaó feltárására is használják. Gyakori felhasználása miatt értékesítése szintén ígéretesnek tűnik, ezzel jó alapot adva az ozmotikus ágensként való felhasználásra.

### **2.3.2 Műtrágya alapanyagok ozmotikus ágensként**

A műtrágyaként felhasználható, jó oldhatóságú szervesetlen sók az ozmotikus desztillációs művelet elvégzése után visszahígítás nélkül kivihetőek a szántóföldekre, vagy értékesíthetőek. Ezek

élelmiszeripari alkalmazása vitatott, de egyéb, nem élelmiszeripari koncentrációs feladatok elvégzése szempontjából vizsgálatuk érdekes lehet.

### **2.3.2.1 Kalcium-nitrát ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )**

A növények a kalcium-nitrátot leginkább a vegetatív növekedés idején, azaz a fő levéltömegek kifejlődésekor igénylik. A későbbiekben a megfelelő nitrogén ellátás a tároló részekben (mint a magvakban, hagymákban és termésekben) megnövekedett fehérje szintézis miatt szükséges. Különösen szikes talajokon használható jól.

### **2.3.2.2 Ammónium-nitrát ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )**

Az ammónium-nitrát egy szervesetlen só, erősen higroszkópos vegyület. Normál körülmények közt 10 mól kristályvizet tartalmaz. Vízben jól oldódik. Vízben való oldása endoterm, erős hűlés tapasztalható. Magasabb hőmérsékleten, vízmentes állapotban erős oxidálószer. Műtrágyának és robbanószer készítésére használják. Magas nitrogéntartalma miatt műtrágyagyártásra használják. Ozmotikus oldatként való alkalmazása speciális körülményt igényel, de folyamatos, endoterm oldása növelheti a hőmérséklet-különbséget, ezzel a desztillátumfluxus értékét.

### **2.3.2.3 Ammónium-szulfát ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )**

Az ammónium-szulfát egy szervesetlen vegyület, melyet elsősorban lúgos kémhatású talajok műtrágyaként alkalmaznak. A talajba kerülve kénsav szabadul fel, mely csökkenti a talaj pH-értékét, valamint a növények növekedéséhez nélkülözhetetlen nitrogén is jut a talajba.

- A mezőgazdaságban elősegíti a különféle gombaölő, rovarirtó- és gyomirtó-szerek működését.
- A különféle ammóniatartalmú vegyületek szintézisekor is alkalmazzák.
- A biokémiában az ammónium-szulfátot a fehérjék tisztítására is használják.
- Számos gyógyszerben megtalálható.

Az élelmiszeriparban elsősorban stabilizálószerként, pufferanyagként, valamint térfogatnövelőként alkalmazzák (E 517). Elsősorban pékárukban, és cukrászipari termékekben fordul elő. Az ammónium-szulfátok kizárólag más adalékanyagok hordozóanyagaként engedélyezettek. A bor és a gyümölcsbor előállítása során az élesztők tápanyagként szolgálnak.

### **2.3.2.4 Egyéb ozmotikus ágensek**

A fentiekben kiemelt ozmotikus ágenseken kívül is van még számos alternatív megoldás a tömény sóoldatra. Sok esetben jobb e sók oldhatósága, de élelmiszeripari szempontból nem

alkalmazhatók biztonságtechnikai okok miatt (JIAO et al., 2004). CELERE és GOSTOLI (2004; 2005) például propilén-glikol, glicerín és glicerín-só alkalmazását hasonlították össze a  $\text{CaCl}_2$  oldattal. Számos paramétert vizsgáltak (oldhatóság, viszkozitás, hajtóerő, desztillátum fluxus, membrán behatási nyomás) és arra a következtetésre jutottak, hogy bár a glicerinnel és propilén-glikollal hasonló fluxust tudtak elérni, alkalmazásukat mégsem ajánlott a  $\text{CaCl}_2$ -hoz képest nagyobb viszkozitás értékük és élelmiszerbiztonsági szempontok miatt. A propilén-glikol alacsony penetrációs nyomása miatt áthaladt a membránon a desztillátum oldalra, a glicerinnel pedig magas viszkozitás értékeket mértek, ami negatívan hatott a folyamatra. A propilén-glikol szintén használatos az élelmiszeriparban, hordozószerként. A propilén-glikol kizárólag a következő alkalmazásokra engedélyezett, rágógumi (mennyiségi korlátozás nélkül), aromák (max. 1 g/l). Oldószerként és nedvesítőszerként a propilén-glikolt többek között kozmetikumokban és dohánytermékekben is alkalmazzák.

#### 2.4 Többlépcsős membrános eljárás hatóanyagok kinyerésére

A zsálya a legnagyobb nemzetség az árvacsalánfélék családjában, közel 900 faj tartozik ide (DELAMARE et al., 2007). A zsálya ősidők óta ismert gyógynövény, több mint hatvanféle szimptomának a kezelésére használják, különböző fájdalmak enyhítésére, megfázás ellen, hörghurutos megbetegedések kezelésére, tüdőbaj, valamint menstruációs problémák enyhítésére egyaránt (TOPCU 2006). A *Salvia fruticosa* Miller (vagy *Salvia triloba* L.), más néven görög zsálya egy kiemelkedően fontos növény a zsályanemzetségben, amely a mediterrán térségben őshonos. Törökország az egyik vezető ország a görög zsálya feldolgozását és exportját tekintve (1544 tonna 2009-ben) (DINCER et al. 2012). A görög zsálya számottevő bioaktív molekulát tartalmaz, mint például a polifenolok, terpének, melyek gyulladáscsökkentő (EL-SAYED et al. 2006), antimikrobiális (DELAMARE et al., 2007) és antioxidáns (TEPE et al. 2006) hatással rendelkeznek. Hagyományosan a zsálya leveleit 3-5 perces extrakcióval, forrázatként gyógytea formájában fogyasztják. Manapság értékesítik hagyományos teafilteres formában, de ez igazán nem praktikus a nem megfelelő extakciós idő, és a viszonylag kis kihasználatlanság miatt. A zsályakivonatot oldható por formában, instant oldható gyógyteaként, illetve gyógykészítmény formájában értékesítve nagyobb értékes komponens kinyerés valósítható meg, így ebben a formában való értékesítése is egyre inkább előtérbe kerül.

Az instant italok előállítása általában a következő részfolyamatokból tevődik össze: extrakció, aromakinyerés, koncentrálás, és végül porlasztva szárítás (VINCZE et al. 2007). A szárítási kihozatal növelése céljából a porlasztva szárítási lépés előtt az előkoncentrált 20-40 m/m%-ig szokás elvégezni, a kisebb elpárologtandó nedvesség miatt. Ez a koncentrálnálási művelet hagyományosan

valamilyen bepárlási technikával kerül megvalósításra, annak ellenére, hogy közismert tény, hogy az értékes, bioaktív komponensek károsodást szenvednek magas hőmérsékleten, így a termék veszít egészségmegőrző hatásából.

Alternatív megoldás lehet erre a folyamatra a membrántechnológia alkalmazása, vagy a kifagyasztásos technika. A hagyományos kifagyasztásos technikák felhasználásával elkerülhető az értékes anyagok mennyiségének jelentős csökkenése, viszont jelentős energiabefetetést igényel, az eljárás költséges. A membrántechnológiák alkalmasak folyékony élelmiszerek koncentrálására jelentős bioaktív komponens csökkenés nélkül. Általában ezek a műveletek szobahőmérsékleten véghezvihetők (20-25°C), mely csökkenti a hődegradáció mértékét. Ezek a kapcsolt, vagy más néven integrált membrános műveletek legalább két-három műveleti lépést jelentenek. Általában először egy tükrösítési, illetve hideg csírátlanítási mikroszűrő, vagy ultraszűrő művelet az első egység. Ezt követően egy elő-koncentrálnálási lépés történik fordított ozmózissal, vagy nanoszűrőssel, mellyel a kiindulási oldat koncentrációja 20-25 mm<sup>-1</sup>% körüli értékre növelhető gazdaságosan. Végül egy ozmotikus desztillációs, vagy membrándesztillációs eljárással lehet a végső 35-70 mm<sup>-1</sup>% -ot elérni, mely koncentrációérték gátolja a mikrobák elszaporodását, így a sűrítmény egyéb tartósítószeres hozzáadása nélkül is eltartható.

Ezeket a többlépcsős membrános műveletek gyümölcsle sűrítmények előállítására már több ízben is megvizsgálták, mint például kiwilé (CASSANO et al. 2004; 2006) camu-camu gyümölcsle (RODRIGUES et al. 2004), szőlőle (REKTOR et al., 2006), almalé (ÁLVAREZ et al. 2000), citrusgyümölcsle (CASSANO et al., 2003) koncentrálására, vagy fekete ribizlile koncentrálására (KOZÁK et al. 2008; 2009), de gyógynövény extraktumok, drogextraktumok koncentrálására ozmotikus desztillációs végkocentrációval példát a szakirodalomban nem találtam. Találunk példát viszont membrándesztilláció alkalmazására ginseng-kivonat (ZHAO et al. 2008; 2011) koncentrálására, habár ezek a vizsgálatok a inkább műveleti hatékonyságra, és nem a bioaktív komponensek megővésére fókuszáltak. Ilyen tekintetben munkám hiánypótlónak tekinthető, mely bár szorosan illeszkedik a már gyümölcslére elvégzett kapcsolt műveletekhez, mégis új eredménynek tekinthető.

## **2.5 A meggy és annak egészségmegőrző tulajdonságai**

A meggy egy nagyon jellemző gyümölcs Európában, de egyaránt az egész világon. A meggy (*Prunus Cerasus*) polifenolokat tartalmaz, antioxidáns és gyulladáscsökkentő hatással bír, és a belőle nyert lé elfogyasztásával kiválóan tudjuk kezelni izomfájdalmainkat, alvászavarunkat, és általános egészségünket. Magas antioxidáns kapacitása ennek egyik jellemző bizonyítéka. Legjellemzőbb fajtái

Magyarországon a Korai Pipacs, az Érdi bőtermő, az Oblacsinszka, az Újfehértói fürtös, Pipacs 1, Balaton, de még számos fajta létezik. Antioxidáns kapacitásuk FRAP módszer alapján mérve a 2-25 mmol aszkorbinsav egyenérték literenként. Kiemelkedően magas az Pipacs I, melynek 23 mmol aszkorbinsav egyenérték literenként a FRAP értéke.

Egyik fontos antioxidáns hatású molekulacsoport a flavonoidok csoportába tartozó antocianinok, melyek olyan vízzoldható színyanyagok, melyek a pH függvényében különböző színűek lehetnek: vörös, bíbor, vagy kék. Az antocianinok nemcsak színyanyagok, hanem fontos alkotóik lehetnek egy egészséges diétának. A meggynek gyulladáscsökkentő hatása is van, csökkenti a duzzanatokat, gyulladást és az oxidatív stresszt. További fontos egészségvédő hatás a meggy antocianinjainak gyulladáscsökkentő hatása reumás, köszvényes megbetegedések esetén (WANG et al. 2005). Azt is fontos megjegyezni, hogy a meggy antocianinjainak gátló hatása van a COX-1 és COX-2 enzimekre, melyek a gyulladást erősítik (SEERAM et al. 2001). Továbbá KANG és mtsai (2003) megállapították, hogy a meggy védelmet nyújthat a bélrendszer daganatos megbetegedése ellen.

Az elmúlt években számos tanulmány született az antocianinokról és erős antioxidáns kapacitásukról, lehetőségükről a kemoterápiában. Szintén hatásosnak bizonyult a „kettes típusú“ diabétesz ellen, növelve az inzulin kiválasztást (JAYAPRAKASAM et al. 2005). Egyes fajták, mint például a Montmorency és Balaton melatonin is tartalmaz, mely egy fontos hormon az alvási ciklusok kialakításában, valamint erős antioxidáns hatással is bír. A vitaminok közül A-vitamin és C-vitamin a jellemző, melyet a meggy tartalmaz, ez szintén növeli az egészségmegőrző hatást.

Ezek alapján látható, hogy a meggy és az abból préseléssel készült meggy olyan termékek, melyeknek minőségét érdemes megőrizni, és erre korszerű és hatékony folyamatokat kidolgozni.

### 3. A MEGOLDANDÓ FELADATOK ISMERTETÉSE

#### 3.1. A membránpórus-nedvesedés jelenségének vizsgáta membránesztilláció esetén

A membránesztillációs vizsgálataim első része a művelet egyik alapvető paraméterének, a folyadék behatolási nyomásnak ( $LEP_w$ ) a meghatározásával foglalkozik. Abban az esetben, ha a membránpórusok már nedvesedtek, csak egy regenerálási eljárás elvégzése után lehetséges további membránesztillációs műveletek elvégzése. Ez gyakorlatilag a nedvesség teljes eltávolítását jelenti a pórusokból, amit általában csak a membrán berendezésből való elárolítása után lehet megfelelően elvégezni. A szakirodalomban gyakorlatilag nem lehet fellelni olyan publikációt, ami teljes egészében erre a problémakörre fókuszálna, illetve alternatívát nyújtana a gyors és hatékony regenerálási eljárásra.

#### **Kapcsolódó feladatok pontokba szedve a következők:**

- Kísérleti berendezés összeállítása és az  $LEP_w$  mérése a szakirodalom alapján – statikus módszer,
- DCMD és VMD kísérleti berendezések összeállítása az új, dinamikus  $LEP_w$  mérési módszerek tesztelésére, hiszterézisgörbe kimérése,
- Regenerálási kísérletek: magas hőmérsékletű és vákuummal törénő szárítás a membránpórusok nedvesedését követően.

#### 3.2. Olaj-víz emulzió szétválasztása vákuum-membránesztilláció segítségével

Ha a betáplált oldatunk valamilyen felületaktív anyagot, illetve szerves fázist tartalmaz, az  $LEP$  értéke drasztikusan csökkenhet. A vizsgálataim során alacsony koncentrációjú model olaj-a-vízben (O/V) emulzió szétválasztását valósítottam meg vákuum-membránesztillációval.

#### **Kapcsolódó feladatok pontokba szedve a következők:**

- $LEP$  érték változásának vizsgálata a model O/V emulzió összetételének függvényében, állandó hőmérsékleten, statikus és dinamikus módszerrel,
- O/V emulzió szétválasztásának vizsgálata vákuum-membránesztillációs berendezéssel,
- A művelet hatékonysága, az előállított desztillátum minőségének analitikai elemzése.

### 3.3. Többlépcsős membrános eljárás zsályahatóanyagok kinyerésére

A membránesztilláció egyik megvalósítási módjának, az ún. ozmotikus desztillációnak az élelmiszeripari alkalmazása egy jelentős kutatási terület. A művelet alacsony hőmérsékleten való elvégzésének lehetősége miatt folyamatosan a kutatások tárgyát képezi. Az élelmiszeripari alkalmazások mellett elvéve találunk kifejezetten gyógynövénykivonatok koncentrálására összpontosító kutatásokat.

A zsályafélék családjának sok tagja ismert gyógy-és fűszernövény, magas antioxidáns tartalommal bírnak, fogyasztják gyógyteaként, de egyéb gyógyhatású készítményként egyaránt. Az egészségre jótékony hatásának a megőrzése céljából egy új, kíméletes és hatékony tartósítási módszer kidolgozására törekedtem.

#### **Kapcsolódó feladatok pontokba szedve a következők:**

- Folyadékfázisú extraktum kinyerése a szárított görög zsálya (*Salvia Fruticosa* Miller) gyógynövény leveleiből,
- Az elkészített extraktum előszűrése mikroszűréssel, a mikroszűrés kritikus és limitáló paramétereinek megállapítása a desztillátum fluxus és a transzmembrán nyomáskülönbség tekintetében,
- Az előszűrt extraktum elősűrítése fordított ozmózissal, a kritikus paraméterek megállapítása,
- Az elkészített elősűrítmény végsűrítése ozmotikus desztillációval,
- A kiindulási extraktum és a termékek összes flavonoid, összes polifenol és antioxidáns kapacitás változásának nyomon követése spektrofotometriás eljárásokkal, valamint a jellemző polifenolok vizsgálata nagy teljesítményű folyadékkromatográfiás analitikai módszerrel.

### 3.4. Meggy-sűrítmény előállítása kapcsolt membrános művelettel, új ozmotikus oldatokkal

Meggy préselése során kinyert meggylé koncentrálását valósítottam meg többlépcsős membrán művelettel. Vásznon történő előszűrés után a meggylevet mikroszűréssel tükrösítettem és hidegen csíráltanítottam, majd pedig két fajta fordított ozmózisos eljárással elősűrítettem. Az így kapott elősűrített meggylevet négy különböző szervesen sóból előállított ozmotikus oldattal sűrítettem végkoncentrációig. Külön fejezetben vizáltam a leghatékonyabbnak bizonyult ozmotikus oldat műveleti jellemzőit a desztillátum fluxusra.

**Kapcsolódó feladatok pontokba szedve a következők:**

- Új ozmotikus oldatok hatékonyságának vizsgálata desztillált vízfluxusra vonatkoztatva,
- A leghatékonyabb ozmotikus oldat felhasználásával,  $2^p$  teljes faktoros analízissel vizsgáltam a kiindulási koncentráció, a beteáplálás hőmérsékletének, és a hőmérséklet különbségnek a szerepét a desztillátum fluxusra,
- Meggylé mikroszűrése, a mikroszűrés ellenállásainak meghatározása,
- Előszűrés két fordított ozmózis konfiguráció végrehajtásával,
- Végűrés négyfajta ozmotikus oldat segítségével,
- A leghatékonyabb ozmotikus oldat anyagátadási jelenségeinek vizsgálata,
- Analitikai vizsgálatok az értékes anyagok vizsgálatára, statisztikai módszerekkel igazolva.



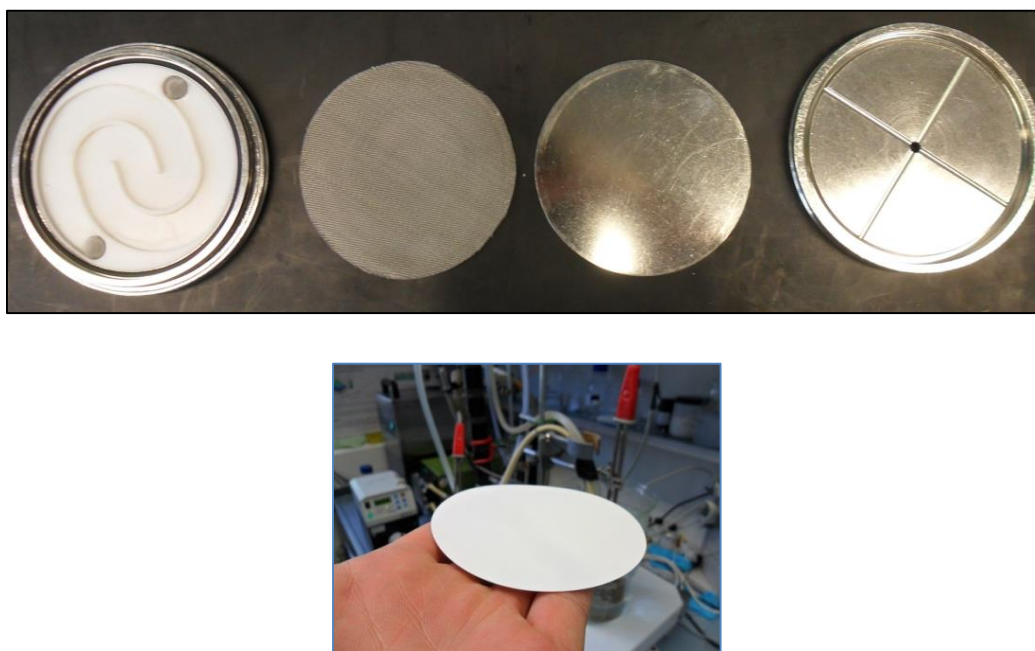
## 4. ANYAG ÉS MÓDSZER

### 4.1. A membránpórus-nedvesedés jelelenségéhez kapcsolódó kísérleti módszerek

Membrán desztilláció során a hidrofób membrán pórusainak nedvesedése nem kívánt, sőt, kifejezetten kerülendő jelenség, így az  $LEP_w$  értékének pontos ismerete a műveleti tervezés során kulcsfontosságú. Ebben az alfejezetben az  $LEP_w$  értékének kísérleti meghatározásához szükséges módszereket kívánom bemutatni. Az alfejezet második részében a már nedvesedett membránok regenerálásának módjait fejtem ki.

#### 4.1.1. Kísérleti berendezés összeállítása és az $LEP_w$ mérése – statikus módszer

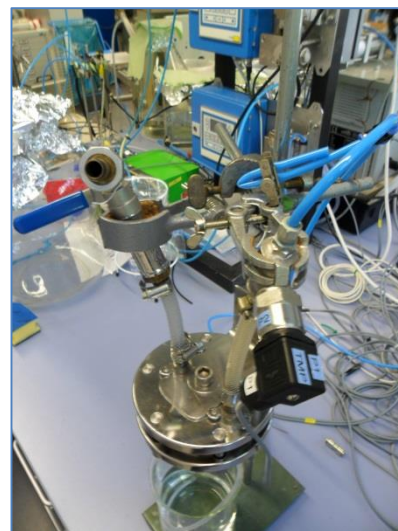
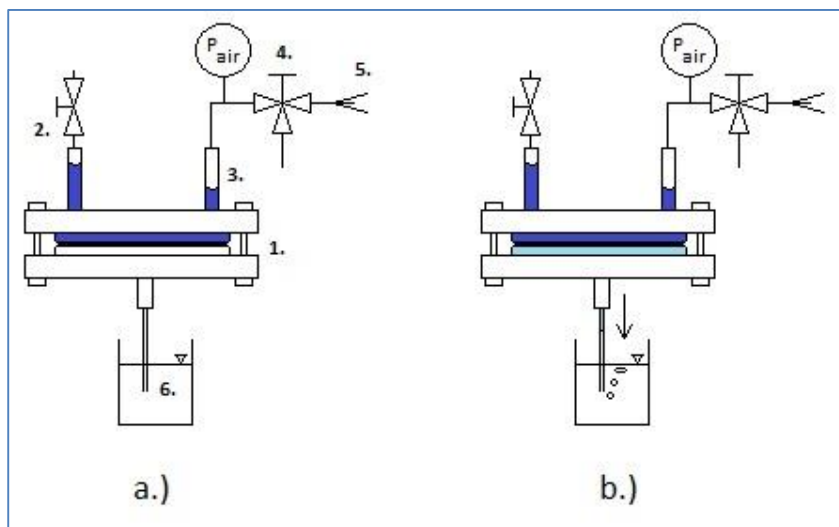
Durapore™ GVPH lapmembrán (Merck Millipore Inc., Billerica, USA)  $LEP_w$  értékét határoztam meg SMOLDER és FRANKEN (1989) alapján. A membrán polivinilidén-fluoridból készült (PVDF), névleges pórusmérete  $0,22\ \mu\text{m}$  és a hasznos membrán felület  $0,00444\ \text{m}^2$  volt. Egy szendvicsmodulban elhelyezve vizsgáltam. A méréseket szobahőmérsékleten végeztem el ( $25^\circ\text{C}$ ). A szendvicsmodul elemeit és a vizsgált lapmembránt az 13. ábra szemlélteti.



13. ábra Szendvics modul fent (betáplálási áramlási csatorna, támasztó réteg, merevítő lemez, permeátum oldali gyűjtő ház) és a vizsgált lapmembrán (Durapore™ GVPH)  $LEP_w$  lent

Az  $LEP_w$  meghatározása az 14. ábrán látható laboratóriumi berendezésen valósult meg. Három párhuzamos mérést végeztem, minden méréshez új membránt használtam. A modul felső részét (betáplálás oldal) feltöltöttem desztillált vízzel, mely így közvetlenül érintkezett a modulban elhelyezett

hidrofób membrán felső felületével. A feltöltést követően a felső rész kilépő csonkját elzártam, ezáltal egy mozdulatlan desztillált víz réteg alakult ki a membrán felső érintkezési felületén, viszont a kapilláris erők miatt pórusait nem nedvesíthette. A desztillátum oldali folyadék elvezető csövet egy, a modul alatt elhelyezett, vízzel feltöltött edénybe vezettem, hogy a nedvesedés után a mozgó folyadékszint által a modulból kipréselt levegő megjelenését láthatóvá tegyem buborékok formájában.



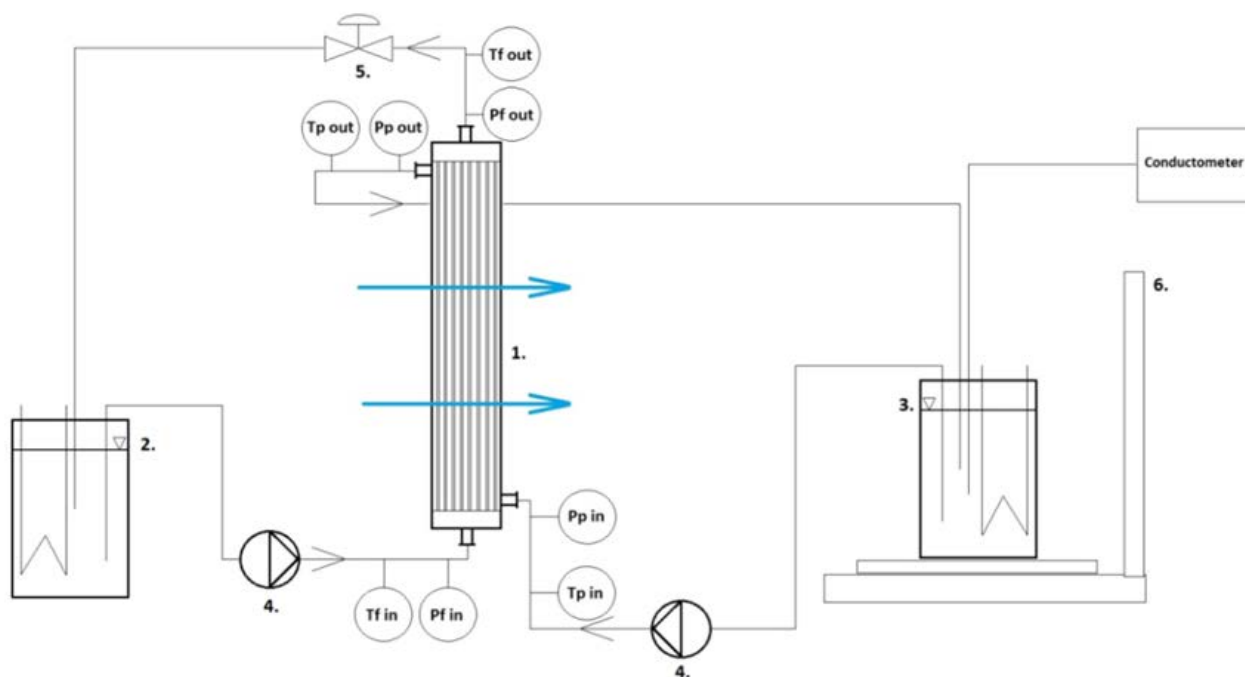
14. ábra Lapmembrán (Durapore™ GVPH)  $LEP_w$  értékének meghatározása statikus módszerrel a.) nedvesedés előtt, b.)  $LEP_w$  pillanatában (1. szendvics modul lapmembránnal, 2. elzáró csap, 3. a membrán betáplálási oldala desztillált vízzel feltöltve, 4. sűrített levegő-szabályozó, 5. sűrített levegő belépése, 6. edény vízzel feltöltve)

Először, a 14. a) ábrán megfigyelhető módon, sűrített levegőt alkalmazva állandó, 0,2 bar túlnyomást fejtettem ki a betáplált vízrétegre, 10 percig. A nyomás aktuális értékét egy nyomásmérő érzékelő (Wika GmbH, Németország) segítségével követtem nyomon, ami egy LAb-manager (HiTech Zang GmbH, Németország) interfészhez volt csatlakoztatva. Ha ez alatt az idő alatt nedvesedés nem történt meg, 5 percenként 0,10 bar-ral növeltem a sűrített levegővel a betáplálás oldali nyomást – így a transzmembrán hidrosztatikai nyomáskülönbséget - egészen addig, míg a desztillált víz a betáplálás oldalról el nem kezdett behatolni a pórusokba, legyőzve a membránpórusok kapilláris erőit. Ekkor a modul alatt elhelyezett, vízzel feltöltött edényben először buborékok jelentek meg, majd egy mozgó meniszkuszt lehetett megfigyelni a membrán desztillátum elvezető csövében (14. b.) ábra). A buborékok megjelenésének pillanatában fenálló nyomáskülönbséget tekintettem a membrán  $LEP_w$  értékének.

## 4.1.2. Kísérleti berendezés összeállítása és az $LEP_w$ mérése – dinamikus módszer

### 4.1.2.1. DCMD elrendezés felépítése és az $LEP_w$ mérése

Az általam kidolgozott új, dinamikus módszerrel MD 020 CP 2N csöves modul (Microdyn-Nadir GmbH, Wiesbaden, Németország)  $LEP_w$  értékét határoztam meg, DCMD elrendezésben. Ez a modul 40 db hidrofób polipropilén (PP) csőmembránt tartalmazott, melyek belső átmérője egyenként 1,8 mm, külső átmérője 2,6 mm, hossza 500 mm, a membrán átlagos pórusmérete  $0,2\ \mu\text{m}$  és az összes, hasznos membránfelület  $0,1\ \text{m}^2$  volt. A vizsgálatokat  $25^\circ\text{C}$ -on végeztem el. Mind a betáplálási, mind a desztillátum oldalon lamináris áramlási körülményeket biztosítottam. A betáplálás és a desztillátum oldali közegek egyenáramban áramoltak - a betáplálás a csövek belsejében, a desztillátum a köpenyoldalon. Mindkét közeg térfogatárama  $36\ \text{Lh}^{-1}$  volt, ezáltal a betáplálás oldalon  $Re_{\text{betáp}}=200$ , és a desztillátum oldalon pedig  $Re_{\text{deszt}}=170$  adódott. A vizsgálatok a 15. és 16. ábrákon bemutatott laboratóriumi berendezésen végeztem el.



15. ábra Csöves membrán modul (MD 020 CP 2N)  $LEP_w$  értékének meghatározása dinamikus módszerrel, DCMD elrendezésben (1. csöves membrán modul, 2. betáplálás, 3. desztillátum gyűjtő edény, 4. laborszivattyú, 5. nyomásszabályozó, 6. digitális mérleg)



16. ábra Csöves membrán modul (MD 020 CP 2N)  $LEP_w$  értékének meghatározása dinamikus módszerrel, DCMD elrendezésben

Az  $LEP_w$  értékének megállapításához a betáplálás oldali nyomást lépcsőzetesen növeltem egy nyomásszabályozó szelep segítségével, manuálisan. A betáplálás  $0,36 \text{ mScm}^{-1}$  vezetőképességű sóoldat volt ( $24,7^\circ\text{C}$ ) (Hanna HI 99301 EC meter, Hanna instruments, Woonsocket, Rhode Island, USA), a nedvesedés pillanatának pontosabb meghatározásához. Feltételeztem, hogy ez az alacsony sótartalom nem okoz szignifikáns változást az  $LEP_w$  értékében, mivel ez a felületi feszültség értékében kevesebb, mint 5%-os eltérést eredményez. A DCMD elrendezés desztillátum oldalán desztillált vizet áramoltattam kevesebb, mint  $0,01 \text{ mScm}^{-1}$  vezetőképességgel ( $25,1^\circ\text{C}$ ) (a Hanna HI 99301 EC meter műszer kimutathatósági értéke alatt). A szűrletfluxus, és ezen keresztül a hiszterézis megállapításához digitális mérleget használtam (Mettler-Toledo, Svájc), mely rögzítette a desztillátum tömegét az idő függvényében. A hőmérséklet és nyomások mérése érzékelők segítségével történt (Wika GmbH, Németország). Mind a digitális mérleg, mind pedig az érzékelők egy Lab-mananger (HiTech Zang GmbH, Németország) interfészhez voltak kapcsolva, amely LabVision (HiTech Zang GmbH, Németország) szoftver segítségével rögzítette az érzékelők jeleit az idő függvényében. Ezek alapján számítottam az  $LEP_w$  pontos értékét majd pedig ábrázoltam a hiszterézisgörbét. Az edények a párolgási veszteség minimalizálása végett lefedtem a kísérletek alatt.

A vizsgálat maga két részletben folyt le: először az  $LEP_w$  meghatározása történt, majd pedig a már nedvesedett membrán hiszterézisének kimérése zajlott le. A közegek áramoltatását a DCMD

eljárás alapján végeztem, hőmérsékletkülönbség nélkül, így desztillátum valójában nem keletkezett, de az áramló közegek viselkedését a membránpórus-nedvesítés szempontjából meg tudtam figyelni.

Az  $LEP_w$  mérése során a betáplálás oldali nyomást emeltem 0,20 bar nyomással, a nyomásszabályozó szelep 5 percenkénti fokozatos elzárásával. A desztillátum oldalon állandó, 0,10 bar túlnyomás uralkodott. Abban a pillanatban, amikor a transzmembrán nyomáskülönbség elérte az  $LEP_w$  értékét, a betáplálási folyadékáram nedvesíteni kezdte a pórusokat és a desztillátum oldali vezetőképesség ugrásszerűen megnőtt, valamint a desztillátum tömege is el kezdett növekedni. Az ebben a pillanatban fenálló transzmembrán nyomáskülönbséget tekintettem az  $LEP_w$  értékének adott hőmérsékleten.

Ezután a hiszterézis kimérése következett. A rendszerben maximálisan létrehozható transzmembrán nyomáskülönbségről fokozatosan csökkentve (0,20 bar), egészen nyomáskülönbség megszűnéséig mértem a desztillátum fluxusokat. A fluxus az egységnyi idő alatt, egységnyi felületen áthaladt szűrletet jelenti (6):

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (6)$$

ahol  $J$  a szűrlet fluxusa,  $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ;  $\Delta m$  a desztillátum tömegének változása, kg;  $A$  a hasznos membránfelület,  $\text{m}^2$ ,  $\Delta t$  a mintavételezési időintervallum, s.

Így ábrázoltam a kapott fluxusértékeket a transzmembrán nyomáskülönbségek függvényében – az  $LEP_w$  mérésekkel együtt – melyből egyértelműen megállapítható a membrán  $LEP_w$  értéke és hiszterézis karaktere.

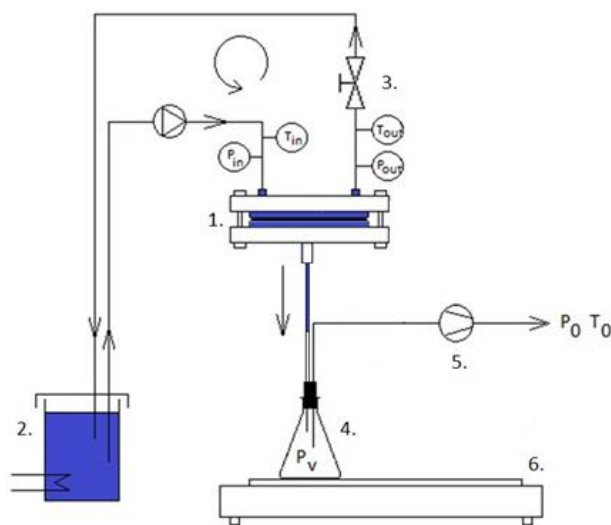
Itt fontos megjegyezni, hogy a csöves membránmodul esetében a statikus módszer kivitelezésére nem került sor, mivel az üreges membránokat eltávolítani csak a modul teljes tönkretételével lehetett volna végrehajtani. Így ebben az esetben csak az új dinamikus módszer, valamint a gyártó által megadott adatok álltak rendelkezésre, melynek pontos mérési módszerét a gyártó nem közölte.

#### 4.1.2.2. VMD elrendezés felépítése és $LEP_w$ mérése

A 17. ábra szemlélteti a kísérleti berendezést az  $LEP_w$  mérésére új, dinamikus módszerrel, VMD elrendezésben. A 4.1.1 alfejezetben már ismertetett lapmembránt és szendvics modult alkalmaztam ebben a konfigurációban is. A betáplálás  $35 \text{ Lh}^{-1}$  térfogatárammal áramlott a modulban, ami  $Re_{\text{betáp}}=900$ , lamináris áramlási jelleget eredményezett. A desztillátum oldalon vákuum szivattyút

(Büchi Labortechnik AG., Model V-700/ V-850, Flawil, Svájc) alkalmaztam, követve a VMD elrendezés követelményeit. Ebben a kialakításban kondenzátorra nem volt szükségünk, mivel az LEP értékig nem képződött folyadékállapotú desztillátum, az LEP értéket elérve pedig a pórusok folyadékfázisú elárasztása következett, így a kondenzátor alkalmazása felesleges. Ebben az esetben is digitális mérleget használtam a fluxus értékének megállapításához, amely a hiszterézisgörbe felállításához volt szükséges.

A betáplálási és desztillátum oldalon elhelyezett nyomás- és hőmérsékletérzékelők, valamint a digitális mérleg is a 4.1.2.1. alfejezetben ismertetett interfészhez voltak kapcsolva.



17. ábra Durapore™ GVPH lapmembrán  $LEP_w$  értékének és hiszterézisének meghatározása VMD elrendezésben, dinamikus módszerrel (1. lapmembrán szendvics modulban, 2. betáplálás, 3. szelep, 4. desztillátum gyűjtő edény, 5. vákuum pumpa, 6. digitális mérleg)

Az  $LEP_w$  kiméréséhez először vákuum nélkül, csak a betáplálás oldali nyomást emeltem 0,20 bar-ral, 5 percenként, egészen 1,20 bar-ig. Ez a nyomásérték volt a 17. ábrán látható kialakításban alkalmazott szivattyú felső korlátja. Mikor elértem az 1,20 bar értéket, és a nedvesedés még nem történt meg, bekapcsoltam a vákuumszivattyút, és innen folytattam a transzmembrán nyomáskülönbség növelést, lépésenként. A maximális vákuumérték, melyet ezzel a felépítéssel el lehetett érni, 60 mbar(a) (-0,94 bar(g) légköri nyomáshoz viszonyított negatív nyomás) volt, így az ebben a rendszerben előállítható, maximális transzmembrán nyomáskülönbség 2,14 bar érték volt. Amikor a betáplálás – legyőzve a kapilláris erőket – nedvesítette a membrán pórusait, egy gyorsan mozgó meniszkuszt lehetett észrevenni a desztillátum oldali elvezetőcsőben, és a szűrlet tömege is növekedni kezdett. Az

ekkor fenálló nyomáskülönbséget tekintettem az  $LEP_w$  értékének. A hiszterézis görbe kimérésénél a 4.1.2.1 fejezetben kifejtett módszert követtem.

### **4.1.3. Nedvesedett membránpórusok regenerálásának lehetőségei**

#### **4.1.3.1. Regenerálás magas hőmérsékleten**

Az  $LEP_w$  meghatározása után a membránok pórusai teljes egészében átnedvesedtek a betáplálási folyadékárammal. Ahhoz, hogy a membránokat újra membránesztillációs célokra használhassuk, elengedhetetlenül szükséges a pórusokban levő nedvesség teljes eltávolítása. Ennek egyik kézenfekvő megvalósítási módja a hőmérséklet emelésével való nedvesség-elpárologtatás, szárítás.

Mindkét vizsgált membrántípus (Durapore™ GVPH lapmembrán és a MD 020 CP 2N csöves membrán) esetében alkalmaztam ezt a módszert. Továbbá ahhoz, hogy az összes nedvességet a lehető leghatékonyabban távolíthassam el a pórusokból, vizsgáltam a nedvesedett membránok etanollal való kezelésének hatékonyságát is. Az etanol „kimossa” a pórusokból a vizet, és magasabb gőztenziója miatt könnyebb annak kihajtása.

Az etanolos öblítés esetében a szárítás előtt 96 v/v%-os etanolt öblítettem át a nedvesedett membránokon 30 percen keresztül, 0,3 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett. Ez után friss, 96 v/v%-os etanolban tároltam egy napig a membránokat. Majd pedig a szárítás következtetett, melyet egy szárítószekrényben végeztem el 50°C-on, 48 óráig. Az 50°C a csöves modul hőtűrése miatt lett kiválasztva, ez volt a maximális üzemeltetési hőmérséklete. A lapmembrán (Durapore™ GVPH) esetében a membránt a szendvics modulból kivettem és csak magát a membránt szárítottam. A csöves membrán modul esetében a membránokat nem tudtam kivenni a modulból, mivel azok gyárilag rögzítve voltak abban, így az egész modult helyeztem a szárítószekrénybe. Három párhuzamos mérést végeztem.

A szárítás után mind az etanolos, mind pedig az etanol nélküli módszer sikerességét ellenőriztem. A regenerálás sikerességét lapmembrán esetében a szendvicsmodulba visszahelyezve, a 4.1.2.2. alfejezetben leírt VMD elrendezésben ellenőriztem, kiegészítve egy kondenzátorral ( $T_{betáp}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $Re_{betáp}=500$ ,  $P_{vákuum}=60$  mbar(a)), alacsony koncentrációjú sóoldat ( $0,36$  mScm<sup>-1</sup>,  $24,7$  °C-on) betáplálása mellett. A csöves membrán modul regenerálásának sikerességét pedig DCMD elrendezésben ellenőriztem a 4.1.2.1. alfejezetben ismertetett üzemeltetési paraméterekkel,  $8^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletkülönbség mellett ( $T_{betáp}=25^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{deszt}=17^{\circ}\text{C}$ ,  $Re_{betáp}=260$ ,  $Re_{deszt}=170$ ), alacsony



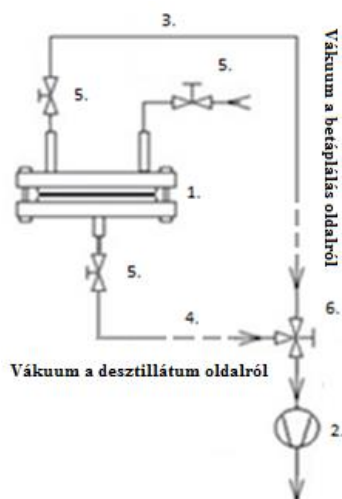
koncentrációjú sóoldattal betáplálásként ( $0,36 \text{ mScm}^{-1}$ ,  $24.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -on). Szükséges volt valódi szétválasztást megvalósítani, hogy lássam, mekkora mértékben lett sikeres a regeneráció.

Mindkét esetben mértem az előállított desztillátum vezetőképességét, és ha ez az érték a műszer kimutathatósági értéke alatt volt ( $0,01 \text{ mScm}^{-1}$ ), akkor a regenerálást sikeresnek tekintettem.

#### 4.1.3.2. Regenerálás vákuum segítségével

A magas hőmérséklet mellett csökkentett nyomású légtérben, azaz vákuum alkalmazásával is növelhetjük a párolgás sebességét, száríthatunk hatékonyan akár szobahőmérsékleten is. Ebben az esetben nem szükséges a rendszer és modulok teljes szétszerelése, emiatt sokkal praktikusabbnak bizonyul. Így vákuum segítségével is vizsgáltam a nedvesedett lapmembrán (Durapore™ GVPH) és csöves membrán modul (MD 020 CP 2N) pórusainak regenerálási lehetőségét, etanolos kezeléssel és kezelés nélkül egyaránt. Az etanolos kezelés eljárása megegyezett a 4.1.3.1. alfejezetben ismertetett eljárással.

A vákuummal megkísérelt nedvesség eltávolítás hatékonyságát annak függvényében is vizsgáltam, hogy a vákuumot a membrán melyik oldalán alkalmazzuk. Három összeállítás adódott: vákuum a betáplálás oldalról, vákuum a desztillátum oldalról, és vákuum mindkét oldalról, egyidőben alkalmazva. Ezek megvalósítását a 18. ábra illusztrálja.



18. ábra Átnedvesedett pórusú membránok regenerálásának vizsgálata vákuum segítségével

(1. átnedvesedett lapmembrán vagy csöves membrán, 2. vákuumpumpa, 3. vákuum alkalmazása a betáplálás oldalról, 4. vákuum alkalmazása a desztillátum oldalról, 5. szelep a levegő térfogatáramának szabályozására, 6. kapcsoló a különböző kapcsolási módok között).



A vákuumos regenerálási eljárás folyamatábrája a M.III. mellékletben található. Az összes kapcsolási mód esete szobahőmérsékleten (25°C) és 150 mbar vákuum alkalmazásával történt (az adott mérési kialakításban és a rendelkezésre álló vákuumpumpával ez volt a legnagyobb vákuumérték, amit elő tudtam állítani). Először egy nagynyomású levegőáramot alkalmaztam mind a betáplálás, mind pedig a desztillátum oldalán, a membrán felületén levő folyadékcseppek eltávolítására. Ezután következett a vákuumos szárítás, mind a három esetet vizsgálva, külön-külön. Először 30 perces kezeléseket alkalmaztam, és ha ez az ellenőrzés során kimutathatóan nem hozott sikert, rendre további 5 perccel növeltem (35, 40, 45 perc) a vákuumozási időt. A regenerálás hatékonyságának sikerességét a 4.1.3.1. alfejezetben leírt módszerrel ellenőriztem. Három párhuzamos mérést végeztem.

#### **4.2. Olaj-víz (O/V) emulzió szétválasztása vákuum-membráendesztilláció segítségével**

Ha egy membráendesztillációs rendszerbe betáplált folyadékáram valamilyen szerves fázist, és/vagy felületaktív anyagot tartalmaz, az LEP értéke drasztikusan megváltozhat (5), és a membránpórusok nedvesedése alacsonyabb transzmembrán nyomáskülönbség mellett megtörténhet. Továbbá, ha olaj-a-vízben emulzióról van szó, a diszpergált olajcseppek koncentrációja és méreteloszlása szintén hatással lehet az LEP értékére, és a szétválasztás mértékére, sebességére.

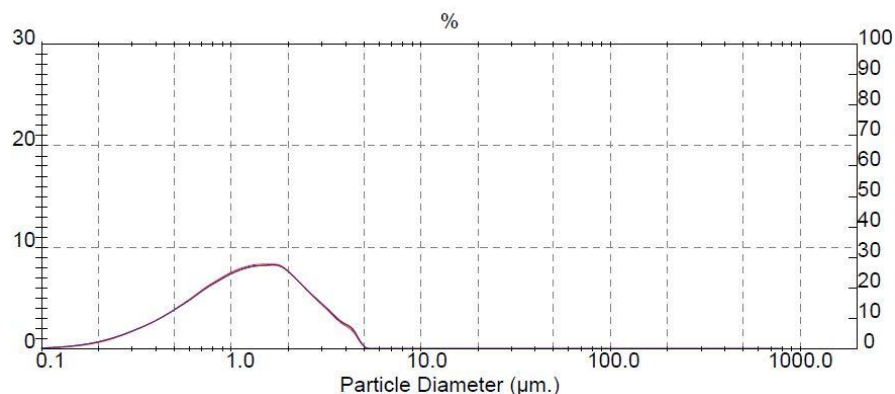
A következő alfejezetben ismertetem azokat az anyagokat és módszereket, melyekkel az LEP változását követtem nyomon a membrán olaj-a-vízben (O/V) emulzióval való érintkeztetése során, statikus és dinamikus módszerrel. Ezek alapvető eszközeit és módszereit már a 4.1-es fejezetben ismertettem, az esetleges eltéréseket ezen alfejezeten belül mutatom be.

Az alfejezet második részében O/V emulzió VMD konfigurációval való szétválasztásához szükséges anyagokat és módszereket, valamint a kísérletek kiértékeléséhez szükséges fogalmakat mutatom be.

##### **4.2.1. LEP érték változásának vizsgálata a model O/V emulzió összetételének függvényében statikus módszerrel**

Az LEP mérést statikus módszerrel a 4.1.1-es alfejezetben bemutatott szendvicsmodulban elhelyezett lapmembránnal és berendezéskialakítással végeztem el. A vizsgálatokhoz szükséges betáplálási emulziót egy EmulsiFlex-C5 (Avestin Inv. Kanada, Ottawa) nagy nyomású homogenizátorral állítottam elő, 50 MPa nyomáskülönbség mellett, desztillált víz és nyersolaj felhasználásával. Egy törzsoldat elkészítése után, hígítással állítottam be a különböző összetételeket, melyek 0-3200 ppm olajkoncentráció között állítottam be, amely értékek beállításához egy összes szerves komponenst elemző műszert alkalmaztam (TOC V CHS instrument, Shimadzu Corp. Japan,

Kyoto). Az elkészült emulziók diszpergált szemcseméret eloszlását egy, a fény szóródása alapján működő („light-scattering”) (MASTERSIZER, Malvern Instrument Ltd, UK, Worcestershire) részecskeméret meghatározóval vizsgáltam. Az emulziókat úgy állítottam be, hogy az átlagos szemcseméret 1,2 – 1,5  $\mu\text{m}$  között legyen (19. ábra). Minden egyes esetben sikerült egy hasonló, monodiszperz emulziót előállítanom.



19. ábra Törzsoldat jellemző részecskeméret-eloszlása; átlagos átmérők:  $D(v, 0.1)=0.43 \mu\text{m}$ ,  $D(v, 0.5)=1.24 \mu\text{m}$   $D(v, 0.9) = 2.85 \mu\text{m}$  (Range Lens: 300RF mm, Beam Length: 2.40 mm, Obscuration: 17.4 %).

Ez a mérettartomány a mérések szempontjából egy viszonylag stabil emulziót eredményezett (egy nap alatt nem képződött szerves felúszó fázis). Egyéb felületaktív anyagot az emulziók stabilitására nem alkalmaztam, mivel ezek közvetlenül befolyásolhatták volna az LEP mérést, így megghiúsítva az olaj valódi hatásának feltérképezését.

#### 4.2.2. LEP érték változásának vizsgálata a model O/V emulzió összetételének függvényében dinamikus módszerrel

A dinamikus módszer megvizsgálásához a 4.1.2.2. alfejezetben bemutatott VMD konfigurációt és szendvicsmodulba elhelyezett lapmembránt használtam. Ezeket a membránokat átnedvesedés után el lehetett dobni, így a mérések párhuzamos ismétlése megvalósítható volt, szemben a 4.1.2.1.-ben taglalt csöves membrán modullal, ahol annak tisztítása az olaj-víz emulzióval való érintkezése után rendkívül körülményes lett volna, és a nehezen visszamosható modullal ismételt mérések nem adtak volna hiteles eredményt.

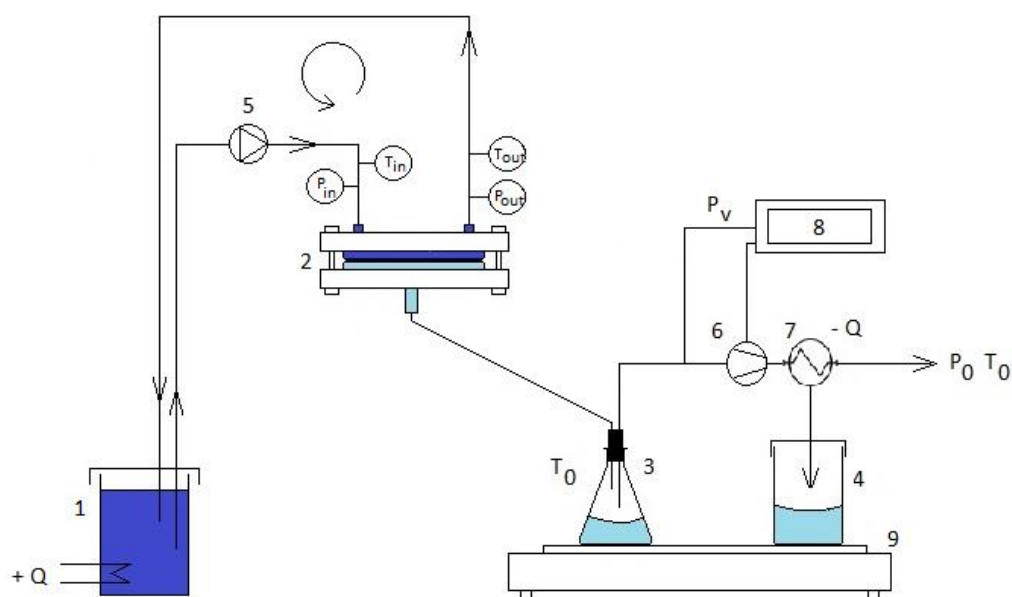
Annak érdekében, hogy az olajtartalom valódi hatását az LEP értékére kimutathassam, ezeket a méréseket a következő, 4.2.3.-as alfejezetben ismertetésre kerülő VMD kísérletek után végeztem el.

Így minden egyes koncentráció mellett a VMD művelet 5 óra hosszat volt üzemeltetve, így szimulálva egy esetleges valódi szeparálási művelet hatását az LEP értékére.

Az emulziók előállítása itt is a 4.2.1. alfejezetben leírt módon történt. A hiszterézis görbék kimérésére itt is sor került a különböző betáplálási összetételek függvényében.

#### 4.2.3. O/V emulzió szétválasztásának vizsgálata vákuum-membránsztyillációs berendezéssel

A kapcsolódó vizsgálatokat a 4.1.2.2. alfejezetben bemutatott VMD elrendezésben végeztem el, kiegészítve a rendszert egy gőzkondenzátorral, mely előállította az átdiffundált gőzfázisú desztillátum folyadék fázisát (20. ábra, 21. ábra).



20. ábra VMD konfiguráció O/V emulzió szétválasztására (1. betáplált O/V emulzió, 2. szendvicsmodul a lapmembránal, 3. elő-kondenzátumgyűjtő, 4. kondenzátum szedőedény, 5. perisztaltikus szivattyú, 6. vákuum szivattyú, 7. kondenzátor, 8. vákuumérték kijelző, 9. digitális mérleg)



21. ábra A vákuum-membrándesztillációs kísérleti berendezés

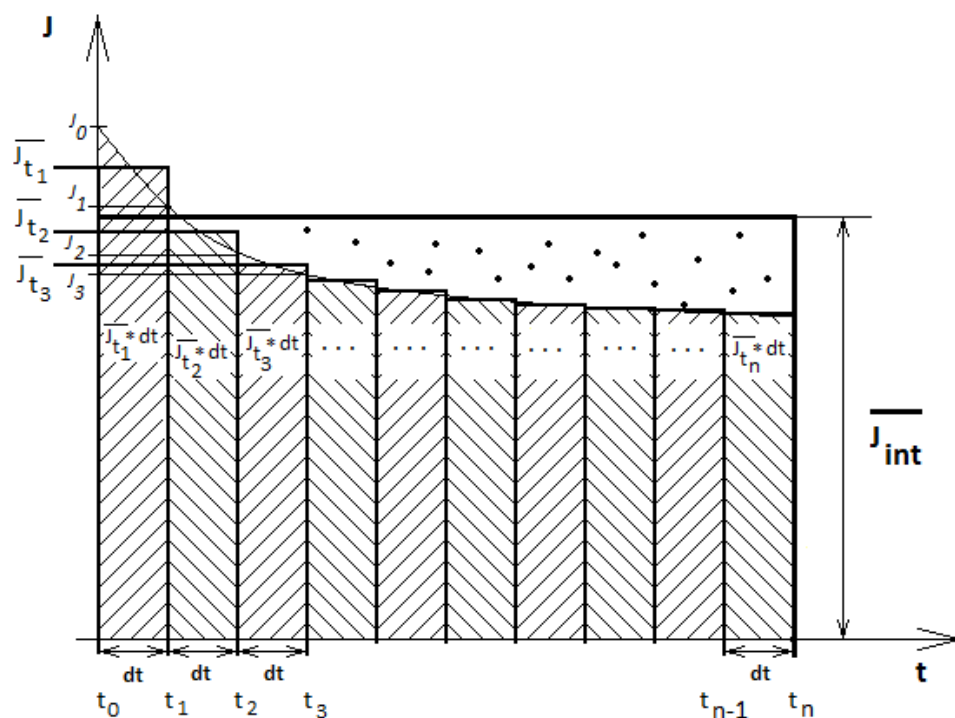
A szükséges hajtóerő létrehozásához a betáplálási hőmérsékletet  $50^{\circ}\text{C}$ -ra állítottam be, és a vákuumoldalon pedig 70 mbar(a) alacsony nyomást alkalmaztam.

Az  $50^{\circ}\text{C}$ -os tiszta vízgőz telítési gőznyomása 122,3 mbar(a) (Antoine- egyenlet). A 24. ábrán látható 3-as jelzésű edényre azért volt szükség, mert a membrán pórusain áthaladt, telített állapotú,  $50^{\circ}\text{C}$ -os desztillátum gőz egy része, érintkezve a környezeti hőmérsékletű ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) modul fém anyagával és desztillátum gyűjtő csővel, kondenzálni kezdett. A vákuumtérben uralkodó nyomásértéket 70 mbar állítottam be, melyhez a  $39^{\circ}\text{C}$  telítési hőmérséklet; ez alapján látszik, hogy a környezeti  $25^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet elegendő a még alacsonyabb nyomásértéken történő kondenzációhoz is. (Ha azt szerettük volna, hogy az összes desztillátumgőz a vákuumtér után kondenzáljon, a vákuumértéket a környezeti hőmérséklethez tartozó telítési gőznyomásérték alá kellett volna vinni ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ; 31 mbar(a)), ami ebben a konfigurációban nem volt megvalósítható). Az esetleg még fennmaradt desztillátum gőzök a vákuum szivattyú után, légköri nyomáson egy  $17^{\circ}\text{C}$ -os vízűtő kondenzátorban kondenzáltak.

A kondenzáció hatékonyságát előzetesen ellenőriztem, mely során mértem a betáplálás kiindulási és végső tömegét, továbbá a kapott desztillátum tömegét. Ebből tudtam párolgási veszteséget számolni, mely veszteség minden esetben 5%-os érték alatt volt.

Mindkét szedőedény egy digitális mérlegen volt elhelyezve, és ez a mérleg rögzítette a desztillátum tömegének változását az idő függvényében, melyből a (6)-es egyenlet alapján a pillanatnyi

desztillátum fluxus számítható volt. Majd egy teljes, 5 óra hosszúságú művelet után a kapott fluxus adatokból, a 22. ábrán látható módszerrel egy átlagos, ún. integrált fluxusértéket számítottam.



22. ábra Integrált fluxusérték képzése

Fontos megjegyezni, hogy az előállított desztillátum mennyisége (kb. 5 óra alatt 150 g desztillátum) a kiindulási betáplált elegy mennyiségének (5 kg) hozzávetőlegesen a 3%-a volt, így ezt az eljárást „total recycle” eljárásmodnak tekintettem, ezzel azt feltételezve, hogy a betáplálás összetétele állandó. Ezek alapján, a folyamat során ezt a minimális koncentrációnövekedést nem tekintettem szignifikáns tényezőnek.

A különböző betáplálási összetétel előállításához, és a kapott desztillátum, valamint sűrítmény minőségi meghatározásához a 4.2.1. alfejezetben bemutatott TOC és részecskeméret meghatározót használtam.

### 4.3. Anyagok és módszerek többlépcsős membrános eljárással való zsályahatóanyagok kinyerésére

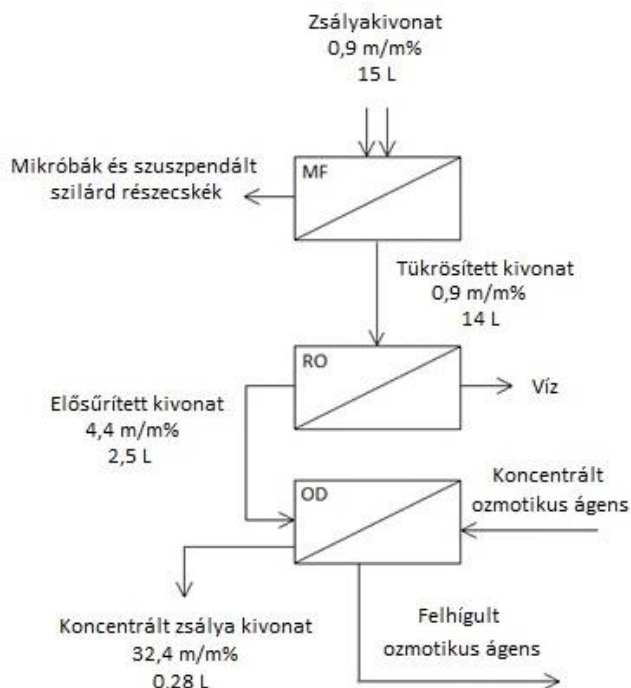
A következő alfejezetben a zsályakivonat kéméletes előállításához szükséges anyagokat és módszereket ismertetem.

#### 4.3.1. Felhasznált növényi részek és az extrakciós módszer

A kísérletekhez szükséges görög zsálya (*S. fruticosa* Miller) a természetes élőhelyéről, Törökország nyugati, mediterrán éghajlatú területéről származott. A gyűjtése után a levelek szárítását levegőn, szobahőmérsékleten, árnyékos helyen végeztem el, annak egyensúlyi nedvességtartalmáig (~8 g/100 g). Az extrakciós eljárás egy egyszeri, forróvizes extrakció volt (80°C), 1 óra extrakciós idővel. Az alkalmazott oldószerarány 4 g száraz levél/100 mL forró víz volt. Az extrakció során a főzetet termosztáltam folyamatos keverés mellett, majd pedig egy 20 µm-es pórusméretű papírszűrőn átszűrtem a nagyobb levéldarabok és egyéb szilárd szennyeződések eltávolítása céljából. Az extrakció után 15 L, 0,9 m/m% szárazanyag tartalmú extraktumot kaptam, mely érték megállapításához egy kézi refraktométert használtam (Pal-α pocket, Atago, Tokyo, Japan).

#### 4.3.2. Alkalmazott membrán műveletek

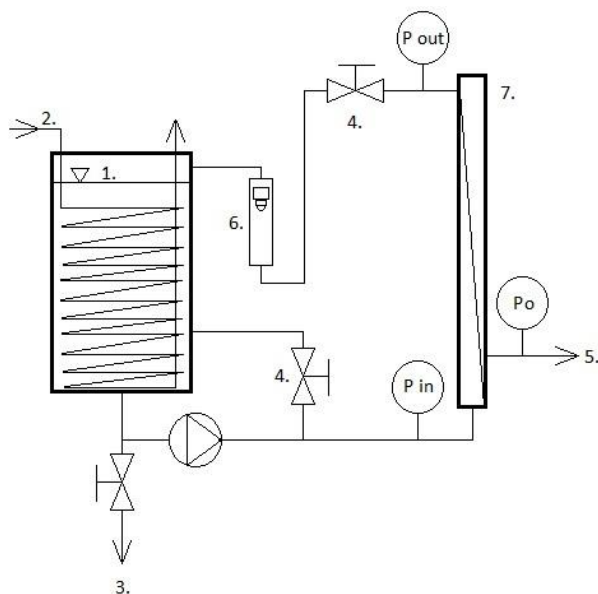
A 23. ábra mutatja az alkalmazott kapcsolt membrános művelet folyamatábráját.



23. ábra Kapcsolt membrán művelet zsályakivonat koncentrálására

A folyamat három műveleti egységből épül fel: egy mikroszűrésből (MF), egy fordított ozmózisból (RO) és egy ozmotikus desztillációs eljárásból (OD). A mikroszűrés célja a hideg csíráatlanítás, illetve a visszamaradt kisebb növényi részek eltávolítása. A fordított ozmózissal egy elősűrítési lépést hajtottam végre, végül pedig az ozmotikus desztilláció célja volt a végsűrítmény előállítása.

A 24. ábra mutatja a mikroszűrő és a fordított ozmózis berendezés felépítését. Az eljárás kezdete előtt az (1) jelű betáplálási tartályba töltöttem az extrakció során nyert friss zsályakivonatot. A (2) jelű hűtőrendszerrel tartottam az állandó működési hőmérsékletet. A (3) jelű elvezető csapon vezettem el a folyamat végén a retentátumot. A megfelelő transzmembrán nyomáskülönbséget, azaz a hajtóerőt a (4)-es jelű nyomás szabályozó szelepekkel állítottam be, az (5)-ös jelű elvezető cső a permeátum folyamatos elvételét szolgálta. A (6)-os jelű rotaméter a recirkulációs térfogatáram beállítását és ellenőrzését szolgálta. A (7)-es jelű membránbefogó modul tartalmazta a mikroszűrő kerámia csőmembránt  $0,45\ \mu\text{m}$  átlagos pórusmérettel,  $0,125\ \text{m}^2$  aktív szűrőfelülettel (Schumasiv, Pall Corporation, NY, USA), ami fordított ozmózis során egy ACM2 jelzésű lapmembrán modult jelentett  $0,18\ \text{m}^2$  aktív szűrőfelülettel, 93%-os sóvisszatartással (DDS, Silkeborg, Dánia).



24. ábra Mikroszűrő és fordított ozmosisos berendezés működési elve (1. betáplálási tartály, hűtőrendszer, retentátum elvétel, 4. nyomás szabályozó szelepek, 5. permeátum elvétel, 6. rotaméter, 7. membrán befogó modul az MF, vagy RO membránnal)

A mikroszűrés művelete  $30^\circ\text{C}$ -on zajlott, a rögzített recirkulációs térfogatáram  $500\ \text{Lh}^{-1}$  volt. A fordított ozmózis szintén  $30^\circ\text{C}$ -on zajlott, rögzített,  $600\ \text{Lh}^{-1}$  térfogatáram mellett.

A permeátum fluxus megállapítását meghatározott időközönként, „köbözéssel” végeztem, azaz mértem az egységnyi idő alatt képződött szűrlet térfogatáramát, és a (7)-as egyenlet alapján számítottam ki:

$$J = \frac{V_p}{At} \quad (7)$$

ahol  $J$  a permeátum fluxus,  $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ,  $V_p$  permeátum térfogata, L;  $A$  a hasznos membránfelület,  $\text{m}^2$ ,  $t$  a mérési időintervallum, h.

Továbbá egy úgynevezett sűrítési arányt („*volume reduction factor*” – VRF) is definiláltam és használtam a jelenségek megfelelő szemléltetése céljából (8):

$$VRF = \frac{V_{Betáp}}{V_{Ret}} \quad (8)$$

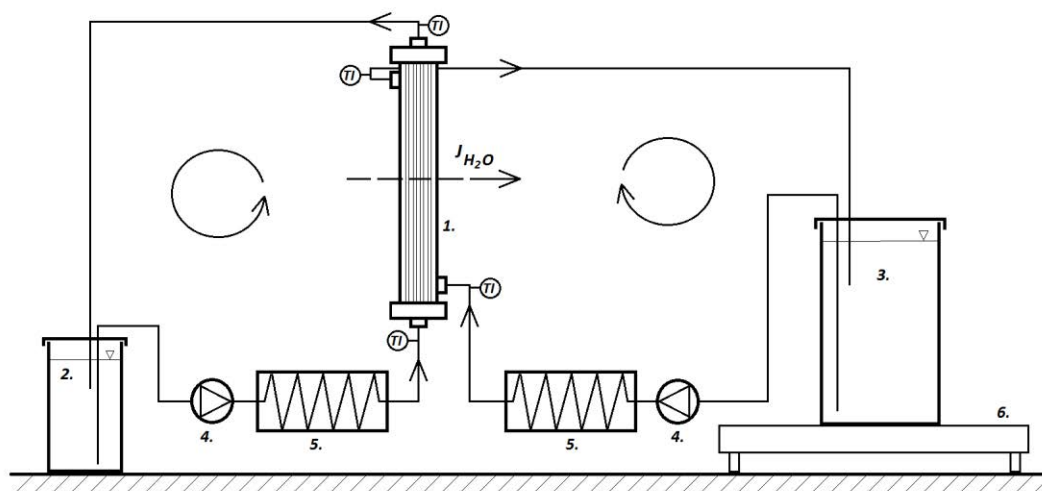
ahol  $V_{Betáp}$  a betáplálás kiindulási térfogata,  $V_{Ret}$  pedig a retentátum végső térfogata.

Mind a mikroszűrés, mind pedig a fordított ozmózis méréseim során törekedtem arra, hogy meg tudjam határozni az ún. kritikus és limitáló fluxus értékeit, valamint az ehhez tartozó transzmembrán nyomáskülönbségeket, melyhez a következő módszert alkalmaztam. A betáplálás betöltése után „total-recycle” módban üzemeltettem a berendezéseket, ami azt jelentette, hogy a képződő szűrletet visszavezettem közvetlen a betáplálási tartályban. Így mértem különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett a fluxust. Ez a módszer lehetővé teszi a fluxusértékek vizsgálatát úgy, hogy a növekvő betáplálás koncentráció hatását a folyamatos visszavezetéssel ki tudjuk küszöbölni, azaz állandó értéken tartani.

Mikroszűrés esetén a kiindulási transzmembrán nyomáskülönbség 0,3 bar volt, és ezt a hajtóerőt 30 perces időközönként 0,5 bar értékkel növeletem. A 30 perc elegendő volt a stacionárius körülmények létrehozásához. Fordított ozmózis esetén a kiindulási transzmembrán nyomáskülönbség 13 bar volt, és ezt az értéket pedig 5 bar-ral növeltem, szintén 30 perc elteltével. A kapott értékeket egy diagrammon szemléltetem. Azt a pontot, ahol a permeátum fluxus és a transzmembrán nyomáskülönbség közötti függvénykapcsolat elveszti linearitását, jelöltem meg kritikus fluxusnak, és ahol a fluxus értéke függetlenné válik a transzmembrán nyomáskülönbségtől, limitáló fluxusnak neveztem.

Az ozmotikus desztilláció a 25. ábrán szemléltetett berendezésen zajlott le.





25. ábra Ozmotikus desztillációs berendezés felépítése (1. membrán modul, 2. betáplálási tartály, 3. ozmotikus ágens tartály, 4. perisztaltikus szivattyúk, 5. hőcserélők, 6. digitális mérleg)

A feladathoz az (1)-es jelű, mikroszűrő polipropilén csőmembránt használtam (MD 020CP2N, Microdyn-Nadir GmbH, Wiesbaden, Németország), mely  $0,1 \text{ m}^2$  hasznos membránfelülettel,  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ -es átlagos pórusmérettel rendelkezett. A műveletet szakaszos műveletként, szobahőmérsékleten,  $25^\circ\text{C}$ -on végeztem el. A membrán csőveiben áramlott az elősűrített zsályakivonat, a köpenytérben pedig az ozmotikus oldat. A recirkulációs térfogatáram a membrán mindkét oldalán  $30 \text{ Lh}^{-1}$  volt, a közegeket ellenáramban áramoltattam. Ozmotikus ágensként  $\text{CaCl}_2$  oldatot használtam, kiindulási koncentrációja telített volt ( $42 \text{ m/m}\%$ ,  $25^\circ\text{C}$ -on). Az ozmotikus oldat kiindulási mennyisége négyszer nagyobb volt ( $10 \text{ L}$ ), mint az elősűrített zsályakivonaté ( $2,5 \text{ L}$ ), azért, hogy az ozmotikuss ágens hígulása okozta hajtóerőcsökkenés hatása minimális legyen. Mind a betáplálási zsályakivonat, mind pedig az ozmotikus oldat tartályát a párolgási veszteség hatásának minimalizálása céljából lefedtem. A (6)-os jelű digitális mérleg rögzítette az ozmotikus oldat tömegének változását az idő függvényében, amiből a 4.1.2.1-es fejezetben fellelhető (6)-os egyenlet alapján a desztillátum fluxusértékek számíthatóak voltak.

### 4.3.3. Alkalmazott analitikai módszerek a bioaktív komponensek vizsgálatára

#### 4.3.3.1. Spektrofotometriás eljárások az összes polifenol tartalom, az összes flavonoid tartalom és antioxidáns kapacitás meghatározásához

Az összes polifenol tartalom (TPC – total phenolic content) mérését a SINGLETON és ROSSI (1965) által használt, módszerrel végeztem el. A módszer elnevezése nem teljesen pontos, mivel nemcsak a fenolok, hanem a vízzoldható, elektronátadásra képes antioxidánsok vizsgálatára is alkalmas (HEGEDŰS 2012).  $765 \text{ nm}$ -es hullámhosszon határoztam meg spektrofotometriás készülékkel

(Shimadzu UV-Vis160A, Japán). A kapott értékeket galluszsav-egyenértékre határoztam meg (mg GSE/ml kivonat).

Az összes flavonoid tartalom (TFC – total flavonoid content) meghatározását a következők alapján történt (CHANG et al. 2002). A minta abszorbanciáját 510 nm-en mértem meg, és a kapott koncentráció értéket (+) katechin egyenértékben fejeztem ki (mg (+) KE/mL kivonat).

Blois alapján az antioxidáns kapacitást a stabil DPPH gyök megkötésén alapuló módszer segítségével határoztam meg (BLOIS 1958). A reakció a következőképpen zajlik: a sötétlila színű gyök antioxidánsokkal reagálva elveszti színét. Széles körben alkalmazzák, mert a molekula kereskedelmi forgalomban kapható, stabil, kevésbé reakcióképes és kevésbé agresszív, ami a lezajló reakció során hasznos, a mérés egyszerű (HEGEDŰS és STEFANOVITS-BÁNYAI 2012).

#### **4.3.3.2. Polifenolok vizsgálata nagy teljesítményű folyadékkromatográfiás analitikai módszerrel**

A polifenolok vizsgálatát nagy teljesítményű folyadékkromatográfiás analitikai módszerrel (HPLC) végeztem el. A polifenolok HPLC-s vizsgálatához a következő mintaelőkészítési módszert alkalmaztam. 0,5 mL mintához 40 mL, 65,5%-os metanolt adtam hozzá, mely 1 gL<sup>-1</sup> BHT-tartalmazott. Óvatos keverés mellett 10 mL 6 mólos HCl oldatot adtam hozzá. Minden lépés során nitrogén buborékolttam át a mintán, 60 s-ig. Ezután 15 perces ultrahangos kezelés következett, majd hagytam visszahűlni szobahőmérsékletre a mintát. Továbbá, metanolt adtam a mintához úgy, hogy a mintát 100 mL-re egészítettem, majd pedig egy 0,45 µm pórusméretű szűrőn szűrtem át (Macherey Nagel, Németország). A kromatografikus szétválasztás mintabevitelét egy 20AD (Shimadzu, Japán), automata mintaadagoló látta el (SIL-20A Shimadzu, Japán). Az alkalmazott oszlopok: (Lichro-CART® 250-4 250 mm x 4mm 5 µm Nucleosil® 5C 18), továbbá egy 30°C oszlop termosztáló berendezés (CTO-20Ac, Shimadzu, Japán). Az egyes csúcsokat egy SPD-M20A diódasoros detektorral (Shimadzu, Japán) állapítottam meg, melyet egy LC Solution nevű szoftverrel értékeltem ki.

Mobil fázisként a következő keverékeket használtam: víz/ecetsav/metanol (88/2/10 v/v/v – „Solvent A”) és metanol/ecetsav/víz (90/2/8 v/v/v – „Solvent B”). 0,9 mL min<sup>-1</sup> térfogatáram mellett a következő beállítást használtam: kezdeti A:B 100:0, 15 percnél A/B 85:15, 25 percnél A:B 50:50, 35 percnél A:B 30:70, 50 percnél 25:75 és 55 percnél A:B 0:100.

Az egyedi polifenolos vegyületek megállapításához a következőket végeztem el. A minta 20  $\mu\text{L}$ -ét vittem fel az oszlopokra, és az elkülönülő csúcsok a saját hullámhosszikon a maximum abszorbanciánál elemeztem ki (280 nm - heszperetin, 320 nm - kávéssav, p-kumársav, ferulasav, rozmaringsav, 335 nm – apigenin, 350 nm – rutin).

#### 4.4. Új ozmotikus oldatok vizsgálata

##### 4.4.1. Különböző ozmotikus oldatok hatékonyságának összehasonlítása

A vizsgálatok végrehajtásához szükséges szervesetlen sókat szilárd, kristályos formában szereztem be, majd készítettem belőle ioncserélt víz hozzáadásával telített oldatokat. Az 1. táblázat mutatja a felhasznált szervesetlen sók oldhatóságát. Az elkészített oldatokat a 25. ábrán bemutatott laboratóriumi ozmotikus desztillációs berendezésen vizsgáltam. Minden oldatból 1000 g mennyiséget állítottam elő, és ezeket vizsgáltam 30°C-on. A desztillátum fluxusok megállapításához itt is a 4.3.2-es alfejezetben kifejtett módon jártam el.

1. táblázat vizsgált szervesetlen sók oldhatósága (30°C, 101,3 kPa) (PERRY 1984)

Szervesetlen sók	Oldhatóság 30°C-on, g/100g víz	Oldhatóság 30°C-on, m/m%
$\text{CH}_3\text{COOK}$	283,8	73,95
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	241,8	70
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	152,6	60,41
$\text{K}_2\text{CO}_3$	113,7	53,2
$\text{CaCl}_2$	102	50
$\text{NaNO}_3$	96	48,98
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	78	43,8
$\text{KNO}_3$	45,8	31,41
$\text{NaCl}$	36,3	26,63

##### 4.4.2. Kiválasztott ozmotikus oldat esetén a desztillátum fluxusára ható műveleti paraméterek hatásának vizsgálata

A különböző ozmotikus ágensek által maximálisan kinyerhető desztillátum fluxus alapján kiválasztottam a leghatékonyabbat. Ezt követően ehhez kapcsolódóan kiválasztottam azokat a műveleti paramétereket, melyek az irodalom alapján a legnagyobb hatást fejthetik ki. Ezek a betáplálás hőmérséklete, az ozmotikus ágens koncentrációja, és a betáplálás és az ozmotikus oldat

hőmérsékletének különbsége. A szakirodalmi adatok alapján,  $\text{CaCl}_2$  ozmotikus oldat eredményei alapján várható volt mind a három szignifikáns hatása.

A  $2^p$  típusú teljes faktoranalízis kísérletterv alapján elvégzett mérések eredményeinek kiértékelésére regressziós elemzést alkalmaztam. A regressziós elemzés lehetővé teszi a vizsgált faktorok (műveleti paraméterek) hatásának modellezését a vizsgált értéktartományon belül. A regressziós elemzés nem csak az egyes faktorok főhatását, hanem azok kölcsönhatását, vagy más néven együttes hatását is figyelembe veszi (ún. interakciós hatás).

A hatások vizsgálatához variancia analízist (ANOVA) is elvégeztem, mely lehetővé teszi a faktorszintek váltása következtében előállt szórásnak és a kísérlet szórásának az összehasonlítását. Ennek segítségével meghatározható, hogy az egyszerű hatásszámítással kimutatott főhatások és kölcsönhatások a faktorok és kombinációik tényleges befolyását mutatják-e, vagy egyszerűen csak a véletlen változékonyságnak tudhatóak be.

Három paraméter esetén ez tizenegy mérési pontot jelent; nyolcat a szélső értékek különböző kombinációival és három ismétlést a középpontban. A műveleti paraméterek értékeit a 2. táblázat foglalja össze, a kísérletterv menetét az M.IV. melléklet mutatja be. A választott betáplálás hőmérséklet felső határa az értékes komponensek megőrzése céljából általában megjelölt hőmérsékletet választottam. Hőmérsékletkülönbségnek pedig a rendelkezésre álló hűtőkapacitás szabott határt, mivel ebben az esetben a legalacsonyabb ozmotikus oldat hőmérséklet  $17^\circ\text{C}$  hőmérsékletet jelentett (ez volt a minimum, amit a működő rendszerben tartósan fennt tudtam tartani).

A kiválasztott koncentrációkat telítettségi értékben, százalékosan adtam meg. A szakaszos folyamatból folytonos rendszerbe történő váltásban a felhíguló ozmotikus oldatnak találnunk kell egy olyan reális minimum koncentrációt, mellyel a művelet gazdaságosan elvégezhető. Ezért választottam a 25%-ot alsó határnak, mert ez alatt a folyamat már túlságosan lelassul, és semmiféleképpen nem működhet gazdaságosan.

2. táblázat. 2p típusú kísérletterv paramétereinek értékei

Normál érték	$\Delta T$ , °C	Telítettség $C_{\text{sóoldat}}$	$T_{\text{betáp}}$ , °C
+	15	100%	42
-	5	25%	32
0	10	62,5%	37

#### 4.5. Meggysűrítmény kémleletes sűrítése kapcsolt membrános eljárással

##### 4.5.1. Meggy, mint alapanyag

Az Oblacsinszka fajtájú meggyet Újfehértóról szállítottam, és préselés útján nyertem ki belőle a levét. A kimagozott és ledarált meggyet enzimes kezelés után egy átalakított szőlőprésszel kezeltem, és a kapott meggylevet ezután sűrű szövésű vásznon átszűrtem a durvább lebegő anyagok eltávolítása céljából. A kapott szűrletet kiporcióztam, majd pedig fagyasztva tároltam a vizsgálat napjáig. Felolvasztáskor 4°C-os hűtőbe tettem, és igyekeztem elkerülni a fénnel való érintkezés lehetőségét.

##### 4.5.2. Membrántechnológia

A meggysűrítés vizsgálatokat a zsályakivonat koncentráálásához felhasznált berendezésekkel végeztem el, hasonló műveleti körülmények mellett (4.3.2. alfejezet). A 24. ábrán bemutatott mérési elrendezésben a lapmembrán modul mellett egy spirál tekercs modult is vizsgáltam (MFT Köln, CD1TYP3, Németország). Az alkalmazott recirculációs térfogatáram  $500 \text{ Lh}^{-1}$ , a műveleti hőmérséklet 30°C, és a transzmembrán nyomáskülönbség kiindulási 40 bar volt. Az ellenállások kiszámolásához MD ALAM (2013) munkájában bemutatott módszert alkalmaztam.

Vízaktivitás méréseket végeztem egy Novasina LabMASTER-aw (Novasina AG, Lachen, Svájc), különböző koncentrációjú  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$  és meggylé vízaktivitásának, és abból gőznyomásának megállapításához.

A dinamikus viszkozitások megállapítására Thermo Haake RotoVisco rotációs viszkoziméter segítségével történt a  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$  és meggylé viszkozitásainak meghatározására.

##### 4.5.3. Mikrobiológiai vizsgálatok

A mikrobiológiai vizsgálatok során fel kívántam térképezni, hogy a mikroszűrés művelete milyen hatékonysággal távolítja el a meggylében előforduló mikroorganizmusokat, melyek ronthatják a termék

minőségét, csökkenthetik eltarthatóságát, esetleg patogének. Ennek céljából ISO szabvány szerinti összecsíraszámot és ozmofil élesztő- és xerofil penészgombaszámot végeztem el tenyésztés és lemezöntéssel. A preparált mintákat aseptikus körülmények mellett vettem le, és a szabvány szerint inkubáltam 37°C-on 18-24 órát, majd 22°C-on 3-5 napot.

#### **4.5.3.1. Összecsíraszám meghatározása lemezöntéssel**

A mosásra használt ioncserélt víz és a meggylé összecsíraszám meghatározását az MSZ ISO 4833:2003 szabványa alapján végeztem el. Sós peptonoldattal véghezvitt tízszeres hígítási sorral, tripton-glükóz-élesztőkivonat (TGY) agaron (Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol Agar, 1.00466, Merck) lemezöntéssel végeztem el a vizsgálatot. A kapott eredményt CFU/ml mértékegységben adtam meg.

#### **4.5.3.2. Ozmofil élesztő- és xerofil penészgombaszám meghatározás lemezöntéssel**

A mosásra használt ioncserélt víz és a meggylé ozmofil élesztő- és xerofil penészgombaszám tenyésztés lemezöntéssel (ISO 21527-2:2008) DRBC agaron, Sós peptonoldattal véghezvitt tízszeres hígítási sorral (Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol Agar, 1.00466, Merck) valósítottam meg. A kapott eredményt CFU/ml, illetve logCFU/ml mértékegységben adtam meg.

### **4.6. Meggylé analitikai vizsgálatok**

A meggylé esetében összes polifenol tartalmat és antioxidáns hatást vizsgáltam. Az összes polifenol tartalmat a 4.3.3.1-es alfejezet alapján határoztam meg.

#### **4.6.1. Meggylé antioxidáns kapacitása FRAP módszer szerint**

A FRAP értékek meghatározása spektrofotometriásan ( $\lambda=593$  nm) történt (Benzie and Strain, 1996). Az eredményeket L-(+) aszkorbinsavval készített kalibrációs görbe segítségével értékeltem ki.

## 5. EREDMÉNYEK

### 5.1. A membránpórus-nedvesedés jelenségéhez kapcsolódó kísérleti eredmények

#### 5.1.1. $LEP_w$ kísérleti meghatározásának eredményei statikus módszerrel

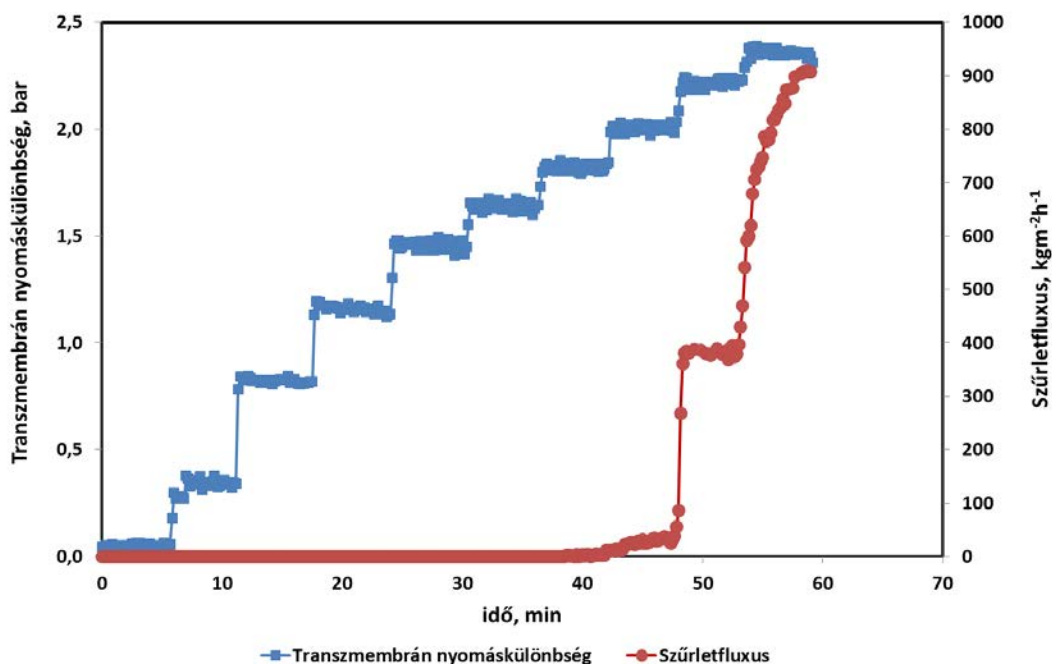
Az  $LEP_w$  kísérleti értékének meghatározásához három párhuzamos mérést végeztem, minden méréshez új Durapore™ GVPH lapmembránt használtam a 4.1.1. alfejezetben leírt módon. Így az  $LEP_w$  értékét  $2,37 \pm 0,025$  bar-nak határoztam meg. Ha összehasonlítjuk az irodalomban fellelhető  $2,29 \pm 0,03$  bar mérési eredménnyel eredménnyel (Izquierdo-Gil, 1999 ). láthatjuk, hogy az általam mért eredmény közel megegyezik ezzel, alátámasztva a statikus módszer reprodukálhatóságát és mérési eredményeim megbízhatóságát. Ez fog alapjául szolgálni az új, dinamikus módszer által kapott eredményekkel való összehasonlításhoz.

Összehasonlítva viszont a gyártó által közzétett, 2,04 bar értékkel, az általam kapott érték közel 15%-os pozitív eltérést mutat. A gyártó nem tette közzé a mérési módszerét, így ennek az eltérésnek a pontos okáról adekvát módon nyilatkozni nem lehet - feltehetően a módszerek eltérésében lehet különbség.

#### 5.1.2. $LEP_w$ kísérleti meghatározásának eredményei dinamikus módszerrel

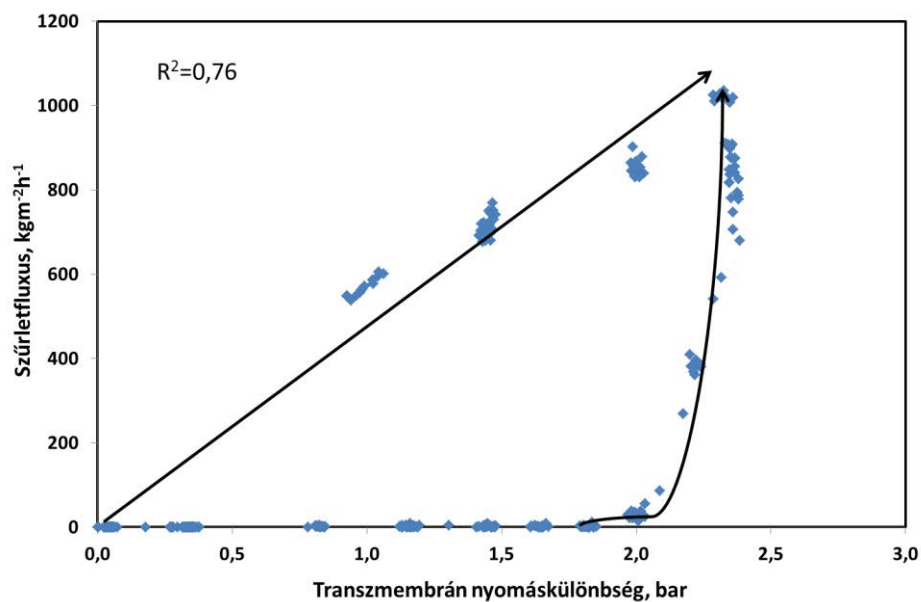
##### 5.1.2.1. VMD elrendezés eredményei és a hiszterézis megállapítása

A 26. ábra az  $LEP_w$  mérések eredményét mutatja Durapore™ GVPH lapmembrán esetén, dinamikus módszerrel, VMD elrendezésben. Ha szemügyre vesszük, láthatjuk, hogy az adott mérési esetben  $1,82 \pm 0,1$  bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett egy enyhén növekvő szűrletfluxus volt érzékelhető. Ezt az értéket vehetjük a nedvesedési nyomás, azaz az  $LEP_w$  értékének, itt kezdődött a pórusok lassú, de folyamatos nedvesedése. Ha összehasonlítjuk a M.II.-ben feltüntetett értékekkel (2,04/  $2,29 \pm 0,03$  bar gyártói adat/kísérleti eredmény), valamint az általam mért statikus módszerrel ( $2,37 \pm 0,025$  bar) láthatjuk, hogy ez az eredmény egyértelműen eltér ezektől. Ez arra enged következtetni, hogy a módszernek, mint olyan, határa van az  $LEP_w$  értékére, valódi mérési körülményeket szimuláló módszer esetén a nedvesedés hamarabb történik meg, ami fokozott figyelmet igényel a művelet végrehajtása során.



26. ábra Szűrletfluxus az idő függvényében, növekvő transzmembrán nyomáskülönbség mellett lapmembrán (Durapore™ GVPH) esetén, szendvics modulban, VMD konfigurációban

A 27. ábra a lapmembrán hiszterézisét illusztrálja. Jól látszik, hogy az illesztett egyenes ebben az esetben  $R^2=0,76$  korrelációs együtthatót eredményezett.



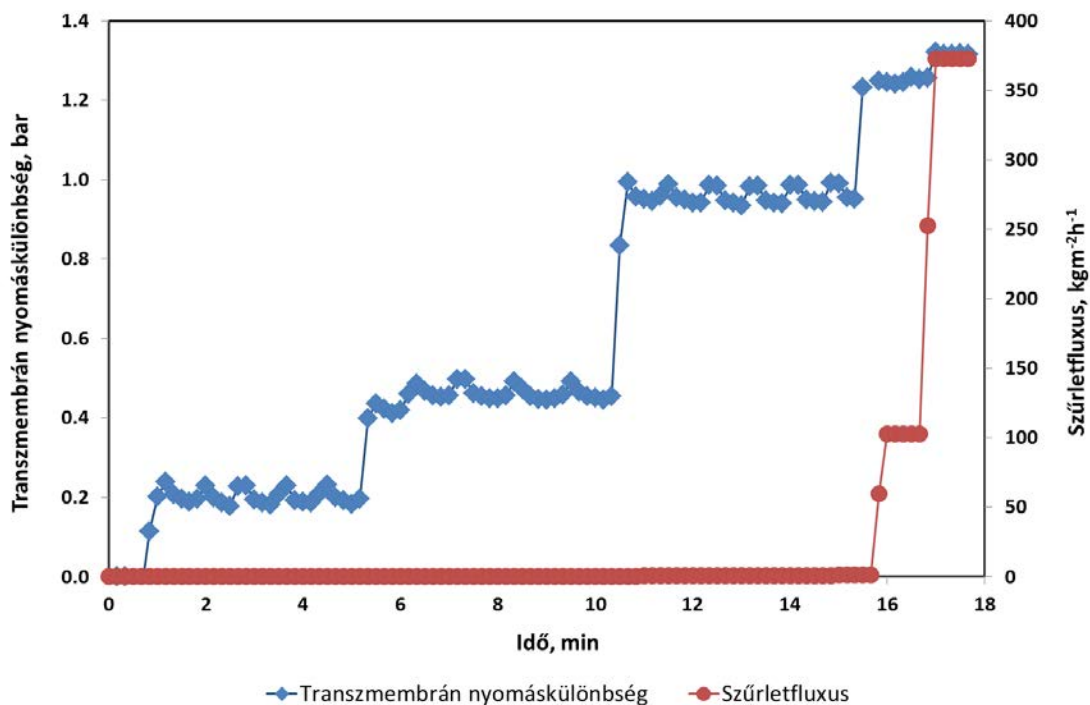
27. ábra Hiszterézis jelensége a nedvesedett lapmembrán (Durapore™ GVPH) esetében, VMD elrendezésben



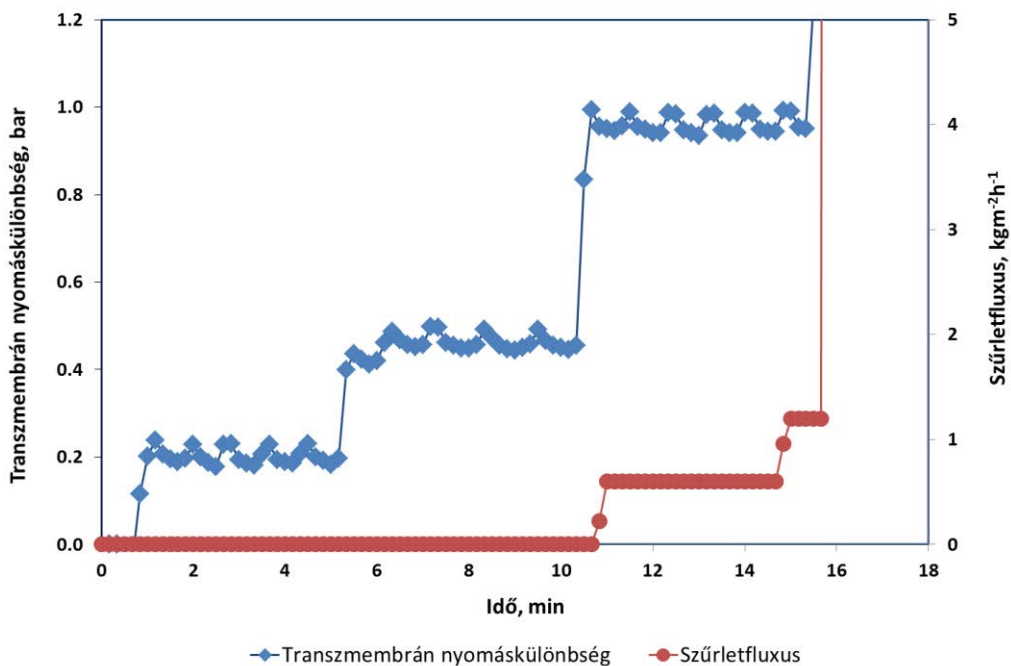
### 5.1.2.2. DCMD elrendezés eredményei és a hiszterézis megállapítása

A következő alfejezetben a csöves membrán modul (MD 020 CP 2N)  $LEP_w$  meghatározásának eredményeit mutatom be a 4.1.2.1. alapján, DCMD elrendezésben. Ha megfigyeljük az 28. ábrát azt vehetjük észre, hogy a transzmembrán nyomáskülönbség növelésével egy bizonyos értékig nem jelentkezik szűrletáram. Ez azzal magyarázható, hogy mivel nincs a betáplálás és a desztillátum oldal között hőmérsékletkülönbség, így nem zajlik le gőz-folyadék egyensúlyon alapuló komponensátadás és mivel a még fennálló kapilláris erők miatt nem tudnak a folyadék fázisok a pórusokba behatolni, így konvektív komponensátadás sem történik.

Viszont ahogy növeltem a nyomáskülönbséget, elérkeztem egy ponthoz, ahol a betáplálási folyadékáram már képes volt benyomulni a pórusokba, ezzel elindult a konvektív szűrletáram. Ahhoz, hogy részletesebben is megvizsgáljuk ezt az eseményt a 29. ábrát kell megfigyelnünk, mely felnagyítva mutatja a kritikus pillanatot. Észrevehető, hogy ez a jelenség  $0,97 \pm 0,03$  bar nyomáskülönbség mellett történik és a szűrletáram megindulásának pillanatában  $0,6 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  konvektív fluxust eredményez, majd pedig fokozatosan emelkedik az idő és a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében. A nedvesedés pillanatában a desztillátum oldali vezetőképesség növekedését észleltem, mely a betáplálás oldali sóoldat pórusokon való áthaladását biztosra jelezte. Visszatérve az 28. ábrára látható, hogy  $1,25 \pm 0,01$  bar nyomáskülönbség mellett már  $102,6 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  majd pedig  $1,32 \pm 0,01$  bar  $372,6 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  szűrletfluxust tapasztaltam. Összehasonlítva az M.II. mellékletben a gyártó által közölt  $LEP_w = 1,40$  bar értékkel (Mengual et al., 2004), a  $0,97$  bar 30%-kal alacsonyabb értéket képvisel. Feltételezhetően az eltérés a módszerek különbségéből ered, de mivel a gyártó nem tette közzé a mérési módszert, így ezt egyértelműen kijelenteni nem lehet.



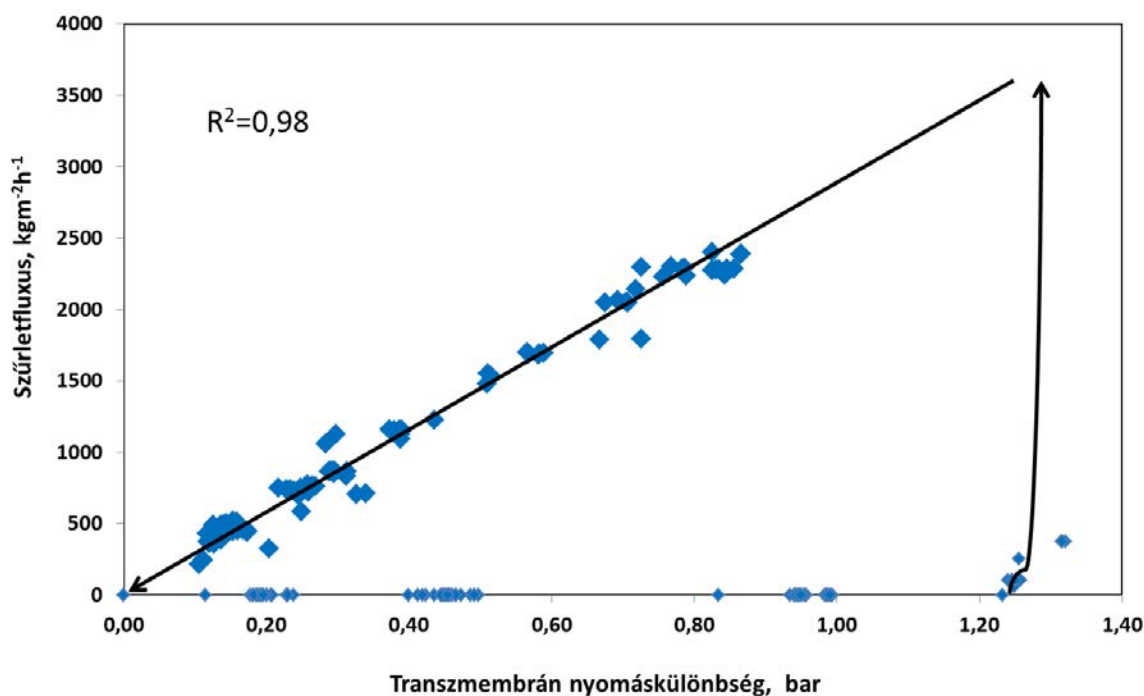
28. ábra Szűrletfluxus az idő függvényében, növekvő transzmembrán nyomáskülönbség mellett csöves membrán modul esetében (MD 020 CP 2N), DCMD elrendezésben



29. ábra Szűrletfluxus az idő függvényében, növekvő transzmembrán nyomáskülönbség mellett csöves membrán modul esetében (MD 020 CP 2N), DCMD elrendezésben

Az  $LEP_w$  értékének meghatározását követően a hiszterézis jelenségének vizsgálatára került sor. A 30. ábra mutatja a szűrletfluxus alakulását a  $LEP_w$  előtt és a nedvesedés után. A teljes nedvesedést követően lineáris összefüggést mutattam ki a vízfluxus és a transzmembrán nyomáskülönbség között. A nedvesedés után így gyakorlatilag membránszűrés történik és ekkor egy egyenes illeszthető, melynek korrelációja ebben az esetben  $R^2=0,98$  értéknek adódott.

Ami szintén megfigyelhető a 30. ábrán, hogy bár az  $LEP_w$  elérésének pillanatáig a rendszerben létre tudtam hozni az  $1,32 \pm 0,01$  bar nyomáskülönbséget, viszont az elárasztás után ezt a hajtóerőt már nem tudtam elérni, és így ilyen hajtóerő mellett nem tudtam megmérni az ehhez tartozó szűrletfluxust. A maximális transzmembrán nyomáskülönbség, amit még létre tudtam a nedvesedés után hozni, 0,9 bar körüli érték volt, így az illesztett egyenes, mint extrapolált függvénykapcsolat érvényes a magasabb hajtóerőhöz tartozó fluxusértékek meghatározására, feltételezve a membránszűrés vizfluxussal szembeni viselkedésének igazságát jelen rendszerünkre vonatkozóan is (tiszta víz a betáplálás, ahol nincs polarizációs réteg és eltömődés).



30. ábra Hiszterézis jelensége a nedvesedett csöves membrán (MD 020 CP 2N) esetében, DCMD elrendezésben

### 5.1.3. $LEP_w$ mérési módszerek összehasonlítása

Az  $LEP_w$  meghatározására a szakirodalomban leggyakrabban a statikus módszert alkalmazzák, vagy annak különböző variációit. Ezzel szemben az általam kifejlesztett dinamikus módszerre, módszerekre nem találtam példát. A lapmembránnal elvégzett kísérletek esetében a statikus módszerrel  $2,37 \pm 0,025$  bar, (ami a szakirodalomban  $2,29 \pm 0,03$  bar) dinamikus módszerrel, VMD elrendezésben pedig  $1,82 \pm 0,02$  bar értéket kaptam. Itt már rögtön szembetűnik, hogy magának a módszernek jelentős hatása van az  $LEP_w$  értékére, és valós üzemeltetési körülmények között – azaz áramló fluidumok esetében - ez alacsonyabb értéknek bizonyul, mint nem áramló értinkezés mellett (23%-kal kisebb).

Ha megvizsgáljuk ezeket az értékeket a csöves membrán modul esetében azt tapasztaljuk, hogy a szakirodalomban fellelhető 1,40 bar nedvesedési nyomás (aminek a mérési módszerét a gyártó nem ismerteti) az általam elvégzett dinamikus módszer DCMD elrendezés esetében  $0,97 \pm 0,03$  bar volt. Ez a jelentős, 30%-os eltérést jelent. Ez azt sejteti, hogy az áramlási viszonyok hatással lehetnek az  $LEP_w$  értékére, és így érdemes azt a valós hidrodinamikai körülmények mellett megállapítani.

### 5.1.4. Nedvesedett membránok regenerálásának eredményei

#### 5.1.4.1. Regenerálás magas hőmérsékleten

Először a csöves membrán modul (MD 020 CP 2N) regenerálási eredményeit ismertetem, etanolos kezeléssel a 4.1.3.1. alfejezet alapján. Nem tapasztaltam nedvesedést a regenerálási eljárást követően, a DCMD elrendezésben előállított desztillátum vezetőképessége a kimutatási határérték alatt maradt (kisebb, mint  $0,01 \text{ mScm}^{-1}$ ). Etanolos kezelés nélkül viszont, az  $50^\circ\text{C}$ -os szárítás, 48 órás kezelési idő alatt sem sikerült a membránpórusok teljes regenerálása. A három párhuzamos mérés során alacsony, de egyértelmű szivárgás volt mérhető, ami ( $0,026 \pm 0,003 \text{ mScm}^{-1}$ ) desztillátum vezetőképességet eredményezett. A betáplálás  $0,36 \text{ mScm}^{-1}$  vezetőképességéhez képest ez jóval alacsonyabb érték, de azt mutatja, hogy a regenerálás nem volt teljes, a membrán egyes részei még nem száradtak ki teljesen.

A lapmembrán (Durapore™ GVPH) regenerálása esetén a szendvicsmodulból először kivettem a nedvesedett membránt és azt helyeztem el a szárítószekrénybe  $50^\circ\text{C}$ -on, 48 órára. A kezelt membránokat ezután VMD elrendezésben teszteltem a 4.1.3.1. alfejezet ismertetett üzemeltetési paraméterek mellett. Az etanolos kezeléssel végzett szárítás sikeresnek bizonyult, mivel a kimutathatósági határérték alatti ( $<0,01 \text{ mScm}^{-1}$ ) desztillátumot tudtam előállítani a  $0,36 \text{ mScm}^{-1}$  vezetőképességű betáplálási sóoldatból. Etanolos kezelés nélkül a regenerálás ebben az

esetben szintén sikeresnek bizonyult. 50°C-os, 48 órás szárítás után az előállított desztillátum vezetőképessége itt is a kimutatási határérték alatt volt ( $<0,01 \text{ mScm}^{-1}$ ).

Összegezve az eredményeket azt látjuk, hogy a csöves membrán modul esetén az etanolos kezeléssel sikerült a vizsgált 48 órás időintervallumon belül a pórusokat regenerálnom, etanolos kezelés nélkül ez sikertelennek bizonyult. Ez annak tudható be, hogy a zárt modulból, a nem megfelelő cirkuláció miatt a nedvesség (víz) nehezebben volt eltávolítható, mint az alkohol, ami könnyebben elillant. Viszont a lapmembrán esetében mind az etanolos, mind az etanol nélküli regeneráció sikeres volt. Itt csak magát a membránt helyeztem a szárítószekrénybe, melynek egész felülete folyamatosan érintkezett a friss szárító levegővel, így a szárítás sokkal hatékonyabb lehetett, mint a csöves modul esetében.

#### **5.1.4.2. Regenerálás vákuum segítségével**

A csöves membrán modul (MD 020 CP 2N) vákuumos regenerálása sikertelennek bizonyult mindhárom, a 4.1.3.2 alfejezetben ismertetett, 18. ábrán bemutatott módszert alkalmazva mind etanolos kezeléssel, mind etanol nélkül. A vákuumos időt egészen 5 órára növelve, egyik vákuumos kapcsolás (betáplálás oldalról, desztillátum oldalról, mindkét oldalról) sem hozott pozitív eredményt. Ennek oka az, hogy az adott vákuumérték illetve az áramlási körülmények az adott rendszerben nem voltak elegendőek a hatékony párolgáshoz, amit a csöves modul geometriája is segített. A további, vákuumszivattyú üzemeltetés pedig jelentősen megnövelheti az eljárás költségét.

A lapmembrán (Durapore<sup>TM</sup> GVPH) esetében sikeresen tudtam a membrán regenerálni 1,5 órás vákuumozás után, etanolos kezelés nélkül, de csak a „mindkét oldalról vákuumozva” módszerrel, az ellenőrzés során a desztillátum vezetőképessége a kimutatási határérték alatt volt ( $<0,01 \text{ mScm}^{-1}$ ). Meglepő módon, viszont az etanolos kezelés nem hozott pozitív eredményt, egyik vákuum kapcsolási mód sem volt alkalmas a membrán pórusainak regenerálására, még 5 órás vákuumozási idő után sem. Ennek oka a cseppek mechanikai eltávolításában rejlik, mivel ha a pórusok belsejéből sikeresen el is párolgott az etanol, a modul kialakítása miatt lehettek olyan helyek a modulon belül, ahol az etanol felhalmozódott, és az ellenőrzési folyamat során közvetlen érintkezhetett ismételt a membránnal. Így eredményeim alapján a vizsgált műveleti körülmények mellett a vákuumos regenerálás esetén az etanolos kezelés nélküli módszer mutatkozott megfelelőnek.

## 5.2. Olaj-víz emulzió szétválasztása vákuum-membránesztilláció segítségével

Ebben az alfejezetben az olaj-víz emulzió vákuum-membránesztillációval való szétválasztása során kapott eredményeimet kívánom bemutatni, kezdve az emulgeált olaj mennyiségének LEP értékére való hatásával, statikus és dinamikus módszerek esetében. A hiszterézis görbék bemutatását, valamint a vákuum-membránesztillációs rendszer desztillátum fluxusának alakulását és szétválasztásának hatékonyságát különböző betáplálási összetételek mellett szintén bemutatom.

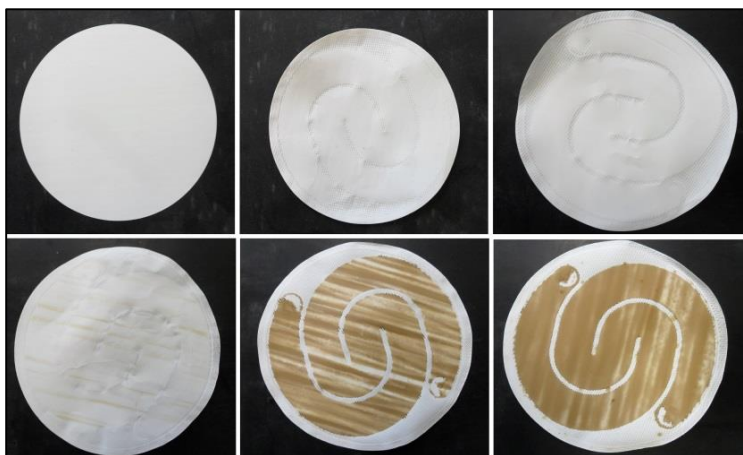
### 5.2.1. LEP érték változásának vizsgálata a model O/V emulzió összetételének függvényében, statikus módszerrel

A 3. táblázat a statikus módszer eredményeit mutatja be, a 31. ábra pedig a membránok fizikai megjelenését mutatja kiindulási, majd elhasznált állapotban. Az eredmények azt mutatják, hogy gyakorlatilag nincs hatása az O/V emulzió összetételének az LEP értékére, attól függetlenül, hogy a vizsgálat után, a modulból kivett membránokon egyértelműen mutatkozik a lerakódott, olajos fázis.

Ez egy ellentmondásosnak tűnő megfigyelés, a későbbiekben ennek okait a dinamikus módszer eredményeinek ismeretében részletesebben tárgyalom.

3. táblázat LEP értékének változása különböző betáplálás összetétel mellett, 20°C-on

<u>Betáplált olajkoncentráció; ppm</u>	<u>LEP; bar</u>
0	2,37±0,025
5	2,37±0,020
100	2,33±0,022
1000	2,29±0,010
3200	2,34±0,024



31. ábra A membrán felületének változása, olajlerakódás statikus LEP méréssel (bal felső sarokban az új, nem használt, fent középben a 0 ppm, jobb fent 5 ppm, bal lent 100 ppm, bal közép 1000 ppm, jobb lent 3200 ppm olajkoncentráció mellett)

#### 5.2.2. LEP érték változásának vizsgálata a model O/V oldat összetételének függvényében, dinamikus módszerrel

A 4. táblázat összegzi a dinamikus módszer eredményeit VMD konfigurációban, a 32. ábra pedig az elhasznált membránok olajos fázissal való érintkezési felületét szemlélteti. Ezzel a módszerrel a pórusok nedvesedése sokkal alacsonyabb transzmembrán nyomáskülönbség mellett megtörtént. Látható, hogy alacsonyabb olajkoncentrációig nincs kimutatható LEP változás (0; 35 ppm - 2,00 bar), viszont 200 ppm olajtartalom mellett már jelentős csökkenés volt érzékelhető, továbbá 250 ppm-nél spontán nedvesedés következett be.

4. táblázat LEP értéke dinamikus módszerrel mérve, különböző olajkoncentrációk mellett

<b><u>Betáplált olajkoncentráció; ppm</u></b>	<b><u>Vákuumoldali nyomás; bar(g)</u></b>	<b><u>Betáplálás oldai nyomás; bar(g)</u></b>	<b><u>LEP; bar</u></b>
0	-0,93 (70 mbar(a))	1,07	2,00
35	-0,92 (80 mbar(a))	1,08	2,00
200	-0,93 (70 mbar(a))	0,50	1,43
250	---	0,21	Spontán nedvesedés (0,21)



32. ábra A membrán felületének változása, olajlerakódás dinamikus méréssel  
(35 ppm, 200 ppm, 250 ppm)

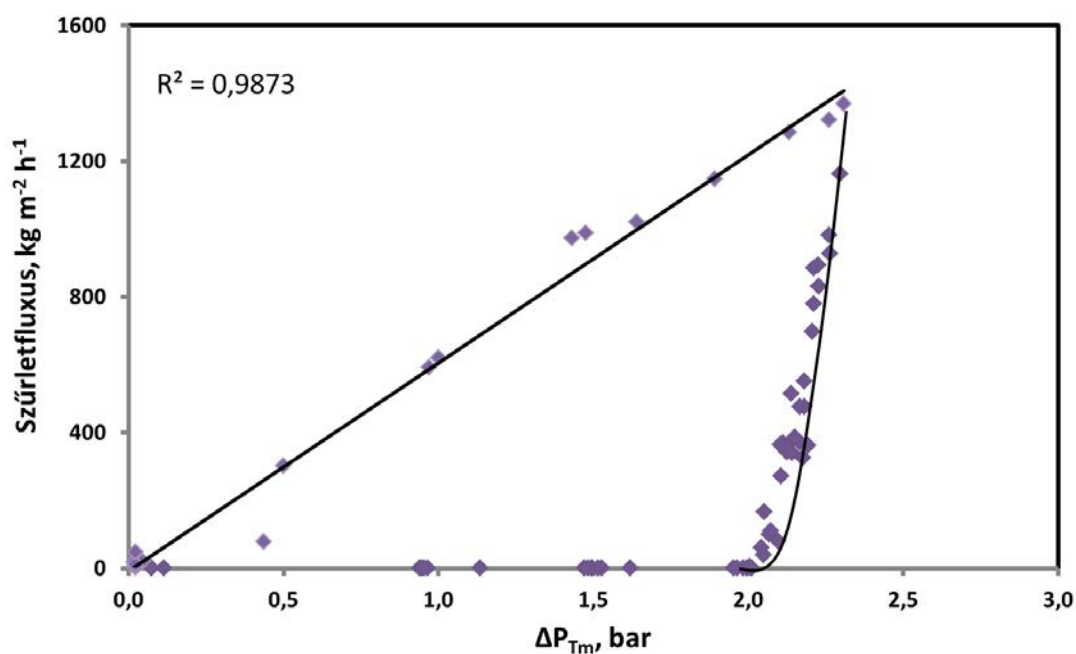
A 32. ábrán látható, hogy 35 ppm-nél és 200 ppm-nél a modul belépési és kilépési oldalán találhatunk kifejezetten „olajos” foltokat, területeket, míg a 250 ppm-nél az egész áramlási csatorna mentén jelentkezik ilyen foltok. Összehasonlítva a 31-32. ábrákat látható, hogy amennyiben a nyomáskülönbség a nyugvó emulzióra gyakorlatilag „felülről”, egy oldalról a membránra merőlegesen van kifejtve, 1000 ppm-ig alig észrevehető lerakódásokat okoz. Abban az esetben, amikor közeg áramlik és a nyomáskülönbség vákuum segítségével van létrehozva, a belépési és kilépési pontnál is megjelennek erősen szennyeződött területek. A legjelentősebb a spontán nedvesedés különbsége, ami statikus módszernél még 3200 ppm esetében sem jelent meg.

Mivel a dinamikus mérési módszer gyakorlatilag a valóságos körülményeket szimulálja, így az itt kapott eredményeket fogadtam el, mint valós LEP értékek, és az O/V emulziók esetében a statikus módszer alkalmazását nem tekintem megfelelőnek. A módszerek közötti különbségek már az előző fejezetben is megjelentek, ott is a dinamikus módszerek eredményeztek alacsonyabb értékeket. Ezek alapján egyértelműen kijelenthető, hogy az áramló emulzió a pórusokkal szemben máshogy viselkedik, mint a nyugvó, így ez az LEP értéke is hatással van.

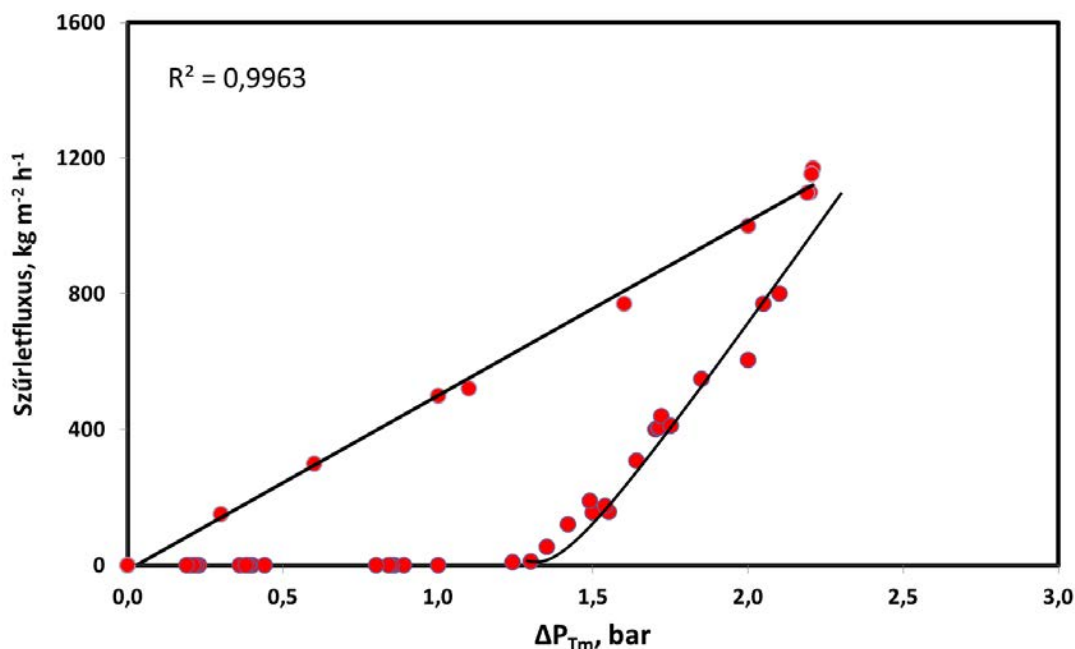
A 33. és 34. ábrák a hiszterézis jelenségét mutatják 35 ppm és 200 ppm olajtartalom esetében. A 250 ppm esetében nem tudtam ilyen hiszterézis görbét kimérni, mivel az emulzió a membránnal érintkezve azonnal átnedvesítette a membránt (0,21 bar nyomás jött létre csak az emulzió áramoltatása miatt). Mindkét esetben látszik, hogy a nedvesedés után a jelenség D’Arcy tövénye szerint zajlik, a lineáris korreláció mértékét jelző  $R^2$  érték nagyon magas.



Ha szemügyre vesszük a 33. ábrát látható, hogy a nedvesedés nagyon meredeken következik be, egészen 2,00 bar-ig gyakorlatilag nem történik nedvesedés, viszont utána nagyon gyorsan átnedvesedik az összes pórus. A 34. ábrán viszont azt figyelhetjük meg, hogy 200 ppm olajkoncentráció mellett a nedvesedés fokozatosan történik, a növekvő transzmembrán nyomáskülönbséggel egyre több-és több pórus nedvesedik, ezáltal korábban, de „lassabban” romlik a desztillátum minősége.



33. ábra Histerézis jelensége 35 ppm betáplálás mellett



34. ábra Histerézis jelensége 200 ppm betáplálás mellett

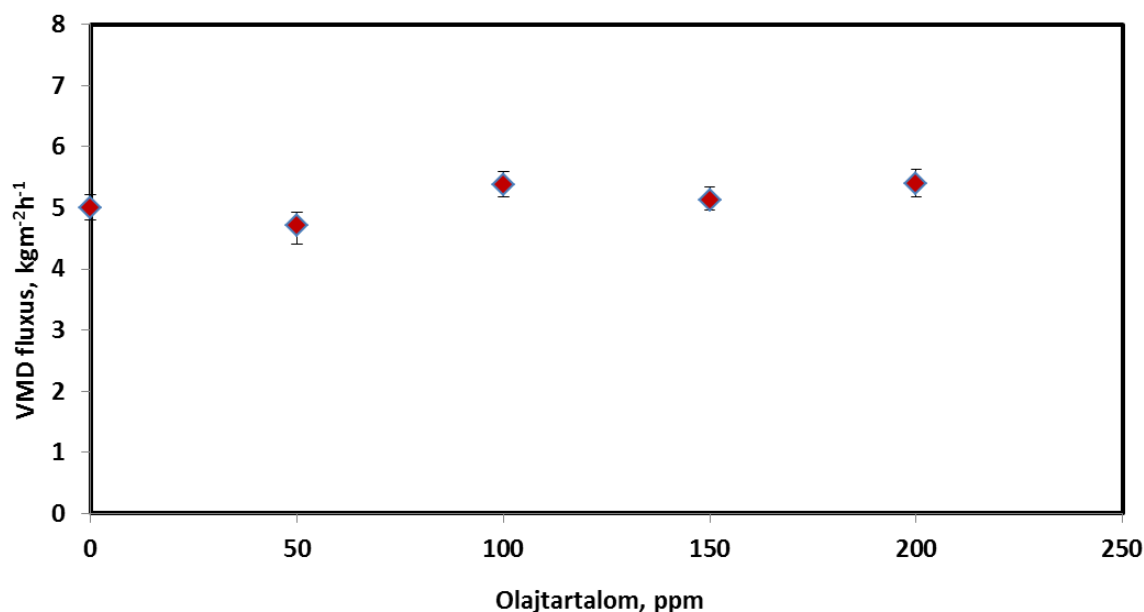
### 5.2.3. O/V emulzió szétválasztásának eredményei vákuum-membránszétválasztással

A következő alfejezetben bemutatom a VMD elrendezésben elvégzett O/V emulzió szétválasztásának eredményeit. A 35. ábra mutatja a különböző olajtartalom mellett mért desztillátum fluxus értékeket, 200 ppm-ig bezárólag. E fölött az érték fölött a membrán spontán nedvesedett, így ekkor már a membránszétválasztás nem volt megvalósítható.

Az 35. ábrán jól megfigyelehető, hogy a növekvő olajkoncentráció a vizsgált tartományban gyakorlatilag nem volt hatással a desztillátum fluxus értékére, melyet  $5 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  körüli értéknek határoztam meg. Ez az érték az irodalmonban fellelhető, hasonló műveleti paraméterek mellett elvégzett vákuum-membránszétválasztási kísérletek eredményeivel összhangban van (JANSEN et al. 2013; CRISCUOLI et al. 2012, GRYTA és KARAKULSKI, 1999). A vizsgált 5 órás intervallumban nem történt nedvesedés. A 36. ábra mutatja a kiindulási emulzió és a kapott termékek fizikai megjelenését. Látható, hogy gyakorlatilag tiszta, tükrös desztillátumot nyertem a VMD művelettel.

A kapott eredményeket összehasonlítva GRYTA és KARAKULSKI (1999) közleményével, azokkal csak részben egyeznek meg. Ebben a közleményben a fluxusértékek  $60^\circ\text{C}$  betáplálási hőmérséklet mellett, 0-1000 ppm olajkoncentráció tartományban vizsgálva csökkenő fluxusértékeket

mutatnak, a nedvesedés jelensége csak 1000 ppm-nél jelentkezett. Az általam vizsgált esetben már 250 ppm koncentráció mellett megtörtént a nedvesedés, viszont eddig a pontig nem történt desztillátum fluxus csökkenés. Fontos megjegyezni viszont, hogy DCMD konfigurációt alkalmaztak, 20°C-os permeátum oldali hőmérséklettel, és kapillárcsöves polipropilén membránnal, melynek átlagos pórusátmérője 0,2  $\mu\text{m}$  volt. Lamináris áramlási körülmények mellett üzemeltették a rendszert (A Re-számot, a publikációban megadott adatok alapján 1800-ra becsültem). Továbbá azt is fontos megemlíteni, hogy a szerzők nem vizsgálták az emulgeált olajcseppek méreteloszlását, aminek az ismerete pedig meghatározó az eredmények összehasonlítása céljából.



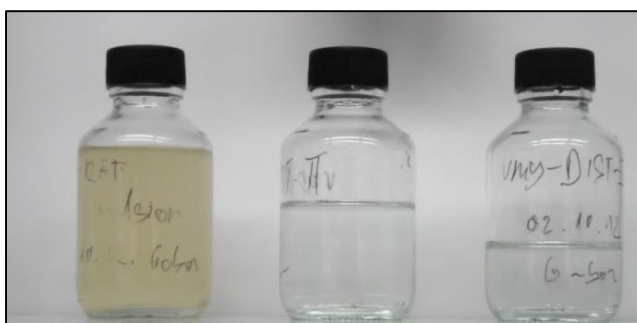
35. ábra Olajtartalom hatása a VMD fluxusára ( $T_{\text{betáp}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{Re} = 900$   $p_{\text{vákuum}} = 70$  mbar(a))

A 5. táblázat a betáplálás, a desztillátum és a retentátum teljes szerves komponens (TOC) értékeit mutatja, a 6. táblázat pedig a különböző összetételű betáplálás és retentátum részecskeméret-eloszlását, melyet a 38. ábra szemléltet a teljes eloszlásokkal együtt. A 5. táblázatban feltüntetett értékek alapján megállapítható, hogy minden esetben nagyobb, mint 90%-ban visszatartotta a membrán az olajos fázist. Az is megfigyelhető, hogy a retentátumban szignifikánsan alacsonyabb koncentrációt mértem a kiindulási értékhez képest. Ez a 37. ábrán is egyértelműen mutatkozik - a membrán felületére, bizonyos esetekben a pórusokba is beleragadt az olaj. A 6. táblázat értékei pedig azt mutatják, hogy a retentátumban a kiindulási emulzióhoz képest azt átlagos részecskeméret csökkent, tehát a nagyobb méretű szemcsék könnyebben rakódnak ki a membrán felületére. Összességében megállapítható, hogy a

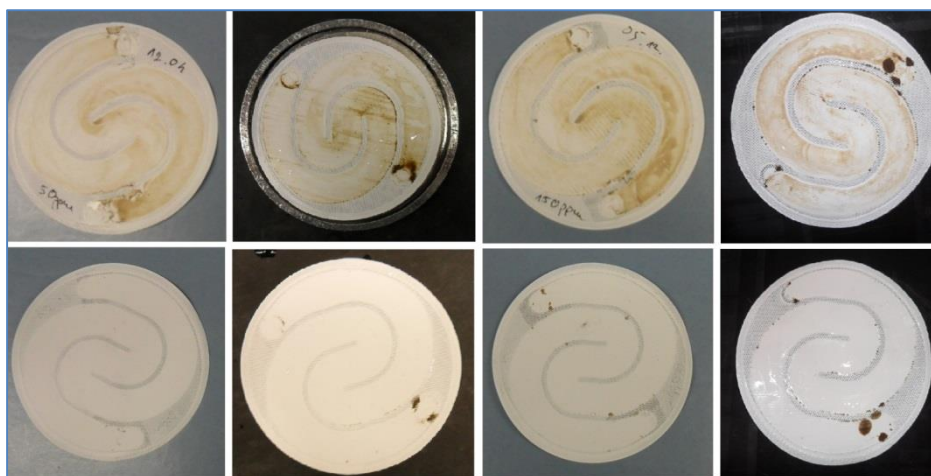
VMD konfiguráció alkalmas az O/V emulzió szétválasztására, de az adott műveleti körülmények mellett egy spontán nedvesedés tapasztalható 250 ppm olajtartalom mellett.

5. táblázat VMD elrendezés O/V emulzió szétválasztása során kapott termékek teljes szerves komponens (TOC) értékei

	50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
<b>Betáplálás; ppm</b>	49,7	108,5	147,8	192,5
<b>Retentátum; ppm</b>	20,7	75,1	74,0	73,3
<b>Desztillátum; ppm</b>	3,3	4,0	4,7	5,8
<b>Visszatartás; %</b>	93,4	96,3	96,8	97,0



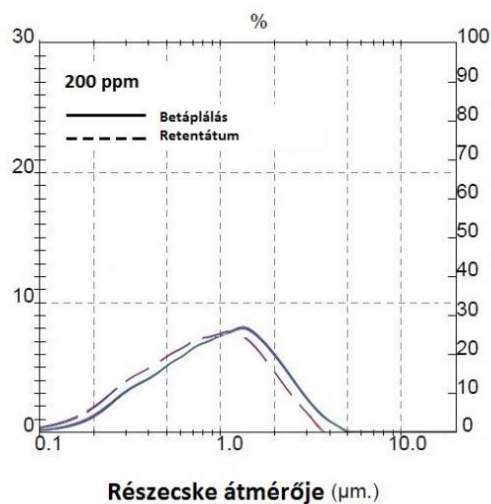
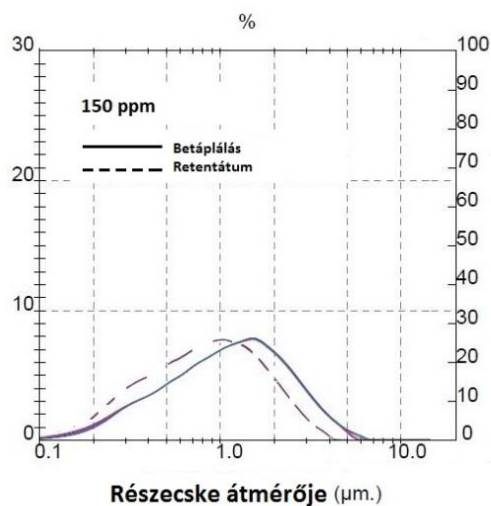
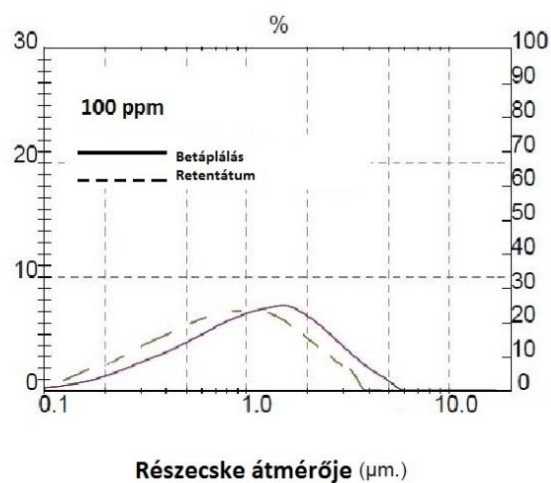
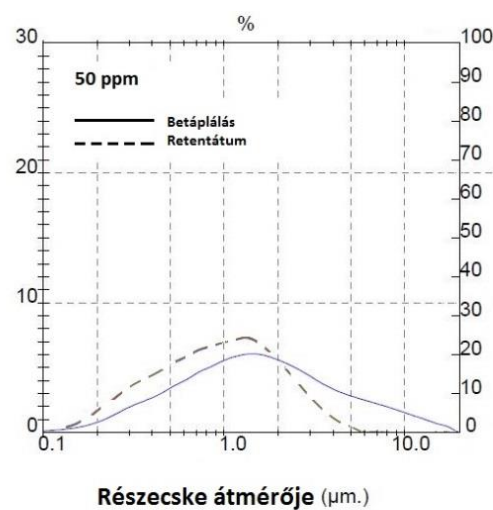
36. ábra Retentátum és desztillátum 100 ppm olajkoncentráció mellett, VMD konfigurációval



37. ábra Használt membránok retentátum és desztillátum oldalai (50-200 ppm, balról jobbra, fent a retentátum oldal, lent a desztillátum oldali membránfelületek)

6. táblázat Diszpergált olajcseppek átmérőjének eloszlása

	50 ppm		100 ppm		150 ppm		200 ppm	
	Betáp.	Ret.	Betáp.	Ret.	Betáp.	Ret.	Betáp.	Ret.
<b>D (v, 0,1) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3
<b>D (v, 0,5) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,5	0,9	1,1	0,8	1,1	0,8	1,0	0,8
<b>D (v, 0,9) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	6,2	2,4	2,8	2,1	2,8	2,0	2,3	1,9



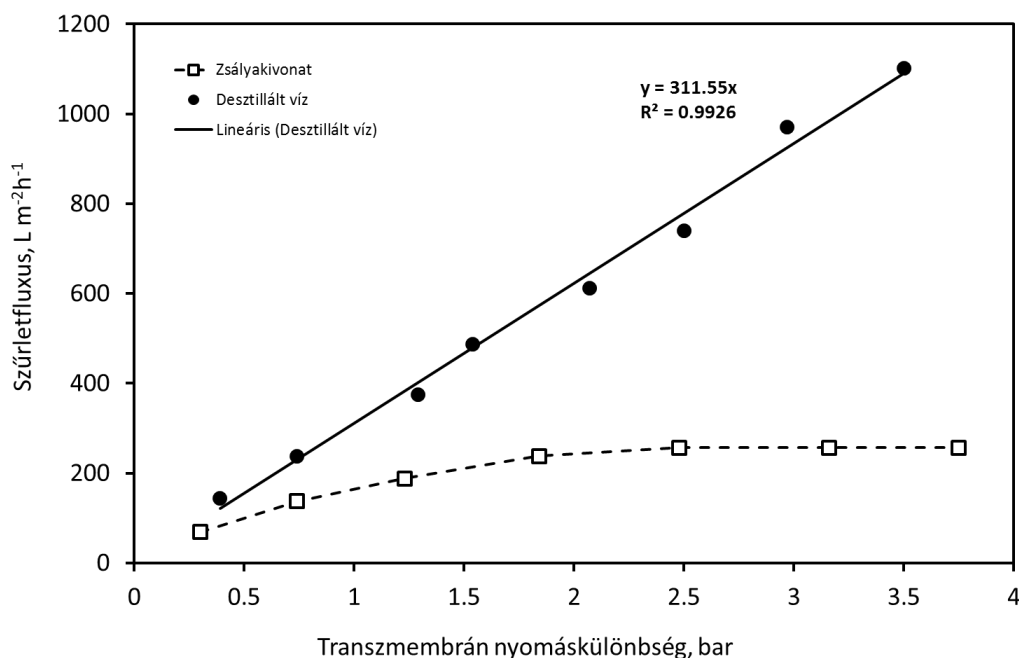
38. ábra A VMD művelet betáplálásának, majd pedig retentátumának a részecskeméret-eloszlása

### 5.3. A többlépcsős membrános eljárás zsályakivonat koncentrációjának kinyerésének eredményei

A következő alfejezetben a zsályakivonat koncentrációjához kapcsolódó művelettani és kémiai analízis során kapott eredményeimet ismertetem. A kiindulási 15 L, 0,9 m/m%-os zsályakivonat a koncentrációs folyamat eredményeképpen 0,28 L, 32,4 m/m%-os értékre koncentrált, mely folyamat sűrítési aránya  $VRF=53,37$ .

#### 5.3.1. Zsályakivonat mikroszűrésének eredményei

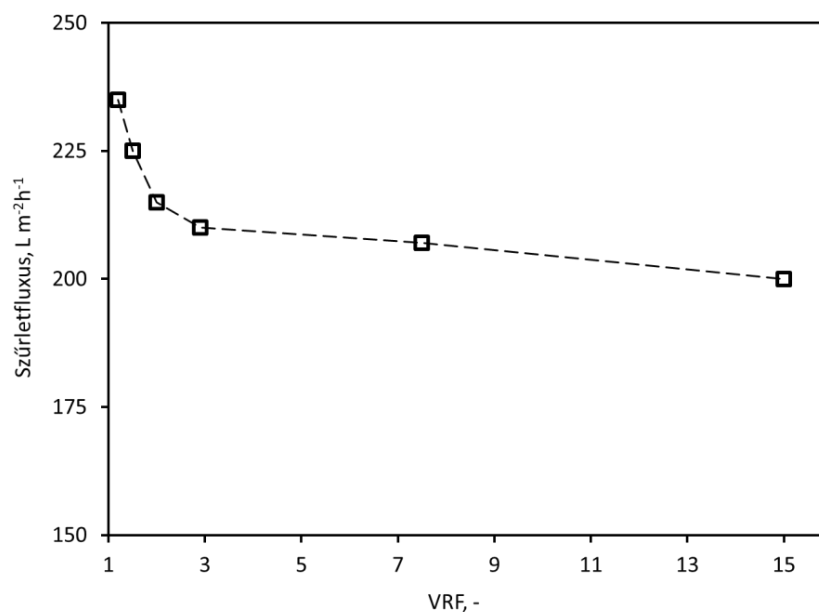
Az 39. ábra szemlélteti a mikroszűrés szűrletfluxusát desztillált víz és a zsályakivonat szűrése során. Jól látható a várt lineáris összefüggés a szűrletfluxus és a transzmembrán nyomáskülönbség között, desztillált víz esetére. A membrán permeabilitási állandója  $311,55 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , az illesztett egyenes  $R^2=0,9926$ .



39. ábra Desztillált víz és a zsályakivonat mikroszűrése során fellépő fluxusértékek a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{\text{rec}}=500 \text{ L h}^{-1}$ )

A zsályakivonat mikroszűrésének görbájéből megállapítható az ún. kritikus fluxus, amelyet  $237 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  értéknek határoztam meg,  $1,84 \text{ bar}$  transzmembrán nyomáskülönbség mellett. A 39. ábrán a hajtóerő növelés további hatását figyelve észrevehető, hogy egy bizonyos érték fölött gyakorlatilag nem tapasztalható szűrletfluxus növekedés. A limitáló fluxus  $256 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a nyomáskülönbség pedig  $2,5 \text{ bar}$  volt.

Az 40. ábra mutatja a zsályakivonat mikroszűrése során fellépő fluxuscsökkenést a sűrítési arány függvényében. Összességében a 15 L zsályakivonat-szűrés elvégzése 30 percig tartott és 14 L tükrösített szűrletet eredményezett, 0,9 m/m% szárazanyag-tartalommal. Ez a kiindulási értékkel megegyezik, ami mutatja, hogy a 0,45  $\mu\text{m}$ -es membrán gyakorlatilag csak a szuszpendált szilárd részeket és az esetleges mikroorganizmusokat távolította el, amit a refraktométer nem tudott mérni. Ha megfigyeljük az ábrát, láthatjuk, hogy a kritikus transzmembrán nyomáskülönbség mellett is érzékelhető fluxuscsökkenés, ami a membrán eltömődéséből következik. Ez, az ábra értékei alapján, 15%-os fluxuscsökkenést jelentett a folyamat végére.

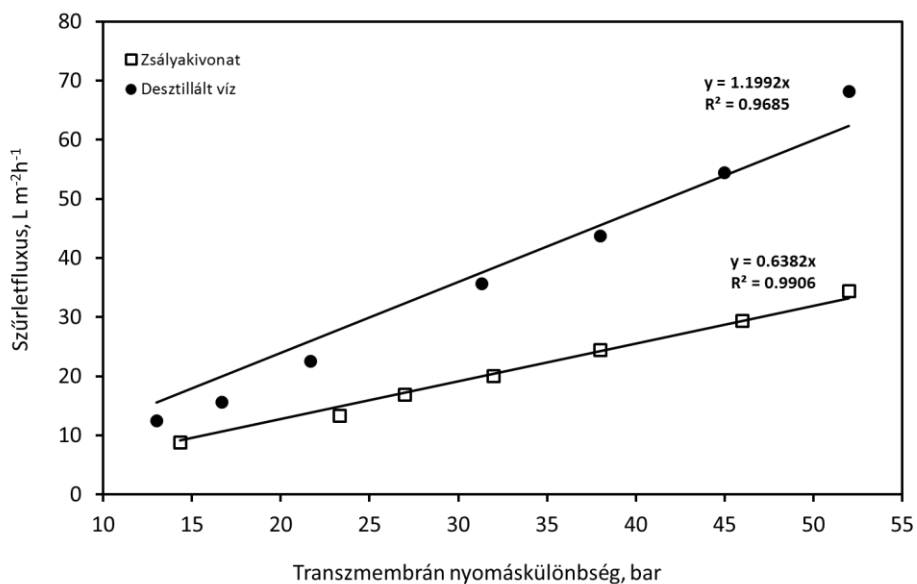


40. ábra Zsályakivonat mikroszűrése során fellépő szűrletfluxus csökkenés a növekvő sűrítési arány függvényében ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{\text{rec}}=500 \text{ Lh}^{-1}$ ,  $\text{TMP}=1,84 \text{ bar}$ )

### 5.3.2. Zsályakivonat fordított ozmózis elősűritésének eredményei

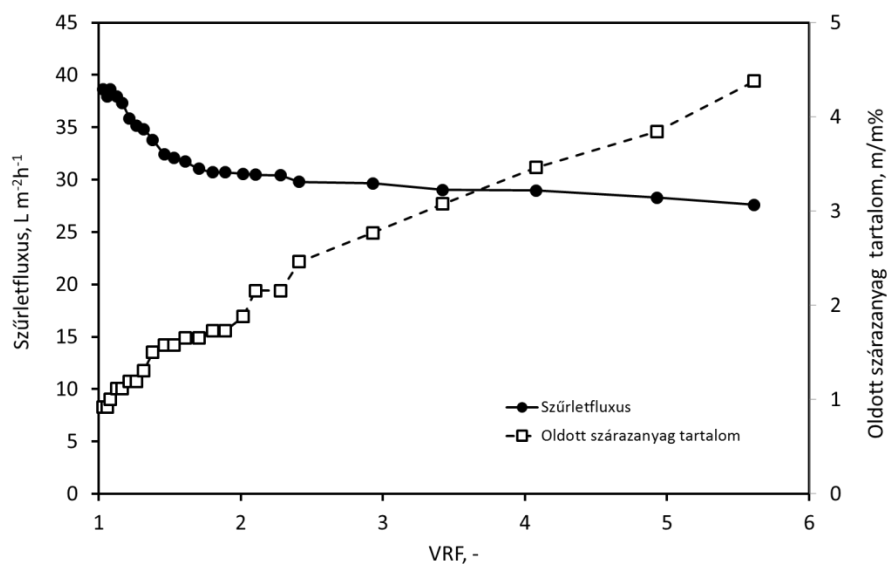
A 41. ábra szemlélteti a fordított ozmózis alkalmazásának eredményeit a zsályakivonat koncentrálására vonatkozóan. A membrán permeabilitási tényező értéke  $1,992 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  volt ( $R^2=0,9685$ ). Ugyanez a paraméter a zsályakivonat esetében  $0,6382 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  ( $R^2=0,9906$ ). Az eltérés a membrán eltömődésével és a koncentráció polarizáció jelenségével magyarázható.

A kritikus és limitáló értékek megállapítása nem volt megvalósítható, ezek az értékek az ebben a rendszerben előállítható legnagyobb transzmembrán nyomáskülönbség felett lehetnek, ami viszont már nem tekinthető gazdaságos üzemeltetésnek ( $> 50 \text{ bar}$ ). A legmagasabb elért fluxusérték  $35 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$  volt, 50 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett.



41. ábra Zsályakivonat elősűrítése fordított ozmózissal, különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{\text{rec}}=600 \text{ Lh}^{-1}$ )

A 42. ábra mutatja a szűrletfluxus változását és a szárazanyag-tartalom változását a sűrítési arány függvényében.



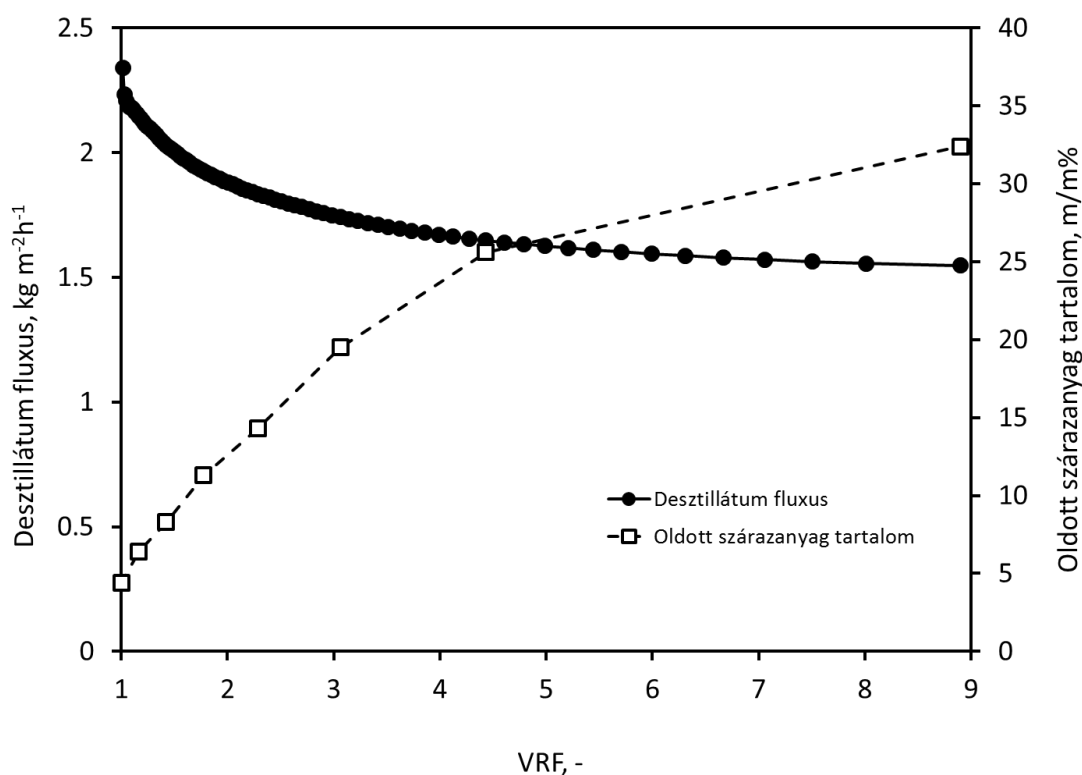
42. ábra Zsályakivonat szűrletfluxusának és szárazanyag-tartalmának alakulása a sűrítési arány függvényében ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{\text{rec}}=600 \text{ Lh}^{-1}$ ,  $\text{TMP}=50 \text{ bar}$ )



Az 42. ábra azt mutatja, hogy a sűrítési folyamat előrehaladásával a fluxus folyamatosan csökkent, a kiindulási  $38,6 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ -ről egészen  $27,6 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ , ami 28,5 %-os fluxuscsökkenést jelent. Ennek folyamán a kiindulási  $0,9 \text{ m/m}\%$ -ról a szárazanyag tartalom  $4,38 \text{ mm}^{-1}\%$ -ra emelkedett, és ennek a lépésenként a sűrítési aránya így  $\text{VRF}=5,61$ .

### 5.3.3. Zsályakivonat végsűrítése ozmotikus desztillációval

A mikroszűrőssel kezelt és fordított ozmózissal elősűrített zsályakivonat végsűrítését ozmotikus desztillációval valósítottam meg. A 43. ábra mutatja a folyamatra jellemző fluxusértékeket, a sűrítési arány függvényében. A kiindulási,  $2,25 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  desztillátum fluxus értéke a folyamat végére lecsökkent egészen  $1,71 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ -ra. Ennek oka az, hogy a folyamatot szakaszosan hajtottam végre, így az ozmotikus oldat kiindulási koncentráció a folyamat előrehaladtával folyamatosan csökkent, és a zsályakivonaté pedig folyamatosan nőtt. Ennek következtében a hajtóóerő (az oldatok membránpórusok bejáratánál kialakuló gőznyomáskülönbsége) folyamatosan csökkent.



43. ábra Zsályakivonat végsűrítése ozmotikus desztillációval ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{\text{rec}}=30 \text{ Lh}^{-1}$ )

Ettől függetlenül az ozmotikus desztilláció a kiindulási  $4,38 \text{ m/m}\%$ -os szárazanyag tartalmat sikeresen megemelte egészen  $32,4 \text{ m/m}\%$ -ra, ami az instatizálás szempontjából megfelelő összetétel. A

kiindulási, 2,5 L mennyisége lecsökkent 0,28 L koncentrált zsályakivonat térfogatra, ami VRF=8,93 sűrítési arányt jelent.

#### 5.3.4. Zsályakivonat bioaktív komponenseinek vizsgálata

A következő alfejezetben a zsályakivonat összes polifenol tartalmának, összes flavonoid tartalmának, antioxidáns kapacitásának, valamint jellemző polifenol vegyületeinek vizsgálata során elért eredményeimet ismertetem.

##### 5.3.4.1. Zsályakivonat összes polifenol, összes flavonoid és antioxidáns kapacitásának vizsgálata

A 7. táblázat mutatja a spektrofotometriás analitikai mérések eredményeit. A mikroszűrési műveleti egység után nem történt elemzés, mivel a retentátum és a szűrlet refraktometriásan mérhető oldott szárazanyag-tartalma megegyezett (0,9 m/m%). Ez azt jelenti, hogy a membrán nem tartja vissza az oldott szárazanyagot, és mivel a fenolos vegyületek oldott állapotban vannak, valamint átlagos méretük jóval kisebb, mint az alkalmazott mikroszűrő membrán pórusai (0,45  $\mu\text{m}$ ), így a mikroszűrés permeátumának vizsgálatát nem tartottam szükségesnek.

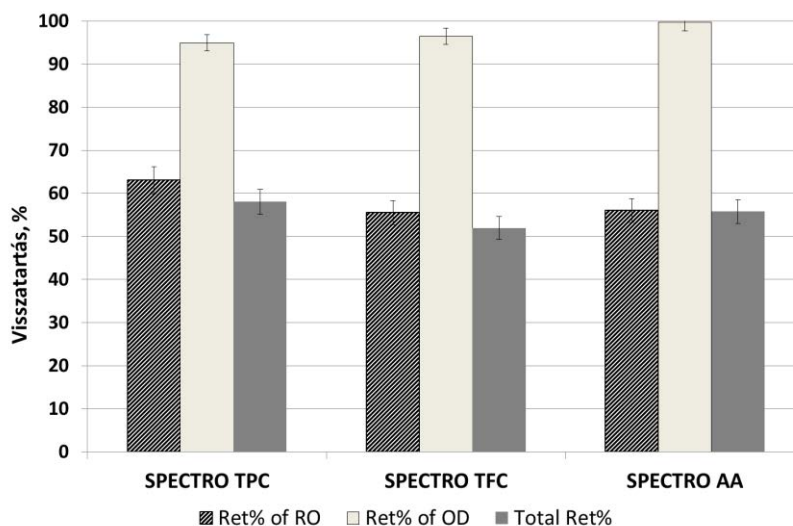
7. táblázat Zsályakivonat összes polifenol, flavonoid és antioxidáns aktivitás értékei

	TPC, mg GSE/mL kivonat	TFC, mg (+) KE/mL kivonat	AA (IC <sub>50</sub> ), mL/mg DPPH
<b>Kiindulási zsályakivonat</b>	2,656±0,100	2,491±0,039	7,364±0,113
<b>Elősűrített kivonat</b>	9,383±0,012	7,746±0,024	2,347±0,092
<b>Végsűrítmény</b>	77,050±0,495	64,744±3,349	0,264±0,008

A 7. táblázat jól szemlélteti, hogy a folyamat előrehaladtával nőtt a minták összes polifenol és flavonoid tartalma, valamint antioxidáns hatása (kevesebb oldat volt elegendő 1 mg DPPH gyök 50%-os gátlásához). Az összes polifenol és flavonoid a zsályanövény 80 percig tartó, 80°C-on történő vizes extrakciója során Torun munkájában 3,444 mg GSE/ mL kivonat és 2,920 mg (+)KE/mL kivonat koncentrációként lett meghatározva (Torun et al., 2014). Az általam előállított és megmért értékek 2,656 GSE/ mL kivonat és 2,491 mg (+)KE/mL kivonat, amely kissé alacsonyabb érték. Ez a különbség eredhet a keverési eljárás intenzitásának különbségéből, a levelek felaprítási módjának, és

ezzel az anyagátadási felület méretének különbségéből, valamint akár maga a növény származásából, mivel a két kiindulási minta eltérő évben és eltérő területről volt begyűjtve.

Ahhoz, hogy kijelenthessem, valójában történt-e veszteség, illetve milyen hatékony volt a koncentrálnálási folyamat, ezeket az értékeket a sűrítési arány értékeivel korrigálni kell, ezt mutatja a 44. ábra.



44. ábra A zsályakivonat sűrítési műveleti egységeinek, és az egész folyamarta vonatkozott visszatartások értékei

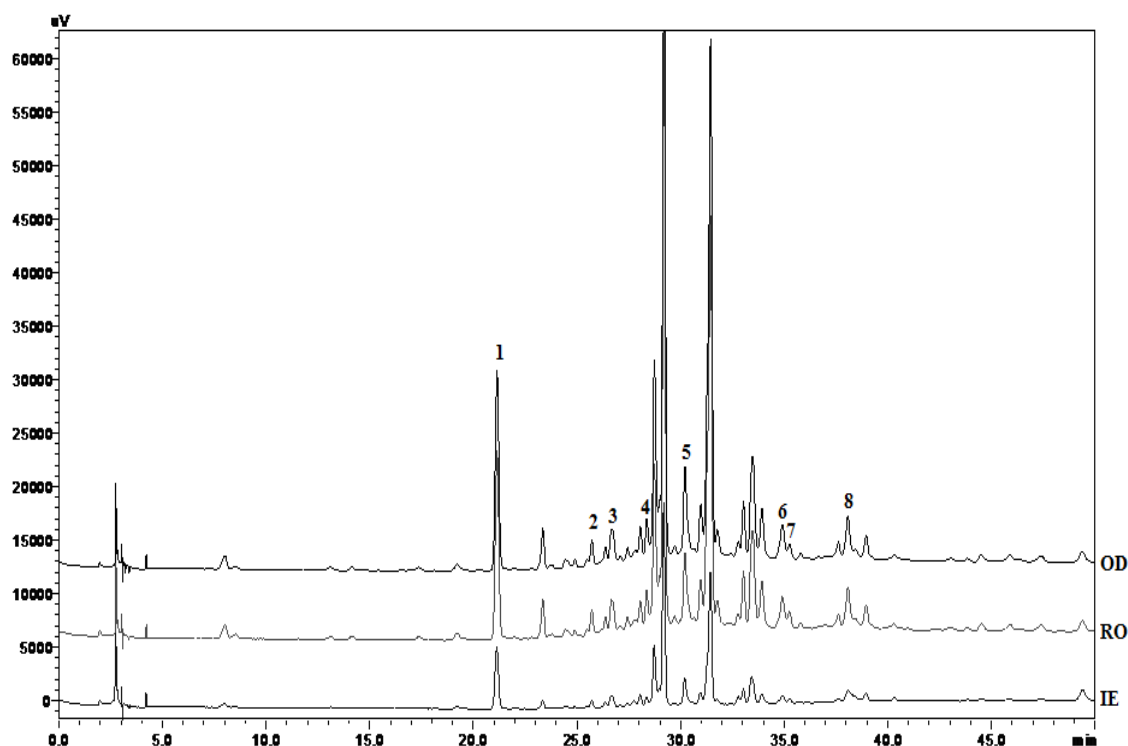
A 44. ábrán jól megfigyelhető, hogy az elősűrítési, fordított ozmózis folyamat során mind a három analitikai paraméter esetében a visszatartások értékei mérsékeltnek tekinthetők. A polifenolokat a fordított ozmózis művelete 63%, a flavonoidokat 56%, és az antioxidáns kapacitást is mindössze 53%-ban tudta visszatartani. Az ozmotikus desztillációs mérések eredményei meggyőzőek: itt minden esetben legalább 95%-os visszatartást sikerült elérni (95%, 96% és 99% a TPC, TFC és összes visszatartás tekintetében). Kijelenthető így, hogy az egész folyamat minőségi paramétereit a fordított ozmózis műveleti egység határozza meg – bár ezzel a folyamat időbeli hatékonysága növelhető, viszont ez a fajta előny a jelentős mértékben csökkenő termékminőségben eltűnik.

Mivel a szakirodalomban gyógynövény koncentrátumok elkészítésére kapcsolt membrános eljárásokkal nincs példa, ezért eredményeimet gyümölcsle sűrítésének során kapott eredményekkel hasonlítom össze. AGUIAR és mtsai (2012) almalevet koncentráltak fordított ozmózis és ozmotikus desztilláció segítségével és vizsgálták az összes polifenol tartalom és antioxidáns kapacitás változását. Munkájukban sikeresen tudtak 89%-os visszatartást elérni fordított ozmózissal a polifenol tartalomra, viszont az antioxidáns kapacitást tekintve 79%-os visszatartást értek csak el, és 92%-os visszatartást

ozmotikus desztillációval polifenol tartalomra és 78%-os visszatartást antioxidáns kapacitásra. A náluk is jelentősnek mondható értékes anyag csökkenést az antioxidáns tekintetében az oxidatív stresszenek tulajdonították, amit a gyümölcsle a kezelés során elszenvedett.

#### 5.3.4.2. Zsályakivonat polifenolos vegyületeinek meghatározása

Nyolc különböző polifenolt mutatott ki a vizsgálat: négy fenolsavat (kávéssav, *p*-kumársav, ferulasav, rozmaringsav) és további négy flavonoidot (rutin, luteolin, heszperetin, apigenin). A 45. ábra mutatja minták folyadékkromatográfiás kromatogramját.



45. ábra HPLC kromatogramok a kiindulási (*Initial extract* (IE)), elősűrített (RO) és végsűrített (OD)

zsályakivonat polifenol komponenseiről (1. kávéssav, 2. *p*-kumársav, 3. ferulasav, 4. rutin, 5. rozmaringsav, 6. luteolin, 7. heszperetin, 8. apigenin)

A 8. táblázat mutatja az egyedi komponensek koncentrációit a kiindulási kivonatban, az elősűrített, fordított ozmózzissal nyert sűrítményben, és az ozmotikus desztillációval előállított végsűrítményben. A táblázatból egyértelműen kiolvasható az individuális komponensek koncentrációjának növekvő tendenciája.

8. táblázat Az egyedi polifenolok koncentrációja a részfolyamatokból vett mintákban

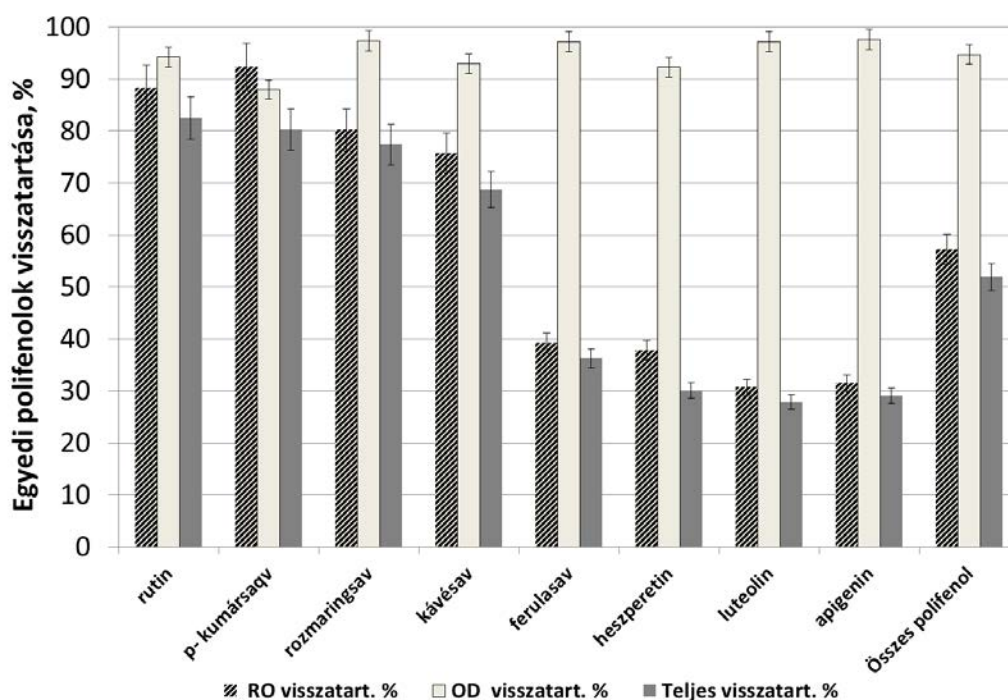
	Retenció idő, min	Molekulat ömeg, g $\text{mol}^{-1}$	Kiindulási kivonat, mg $\text{mL}^{-1}$	Előszűrt kivonat, mg $\text{mL}^{-1}$	Végűrtmény, mg $\text{mL}^{-1}$
kávéssav	21,1	180,16	0,305 $\pm$ 0,048	1,294 $\pm$ 0,086	10,482 $\pm$ 0,006
<i>p</i> -kumársav	26,5	164,16	0,330 $\pm$ 0,027	1,705 $\pm$ 0,067	13,238 $\pm$ 0,019
ferulasav	27,0	194,18	0,270 $\pm$ 0,005	0,592 $\pm$ 0,007	4,901 $\pm$ 0,003
rutin	28,5	610,52	0,260 $\pm$ 0,001	1,285 $\pm$ 0,013	10,720 $\pm$ 0,006
rozmaringsav	30,2	360,31	0,340 $\pm$ 0,002	1,526 $\pm$ 0,008	13,160 $\pm$ 0,007
luteolin	35,0	286,24	0,578 $\pm$ 0,002	0,992 $\pm$ 0,011	8,054 $\pm$ 0,007
heszperetin	35,1	610,56	0,323 $\pm$ 0,04	0,685 $\pm$ 0,062	4,862 $\pm$ 0,027
apigenin	38,0	270,24	0,257 $\pm$ 0,003	0,453 $\pm$ 0,015	3,731 $\pm$ 0,020

Az 46. ábra szemlélteti, hogy az egyedi komponenseket a fordított ozmózis membrán, az ozmotikus desztillációs eljárás mennyire tudta visszatartani. Az egész sűrítési folyamatra vonatkozó visszatartásokat szintén feltüntettem táblázatban, melyek az egész folyamat, a polifenolok megőrzésének hatékonyságára vonatkozó információkat hordozza.

A táblázatból láthatjuk, hogy a fordított ozmózis folyamata egyes komponenseket viszonylag nagy hatékonysággal tudott visszatartani, viszont egyes polifenolos alkotók visszatartása nagyon alacsonynak mondható. A rutin, *p*-kumársav és rozmaringsav vegyületek visszatartása 80-90%-os, ezzel szemben a ferulasav, heszperetin luteolin és apigenin visszatartásai nagyon alacsonynak mutatkoztak (30-40%). Ez a fajta tendencia nem magyarázható a molekulák méretével, mivel a rutin nagy molekulatömegével (610,52 g $\text{mol}^{-1}$ ) magas visszatartással rendelkezett (88%), ezzel szemben a legnagyobb molekulatömegű heszperetin mindössze 34-35 % mutatott. A jelenségek okainak több magyarázata is lehet. A molekulaméret alapján történő szétválasztás mellett a fordított ozmózis anyagátadása során a membránba való beoldódást is figyelembe kell vennünk. Így fontos a különböző molekulák hidrofób/hidrofil jellegét, térbeli elrendeződését is figyelembe venni a membránnal való

viselkedés szempontjából. Ezek vizsgálatát érdemes lenne elsőként standard oldatokkal megvalósítani, majd különböző összetételek mellett, hogy valós képet kapjunk a jelenség valódi természetéről, mely nem volt tárgya jelenlegi munkámnak.

ONSEKIZOGLU és mtsai (2013) gránátalmalé kémiai összetevőit határozták meg és nyomon követték a lé karatkerének változását a koncentrálnálási folyamat során. A mért komponensek közül az ozmotikus desztilláció során a galluszsav, az ellágsav a (+) katechin, a klorogénsav, valamint a kávéssav komponensek visszatartásai 56,4 és 86,2 % között volt kimutatható.



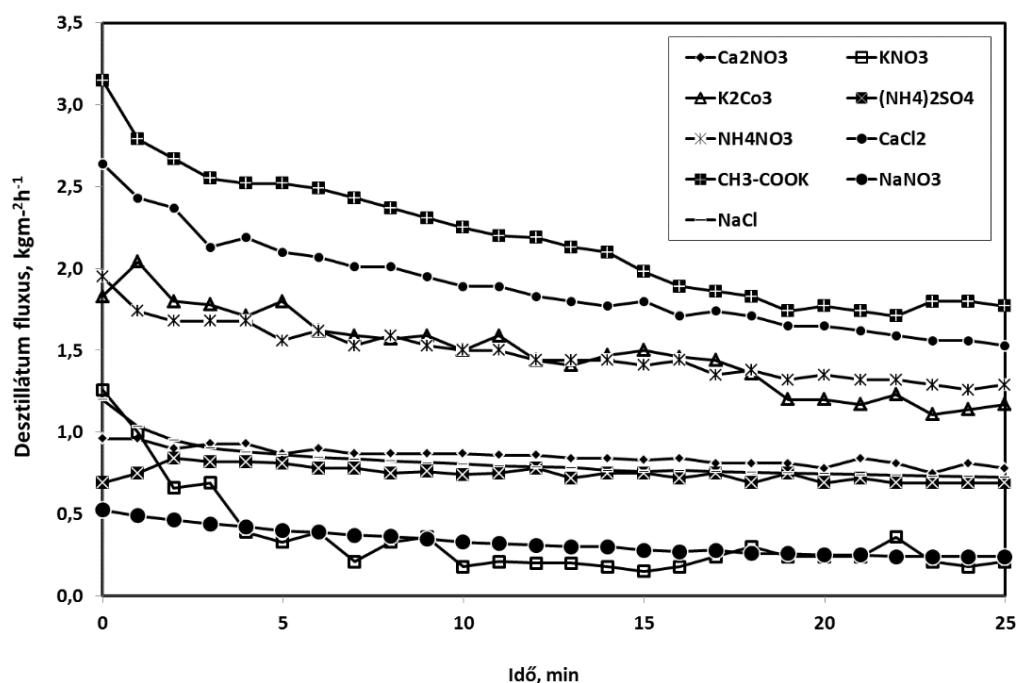
46. ábra Az egyedi polifenolok visszatartása a különböző koncentrálnálási műveletek során

Az ozmotikus desztilláció visszatartások magas, minden esetben legalább 92%-os visszatartást eredményeztek. Ez alátámasztja az elvi alapokat, miszerint a polifenolok alapvetően nem jellemzően illékony komponensek, így nem képesek átpárologni az ozmotikus ágens oldalába. CASSANO (2003) munkájában fény derült arra, hogy a fordított ozmózis során citrus gyümölcsök összes antioxidáns kapacitás értékében csökkenés mutattak ki, amit a nagy alkalmazott transzmembrán nyomáskülönbség hatásának (50 bar) tulajdonítottak.

## 5.4. Új ozmotikus oldatok lehetőségének vizsgálata

### 5.4.1. Különböző ozmotikus oldatok hatékonyságának összehasonlítása

Az irodalmi részben megfogalmazott szempontok alapján kiválasztott ozmotikus oldatokat desztillált vizes betáplálás mellett vizsgáltam meg, így elkerülve a betáplálás oldalon kialakuló határreteg koncentráció polarizációs hatását. A 47. ábra mutatja az eredményeket, szakaszos műveletként vizsgálva a folyamatot, ennek okán jelentkezik a fluxus csökkenése, ami a csökkenő hajtóerőből eredeztethető. Minden egyes mérés esetében 1000 g telített kiindulási ozmotikus oldattal kezdődött a folyamat, és 25 percig zajlott a művelet. Az üzemeltetési körülmények minden esetben megegyeztek ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{\text{betáp}}=22 \text{ L/h}$ ). Az ozmotikus oldat a kapillárisokban áramlott, mivel az előkísérletekhez szükséges sóalapanyag mennyiséget így minimalizáltam. Minden esetben korrigáltam a membrán aktív felületét azzal, hogy a desztillátum iránya köpenytérből haladt befele a kapillárisokba.



47. Különböző ozmotikus oldatok desztillátum fluxusa (MD 020 CP 2N) ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{\text{betáp}}=22 \text{ Lh}^{-1}$ )

Jól látható az ábrán, hogy a legnagyobb hatékonyságot a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oldat mutatta, majd a leggyakrabban alkalmazott  $\text{CaCl}_2$  követi, utána  $\text{K}_2\text{CO}_3$  és  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ezután a  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$  és  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , végül pedig a  $\text{NaNO}_3$  és  $\text{KNO}_3$ .

Nyilvánvaló, hogy szakaszos rendszerek során a leggyorsabb folyamat eredményezi a legnagyobb hatjórő, azaz fluxuscsökkenést az intenzívebb hígulás miatt. Ezért, hogy össze lehessen hasonlítani a különböző oldatok „maximális hatjőerejét”, azaz a folyamat telített állapotbeli értékeit, a 9. táblázat mutatja a különböző oldatok maximálisan kinyerhető desztillátum fluxus kapacitását. Ezeket úgy állapítottam meg, hogy azoknak a fluxusértékeknek átlagát hasonlítottam össze, ahol az ozmotikus ágensek hígulása nem érte el az 1 %-ot (mivel ennyit hígult a leglassabb,  $\text{KNO}_3$  oldat, tehát ezt kellett alapnak vennem).

9. táblázat Ozmotikus oldatok integrált desztillátum fluxusa, 1%-os hígulás mellett ( $30^\circ\text{C}$ )

Szervetlen sók	Integrált desztillátum fluxus, $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$	Fluxusnövekmény, %
$\text{CH}_3\text{COOK}$	2,97	+ 17%
$\text{CaCl}_2$	2,54	-
$\text{K}_2\text{CO}_3$	1,83	- 28%
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1,79	- 30%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,94	- 62%
$\text{NaCl}$	0,82	- 68%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,77	- 70%
$\text{NaNO}_3$	0,51	- 80%
$\text{KNO}_3$	0,35	- 86%

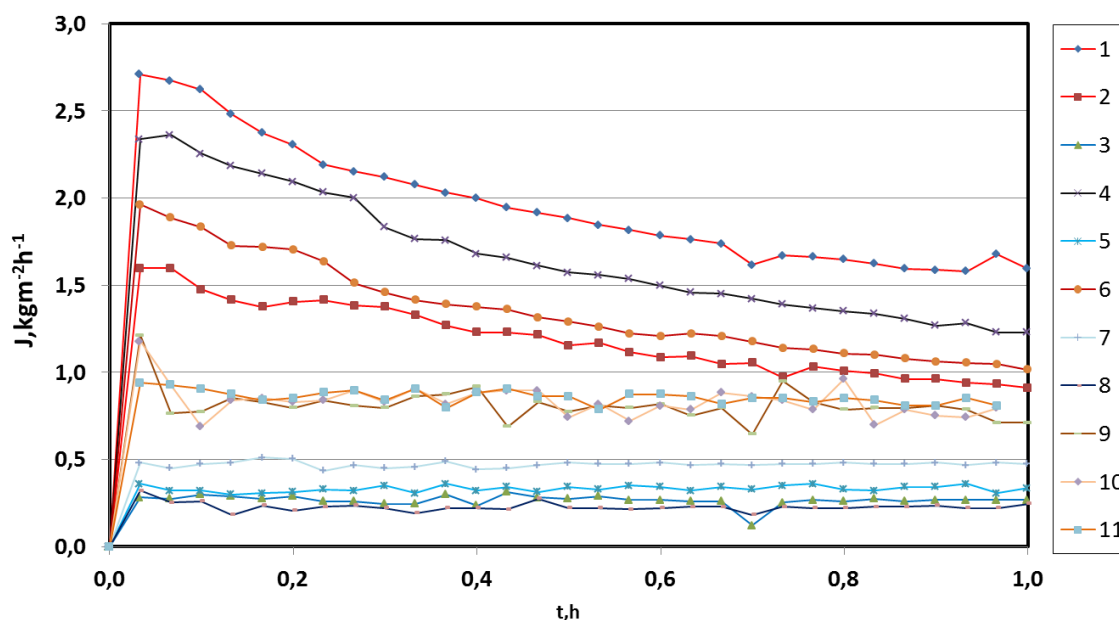
A 9. táblázat alapján  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oldat 17%-kal nagyobb desztillátum fluxust képes biztosítani, szemben a leggyakrabban alkalmazott referencia  $\text{CaCl}_2$ -dal. Az összes többi vizsgált anyag hatékonysága kisebbnek bizonyult a referencia oldattól. Így, az előkísérletek alapján, a  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -ot választottam további vizsgálataim alapjául.

#### 5.4.2. Kísérletterv kiértékelése a kiválasztott ozmotikus oldat műveleti paramétereire

A műveleti paraméterek desztillátum fluxusra gyakorolt hatását STATISTICA program segítségével értékeltem ki, és teljes faktoros analízissel, hogy alátámasszam a kísérletek grafikus kiértékelése során kapott eredményeket. Felállítottam egy olyan célfüggvényt, amely a főhatások, azaz az egyes műveleti paraméterek mellett azok interakcióját, együttes hatásait is tartalmazza.

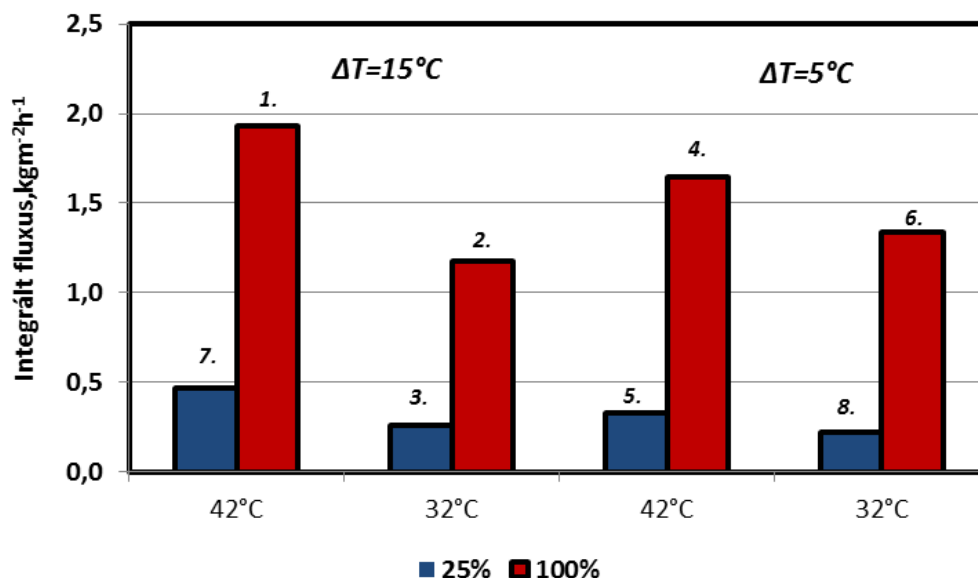


A statisztikai analízis elvégzéséhez az 48. ábrán bemutatott fluxus görbékről minden egyes kísérlet esetén integrált átlagfluxus értékeket számoltam. A kapott átlag értékek jól közelítik a különböző paraméterek mellett végzett méréseket. Az integrált átlag értékeket az M.IV. melléklet tartalmazza.



48. ábra A fluxusértékek a kísérletterv alapján

A 49. ábra grafikusán szemlélteti a kísérletterv sarokpontjaiban elvégzett mérések integrál fluxus értékeit, a számok az oszlopok felett a mérések sorszámát jelöli. Ebből az ábrából már lehet feltételezni, hogy a koncentrációnak jelentős hatása van a vizsgált tartományon belül is, és a betáplálás hőmérsékletének hatása is feltételezhető. De ahhoz, hogy egyértelmű kijelentéseket tehessünk, meg kell néznünk, hogy a faktoranalízis milyen értékeket ad meg.



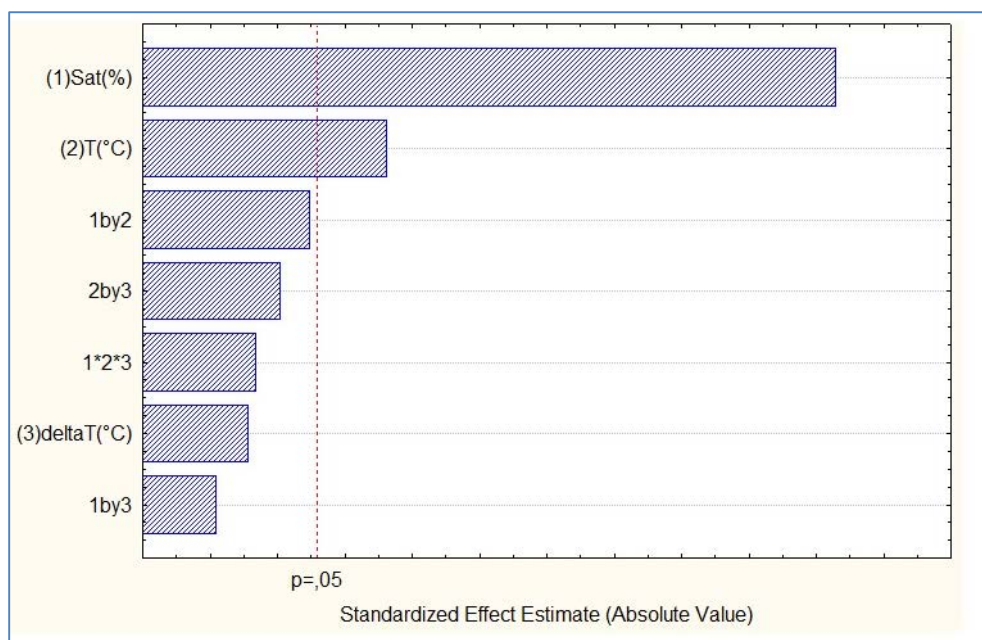
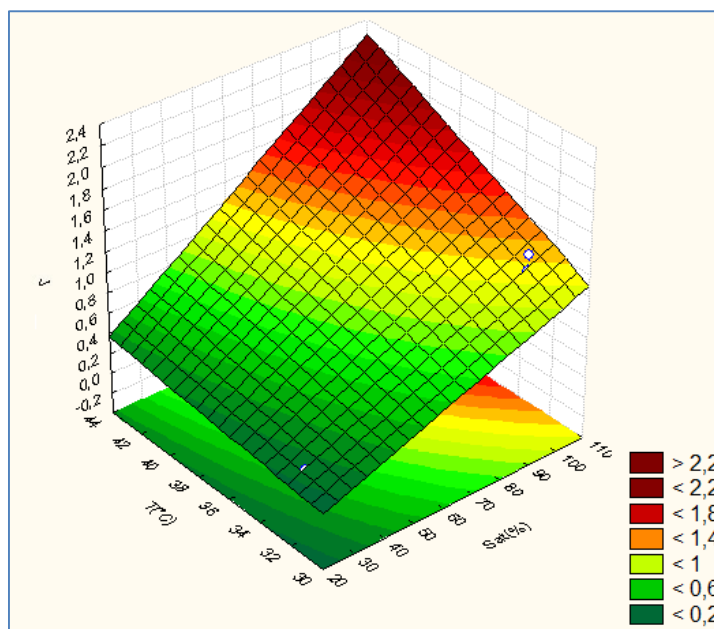
49. Az integrált értékek oszlopdiagramos összehasonlítása

Az elvégzett statisztikai elemézt 95%-os szignifikancia szinten végeztem el. A 10. táblázat és M.V-VI. mellékletek bemutatják az elemzés statisztikai eredményét. Egyértelműen látszik az illesztett lineáris egyenlet  $R^2=0,99233$  értéke, mely bizonyítja a modell kellő pontosságát. A piros szín mutatja a szignifikáns hatásokat is, melyet az 50 és 51. ábra is szemléltet.

10. táblázat 2<sup>p</sup>-kísérletterv kiértékelése, 95%-os szignifikancia szinten

Effect Estimates; Var.:DV_1; R-sqr=.99233; Adj.:.97443 (Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet11) in nagyonyj.stw) 2**(3-0) design; MS Residual=.0084159 DV: DV_1										
Factor	Effect	Std.Err.	t(3)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0.890818	0.027660	32.20581	0.000066	0.802791	0.978846	0.890818	0.027660	0.802791	0.978846
(1)Sat(%)	1.203725	0.064869	18.55628	0.000342	0.997283	1.410167	0.601863	0.032434	0.498642	0.705083
(2)T(°C)	0.340775	0.064869	5.25329	0.013435	0.134333	0.547217	0.170387	0.032434	0.067167	0.273608
(3)deltaT(°C)	0.073475	0.064869	1.13267	0.339695	-0.132967	0.279917	0.036737	0.032434	-0.066483	0.139958
1 by 2	0.190175	0.064869	2.93168	0.060918	-0.016267	0.396617	0.095087	0.032434	-0.008133	0.198308
1 by 3	-0.011825	0.064869	-0.18229	0.866977	-0.218267	0.194617	-0.005913	0.032434	-0.109133	0.097308
2 by 3	0.135325	0.064869	2.08613	0.128249	-0.071117	0.341767	0.067662	0.032434	-0.035558	0.170883
1*2*3	0.087325	0.064869	1.34618	0.270929	-0.119117	0.293767	0.043663	0.032434	-0.059558	0.146883

A legerősebb szignifikáns hatása egyértelműen az ozmotikus oldat koncentrációjának volt. További szignifikáns hatása volt a betáplálás hőmérsékletének, így ebben az esetben is érdemes a lehető legmagasabb értéken működtetni a folyamatot a nagyobb hatékonyság elérése céljából. A hatásokat az 51. diagramon is szemléltetem.

50. 2<sup>p</sup>-kísérletterv fő- és keresztthatásokkal együtt ábrázolva

51. Szignifikáns hatások a desztillátum fluxusra, betáplálás hőmérséklete és az ozmotikus oldat koncentráció függvényében

A kiértékelés alapján továbbá az is egyértelműen látszik, hogy a vizsgált tartományon belül ( $T_{\text{betáp}}=32-42$ ;  $\Delta T=5-15^{\circ}\text{C}$ ) a hőmérsékletkülönbség hatása nem tekinthető szignifikánsnak,  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ozmotikus oldat esetében. Így elkerülhető a művelet költségét növelő, ozmotikus ágens oldali hűtés szükségessége.

A 2<sup>p</sup> teljes faktoranalízis alapján, a szignifikáns hatásokat figyelembe véve a lineáris regresszió eredménye (9):

$$J = 0,8908 + 0,6019 \frac{C(\%) - 62,5}{37,5} + 0,1704 \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 37}{5} \quad (9)$$

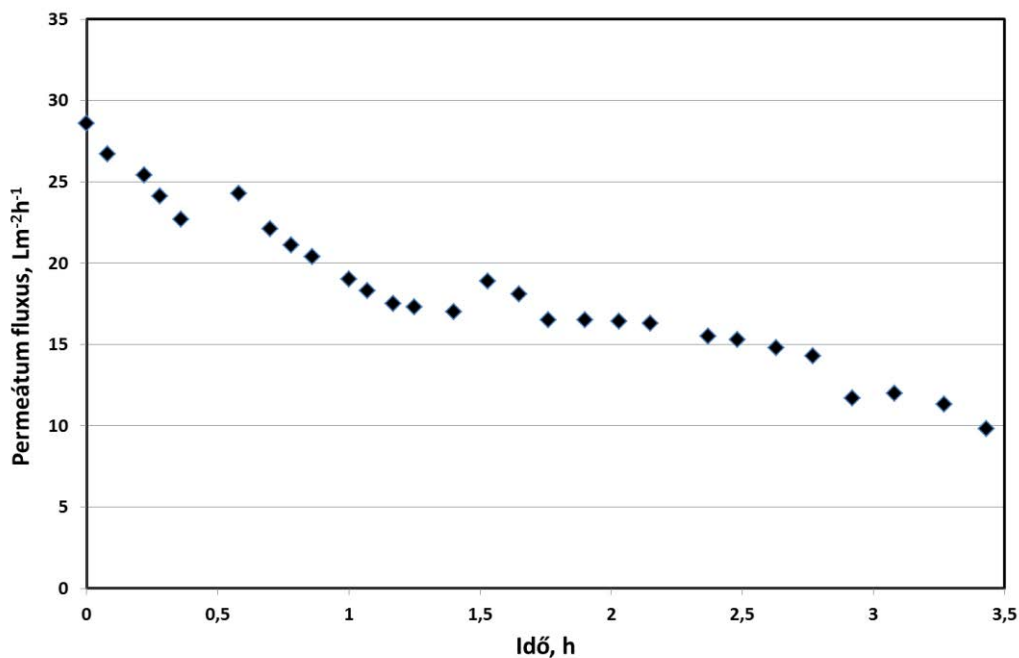
melynek érvényessége  $T_{\text{betáp}}=32-42^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T=5-15^{\circ}\text{C}$ , ozmotikus oldat telítettsége 25-100% tartományban.

### 5.5. Meggysűrítmény kéméletes sűrítése kapcsolt membrános eljárással

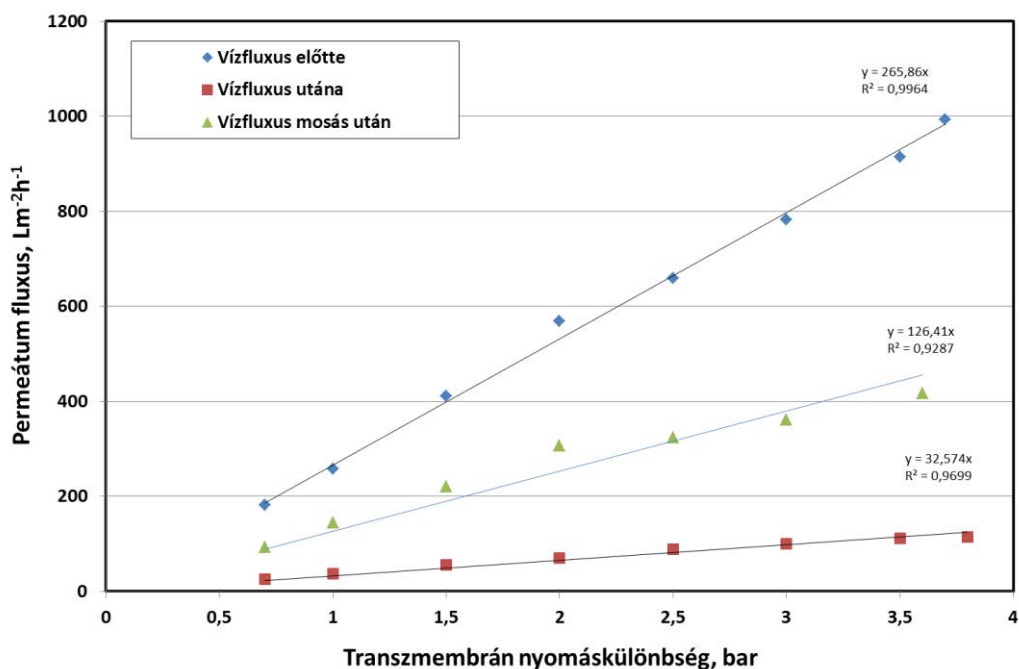
A következő alfejezet a meggysűrítmény kéméletes előállítását mutatja be kapcsolt membrántechnológiával. Mikroszűréssel történt a kiindulási meggyel előszűrése és tükrösítése, fordított ozmózis eljárással történt az elősűrítés, ezt követően különböző ozmotikus oldatokkal, ozmotikus desztillációval végeztem el a végsűrítést. Vizsgáltam a mikroszűrés csíráatlanító hatását, a fordított ozmózis és az ozmotikus desztilláció hatását a meggyel összes polifenol tartalamára és antioxidáns kapacitására vonatkozóan.

#### 5.5.1. Meggyel előszűrése és hideg csíráatlanítása mikroszűréssel

A kipréselt és vásznon előszűrt meggyelvet  $0,45 \mu\text{m}$  pórusú mikroszűrő membránon szűrtem a tükrösítés és a mikroorganizmusok eltávolítása céljából. A 52. ábra mutatja a permeátum-fluxus változását a mikroszűrés időbeli előrehaladásának függvényében. Jól követhető, hogy az előszűrt meggyel permeátum fluxusa  $29 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ -ről  $9,8 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ -ra csökken, az eltömődés miatt. A permeátum és a retentátum szárazanyag tartalma megegyezett,  $5,8^{\circ}\text{Brix}$ , mely azt igazolja, hogy az oldott szénhidrát tartalmat a membrán nem tartotta vissza, mindössze a szuszpendált, illetve kolloidálisan jelenlévő anyagokat, melyek okozták a szűrés eltömődését.



52. Az előszűrt meggylé permeátum fluxusának időbeli lefolyása, 20°C-on, 1,5 bar transzmembrán nyomáskülönbség és  $Q_{\text{rec}}=500 \text{ Lh}^{-1}$  üzemeltetési térfogatáram mellett

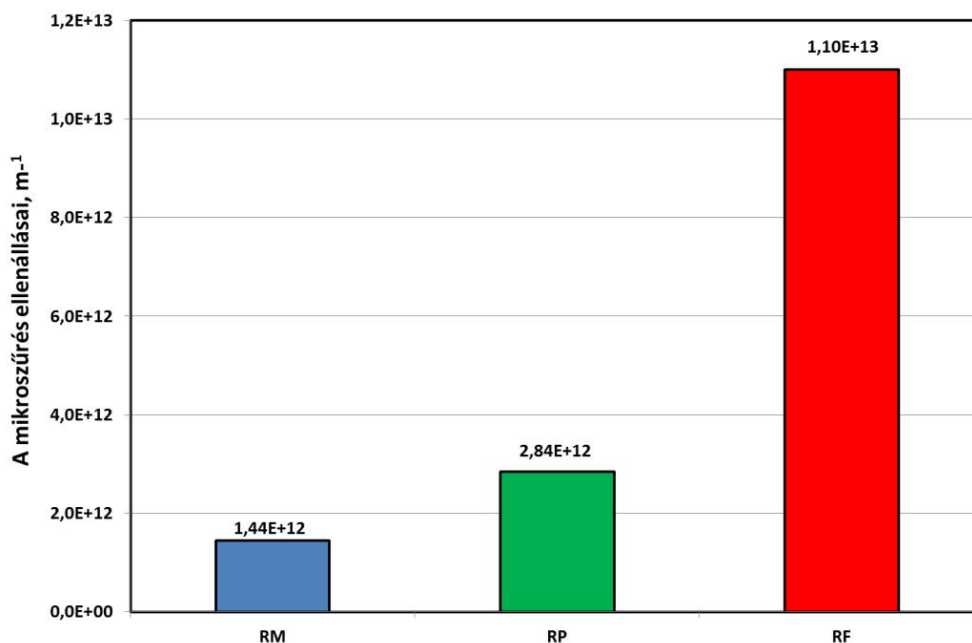


53. Ioncserélt vizes mérések a permeabilitási tényező meghatározásához művelet előtt, után és a mosási procedúra elvégzése után 20°C-on, 1,5 bar transzmembrán nyomáskülönbség és  $Q_{\text{rec}}=500 \text{ Lh}^{-1}$  üzemeltetési térfogatáram mellett.

A 53. ábráról leolvasható, hogy a mikroszűrő membrán kiindulási, ioncserélt vízre vonatkoztatott permeabilitási együtthatója  $256,86 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ , mely a meggylé sűrítése során folyamatosan csökkent, és a folyamat végére egy enyhe ioncserélt vizes öblítés után közel a tizedére csökkent, az értéke  $32,57 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ . Ez a csökkenés jelenti a membrán pórusainak az eltömődését, és a membrán felületéről egyszerű fizikai módszerrel nem eltávolítható fluxust csökkentő lerakódásokat.

Végül alapos Na-hipokloritos mosás után csak részben tudtam az eredeti permeabilitást visszanyerni, így a permeabilitási tényező értéke  $126,41 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  lett. Ezt többszörös és magasabb hőmérsékletű mosással sem lehetett eltávolítani, így ez egy állandó eltömődésnek tekinthető. Az adott hőmérséklet állandóságát biztosítva, és az ioncserélt víz dinamikai viszkozitását  $\eta_w=10^{-3}\text{Pas}$  értéken rögzítve, a transzmembrán nyomáskülönbséget  $1,5 \text{ bar}$ -nak véve, a membrán ellenállását  $20^\circ\text{C}$ -on  $1,44 \times 10^{12} \text{m}^{-1}$  értéknek számítottam. Miután a kezelt meggylevet a kísérleti berendezésből eltávolítottam, és desztillált vízzel átöblítettem, az eltömődési ellenállás számítható volt, mivel így eltávolítottam a polarizációs réteget, lehetővé téve az eltömődés egyszerű vizsgálatát. A számítások alapján ez az érték  $1,1 \times 10^{13} \text{m}^{-1}$ -nek adódott, mely összehasonlítva a membrán ellenállással egy nagyságrenddel nagyobb érték.

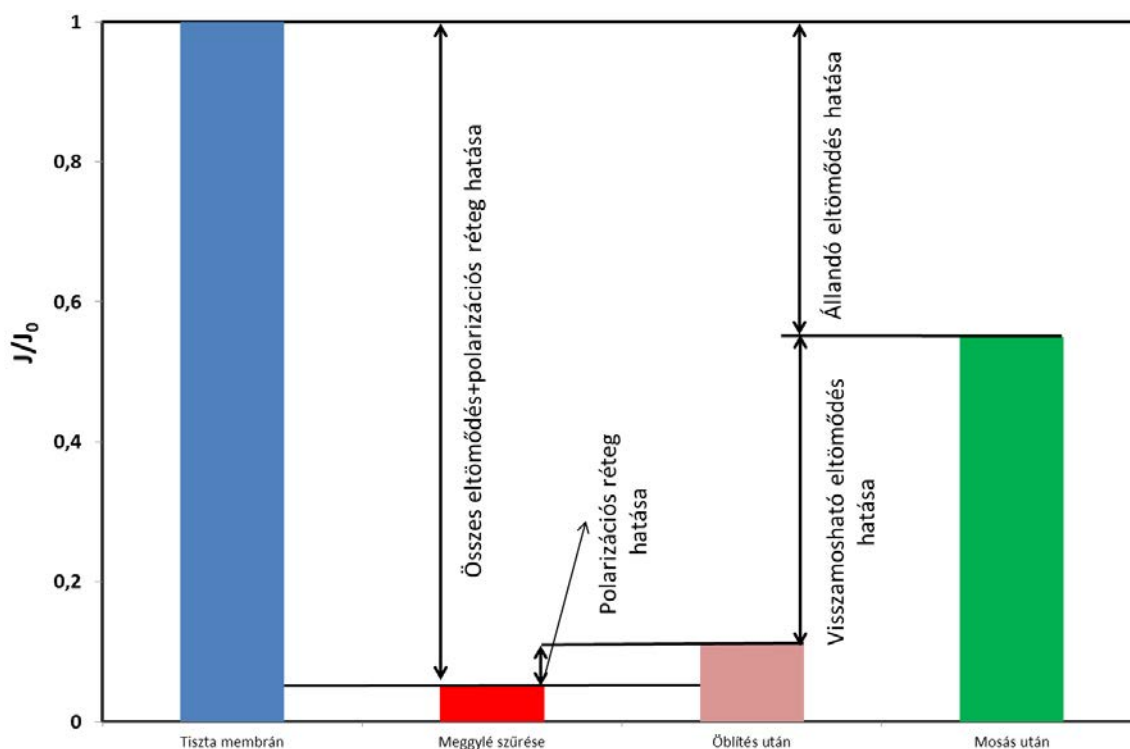
Végül az előző két ellenállás ismeretében visszaszámolható polarizációs réteg ellenállása is. A meggylé dinamikai viszkozitását  $\eta_{\text{meggylé}}=1,3 \times 10^{-3} \text{ Pas}$  értékkel közelítettem, amely megegyezik a megegyező koncentrációjú szacharóz oldat dinamikai viszkozitásával. Mivel a meggylé mikroszűrési tükrösítése  $1,5 \text{ bar}$ -on,  $20^\circ\text{C}$ -on történt, de a permeátum fluxusa folyamatosan csökkent, a folyamat végére jellemző permeátum fluxust felhasználva számoltam a polarizációs réteg ellenállását. Ennek értéke  $1,24 \times 10^{13} \text{m}^{-1}$  értéke volt. A három értéket összegzően a 54. ábra szemlélteti.



54. ábra A meggylé mikroszűrésének ellenállásai 20°C-on, 1,5 bar transzmembrán nyomáskülönbség és  $Q_{rec} = 500 \text{ L h}^{-1}$  üzemeltetési térfogatáram mellett ( $R_M$ -membrán ellenállása,  $R_P$  polarizációs réteg ellenállása,  $R_F$  – eltömődési ellenállás)

Az 54. ábrán bemutatott ellenállások összege a folyamat során összesen fellépő ellenállás. Az  $R_M$  gyakorlatilag azon eltömődési ellenállásokat jelenti egyben, melynek egy részét a tisztítási procedúrával sikeresen el lehet távolítani, más részük állandó eltömődésként továbbra is fennmaradtak. Ezek eltávolítására létezik eljárás, kemencében való hevítéssel a kemármia anyagában nem történik károsodás magas hőtűrése miatt, viszont a szerves eltömődése elég, elporlad. Ebben az esetben ezt a hevítést nem tudtam kivitelezni, így ezzel a maradó eltömődéssel számolni kell.

Az 55. ábra mutatja a folyamat kiindulási szűrletfluxusra vonatkoztatott átlagos fluxuscsökkenések arányát, azok okaival feltüntetve. Láthatjuk, hogy a folyamat során összesen fellépő fluxuscsökkenés gyakorlatilag több mint 90%-os volt, és ennek oka alapvetően az eltömődés. A polarizációs hatás mindössze 5%-ot tett ki ebből. Az alapos mosás hatására az eltömődés 35%-át meg lehetett szüntetni, de még így is jelentős, 45%-os maradó eltömődésési fluxuscsökkenési hatást lehetett kimutatni.



55. ábra A különböző ellenállások fluxuscsökkentő hatása

A mikroszűrés az adott üzemeltetési paraméterek mellett képes volt az összcsíraszámot  $1,9 \times 10^1$  értékről 0-ra csökkenteni, az élesztő és penész számot pedig  $1 \times 10^2$ -ről  $<1 \times 10^2$  értékre csökkenteni, ami a kimutathatósági határ alatt volt. A 11. táblázat a mikroszűrés csíráatlanítási hatását mutatja be. Észrevehető, hogy a betáplálás kiindulási 19 telepe a 3,5 órás kezelés alatt a visszamaradó retentátumban 23 db-ra emelkedett. Ez betudható mind a koncentrálódás, mind pedig a szaporodási hatásnak. Viszont az egyértelműen szembetűnik, hogy a termékben, azaz a szűrletben 0 db telep fejlődött ki, ami egyértelmű jele a sikeres csíráatlanításnak. Az élesztő és penészszámra is ez a jellemző, ott is sikeresen, a szabvány szerinti kimutatható érték alá sikerült ( $<1 \times 10^2$ ) csökkenteni a mikroorganizmusok jelenétét.

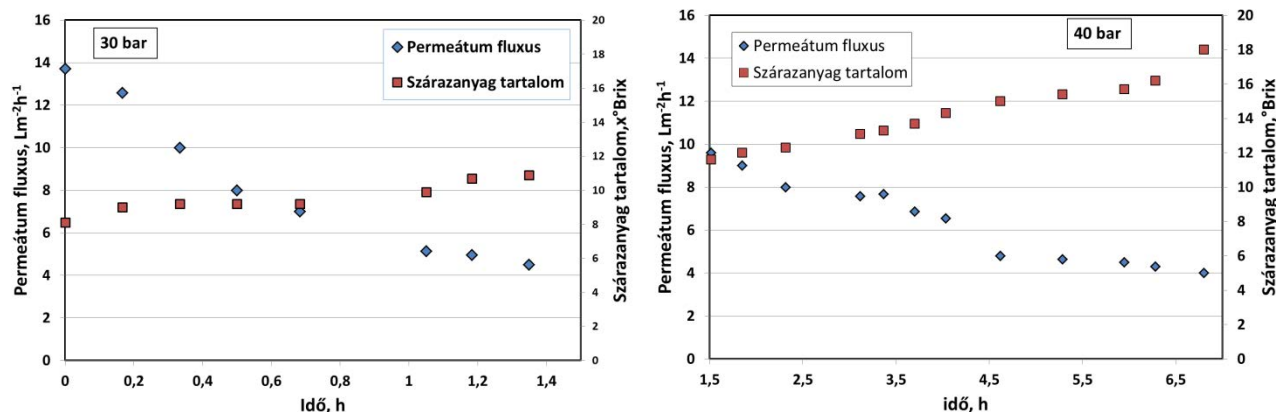
#### 11. Összcsíra, élesztő és penészszám meghatározás eredményei

Minta	Hígítás	Összcsíraszám (cfu/ml)	Élesztő és penész (cfu/ml)
Betáplálás (t=0 h)	0	$1,9 \times 10^1$	$1 \times 10^2$
Sűrítmény (t=3,5h)	0	$2,3 \times 10^1$	$3 \times 10^2$
Szűrlet (t=0h)	0	0	$<1 \times 10^2$



### 5.5.2. Meggylé elősűritése fordított ozmózissal spirál tekercs modullal

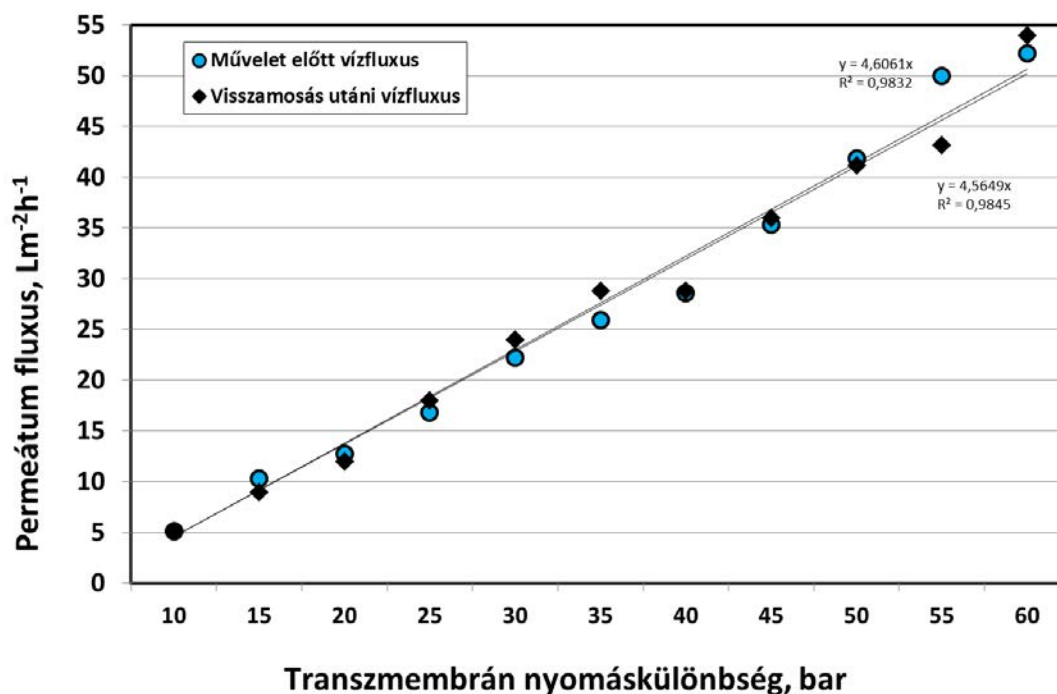
A tükrösített és hidegen csíráatlanított mikroszűrésből érkező meggylevet fordított ozmózisos eljárással sűrítettem tovább. Ennek célja alapvetően az ozmotikus desztillációs vizsgálatokhoz szükséges magasabb koncentráció elérése volt. A folyamatosan növekvő szénhidrát és egyéb oldott alkotók koncentrációjának függvényében a fordított ozmózisos folyamata egyre nagyobb energiabefektetést igényel, továbbá egyre jelentősebb lehet az értékes anyagok permeációja a membránon keresztül, ami veszteséget jelent.



56. ábra Meggylé elősűritése fordított ozmózissal (30°C, 500 Lh<sup>-1</sup>)

A művelet során a kiindulási 5,8°Brix szárazanyag tartalmat sikeresen, egészen 18°Brix értékre tudtam sűríteni. A 56. ábra mutatja, hogy ezt a folyamatot két lépésben sikerült véghezvinnem, mivel a kezdeti, 30 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett kevesebb, mint 1,4 óra alatt a kiindulási 13,71 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>-ről 4,51 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>-re csökkent a fluxus, és a szárazanyag tartalom mindössze 5,8°Brix-ről 10,9°Brix-re nőtt. Ezután a hajtóerőt 40 bar értékre növeltem, így sikerült további 5,4 óra alatt 10,9°Brix-ről 18,0 °Brix-re, mialatt a 9,6 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>-ről 4 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>-ra csökkent a fluxus értéke.

A 57. diagram a vízfluxus művelet előtti és művelet utáni értékeit mutatja. Jól látszik, hogy teljes mértékben sikerült a tisztítási procedúra, nem maradt fenn állandó eltömődési jelenség.

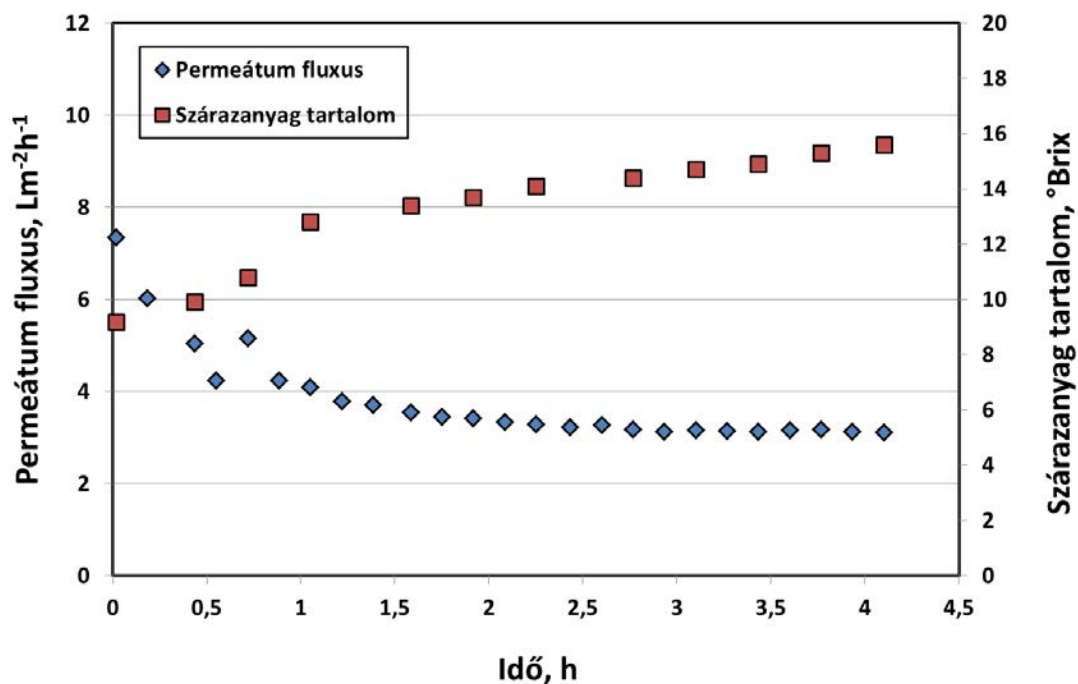


57. Vízfluxus az RO művelet előtt és mosás után (30°C, 500 L/h)

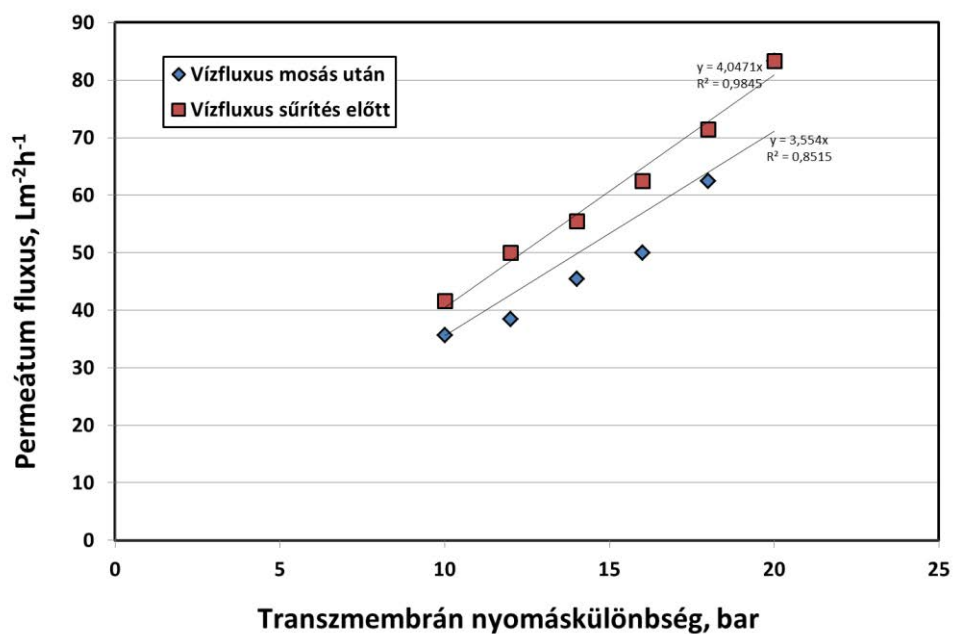
### 5.5.3. Meggylé elősűrítése fordított ozmózissal, lapmembrán modullal

A kísérleteket lapmembrán modulon is elvégeztem, hogy összehasonlítsam a spiráltekercs modullal elvégzett eredményekkel. A 58. ábra mutatja, hogy a szakaszos folyamat során a kiindulási 5,8°Brix koncentrációt 4,1 óra alatt 15,6°Brix értékre sikerült sűríteni, míg a fluxus 7,4 Lm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup>-ről 3,1 Lm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup>-ra csökkent.

A 59. ábrán megfigyelhetjük a lapmembrán fordított ozmózis rendszer vízzel szembei viselkedését a meggyűrtési procedúra előtt és utána. A megadott mosási procedúra elvégzése után is maradt egy kisebb eltömődés a membránon, mely esetleges, 0,45 µm-nél kisebb sejtalkotókból, illetve óriás molekulákból származhat.



58. ábra Meggylé elősűrítése lapmembrán fordított ozmózissal (20 bar, 30°C, 500 L/h)

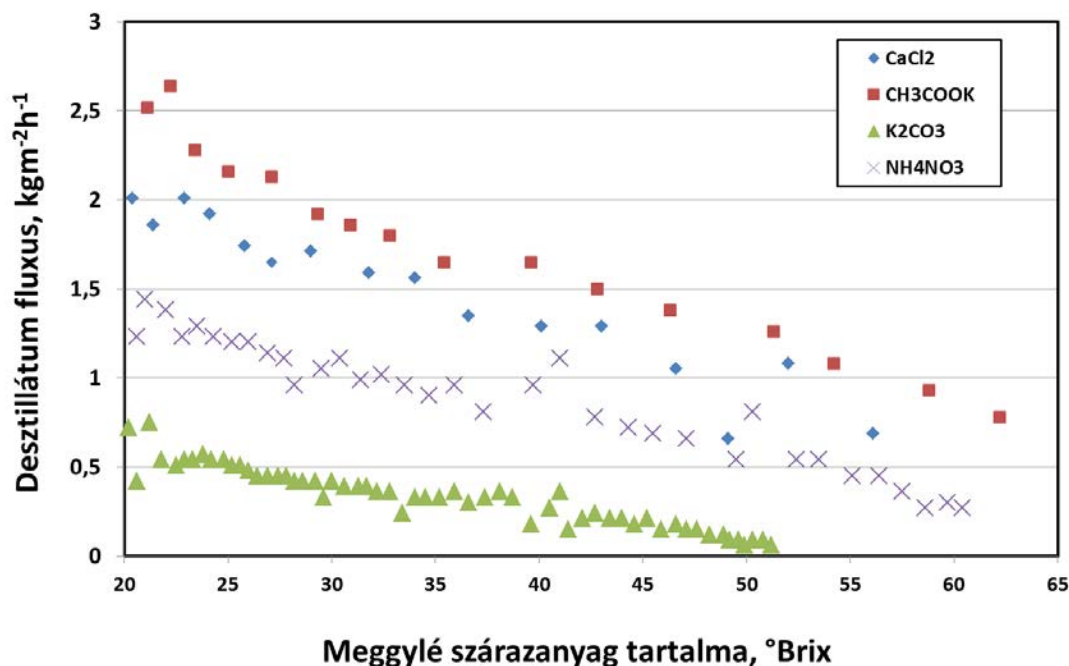


59. ábra Lapmembrán fordított ozmózis vízfluxusa a meggy-sűrítés előtt és után, a megfelelő mosási procedúrát követően (30°C, 500 L/h)

#### 5.5.4. Meggylé koncentrációja ozmotikus desztillációval

Az előkísérletek alapján megvizsgáltam a négy leghatékonyabbnak bizonyult ozmotikus oldattal való sűrítés fluxusait, a 60. ábra mutatja ennek eredményét. Minden esetben a kiindulási oldat közel telített ozmotikus oldat volt, és a meggyűrtmény kiindulási szárazanyag-tartalma a fordított ozmózis elősűrítés 18,0°Brix értéke volt. A folyamatot szakaszos körülmények között hajtottam végre, ennek okán figyelhető meg a folyamatos fluxuscsökkenés.

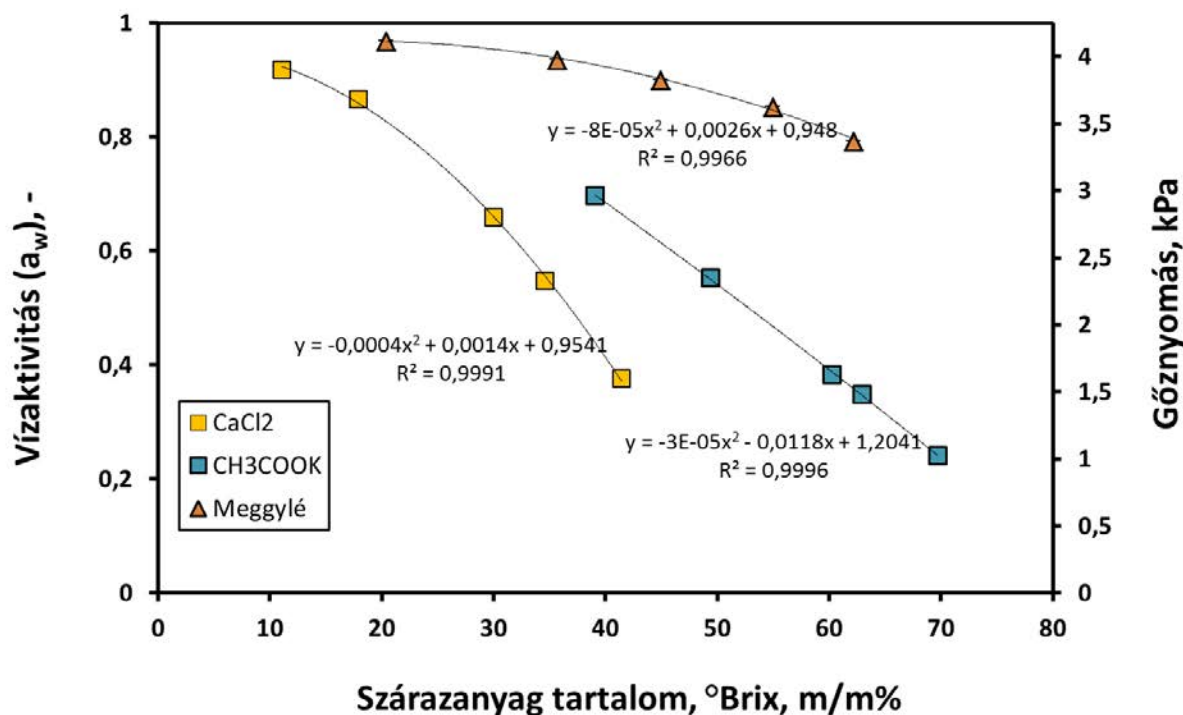
Jól látható, hogy a vártaknak megfelelően a legnagyobb fluxust a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oldattal történő üzemeltetés eredményezte. Ezután következett a  $\text{CaCl}_2$ , majd pedig az  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  és végül a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oldatos sűrítés.



60. ábra Ozmotikus desztilláció különböző ozmotikus oldatokkal (30°C,  $Q_{\text{betáp}}=22$  L/h)

A legmagasab végsűrítési értéket a  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CaCl}_2$  és  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oldatokkal sikerült elérnem, mindhárom esetben nagyobb, mint 60°Brix végkoncentrációt.  $\text{CH}_3\text{COOK}$  esetében 62,5°Brix értéket sikerült elérnem, és ez bizonyult a legnagyobb értéknek.

A 61. ábra mutatja a vízáktívítási értékeket, valamint a gőznyomás értékeket a kiválasztott két ozmotikus ágens, és a meggylé összetételének függvényében.

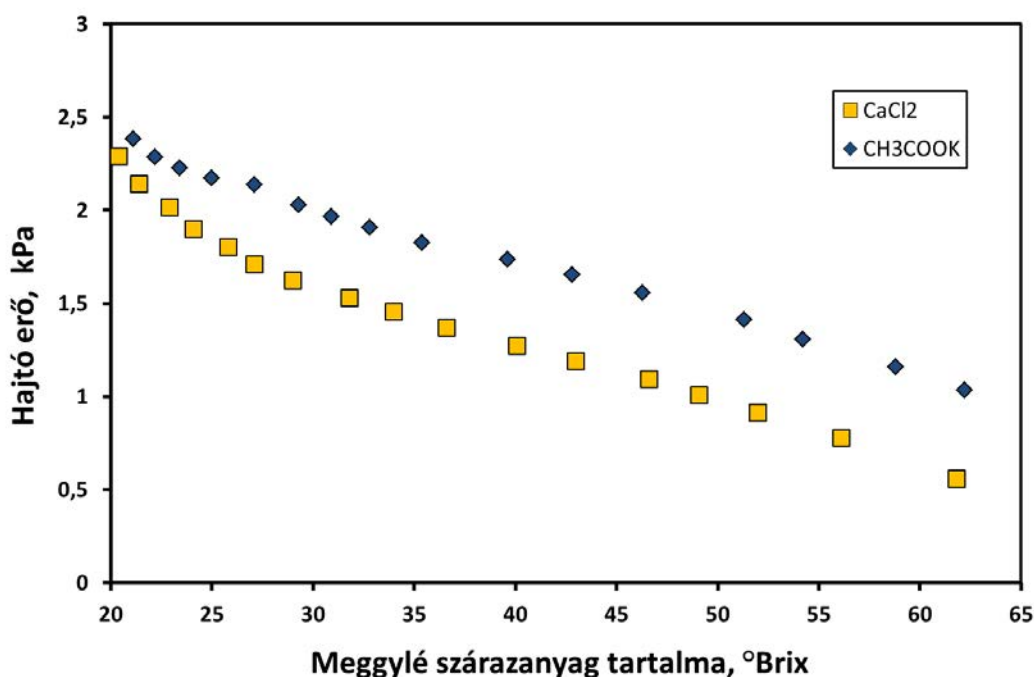


61. ábra CH<sub>3</sub>COOK, CaCl<sub>2</sub> és a meggylé vízáktívítási és vízgőznyomás értéke a koncentráció függvényében (30°C)

Az ábrán jól megfigyelhető, hogy a CH<sub>3</sub>COOK 70 mm<sup>-1</sup>%-os értékéhez tartozik a legkisebb vízáktívítási (0,24), és ezáltal vízgőznyomás (1,03 kPa) érték, az adott hőmérsékleten (30°C). Ezzel szemben a CaCl<sub>2</sub> oldat adott hőmérsékleten elérhető legalacsonyabb vízáktívítási értéke 0,34, ami 1,60 kPa értéknek felel meg gőznyomás tekintetében.

Az ábrán az is megfigyelhető, hogy a ~20°Brix kiindulási meggylé vízáktívítási értéke 0,93, és a végsűrítmény 62,2°Brix értéke mellett 0,79 vízáktívítási értéket lehetett megállapítani. Ettől az értéktől magasabb értéken a műveletet korlátozott mértékben lehet kivitelezni, mivel a meggylé sűrítmény dinamikai viszkozitás értéke szintén drámaian megnő (M.VII.). Így, az anyagátbocsátási jelenségek magyarázatánál és leírásánál figyelembe kell vennünk a dinamikai viszkozitás változásának szerepét, mivel a két ozmotikus ágens dinamikai viszkozitása más értékeket vesz fel a koncentráció függvényében.

A 62. ábra mutatja, hogyan változik a hajtóerő a sűrítés folyamán a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  és  $\text{CaCl}_2$  oldatok esetében, a meggylé szárazanyag-tartalmának függvényében.

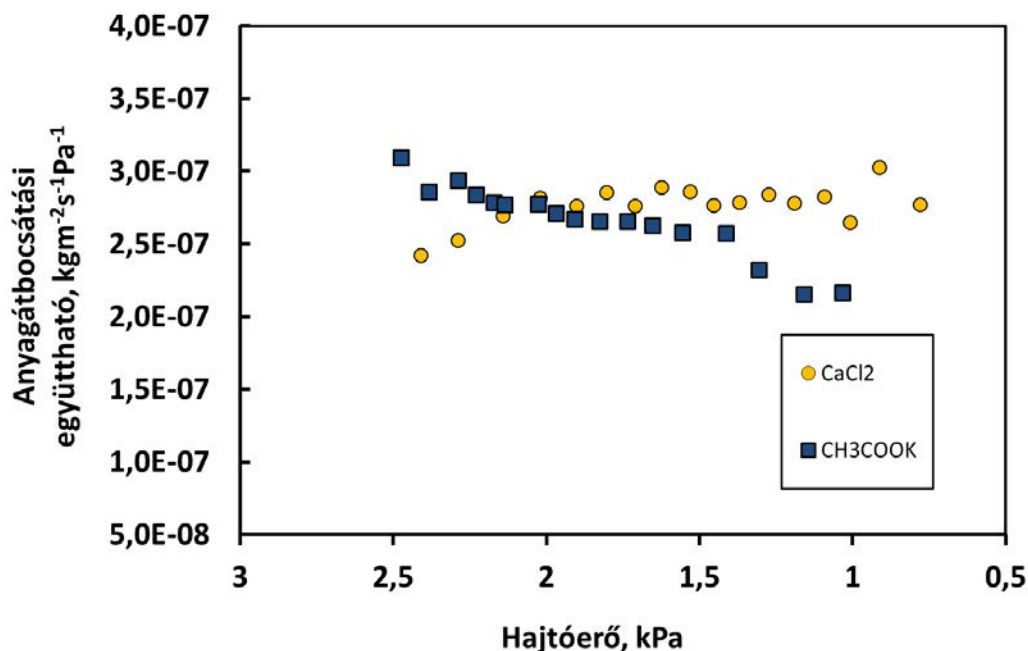


62. ábra Az ozmotikus desztilláció hatjőerejének változása a meggylé szárazanyag-tartalmának függvényében, a koncentráls során

Az ábra alátámasztja azt a feltételezést, hogy a fluxusbeli különbségek alapvetően a létesíthető hajtóerő-különbségből erednek, és mivel a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oldattal magasabb érték állítható elő, alapvetően ez a hatás indukálja a hatékonyabb anyagátbocsátást.

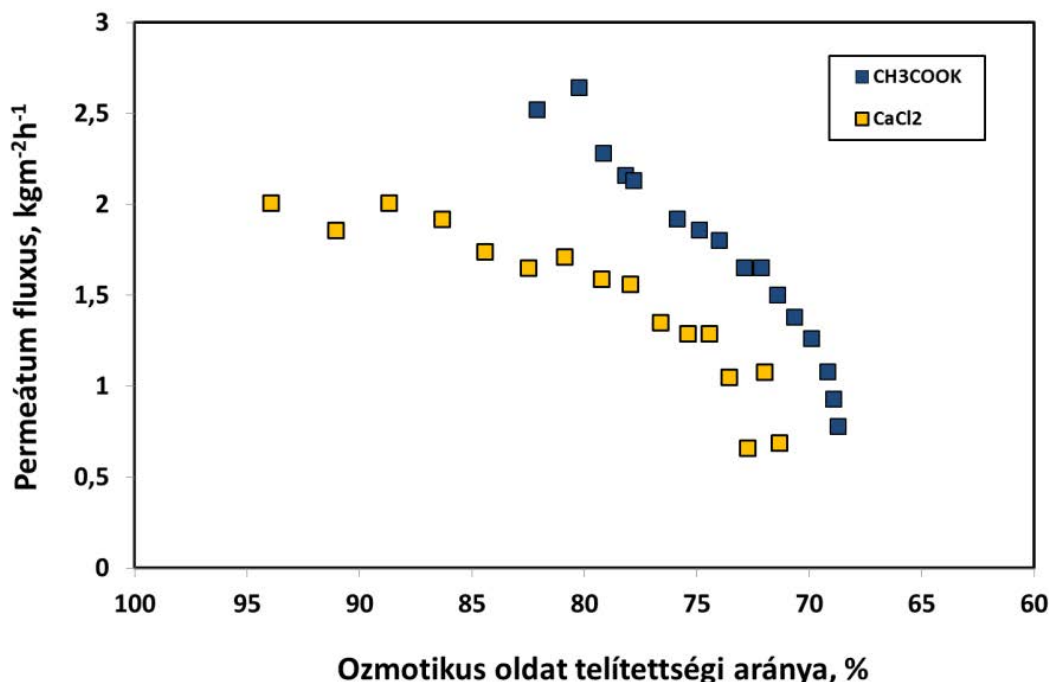
Az irodalmi áttekintés és anyagok és módszerek fejezetekben feltüntetett összefüggések alapján a fluxusok és a hajtóerő függvényében egyszerűen ki lehet számítani az anyagátbocsátási együttható értékét mind a két ozmotikus oldat esetében, ezt mutatja az 63. ábra. Látható, hogy nagyságrendileg megegyező értékeket kaptam ( $2\text{--}3 \times 10^{-7} \text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ), habár az alacsonyabb hajtóerők mellett az anyagátbocsátási tényező értéke magasabb volt a  $\text{CaCl}_2$  esetében, mint a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  esetében.

Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy habár a gőznyomás értékek megegyeznek ilyenkor minkét ozmotikus oldat esetében, de az adott összetételhez tartozó dinamikus viszkozitások eltérőek lehetnek, mely kihat az ozmotikus oldat oldali anyagátadási tényező értékére.



63. ábra Az anyagátbocsátási tényező értéke a meggyűrés folyamán  $\text{CH}_3\text{COOK}$  és  $\text{CaCl}_2$  oldatokkal

Az 63. ábra azt is mutatja, hogy magasabb koncentráció tartományban az  $\text{CH}_3\text{COOK}$  hatékonyabban működik, mint a  $\text{CaCl}_2$  oldat. Ezt megjeleníthetjük úgy is, hogy a fluxusokat a telítettségi állapotukhoz képest hasonlítjuk össze (64. ábra). Az ábrán látható, hogy a  $\text{CaCl}_2$  oldat esetében a kiindulási ozmotikus oldat közel telített volt (95%), míg a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  esetében ez mindössze 83% volt. Ez annak tudható be, hogy a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oldat sokkal kisebb mennyiségű víz hatására lesz kevésbé telített, felhígul, így a berendezés holtteréből felvett víz ebben az esetben a rendelkezésre álló oldat mennyiséghez képest jóval nagyobb hígulást eredményezett.



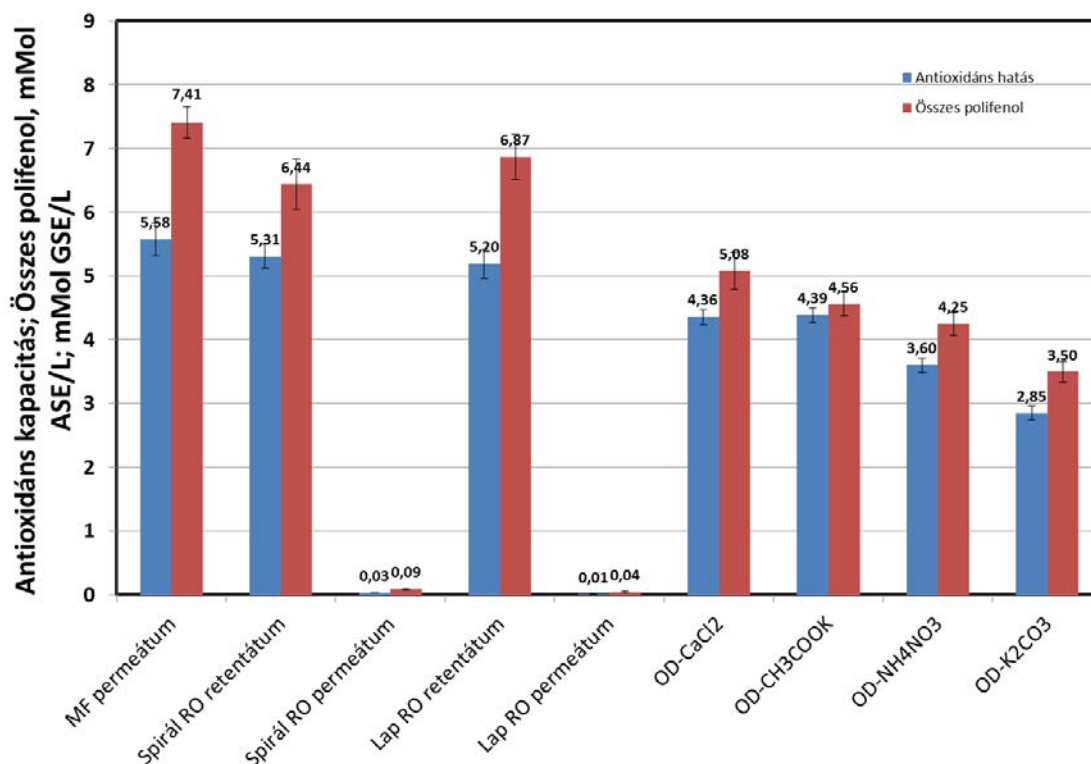
64. ábra Meggysűrités fluxusai az ozmotikus oldatok telítettségének függvényében

Ettől függetlenül kijelenthető a 63. és 64. ábrák alapján, hogy a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  akkor tud hatékonyan működni egy folytonos rendszerben, ha a folyamatos regenerálást úgy oldjuk meg, hogy nem engedjük felhígulását 80% alá, így a  $\text{CaCl}_2$  oldathoz képest folyamatos fluxustöbbletet tudunk generálni, ezzel biztosítva a hatékony üzemeltetés körülményeit.

#### 5.5.5. Meggylé analitikai vizsgálata

A következő fejezetben a meggylé összpolicifol és antioxidáns kapacitásának mérési eredményeit mutatom be, és azt, hogy a különböző eljárások milyen hatással voltak ezek koncentrációjára. A 65. ábra a különböző állapotok összes policifol és összes antioxidáns kapacitását szemlélteti.



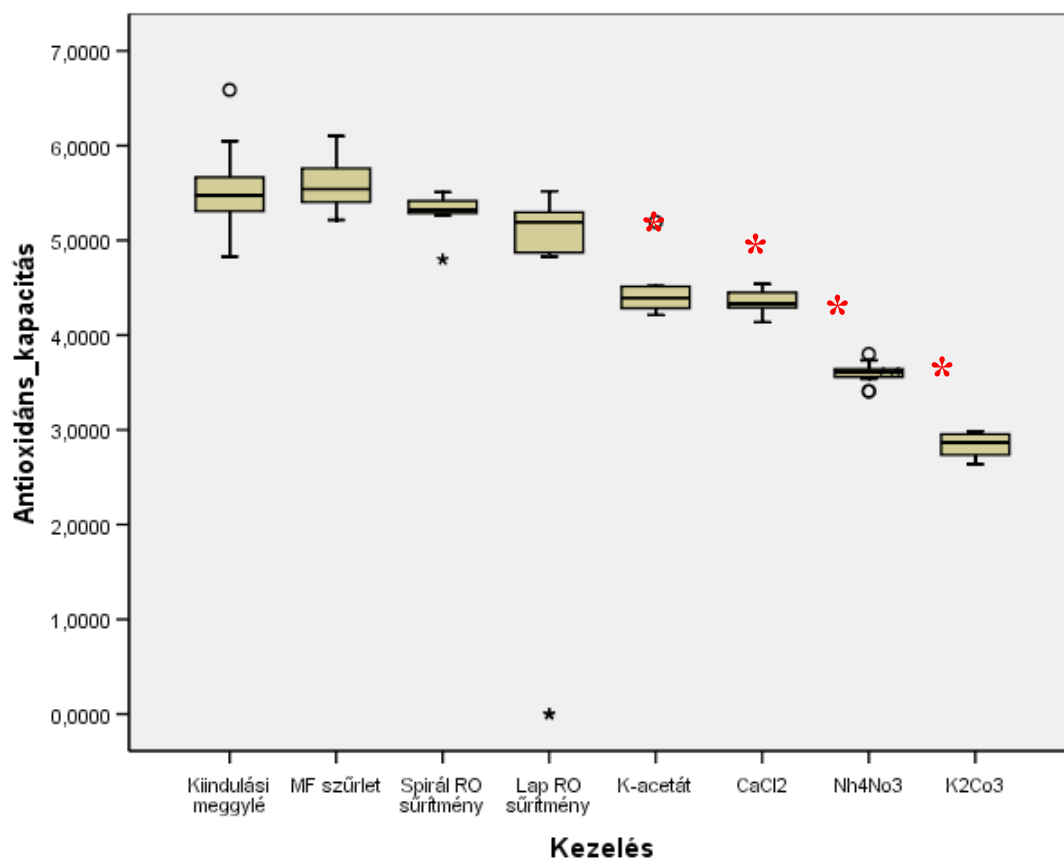


65. ábra A meggyesűrités különböző állapotainak antioxidáns és összes polifenol értékei

Az ábrán megfigyelhető, hogy a sűrités a sűritmények összes polifenoltartalma és antioxidáns hatása a visszahígított meggyelevelék esetében csökkenést eredményezett. A mérések azt mutatják, hogy az összes polifenol tartalmat illetően a CaCl<sub>2</sub> bizonyult a leghatásosabbnak, ezt követte a CH<sub>3</sub>COOK oldat, majd pedig az NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> és a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldattal való sűrités. Az ábrából az is egyértelműen kitűnik, hogy az RO permeátumban csak alig mérhető értékesanyag tartalmat sikerült kimutatnom, ami a membrán magas visszatartását bizonyítja.

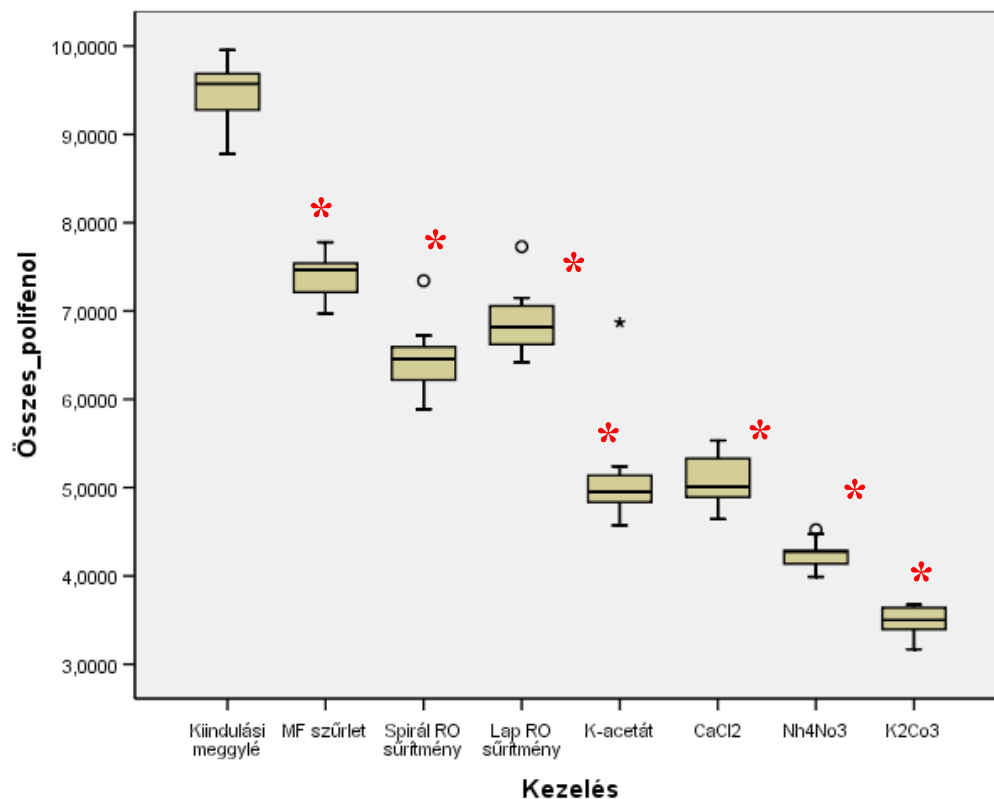
Ahhoz, hogy valóban megállapíthassam, történt-e szignifikáns változás a vizsgált paramétereket illetően, a sűritési arányokkal korrigált, „visszahígított” értékeket is meg kell, hogy vizsgáljam. Ezek után Games-Howell statisztikai elemzés útján megállapítható ( $\alpha=0,05$ ), hogy történt-e a műveleti lánc bármelyik részében értékesanyag veszteség.

Az 66. és 67. ábra az antioxidáns hatás és az összes polifenoltartalom értékeit mutatja. Homogenitás és normalitás vizsgálat után Games-Howell robusztus statisztikai módszer segítségével határoztam meg azt, hogy a kiindulási meggyléhez képest a művelet mely fázisában jelentkezik szignifikáns csökkenés.



66. ábra Antioxidáns kapacitás változása a műveleti lépések során, jelölve a szignifikáns eltéréseket a kiindulási meggyélé értékéhez képest ( $\alpha=0,05$ )

Az 66. ábra azt mutatja, hogy az antioxidáns hatásra egyik előkezelésnek (mikroszűrés, fordított ozmózis lapmembránnal, spirál tekercs modull) sem volt szignifikáns hatása. Ezzel szemben az ozmotikus desztillációs vizsgálatok esetében szignifikáns csökkenést találtam. A M.VIII. mellékletben látható, hogy bár a K-acetát alkalmazása is szignifikáns hatást generált, de a négy különböző ozmotikus oldat tekintetében ez eredményezte a legkisebb eltérést.



67. ábra Antioxidáns kapacitás változása a műveleti lépések során, jelölve a szignifikáns eltéréseket a kiindulási meggylé értékéhez képest ( $\alpha=0,05$ )

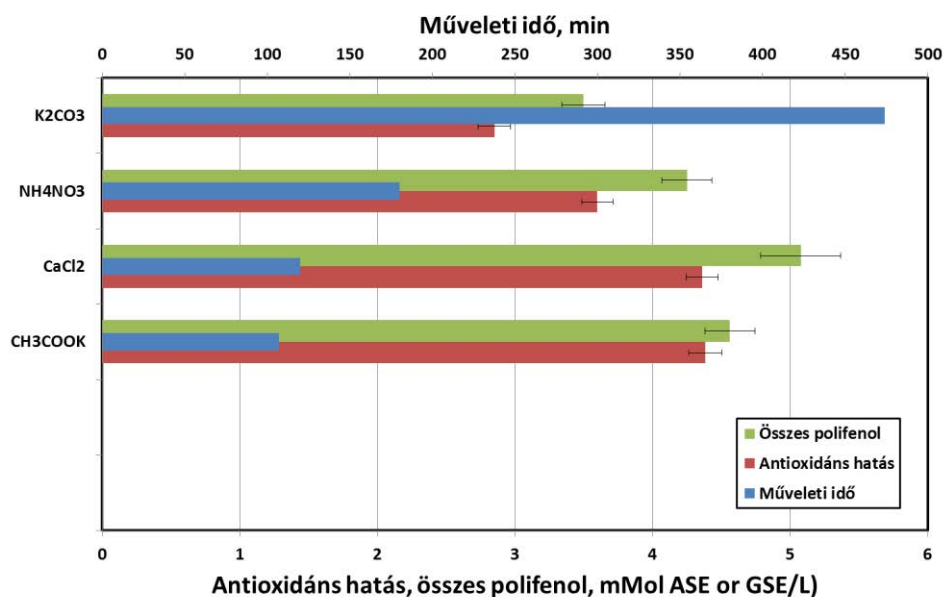
Az 67. ábra azt mutatja, hogy az összes polifenol tartalmat tekintve már a mikroszűrés is szignifikáns eltérést eredményezett. Ennek következményeként az ezeket követő lépések már alapvetően szignifikánsan el kell, hogy térjenek a kiindulási meggylé összes polifenol tartalmától.

A 12. táblázat szemlélteti a további műveleti lépések közti viszonyokat. Jól látható, hogy ebben az esetben mindkét fordított ozmózis esetében volt szignifikáns eltérés, viszont a két módszer között nem volt statisztikai különbség. A spirál tekercs modullal elvégzett fordított ozmózis, és a lapmembrán modullal elvégzett fordított ozmózis eljárás után elvégzett bármelyik ozmotikus desztillációs módszernél találtam szignifikáns eltérést, bár a CH<sub>3</sub>COOK és CaCl<sub>2</sub> oldatokkal végzett sűrítések között nem volt szignifikáns különbség. A legnagyobb csökkenést a NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, és végül a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ozmotikus oldatok jelentették.

12. táblázat Szignifikáns hatások az összes polifenol tartalom tekintetében ( $\alpha=0,05$ )

<b><u>MF</u></b>	Spirál RO	*
	Lap RO	*
<b><u>Spirál RO</u></b>	Lap RO	0
<b><u>Spirál RO</u></b>	CH <sub>3</sub> COOK	*
	CaCl <sub>2</sub>	*
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	*
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	*
<b><u>Lap RO</u></b>	CH <sub>3</sub> COOK	*
	CaCl <sub>2</sub>	*
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	*
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	*
<b><u>CH<sub>3</sub>COOK</u></b>	CaCl <sub>2</sub>	0
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	*
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	*

A 68. ábra az ozmotikus desztillációs sűrítések hatását szemlélteti az antioxidáns hatásra, és az összes polifenol tartalomra a műveleti idő függvényében. Az ábráról egyértelműen megállapítható, hogy a hosszabb műveleti idő nagyobb értékes komponens veszteséget jelentett. Ez arra utalhat, hogy az értékes komponensek egy része a folyamat során elbomlik, vagy a hőmérséklet, vagy a levegő oxigéntartalma, vagy a fény, vagy pedig mindhárom tényező hatására.



68. ábra Értékes komponensek tartalmának változása az ozmotikus desztillációs vizsgálatok során, a műveleti idő függvényében

## 5.6. Új tudományos eredmények

I. Új, dinamikus mérési módszert dolgoztam ki a folyadék behatolási nyomás ( $LEP_w$ ) mérésére közvetlen érintkeztetéssel (DCMD) és vákuummal megvalósított membránesztillációs (VMD) konfigurációkban. Bizonyítottam, hogy a dinamikus módszer alkalmas az  $LEP_w$  meghatározására ezekben a konfigurációkban. Azt is bizonyítottam a VMD konfigurációt tekintve, hogy a dinamikus módszerrel megállapított  $LEP_w$  értéke alacsonyabb a statikus módszerhez képest, így a dinamikus módszer a desztillátum minősége szempontjából egy szigorúbb műveleti korlátot eredményez a statikus módszerrel szemben, amelynek tudatában magasabb desztillátum minőséget, ezáltal műveleti üzembiztonság érhető el.

II. Új, vákuummal történő membránregenerálási eljárást dolgoztam ki lapmembrán esetére szendvics modulban elhelyezve, mely jelentősen megkönnyíti a pórusokban rekedt nedvesség eltávolítását anélkül, hogy a membránt a berendezésből el kellene távolítani.

III. Vákuum-membránesztillációs (VMD) kísérleti berendezés segítségével bizonyítottam, hogy az olajkoncentrációnak nincs hatása a desztillátum fluxusára egy spontán nedvesedési pont eléréséig. Ez az érték a vizsgált membrán és műveleti körülmények esetében 250 ppm olajkoncentrációt jelentett. Továbbá itt is bizonyítást nyert az, miszerint a dinamikus módszerrel megállapított LEP értékek alacsonyabbak a statikus módszer segítségével megállapított értékektől.

IV. Új, eddig még kevésbé, vagy egyáltalán nem vizsgált ozmotikus oldatokat alkalmaztam az ozmotikus desztilláció intenzifikálásának céljából, és a  $CH_3COOK$  oldat bizonyult a leghatékonyabbnak. A következő regressziós modellt kaptam:

$$J = 0,8908 + 0,6019 \frac{C(\%) - 62,5}{37,5} + 0,1704 \frac{T(^{\circ}C) - 37}{5}$$

melynek érvényessége  $T_{betáp}=32-42^{\circ}C$ ,  $\Delta T=5-15^{\circ}C$ , ozmotikus oldat telítettsége 25-100% tartományban.

V. A meggy értékes komponenseinek vizsgálata során bizonyítást nyert, hogy az összes polifenol tartalom tekintetében a fordított ozmózis lapmembránnal és spiráltekercs modullal egyaránt szignifikáns értékesanyag-csökkenés vehető észre, az ozmotikus desztillációs kísérletek tekintetében szintúgy. Az antioxidáns kapacitás nem csökkent szignifikánsan sem a spirál, sem a lapmembrán alkalmazásával, de az ozmotikus desztilláció esetében itt is szignifikáns volt a csökkenés. Továbbá megállapítást nyert az is, hogy a csökkenés mértéke a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  esetében a legkisebb, ami a legrövidebb műveleti idővel van kapcsolatban. Ennek oka feltételezhetően a különböző fizikai behatásokra és ezen behatások hosszára vezethető vissza (fény, hőmérséklet, levegő oxigénjével való reakció).

VI. Többlépcsős membrántechnikát végeztem el eddig még nem vizsgált zsályakonzentrátum sűrítésére. Munkám során bizonyítást nyert, hogy a kezdeti 0,9 m/m% oldott szárazanyag-tartalmat az MF-RO-OD műveleti kapcsolás 32,4 m/m% tudja sűríteni. A munkám során arra is fény derült, hogy a fordított ozmózis lépés 60%-ban tartotta vissza az értékes komponenseket, az ozmotikus desztilláció viszont nagyobb több mint 90%-ban.

## 6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

- I. A membránesztillációs műveletek esetében a kritikus LEP paraméter meghatározása dinamikus módszerrel, sokkal „valóságszerűbb” információt biztosít, mint a hagyományos, irodalomban fellelhető statikus módszer. Egy ilyen műveleti feladat első lépéseként ennek a paraméternek a meghatározása elengedhetetlen a magasszintű üzembiztonság feltételének teljesítéséhez, és a dinamikus módszer erre kiválóan alkalmas.
- II. A nedvesedett lapmembránpórusok vákuum segítségével regenerálhatóak, és így elkerülhető a hosszadalmas és költséges szerelés, újra üzembe helyezés. Viszont érdemes lenne az eljárás további vizsgálata, mégpedig speciális átlátszó modulok segítségével, ahol szemügyre vehető, nincs-e olyan hely a modulban, ahol a nedvesség panghat, ezáltal kialakítható egy olyan módszer (vákuum érték, áramlási sebesség, stb.), amiben az etanol pozitív hatása megmutatkozhat.
- III. Olaj-víz emulziók szétválasztására a membránesztilláció alkalmas, viszont kritikus tényező a megfelelő modul kialakítás, és hogy a betáplált elegy olajtartalma egy meghatározott, ún. kritikus koncentráció alatt legyen, ezzel elkerülve a pórusok spontán nedvesedésének lehetőségét. Ennek elkerülésére célszerű a rendszert folyamatos üzemben vizsgálni, ahol a rendszer a kritikus LEP értéke alatt üzemel. Egy ilyen folyamatos rendszer laboratóriumi vizsgálata szükséges lenne a továbbiakban.
- IV. Zsályakivonat koncentrációja membrános műveletekkel egy ígéretes lehetőség, viszont a kritikus tényező a fordított ozmózis lépése, mely során jelentős értékes anyag csökkenés léphet fel. A megfelelő membrán és modul kialakítás felderítése további, részletesebb kísérletezést igényel.
- V. Az ozmotikus desztillációs kísérletek hatékony elvégzésére kiváló alternatíva lehet a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oldat. Élelmiszeripari felhasználása lehetséges, így ez által kiváltható a visszasűrítése, mivel termékként értékesíthető, vagy legalábbis csak egy részét szükséges regenerálni.
- VI. A vizsgált koncentráció tartományban a hőmérséklet-különbség alkalmazása szignifikánsan nem növeli az OD hatékonyságát. Érdemes lenne tovább vizsgálni, vajon van-e olyan tartomány, melyben megjelenik ennek a szignifikáns hatása.

- VII. A kapcsolt membrán műveletek alkalmasak a meggylé sűrítésére, viszont a megfelelő fordított ozmózisos membránok megtalálása, és az ozmotikus desztilláció során fellépő értékes anyag csökkenés alapvető oka még ismeretlen. Fontos lenne annak kiderítése, hogy ennek az oka a műveleti körülményektől, azon belül is mely hatásoktól függ leginkább és hogyan lehet a negatív hatást elkerülni.



## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

A membrán- és ozmotikus desztilláció az elkövetkezendő években jelentős szerephez juthat ipari méretekben is. Membránesztillációs rendszereket már ma is kaphatunk, az ozmotikus desztilláció ipari méretben még nem megvalósított. Kísérleteim során azt a célt tartottam szem előtt, hogy minél több olyan eredmény szülessen, ami által megvalósítható az ipari méretű rendszerek kivitelezése. Munkám kétpólusú: a membránesztilláció alapkutatáshoz kapcsolódó LEP és regenerálási vizsgálatok, valamint az ezekhez köthető olajos szennyvizek kezelésének lehetősége membránesztillációval. Másik pólusként az ozmotikus desztilláció jelenik meg, és az ehhez kapcsolódó új ozmotikus oldatok vizsgálata, másrésről pedig ezek alkalmazása valós, meggylé és zsályakonzentrátum elkészítése céljából.

Előremutató eredményeket kaptam mindkét pólus tekintetében. Az általam kidolgozott dinamikus LEP mérési módszer az irodalomban fellelhető módszerrel szemben alacsonyabb értékeket eredményezett, ami nagyobb körütekéntésre figyelmeztet bennünket az ipari megvalósítások tervezése és méretezése esetén.

A VMD eljárás egy megfelelő alternatíva lehet olajos szennyvizek szétválasztására, habár ehhez a membránok intenzívebb fejlesztése elengedhetetlen lesz a jövőben. Az általam kidolgozott LEP mérési módszer pedig valós képet mutat az üzemeltetőknek arról, hogy milyen keretek között tudják hatékonyan működtetni a jövőben az ilyen rendszereiket, akár olajos fázist emulzió formájában tartalmazó betáplálások mellett is.

A zsályakivont értékes alkotóinak a koncentrációja többlépcsős membrános technikákkal (MF-RO-OD) összhangban az előző tapasztalatokkal, megvalósítható. Munkában viszont fény derült arra, hogy a RO lépés kritikus az értékes komponensek megóvását tekintve. Zsályakivonat esetében az ozmotikus desztilláció egy megfelelő végsűritési eljárásnak bizonyult.

Az ozmotikus desztilláció ipari méretekben való megvalósításához kapcsolódó eredményeim is biztatóak. Vizsgálatom ozmotikus ágensként olyan élelmiszer-adalékanyagokat és műtrágya alapanyagokat, melyek felhígulás után értékesíthetők lehetnek. Az új ozmotikus oldatok tekintetében egyértelműen pozitív képet mutat a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oldata, már az előkísérletek során ezekkel sikerült a legnagyobb integrált desztillátumfluxust elérnem ( $2,97 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ). Ez egy élelmiszeripari adalékanyag, így felhasználása nem jelent gondot az iparban, az emberi szervezetre ártalmatlan. Viszont ahhoz, hogy

egy ozmotikus desztillációs rendszer jól tudjon működni elengedhetetlen, hogy mélyebb ismereteket szerezzünk az anyagátadási jelenségekről, melyek a művelet során lezajlanak.

Teljes faktoros analízissal bizonyítottam, hogy a vizsgált tartományon belül a hőmérséklet-különbségnek a betáplálás és ozmotikus oldal között nincs szignifikáns hatása a desztillátumfluxusra, míg az ozmotikus oldat telítettségi állapotának, és a betáplálási hőmérsékletnek van szignifikáns hatása. Munkámmal bizonyítottam, hogy ez az oldat magasabb telítettségi tartományban sokkal hatásosabb a megszokott  $\text{CaCl}_2$ -hoz képest, ami az elérhető alacsonyabb gőznyomás értékeknek köszönhető, hatékonyabb meggyűrészt sikerült kivitelezni ezzel az oldattal.

Többlépcsős MF-RO-OD meggyűrésre való felhasználását bizonyítottam, hogy ezzel a műveleti kapcsolással megvalósítható a préselt meggyűrésű sűrítése, a használt mikroszűrés sikeresen csíráztatotta a meggyűrést, majd pedig az RO-OD kapcsolás alkalmas volt a meggyűrés magas (~60°Brix) koncentráció tartományba való sűrítésére. A mikroszűrést és az fordított ozmózis két módszerét tekintve, összes antioxidáns kapacitásban nem okozott szignifikáns csökkenést, míg az összes polifenol tartalomban igen. Az ozmotikus desztilláció műveletei a különböző ozmotikus oldatokkal minden esetben szignifikáns csökkenést eredményeztek. Ezek közül viszont a legkisebb csökkenés a  $\text{CH}_3\text{COOK}$  esetén volt észrevehető, mely a rövidebb műveleti idővel van összefüggésben. Ezáltal megállapítottam, hogy a műveleti körülmények által az értékes komponensek oxidatív stresszt szenvednek el, így a levegő oxigénjétől való teljes elszigetelés, a rendszer teljes fénytől való elfedése, és a lehető legrövidebb műveleti idő fontos kritériumok a magas értékesanyag tartalmú sűrítmények előállítása szempontjából

## CONCLUSIONS

In the near future membrane distillation and osmotic distillation are going to be cited as an economically process. Recently, some turnkey membrane distillation systems are already available however, osmotic distillation is working on only in the scientific laboratories. My thesis has attempted to demonstrate how these techniques can be further intensified and implemented in the industry.

My thesis focuses on two main topics: identification of LEP value and the regeneration of the wetted membranes and based on these, treatment of oil-in-water emulsion to produce clear high purity water. Another main topic is to intensify osmotic distillation process applying new osmotic solution which later can be sold as product without supplement regeneration process. Finally, coupled membrane processes containing microfiltration (MF), reverse osmosis (RO) and osmotic distillation has been applied to concentrate sage extract and sour cherry juice.

Regarding membrane distillation, a new approach has been developed to determine one of the critical parameters in MD processes, so-called liquid entry pressure (LEP). This approach possesses advantages compared to the classical, „static” method, because it is imitating a real process run. From this point of view operators can extract informations which can be more crucial regarding distillate quality and process efficiency as well. Based on these results separation of an oil-in-water emulsion is practically feasible, however, a critical concentration of the dispersed oil exists. This limit can be only overcome with new-type of membranes which have to be developed in the near future. These membranes still under construction, but in small-scale application have already been achieved.

Concentrating sage extract can be overcome using coupled process. MF-RO-OD coupled process is suggested in my thesis which can be used for effective concentration of the extract. However, significant valuable compound loss is occurred along with the RO process. In case of osmotic distillation negligible valuable compound loss is determined.

Employing osmotic distillation with  $\text{CH}_3\text{COOK}$  solution is a promising option. This salt is very soluble, thus, a solution with very low vapor pressure can be reached, it can be perfectly used for effective osmotic distillation processes. Furthermore, this compound is a well-known food additive, thus non-toxic, it can be applied in liquid food concentration tasks. The results have presented that using  $\text{CH}_3\text{COOK}$  is more effective than the classical  $\text{CaCl}_2$ , however, the juice suffers valuable compound loss along the process. This can originate from the ambient physical effect such as oxidation with

oxygene in the air, or photochemical effect, or even temperature. To find the right answer more experiments are required.

**MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK****Szakcikk nemzetközi, impakt faktoral rendelkező folyóiratban:**

**Rácz G**, Kerker S, Schmitz O, Schnabel B, Kovács Z, Vatai Gy, Ebrahimi M, Czermak P, Experimental determination of liquid entry pressure (LEP) in vacuum membrane distillation for oily wastewaters, Membrane water treatment, 2015, **IF= 0,436 (2013)** *(elfogadva közlésre)*

**Rácz G**, Kerker S, Kovács Z, Vatai Gy, Ebrahimi M, Czermak P, Theoretical and experimental approaches of liquid entry pressure determination in membrane distillation processes, Polytechnica periodica, Vol 58, No 2 (2014), pp. 81-91, DOI: 10.3311/PPch.2179 **IF= 0,130 (2013)**

**Rácz G**, Alam M.R., Arekatte Ch. K, Albert K, Papp N, Stefanovits-Bányai É, Russo P, Di Matteo M, Vatai Gy, Potassium acetate solution as a promising option to osmotic distillation for sour cherry juice (Prunis Cerasus L) concentration (2014) Acta alimentaria Volume 43, Supplement 1, P: 114-123 DOI 10.1556/AAlim.43.2014.Suppl.17 **IF= 0,427 (2013)**

Torun M, **Rácz G**, Fogarassy E, Vatai Gy, Dinçer C, Topuz A, Özdemir F, Concentration of Sage (Salvia fruticosa Miller) extract by using integrated membrane process, Separation and Purification Technology, (2014); 132:244–251. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.05.039 **IF= 3,065 (2013)**

**Szakcikk hazai folyóiratban:**

**Rácz G**, Kozák Á, Műveleti paraméterek hatásának kísérleti vizsgálata modell oldatok ozmotikus desztillációja esetén, Membrántechnika, 2009, ISSN 2061-6392. Nyilv. szám: 76.206/1997, p.: 41-54.

**Szakcikk nemzetközi folyóiratban:**

**Rácz G**, Papp N, Hegedűs A, Szabó Z, Nyéki J, Szabó T, Stefanovits-Bányai É, Vatai Gy, Concentration of ‘Oblachinska’ sour cherry juice using osmotic distillation, International Journal of Horticultural Science 2012, 18 (1): 31–34.

**Hazai konferencia összefoglaló:**

**Rácz G**, Papp N, Értékes anyagokban dús meggyesűrítmény előállítása ozmotikus desztillációval, 2011. Keszthely XVII. Ifjúsági Tudományos Fórum, ISBN 987-963-9639-42-3

**Rácz G**, Fogarassy E, Vatai Gy, Torun M, Sahin H, Özdemir F, Zsályakivonat koncentrációja többlépcsős membrántechnikai eljárással. Műszaki Kémiai Napok, Veszprém 2011, ISBN 978-615-5044-07-6, p.:189.

**Rácz G**, Kozák Á, Műveleti paraméterek hatása a membrán és ozmotikus desztilláció folyamatára, MTA-AMB Kutatási és Fejlesztési Tanácskozás, 2010, Gödöllő ISBN 978-963-269-165-7, p.:22.

**Nemzetközi konferencia összefoglaló:**

**Rácz G**, S. Kerker, Z. Kovács, M. Ebrahimi, P. Czermak: The Perspectives of membrane distillation in produced water treatment. Műszaki Kémiai Napok 2013, Veszprém, ISBN 978-615-5044-79-3, p.:119.

Galkó Á, **Rácz G**, Galambos I, Vatai Gy, Microfiltration intensification (0.1  $\mu$ m) using static mixer and aeration in case of whey filtration, Élelmiszertudományi Konferencia 2013, 2013, Budapest, ISBN 978-963-503-550-2, p.:121-124.

**Rácz G**, Papp N, Vatai Gy, Concentration of sour cherry juice, XXVIII Membrane Summer School EMS, 2011, Smardzewice, Poland, ISBN 978-83-7789-027-1, p.:63.

**Rácz G**, Fogarassy E, Vatai Gy, Torun M, Dincer C, Sahin H, Özdemir F, Effects of the concentration treatments on sage (*Salvia fruticosa*) extract, 1st International Congress on Food Technology, 2010, Antalya, Turkey ISBN: 978-975-00373-3-7 p.:486, p.:189.

**Rácz G**, Fogarassy E, Vatai Gy, Torun M, Sahin H, Özdemir F, Concentration of Sage (*Salvia Fruticosa*) extract by using multistep membrane separation processes. Permea 2010, 2010, Tatranské Matliare, Slovakia, ISBN: 978-80-227-3339-7, p.:129.

**Nemzetközi konferencia teljes anyag:**

**Rácz G**, Kerker S, Hild J, Schmitz O, Schnabel B, Kovács Z, Vatai Gy, Ebrahimi M, Czermak P, Promising vacuum membrane distillation treatment for oil-in-water emulsion as model produced water purification, Élelmiszertudományi Konferencia 2013, 2013, Budapest, ISBN 978-963-503-550-2, p.:137-140.

**Rácz G**, Md Rizvi Alam, Albert K, Papp N, Koris A, Di Matteo M, Vatai Gy, Estimation of overall mass transfer coefficient in osmotic distillation for gentle sour cherry juice concentration, Élelmiszertudományi Konferencia 2013, Budapest, ISBN 978-963-503-550-2, p.: 93-96.

**Rácz G**, Papp N, Hegedűs A, Bányai É, Vatai Gy, Concentration of Sour Cherry Juice Using Osmotic Distillation, Chinese-European cooperation for a long-term sustainability, 2011, Budapest, Corvinus University of Budapest

**MELLÉKLETEK****M.I. Irodalomjegyzék**

AGUIAR, I. B., MIRANDA, N. G. M., GOMES, F. S., SANTOS, M. C. S., FREITAS, D. D. G. C., TONON, R. V. & CABRAL, L. M. C. 2012. Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 16, 137-142.

ALKLAIBI, A. M. & LIOR, N. 2005. Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination*, 171, 111-131.

ÁLVAREZ, S., RIERA, F. A., ÁLVAREZ, R., COCA, J., CUPERUS, F. P., TH BOUWER, S., BOSWINKEL, G., VAN GEMERT, R. W., VELDSINK, J. W., GIORNO, L., DONATO, L., TODISCO, S., DRIOLI, E., OLSSON, J., TRÄGÅRDH, G., GAETA, S. N. & PANYOR, L. 2000. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. *Journal of Food Engineering*, 46, 109-125.

BANAT F.A., J. S. 1994. Theoretical and experimental study in membrane distillation. *Desalination*, 95, 39–52.

BANAT F.A., J. S. 1995. Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation. *Chemical Engineering Science*, 51, 1257-1265,.

BANAT F.A., J. S. 1999. Membrane distillation for dilute ethanol separation from aqueous streams. *J. Membr. Sci.*, 163, 333–348.

BANDINI S., A. S., G.C. SARTI 1997. Vacuum membrane distillation: experiments and modeling. *AIChE J.*, 43, 398–408.

BANDINI S., C. G., G.C. SARTI 1992. Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *J. Membr. Sci.*, 73, 217–229.

BÉLAFI-BAKÓ, K. & KOROKNAI, B. 2006. Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 269, 187-193.

BENZIE, I. F. F. & STRAIN, J. J. 1996. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, 239, 70-76.



- BLOIS, M. S. 1958. Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, 181, 1199-1200.
- BODELL, B. R. 1963. Silicone rubber vapor diffusion in saline water distillation.
- BOI, C., BANDINI, S. & SARTI, G. C. 2005. Pollutants removal from wastewaters through membrane distillation. *Desalination*, 183, 383-394.
- CASSANO, A., DRIOLI, E., GALAVERNA, G., MARCHELLI, R., DI SILVESTRO, G. & CAGNASSO, P. 2003. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *Journal of Food Engineering*, 57, 153-163.
- CASSANO, A., JIAO, B. & DRIOLI, E. 2004. Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process. *Food Research International*, 37, 139-148.
- CASSANO, A., FIGOLI, A., TAGARELLI, A., SINDONA, G. & DRIOLI, E. 2006. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. *Desalination*, 189, 21-30.
- CELERE, M. & GOSTOLI, C. 2004. Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol-salt mixtures. *Journal of Membrane Science*, 229, 159-170.
- CELERE, M. & GOSTOLI, C. 2005. Heat and mass transfer in osmotic distillation with brines, glycerol and glycerol-salt mixtures. *Journal of Membrane Science*, 257, 99-110.
- CHANG, C. C., YANG, M. H., WEN, H. M. & CHERN, J. C. 2002. Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colometric methods. *Journal of Food and Drug Analysis*, 10, 178-182.
- CHIAM, C.-K. & SARBATLY, R. 2013. Vacuum membrane distillation processes for aqueous solution treatment—A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 74, 27-54.
- COUFFIN N., C. C., V. LAHOUSSE-TURCAUD 1998 A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production vacuum membrane distillation. *Desalination*, 117, 233-245.
- CRISCUOLI, A., ZHONG, J., FIGOLI, A., CARNEVALE, M. C., HUANG, R. & DRIOLI, E. 2008. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. *Water Res*, 42, 5031-7.

- CRISCUOLI, A., BAFARO, P. & DRIOLI, E. 2012. Vacuum membrane distillation for purifying waters containing arsenic. *Desalination*.
- CSÉFALVAY E., D. A., FARKAS TIVADAR, HANÁK LÁSZLÓ, MIKA LÁSZLÓ TAMÁS, MIZSEY PÉTER, SAWINSKY JÁNOS, SIMÁNDI BÉLA, SZÁNYA TIBOR, SZÉKEKY EDIT, VÁGÓ EMESE 2011. *Vegyipari műveletek II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok*, Budapest, Typotex Kiadó.
- DELAMARE L., A. P., MOSCHEN-PISTORELLO, I. T., ARTICO, L., ATTI-SERAFINI, L. & ECHEVERRIGARAY, S. 2007. Antibacterial activity of the essential oils of *Salvia officinalis* L. and *Salvia triloba* L. cultivated in South Brazil. *Food Chemistry*, 100, 603-608.
- DINCER, C., TOPUZ, A., SAHIN-NADEEM, H., OZDEMIR, K. S., CAM, I. B., TONTUL, I., GOKTURK, R. S. & AY, S. T. 2012. A comparative study on phenolic composition, antioxidant activity and essential oil content of wild and cultivated sage (*Salvia fruticosa* Miller) as influenced by storage. *Industrial Crops and Products*, 39, 170-176.
- DING, Z., LIU, L., LI, Z., MA, R. & YANG, Z. 2006. Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): The comparison of three configurations. *Journal of Membrane Science*, 286, 93-103.
- DING, Z., LIU, L., YU, J., MA, R. & YANG, Z. 2008. Concentrating the extract of traditional Chinese medicine by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 310, 539-549.
- DRIOLI E., Y. W., V. CALABRO 1987. Membrane distillation in the treatment of aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* , 33, 277–284.
- EL AMALI A., S. B., M. MAALEJ 2004. Experimental study of air gap and direct contact membrane distillation configurations: application to geothermal and seawater desalination. *Desalination*, 168 (2004), 357.
- EL-SAYED, N. H., EL-ERAKY, W., IBRAHIM, M. T. & MABRY, T. J. 2006. Antiinflammatory and ulcerogenic activities of *Salvia triloba* extracts. *Fitoterapia*, 77, 333-5.
- FINDLEY, M. E. 1967. Vaporization through porous membranes. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* , 6, 226–37.

- FRANKEN A.C.M., J. A. M. N., M.H.V. MULDER, D. BARGEMAN AND C, A. SMOLDERS 1987. Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 33, 315-328.
- GALAVARNA, G., DI SILVESTRO, G., CASSANO, A., SFORZA, S., DOSSENA, A., DRIOLI, E. & MARCHELLI, R. 2008. A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 106, 1021-1030.
- GÁLVEZ JULIÁN BLANCO, L. G.-R., ISABEL MARTÍN-MATEOS 2009. Seawater desalination by an innovative solar-powered membrane distillation system: the MEDESOL project. *Desalination*, 246, 567-576.
- GARCÍA-PAYO M.C., M. A. I.-G., C. FERNÁNDEZ-PINEDA 2000a. Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions. *Journal of Membrane Science*, 169 61-80.
- GARCIA-PAYO, M. C., IZQUIERDO-GIL, M. A. & FERNANDEZ-PINEDA, C. 2000b. Wetting Study of Hydrophobic Membranes via Liquid Entry Pressure Measurements with Aqueous Alcohol Solutions. *J Colloid Interface Sci*, 230, 420-431.
- GARCÍA-PAYO M.C., C. A. R., I.W. MARISON, U. VON STOCKAR 2002. Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation II. Experimental results with aqueous formic acid solutions. *Journal of Membrane Science*, 198 (2002) 197-210.
- GETHARD, K. & MITRA, S. 2011. Membrane distillation as an online concentration technique: application to the determination of pharmaceutical residues in natural waters. *Anal Bioanal Chem*, 400, 571-5.
- GRYTA M., K. K. 1999. The application of membrane distillation for the concentration of oil-water emulsions. *Desalination*, 121 (1999), 23-29.
- GRYTA M. KARAKULSKI K., A. W. M. 2001. Purification of wastewater by hybrid UF/MD. *Wat. Res.*, 35, 3665-3669.
- GRYTA, M. 2001. The fermentation process integrated with membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 24 (2001), 283-296.

- GRYTA, M. 2002. The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system. *Desalination*, 142 (2002), 79-88.
- GRYTA, M. 2008a. Alkaline scaling in the membrane distillation process. *Desalination*, 228, 128-134.
- GRYTA, M. 2008b. Fouling in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, 325, 383-394.
- HANEMAAIJER, J. H. 2004. Memstill® — low cost membrane distillation technology for seawater desalination. *Desalination*, 168, 355.
- HANEMAAIJER, J. H., VAN MEDEVOORT, J., JANSEN, A. E., DOTREMONT, C., VAN SONSBEEK, E., YUAN, T. & DE RYCK, L. 2006. Memstill membrane distillation – a future desalination technology. *Desalination*, 199, 175-176.
- HASANOĞLU, A., REBOLLEDO, F., PLAZA, A., TORRES, A. & ROMERO, J. 2012. Effect of the operating variables on the extraction and recovery of aroma compounds in an osmotic distillation process coupled to a vacuum membrane distillation system. *Journal of Food Engineering*, 111, 632-641.
- HE, K., HWANG, H. J. & MOON, I. S. 2011. Air gap membrane distillation on the different types of membrane. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 770-777.
- HEGEDŰS A., S. B. É. 2012. Természetes antioxidáns-forrásunk: a gyümölcs, Debreceni Egyetem, AGTC, Kertészettudományi Intézet.
- HOGAN PAUL A., R. P. C., PAUL A. PETERSON, ROBERT A. JOHNSON, ALAN S. MICHAELS, 1998. A new option - osmotic distillation. *CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS*.
- HONGVALEERAT, C., CABRAL, L. M. C., DORNIER, M., REYNES, M. & NINGSANOND, S. 2008. Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering*, 88, 548-552.
- IMDAKM, A. O. & MATSUURA, T. 2005. Simulation of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation (MD): The effect of membrane physical properties. *Journal of Membrane Science*, 262, 117-128.

- IZQUIERDO-GIL M.A., M. C. G.-P., C. FERNAÂNDEZ-PINEDA 1999 Air gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 155, 291 - 307.
- JANSEN, A. E., ASSINK, J. W., HANEMAAIJER, J. H., VAN MEDEVOORT, J. & VAN SONSBEEK, E. 2013. Development and pilot testing of full-scale membrane distillation modules for deployment of waste heat. *Desalination*, 323, 55-65.
- JAYAPRAKASAM, B., VAREED, S. K., OLSON, L. K. & NAIR, M. G. 2005. Insulin secretion by bioactive anthocyanins and anthocyanidins present in fruits. *J Agric Food Chem*, 53, 28-31.
- JIAO, B., CASSANO, A. & DRIOLI, E. 2004. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering*, 63, 303-324.
- KANG, S. Y., SEERAM, N. P., NAIR, M. G. & BOURQUIN, L. D. 2003. Tart cherry anthocyanins inhibit tumor development in Apc(Min) mice and reduce proliferation of human colon cancer cells. *Cancer Lett*, 194, 13-9.
- KARAKULSKI K., A. K., A.W. MORAWSKI 1995. Purification of oily wastewater by ultrafiltration. *Separations Technology*, 5 (1995), 197-205.
- KHAYET M., T. M. 2003. Application of surface modifying macromolecules for the preparation of membranes for membrane distillation. *Desalination*, 158 (2003), 51-56.
- KHAYET MOHAMED, T. M. 2001. Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride Membranes for Membrane Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5710-5718.
- KHAYET M., M. P. G., J.I. MENGUAL 2004a. Study of asymmetric polarization in direct contact membrane distillation. *Sep. Sci. Technol.* , 39, 125–147.
- KHAYET, M., VELÁZQUEZ, A. & MENGUAL, J. I. 2004b. Modelling mass transport through a porous partition: Effect of pore size distribution. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 29.
- KHAYET, M., MATSUURA, T., MENGUAL, J. I. & QTAISHAT, M. 2006. Design of novel direct contact membrane distillation membranes. *Desalination*, 192, 105-111.
- KHAYET, M. 2011a. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 164, 56-88.
- KHAYET, M., MATSUURA, T. 2011b. *Membrane distillation: Principles and Applications*, Elsevier.

- KHEMAKHEM, S. & AMAR, R. B. 2011. Modification of Tunisian clay membrane surface by silane grafting: Application for desalination with Air Gap Membrane Distillation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 387, 79-85.
- KIM J., S. E. P., T.S. KIM, D.Y. JEONG, K.H. KO 2004. Isotopic water separation using AGMD and VEMD. *Nukleonika*, 49, 137–142.
- KOROKNAI, B., KISS, K., GUBICZA, L. & BELAFI-BAKO, K. 2006. Coupled operation of membrane distillation and osmotic evaporation in fruit juice concentration. *Desalination*, 200, 526-527.
- KOZÁK, Á., BÁNVÖLGYI, S., VINCZE, I., KISS, I., BÉKÁSSY-MOLNÁR, E. & VATAI, G. 2008. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 1171-1177.
- KOZÁK, Á., BÉKÁSSY-MOLNÁR, E. & VATAI, G. 2009. Production of black-currant juice concentrate by using membrane distillation. *Desalination*, 241, 309-314.
- LAWSON KEVIN W., M. S. H., DOUGLAS R. LLOYD 1995. Compaction of microporous membranes used in membrane distillation. I. Effect on gas permeability. *Journal of Membrane Science*, 101 (1995)
- LAWSON KEVIN W., D. R. L. 1996 Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 121 (1996), 111-121.
- LAWSON KEVIN W., D. R. L. 1997. Review: Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 124 (1997), 1 25.
- LEE C.H., W. H. H. 2001. Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol. *J. Membr. Sci.* , 188 (2001), 79–86.
- LEWANDOWICZ, G., BIAŁAS, W., MARCZEWSKI, B. & SZYMANOWSKA, D. 2011. Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production. *Journal of Membrane Science*, 375, 212-219.

- MARTINEZ-DIEZ L., M. I. V.-G. 1998. Effect of polarization on mass transport through hydrophobic porous membranes. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4128–4135.
- MARTÍNEZ-DÍEZ L., M. I. V.-G. 1999 Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. *Journal of Membrane Science*, 156, 265-273.
- MENGUAL, J. I., KHAYET, M. & GODINO, M. P. 2004. Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 865-875.
- NANDI B. K., R. U. M. K. P. 2009. Treatment of Oily Waste Water Using Low-Cost Ceramic Membrane: Flux Decline Mechanism and Economic Feasibility *Separation Science and Technology* 44.
- NENE SANJAY, S. K., K. SUMOD, BHAGYASHREE JOSHI, K.S.M.S. RAGHAVARAO 2002. Membrane distillation for the concentration of raw cane-sugar syrup and membrane clarified sugarcane juice. *Desalination*, 147 157-160.
- NGHIEM, L. D. & CATH, T. 2011. A scaling mitigation approach during direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 80, 315-322.
- ONSEKIZOGLU, P. 2013. Production of high quality clarified pomegranate juice concentrate by membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 442, 264-271.
- PAL, P. & MANNA, A. K. 2010. Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes. *Water Res*, 44, 5750-60.
- PERRY, R. H., DON W. GREEN, JAMES O. MALONEY 1984. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, New York: McGraw-Hill, .
- PHATTARANAWIK J., R. J., A.G. FANE 2003. Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 212 (2003), 177-193.
- QU, D., WANG, J., HOU, D., LUAN, Z., FAN, B. & ZHAO, C. 2009. Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation. *J Hazard Mater*, 163, 874-9.
- RALUY, R. G., SCHWANTES, R., SUBIELA, V. J., PEÑATE, B., MELIÁN, G. & BETANCORT, J. R. 2012. Operational experience of a solar membrane distillation demonstration plant in Pozo Izquierdo-Gran Canaria Island (Spain). *Desalination*, 290, 1-13.

- REKTOR, A., VATAI, G. & BÉKÁSSY-MOLNÁR, E. 2006. Multi-step membrane processes for the concentration of grape juice. *Desalination*, 191, 446-453.
- RIVIER C.A., M. C. G.-P., I.W. MARISON, U. VON STOCKAR 2002. Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation I. Theory and simulations. *Journal of Membrane Science* 201 (2002) 1-16.
- RODRIGUES, R. B., MENEZES, H. C., CABRAL, L. M. C., DORNIER, M., RIOS, G. M. & REYNES, M. 2004. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu–camu juice (*Myrciaria dubia*). *Journal of Food Engineering*, 63, 97-102.
- SAKAI K., T. K., TOSHIHITO MUROI 1988. Effect of temperature polarization on water vapor permeability for blood in membrane distillation. *Chem. Eng. Jpn.*, 38, 833.
- SCHOFIELD R.W., A. G. F., C.J.D. FELL, R. MACOUN 1987. Heat and mass transfer in membrane distillation. *J. Membr. Sci.* , 33, 299–313.
- SCHOFIELD R.W., A. G. F., C.J.D. FELL, R. MACOUN 1990a. Factors affecting flux in membrane distillation. *Desalination*, 77, 279–294.
- SCHOFIELD R.W., A. G. F., C.J.D. FELL, R. MACOUN 1990b. Gas and vapor transport through microporous membrane. I. Knudsen–Poiseuille transition. *J. Membr. Sci.* , 53 159–171.
- SEERAM, N. P., MOMIN, R. A., NAIR, M. G. & BOURQUIN, L. D. 2001. Cyclooxygenase inhibitory and antioxidant cyanidin glycosides in cherries and berries. *Phytomedicine*, 8, 362-9.
- SHIN, C. H. & JOHNSON, R. 2007. Identification of an appropriate osmotic agent for use in osmotic distillation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 926-931.
- SINGH V., M. K. P. C. D. 2011. Cross-Flow Microfiltration of Industrial Oily Wastewater: Experimental and Theoretical Consideration *Separation Science and Technology*, 46.
- SINGH, D. & SIRKAR, K. K. 2012. Desalination of brine and produced water by direct contact membrane distillation at high temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 389, 380-388.
- SINGLETON V.L., J. A. R. 1965. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, 16, 144-158.
- SMOLDER, K. F., A. D. M. 1989. Terminology for Membrane Distillation. *Desalination*, 72, 249.



- SUSANTO, H. 2011. Towards practical implementations of membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 139-150.
- TEPE, B., SOKMEN, M., AKPULAT, H. A. & SOKMEN, A. 2006. Screening of the antioxidant potentials of six *Salvia* species from Turkey. *Food Chemistry*, 95, 200-204.
- TOMASZEWSKA M., M. G., A.W. MORAWSKI 1995. Study on the concentration of acids by membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 102, 113-122.
- TOMASZEWSKA M., M. G., A.W. MORAWSKI 1998. The influence of salt in solution on hydrochloric acid recovery by membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.*, 14, 183–188.
- TOPCU, G. 2006. Bioactive Triterpenoids from *Salvia* Species. *J. Nat. Prod.*, 69, 482-487.
- TORUN, M., DINCER, C., TOPUZ, A., SAHIN–NADEEM, H. & OZDEMIR, F. 2014. Aqueous extraction kinetics of soluble solids, phenolics and flavonoids from sage (*Salvia fruticosa* Miller) leaves. *Journal of Food Science and Technology*, 1-9.
- VALDÉS, H., ROMERO, J., SAAVEDRA, A., PLAZA, A. & BUBNOVICH, V. 2009. Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 330, 205-213.
- VINCZE, I., BÁNYAI-STEFANOVITS, É. & VATAI, G. 2007. Concentration of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) juice with membrane separation. *Separation and Purification Technology*, 57, 455-460.
- WANG, B.-J., WEI, T.-C. & YU, Z.-R. 2005. Effect of operating temperature on component distribution of West Indian cherry juice in a microfiltration system. *LWT - Food Science and Technology*, 38, 683-689.
- WINTER, D., KOSCHIKOWSKI, J. & WIEGHAUS, M. 2011. Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules. *Journal of Membrane Science*, 375, 104-112.
- XIE, Z., DUONG, T., HOANG, M., NGUYEN, C. & BOLTO, B. 2009. Ammonia removal by sweep gas membrane distillation. *Water Res*, 43, 1693-9.

YARLAGADDA, S., GUDE, V. G., CAMACHO, L. M., PINAPPU, S. & DENG, S. 2011. Potable water recovery from As, U, and F contaminated ground waters by direct contact membrane distillation process. *J Hazard Mater*, 192, 1388-94.

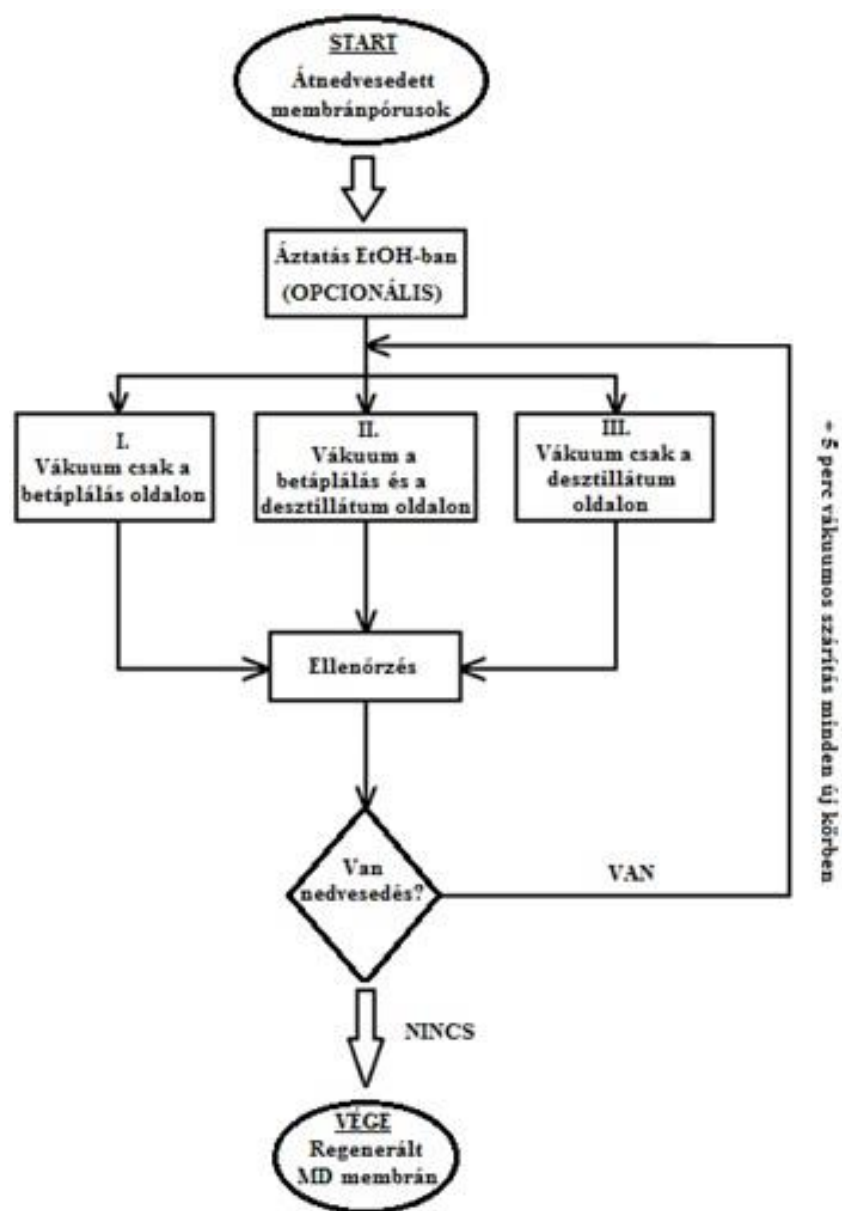
ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G. M. H., A.G. CHMIELEWSKI 1999 Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive. *Journal of Membrane Science* (1999) 163, 257-264.

ZHAO, Z.-P., MA, F.-W., LIU, W.-F. & LIU, D.-Z. 2008. Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation. 1. Effects of operating conditions. *Desalination*, 234, 152-157.

ZHAO, Z.-P. , ZHU, C.-Y., LIU, D.-Z. & LIU, W.-F. 2011. Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation 2. Theory analysis of critical operating conditions and experimental confirmation. *Desalination*, 267, 147-153.

**M.II. A membránpórus-nedvesedés jelelensége**

Gyártó	Membrán	Polimer	Modul	$d_p, \mu m$	LEP <sub>w</sub> , bar	Hivatkozás
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF200	PTFE/PP <sup>a</sup>	Kompozit lapmembrán	0,20	2,82/2,76±0,09	Membrane data sheet by Pall Gelman/ Measured value (Khayet et al., 2004)
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF450	PTFE/PP <sup>a</sup>	Kompozit lapmembrán	0,45	1,38	Membrane data sheet by Pall Gelman
Pall Gelman (Port Washington, NY, USA)	TF1000	PTFE/PP <sup>a</sup>	Supported lapmembrán	1,00	0,48	Membrane data sheet by Pall Gelman
Gore Inc. (Newark, USA)	Gore (PT20)	PTFE	lapmembrán	0,2	3,68±0,01	Measured value (M.A. Izquierdo-Gil, 1999 )
Gore Inc. (Newark, USA)	Gore (PT45)	PTFE	lapmembrán	0,45	2,88±0,01	Measured value (M.A. Izquierdo-Gil, 1999 )
Gore Inc. (Newark, USA)	Gore (PTS20)	PTFE/PP <sup>a</sup>	Kompozit lapmembrán	0,2	4,63	Measured value (M.A. Izquierdo-Gil, 1999 )
Microdyn- Nadir GmbH (Wiesbaden, Germany)	MD020CP2N	PP	Csőves membrán modul	0,2	1,40	Membrane data sheet by Microdyn-Nadir (Mengual et al., 2004)
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	GVHP/Durapore	PVDF	lapmembrán	0,22	2,04/ 2,29±0,03	Membrane data sheet by Merck Millipore/ Measured value (M.A. Izquierdo-Gil, 1999 )
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	HVHP/Durapore	PVDF	lapmembrán	0,45	1,05/ 1,10 ± 0,04	Membrane data sheet by Merck Millipore/ (M.A. Izquierdo-Gil, 1999 )
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	FGLP	PTFE/PE <sup>a</sup>	Kompozit lapmembrán	0,20	2,80	Membrane data sheet by Merck Millipore
Merck Millipore Inc. (Billerica, USA)	FHLP	PTFE/PE <sup>a</sup>	Kompozit lapmembrán	0,50	1,24	Membrane data sheet by Merck Millipore

**M.III. Vákuumos regenerálási eljárás folyamatábrája.**

**M.IV. Kísérlettervhez integrált desztillátumfluxus értékei**

Mérési szám	$\Delta T$ (°C)	C <sub>sóoldat</sub> (%)	T <sub>betáp</sub> (°C)	Integrált desztillátum fluxus kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
1.	+	+	+	1,93
2.	+	+	-	1,18
3.	+	-	-	0,26
4.	-	+	+	1,65
5.	-	-	+	0,33
6.	-	+	-	1,34
7.	+	-	+	0,46
8.	-	-	-	0,22
9.	0	0	0	0,80
10.	0	0	0	0,81
11.	0	0	0	0,83

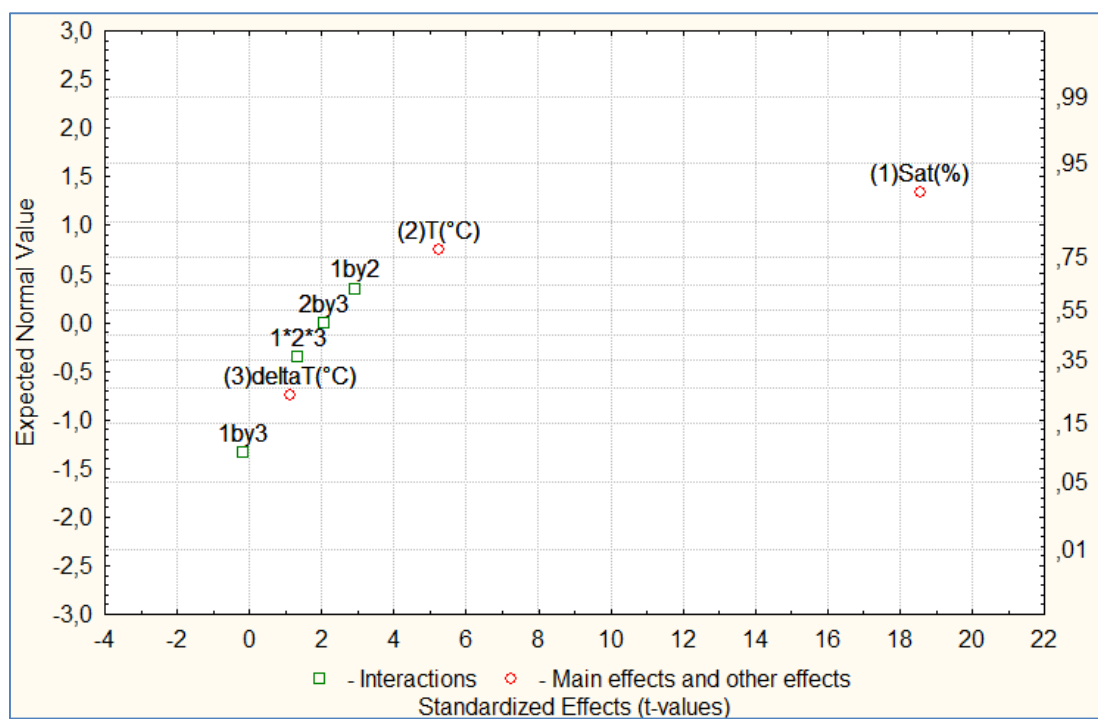
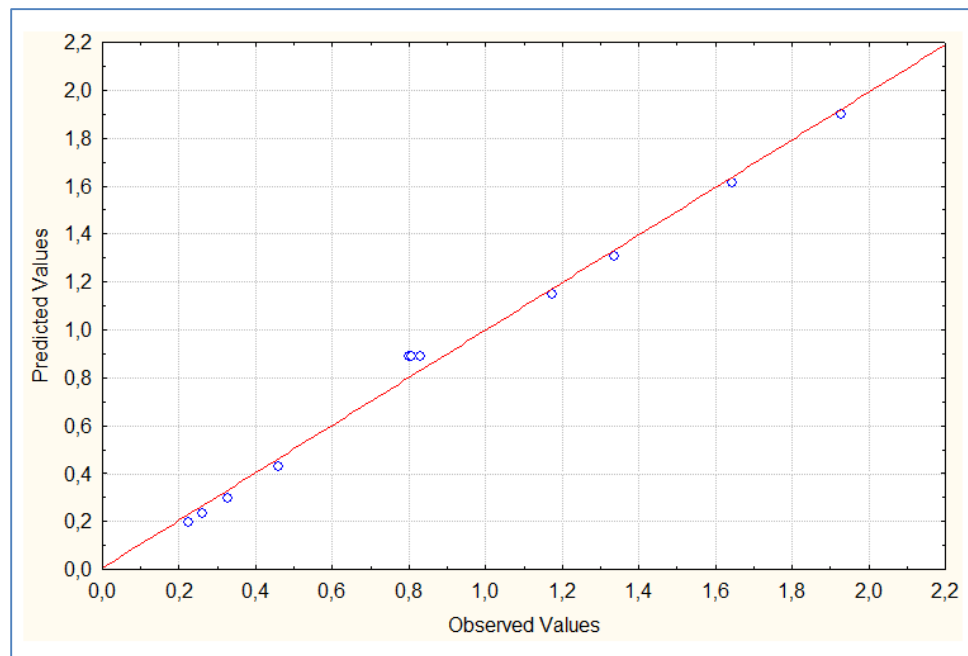
## M.V. Kísérlettervhez kapcsolódó statisztikai táblák és ábrák

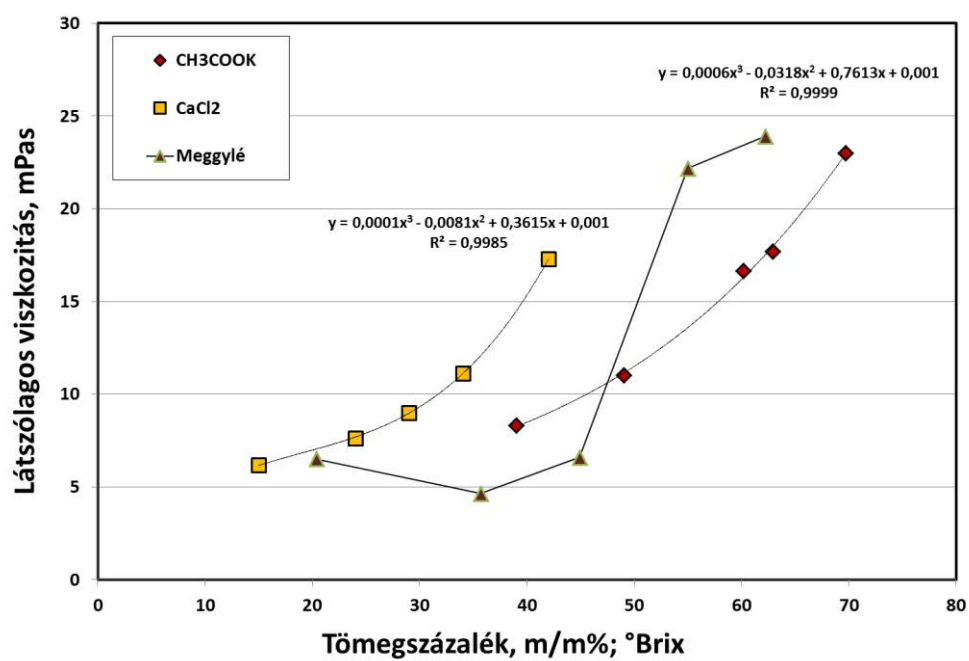
	Effect Estimates; Var.:DV_1; R-sqr=.99233; Adj.:.97443 (Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet11) in nagyonj0.stw) 2**(3-0) design; MS Residual=,0084159 DV: DV_1									
Factor	Effect	Std.Err.	t(3)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0.890818	0.027660	32.20581	0.000066	0.802791	0.978846	0.890818	0.027660	0.802791	0.978846
(1)Sat(%)	1.203725	0.064869	18.55628	0.000342	0.997283	1.410167	0.601863	0.032434	0.498642	0.705083
(2)T(°C)	0.340775	0.064869	5.25329	0.013435	0.134333	0.547217	0.170387	0.032434	0.067167	0.273608
(3)deltaT(°C)	0.073475	0.064869	1.13267	0.339695	-0.132967	0.279917	0.036737	0.032434	-0.066483	0.139958
1 by 2	0.190175	0.064869	2.93168	0.060918	-0.016267	0.396617	0.095087	0.032434	-0.008133	0.198308
1 by 3	-0.011825	0.064869	-0.18229	0.866977	-0.218267	0.194617	-0.005913	0.032434	-0.109133	0.097308
2 by 3	0.135325	0.064869	2.08613	0.128249	-0.071117	0.341767	0.067662	0.032434	-0.035558	0.170883
1*2*3	0.087325	0.064869	1.34618	0.270929	-0.119117	0.293767	0.043663	0.032434	-0.059558	0.146883

Regr. Coefficients; Var.:DV_ 1; R-sqr=,99233; Adj.,97443 (Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet11) in nagyonjő.stw) 2**(3-0) design; MS Residual=,0084159 DV: DV_ 1									
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(3)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt			
Mean/Interc.	-0,369194	1,052482	-0,35078	0,748937	-3,71866	2,980274			
(1)Sat(%)	0,014833	0,014442	1,02710	0,379947	-0,03113	0,060793			
(2)T(°C)	0,004425	0,028193	0,15695	0,885249	-0,08530	0,094147			
(3)deltaT(°C)	0,016879	0,094149	0,17928	0,869146	-0,28275	0,316503			
1 by 2	0,000041	0,000387	0,10703	0,921520	-0,00119	0,001272			
1 by 3	-0,001755	0,001292	-1,35846	0,267443	-0,00587	0,002356			
2 by 3	-0,000204	0,002522	-0,08103	0,940520	-0,00823	0,007821			
1*2*3	0,000047	0,000035	1,34618	0,270929	-0,00006	0,000157			

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Sat(%)	2,897908	1	2,897908	344,3356	0,000342
(2)T(°C)	0,232255	1	0,232255	27,5971	0,013435
(3)deltaT(°C)	0,010797	1	0,010797	1,2829	0,339695
1 by 2	0,072333	1	0,072333	8,5948	0,060918
1 by 3	0,000280	1	0,000280	0,0332	0,866977
2 by 3	0,036626	1	0,036626	4,3519	0,128249
1*2*3	0,015251	1	0,015251	1,8122	0,270929
Error	0,025248	3	0,008416		
Total SS	3,290698	10			

## M.VI. Kísérlettervhez kapcsolódó statisztikai táblák és ábrák



M.VII. Meggylé, CH<sub>3</sub>COOK és CaCl<sub>2</sub> látszólagos viszkozitása az összetétel függvényében (30°C).



**M.VIII. Statisztikai próbák táblázatai a meggy-sűrités folyamatában – táblázat szétszedése****ANOVA**

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Antioxidáns_kapacitás	<b>Between Groups</b>	70,623	7	10,089	16,201	<b>,000</b>
	Within Groups	49,820	80	,623		
	Total	120,443	87			
Összes_polifenol	<b>Between Groups</b>	302,118	7	43,160	354,721	<b>,000</b>
	Within Groups	10,220	84	,122		
	Total	312,339	91			

**Games-Howell**

Dependent Variable	(I) Kezelés	(J) Kezelés	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
<b>Antioxidáns_kapacitás</b>	Kiindulási meggylé	MF szűrlet	-,0328338	,1598454	1,000	-,589886	,524218
		Spirál RO sűrítmény	,2371662	,1520616	,765	-,305431	,779763
		Lap RO sűrítmény	1,2160680	,6035875	,510	-,960054	3,392190
		K-acetát	<b>1,0715487(*)</b>	,1794953	<b>,000</b>	,454618	1,688480
		CaCl2	<b>1,1843398(*)</b>	,1453278	<b>,000</b>	,650836	1,717843
		Nh4No3	<b>1,9460912(*)</b>	,1451601	<b>,000</b>	1,412754	2,479428
		K2Co3	<b>2,6944398(*)</b>	,1461678	<b>,000</b>	2,159966	3,228914
	MF szűrlet	Kiindulási meggylé	,0328338	,1598454	1,000	-,524218	,589886
		Spirál RO sűrítmény	,2700000	,0930900	,125	-,043958	,583958
		Lap RO sűrítmény	1,2489019	,5914904	,461	-,913734	3,411538
		K-acetát	<b>1,1043826(*)</b>	,1332725	<b>,000</b>	,629066	1,579700
		CaCl2	<b>1,2171736(*)</b>	,0816282	<b>,000</b>	,932721	1,501626
		Nh4No3	<b>1,9789250(*)</b>	,0813293	<b>,000</b>	1,695062	2,262788
		K2Co3	<b>2,7272736(*)</b>	,0831147	<b>,000</b>	2,439257	3,015290
	Spirál RO sűrítmény	Kiindulási meggylé	-,2371662	,1520616	,765	-,779763	,305431
		MF szűrlet	-,2700000	,0930900	,125	-,583958	,043958
		Lap RO sűrítmény	,9789019	,5894345	,710	-1,181841	3,139645
		K-acetát	<b>,8343826(*)</b>	,1238294	<b>,001</b>	,375086	1,293679
		CaCl2	<b>,9471736(*)</b>	,0650794	<b>,000</b>	,722795	1,171553
		Nh4No3	<b>1,7089250(*)</b>	,0647041	<b>,000</b>	1,485428	1,932422
		K2Co3	<b>2,4572736(*)</b>	,0669344	<b>,000</b>	2,227395	2,687153
	Lap RO sűrítmény	Kiindulási meggylé	-1,2160680	,6035875	,510	-3,392190	,960054
		MF szűrlet	-1,2489019	,5914904	,461	-3,411538	,913734
		Spirál RO sűrítmény	-,9789019	,5894345	,710	-3,139645	1,181841
		K-acetát	-,1445193	,5971004	1,000	-2,313179	2,024141
		CaCl2	-,0317282	,5877333	1,000	-2,190986	2,127530
		Nh4No3	,7300232	,5876919	,902	-1,429199	2,889246
		K2Co3	1,4783718	,5879416	,280	-,681065	3,637808
	K-acetát	Kiindulási meggylé	<b>-1,0715487(*)</b>	,1794953	<b>,000</b>	-1,688480	-,454618

	MF szűrlet	-1,1043826(*)	,1332725	,000	-1,579700	-,629066
	Spirál RO sűrítmény	-8343826(*)	,1238294	,001	-1,293679	-,375086
	Lap RO sűrítmény	,1445193	,5971004	1,000	-2,024141	2,313179
	CaCl2	,1127911	,1154606	,966	-,339774	,565356
	Nh4No3	,8745424(*)	,1152495	,001	,421999	1,327086
	K2Co3	1,6228910(*)	,1165162	,000	1,169904	2,075878
CaCl2	Kiindulási meggyél	-1,1843398(*)	,1453278	,000	-1,717843	-,650836
	MF szűrlet	-1,2171736(*)	,0816282	,000	-1,501626	-,932721
	Spirál RO sűrítmény	-,9471736(*)	,0650794	,000	-1,171553	-,722795
	Lap RO sűrítmény	,0317282	,5877333	1,000	-2,127530	2,190986
	K-acetát	-,1127911	,1154606	,966	-,565356	,339774
	Nh4No3	,7617514(*)	,0467338	,000	,605712	,917790
	K2Co3	1,5101000(*)	,0497759	,000	1,341581	1,678619
NH4NO3	Kiindulási meggyél	-1,9460912(*)	,1451601	,000	-2,479428	-1,412754
	MF szűrlet	-1,9789250(*)	,0813293	,000	-2,262788	-1,695062
	Spirál RO sűrítmény	-1,7089250(*)	,0647041	,000	-1,932422	-1,485428
	Lap RO sűrítmény	-,7300232	,5876919	,902	-2,889246	1,429199
	K-acetát	-,8745424(*)	,1152495	,001	-1,327086	-,421999
	CaCl2	-,7617514(*)	,0467338	,000	-,917790	-,605712
	K2Co3	,7483486(*)	,0492842	,000	,581328	,915369
K2CO3	Kiindulási meggyél	-2,6944398(*)	,1461678	,000	-3,228914	-2,159966
	MF szűrlet	-2,7272736(*)	,0831147	,000	-3,015290	-2,439257
	Spirál RO sűrítmény	-2,4572736(*)	,0669344	,000	-2,687153	-2,227395
	Lap RO sűrítmény	-1,4783718	,5879416	,280	-3,637808	,681065
	K-acetát	-1,6228910(*)	,1165162	,000	-2,075878	-1,169904
	CaCl2	-1,5101000(*)	,0497759	,000	-1,678619	-1,341581
	Nh4No3	-,7483486(*)	,0492842	,000	-,915369	-,581328
<b>Összes polife nol</b>	Kiindulási MF szűrlet	2,0849609(*)	,1209254	,000	1,677469	2,492453
	Spirál RO sűrítmény	3,0497234(*)	,1499832	,000	2,547896	3,551551
	Lap RO sűrítmény	2,6222522(*)	,1424628	,000	2,146460	3,098044
	K-acetát	4,3905343(*)	,1957448	,000	3,720969	5,060099
	CaCl2	4,3950936(*)	,1311732	,000	3,954930	4,835257
	Nh4No3	5,2416655(*)	,1150123	,000	4,847984	5,635347
	K2Co3	5,9936713(*)	,1078668	,000	5,618709	6,368633
MF szűrlet	Kiindulási meggyél	-2,0849609(*)	,1209254	,000	-2,492453	-1,677469
	Spirál RO sűrítmény	,9647625(*)	,1340599	,000	,508785	1,420740
	Lap RO sűrítmény	,5372913(*)	,1255896	,008	,112701	,961882
	K-acetát	2,3055733(*)	,1838291	,000	1,661902	2,949245
	CaCl2	2,3101327(*)	,1126211	,000	1,929953	2,690312
	Nh4No3	3,1567046(*)	,0933002	,000	2,840404	3,473005
	K2Co3	3,9087103(*)	,0843348	,000	3,622290	4,195131
Spirál RO sűrítmény	Kiindulási meggyél	-3,0497234(*)	,1499832	,000	-3,551551	-2,547896
	MF szűrlet	-,9647625(*)	,1340599	,000	-1,420740	-,508785
	Lap RO sűrítmény	-,4274712	,1537685	,152	-,941292	,086349
	K-acetát	1,3408108(*)	,2041204	,000	,649733	2,031889
	CaCl2	1,3453702(*)	,1433719	,000	,862327	1,828413
	Nh4No3	2,1919421(*)	,1287514	,000	1,747307	2,636577
	K2Co3	2,9439479(*)	,1224106	,000	2,513930	3,373965
Lap RO	Kiindulási meggyél	-2,6222522(*)	,1424628	,000	-3,098044	-2,146460

sűrítmény						
	MF szűrlet	-5,372913(*)	,1255896	,008	-,961882	-,112701
	Spirál RO sűrítmény	,4274712	,1537685	,152	-,086349	,941292
	K-acetát	1,7682820(*)	,1986600	,000	1,091491	2,445073
	CaCl2	1,7728414(*)	,1354850	,000	1,317732	2,227951
	Nh4No3	2,6194133(*)	,1199066	,000	2,207677	3,031150
	K2Co3	3,3714191(*)	,1130709	,000	2,976758	3,766080
K-acetát	Kiindulási meggylé	-4,3905343(*)	,1957448	,000	-5,060099	-3,720969
	MF szűrlet	-2,3055733(*)	,1838291	,000	-2,949245	-1,661902
	Spirál RO sűrítmény	-1,3408108(*)	,2041204	,000	-2,031889	-,649733
	Lap RO sűrítmény	-1,7682820(*)	,1986600	,000	-2,445073	-1,091491
	CaCl2	,0045594	,1907264	1,000	-,653885	,663003
	Nh4No3	,8511313(*)	,1799944	,006	,213661	1,488602
	K2Co3	1,6031370(*)	,1755147	,000	,972979	2,233295
CaCl2	Kiindulási meggylé	-4,3950936(*)	,1311732	,000	-4,835257	-3,954930
	MF szűrlet	-2,3101327(*)	,1126211	,000	-2,690312	-1,929953
	Spirál RO sűrítmény	-1,3453702(*)	,1433719	,000	-1,828413	-,862327
	Lap RO sűrítmény	-1,7728414(*)	,1354850	,000	-2,227951	-1,317732
	K-acetát	-,0045594	,1907264	1,000	-,663003	,653885
	Nh4No3	,8465719(*)	,1062468	,000	,481593	1,211551
	K2Co3	1,5985776(*)	,0984673	,000	1,255046	1,942109
Nh4No3	Kiindulási meggylé	-5,2416655(*)	,1150123	,000	-5,635347	-4,847984
	MF szűrlet	-3,1567046(*)	,0933002	,000	-3,473005	-2,840404
	Spirál RO sűrítmény	-2,1919421(*)	,1287514	,000	-2,636577	-1,747307
	Lap RO sűrítmény	-2,6194133(*)	,1199066	,000	-3,031150	-2,207677
	K-acetát	-,8511313(*)	,1799944	,006	-1,488602	-,213661
	CaCl2	-,8465719(*)	,1062468	,000	-1,211551	-,481593
	K2Co3	,7520057(*)	,0756123	,000	,489994	1,014018
K2Co3	Kiindulási meggylé	-5,9936713(*)	,1078668	,000	-6,368633	-5,618709
	MF szűrlet	-3,9087103(*)	,0843348	,000	-4,195131	-3,622290
	Spirál RO sűrítmény	-2,9439479(*)	,1224106	,000	-3,373965	-2,513930
	Lap RO sűrítmény	-3,3714191(*)	,1130709	,000	-3,766080	-2,976758
	K-acetát	-1,6031370(*)	,1755147	,000	-2,233295	-,972979
	CaCl2	-1,5985776(*)	,0984673	,000	-1,942109	-1,255046
	Nh4No3	-,7520057(*)	,0756123	,000	-1,014018	-,489994

\* The mean difference is significant at the .05 level.

## ***Köszönetnyilvánítás***

*Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Vatai Gyulának és*

*Dr. Kovács Zoltánnak munkám alatt és dolgozatom elkészítésében nyújtott áldozatkész segítségüket.*

*Szeretném megköszönni az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék dolgozóinak, köztük Békássyné dr. Molnár Erikának, Dr. Csury Istvánnak, Dr. Márki Editnek, Dr. Koris Andrásnak, Dr. Bánvölgyi Szilviának, Dr. Fogarassy Eszternek, Kőszegi Lászlónénak, Gáspár Igornak, Gudor Enikőnek, a volt és jelenlegi PhD hallgatóknak, Albert Krisztinának, Verasztó Baláznak, Molnár Máténak az évek alatt nyújtott sok-sok segítséget és a közös munkát.*

*Továbbá köszönöm Mehmet Torunnak, Franku Tamásnak, MD Rizvi Alamnak és Chetana Kumarnak a lelkiismeretes és kitartó munkájukat a szak-ill. diplomadolgozatuk elkészítése során.*

*Köszönöm az Alkalmazott Kémia Tanszék dolgozóinak, Stefanovitsné dr. Bányai Évának, Papp Nórának és Hanek Ferencének a sok-sok türelmet és segítséget.*

*Dolgozatom nem jöhetett volna a THM-IBPT dolgozóinak és diákjainak a segítsége nélkül. Köszönöm Prof. Dr. Peter Czermak és Mehrdad Ebrahimi témavezetőknek, és az Intézet munkatársainak és hallgatóinak, hogy mindig fordulhattam hozzájuk bármilyen kérdéssel.*

*Végül szeretném megköszönni Édesanyámnak, Édesapámnak, Testvéremnek és családjának, és Barátaimnak, hogy mindig pozitívan álltak céljaimhoz és támogattak azok elérésében.*