



PANNON EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

KÍMÉLETES, KÖRNYEZETBARÁT MEMBRÁNOS MŰVELETEK INTEGRÁLT ALKALMAZÁSA GYÜMÖLCSLEVEK KONCENTRÁLÁSÁRA

DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS

KÉSZÍTETTE:
KOROKNAI BALÁZS
OKL. KÖRNYEZETMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐ:
BÉLAFINÉ DR. BAKÓ KATALIN
TUDOMÁNYOS FŐMUNKATÁRS



PANNON EGYETEM
MŰSZAKI KÉMIAI KUTATÓINTÉZET

2006

**KIMÉLETES, KÖRNYEZETBARÁT MEMBRÁNOS MŰVELETEK
INTEGRÁLT ALKALMAZÁSA GYÜMÖLCSLEVEK
KONCENTRÁLÁSÁRA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Koroknai Balázs, okleveles környezetmérnök

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok
Doktori Iskolája keretében

Témavezető: Bélafiné dr. Bakó Katalin, tudományos főmunkatárs

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....

(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....

(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján% - ot ért el

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

KIVONAT

Doktori munkám során két modern, híg vizes oldatokból történő szelektív víztávolításra alkalmazott membrános művelet, a membrán és az ozmotikus desztilláció együttes alkalmazásának elvi lehetőségét és gyakorlati megvalósíthatóságát vizsgáltam. A fenti műveletek ugyanazon berendezésben, azonos típusú (hidrofób, mikropórusos) membrán alkalmazásával működtethetők, ahol az eljárás hajtóerejét a membrán két oldalán kialakított vízgőznyomás-gradiens adja. Ezen ígéretes membrános eljárások olyan kis koncentrációban oldott hőérzékeny komponenseket tartalmazó vizes oldatok koncentrálásában lehetnek versenyképesek, mint a gyümölcslevek, ahol egyszerre nagy töménységű és kiváló minőségű termék előállítása a cél.

A kísérletsorozat kezdő lépéseként rögzíteni kell a fluxust befolyásoló műveleti paramétereket, illetve megvizsgálni hatásuk jellegét és erősségét. A kiválasztott, releváns műveleti paraméterek optimális beállításával érhető el az adott keretek között megvalósítható leghatékonyabb anyagátadási folyamat. A gyakorlati eredményeket visszaigazoló elméleti számításainkhoz elengedhetetlen az adott membrántípusra és modul-konfigurációra érvényesíthető irodalmi modell kiválasztása.

Az általam kidolgozott technológia elméleti alapjainak egzakt matematikai leírása után a fentiekben optimalizált műveleti kondíciók beállításával egy pontosan definiált összetételű vizes oldat (szacharóz modelloldat) koncentrálásának példáján keresztül kívántam elméleti megállapításaimat visszaigazolni. Ezen optimalizált és részletesen feltérképezett rendszerben már valódi gyümölcslevek koncentrálása is elvégezhető, ahol a kívánt végkoncentráció elérésén túl a termék minőségi paramétereit is összevettem az alapanyagéval. Kísérleti munkám befejező részeként további membrános eljárásokat integráló komplett gyümölcs-feldolgozási technológiába illesztettem az előzőekben elméletben és gyakorlatban kidolgozott műveletet, és az így összeállított rendszer profitanalízisét összevettem a ma alkalmazott hagyományos rendszerével.

ABSTRACT

In this PhD work application possibility of the coupled operation of two mild and effective membrane separation processes: osmotic and membrane distillation was studied for selective water removal from diluted aqueous solution. In both processes hydrophobic, porous membranes in hollow fiber modules were applied where the driving force is the water vapour pressure difference between the two sides of the membrane. These separation processes are considered as promising techniques for concentration of solutions containing heat sensitive compounds.

Firstly the effects of operation conditions on the flux and water transfer were determined, and the process was theoretically described using mathematical models. Then sucrose model solutions were concentrated applying the optimal operational conditions, and concentrates from various fruit juices (apple, black currant, red currant, raspberry) were produced. Finally complete fruit processing technology was elaborated involving membrane techniques and a comparative cost analysis was carried out.

AUSZUG

In der Doktorarbeit wurde die theoretische Anwendungsmöglichkeit und die praktische Verwirklichung von zwei modernen Membranprozessen, die zur selektiven Wasserentfernung aus dünnen wässrigen Lösungen geeignet sind, die osmotische und die Membrandestillation untersucht. Diese Prozesse können in gleicher Anlage, mit Verwendung von Membranen von gleicher Typ durchgeführt, wo die Triebkraft des Verfahrens durch den Wasserdampfgradient auf beiden Seiten des Membrans gegeben wird. Diese versprechende Membranverfahren können bei der Eindickung von solchen wässrigen Lösungen, die in sehr geringen Konzentrationen gelöste hitzeempfindliche Stoffe, wie Obstsaften enthalten, wettbewerbfähig sein, wo das Ziel die Herstellung von Produkten grosser Konzentration und ausgezeichnete Qualität in gleicher Zeit ist.

Als erster Schritt der Versuchsserie sollen die Prozessparameter, die den Fluß beeinflussen, fixiert sowie der Charakter und Stärke ihrer Wirkung untersucht werden. Mit der optimalen Einstellung der ausgewählten relevanten Prozessparameter kann die wirksamste Stoffübergangsprozess verwirklicht werden.

Nach der exakten mathematischen Beschreibung der theoretischen Grundlagen der ausgearbeiteten Technologie wurden die theoretischen Feststellung durch Messungen mit genau optimierten wässrigen Lösungen (Saccharoz-Lösung) bewiesen. In diesem optimierten System ist schon die Eindickung von echten Obstsaften durchführbar, wer neben dem Erreichen der gewünschten Endkonzentration auch die Qualitätsparameter des Produktes mit denen des Ausgangsstoffes verglichen wurde. In dem letzten Teil der Arbeit wurden die untersuchten Membranverfahren in eine komplette Obstaufarbeitungstechnologie abgeglichen und die Profitanalyse der so ausgearbeiteten System wurde mit dem herkömmlichen verglichen.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi összefoglalás	2
2.1. Gyümölcslevek és élettani tulajdonságaik	2
2.1.1. Az almalevek jellemzése	6
2.1.2. Bogyós gyümölcsök és gyümölcslevek	8
2.2. Gyümölcslevek érzékszervi bírálata	10
2.3. Gyümölcslé-koncentrátumok a piacon	12
2.4. Modern membrános eljárások gyümölcslevek koncentrálására	15
2.5. Az ozmotikus- és membrán desztilláció alkalmazástechnikája	20
2.6. A membrán kiválasztása és kezelése	25
2.7. Az anyag- és hőátadás modellezése	27
2.7.1. Anyagátadási modell	29
2.7.2. Hőátadási modell	36
2.8. Integrált membrános eljárások	38
3. Anyagok és módszerek	43
3.1. Felhasznált vegyszerek	43
3.2. Kísérleti berendezés	49
3.3. Mérési módszer	51
4. Eredmények és értékelésük	53
4.1. A műveleti paraméterek hatása az anyagátadásra	54
4.1.1. Az anyagátadás hatékonyságát befolyásoló műveleti paraméterek	54
4.1.2. Művelettani hatásvizsgálat	56
4.1.3. A hatásvizsgálat kiértékelése	62
4.1.4. A vízgőz-transzport modellek érvényesítése	64
4.2. Koncentráció az OD és a MD összekapcsolásával	66
4.2.1. Az OD és a MD integrálásának lehetősége	66

4.2.2.	A kombinált művelet elméleti hajtóereje	68
4.2.3.	Modelloldat koncentrációja kombinált művelettel	74
4.2.4.	Polarizációs hatások	77
4.3.	Gyümölcslevek koncentrációja kombinált művelettel	83
4.3.1.	Almalé koncentrációja	83
4.3.2.	Almalevek érzékszervi bírálata	87
4.3.3.	Bogyós gyümölcslevek koncentrációja	90
4.4.	Integrált membrános eljárás kialakítása	92
4.4.1.	Az integrált membrános eljárás elemei	94
4.4.2.	Az integrált rendszer költségelemzése	97
5.	Összefoglalás	100
Jelölések jegyzéke		105
Irodalomjegyzék		108
Publikációs lista		116
Tézisek		118
Theses		119

1. BEVEZETÉS

A friss gyümölcsökből kinyert nyers lé víztartalma igen magas – jellemzően 85-90% – s ez a tényező egyrészt felveti a szezonális érésű gyümölcsök eltarthatóságának, másrészt gazdaságos tárolásának és/vagy szállításának problémáját, melyre a feldolgozóipar évtizedek óta keresi a valóban megfelelő választ. A ma legszélesebb körben alkalmazott gyakorlat a gyümölcslé-előállítási technológia végére illesztett többlépcsős vákuumbepárlással biztosítani a hűtés nélküli hosszú távú eltarthatóság töménységi kritériumát. Az így előállított koncentrátumok immár több mint 60 éve elérhetők a piacon – a fogyasztók asztalára eljutó, visszahígított termék azonban az alapanyagot az előállítási technológia során ért termikus és mechanikai károsodás okán jelentős minőségi kritikával illethető.

A nyers gyümölcslé eredeti élvezeti értékének és élettani tulajdonságainak megőrzésére ma a legvonzóbb technológiai alternatívát a különböző membrános eljárások jelentik. A membránon keresztül történő anyagátadási folyamatok természetének egyre mélyebb megismerésével és új típusú membránok kifejlesztésével elérhetővé vált a bepárlásos eljárással elérhető végkoncentráció megközelítése a termikus hatást részben vagy teljesen kiiktató, kíméletes hidrodinamikai viszonyok között megvalósítható membrános műveletek formájában: ezek a membrán- és az ozmotikus desztilláció. Ezen ígéretes eljárások alkalmazása azonban mindaddig nem lesz képes túllépni a laboratóriumi, illetve a félüzemi kísérleti stádiumon, amíg az elérhető, relatíve kis fluxusok értékén nem javítunk.

Annak a ténynek a felismerése, hogy a fent említett membrános eljárások azonos technológiai megvalósításban üzemeltethetők, az egyes eljárásokkal külön-külön elérhető hatékonyság potenciális megnövekedésével – végső soron elvezetett ahhoz az elhatározáshoz, hogy doktori értekezésem témájaként a membrán- és ozmotikus desztilláció összekapcsolásával megvalósított gyümölcslé-koncentrálni technológia elméleti és gyakorlati kidolgozását válasszam. Céлом tehát e munkában a megvalósíthatóság kísérleti igazolását követően a művelet kíméletes jellegének bizonyítása valódi gyümölcslé-koncentrátumok előállításának példáján bemutatva, illetve az így kidolgozott eljárás beillesztése a teljes gyümölcs-feldolgozási technológiába.

2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS

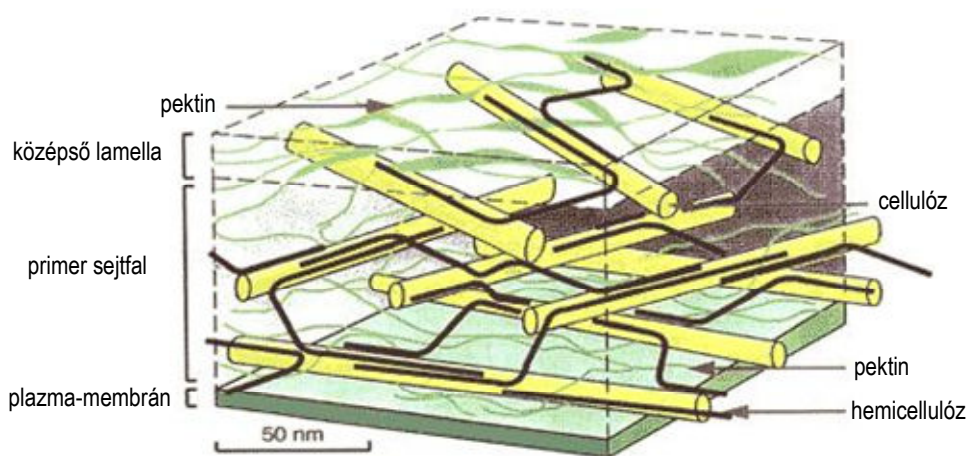
A gyümölcsök szezonális megjelenése és hozzáférhetősége miatt a tartósítás számos módját alkalmazzuk. A nyers termékek jellemzője, hogy nagy mennyiségben tartalmaznak vizet, amely a tárolás, szállítás és csomagolás költségeit jelentősen megnöveli. A gyümölcslevek tartósítására és a feldolgozás során a víztartalom csökkentésére bevált módszer a hosszabb-rövidebb ideig tartó, hőkezeléssel megvalósított vízeltávolítás. A bepárlókban végzett koncentráció során azonban a gyümölcsök jellegzetes élvezeti tulajdonságai (íz, zamat, aroma- és vitamin-tartalom, szín) a hőkárosodás okán nem kívánt módon megváltozhatnak.

A membrános eljárások alkalmazásával egyszerre vált lehetségessé a technológiában megjelenő hőhatás kiiktathatósága környezetkímélő, energiatakarékos műveletek formájában. Olyan új, laboratóriumi szinten már bizonyítottan hatékony, félüzemi kísérletekben továbbfejlesztett membrános műveletek, mint a közvetlen ozmotikus koncentráció, a membrán- és az ozmotikus desztilláció – valós alternatívát jelenthetnek mind technológiai, mind gazdaságossági szempontból a bepárlással szemben. A membrános műveletek közös jellemzője az alacsony energia-fogyasztás és a kiváló termékminőség, továbbá célirányos összekapcsolásukkal olyan kiemelkedően hatékony integrált membrános rendszerek alakíthatók ki, melyek ipari megvalósítása már ma lehetséges.

2.1 GYÜMÖLCSLEVEK ÉS ÉLETTANI TULAJDONSÁGAIK

Mivel testünk 60-70%-a vízből áll, az ember elsősorban vízzel „táplálkozik”. Sejtjeink, szerveink folyamatosan igénylik a kellő működéshez a folyadékot. Általában napi 2-2,5 literben szokás megszabni a szükséges mennyiséget, ami az időjárás függvényében, és egyénileg, egészségi állapottól függően is eltérő lehet. A gyümölcslevek, azon túl, hogy fedezik vízigényünket, a szervezet számára élettanilag hasznos összetevőkkel (vitaminok, növényi rost, stb.) bírnak. A pektin a rostok fontos alkotórésze, a bélrendszerben képes megkötni a toxikus vegyületeket. A gyümölcsök jellemzője az energia- és fehérjeszegénység, értékes ásványi anyagokat, káliumot és magnéziumot tartalmaznak [Girard & Fukumoto, 2000; Hogan et al., 1998].

A gyümölcslevek egyik legfontosabb alkotórésze a 12-13%-nyi, nagyrészt szőlő- és gyümölcscukorból álló szénhidrátartalom: mindkettő könnyen emészthető, gyorsan felszívódó egyszerű cukor, melyek képesek csökkenteni a fáradtságérzést. Élvezeti értéküket a frissítő, étvágygerjesztő hatású gyümölcssavak mellett a szín, íz, és zamatanyagok adják, melyek serkentőleg hatnak a táplálkozási idegközpontokra, tehát a megfelelő ízű és aromájú gyümölcslevek javítják az emésztési folyamatokat [Merson & Morgan, 1968].



2.1.1 ábra: Növényi sejtfa felépítése

Gyümölcslének az érett gyümölcs sejtjeiből kinyert folyadékot nevezzük. Az érettség kritériuma minden gyümölcs esetében más, melyet rendszerint a cukor- és szerves savtartalom illetve ezek aránya határoz meg. A sejtosztódási szakaszokat nagyrészt a citokininek, a megnyúlást az auxinok szabályozzák. Érés előtt változnak meg a szénhidrátok (cellulóz, pektin) is, többek között a pektinmetilészteráz vagy a poligalakturonáz enzimek közreműködésével. A keményítő fogy, a cukrok felszaporodnak, megváltozik a sav mennyisége, ennek következtében a cukor/sav arány is, továbbá az aromaanyagok (alkoholok, észterek, aldehidek stb.) ebben a szakaszban kezdenek kialakulni.

A pektin egyfajta „ragasztóanyag” a gyümölcs-sejtszerkezetnek (2.1.1 ábra), melynek elbontása elsőrendű prioritást élvez, mivel éppen ezen funkciója révén a létartalom nagy részét megköti, továbbá növeli a gyümölcslé viszkozitását, miáltal az nehezebben tisztíthatóvá, illetve koncentrállhatóvá válik. A gyümölcslé zavarosságáért a szénhidrátok (keményítő, pektin, gyümölcscukrok), fehérjék, polifenolok (színanyagok és szétválasztó vegyületek: antocián és tannin-származékok), rostok illetve a komplexképző többértékű kationok (vas, réz, alumínium és kalcium) felelősek [Álvarez et al., 2000]. A fogyasztásra kész (*RTD, Ready-To-Drink*) gyümölcslevek egy része rostos (narancs, grapefruit), más részük tükrösre szűrt (szőlő, alma).

A gyümölcslé édességét annak diszacharid- (szacharóz) és monoszacharid-tartalma (fruktóz, glükóz) befolyásolja, ezek mennyisége és egymáshoz viszonyított aránya fajtafüggő. Citruslevekben a szacharóz:fruktóz:glükóz arány jellemzően 2:1:1; almalében 1:2:1 és 1:3:1 között változik. Néhány más gyümölcslé – az előzőeknél nagyságrendekkel kisebb mennyiségben – szorbitot és xilózt is tartalmazhat. A savanykás ízek meghatározói a különféle szerves savak: a leggyakoribbak a citromsav, almasav, borkósav, de előfordul még fumársav, bimerkapto-borostyánkősav, benzoesav és sok egyéb. A teljes sav- és cukortartalom, valamint ezek egymáshoz viszonyított aránya a gyümölcs életciklusa során folyamatosan változik, beleértve a feldolgozást és a tárolást is. A gyümölcslé színét a benne levő természetes színanyagok (karotenoidok, klorofil, antocián, stb.) adják. Fontos figyelembe vennünk, hogy a hőkezelés, a pH és a csomagolás módja ezt befolyásolhatja [Álvarez et al., 2000; Czukor et al., 2003; Jiao et al., 2004].

Friss állapotában a gyümölcslé természetes vitamintartalma (2.1.1 táblázat) szinte teljesen azonos az elkészítéshez felhasznált termésekével. A vitamin-tartalom tekintetében a kiülepedésre hajlamos, zsíroldható (A, E, K) vitaminok oldatban tartása rendkívül nehézkes. Oxigén jelenlétére és hőhatásra legkevésbé az E vitamin érzékeny (>90% retenció), ezzel szemben hőkezelés mellett az A vitamin legfeljebb 60%-a tartható oldatban. A B vitamin viszonylag stabilnak tekinthető ilyen tekintetben, 75-95%-os retencióval. A folsav (B₉) kevésbé stabil, hőhatásra mennyiségének közel 50%-a eltávozik az oldatból. Más vitaminok különleges csomagolási és/vagy kezelési technológiát

igényelnek, mint a riboflavin (B₂), mely különösen fényérzékeny, illetve az oxigénmentes közeget igénylő C-vitamin [Lee & Chen, 1998].

2.1.1 táblázat: A legfontosabb hazai termesztésű gyümölcsök vitamintartalma

[Hogan et al., 1998]

Gyümölcs	Vitamintartalom 100 g gyümölcsben									
	A	B ₁	B ₂	B ₃	B ₆	B ₇	B ₉	C	E	K
	(mg)	(µg)	(µg)	(mg)	(mg)	(µg)	(µg)	(mg)	(mg)	(µg)
alma	0,05	50	50	0,5	0,07	1,0	6	5	0,6	2,5
csipkebogyó	-	100	-	-	-	-	-	400	-	90
kajszibarack	1,8	20	30	0,7	0,06	1,7	33	10	0,5	-
málna	0,08	20	30	0,4	0,05	2,3	-	30	1,4	-
meggy	0,3	50	20	0,3	0,05	0,8	-	10	-	-
őszibarack	0,4	20	20	0,9	0,07	1,8	2,5	7	0,6	-
piros ribizli	0,04	40	30	0,2	0,02	4,2	-	30	0,2	-
fekete ribizli	0,1	60	10	0,3	0,02	2,4	-	160	1,0	-
szőlő	0,3	50	50	0,4	1,4	5,2	-	5	-	-
szilva	0,2	50	20	0,5	0,04	0,1	0,9	6	0,8	-
napi szükséglet	0,8	1,3	15	1,7	2	60	200	60	12	65

Munkámban egy világszinten kiemelt jelentőséggel bíró gyümölcs – az alma, illetve egy hazánkban kiváló minőségben termesztett, ugyanakkor a gyakorlatban még fel nem ismert piaci lehetőségekkel rendelkező család, a bogyós gyümölcsök feldolgozásának koncentrálnálási technológiájára mutatok be membrános alternatívákat, ezért velük a továbbiakban részletesebben is foglalkozom.

2.1.1 AZ ALMALEVEK JELLEMZÉSE

Az alma egyike a legszélesebb körben termesztett és fogyasztott mérsékelt égövi gyümölcsöknek. A századfordulón a világ éves termelése becslések szerint meghaladta a 40 millió tonnát, melyből több mint 5 millió tonnát használtak fel almalé előállítására. Az almalevek összetétele erősen függ annak fajtájától, termesztési helyétől és körülményeitől, továbbá a gyümölcs minőségétől, a lényerési eljárástól, illetve a tárolási körülményektől. Főbb komponensei: szénhidrátok, savak, nitrovegyületek, poliaromások, ásványi anyagok és vitaminok (2.1.1.1 táblázat).

2.1.1.1 táblázat: Nyers almalé összetétele lényerés után [Álvarez et al., 2000]

Komponens	Koncentráció (g/l)	Komponens	Koncentráció (g/l)
Víz	860–900	Pektin	1–5
Cukor	100–120	Keményítő	0,5–5
Fruktóz	46–70	Polifenol	1
Glükóz	20	Fehérje	0,6
Szacharóz	27	Vitamin	0,05
Almasav	3–7	Izzítási maradék	2

Az almalé aroma-komponensei közé közel 300 különböző vegyületet sorolunk, melyek összes koncentrációja a gyümölcslében körülbelül 200 ppm-re tehető (2.1.1.2 táblázat). Más gyümölcslevek aromaanyagaival összehasonlítva az almaaroma-komplex rendkívül illékonynak mondható, melyben az észterek képezik a legnagyobb számú csoportot (100–300 g/mol koncentrációban). Kvantitatíve az alkoholok jelentik a legfajsúlyosabb részt az almalé aromaanyagaiban, közülük is az etanol domináns, jellemzően 50–100 ppm koncentrációban. Az illékony aromaanyagok harmadik legnagyobb csoportját az aldehidek alkotják. Az almaaromában 6 szénatom-számú alkoholok és aldehidek jellemzőek. További komponensek, mint éterek, zsírsavak, laktonok, terpének és ketonok kisebb vagy nagyobb mennyiségben szintén jelen vannak az aroma-komplexben [Álvarez et al., 2001].

Az aroma-komponensek érzékszervi vizsgálatának egyik módja az adott vegyület küszöbértékének (az a legalacsonyabb koncentráció, melynél az aroma jelenléte még érzékelhető vizes oldatában) megállapítása. Az észterek és aldehidek aroma küszöbértéke nagyon alacsony, jellemzően 1-100 ppb, mely igazolja kiemelt szerepüket az almaaroma-komplexben.

2.1.1.2 táblázat: Nyers almalé jellemző aromaanyagai [Aldrich, 2005]

Aroma komponens	Móltömeg (g mol^{-1})	Gőznyomás (Hgmm, 20 °C)	Forráspont (°C)	Küszöbérték (ppm)
Etil-acetát	88,11	73	76 – 77	45 – 9
Etil-butanoát	116,16	15,5	120	0,03 – 0,008
Izopentil-acetát	130,18	n/a	142 – 149	0,04 – 0,009
Hexil-acetát	144,21	n/a	168 – 170	0,009 – 0,004
Hexanal	100,16	10	130 – 131	0,008 – 0,004
Etanol	46,07	44,6	78	40 – 16
<i>i</i> -Butanol	74,12	8	108	20 – 8
Butanol	74,12	n/a	116 – 118	2 – 0,8
<i>i</i> -Pentanol	88,15	2	130	4 – 0,8
Hexanol	102,17	1	156 – 157	1,9 – 0,9

A nyers almalé feldolgozása közben az aromaanyagok fizikai-kémiai átalakulása és/vagy a folyadék fázisból történő eltávoztása következhet be, mely az eredetnél lényegesen rosszabb minőségű terméket eredményezhet. Ennek következtében a teljes aroma-intenzitás lecsökken, illetve megváltozik a gyümölcsle aroma-karaktere. Az előállítási folyamaton belül a pasztörizációs, és különösen a bepárlásos hőkezelés felelős ezért az átalakulásért / aromavesztésért [Bolin & Salunke, 1971, Lee & Chen, 1998].

2.1.2 BOGYÓS GYÜMÖLCSÖK ÉS GYÜMÖLCSLEVEK

A gyümölcsfélék között a bogyós gyümölcsűek több szempontból is kiemelkedő tulajdonságokkal rendelkeznek [Papp & Porpáczy, 1999]: nagy részük vadon termő gyümölcsféle, melyek termesztésbe vonása egyre nagyobb méreteket ölt. A friss gyümölcsök fogyasztásában fontos választékbővíítők, élelmiszeriparilag sokoldalúan feldolgozhatók, gyorsan termőre fordulnak, könnyen szaporíthatók.

Magas beltartalmi értékeiknek köszönhetően étrendi hatásuk is kiváló: kedvező élettani hatásaik (alacsony kalória-, ellenben magas rost-, antioxidáns- és vitamintartalom) miatt gyakran szerepelnek a diétás étrendben. Az oldható rostok segítenek egyensúlyban tartani a vér koleszterinszintjét és a szénhidrát-anyagcserét, míg az oldhatatlan rostok a bélműködést javítják. Rendkívül gazdagok továbbá fenol-vegyületekben, melyek bizonyítottan rák megelőző, vírus- és baktériumölő, illetve gyulladást megelőző tulajdonságokkal rendelkeznek [Häkkinen et al., 1999]. Amint azt a 2.1.1 táblázat mutatja, a bogyósok (málna, piros- és feketeribizli) vitamintartalma B₁ és B₂, illetve C-vitamin tekintetében átlagon felüli, 100 g gyümölcs elfogyasztása általában már fedezi a napi szükségletet.

E gyümölcsök feldolgozásakor tehát fokozott figyelemmel kell eljárunk az értékes, ám a hagyományos lényérés során a folyadék fázisba jelentős technikai nehézségek árán átvihető összetevők megtartása érdekében. A mechanikai és a termikus károsodás elkerülése lényeges sarokpontjai a technológia átalakításának, mivel a fenol-származékok 40-85%-a e műveleti lépés során elvész [Häkkinen et al., 1999]. A membrános technológiák szerepe tehát már a legközelebbi jövőben jelentősen fel fog értékelődni a bogyós gyümölcsök feldolgozásában (már napjainkban gyakran ultra- vagy mikroszűrés helyettesíti a magas hőfokon végrehajtott sterilizációs lépést), mely jobb minőségű, az eredeti gyümölcslé jellegét jobban megőrző terméket eredményez.

2.2 GYÜMÖLCSLEVEK ÉRZÉKSZERVÍ BÍRÁLATA

Az élelmiszervizsgálatok elengedhetetlen része az érzékszervi vizsgálat, amikor az élelmiszer külső megjelenését, színét, ízét, illatát (zamatát) élvezeti értékét vizsgáljuk. Hiába felel meg ugyanis egy élelmiszer a kémiai előírásoknak, ha e tulajdonságai nem megfelelőek, vagyis a termék élvezhetetlen.

Természetesen az érzékszervileg kimutatható hibáknak minden esetben kémiai, fizikokémiai vagy mikrobiológiai okai vannak, ezek azonban sokszor csak rendkívül bonyolult és fárasztó módszerekkel állapíthatók meg. Ma még gyakran egyszerűbb, gyorsabb és gazdaságosabb az elváltozásokat érzékszervileg feltárni. Ez nem zárja ki egyéb vizsgálatok használatát, sőt éppen érzékszervi vizsgálat jelezheti a kémiai és mikrobiológiai vizsgálatok szükségességét a megfigyelt elváltozások okainak kiderítésére.

Az érzékszervi vizsgálatok – éppen úgy, mint más analitikai módszerek – az élelmiszerek objektív tulajdonságairól kell adjanak információt egy speciális módszer, az emberi érzékszervek felhasználásával. Mivel azonban az emberi érzékszervek szubjektívek, fáradnak, érzékszervi csalódások áldozatai lehetnek, működésüket a körülmények, beleértve a bírálók pszichikai állapotát is, erősen befolyásolják, csak az érzékszervi vizsgálatok körülményeinek, előfeltételeinek szigorú betartásával és az eredmények matematikai-statisztikai értékelésével nyerhetünk helyes, analitikai szempontból is megfelelő eredményeket.

A szubjektivitás azt is jelenti, hogy az egyes bírálók ítéletét nemcsak a minta tulajdonságai, a minták között ténylegesen meglévő különbségek befolyásolják, hanem figyelembe nem vett körülmények, "véletlen" hatások is szerepet játszanak. Egyetlen ítéletből ezért rendszerint semmiféle következtetést nem vonhatunk le, több vizsgálat szükséges e döntések meghozatalához. A bírálatok számából és eredményéből megfelelő matematikai statisztikai számítás alapján meghatározható, hogy az eredményt milyen valószínűséggel várhatjuk a véletlenből adódónak. Ha ez a valószínűség kisebb, mint 5 %, vagyis az eredmény gyakorlatilag biztosan nem következik be véletlenül, az ítéletet mérvadónak,

“szignifikánsnak” (vagy a véletlentől eltérőnek) kell tekintenünk. Más szempontból tekintve az a kijelentésünk, hogy a bíráló bizottság ítélete igaz, 95 %-os statisztikai biztonsággal bír, mivel az esetek 95 %-ban a fenti ítélet véletlenül nem jöhetett létre, hanem a vizsgált minta tulajdonságaiban levő objektív különbség következtében.

Az érzékszervi vizsgálatok alkalmazási lehetőségei:

- a technológiába való beavatkozás szükségességének eldöntése;
- különböző élelmiszerek összehasonlítása ill. minősítése;
- kutatási célok (új termékek kialakítása vagy a meglévő módosítása, küszöbérték-vizsgálat, stb.);
- közkezdveltségi vizsgálat.

A fontosabb vizsgálati módszereket jellegük alapján három csoportba soroljuk:

- 1) Különbségek kimutatására szolgáló módszerek
- 2) A tulajdonságok számszerű értékelésére szolgáló módszerek
- 3) Egyéb módszerek

A **különbségek kimutatására szolgáló módszerek** alkalmasak:

- kis érzékszervi különbségek kimutatására;
- a különbség jellegének megállapítására;
- a megfelelőbb, kedveltebb érzékszervi tulajdonságokkal rendelkező minta kiválasztására;
- a bírálók kiválasztására és bírálóképességük napi ellenőrzésére.

Az összehasonlítás végezhető egyetlen tulajdonság figyelembevételével (pl. szín, szag, vagy ízkomponens, stb.), vagy több tulajdonság által kialakított összbenyomás alapján. A vizsgálat kiterjeszthető több minta páronkénti összehasonlítására, de a minták számával a vizsgálandó párok száma gyorsan növekszik és összehasonlításuk rangsorolással kényelmesebben elvégezhető.

Rangsorolással egyszerre több mintát is mennyiségileg értékelhetünk. Kettőnél több mintát állítunk sorrendbe valamilyen monoton változó tulajdonsága szerint. A bírálók által adott rangsorolási számokat megfelelő táblázatok segítségével normális eloszlású pontszámokká lehet alakítani, illetve ha a bírálók száma legalább 10 és a minták száma 4-nél nagyobb, a rangsorszámok átlagértékei normál eloszlást mutató valószínűségi változóként kezelhetők és a t próbával összehasonlíthatók, illetve megbízhatósági intervallumuk megadható [DeMan, 1990; Lásztity & Törley, 1987; O'Mahony, 1986].

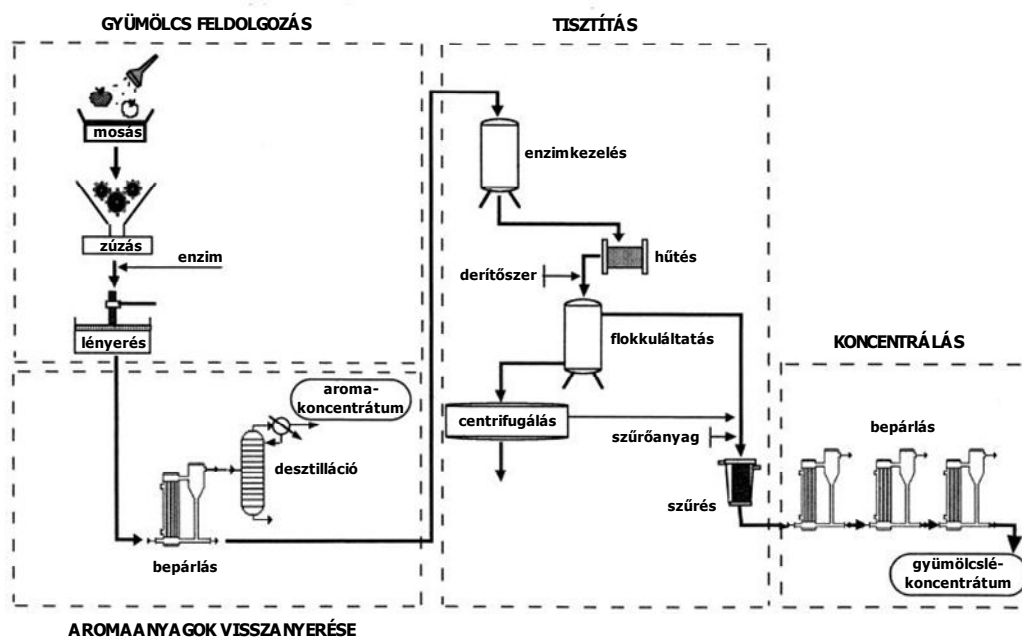
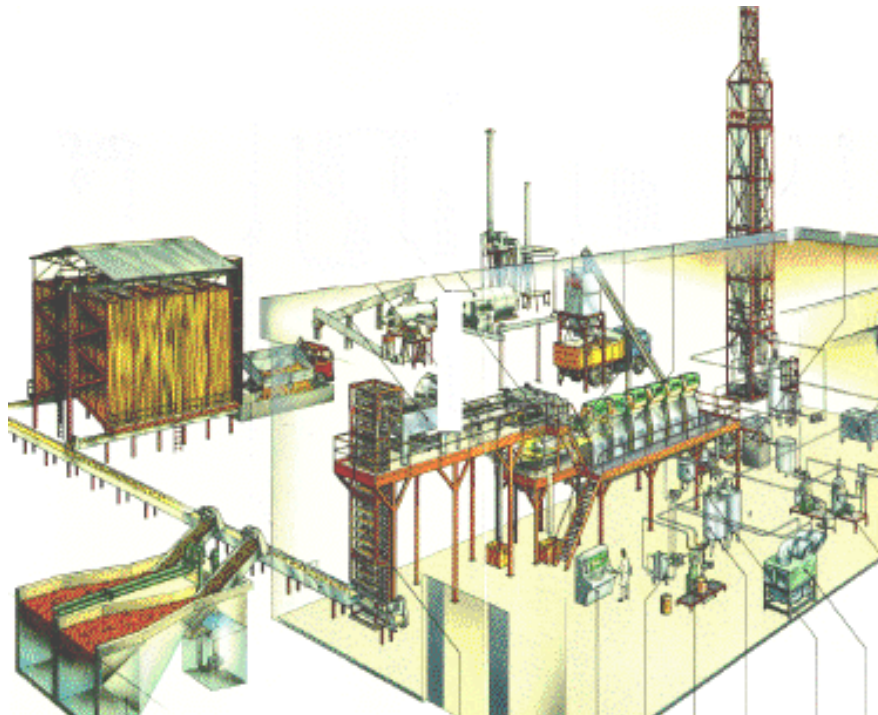
2.3 GYÜMÖLCSLÉ-KONCENTRÁTUMOK A PIACON

A gyümölcslevek hagyományos ipari előállításának folyamatát a 2.3.2 ábra mutatja be. A megmosott friss gyümölcsöket mindenekelőtt péppé zúzzák, majd préseléssel nyerik a nyers gyümölcslevet. A lényerési fázisban gyakran adnak különféle enzimeket a gyümölcspéphez a sejtszerkezet megbontása érdekében, miáltal a művelet hatékonysága – a pép kedvezőbb préselhetőségi adottságai következtében – jelentősen megnövelhető. A kinyert lé egy poliszacharidok (keményítő, pektin, stb.) által stabilizált kolloid szuszpenzió, és mint ilyen, zavaros, sötét színű, rendkívül viszkózus folyadék, melynek tisztításáról forgalomba hozatala előtt mindenképpen gondoskodni szükséges (2.3.1 ábra).



2.3.1 ábra: Nyers és szűrt gyümölcslevek

A tisztítási munkafázis főképp a lében megtalálható nagy mennyiségű pektin eltávolítását célozza. A pektináz enzimek által hidrolizált poliszacharid molekulák fehérjékkel képzett komplexei a folyadék fázisból könnyen kiülepíthetők, miáltal a lé viszkozitása lecsökken, könnyebben szűrhetővé válik. A keményítő molekulák elbontására amiláz enzimeket is adagolnak a lébe, így kiküszöbölve a tárolás közbeni zavarosodás veszélyét. A kiüledés meggyorsítását derítoszerek (leggyakrabban zselatin) hozzáadásával érik el, a kivált és/vagy lebegő szilárd anyagok ezután már hagyományos szűréssel (pl. diatoma földön keresztül) könnyen eltávolíthatók a folyadék fázisból.



2.3.2 ábra: A gyümölcslevek előállításának hagyományos ipari folyamata

[Álvarez et al., 2000]

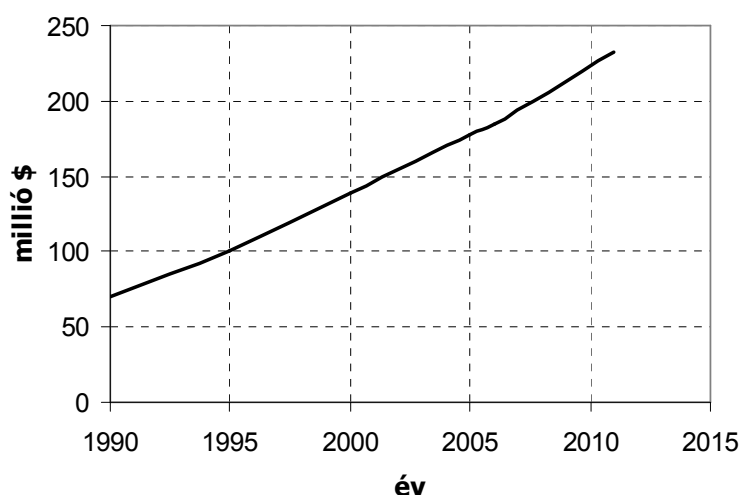
A gyümölcsle-koncentrátumok már 1945 óta jelen vannak az Egyesült Államok piacán. Megjelenésük oka egyrészt, hogy stabilizált állapotban, csökkentett térfogatban és súllyal a gyümölcslevek kisebb költséggel szállíthatók, csomagolhatók és tárolhatók. Másrészt így megoldódik az érés szezonális jellegének problémája, gazdaságosabban használhatók fel a könnyen romló, híg levek [Álvarez et al., 2000; Jiao et al., 2004].

A gyümölcsle koncentrálásának hagyományos művelete a bepárlás, többlépéses műveleti egységben, 45–90 °C hőmérsékleten megvalósítva. Mivel e művelet során a kis molekulatömegű illó aromaanyagok döntő része eltávozik a folyadék fázisból, általános gyakorlat az aroma-komponensek koncentráció előtti szeparálása bepárlást követő desztillációval a (általában 80 °C hőmérsékleten végrehajtott) második bepárlási lépés fejtermékéből. A gyümölcsle ezek után a kívánt töménységig bepárolható, majd az aroma-koncentrátum abba visszatáplálható [Álvarez et al., 2000; Paulson et al., 1985; Rao et al., 1987; Shain & Bayindirli, 1993].

A hagyományos gyümölcsle-előállítási technológia rendkívül munka- és időigényes, emellett pedig kizárólag szakaszos üzemmódban működtethető. Az elengedhetetlenül szükséges hozzáadott anyagok (derítőszer, szűrőanyag) gyakran adnak nemkívánatos utóíz az előállított terméknek. A visszaforgatásra alkalmatlan (enzimet, adalékanyagokat is jelentős részben tartalmazó) szűrőlevegő kezelése, deponálása pedig nagymértékű környezetterhelést jelent. A bepárlással történő gyümölcsle-koncentráció továbbá károsodást okoz a gyümölcsle vitamin- és aromaprofiljában, a könnyen illó íz- és illatanyagok a rendszerben csak igen nagy nehézségek árán tarthatók benn, amellett, hogy maga a folyamat is rendkívül energiaigényes [Bailey et al., 2000; Hogan et al., 1998; Jiao et al., 2004].

2.4 MODERN MEMBRÁNOS ELJÁRÁSOK GYÜMÖLCSLEVEK KONCENTRÁLÁSÁRA

A mesterséges membránok alkalmazása a fejlett ipari országokban az 1970-es évek első felében kezdte meg napjainkban is tartó térhódítását. Élelmiszeripari alkalmazásokban a membrános eljárások piaci értéke már 2000-re megkétszereződött az 1990-es év hasonló adatához viszonyítva, míg napjainkban megközelíti, majd az előrejelzések alapján 2011-re jóval meghaladja (4,6 %-os átlagos éves növekedési rátával számolva) a 200 millió USD-t (2.4.1 ábra).



2.4.1 ábra: Az élelmiszeriparban alkalmazott membránok piaci értékének alakulása
[BBC jelentés, 2006]

Kelet-európai gazdálkodók már évtizedekkel ezelőtt a maguk javára fordították – igaz, még korántsem tudatosan – a membrán segítségével végrehajtott ozmotikus dehidratáció lehetőségét: frissen facsart gyümölcslevet tartalmazó, féligáteresztő anyagból készült zsákokat merítettek tömény sóoldatba [Czukur et al., 2003]. Bár a gyümölcsle víz tartalma így jelentősen lecsökkent, komoly problémát jelentett az eljárás lassúságán (a kellő töménység elérésének érdekében a zsákokat egész éjszakán át az ozmotikus oldatban kellett tartani) túl a felhasznált membrán sóoldattal szembeni megbízhatatlan retenciója [Petrotos et al., 2001]. Az ozmotikus jelenségek azidáig kiaknázatlan hajtóerejét összetettebb

berendezésekben először Popper és mtsai (1966) hasznosították. Ők használták először a művelethez (döntően acetát alapanyagú) fordított ozmózis membránokat, és alkalmaztak különféle (lap és csöves) modul-konfigurációkat. Már ezekben a kezdeti laborkísérletekben is sikerült $2,5 \text{ kg/m}^2\text{h}$ fluxust elérniük, az eljárásnak pedig a „dialízis” nevet adták.

Több, mint három évtizede vizsgálják a fordított ozmózis (RO) alkalmazásának lehetőségét a gyümölcsle-koncentráálásban, mint kíméletes, környezetbarát alternatív eljárást a szelektív vízelvonásra [Chua et al., 1987; Merson et al., 1968]. Az RO technológiába építésével elérhető legfontosabb előnyök a következők:

- a hőhatás (ill. a termikus károsodás) kiiktathatósága;
- a technológia fejlettsége (széles körű ipari alkalmazás, kombinálhatóság hagyományos eljárásokkal);
- az aromaanyagok megnövelt visszatartása;
- és a kisebb energia-fogyasztás.

Az RO esetében azonban komoly hátránnyként jelentkezik a művelet hajtóerejének, az ozmotikus nyomáskülönbségnek limitáló hatása, melynek eredményeképpen a leghatékonyabb technológiai megvalósításban sem érhetünk el 25-30 tömeg%-nál magasabb koncentráció-értékeket [Paulson et al., 1985; Pepper et al., 1985]. Az RO így versenyképtelennek bizonyult a bepárláshoz képest, ahol akár 80 tömeg%-os töménység is elérhető.

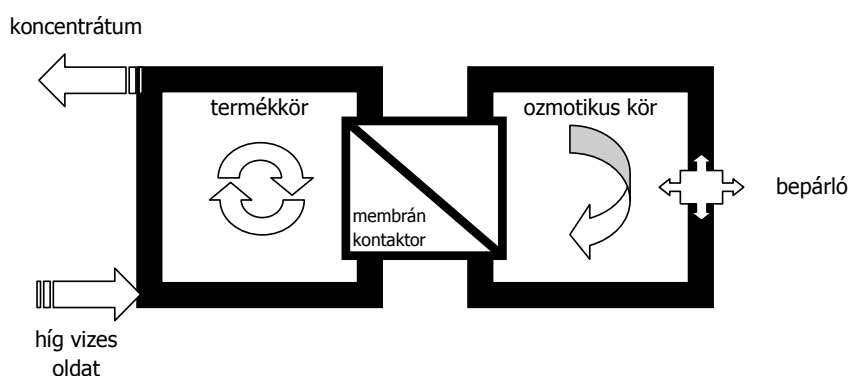
A kutatók az utóbbi években több modern, molekuláris szintű szeparációs eljárást dolgoztak ki oldatok és szuszpenziók tisztítására és koncentrálására. Ezek közül az ipar számos új membrános eljárás integrálási lehetőségét vizsgálta meg, illetve fejlesztette tovább: többek között a közvetlen ozmotikus koncentrálásét, illetve a membrán- és az ozmotikus desztillációét.

A **közvetlen ozmotikus koncentrálás** (*Direct Osmosis Concentration, DOC*) olyan membrános eljárás, melynek segítségével alacsony hőmérsékleten és nyomáson vált lehetségessé gyümölcslevek koncentrálása, megtartva az eredeti nyersanyag íz- és illat-

karakterisztikáját. Az elválasztást a membrán tulajdonságai teszik lehetővé, a művelet hajtóerejét pedig a permszelektív membrán két oldalán keringetett közegek közötti ozmózisnyomás-különbség adja, melyet egy célszerűen megválasztott ozmotikus közeg segítségével hozunk létre [Lawson & Lloyd, 1997]. A résztvevő vizes oldatok közötti vízgőznyomás-különbség hatására víz jut át a magasabb gőznyomású oldatból *folyadék halmazállapotban* az alacsonyabb gőznyomással rendelkezőbe, melynek hatására utóbbi hígul, előbbi pedig értelemszerűen töményedik.

Lényeges limitáló faktora azonban a DOC széleskörű elterjedésének az általa elérhető maximum 50 tömeg%-os termék-koncentráció, illetve az ehhez társuló, relatíve magas beruházási költséghez viszonyított kimondottan alacsony fluxus-érték [Bolin & Salunke, 1971; Girard & Fukumoto, 2000; Herron et al., 1994; Petrotos et al., 1999]. Az ideálisan alkalmazható, a bepárlással szemben valódi technológiai alternatívát kínáló membrános műveletnek tehát egyszerre kell megfelelnie a gazdaságossági kritériumoknak, illetve teljesíteni a végkoncentrációra vonatkozó technológiai kívánalmakat.

Az **ozmotikus desztilláció** (OD) vagy ozmotikus bepárlás szintén vizes oldatokból történő szelektív vízeltávolításra alkalmazott membrános eljárás, hajtóereje a membrán két oldalán létesített vízgőznyomás-különbség. E műveletben eltérő ozmotikus nyomású vizes oldatokat keringetünk hidrofób, mikropórusos membrán ellentétes oldalain izoterm körülmények között, ellen- vagy egyenáramban, atmoszférikus nyomáson (2.4.2 ábra). **Membrán desztilláció** (MD) esetén a membrán két oldala közti vízgőznyomás-különbséget a résztvevő oldatok eltérő hőmérsékleten tartásával állítjuk elő.



2.4.2 ábra: Az OD egyszerűsített műveleti sémája

MD-nak vagy OD-nak nevezzük a membrános műveletet, ha teljesíti az alábbi kritériumokat [Lawson & Lloyd, 1997; Lefebvre, 1988]:

- az alkalmazott membrán porózus;
- a résztvevő oldatok a membránt nem nedvesítik;
- nincs kapilláris kondenzáció a membrán pórusaiban;
- a membrán nem befolyásolja a résztvevő oldatok egyes komponenseinek folyadék-gőz egyensúlyát;
- a membrán legalább egyik oldala közvetlenül folyadékkal érintkezik;
- a folyamat hajtóereje a vízgőznyomás-különbség a membrán két oldala között.

A bemutatott membrános műveletek összehasonlítása a 2.4.1 táblázatban látható. A feltüntetett kritériumok alapján markáns különbséget lehet tenni az egyes eljárások között.

2.4.1 táblázat: A gyümölcsle-konzentrálásban jelenleg alkalmazott membrános műveletek áttekintése

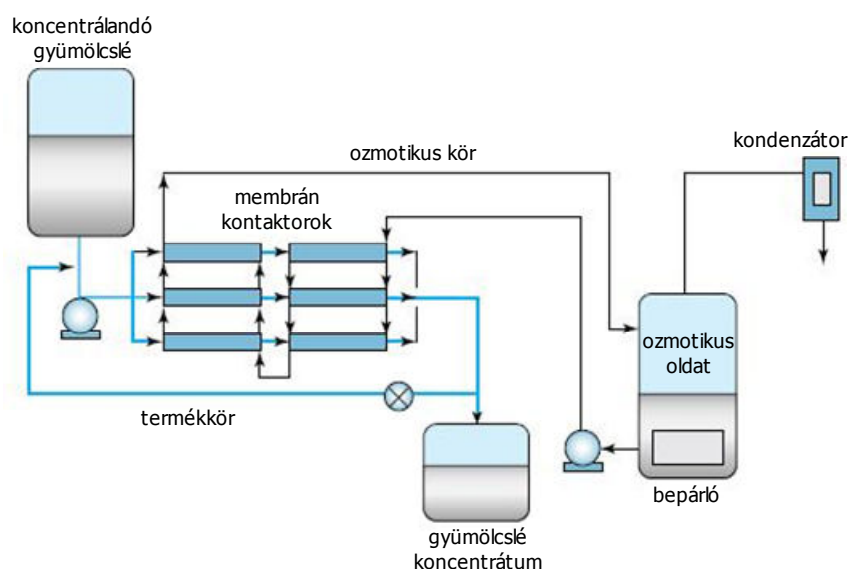
	RO	DOC	MD	OD
Hőtani jelleg	atermikus	atermikus	termikus	atermikus
Hajtóerő	nyomás- különbség	ozmotikus nyomás- különbség	hőmérséklet- különbség	ozmotikus nyomás- különbség
Alkalmazott membrán	átmeneti	pórusos, hidrofil	pórusos, hidrofób	pórusos, hidrofób
Membrántranszport halmazállapota	folyadék	folyadék	gőz	gőz
Szelektivitást meghatározó tényező	membrán áteresztő- képessége	ozmotikus aktivitás egyensúlya	gőz-folyadék egyensúly	ozmotikus aktivitás egyensúlya
Membrán-folyadék érintkeztetés	statikus	keresztirányú	keresztirányú	keresztirányú
Modulba építhetőség	nem	igen	igen	igen
Eltömődési problémák	igen	nem	nem	nem
Membrán árkategória	magas	közepes	magas	magas
Kompatibilitás hagyományos technológiákkal	igazolt	kiértékelés alatt	kiértékelés alatt	kiértékelés alatt
Egyéb gyakorlati alkalmazás	ivóvizek sótalanítása	szennyvizek konzentrálása	ultratiszta víz gyártása	alkoholszegény italok előállítása

2.5 AZ OZMOTIKUS- ÉS MEMBRÁN DESZTILLÁCIÓ ALKALMAZÁSTECHNIKÁJA

A gyümölcslevek koncentrálására kialakított OD/MD műveleti egység legfontosabb tervezési paraméterei a következők [Jiao et al., 2004]:

- megfelelő napi kapacitás biztosítása (térfogatigény);
- a végtermék előírt koncentrációja;
- a betáplált vizes oldat vízgőznyomás / koncentráció aránya;
- a membrán vízgőzzel szembeni permeabilitása.

Az eljárás megvalósítható szakaszos (*batch*) üzemmódban a töményítendő közeg többszöri visszaforgatásával, illetve az ozmotikus oldat (OD) / vízfelvevő közeg (MD) folyamatos ellenáramban történő áramoltatásával és bepárlóban történő regenerálásával (2.5.1 ábra). A membránmodulok sorba, párhuzamosan, vagy e kettő kombinációjaként is összekapcsolhatók [Hogan et al., 1998].

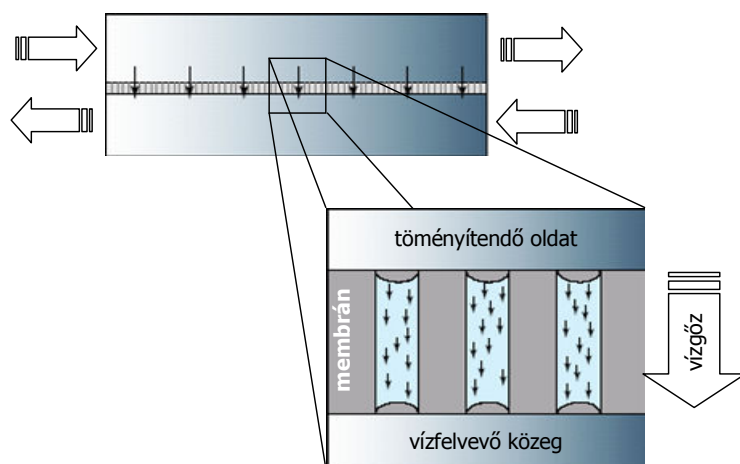


2.5.1 ábra: Gyümölcslevek koncentrálására kialakított OD rendszer hagyományos felépítése

Membrán desztilláció esetén a membrán modul szekunder oldalán az alábbi módszerekkel biztosíthatjuk a kívánt hajtóerőt:

- vízfelvevő folyadék keringetése a membránnal közvetlenül érintkeztetve (*Direct Contact MD, DCMD*);
- légréssel elválasztott kondenzációs felület (*Air Gap MD, AGMD*);
- a permeátum vivőgázzal történő eltávolítása (*Sweeping Gas MD, SGMD*);
- vákuum alkalmazása (*Vacuum MD, VMD*).

Vizes oldatok koncentrálására a DCMD konfiguráció (2.5.2 ábra) a legelőnyösebb, mivel a legkisebb beruházással és a legegyszerűbben működtethető. SGMD és VMD vízben oldott illékony szerves vegyületek vagy gázok eltávolításában hatékony, míg az AGMD a legsokoldalúbban alkalmazható módszer [Lawson & Lloyd, 1997].



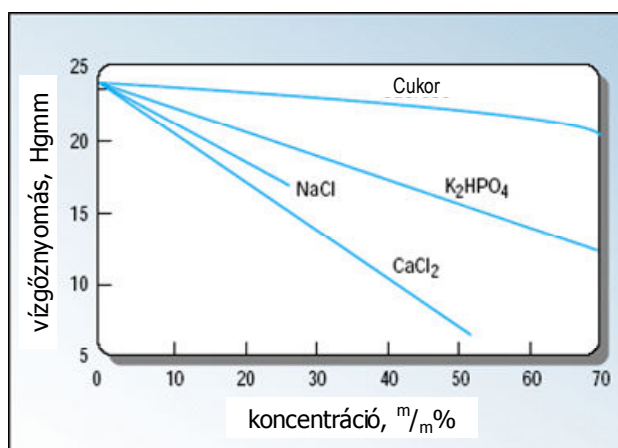
2.5.2 ábra: A DCMD elméleti modellje [Hogan et al., 1998]

Ozmotikus desztilláció alkalmazásakor a nagy szekunder oldali ozmotikus nyomást megfelelő ozmotikus ágenssel készített vizes oldat keringetésével biztosítjuk. Ozmotikus ágens alatt a vízelvonó oldat elkészítéséhez használt sót értjük. Megválasztása kiemelt jelentőséggel bír, lévén nemcsak a művelet elméleti hajtóerejére, de annak általános teljesítményére is kihatással van [Bowser, 2001]. A legfontosabb kiválasztási szempont,

hogy az adott sóból a lehető legkisebb gőznyomású vizes oldatot lehessen előállítani, miközben eleget tesz a következő minőségi követelményeknek is [Kunz et al., 1996]:

- nem toxikus;
- kémiaiilag stabil az üzemi hőmérséklet-tartományban;
- nem képez csapadékot a primer oldatból távozó illóanyagokkal;
- színtelen és íztelen;
- nem korrozív;
- nagymértékű oldhatóság és magas felületi feszültség vizes oldatban.

A kezdetben legszélesebb körben használt ozmotikus ágens a NaCl volt, olcsósága és alacsony toxicitása miatt. NaCl-ből azonban nem hozható létre kellően alacsony vízgőznyomású oldat (a telített NaCl oldat vízaktivitása 0,75), ráadásul erősen korrozív karaktere is nehezíti alkalmazását. LiCl, MgCl_2 és $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ felhasználását biztonságtechnikai és gazdaságossági okokból volt szükséges elvetni [Jiao et al., 2004]. Az utóbbi években a CaCl_2 vált a piacvezető ágenssé OD alkalmazásokban, mivel könnyen hozzáférhető, olcsó, nem mérgező és ozmotikus nyomása is magas (2.5.3 ábra).



2.5.3 ábra: Ozmotikus oldatok jelleggörbéi [Hogan et al., 1998]

A felhígult ozmotikus oldat visszakonzentrálása az OD műveleti lépéseinek nagy jelentőségű, ám kevésbé vizsgált eleme. A már kipróbált technikák közül e célra a

hagyományos bepárlás, napsugárzással történő elpárologtatás, pervaporáció vagy ezek kombinációja alkalmas, míg a legújabb irodalmi források a fordított ozmózis, illetve az elektrodialízis technológiába illesztését is kivitelezhetőnek tartják. Utóbbi módszerek elterjedése azért lehet kétséges, mivel ezen eljárások kis koncentrációjú, alacsony ozmotikus nyomású oldatok koncentrálásában hatékonyak [Franken et al., 1990; Petrotos & Lazarides, 2001].

Bár felhasználásuk bizonyos tekintetben korlátozott – a részvevő közegeknek vizes oldatoknak kell lenniük és a membrán nedvesítésének elkerülése érdekében ezeket elegendően kis koncentrációkban kell alkalmaznunk – az MD és az OD azok a modern szeparációs eljárások, melyek költség-hatékonyság és energia-takarékosság szempontjából alternatívát jelenthetnek a hagyományos, „bevált” technológiának számító műveletekkel szemben [Jiao et al., 2004]. E kijelentést az MD és az OD alábbi műveleti sajátosságai támasztják alá:

- a membrán nagymértékben kizárja a résztvevő oldatok érintkezését, 100%-os (elméleti) retenciót biztosít ionokra, makromolekulákra, kolloidokra, sejtekre és más nem-illó anyagokra;
- a hagyományos, nyomás-különbségen alapuló elválasztási műveletekhez képest kisebb üzemi nyomáson és hőmérsékleten működtethető;
- nem támaszt különleges mechanikai elvárásokat az alkalmazott berendezéssel szemben.

A jelenleg az iparban alkalmazott vákuum-desztillációs technológia által megkövetelt hatalmas gőzteret felváltja a membrán pórustere, a kielégítő mértékű fázisérrintkeztetéshez szükséges magas gőzáramlási sebesség helyett a membrán fázishatár-megtartó szerepére hagyatkozhatunk, a kisebb párolgási felülettel kombinált alacsonyabb üzemi hőmérséklet pedig kisebb hővesztést eredményez a nagyságrendileg kisebb méretű berendezésben. Mivel alacsony hőmérsékleten működtethetők, általuk elkerülhetővé válik a hipertermikus eljárásokkal mindig együtt járó (kisebb vagy nagyobb mértékű, de szinte minden esetben irreverzibilis) íz-, szín- és aromanyag-elváltozás [Cuperus, 1998; Lawson & Lloyd, 1997].

E membrános eljárások alkalmazásával a bepárláson alapuló technológiával összevethető, akár 60-70 tömegszázalékos koncentrátum állítható elő, mely érték az utóbbi 30 évben preferált kéméletes, modern műveletekkel (fagyasztásos kiszáritás, fordított ozmózis, stb.) nem érhető el, teljesítve az általánosan elfogadott eltarthatósági kritériumot (60 tömeg%-os koncentráció-érték felett a termék hűtés nélkül mikrobiológiailag stabil marad). Mindez nyereség a költség-hatékonyság – végső soron a megtérülési idő – oldalán (2.5.1 táblázat).

2.5.1 táblázat: A gyümölcslevek koncentrálására alkalmazott hagyományos bepárlás és a különböző membrános műveletek összehasonlítása [Jiao et al., 2004]

Eljárás	Max. elérhető koncentráció (%)	Termék minősége	Bepárlási kapacitás	Költségek			Technológia fejlettsége
				Működtetés	Beruházás	Energia-fogyasztás	
Bep.	80	*	200-300 l/h	\$\$\$	\$\$\$	\$\$\$\$\$	☞
RO	25-30	*****	5-10 l/m ² h	\$\$\$\$	\$\$\$\$	\$\$\$\$	☞
DOC	50	****	1-5 l/m ² h	\$\$\$\$	\$\$\$\$	\$\$	⌚
MD	60-70	****	1-10 l/m ² h	\$\$\$\$	\$\$\$	\$\$	⌚
OD	60-70	*****	1-3 l/m ² h	\$\$\$\$	\$\$\$	\$\$	⌚

Ezen ígéretes membrános eljárások olyan kis koncentrációban oldott hőérzékeny komponenseket tartalmazó vizes oldatok koncentrálásában lehetnek versenyképesek, mint a különböző gyógyszer-készítmények és a gyümölcslevek, ahol egyszerre nagy töménységű és kiváló minőségű termék előállítása a cél [Hogan et al., 1998]. Az elérhető, meglehetősen kis fluxusok értékén azonban mindenképpen javítani kell, hogy az MD és OD műveletek széles körben elterjedhessenek az iparban. Ezért ebben a munkában célom az volt, hogy a hajtóerő növelésével, a kísérleti paraméterek optimalizálásával egy jobb, hatékonyabb koncentrálnálási műveletet alakítsak ki.

2.6 A MEMBRÁN KIVÁLASZTÁSA ÉS KEZELÉSE

A műveleti egységbe építendő membránok kiválasztásánál elsődleges fontosságú paraméter a hidrofóbicitás. A hidrofób membrán legnagyobb megengedhető pórusmérete ($r_{p,max}$) és a folyadék behatolásához szükséges nyomáskülönbség (nedvesítési nyomás) közötti összefüggést a Laplace egyenlet írja le [Mulder, 1991]:

$$\Delta P_n = - \frac{2B_p \gamma_l}{r_{p,max}} \cos \theta \quad (2.6.1)$$

B_p • pórusszerkezet által meghatározott geometriai faktor

γ_l • folyadék felületi feszültsége (Nm^{-1})

θ • folyadék és membránanyag közti kontaktszög

Hogy a nedvesítést elkerüljük, a pórusméretet viszonylag kicsinek kell választanunk, továbbá – mivel a víz felületi feszültsége nagy ($72,8 \text{ Nm}^{-1}$) – a membrán anyagának felületi feszültsége legyen a lehető legminimálisabb [Lefebvre, 1988]. A négy legelterjedtebb hidrofób membrántípus a következő:

- polipropilén (PP);
- polietilén (PE);
- polivinil-difluorid (PVDF);
- politetrafluor-etilén (PTFE).

A jelenlegi gyakorlat azt mutatja, hogy a méretnövelés PP membrán alkalmazásával a legegyszerűbben kivitelezhető, mivel e típus a kereskedelemben könnyen hozzáférhető, kész modulok formájában, olcsón megvásárolható – továbbá kísérletileg igazoltan bevált mind a MD, mind az OD technológiájában. A beépítendő membrán vastagságának megválasztásakor minden esetben figyelembe kell vennünk a várható hidrodinamikai viszonyok között az önhordó-képesség biztosíthatóságát.

Az MD, illetve az OD során felhasznált membránokat a felhasználók zömében azonos kritériumok alapján választják meg, azzal a lényeges eltéréssel, hogy az MD során kis hővezető-képességű membránok alkalmazása kívánatos. A folyamat jellegéből adódóan ugyanis a primer oldal határfelületi rétegében a párolgás miatt a hőmérséklet csökkenni, míg a szekunder oldalon nőni fog [Gostoli, 1999].

A membrános eljárások során kiemelt figyelmet kell fordítanunk a membrán rendszeres tisztítására, mely egyrészt biztosítja a kezdeti fluxus-értékek megtartását, másrészt megnöveli a membrán élettartamát. Élelmiszeripari alkalmazások során (is) lényeges szempont a felhasznált oldatok érintkezésének lehető legteljesebb kizárása, ezért a membrán hidrofób jellegének megmaradását biztosítanunk és ellenőriznünk kell a tisztítási művelet alatt és után.

A modulok rendszeres szétszedése helyett a sokkal praktikusabb és kíméletesebb CIP (*Clean-In-Place, helyben tisztítás*) technika javasolható. Megtervezésekor figyelembe veendő a megfelelő tisztítószer és annak koncentrációjának megválasztása (savak, lúgok, detergensek, enzimek és ezek komplexei), a tisztítás időtartama, hőmérséklete és módja. Mindezen paraméterek kizárólag a membrán típusának és a szennyező anyag természetének pontos ismeretében állíthatók be helyesen [Mansouri & Fane, 1999].

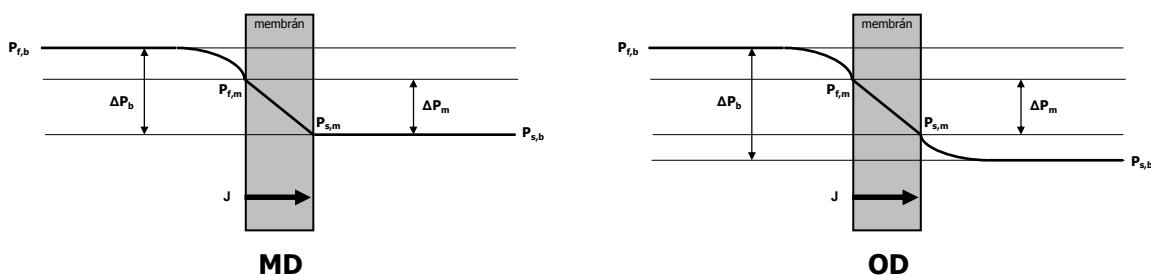
2.7 AZ ANYAG- ÉS HŐÁTADÁS MODELLEZÉSE

Az OD termodinamikai hajtóereje a résztvevő vizes oldatok kémiai összetételében és koncentrációjában meglévő eltérés, mely ozmotikus nyomáskülönbséget, végső soron vízgőznyomás-különbséget eredményez a membrán két oldala között [Lefebvre, 1988]. A MD hajtóereje szintén a kétoldali vízgőznyomás-különbség, melyet ez esetben a résztvevő oldatok eltérő hőmérsékleten tartásával hozzuk létre [Drioli & Wu, 1985].

$$\Delta P_b = P_{f,b} - P_{s,b} \quad (2.7.1)$$

$P_{f,b}$ • primer oldat vízgőznyomása a fázis belsejében (Pa)

$P_{s,b}$ • szekunder oldat vízgőznyomása a fázis belsejében (Pa)



2.7.1 ábra: Polarizációs effektus az egyes műveleti típusokban

A membrános eljárások döntő többségénél azonban bizonyos mértékű (ellen)hatással kell számolni a membrán kevésbé átjárható határfelületi rétegében (ezeket a jelenségeket összefoglaló néven polarizációs hatásoknak nevezzük, ld. 2.7.1 ábra). A folyamat valódi hajtóerejét a membránfelületen mérhető vízgőznyomás-különbség adja [Martínez-Díez & Vázquez-González, 1999]:

$$\Delta P_m = P_{f,m} - P_{s,m} \quad (2.7.2)$$

$P_{f,m}$ • primer oldat vízgőznyomása a membránfelületen (Pa)

$P_{s,m}$ • szekunder oldat vízgőznyomása a membránfelületen (Pa)

Egy vizes oldat ozmotikus nyomása (*II*) annak összetételétől és hőmérsékletétől függ (*van't Hoff egyenlet*), továbbá szoros összefüggésben áll az oldat gőznyomásával:

$$\Pi = C_M RT = \frac{RT}{V_i} \ln \frac{P^*}{P} \quad (2.7.3)$$

C_M • oldott anyag moláris koncentrációja (mol m^{-3})

T • hőmérséklet (K)

R • egyetemes gázállandó ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

V_i • oldószer parciális moláris térfogata ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)

P^* • tiszta oldószer gőznyomása (Pa)

P • oldat gőznyomása (Pa)

A vizes oldat gőznyomása a vízáktivitás (a_w) segítségével is kifejezhető:

$$a_w = \frac{P}{P^*} = \frac{RH}{100} \quad (2.7.4)$$

RH • egyensúlyi relatív páratartalom a rendszerben (-)

A tiszta víz gőznyomása az Antoine egyenlet segítségével az alábbiak szerint határozható meg [Imdakh & Matsuura, 2004]:

$$\ln(P^*) = A - \frac{B}{T + C} = 23.238 - \frac{3841}{T - 45} \quad (2.7.5)$$

A, B, C • Antoine állandók (-)

E vízgőznyomás-különbségen alapuló membrános műveletek hatásfoka (φ) – a membránfelületen mérhető vízgőznyomás részaránya a folyamat elméleti hajtóerejéhez képest – tehát a következőképpen számítható [Mengual et al., 1993]:

$$\varphi_{OD} = \frac{\Delta P_m}{\Delta P_b} = \frac{a_{f,m} - a_{s,m}}{a_{f,b} - a_{s,b}} \quad (2.7.6)$$

$$\varphi_{MD} = \frac{\Delta P_m}{\Delta P_b} = \frac{a_{f,m} P_{T_f}^* - P_{T_s}^*}{a_{f,b} P_{T_f}^* - P_{T_s}^*} \quad (2.7.7)$$

A két oldat közötti hőmérséklet- és/vagy vízaktivitás-különbség vízgőznyomás gradienst hoz létre a membrán két oldalán, melynek hatására vízgőz jut át a beépített mikropórusos membránon. Az anyagátadási folyamat három lépésben játszódik le [Lefebvre, 1988]:

- 1) vízgőz képződése a kisebb ozmotikus nyomású (primer) oldat és a membrán határfelületén;
- 2) vízgőz-transzport a mikropórusos membránon keresztül;
- 3) vízgőz kondenzációja a nagyobb ozmotikus nyomású (szekunder) oldat és a membrán határfelületén.

2.7.1 ANYAGÁTADÁSI MODELL

Ozmotikus- és membrán desztilláció esetében a fluxust (J) az egységnyi membránfelületen egységnyi idő alatt eltávolított vízgőz mennyiségeként definiáljuk. A fluxus értelemszerűen egyenesen arányos a folyamat hajtóerejével, a membránfelületen mérhető, kétoldali nyomáskülönbséggel, az arányossági tényező pedig a membrán tömegátadási együtthatója [Courel et al., 2000]:

$$J = k_m \Delta P_m = k_m (P_{f,m} - P_{s,m}) = k_f (P_{f,b} - P_{f,m}) = k_s (P_{s,m} - P_{s,b}) \quad (2.7.1.1)$$

k • tömegátadási együttható ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)

A membránfelületi vízgőznyomás-értékek azonban közvetlenül nem mérhetők, azok a határfelületi hőmérséklet- és koncentráció-profil függvényében alakulnak. Ezért az OD fluxusának meghatározására az alábbi, a gyakorlatban előnyösebben használható összefüggést használjuk:

$$J = \left(\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1} (P_{f,b} - P_{s,b}) = K \Delta P_b \quad (2.7.1.2)$$

K • teljes anyagátadási folyamatra értelmezett tömegátadási együttható ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)

A legkorábbi anyagátadási modell a vízgőznek a membránpórusokban rögzült levegőmolekulákon keresztüli **EGYSZERŰ DIFFÚZIÓJÁN** alapult. E modellt kapilláris membráncsővekre felírva, a hajtóerőt állandónak feltételezve, a fluxust az alábbiak szerint számíthatjuk [Mulder, 1991]:

$$J_D = \frac{1}{Y} \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{D_{w-lev}}{r_i \ln \left(\frac{r_o}{r_i} \right)} \frac{M(P_{f,m} - P_{s,m})}{RT} \quad (2.7.1.3)$$

M • oldószer móltömege (kgmol^{-1})

Y • pórusban rögzült levegő móltörtje (-)

D_{w-lev} • vízgőz diffúziós koefficiense álló levegőben (m^2s^{-1})

ε • membrán porozitása (-)

τ • membrán tortuozitása (-)

r_o • membránszálak külső sugara (m)

r_i • membránszálak belső sugara (m)

A fenti modell pontossága nehezen értékelhető, mivel túl azon, hogy megállapodás tárgyát képező paramétert (τ) is tartalmaz, hiányzik belőle a pórusméretet a modellbe illesztő változó, más szóval az egyszerű diffúziós modell nem veszi figyelembe a vízgőz-molekulák és a membránpórusok közötti kölcsönhatásokat. Kibővítve az imént vázolt összefüggést, a

membránon keresztül történő gőztranszport 2 eltérő jellegű változatra osztható: ezeket Knudsen és a Poiseuille áramlási típusoknak nevezzük [Drioli et al., 1994].

KNUDSEN ÁRAMLÁSról akkor beszélünk, ha a permeáló molekulák közepes szabad úthossza jóval nagyobb, mint a membrán pórusmérete, vagyis a molekulák gyakrabban ütköznek a pórus falával, mint egymással. Ez esetben az ütközésekkor keletkező súrlódási erők jelentik a membránon keresztüli nyomásesés fő okát. Az anyagátadási modell ilyen áramlási típus esetén:

$$J_K = \frac{4}{3} \frac{r_p \varepsilon}{\tau \delta} \sqrt{\frac{2M(P_{f,m} - P_{s,m})}{\pi RT}} \quad (2.7.1.4)$$

r_p • membránpórus sugara (m)

δ • membrán vastagsága (m)

POISEUILLE ÁRAMLÁS ezzel szemben olyan áramlási környezetben jön létre, ahol a vízmolekulák közepes szabad úthossza sokkal kisebb a membrán pórusméreténél, tehát a folyadékban fellépő nyíróerők hatnak legerősebben. Ilyen esetben a fluxus a következő összefüggéssel írható fel:

$$J_P = \frac{1}{16} \frac{r_p^2 \varepsilon}{\tau \delta} \frac{M(P_{f,m}^2 - P_{s,m}^2)}{\mu_w RT} \quad (2.7.1.5)$$

A fent leírtakból következően a fluxus Knudsen áramlás esetén a pórusmérettel, míg Poiseuille áramlás esetén annak négyzetével egyenesen arányos, a membrán vastagságával pedig mindkét esetben fordítottan arányos. Az egyes áramlástani típusok egzakt elkülönítésére a Knudsen számot használjuk, mely a permeáló vízgőzmolekula szabad úthosszának (λ) és a membrán pórusátmérőjének hányadosa:

$$K_n = \frac{\lambda}{2r_p} = \frac{1.6\mu_w}{r_p P_w} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (2.7.1.6)$$

Ha e szám értéke 10-nél nagyobb, a Knudsen mechanizmus dominál, ha 0,01-nél kisebb, a Poiseuille áramlás válik meghatározóvá. A két érték között átmeneti tartományba eső áramlásról beszélünk. Mivel az MD/OD gyakorlatában leggyakrabban alkalmazott membránok pórusmérete egy nagyságrendbe esik a vízgőz-molekulák szabad úthosszával, átmeneti típusú anyagátadás valószínűsíthető [Drioli & Wu, 1985].

A **SCHOFIELD MODELL** (membrán desztillációra, átmeneti tartományba eső vízgőz-transzportra megalkotott anyagátadási modell) már a pórusokban megszoruló levegőmolekulák jelenlétével is számol, amely igen nagy valószínűséggel tekinthető releváns, sebesség-meghatározó tényezőnek [Schofield et al., 1987]. Lévén hajtóereje azonos, az MD esetében már sikerrel kipróbált modell OD esetén is alkalmazhatónak látszik, és általa a következő összefüggés írható fel:

$$J_{Sch} = \left(\frac{1}{a(1-b) + ab \left(\frac{P_{f,m} + P_{s,m}}{2P_{ref}} \right)} + \frac{YRT r_i \ln \left(\frac{r_0}{r_i} \right) \tau}{\varepsilon D_{w-lev} M} \right)^{-1} (P_{f,m} - P_{s,m}) \quad (2.7.1.7)$$

a • membrán permeációs állandó P_{ref} referencia-nyomásra megállapítva (-)

b • Poiseuille részarányt kifejező áramlástani állandó (-)

A porózus közegen keresztül történő, átmeneti típusú anyagátadást leíró másik modell az ún. **FÜSTGÁZ MODELL**, ahol a mikropórusos membránt térben rögzített fűstrészecskék halmazának feleltetjük meg [Kimura et al., 1987]. A modell kiválóan leírta a DCMD anyagátadási mechanizmusát, melynek hajtóereje az OD-ével ekvivalens, és ahol a fluxus a következőképpen fejezhető ki:

$$J_{FGM} = \frac{M}{r_i \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)} \frac{1}{1 + x_{lev} \overline{v_w} \left(\frac{K_0 \tau}{\varepsilon D_{w-lev}}\right)} \left[K_0 \overline{v_w} \Delta n_w + \frac{B_0 \overline{n_w} P_T}{\mu_w} \right] \quad (2.7.1.8)$$

$$K_0 = \frac{2r_p \varepsilon}{3\tau} \cdot \text{Knudsen együttható}$$

$$B_0 = \frac{r_p^2 \varepsilon}{8\tau} \cdot \text{Poiseuille együttható}$$

$$x_{lev} \cdot \text{levegő móltörtje (-)}$$

$$\overline{v_w} \cdot \text{gőzáramlási sebesség (m/s)}$$

$$\Delta n_w \cdot \text{vízgőz molaritás-különbség a membrán két oldala között (M)}$$

$$P_T \cdot \text{teljes nyomás a porózus közegben (Pa)}$$

OD és MD alkalmazásokban, kapilláris típusú membrán kontaktorokban az elméletileg ideális és a gyakorlatban is leggyakrabban felhasznált, néhány tized μm pórusméretű membránon keresztüli anyagátadás leírására, a fluxus becslésére a fentiek értelmében a (2.7.1.3), (2.7.1.7) és (2.7.1.8) összefüggések alkalmazhatóak. Ebben a munkában célom az volt, hogy egy általánosan elfogadott érvényesíthetőségi kritérium alapján eldöntsem, melyik anyagátadási modell írja le legpontosabban a folyamatot az általam felhasználni kívánt membrán modulok esetén, az adott koncentrálnálási feladatban és az alkalmazott kísérleti körülmények között.

Az anyagátadási modell felírásakor a kapillárisokban keringetett oldatot csőben áramló folyadékként tekintjük, amikor is kapilláris oldalon a hidraulikus átmérő (d_h) értéke megegyezik a cső átmérőjével, míg a modul köpenyoldalára értéke a következőképpen számítható [Courel et al., 2000]:

$$d_{h,köpeny} = \frac{D_i^2 - nd_o^2}{D_i + nd_o} \quad (2.7.1.9)$$

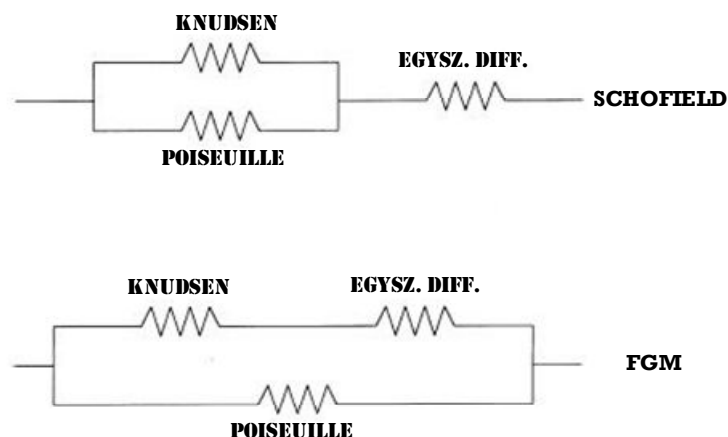
n • kapillárisok száma a modulban (-)

D_i • modul belső köpenyátmérője (m)

d_o • membránszálak külső átmérője (m)

Kapilláris modullal végrehajtott mikro- és ultraszűrési kísérletek során bizonyítást nyert, hogy a köpenyoldali anyagátadás meghatározó paramétere a modulkitöltési sűrűség (Φ), melyet a modul teljes szál, illetve köpenykeresztmetszetének hányadosaként definiálunk. Hatásának iránya és mértéke még ugyanazon kontaktor esetében is eltérő lehet az egyes rendszerállapotokban [Kunz et al., 1996].

A membrán határfelületi rétegének ellenállása lényeges részét képezheti a teljes folyamatra értelmezett anyagátadási ellenállásnak. Valójában a vízmolekulák határfelületi rétegen keresztül történő diffúziója az anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó tényezője a membrán saját ellenállásával szemben. A fenti modellek közötti alapvető különbség az, hogy az egyes anyagátadási ellenállásokat miként foglalja rendszerbe, illetve, hogy melyiket tekinti elhanyagolhatónak. Ha az említett modellek transzportfolyamatait áramköri analógjaik segítségével ábrázoljuk, szemléletessé válik, hogy a Poiseuille áramlás elhanyagolásával a Schofield és a füstgáz modellek ekvivalensek (2.7.1.1 ábra).



2.7.1.1 ábra: A Schofield- és a füstgáz modell transzportfolyamatainak áramköri analógjai [Lawson & Lloyd, 1997]

A gyakorlatban mind a betöményítendő, mind a befogadó oldat levegővel telített szobahőmérsékleten. Tehát ezen paraméterek mellett atmoszférikus nyomáson kell, hogy legyen levegő a membrán pórusaiban. Az inert gáz jelenlétében a Knudsen diffúzió már nem érvényesül, mert a gázcseppkék ütközése dominál a gáz-membránfal ütközéssel szemben. Ezért a vízgőz Fick-diffúzióval jut át a membránon, miáltal a vízgőzdiffúzió fluxusa kisebb lesz, mint ugyanezen gőznyomás-gradiens mellett Knudsen diffúzió esetén, habár a fluxus döntő mértékben függ természetesen a pórusátmérőtől is. Kísérletek bizonyítják, hogy ozmotikus, illetve membrán desztilláció során a víz fluxusa eltérő, amennyiben a pórusokban van levegő, illetve nincsen atmoszférikus nyomáson. A víz fluxusa 2-3 együtthatóval is kisebb levegő jelenlétében, mint hiányában. Habár a vízgőz-transzport szerencsésebb lenne a levegő eltávolításával a folyadék fázisokból, ennek összköltsége azonban (számolva az illékonyabb komponensek elvesztésével is) kedvezőtlenül hatna a folyamatra. Ezért az esetek többségében a MD-t és az OD-t ezen nem-cseppfolyósítható gázok (levegő, nem ritkán N_2 , CO_2) jelenlétében végzik [Hogan et al., 1998].

2.7.2 HŐÁTADÁSI MODELL

A desztillációval analóg módon az elválasztás alapja mindkét művelet esetében a víz-gőz egyensúly, a fázisváltáshoz pedig a párolgás rejtett hőjének biztosítása szükséges. E hőmennyiség az alábbi fluxussal jut el a primer fázis belsejéből a membrán felületéig a primer oldali határfelületi rétegen keresztül [Mulder, 1991]:

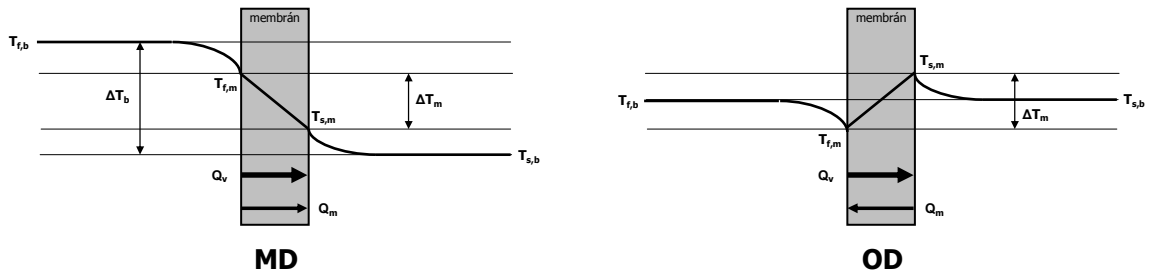
$$Q = h_f (T_{f,b} - T_{f,m}) = h_f \Delta T_f \quad (2.7.2.1)$$

Q • teljes átadott hőmennyiség (Wm^{-2})

h_f • primer oldali hőátadási együttható ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)

$T_{f,b}$ • primer oldat hőmérséklete a fázis belsejében (K)

$T_{f,m}$ • primer oldat hőmérséklete a membránfelületen (K)



2.7.2.1 ábra: Hőmérséklet-polarizációs effektus az egyes műveleti típusokban

A membránfelületen a víz elpárolog, és a keletkező hő egy része Q_v fluxussal, konvekcióval halad át a membránon:

$$Q_v = h_v (T_{f,m} - T_{s,m}) = h_v \Delta T_m = J_M \Delta H_v \quad (2.7.2.2)$$

h_v • hőátadási tényező ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)

$T_{f,m}$ • primer oldat hőmérséklete a membránfelületen (K)

$T_{s,m}$ • szekunder oldat hőmérséklete a membránfelületen (K)

J_M • moláris fluxus ($\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

$$\Delta H_v \cdot \text{párolgási hő (Jmol}^{-1}\text{)}$$

A membrán anyagán és a pórusokban levő levegőn és vízgőzön vezetéssel továbbá Q_m hőmennyiség halad keresztül, mely veszteségnek tekinthető, mivel nem kíséri anyagátadás:

$$Q_m = h_m \Delta T_m \quad (2.7.2.3)$$

$$h_m \cdot \text{membrán hővezető-képesség (Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{)}$$

A membránon keresztüli átadott teljes hőmennyiség a szekunder oldali határfelületi rétegen keresztül jut a fogadó fázis belsejébe (2.7.2.1 ábra):

$$Q = Q_v + Q_m = h_s (T_{s,m} - T_{s,b}) = h_s \Delta T_s \quad (2.7.2.4)$$

$$h_s \cdot \text{szekunder oldali hőátadási együttható (Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{)}$$

$$T_{s,b} \cdot \text{szekunder oldat hőmérséklete a fázis belsejében (K)}$$

$$T_{s,m} \cdot \text{szekunder oldat hőmérséklete a membránfelületen (K)}$$

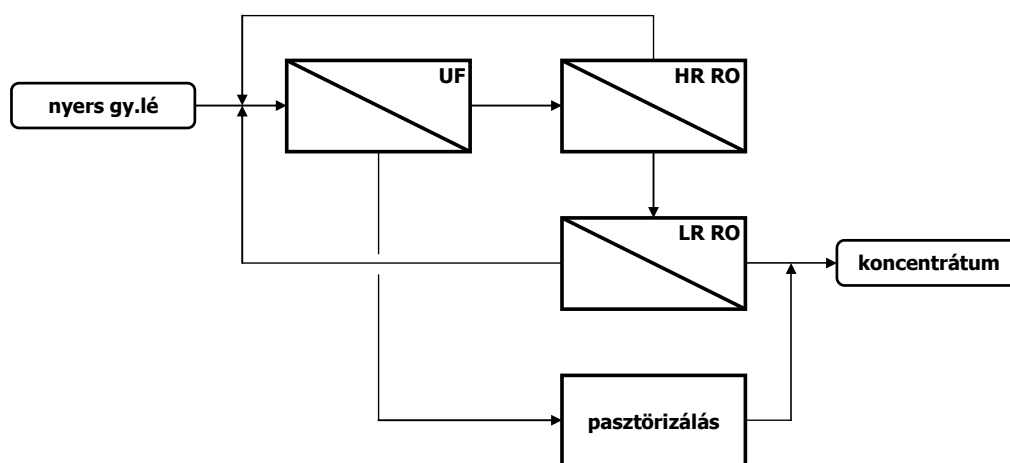
A teljes folyamatra értelmezett hőátbocsátási együttható (H) fogalmának bevezetésével:

$$Q = \left(\frac{1}{h_f} + \frac{1}{h_m + \frac{J_M \Delta H_v}{\Delta T_m}} + \frac{1}{h_s} \right)^{-1} (T_{f,b} - T_{s,b}) = H \Delta T_b \quad (2.7.2.5)$$

Az anyagátadás fő sebesség-meghatározó tényezője a határfelületi rétegen keresztül történő hőátadás, mivel a víz elpárologtatásához nagy mennyiségű hőt kell a membrán felületére eljuttatnunk. Az (2.7.2.5) egyenlet jól illusztrálja a hő- és az anyagátadási folyamatok közötti összefüggés komplexitását [Celere & Gostoli, 2002; Sheng et al., 1991].

2.8 INTEGRÁLT MEMBRÁNOS ELJÁRÁSOK

Az integrált membrános eljárásokkal történő gyümölcsle-koncentráció – különösképpen a kiemelkedően jó minőségű végterméket megcélzó technológiák esetében – rendkívül vonzó lehetőség a mai ipari alkalmazások területén. Magas szárazanyag- és/vagy pektin-tartalmuk miatt a nyers lé közvetlen koncentrációja, annak nagy viszkozitása miatt, technikailag rendkívül nehézkes, emellett az alacsony fluxus mellett gazdaságtalan is. Ha az ozmotikus nyomás-limitált RO-t, mint elő-koncentrációs lépést ultraszűrővel (UF) vagy mikroszűrővel (MF) kombináljuk a lebegő szilárd anyagok és a pektin előzetes eltávolítása érdekében, a fent említett nehézségek elkerülhetők. Az illóanyagok (alkoholok, aldehidek, észterek) zöme e megoldással alacsony retenció mellett a permeátumban tartható, lévén ezen vegyületek a folyadék fázisban képeznek molekula-asszociátumokat.



2.8.1 ábra: Gyümölcslé-koncentráció kaszkád rendszerű kétlépéses RO és UF integrálásával

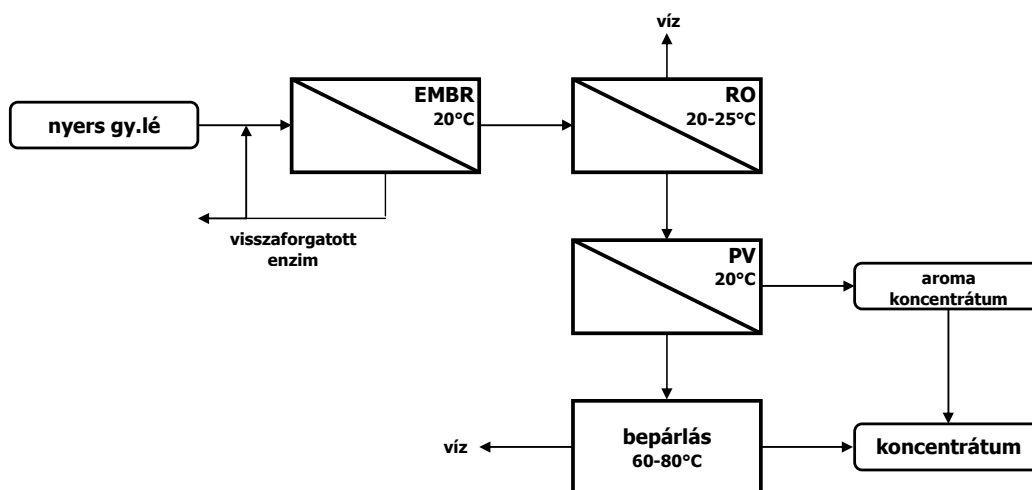
Az UF hőkezelést megelőző alkalmazását az aromaanyagok károsodásának megelőzésére [Lawhon & Lusas, 1987] integrált UF-RO ipari rendszerben narancslé koncentrálására először Cross (1989) javasolta. Kétlépcsős RO és UF kombinálásával sikeresen kivitelezhetővé vált narancslé 60 tömeg%-ra történő koncentrációja az aromaanyagok közel teljes mértékű visszatartásával (2.8.1 ábra). Ebben a rendszerben az első lépésben egy magas, a második technológiai egységben egy alacsony visszatartó-képességű RO

membránnal, az egyes lépéseken belül több kontaktort kaszkád rendszerben működtetve, majd a pasztörizált UF/MF retentátumot a második RO egység retentátumához keverve, lehetségessé vált kiváló minőségű koncentrátum előállítása tisztán membrános eljárásokkal. Habár az így nyert termék előállítási költségei magasabbak a ma legelterjedtebb technológiákhoz képest, a kifagyasztásos koncentrációhoz képest máris jelentősen olcsóbb technológiát sikerült kifejleszteni. A fenti rendszert sikerrel helyezték üzembe Japánban 7,5 m³/h nyers mandarinlé koncentrálására [Cross, 1989; Walker & Ferguson, 1990].

Japán kutatók később olyan integrált rendszert fejlesztettek ki, ahol az RO egységben előtöményített gyümölcslevet nanoszűrővel (NF) koncentrálják a kívánt töménységig, miáltal nem csupán az eredeti nyersanyag ízhatását sikerült megőrizni, de a folyamat energiaigényét is jelentősen mérsékeltek. A fent említett technológiák elméleti alapja, hogy a legyőzendő effektív ozmotikus nyomás nem azonos a retentátum hasonló paraméterével, annak értékét döntően a membrán két oldalán kialakuló koncentráció gradiens határozza meg [Girard & Fukumoto, 2000]. Az elválasztás meghatározó paramétere a membrán retenciója: ilyen alkalmazásoknál a kapilláris modulok jóval előnyösebben használhatók, mivel a polarizációs hatások nagyságrendje itt jelentősen kisebb lehet, továbbá a nagyobb kitöltési sűrűség ellensúlyozza az esetlegesen alacsonyabb fluxus-értéket. A kapilláris modullal végrehajtott koncentráció közelítőleg kétszeres membrán-felület-, illetve háromszoros energia-megtakarítással működtethető a hagyományos RO rendszerekhez képest [Gostoli et al., 1995]. Utóbbi technológiai megoldás nagy hátránya a nyers gyümölcsle egyes értékes összetevőinek elvesztése a művelet során.

A membrános és a hagyományos bepárlásos technológiák kombinálása is ígéretes eredményeket hozott, ahol UF segítségével előzetesen eltávolították a lebegő szilárd anyagokat a nyers gyümölcsléből, majd az így nyert, szűrt levet hagyományos bepárlóban koncentrálták tovább [Johnson, 1993]. Az UF-t megelőző enzimkezelés, centrifugálás és pasztörizálás 50%-kal is megnövelheti az UF fluxusát, a permeátum pedig – az előnyösebb hőátadási viszonyok révén – nagyobb hatékonysággal koncentrálnak. Így magasabb koncentrációs fokot (>80 tömeg%) sikerült elérni, mint ugyanazon körülmények között az addig alkalmazott hagyományos (szintén bepárlásos) technológiával [Hernandez et al.,

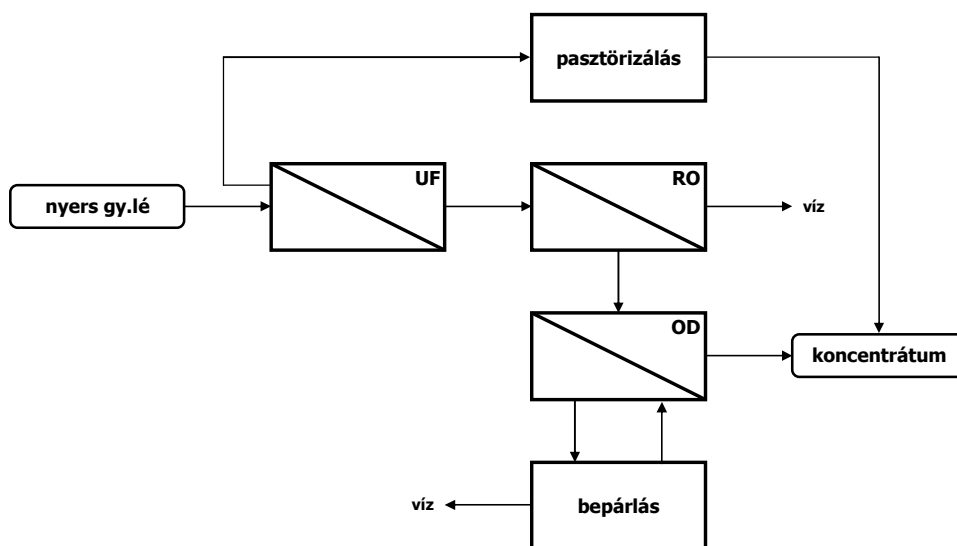
1995]. A magasabb koncentrátsági fok lényeges költség-csökkenést eredményez a termék tárolása és forgalmazása során, a kisebb térfogat és a megnövekedett mikrobiológiai stabilitás okán. Bár az eljárás átlagosan 20%-os összegzett aroma-veszteséggel működtethető, a minőségromlás a fogyasztó számára alig érzékelhető.



2.8.2 ábra: Bepárlásos és membrános technológia kombinálásával kialakított integrált eljárás

A hagyományos bepárlást további membrános műveletekkel – RO és pervaporáció (PV) – integrálja a 2.8.2 ábrán bemutatott rendszer [Álvarez et al., 2000]. A nyers gyümölcslé tisztítása enzim-membrán bioreaktorban (EMBR) történik, majd a szűrt levet 25 tömeg%-ig előkoncentrálják RO modulban. Az aromaanyagok kinyerése és koncentrációja PV-val történik, míg a végső töménység elérésére itt is bepárlásos technikát alkalmaznak. E technológiát laboratóriumi és fűlüzemi körülmények között is sikeresen próbálták ki, egyben azt is bizonyítva, hogy a szűrt gyümölcslé előállítása jóval kisebb fajlagos enzimköltséggel elvégezhető membrán reaktorban. Immobilizált enzimek alkalmazása a membrán eltömődési hajlamát és tisztíthatóságát tekintve is előnyösebb körülményeket biztosít.

Az RO és az ozmotikus dehidratálás összekapcsolásának lehetősége és gyakorlati megvalósítása a következő logikus lépés az egyre kíméletesebb, membrános eljárásokat



100

Az OD-vel végrehajtott koncentráció teljes költsége hozzávetőlegesen 0,78 EUR/l koncentrátum, melynek piaci ára 2–6 EUR/l között változik [Hogan et al., 1998]. Ezekkel az adatokkal a művelet gazdaságossága egyértelmű igazolást nyert. A DOC, OD és MD biztonságosan alkalmazható olyan eljárásokban, amikor hőre, illetve mechanikai igénybevételre érzékeny makromolekulákat vagy kolloidokat kis koncentrációban tartalmazó oldatokat szükséges koncentrálni, ahol a hagyományos eljárások nagymértékű termék-károsodás nélkül nem vehetők igénybe. Az RO-val összehasonlítva az (alacsony hőmérsékleten) elérhető fluxus-értékek viszonylag kicsik, ezért törekednünk kell a műveleti hatékonyság maximalizálására, amely azonban a kiváló minőségi mutatók megtartásával csak korlátozottan megoldható. Meg kell vizsgálnunk tehát az egyes eljárások kompatibilitását azzal a céllal, hogy kombinált műveletként, a hajtóerők összegzésével még hatékonyabb műveleti egység kialakítására nyíljon lehetőség.

Az OD és az MD egy technológiai lépésbe történő integrálását ezidáig kizárólag Tomaszewska (2000) javasolta, aki sikerrel alkalmazta e speciális kombinált üzemeltetési módot kovafolysav (fluor kovasav, H_2SiF_6) koncentrálására és tisztítására, ahol a szekunder közeg tömény sóoldat volt, a hőmérséklet-különbség pedig 40 °C. Integrált rendszerben RO elősűrítési lépés és OD/MD kombinált üzemmódú végső koncentrációs egység alkalmazására nem volt irodalmi példa, pedig ezen kíméletes eljárások – az eljárások tudományos háttere és az eddigi kutatói észrevételek alapján – egymást kiegészítve, a költséghatékonyság további növelésével, ugyanakkor a modern membrános műveletek minden lényegi minőségi előnyét megtartva összekapcsolhatók.

3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1 FELHASZNÁLT VEGYSZEREK

A mérések során az ozmotikus sóoldat alapanyagaként, extrahálószerként és aromastandardként kerültek felhasználásra vegyi anyagok. Ezek jegyzékét és biztonsági előírásait a 3.1.1 táblázat tartalmazza.

A koncentrálandó gyümölcsle modellezésére szacharóz (Merck, Magyarország) vizes oldatát használtam fel. A szacharóz (étkezési cukor, nádcukor, répacukor) a legfontosabb diszacharid, melyet cukorrépából és a cukornádból állítanak elő. Természetes forrásai: melasz, cukorrépa gyökér, cukornád, gyümölcsök, növények bogyós termése. A desztillált vízzel hígított szacharóz modelloldat 12–60 tömeg% töménységben, 25–40 °C hőmérsékleten került alkalmazásra (oldhatósági határ ezeken a hőmérsékleteken: 67,5 tömeg% / 25°C, 70,1 tömeg% / 40°C). E modelloldat alkalmazásával, annak fizikokémiai és áramlástani paramétereit tekintve, jól közelíthető a valódi gyümölcsle művelettani viselkedése egy pontosan definiált összetételű vizes közeg formájában, kizárva ugyanakkor a gyümölcsle egyes összetevőinek (protein, zsír, viasz) a membrán eltömődését elősegítő hatását. A szacharóz monoszacharid származékai (glükóz, fruktóz) továbbá a gyümölcslevek cukortartalmának döntő részét adják. Áramlástani és ozmotikus tulajdonságait meghatározó, továbbá az analízis szempontjából releváns paramétereit e spektrumban a 3.1.2 táblázatban foglaltam össze.

3.1.1 táblázat: A kísérletek során felhasznált vegyszerek jegyzéke

Név	Összegképlet	Gyártó	R mondatok *	S mondatok **
Kalcium-klorid-dihidrát	$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Spectrum	36	26
Dietil-éter	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	Scharlau	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	ProAnal	10-22-37/38-41-67	13-26-37/39-46-7/9
Etil-acetát	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Reanal	11-36-66-67	16-26-33
Izobutanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	Reanal	10-37/38-41-67	13-26-37/39-46-7/9
Izoamil alkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	Reanal	10-20	24/25
Hexanal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$	Aldrich	10	
Hexanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	Sigma	22	24/25
Hexénal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	Aldrich	10-21/22-36/37/38	16-26-36
Hexénol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Chemica	10	16

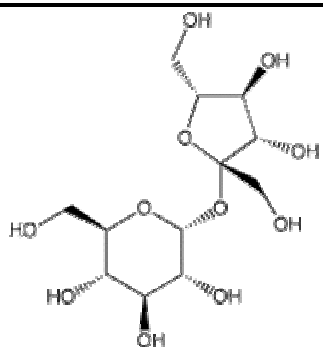
***R-mondatok:**

10: Tűzveszélyes
 11: Fokozottan tűzveszélyes
 12: Rendkívül tűzveszélyes
 19: Robbanásveszélyes peroxidokat képezhet
 20: Belélegezve veszélyes
 21/22: Bőrrel érintkezve és lenyelve veszélyes
 36/37/38: A szemet, a légzőrendszert és a bőrt irritálja
 41: Súlyos szemkárosodást okozhat
 66: Hosszantartó hatása bőr-szárazságot, és repedést okozhat
 67: Gőzei álmoságot, szédülést okozhatnak

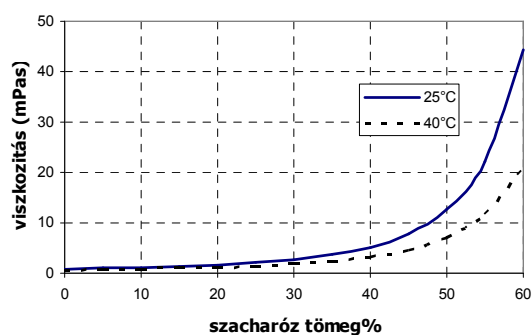
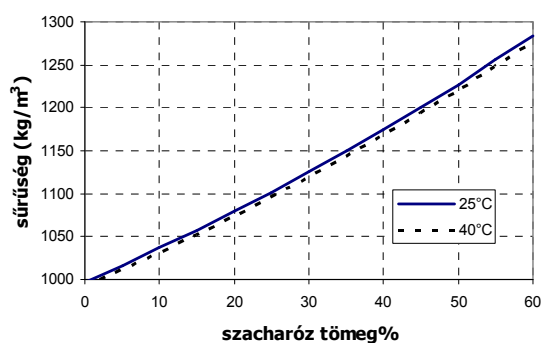
****S-mondatok:**

7/9: Az edényzetet szorosan zárva és jól szellőző helyen kell tárolni
 13: Élelmiszerektől, italoktól és állati takarmánytól távol tartandó
 16: Gyújtóforrástól távol tartandó – Tilos a dohányzás
 24/25: Óvakodjunk a bőrre, szembe kerüléstől
 26: Szembe kerüléskor azonnal bő vízzel kell öblíteni, majd orvosi ellátás szükséges
 29: Csatornába nem üríthető
 33: Statikus feltöltődés elleni intézkedést kell tenni
 36: Megfelelő védőruházat szükséges
 37/39: Megfelelő kesztyű és szem/arc-védő használata szükséges
 46: Lenyelés esetén azonnal orvosi ellátás szükséges és mutassa meg az edényzetet vagy a címkét

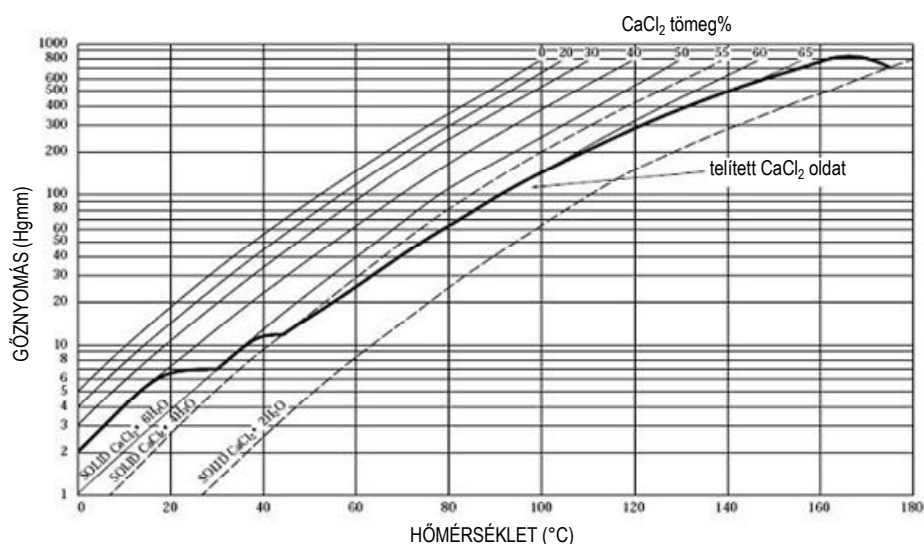
3.1.2 táblázat: Szacharóz adattábla (MERCK – CHEMDAT)



Összegképlet	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Olvadáspont	169 - 170 °C
Móltömeg	342,30 g/mol	pH vizes oldatban	~7 (100 g/l, 20 °C)
CAS szám	57-50-1	log P (o/v)	-3,67
R mondatok	-	S mondatok	-
Paraméter (25°C)	Mértékegység	Híg modelloldat	Koncentrációt
Koncentráció	tömeg%	12	60
Vízaktivitás		0,989	0,894
Törésmutató (589.3 nm, 20 °C)		1,35	1,44
Felületi feszültség	Nm ⁻¹	72,41	76,54
Vízgőznyomás	kPa	31,38	31,32
Ozmotikus nyomás	MPa	1,075	15,463
Diffúziós együttható	m ² s ⁻¹	4,23 × 10 ⁻²²	7,48 × 10 ⁻²³
Fajlagos hőkapacitás	kJkg ⁻¹ K ⁻¹	3,908	2,793
Fajlagos entalpia	kJkg ⁻¹	97,42	68,42
Hővezető-képesség	Wm ⁻¹ K ⁻¹	0,568	0,410
Fagyáspont- csökkenés	°C	0,786	12,452
Hígítási hő	kJmol ⁻¹	1,196	-5,528



Mindazon műveleti alkalmazásoknál, ahol a művelet hajtóerejeként a vizes oldatok ozmotikus aktivitás-különbségét fel kívántam használni, telített CaCl_2 oldatot keringettem a membrán szekunder oldalán. A primer oldali modellelegytől eltérően a CaCl_2 oldat rendkívül higroszkópos (1,4 g abszorbeált víz / g vízmentes CaCl_2 , $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 40\%$), a levegő páratartalmát rendkívül gyorsan megköti, ezért elkészítése és tárolása közben a lehető legteljesebb mértékben ki kell zárni a környezettel való érintkezését. Oldódása erősen exoterm folyamat (oldódási hője $-304,8 \text{ J/g}$), ezért felhasználását legalább 24 óras „pihentetés” kell, hogy megelőzze annak érdekében, hogy e rendkívül koncentrált vizes oldat fizikai egyensúlya biztosított legyen.



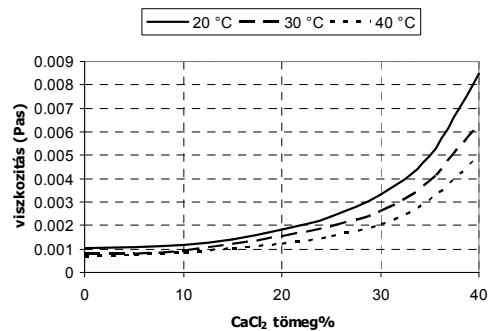
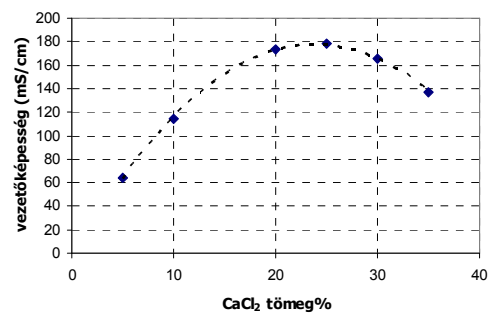
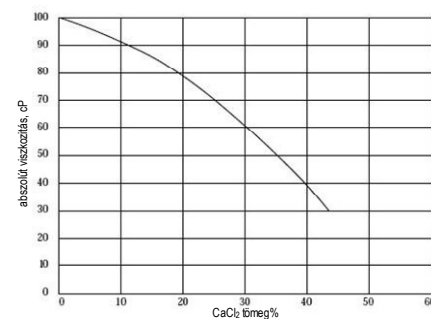
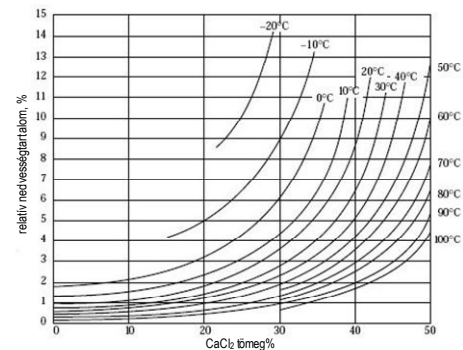
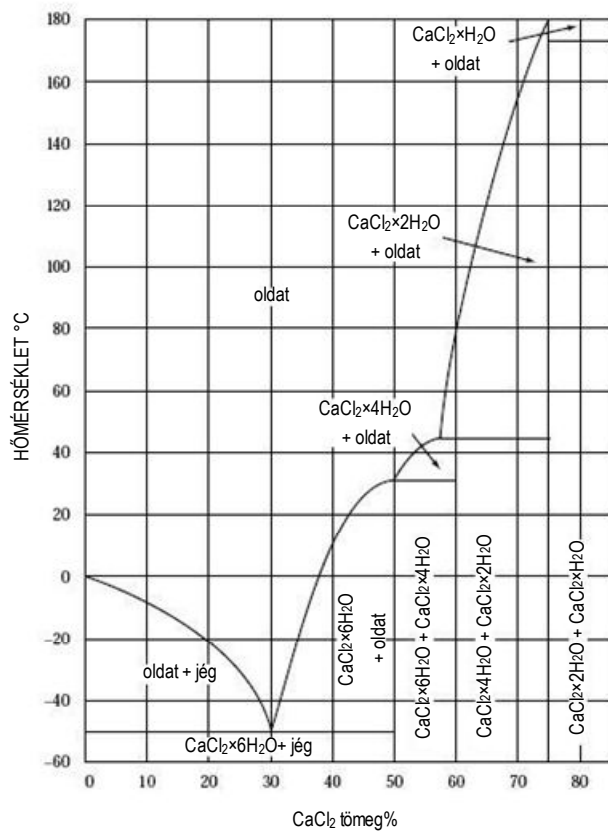
3.1.1 ábra: Különböző összetételű CaCl_2 oldatok vízgőznyomásának változása a hőmérséklet függvényében [DOW – CALCIUM CHLORIDE HANDBOOK]

Az optimális CaCl_2 koncentrációt a vizsgálati hőmérséklet-tartomány minimumára (25°C) állítottam be. Ezen a hőmérsékleten legfeljebb 45 tömeg%-os oldat állítható elő anélkül, hogy az oldatból a sókristályok kiválása megkezdődne, miáltal az eljárás működésképtelenné válna. A méréseink során felhasznált $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ és a víztelenített CaCl_2 móltömeg-aránya 1:0,75, azaz a telített $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ oldat ezen a hőmérsékleten 60 tömeg%-os. A biztonságos üzemeltetés érdekében ozmotikus közegként 40 tömeg%-os CaCl_2 vizes oldatot alkalmaztam. A számunkra releváns hőmérséklet-tartományban ($25\text{--}40^\circ\text{C}$)

°C) a telített CaCl_2 oldat vízgőznyomásának alakulása két, egymástól élesen elkülönülő tartományba esik (3.1.1 ábra). 20 és 30 °C között a gőznyomás adott értéken állandósul (~7 Hgmm), majd e platót követően folyamatosan és nagymértékben emelkedik, míg egy újabb plató szakaszt ér el 38 °C-on (~12 Hgmm).

Az ozmotikus CaCl_2 sóoldat viszkozitása a modell cukoroldattal megegyező tendencia szerint változik (3.1.3 táblázat): adott koncentrációnál értéke a hőmérséklet növelésével folyamatosan csökken, adott hőmérsékleten pedig a koncentrációval folyamatosan nő. Dinamikus viszkozitásának $\text{Pa}\cdot\text{s}$ -ban megadott értéke is egy nagyságrendbe esik a szacharóz vizes oldat ugyanazon koncentráció-értéknél mért viszkozitásánál. Ellenben 3 nagyságrend különbség állapítható meg a résztvevő oldatok vezetőképessége között a sóoldat javára (szacharóz oldat vezetőképessége: 0,585 mS/cm, 30°C).

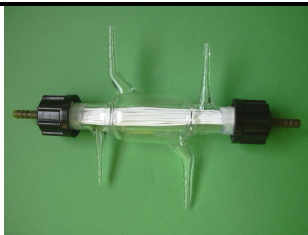
3.1.3 táblázat: CaCl₂ adattábla (DOW – CALCIUM CHLORIDE HANDBOOK)



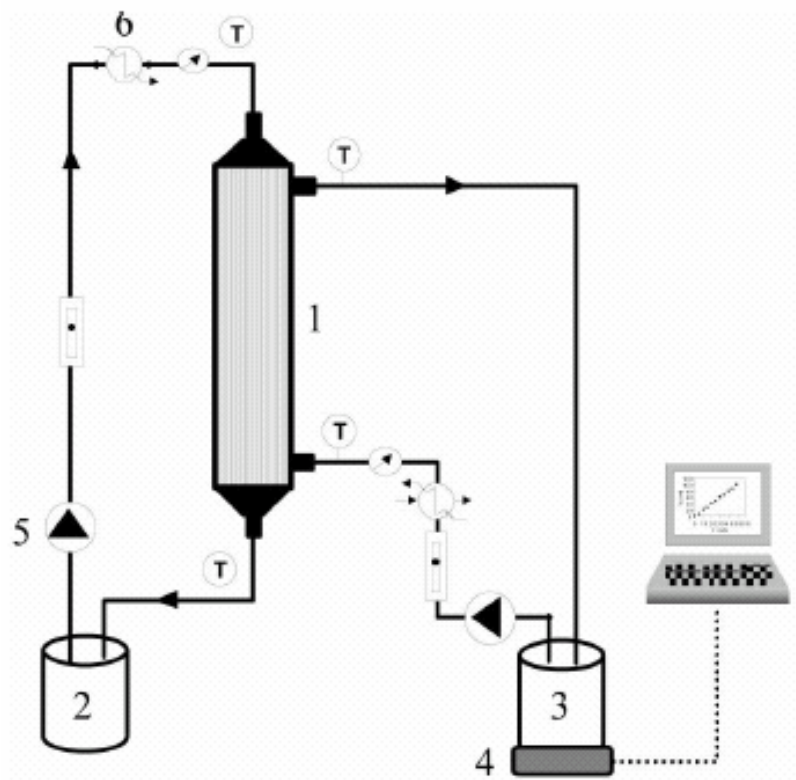
3.2 KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

Kísérleteimet két típusú (egy kapilláris és egy csöves konfigurációjú) membrán kontaktorban hajtottam végre. Ezek legfontosabb adatait a 3.2.1 táblázat tartalmazza, melyből a köztük lévő lényeges eltérések jól követhetők. Az egyes modulokban alkalmazott membránok típusa, pórusmérete és porozitása megegyezik, markáns, nagyságrendnyi különbség látható azonban vastagságukban. A beépített membráncsővecskék általános geometriája (hosszúság, átmérő) ebből adódóan is alapvetően eltérő, miként a kialakított átadási felület.

3.2.1 táblázat: Az alkalmazott membrán kontaktorok paraméterei

		
MEMBRÁN KONTAKTOR	C068	T389
Konfiguráció	Kapilláris	Csőves
Membrán típusa [gyártó]	PP [Microdyn]	PP [Microdyn]
pórusmérete (μm)	0,2	0,2
vastagsága (mm)	0,1	1,55
porozitása (%)	70	70
Membráncső belső átmérője (mm)	0,8	5,5
Köpeny anyaga	üveg	PP
Hosszúság (mm)	80	750
Kapillárisok/csövek száma	34	3
Köpenyátmérő (mm)	15	25
Szabad keresztmetszet (cm^2)	0,17	0,71
Átadási felület (cm^2)	68	389

A mérési berendezés vázlata a 3.2.1 ábrán látható. A vizes oldatokat perisztaltikus pumpa segítségével, ellenáramban keringetem a kapillárisok belsejében, ill. a modul köpenyterében. Az egyes oldalakon áramoltatott közegek hőmérsékletének beállítását a belépési pont előtt lineáris átfolyású hőcserélők segítségével biztosítottam, illetve a be-, és kimeneti oldalon digitális hőmérők segítségével ellenőriztem. Az ozmotikus oldatnak a töményítendő oldatba történő esetleges visszakeveredése a koncentrálandó közeg vezetőképességének folyamatos mérésével kizárható, melyet jelen esetben időszakos mintavételt követően, Radelkis OK-102/1 típusú konduktométerrel végeztem.



3.2.1 ábra: A mérési berendezés vázlata

(1 – membrán kontaktor, 2 – ozmotikus oldat tartálya, 3 – töményítendő oldat tartálya,
4 – mérleg, 5 – szivattyú, 6 – hőcserélő, T – hőmérő)

3.3 MÉRÉSI MÓDSZER

A fluxus, ill. az egyéb műveleti jellemzők meghatározásának érdekében a koncentrálandó oldat tömegfogyását, a keringetett oldatok hőmérséklet-változását regisztráltam az idő függvényében. A modell cukoroldat, ill. az ozmotikus oldat koncentrációjának meghatározása Abbe-féle refraktométerrel történt, ismert koncentrációjú standardokkal, 25 °C hőmérsékleten végzett előzetes kalibráció után. Az ozmotikus oldat nagyobb mértékű felhígulásának megakadályozása érdekében azt a töményítendő oldathoz képest 5:1-es térfogatarányban alkalmaztam. A laboratóriumi munka során alkalmazott mérési körülményeket a 3.3.1 táblázat foglalja össze.

3.3.1 táblázat: A kísérletsorozat mérési körülményei

Mérés	Primer (köpeny-) oldal	Szekunder (kapilláris) oldal	Üzemi hőmérséklet (°C)	Keringetési térfogatáram (cm ³ min ⁻¹)
Műveleti paraméterek hatásvizsgálata	szacharóz modelloldat, 20-55 tömeg%	CaCl ₂ , 6M	25 – 40	25 – 80
Modelloldat koncentrálása	szacharóz modelloldat, 10 tömeg%	CaCl ₂ , 6M desztillált víz	25 – 40	55
Gyümölcslevek koncentrálása	almalé, bogyós gyümölcslevek	CaCl ₂ , 6M	25 – 40	55

A fluxus a membrán kontaktor (kapilláris membránmodul) átadási felületének ismeretében, a meghatározott időegység alatt átadott anyagmennyiségből számítható. A teljes anyagátadási folyamatra értelmezett tömegátadási együttható meghatározása a (2.7.4) és a (2.7.1.2) összefüggés alapján, illetve az Antoine egyenlet (2.7.5) felhasználásával számítható:

$$K = \frac{J}{a_{f,b}P_{f,b}^* - a_{s,b}P_{s,b}^*} = J \left[a_{f,b} \exp \left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C} \right) - a_{s,b} \exp \left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C} \right) \right]^{-1} \quad (3.3.1)$$

A hőátbocsátási együttható a (2.7.2.5) egyenletből a következőképpen határozható meg:

$$H = \frac{Q}{\Delta T_b} \approx \frac{J\Delta H_v}{T_{f,b} - T_{s,b}} \quad (3.3.2)$$

Az almalé aromakomponenseinek elválasztása HP 5890 típusú (nitrogén vivőgáz) gázkromatográfiás készülékkel történt lángionizációs detektorral, WCOT fused silica típusú Chrompack kolonnán, 50–120 °C-os kolonnatér hőmérsékleten. A kolonna hossza 10 m, átmérője 0,53 mm volt. A készülékbe az almalé minta dietil-éteres extraktumát injektáltam, az egyes komponensek azonosítása ismert koncentrációjú standardokkal felvett kromatogramok alapján történt.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Kísérleti munkám tárgya a membrán- és ozmotikus desztilláció kapcsolt üzemmódú működtetésével megvalósított műveleti egység tervezése és laboratóriumi szintű tesztüzeme volt. A kísérletsorozat kezdő lépéseként rögzíteni kell a fluxust befolyásoló műveleti paramétereket, illetve megvizsgálni hatásuk jellegét és erősségét. A kiválasztott, releváns műveleti paraméterek optimális beállításával érhető el az adott keretek között megvalósítható leghatékonyabb anyagátadási folyamat. A gyakorlati eredményeket visszaigazoló elméleti számításainkhoz elengedhetetlen az adott membrántípusra és modul-konfigurációra érvényesíthető irodalmi modell kiválasztása.

Az általam kidolgozott technológia elméleti alapjainak egzakt matematikai leírása után a fentiekben optimalizált műveleti kondíciók beállításával egy pontosan definiált összetételű vizes oldat (szacharóz modelloldat) koncentrálásának példáján keresztül kívántam elméleti megállapításaimat visszaigazolni. Ezen optimalizált és részletesen feltérképezett rendszerben már valódi gyümölcslevek koncentrálása is elvégezhető, ahol a kívánt végkoncentráció elérésén túl a termék minőségi paramétereit is összevetettem az alapanyagéval. Kísérleti munkám befejező részeként további membrános eljárásokat integráló komplett gyümölcs-feldolgozási technológiába illesztettem az előzőekben elméletben és gyakorlatban kidolgozott műveletet, és az így összeállított rendszer profitanalízisét összevettem a ma alkalmazott hagyományos rendszerével.

4.1 MŰVELETI PARAMÉTEREK HATÁSA AZ ANYAGÁTADÁSRA

Kapilláris és csöves konfigurációjú modulok membrán- és ozmotikus desztilláció műveleti alkalmazásakor az anyagátadási hatásvizsgálat során megállapítottam, hogy a kapilláris konfigurációjú modul esetében a polarizációs hatások nagyságrendje jelentősebb. Vizsgálataim szerint az irodalmi vízgőz-transzport modellek közül az érvényesíthetőség kritériumának a hagyományos diffúziós modell mindkét esetben, továbbá a Schofield modell a kapilláris, illetve a füstgáz modell a csöves konfigurációjú modul esetében felel meg [2].

Mind az OD és a MD vizes oldatokból hidrofób membránon keresztül történő víztávolításra alkalmazott eljárások, melyeknek hajtóereje – a membrán két oldalán létesített vízgőznyomás-különbség – azonos. Míg azonban MD esetében a művelet hajtóerejét a résztvevő oldatok közötti hőmérséklet-különbség létesítésével tartjuk fent, addig OD esetében a kémiai összetételben meglevő eltérést hasznosítjuk. Mindkét eljárás komplex anyag- és hőátadást foglal magában, melyre a rendszer hidrodinamikai állapotán túl a membrán karaktere is hatással van. A következőkben ezen műveleti paraméterek hatását vizsgáltam meg és értékeltem csöves és kapilláris konfigurációjú modulok alkalmazásakor, illetve az irodalmi anyagátadási modellek érvényesíthetőségét ellenőriztem az egyes esetekben.

4.1.1 AZ ANYAGÁTADÁS HATÉKONYSÁGÁT BEFOLYÁSOLÓ MŰVELETI PARAMÉTEREK

Az MD és az OD anyagátadási hatékonyságát döntő mértékben befolyásolják a modulba épített hidrofób membrán paraméterei (pórusméret, porozitás, vastagság, tortuozitás, hővezető-képesség). Adott alkalmazáshoz a gyártók választékából az optimális membrán kiválasztása kölcsönös egyeztetést követő kompromisszumos megegyezést igényel. E műveletekben, szemben például az RO-val, fluxust befolyásoló fizikokémiai kölcsönhatás a résztvevő vizes oldatok és a membrán anyaga között nem lép fel. Alapvető követelmény, hogy a rendszer működtetési paraméterei csak olyan szélsőértékek között változtathatók, melyeken belül a membrán hidrofóbicitása megőrizhető.

A fluxusra azon további műveleti paramétereknek van – kisebb vagy nagyobb mértékű – hatásuk, melyek a primer és a szekunder oldat vízgőznyomását és a határfelületi polarizációs profilt befolyásolni képesek. Ezek közé tartozik a membrán két oldalán keringetett oldatok

- kémiai összetétele;
- koncentrációja (C);
- hőmérséklete (T);
- áramlási sebessége (v).

A művelet hajtóerejének közvetlen befolyásolása a hőmérséklet és a koncentráció változtatásával lehetséges, melyek meghatározzák a keringetett közeg dinamikus viszkozitását (μ) is, a (4.1.1.1) egyenlettel kifejezett összefüggés alapján [Perry, 1969]. A vizes oldatok viszkozitásának csökkentésével, illetve áramlási sebességének növelésével kedvezőbb határfelületi hő- és anyagátadási körülmények hozhatók létre, miáltal a polarizációs jelenségek hatásának nagyságrendje lecsökken.

$$\mu = \mu_0 C_M^\alpha \exp\left(\frac{\beta}{T}\right) \quad (4.1.1.1)$$

μ_0 • tiszta oldószer dinamikus viszkozitása (Pas)

α, β • állandók (-)

A fent említett műveleti paraméterek fluxusra gyakorolt hatásának vizsgálatához teljes faktoranalízisre van szükség. Egy minden változót számításba vevő komplex elemzés azonban drasztikusan megnövelné a minimálisan elvégzendő kísérletek számát. Az egyszerűsítés érdekében mindenekelőtt rögzítettem a résztvevő vizes oldatok kémiai összetételét, majd elhanyagolhatónak tekintettem az ozmotikus oldat koncentráció-változását a művelet során. Az eljárás hajtóerejének maximalizálása érdekében az elérhető legalacsonyabb vízgőznyomású, közel telített CaCl_2 oldat alkalmazása kívánatos, mely koncentráció állandóságát az egyes mérések között folyamatosan biztosítottam.

4.1.2 MŰVELETTANI HATÁSVIZSGÁLAT

A primer oldalon keringetett, különböző koncentrációjú modelloldatokat 0,5 l térfogatban készítettem el, melyhez képest az ozmotikus oldatot 5:1 térfogatarányban alkalmaztam, utóbbi nagymértékű felhígulásának megakadályozása végett. A mérések elején és végén az egyes oldatok koncentrációját – előzetes kalibráció felvétele után – refraktometriás úton ellenőriztem. A művelet során a koncentrálandó oldat vezetőképességének folyamatos mérésével kizárható a szekunder oldalon keringetett sóoldat esetleges visszakeveredése. Ha ezen érték a mérés során hirtelen, nagymértékben megnő, a kísérlet azonnal leállításra kerül.

Minden egyes kísérletsorozatot adott hőmérsékleten és primer oldali koncentráció-értéken végeztem el, a kétoldali térfogatáramokat a 4.1.2.1 táblázatban megadott paraméterek által kijelölt spektrumban véletlenszerűen változtatva. Ezek után a mérési berendezést leállítottam és leürítettem, majd 1%-os NaOH oldattal megtisztítottam, melyet desztillált vizes átmosás előzött meg és követett. A következő kísérletsorozat elindítására ezek után került sor. A keringetés elindítása után 10 perc alatt a rendszer stabilissá vált, a mérések között a műveleti paraméterek beállítása után ismét biztosítottam 5 perc várakozási időt az egyensúlyi állapot eléréséhez, majd 15 percen keresztül folyamatosan mértem a koncentrálandó oldat tömegcsökkenését. A modulba épített kapillárisok átadási felületének ismeretében az átadott vízmennyiségből a fluxus számítható.

4.1.2.1 táblázat: Műveleti paraméterek értékei komplex anyagátadási vizsgálathoz

Paraméter	Modul	
	C068	T389
Primer oldali térfogatáram	25	20
	35	40
	45	60
	55	80
Szekunder oldali térfogatáram	25	10
	35	15
	45	20
	55	25
Üzemi hőmérséklet	25	25
	30	30
	40	40
Primer oldali koncentráció	20	20
	45	45
	55	55
Szekunder oldali koncentráció	C _s	M
	6	6

A **primer oldali térfogatáram** (v_f) növelésének fluxusra gyakorolt pozitív hatása a hőmérséklet növelésével egyre inkább kifejezett. A hőmérséklet növelésével a fluxus exponenciális mértékben nő, és ez egyre fokozottabb határfelületi polarizációs hatásokkal jár együtt. A primer oldali koncentráció egyidejű növelése is hasonlóképpen hat a művelet fluxusára a polarizációs effektus erősödése által. A térfogatáram növelésével teremtett kedvezőbb hidrodinamikai kondíciók, illetve a keringetett közeg viszkozitásának csökkenése ugyanakkor a mérési eredmények alapján csekély mértékben képes ellensúlyozni a polarizációs hatásokat, melynek eredményeképpen a fluxus és a primer oldali térfogatáram között elhanyagolható mértékű összefüggés adódik (4.1.2.1 – 4.1.2.2 ábra).

A **szekunder oldali térfogatáram** (v_s) fluxusra gyakorolt hatása a fentiek analógiájára épül, azzal a különbséggel, hogy a pozitív hatás a teljes hőmérséklet-tartományban sokkal kifejezettebb ez esetben. A mért értékek tükrében (a fluxus a térfogatáram növelésével monoton nő) a szekunder oldali polarizációs hatások lényegesen kisebbek a primer oldal hasonló jellemzőihez képest, a fluxus és a szekunder oldali térfogatáram közötti összefüggés kis mértékű ugyan, de egyértelműen kimutatható (4.1.2.3 – 4.1.2.4 ábra).

A **primer oldali koncentráció** (C_f) növelésével – feltételezve a szekunder oldali koncentráció (C_s) állandóságát – a keringetett vizes oldatok közötti vízaktivitás-különbség, vagyis a folyamat hajtóereje folyamatosan csökken a vízaktivitás és az oldat vízgőznyomása közötti egyenes arányosság okán.

$$P = \frac{P^*}{\exp(c_M \bar{V}_i)} = a_w P^* \quad (4.1.2.1)$$

E negatív hatást tovább fokozza a szacharóz modelloldat viszkozitásának egyidejű folytonos növekedése, amely az 50 tömeg% feletti koncentráció-tartományban egységnyi koncentráció-növelés hatására már igen nagy mértékű (3.1.2 táblázat). A fluxus tehát a primer oldali koncentráció növelésével folyamatosan csökken, az említett paraméterek

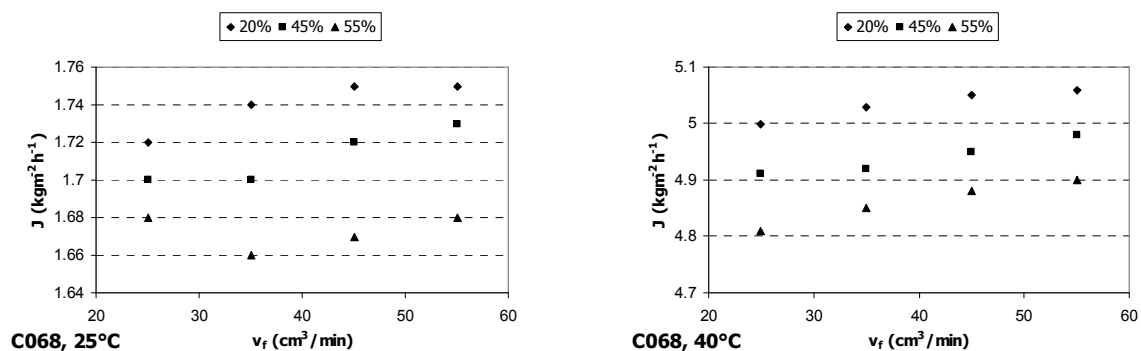
közötti összefüggés egyértelmű és meghatározó a folyamat hatékonysága szempontjából (4.1.2.5 ábra).

Az egyes oldatok ***hőmérsékletének*** (T) növelése exponenciális mértékben fokozza a művelet fluxusát, mely észrevétel az oldat hőmérséklete és vízgőznyomása közötti exponenciális összefüggés alapján (*Antoine egyenlet*) megfelel várakozásainknak:

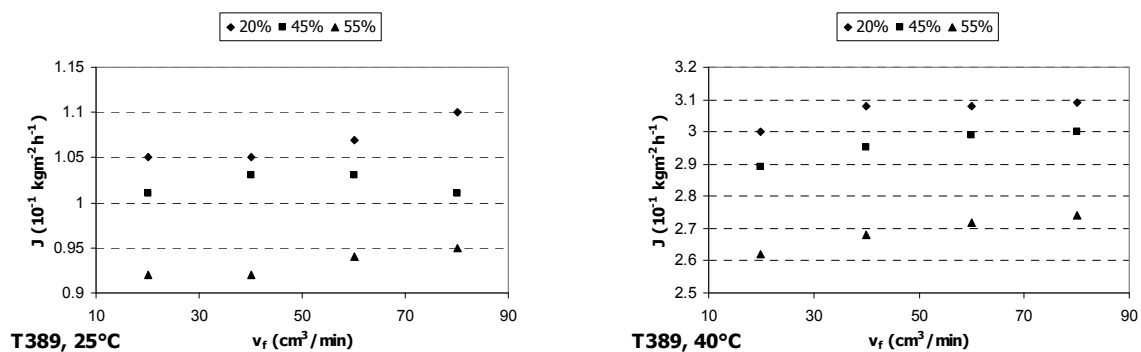
Ha $T_{f,b} = T_{s,b} = T_b$ (OD üzemeltetés):

$$\Delta P_b = (a_{f,b} - a_{s,b})P_b^* = \Delta a_b \exp\left(A - \frac{B}{T_b + C}\right) \quad (4.1.2.2)$$

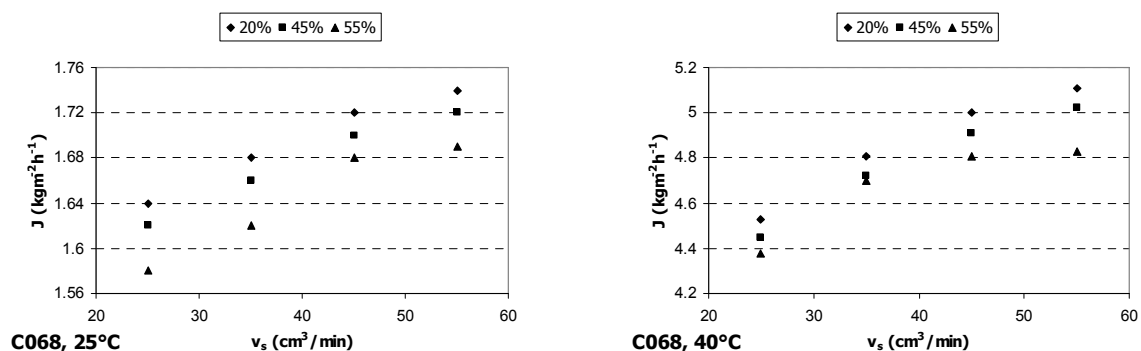
A hőmérséklet növelése továbbá a (4.1.1.1) összefüggésnek megfelelően exponenciális mértékben csökkenti a közeg viszkozitását, ezzel is növelve a művelet hatékonyságát (4.1.2.6 ábra).



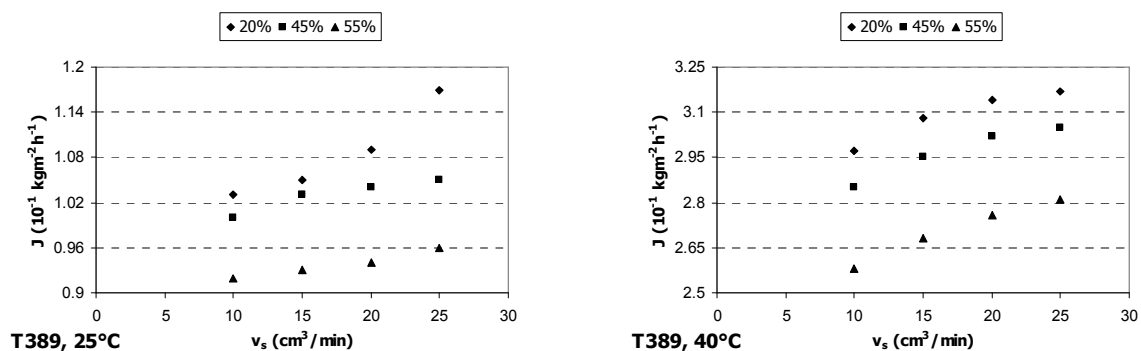
4.1.2.1 ábra: Primer oldali térfogatáram hatása a fluxusra különböző koncentrációjú modelloldatok esetében, kapilláris konfigurációjú modulban



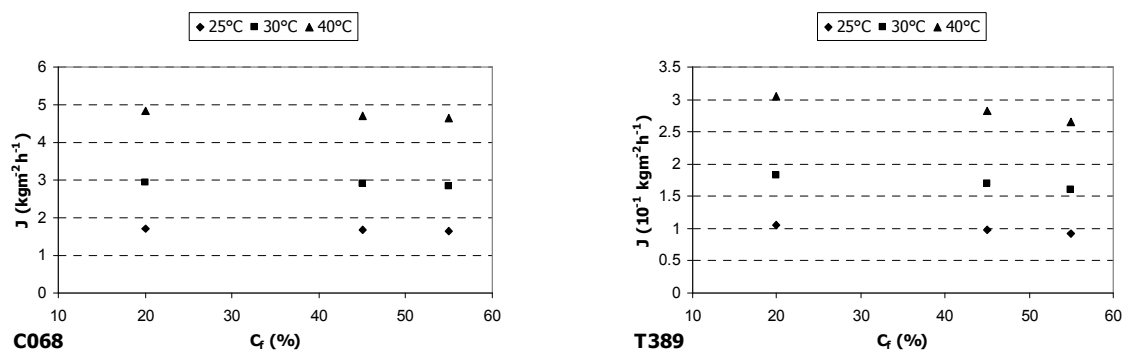
4.1.2.2 ábra: Primer oldali térfogatáram hatása a fluxusra különböző koncentrációjú modelloldatok esetében, csöves konfigurációjú modulban



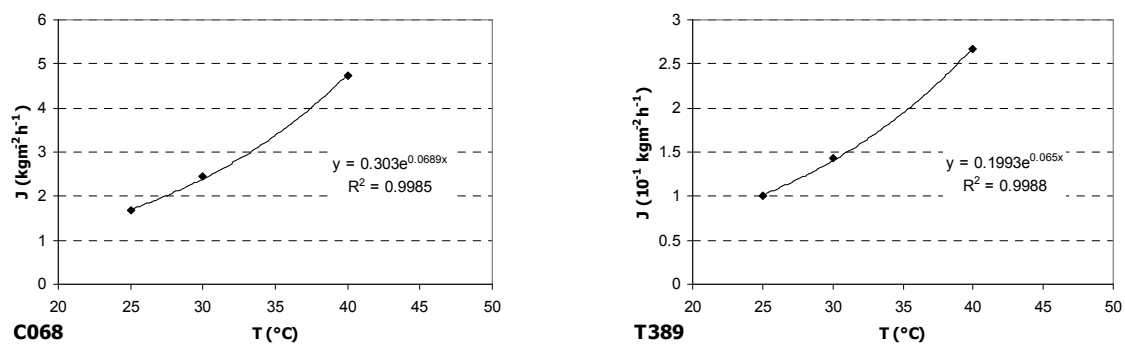
4.1.2.3 ábra: Szekunder oldali térfogatáram hatása a fluxusra különböző koncentrációjú modelloldatok esetében, kapilláris konfigurációjú modulban



4.1.2.4 ábra: Szekunder oldali térfogatáram hatása a fluxusra különböző koncentrációjú modelloldatok esetében, csöves konfigurációjú modulban



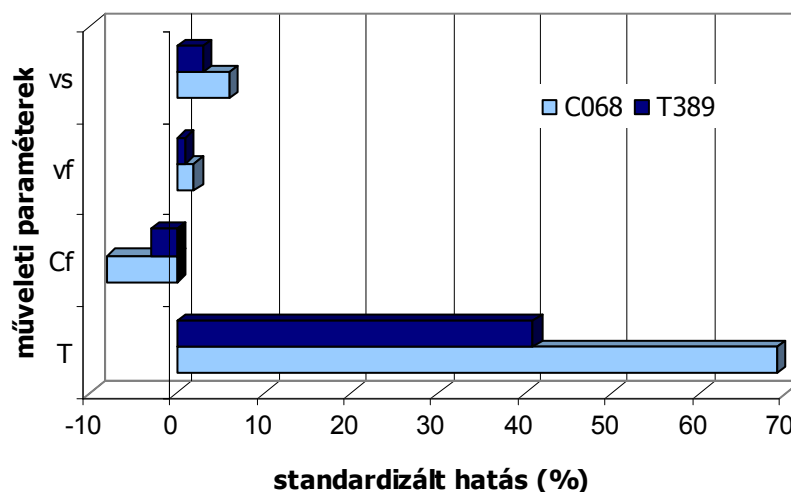
4.1.2.5 ábra: Primer oldali koncentráció hatása a fluxusra különböző üzemi hőmérsékletek esetében



4.1.2.6 ábra: Üzemi hőmérséklet hatása a fluxusra különböző konfigurációjú modulokban

4.1.3 A HATÁSVIZSGÁLAT KIÉRTÉKELÉSE

A műveleti paramétereknek fluxusra gyakorolt, az előzőekben bemutatott komplex hatását a kísérletsorozat befejezését követően statisztikai módszerrel összegeztem. E hatásvizsgálat esetében a standarizált hatást két kísérleti beállítással, illetve két független változó fluxusra gyakorolt hatásának átlagos értékeként definiáltam. Adott paraméter esetében a hatás a műveleti faktor szélsőértékein mért közepes „válaszhatás” (jelen esetben fluxus-változás) különbsége. Amennyiben a standarizált hatás abszolút értéke a 2 %-ot meghaladja, azt statisztikailag is meghatározó jelentőségű paraméterként értékeltem. A hatás számszerűsített értéke pozitív és negatív is lehet, attól függően, hogy a művelet fluxusát milyen irányba befolyásolja.



4.1.3.1 ábra: A műveleti paraméterek hatásvizsgálatának eredménye

A 4.1.3.1 ábrán bemutatott hatás-kiértékelésből nyerhető legfontosabb információ, hogy a művelet fluxusára mindkét alkalmazott membránmodul esetében az üzemi hőmérsékletnek van legnagyobb, míg a primer oldali térfogatáramnak van legkisebb hatása (utóbbi mértéke statisztikailag elhanyagolható) a változtatott paraméterek szélsőértékei által behatárolt érvényességi tartományban.

A műveleti paraméterek fluxusra gyakorolt hatásában jelentkező eltérés az alkalmazott kapilláris (C068) és csöves (T389) konfigurációjú modulok viszonylatában a modul-geometria különbözőségében rejlik (4.1.4.1 táblázat). A beépített membrán falvastagságához hasonlóan egy nagyságrendnyi különbség állapítható meg a kapilláris oldali hidraulikus átmérő (d_h) tekintetében is. A köpenyoldali hidraulikus átmérők között – a modulkitöltési sűrűség (Φ) analógiájára – a különbség közel kétszeres. A membrán falvastagságában meglévő különbség hasonlóan egy nagyságrendnyi különbséggel jelenik meg az egyes modulokkal mérhető fluxus-értékek esetében is, a kapilláris modul javára. Utóbbi modul alkalmazásakor tehát jóval kifejezettebb polarizációs hatásokkal kell számolni, következésképpen a kétoldali térfogatáram fluxusra gyakorolt hatása is jóval jelentősebb a csöves modulra megállapítottakhoz képest.

4.1.4.1 táblázat: Az alkalmazott membránmodulok hidraulikai alapadatai

Modul	Paraméter	Kapilláris oldal	Köpenyoldal
C068	Φ (%)	15,1	
	d_h (mm)	0,6	3,9
T389	Φ (%)	35,5	
	d_h (mm)	5,5	7,9

A nagyobb hidraulikus átmérővel és modulkitöltési sűrűséggel rendelkező csöves modul kedvezőbb hidraulikai adottságai révén a primer oldali koncentráció növelésének negatív hatása ez esetben sokkal kevésbé kifejezett. A hőmérséklet növelésének fluxust növelő hatása azonban lényegesen nagyobb mértékű kapilláris modul esetén, mely döntően a kisebb modul-hosszúságnak tudható be, továbbá míg a kapilláris modul termosztálható volt, addig a csöves modul esetén a hőmérséklet beállítására csak a bemeneti pont előtt volt lehetőség. A nagy modulhosszúság és a modulterfogathoz viszonyítottan kis térfogatáram kombinációja az utóbbi esetben azt eredményezi, hogy a résztvevő oldatok hőmérséklete a környezeti hőmérséklet irányában változást mutat a belépő hőmérséklethez képest. Mindez azt jelenti, hogy a művelet hajtóereje a modul hosszirányában csökkenő tendenciát mutat és

e negatív hatás mértéke extrém környezeti hőmérsékletek esetében még maximális térfogatáram választása esetén is jelentős.

4.1.4 A VÍZGŐZ-TRANSPORT MODELLEK ÉRVÉNYESÍTÉSE

Az OD és az MD során vizet vonunk el a koncentrálandó oldatból mikropórusos membránon keresztül, gőz halmazállapotban. Ilyen típusú anyagátadást a már ismertetett hagyományos diffúziós, Knudsen, Poiseuille vagy ezek kombinálásával (Schofield, füstgáz) kialakított modellek írják le. Szükséges azonban ezek érvényességének meghatározása e munka kísérleti körülményeire, illetve a mérések során alkalmazott membránra.

Az e fejezet alapjául szolgáló kísérletekben a vízgőz-transzport 25–40°C hőmérsékleten, légköri nyomáson történik. Ilyen körülmények közt a vízgőz molekulák közepes szabad úthossza (λ) 0,047–0,053 μm között változik, mely 0,235–0,265 közötti Knudsen számmal jellemezhető áramlást jelent. Mindez azt jelzi számunkra, hogy a membránon keresztül történő vízgőz-transzport ebben az esetben a hagyományos diffúziós vagy az átmeneti tartományú Schofield és a füstgáz modellekkel írható le. A következőkben a fent említett modellek érvényesíthetőségét vizsgálom meg jelen kísérleti körülményekre (4.1.4.1 táblázat).

4.1.4.1 táblázat: Vízgőz-transzport modellek érvényesítése

Modell	Membrán paraméter	C068	T389
	Porozitás (ϵ) [*]	0.7	0.7
Hagyományos diffúzió	ϵ/τ	0.1320	0.1207
	Tortuozitás (τ)	5.3	5.8
Schofield	ϵ/τ	0.1129	0.0565
	Tortuozitás (τ)	6.2	12.4
Füstgáz	ϵ/τ	0.0500	0.1346
	Tortuozitás (τ)	14.0	5.2

^{*} gyártó által megadott adat

A mért fluxus-értékek behelyettesítésével mindhárom – a szakirodalomban hasonló körülmények között lejátszódó anyagátadás leírására felírt – modell ((2.7.1.3), (2.7.1.7) és (2.7.1.8) összefüggések) alapján mindkét membrán kontaktor esetében kiszámítottam az ε/τ értékeket. Az érvényesíthetőség kritériumának (az általánosan elfogadott irodalmi meghatározás alapján τ értéke 1,5 – 10 közé esik) a hagyományos diffúziós modell mindkét modul esetében, továbbá a Schofield modell a kapilláris (C068), illetve a füstgáz modell a csöves konfigurációjú modul (T389) esetében felel meg. A hagyományos diffúziós modell nagy előnye az egyszerűsége, és mivel a vízgőz-transzportot mindkét modul-típus esetében kielégítően leírja, általános érvénnyel elfogadhatónak tekintettem a membránon keresztül történő vízgőz-transzport leírására.

4.2 KONCENTRÁLÁS AZ OZMOTIKUS- ÉS MEMBRÁN DESZTILLÁCIÓ ÖSSZEKAPCSOLÁSÁVAL

Az ozmotikus desztilláció és a közvetlen érintkeztetési membrán desztilláció kombinált alkalmazását valósítottam meg egy technológiai egységben és megállapítottam, hogy az így kialakított eljárás elméleti hajtóereje nagyobb, mint az egyes eljárásokkal külön-külön elérhető hajtóerők matematikai összege [1, 4].

Az OD termodinamikai hajtóereje a résztvevő vizes oldatok kémiai összetételében és koncentrációjában meglévő eltérés, mely ozmotikus nyomáskülönbséget, végső soron vízgőznyomás-különbséget eredményez a membrán két oldala között. MD-ről akkor beszélünk, ha a membrán két oldala közti vízgőznyomás-különbséget a résztvevő oldatok eltérő hőmérsékleten tartásával állítjuk elő. E műveletek közös jellemzője a fentiekén kívül az alkalmazott membrán hidrofób karaktere, illetve az analóg művelettani viselkedés. Mindezen tényezők lehetőséget adnak az OD és a MD együttes megvalósítására egyetlen technológiai egységben. E fejezetben az OD és a MD összekapcsolásával kialakított eljárás elméleti hajtóerejének matematikai leírása volt célom, majd a kapcsolt eljárással elérhető technológiai előnyök gyakorlati igazolása szacharóz modelloldat koncentráálásának példáján bemutatva.

4.2.1 AZ OD ÉS AZ MD INTEGRÁLÁSÁNAK LEHETŐSÉGE

A vizsgálatba vont eljárások mindegyike három-három analóg műveleti lépésből áll, mely magában foglalja a vízgőz membránon keresztül történő diffúzióját megelőző és követő párolgási és kondenzációs részfolyamatokat a membránpórus végénél képződő folyadék-gőz határfelületen. Ezen szimultán folyamatok eredményeképpen a primer oldali endoterm részfolyamat hűti a koncentrálandó oldatot, miközben a membrán pórusain, illetve a membrán anyagán keresztül vezetéssel és konvekcióval áthaladó hőmennyiség felmelegíti a szekunder oldatot. E jelenség nemkívánatos fluxus-inverziót okoz, mely kis hajtóerő esetén akár a folyamat leállításához is vezethet. Éppen ezért szükséges a résztvevő oldatok folyamatosan adott hőfokon történő termosztálása.

Amennyiben a résztvevő oldatok hőmérsékletét úgy állítjuk be, hogy bizonyos mértékű hőmérséklet-különbséget létesítünk a primer oldat felmelegítésével és/vagy a szekunder oldat hűtésével, a közvetlen érintkeztetési MD (DCMD) és az OD együttes alkalmazását valósítjuk meg ugyanazon technológiai egységben. E műveletek kombinálása már csak azért is lehetséges, mivel az OD és a DCMD között több figyelemreméltó technológiai kapcsolódási pont létezik, melyeket az alábbi pontokban foglaltam össze:

- mindkét művelet működtethető azonos installációban, vizes oldatokat keringetve az elválasztásra alkalmazott membrán mindkét oldalán szobahőmérséklet közeli hőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson;
- a membránon keresztül történő anyagátadás hajtóereje a primer és a szekunder oldatnak a membrán határfelületén mérhető vízgőznyomás-különbsége;
- az anyagtranszport gőz halmazállapotban történik, a membránt az üzemeltetési hőmérséklet és nyomás-tartományban a résztvevő vizes oldatok nem nedvesíthetik;
- hidrofób, mikropórusos membránt alkalmazunk, melyet az egységnyi modulterfogatra eső átadási felület maximalizálásának érdekében csököteges (kapilláris típusú) modulba építünk be.

A fentiekben megállapított analógiák felhasználásával a primer oldalon a koncentrálandó oldatot, míg a szekunder oldalon ozmotikus (CaCl_2) sóoldatot keringetve hidrofób, mikropórusos membrán ellentétes oldalain, illetve a résztvevő vizes oldatok között 5–15 °C hőmérséklet-különbséget beállítva – az OD és a DCMD kombinált alkalmazását valósítottam meg ugyanazon kontaktorban.

4.2.2 A KOMBINÁLT MŰVELET ELMÉLETI HAJTÓEREJE

Az OD és a (DC)MD kombinálásával megvalósított művelet elméleti – a vizes fázisok belsejében mért – hajtóereje matematikailag az alábbiak szerint írható le (előzményeket ld. 2.7 fejezet):

$$P_{f,b} - P_{s,b} = a_{f,b} P_{f,b}^* - a_{s,b} P_{s,b}^* = a_{f,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) - a_{s,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C}\right) \quad (4.2.2.1)$$

A fluxus a (2.7.1.2) összefüggés alapján

$$J = K \Delta P_b = K(P_{f,b} - P_{s,b}) \quad (4.2.2.2)$$

számítható, míg a membránon átadott hőmennyiség (2.7.2.5) a következő módon adható meg:

$$Q = h_f \Delta T_f = h_s \Delta T_s = (h_v + h_m) \Delta T_m = J \Delta H_v + h_m \Delta T_m = H \Delta T_b \quad (4.2.2.3)$$

Mivel h_m tized, ellenben h_v , h_f és h_s ezres nagyságrendű érték, a membránon keresztül történő vezetési hőtranszport elhanyagolásával:

$$Q \approx J \Delta H_v \approx H(T_{f,b} - T_{s,b}) \quad (4.2.2.4)$$

Az (4.2.2.1) – (4.2.2.4) egyenletek összevonásával:

$$J = \frac{H(T_{f,b} - T_{s,b})}{\Delta H_v} = K \left[a_{f,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) - a_{s,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C}\right) \right] \quad (4.2.2.5)$$

A kombinált eljárás alkalmazhatóságának limitáló tényezője a résztvevő vizes oldatok között létesített hőmérséklet-különbség mértéke. A folyamat hajtóereje a CaCl_2 oldat hőmérsékletének egységnyi csökkentésével csak igen kis mértékben fokozható, mivel a számunkra releváns hőmérséklet-tartományban ($15\text{--}25^\circ\text{C}$) a fenti módon csak minimális mértékű vízgőznyomás-csökkenést érhetünk el (3.1.1 ábra). Célszerű tehát az ozmotikus oldat szobahőmérsékleten tartása mellett (ezzel is minimalizálva a folyamat energiaigényét) a koncentrálandó oldat hőmérsékletét növelni, és az optimumot e tekintetben beállítani.

A gyümölcsle hőkárosodásának mértéke az adott gyümölcs fajtájától és a kezelés módjától függően eltérő lehet. A különböző fajták esetében ráadásul egymástól lényegesen eltérő aromaanyag-összetételről beszélhetünk. A nyers almalé feldolgozása közben, és főként a koncentráls folyamatán ezen aroma-anyagok fizikai-kémiai átalakulása és/vagy a vizes oldatból történő eltávozása következhet be, mely az eredeténél lényegesen rosszabb minőségű terméket eredményezhet. Ennek következtében a teljes aroma-intenzitás lecsökken, illetve megváltozik a gyümölcsle aroma-karaktere. Az előállítási folyamaton belül a pasztörizációs, és különösen a bepárlásos hőkezelés felelős ezért az átalakulásért / aromaveszteségért.

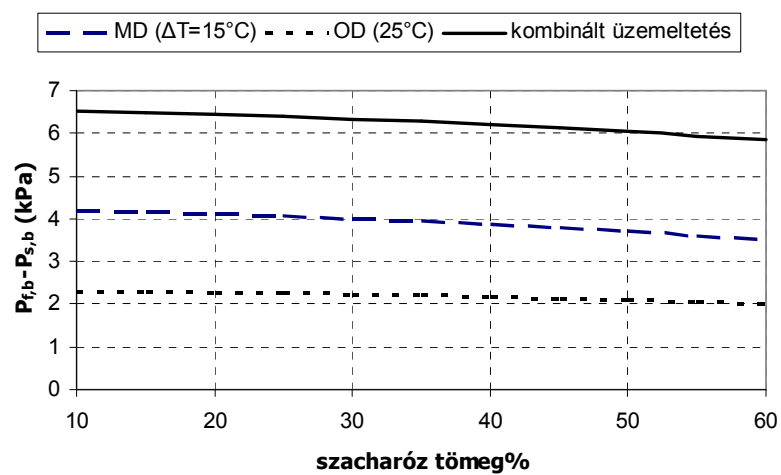
Igen nehéz tehát a gazdaságosság – aromamegőrzés – intenzifikálás hármass optimumát megtalálni. Általános követelmény az aroma-komplex károsodásának kizárására, illetve a művelet gazdaságos üzemeltetésének megoldásában a műveleti hőmérséklet minimalizálása. Ennek érdekében, amennyiben az ozmotikus oldat hőmérsékletét 25°C -ra állítjuk be, az egyszerre kíméletes és hatékony üzemeltetés érdekében maximálisan 15°C -os hőmérséklet-különbség alkalmazása ajánlott.

A kombinált üzemeltetés és az egyes műveletekkel elérhető elméleti hajtóerő megállapítására hivatott vizsgálat a 4.2.2.1 táblázatban részletezett műveleti kondíciókkal került megvalósításra. A kombinált üzemeltetéssel elérhető átlagos elméleti hajtóerő a fenti körülmények között a MD egyedüli alkalmazásával elérhető érték 160 %-a, míg OD esetében 286 %-a. Művelettani viselkedésében a kombinált üzemeltetés az MD jellegét követi a hajtóerő változásának lefutását, illetve az átlagos eltérés mértékét tekintve (4.2.2.1 ábra).

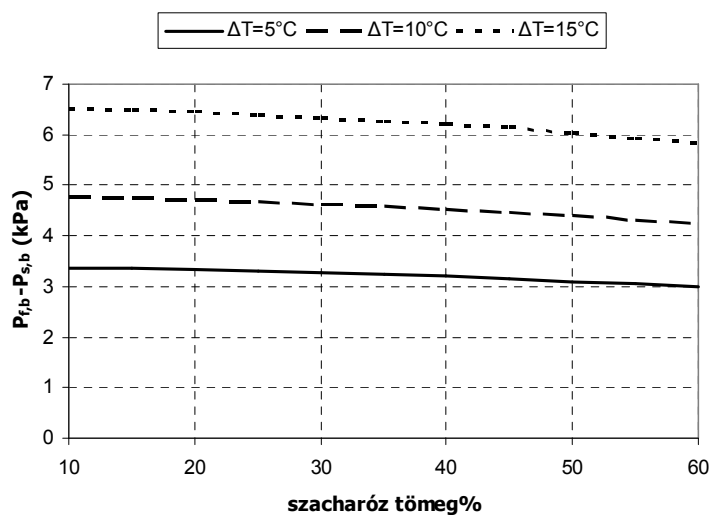
4.2.2.1 táblázat: A műveleti paraméterek értékei az egyes eljárások elméleti hajtóerejének meghatározására

	MD	OD	kombinált üzemeltetés
Primer közeg	szacharóz modelloldat (10 – 60 %)		
Szekunder közeg	víz	CaCl ₂ , 40%	CaCl ₂ , 40%
T_{f,b}	40	25	40
T_{s,b}	25	25	25

Vizsgálatom tárgya a következő lépésben a kombinált művelet hajtóerejének változása eltérő hőmérséklet-különbségek esetén. Amint a 4.2.2.2 ábráról leolvasható, a vizsgált koncentráció-tartományban a hajtóerő átlagos értéke 5 °C-os hőmérséklet-különbség alkalmazása esetén 3217 ± 270 Pa, mely a koncentrálandó oldat hőmérsékletének további 5°C-os emelésével ($\Delta T_b = 10$ °C) átlagosan 41 %-kal (4546 ± 359 Pa), további 5 °C-os primer oldali hőmérséklet-növeléssel ($\Delta T_b = 15$ °C) pedig 93 %-kal (6235 ± 471 Pa) növelhető.



4.2.2.1 ábra: A művelet elméleti hajtóerejének változása az egyes alkalmazási típusok esetében



4.2.2.2 ábra: A kombinált művelet elméleti hajtóerejének változása különböző hőmérséklet-különbségek esetén

A MD és az OD kombinációjával kialakított eljárás hajtóereje (ΔP_{KO}) eltér az egyes eljárásokkal külön-külön elérhető hajtóerő matematikai összegétől ($\Delta P_{OD} + \Delta P_{MD}$), az alábbi összefüggés szerint:

$$\Delta P_{KO} = P_{f,b} - P_{s,b} = a_{f,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) - a_{s,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) \quad (4.2.2.6)$$

$$\Delta P_{OD} = P_{f,b} - P_{s,b} = a_{f,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_b + C}\right) - a_{s,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_b + C}\right) \quad (4.2.2.7)$$

$$\Delta P_{MD} = P_{f,b} - P_{s,b} = a_{f,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) - \exp\left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C}\right) \quad (4.2.2.8)$$

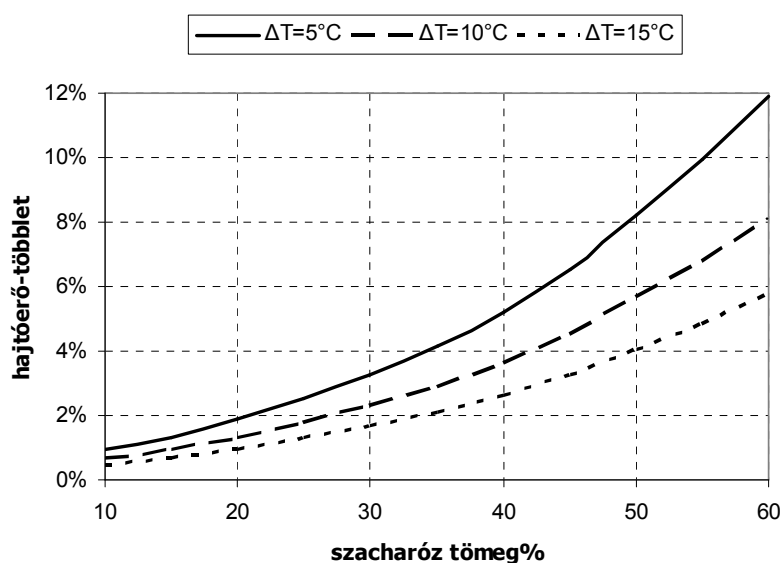
$$\begin{aligned} \Delta P_{KO} - (\Delta P_{OD} + \Delta P_{MD}) &= \\ &= a_{f,b} \left[\exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) - \exp\left(A - \frac{B}{T_b + C}\right) - \exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) \right] - a_{s,b} \left[\exp\left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C}\right) - \exp\left(A - \frac{B}{T_b + C}\right) \right] + \\ &+ \exp\left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C}\right) \end{aligned}$$

Mivel OD alkalmazásakor az ozmotikus közeg hőmérséklete jelen esetben azonos az MD során a hideg oldalon alkalmazott hőmérséklettel ($T_{s,b} = T_b$), ezért a fenti összefüggés tovább egyszerűsíthető:

$$\Delta P_{KO} - (\Delta P_{OD} + \Delta P_{MD}) = (1 - a_{f,b}) \exp\left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C}\right) \geq 0 \quad (4.2.2.9)$$

A (4.2.2.9) egyenlet tehát matematikailag is igazolja a kombinált eljárással elérhető hajtóerő-többlet létezését minden olyan esetben, amikor $a_{f,b} \neq 1$, vagyis ha a primer oldalon nem tiszta vizet keringetünk.

A hajtóerőben mérhető átlagos eltérés az alkalmazott hőmérséklet-különbség csökkentésével folyamatosan nő, amely az OD és az MD összegzett hajtóereje, illetve a kombinált művelet hajtóereje közötti különbség százalékos mértékében követhető nyomon (4.2.2.3 ábra). A kombinált eljárással tehát az egyes részfolyamatok hajtóerejét nem csupán összegezzük, hanem hajtóerő-többletet „állítunk elő”. Míg 5 °C-os hőmérséklet-különbség alkalmazása esetén ez a többlet eléri a 12 %-ot, addig 15 °C-os hőmérséklet-különbség esetén ennek csupán a fele.

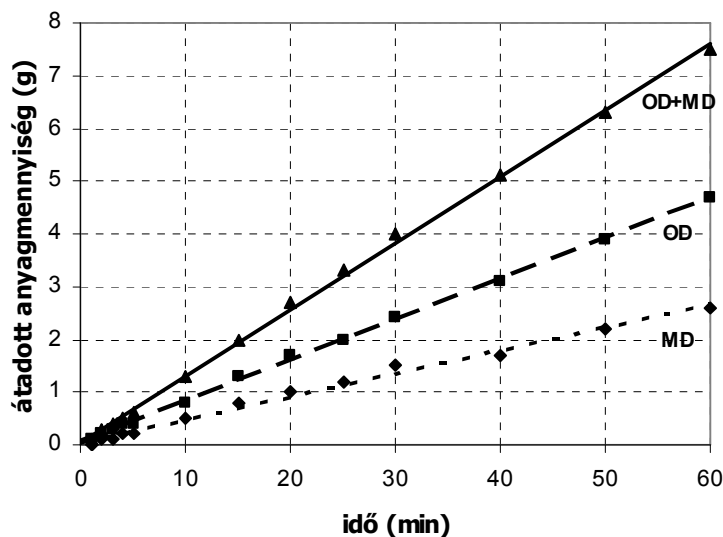


4.2.2.3 ábra: A kombinált eljárás hajtóerő-többlete az OD + MD összegzett elméleti hajtóerejéhez képest

Elméleti vizsgálataim során megállapítottam, hogy a (DC)MD és az OD megvalósítható egy műveleti egységben, miáltal az egyes folyamatok hajtóerőit összegezni (sőt, ezen túl is növelni) lehetséges, azaz e membrános műveltek – előremutató művelettani és minőségi jellemzőik megtartásával – tovább intenzifikálhatók. Mivel a szekunder oldalon keringetett CaCl_2 oldat vezetőképessége maximumot ér el 25 °C-on (3.1.3 táblázat), várhatóan nem kell számolnunk az összegzett polarizációs hatások fokozódásával a tiszta oldószert alkalmazó MD és az OD összekapcsolásával. A következőkben a fentiek igazolására modellkísérletekben is bizonyítani igyekeztem a kombinált művelet létjogosultságát és előnyeit.

4.2.3 MODELLOLDAT KONCENTRÁLÁSA KOMBINÁLT MŰVELETTEL

Az elméleti megállapítások igazolására szacharóz modelloldat rövid időtartamú koncentrációját hajtottam végre egyrészt az egyes működtetési típusok, illetve azok együttes alkalmazhatóságának vizsgálatára kísérleti rendszerünkben. A további kísérletek során a C068 jelű, kapilláris membrán kontaktort használtam, az általa elérhető magasabb, megbízhatóbb fluxus-értékek és a rugalmasabb kezelhetőség okán. Az említett membrán-szeparációs eljárások kombinálhatósága a gyakorlatban is igazolást nyert egy óras időtartamú koncentrációs kísérletekben, ahol 10 tömeg%-os kezdeti koncentrációjú szacharóz modelloldat koncentrációját végeztem el MD, OD, illetve a kombinált művelet alkalmazásával. A mérési eredmények egyértelműen igazolják azon feltételezést is, hogy a részműveleteknél nagyobb hatékonyságú művelet kialakítására nyílik lehetőség azok kombinált működtetésével (4.2.3.1 ábra). A koncentrációs előkísérletek során nagymértékű polarizációs hatásból eredő fluxus-változás nem volt megfigyelhető, illetve az ozmotikus oldat esetleges visszakeveredésére sem utalt jel a koncentrálandó oldat vezetőképességének mérésekor. Utóbbi paraméter átlagos értéke 260 ± 53 mS volt.



4.2.3.1 ábra: Az egyes üzemmódokban átadott anyagmennyiség változása rövid időtartamú koncentrációs kísérletekben

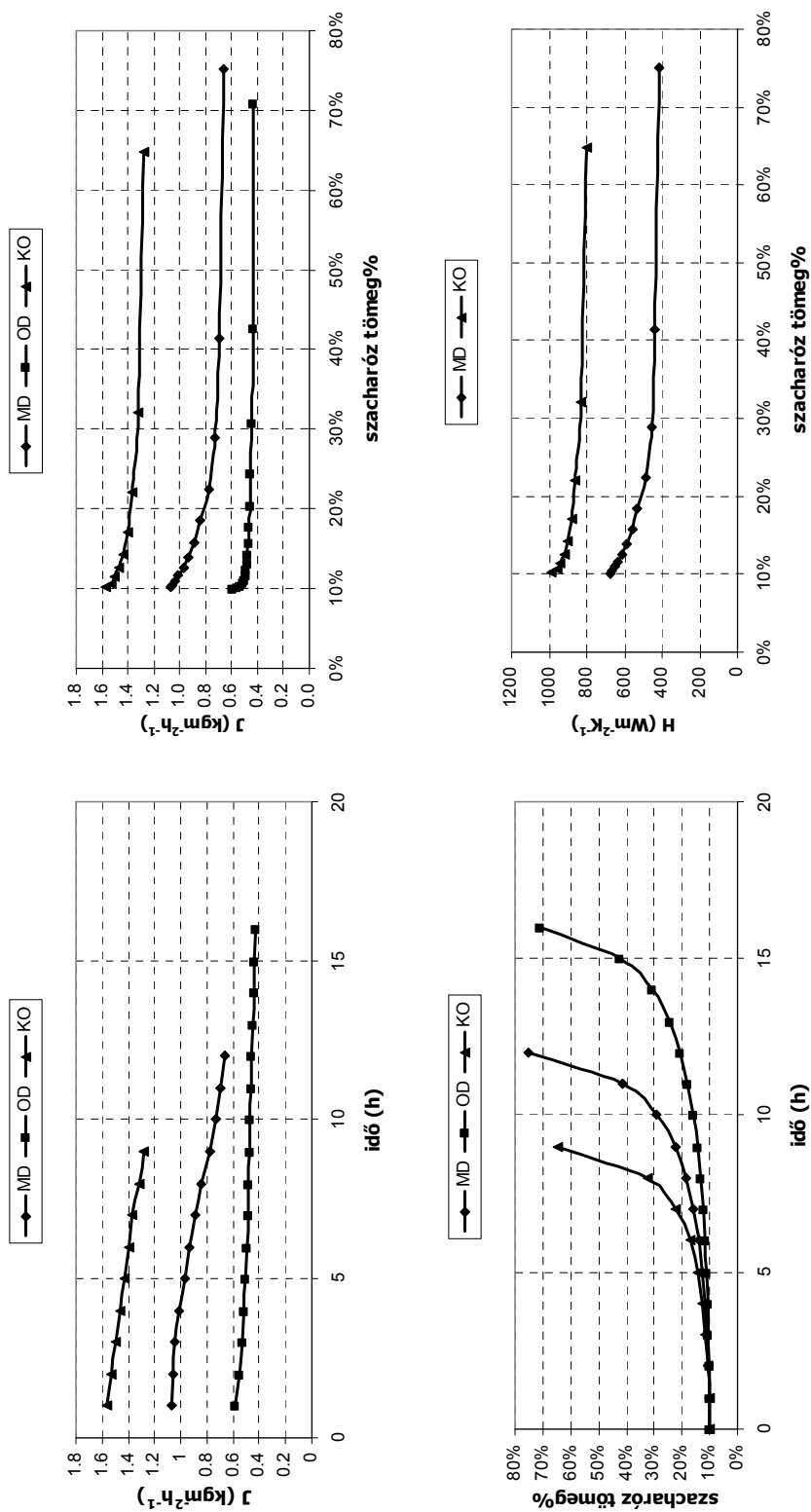
A 4.2.2.1 táblázatban rögzített műveleti paraméterek beállításával szacharóz modelloldatok teljes (min. 60 tömeg%-ra történő) koncentrációját végeztem el. MD alkalmazásával 12, OD-val 16, míg kombinált működtetéssel 9 óra üzemidő alatt értem el a kívánt koncentrációt, melynek során a műveleti paraméterek változását a 4.2.3.2 ábra mutatja.

4.2.3.1 táblázat: A legfontosabb mért paraméterek értéke az egyes eljárások alkalmazásakor

	MD	OD	KO
J ($\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	$0,891 \pm 0,124$	$0,486 \pm 0,034$	$1,429 \pm 0,078$
K ($10^{-4} \text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	$2,203 \pm 0,230$	$2,163 \pm 0,126$	$2,240 \pm 0,082$
H ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)	$37,3 \pm 5,2$		$59,8 \pm 3,2$
Q (Wm^{-2})	$559,2 \pm 77,5$		$897,2 \pm 48,7$

A koncentráció során az idő előrehaladtával a primer oldali koncentráció növekedésével egyre kisebb fluxus-értékeket mértem (4.2.3.1 táblázat). Utóbbi paraméter átlagos értéke kombinált üzemeltetés alkalmazásakor az MD-val elérhető fluxus 160%-a, míg az OD-val mért érték 294%-a. Ezen észrevétel megfelel az egyes működtetési módok hajtóerejének vizsgálatokkor tett megállapításnak, továbbá előzetesen azt is jelzi számunkra, hogy a polarizációs hatások mértéke a primer közeg folyamatosan növekvő viszkozitása ellenére sem válik meghatározóvá. Utóbbi észrevételt megerősíti továbbá az összegzett tömegátadási együttható (K) értékének állandósága is.

A kombinált üzemeltetéssel a membránon keresztül átadott hőmennyiség (Q) az MD esetben számított értékhez képest 60 %-kal nagyobb, amely fokozottan indokolttá teszi teljes hosszban termosztált modulok alkalmazását a környezettel történő hőcsere, és az ebből adódó hőveszteség kiküszöbölésére. A fenti paraméterek meghatározásának metodikáját ld. a 3.3 fejezetben.



4.2.3.2 ábra: A műveleti paraméterek változása modelloldatok teljes koncentráltása esetén

4.2.4 POLARIZÁCIÓS HATÁSOK

Az előző fejezetben mérési eredményekkel alátámasztva igazoltam a műveleti paraméterek direkt hatását a fluxusra. Membrános eljárások során azonban számolnunk kell olyan rejtett tényezők jelenlétével is, melyek szintén hatással lehetnek az eljárás hatékonyságára. Ilyen paraméterek a résztvevő vizes oldatok fizikai állapotjellemzői, melyek közvetlenül meghatározzák a membránfelületen kialakuló hőmérséklet- és koncentráció-profil. Ezen tényezők integrálása tovább bonyolítja az anyagátadási modellt, hatásuk kvantitatív leírása azonban elengedhetetlen az eljárás értelmezéséhez.

Növekvő primer oldali koncentráció nagyobb viszkozitású oldatot eredményez, következésképpen nagyobb mértékű polarizációt generál, míg a vizes fázis hőmérsékletének megváltoztatása döntő mértékben befolyásolja a határfelületi hőmérséklet- és koncentráció-profil a megváltozott fluxus révén. A polarizációs effektus mennyiségi leírásában tehát az alkalmazott membrános eljárások hő- illetve tömegátadásának kölcsönhatása is benne foglaltatik.

Feltételezve a teljes műveleti egység adott hőmérsékleten történő termosztaltságát, azaz elhanyagolva a hőmérséklet-polarizációs hatást, a koncentráció-polarizációs hatás a következőképpen definiálható:

$$E_{CP} = 1 - \frac{\Delta P_{m,T}}{\Delta P_b} \quad (4.2.4.1)$$

$\Delta P_{m,T}$ • izoterm körülményekre megállapított membránfelületi vízgőznyomás-különbség

A fentiek analógiájára, a hőmérséklet-polarizációs hatás definíciója, a koncentráció-polarizáció elhanyagolásával:

$$E_{TP} = 1 - \frac{\Delta P_{m,C}}{\Delta P_b} \quad (4.2.4.2)$$

$\Delta P_{m,C}$ • fázisban mért koncentrációkra megállapított membránfelületi vízgőznyomás-különbség

A primer oldali hajtóerő-csökkenés a polarizációs hatások eredményeként:

$$E_{P,f} = \frac{P_{f,b} - P_{f,m}}{\Delta P_b} \quad (4.2.4.3)$$

A polarizációs hatások okozta szekunder oldali hajtóerő-csökkenés:

$$E_{P,s} = \frac{P_{s,m} - P_{s,b}}{\Delta P_b} \quad (4.2.4.4)$$

A teljes polarizációs effektus révén bekövetkezett hajtóerő-csökkenés tehát a következőképpen számítható:

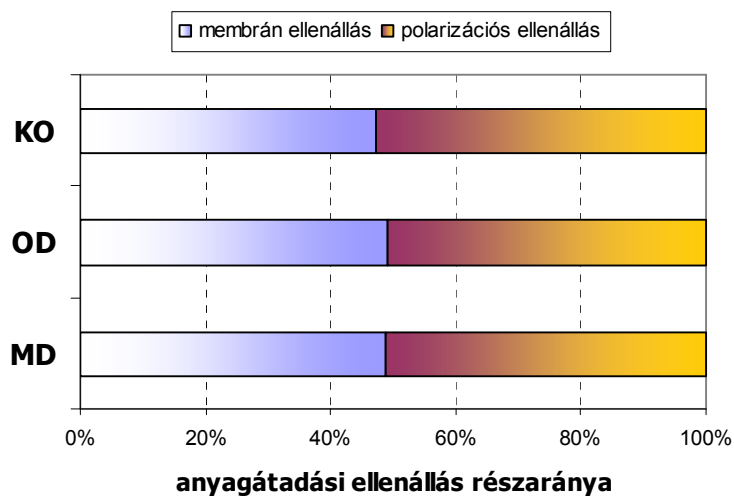
$$E_P = E_{P,f} + E_{P,s} = 1 - \frac{\Delta P_m}{\Delta P_b} \quad (4.2.4.5)$$

A membrán határfelületi anyagátadási ellenállást kifejező k_p érték a membrán tömegátadási együttható (k_m) ismeretében a következőképpen számítható:

$$k_f + k_s = k_p = \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{k_m} \right)^{-1} \quad (4.2.4.6)$$

Megfelelően alacsony ($\Delta T_b = 4\text{--}7^\circ\text{C}$) kétoldali hőmérséklet-különbség alkalmazásával a hőmérséklet-polarizációs hatás nem mutatkozik a mért fluxus-értékekben, melyek nagy megbízhatósággal adott értéken állandósulnak, és melyből K – jelen esetben k_m -nek megfeleltethető – értéke $(2,02 \pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{Pa}$ -nak adódik. A membrán tömegátadási együttható meghatározása primer és szekunder oldalon egyaránt tiszta vízzel működtetett MD segítségével történt, célszerűen azon rendszerállapotok esetében számított K értékek megállapításával, ahol a hőmérséklet-polarizációs hatás elhanyagolhatónak tekinthető. Mivel a membrán mindkét oldalán tiszta oldószert keringetünk, a koncentráció-polarizáció eleve kizárt, tehát ebben az esetben az anyagátadás egyetlen ellenállásának a membrán saját ellenállását tekinthetjük ($K = k_m$).

Mindezek után módunkban áll összevetni a membrán határfelületi anyagátadási ellenállását (más néven: polarizációs hatásból eredő ellenállás) és a membrán saját ellenállását az egyes alkalmazási típusokban.



4.2.4.1 ábra: A teljes anyagátadási ellenállás megoszlása az egyes üzemeltetési típusok esetében

A 4.2.4.1 ábráról megállapítható, hogy a polarizációs hatásból eredő és a membrán saját (anyagi minőségéből fakadó) ellenállása mindhárom üzemeltetési típus esetében jó közelítéssel azonos megoszlású tényezők, melyből azt a lényeges következtetést

vonhatjuk le, hogy e membrános eljárások kombinálása nem jár együtt a polarizációs effektus összeadódásával, éppen ellenkezőleg, a fent említett ellenállási arányok lényegében változatlanok maradnak. A fluxus nem csökken le radikálisan a koncentráls végző szakaszában, amikor a primer közeg viszkozitása hirtelen nagymértékben megnő, tehát a primer oldali koncentráció-polarizációs hatás növekedése elhanyagolható mértékűnek tekinthető a teljes üzemi idő zömében, az indító szakasz kivételével egészen az állandósult állapot eléréséig.

Bármely üzemeltetési típust alkalmazzuk, az egyes fázisok belsejében meglévő vízgőznyomás-különbségnek csak egy bizonyos része hasznosul, más szóval az effektív hajtóerő (ΔP_m) értéke minden esetben kisebb az elméleti hajtóerő értékénél, és az egyes műveleti típusok hatásfoka a következőképpen definiálható:

$$\varphi_{eff} = \frac{\Delta P_m}{\Delta P_b} \quad (4.2.4.7)$$

$$\varphi_{MD} = \frac{a_{f,m} P_{T_f}^* - P_{T_s}^*}{a_{f,b} P_{T_f}^* - P_{T_s}^*} \quad (4.2.4.8)$$

$$\varphi_{OD} = \frac{a_{f,m} - a_{s,m}}{a_{f,b} - a_{s,b}} \quad (4.2.4.9)$$

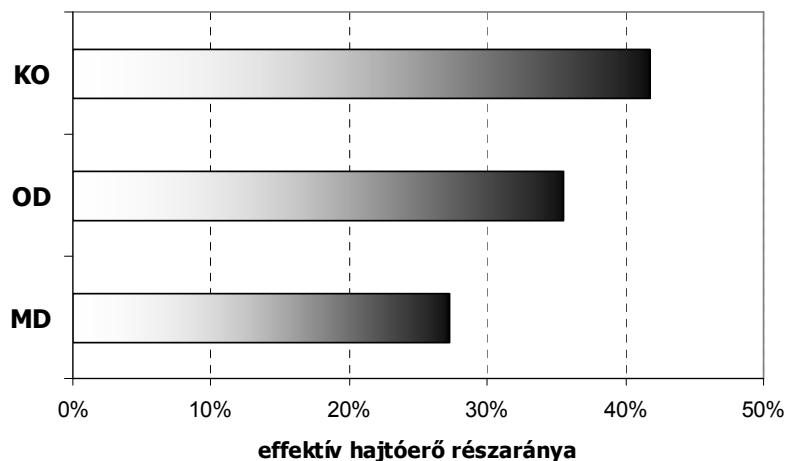
$$\varphi_{KO} = \frac{a_{f,m} P_{T_f}^* - a_{s,m} P_{T_s}^*}{a_{f,b} P_{T_f}^* - a_{s,b} P_{T_s}^*} \quad (4.2.4.10)$$

Abban az esetben sem csökken számottevően az összegzett ellenállás, amikor szekunder oldali polarizációval nem kell számolnunk (MD alkalmazások), melyből arra következtethetünk, hogy az anyagátadás sebesség-meghatározó tényezője mindegyik működtetési típus esetében a kétoldali hőmérséklet-polarizációs ellenállás ($E_P \approx E_{TP}$).

A (4.2.4.2) összefüggés értelmében kétoldali izokratikus áramlási zónákra ΔP_m értéke számítható, melyből az adott üzemeltetési típusra az effektív hajtóerő-résarány (a művelet hatékonysága) meghatározható a (4.2.4.11) egyenlet alapján.

$$\varphi_{eff} = \frac{\Delta P_{m,C}}{\Delta P_b} = 1 - E_{TP} \quad (4.2.4.11)$$

A 4.2.4.2 ábra szemléletesen bemutatja, hogy a kombinált művelet segítségével elérhető effektív hajtóerő-résarány (41,8%) felülmúlja mind az MD-vel (27,2%), mind az OD-vel (35,6%) elérhető értéket. Mindez más olvasatban azt jelenti, hogy az utóbb említett önálló műveletek kombinálásával egy azoknál lényegesen nagyobb hatékonyságú kombinált műveleti egység kialakítására nyílik lehetőség.



4.2.4.2 ábra: Az effektív hajtóerő részarányának változása az egyes üzemeltetési típusok esetében

A MD és az OD együttes alkalmazásával tehát olyan technológiát sikerült kialakítani, ahol a primer oldat koncentrációja jelentősen rövidebb idő alatt megvalósítható, az egyes műveletek hajtóerejének összegénél nagyobb vízgőznyomás-különbséget létrehozva az alkalmazott hidrofób membrán két oldalán. A polarizációs hatások változatlan hatása

mellett sikerült a kombinált részműveletek előnyeit megtartó, hatékony és ugyanakkor kíméletes műveletet kifejleszteni.

A következőkben gyümölcslevek koncentráálásával teszteltem az elméletben megtervezett, és a gyakorlatban modelloldatok koncentrálásában igazoltan hatékony kombinált OD/MD eljárás hatékonyságát és aromamegtartó képességét.

4.3 GYÜMÖLCSLEVEK KONCENTRÁLÁSA KOMBINÁLT MŰVELETTEL

A kombinált DCMD/OD eljárással almalé koncentrációját végeztem el: 15 óra üzemidő alatt elértem a kívánt 55 tömeg%-os töménységet. Megállapítottam, hogy az így előállított koncentrátum minősége kiváló (organoleptikus bírálat) és a nyers gyümölcsle aroma-tartalmát is jó hatékonysággal megőrzi (gázkromatográfiás vizsgálat). E művelettel bogyós gyümölcslevek kíméletes koncentrációját is sikerrel kiviteleztem [1, 3].

Miután elméleti számításaim és szacharóz modelloldat segítségével végrehajtott próbakísérletek alapján az OD és a DCMD kapcsolt működtetése kivitelezhetőnek bizonyult, gyümölcslevek koncentrációján, illetve a koncentrátum minőségi analízisének (eltarthatósági vizsgálat, érzékszervi bírálat, aromaanyagok visszatartása) keresztül kívántam a gyakorlatban igazolni a tesztüzem megállapításait.

4.3.1 ALMALÉ KONCENTRÁLÁSA

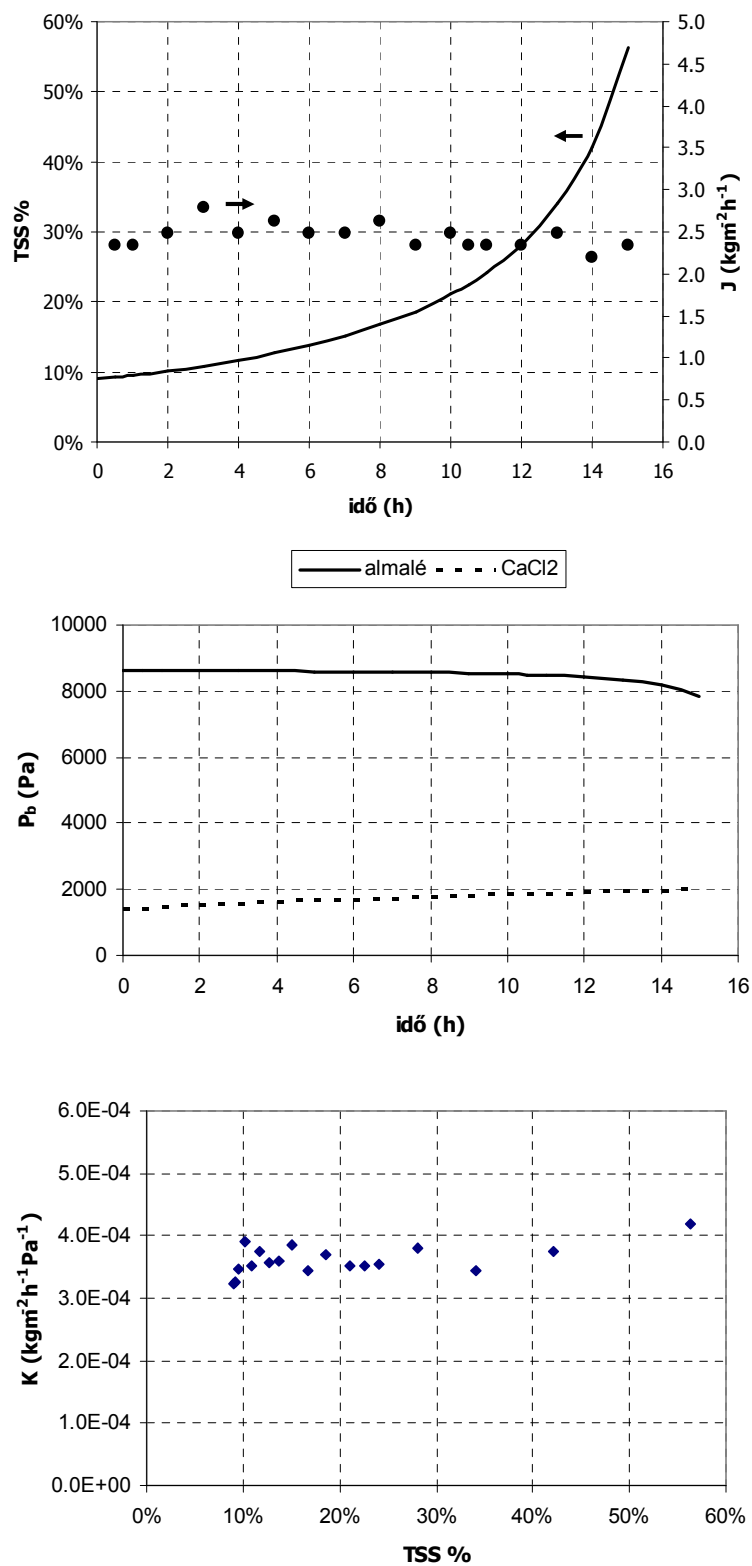
Az előzőekben ismertetett kombinált membrános eljárással elvégeztem tükrösre szűrt almalé koncentrációját a modelloldat koncentrációjakor optimalizált műveleti paraméterek beállításával. A koncentrációs kísérlet 15 órás üzemidő alatt sikeresen végbement a 4.3.1.1 táblázatban látható üzemi paraméterek mellett.

Amint az a 4.3.1.1 ábrán látható, a modelloldattal végzett előkísérletek analógiájára ez esetben sem fokozódott a polarizációs eredetű anyagátadási ellenállás a koncentrációs folyamat előrehaladtával, a fluxus- és a tömegátadási együttható értékei is közelítőleg adott értéken állandósultak a művelet egészének ideje alatt. A művelet hajtóereje a koncentrációs során folyamatosan csökkent a résztvevő oldatok szimultán koncentráció-változása okán (primer oldalon 9,3, szekunder oldalon 29,9 %-kal), mely összességében 19,4 %-os fázisbeli hajtóerő-csökkenést eredményezett. A mért fluxus-értékek szélsőértékeiben megfigyelhető eltérés (21,1 %) utóbbi értéknek megfeleltethető.

4.3.1.1 táblázat: Almalé koncentrálsának üzemi paraméterei

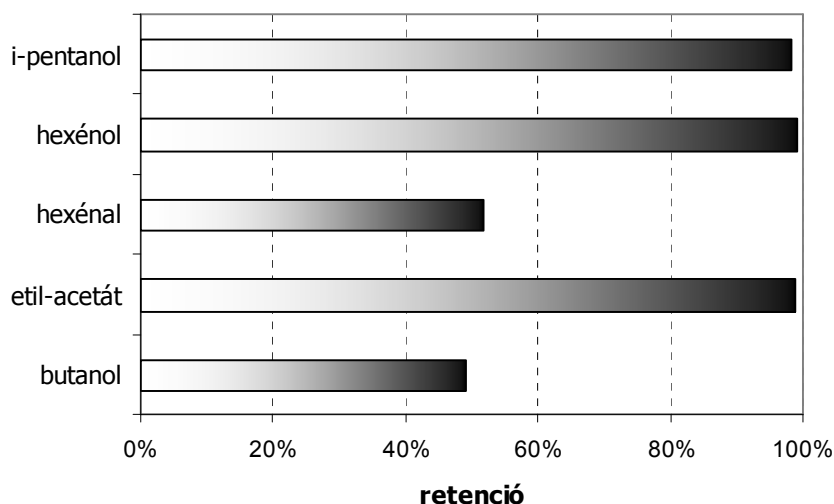
Primer közeg	Almalé (szűrt)
Szekunder közeg	CaCl ₂
Szekunder közeg koncentrációja (tömeg%)	40
Kezdeti primer oldali szárazanyag-tartalom (tömeg%)	9,0
Primer közeg hőmérséklete (°C)	40
Szekunder közeg hőmérséklete (°C)	25
Térfogatáram (cm³ min⁻¹)	55
Koncentráls időtartama (h)	15
Végső primer oldali szárazanyag-tartalom (tömeg%)	56,3
J (kgm⁻²h⁻¹)	2,45 ± 0,11
K (10⁻⁴ kgm⁻²h⁻¹Pa⁻¹)	3,64 ± 0,18
ΔP_b (kPa)	6,75 ± 0,28

Mint azt a korábbiakban említettem, a gyümölcsle-koncentrátumokat előállító technológiák minimálisan 55-60 tömeg%-os végkoncentrációkat céloznak meg, ugyanis az általános elfogadott eltarthatósági kritérium szerint ezen koncentráció-érték felett a termék mikrobiológiai stabilitása hűtés nélkül is biztosítható. Az általam előállított almalé-koncentrátumot 3 hónapon keresztül szobahőmérsékleten tároltam, majd a tesztidőszak letelte után tulajdonságait összevetettem a frissen előállított termék hasonló jellemzőivel. Megállapítottam, hogy a koncentrátum szemmel láthatóan mikrobiológiailag stabil maradt, benne lebegőanyagok kiválása nem volt tapasztalható.



4.3.1.1 ábra: Almalé koncentrációja kombinált művelettel

Az eljárás aromatartó jellegének igazolására megvizsgáltam az almaaroma-komplex öt jellemző összetevőjének retencióját a koncentrátumban. A gázkromatográfiás vizsgálathoz megfelelő oldószer megválasztása az elemzés döntő jelentőségű eleme. Az extrahálni kívánt vegyületek ismeretében megválasztott oldószernek közül a dietil-éter bizonyult a legelőnyösebbnek alkalmazhatónak, mely kellő mennyiségben és jól értékelhetően oldott ki aromaanyagokat a mintából.



4.3.1.2 ábra: Almalé aroma-anyagainak retenciója a koncentrátumban

A főbb aromaanyag-komponensek közül kiválasztott öt meghatározó vegyület retenciója legalább 50% minden esetben, míg az etil-acetát, a hexénol és az i-pentanol közel 100%-ban visszatartható (4.3.1.2 ábra). A tény, hogy az almalé aroma-komplex összetevőinek zöme a koncentrátumban tartható még ilyen hosszú idejű művelet esetében is, jól példázza az eljárás kíméletes voltát.

4.3.2 ALMALEVEK ÉRZÉKSZERVÍ BÍRÁLATA

A 2.2 fejezetben leírt fogalmi meghatározások szerint a kapcsolt OD/MD eljárással, helyben készített, szűrt és enzimkezelt almaléből előállított koncentrátumból visszahígított gyümölcsle érzékszervi bírálatát különbségek kimutatására szolgáló, rangsorolós vizsgálattal végeztem (érzékszervi tulajdonságok mennyiségi értékelése sorrendi skála segítségével), ahol a rangsorolási számokat páros t-próba statisztikai módszerrel összegeztem. Statisztikai számításaimat Microsoft Excel táblázatkezelő program segítségével végeztem. Az érzékszervi bírálat körülményeinek kialakításánál minden tekintetben a vonatkozó, hatályos szabványok (Élelmiszerek érzékszervi vizsgálati módszerei. Rangsorolás – MSZ 7304-7:1980; Alkoholmentes üdítőital. Érzékszervi pontozásos bírálat – MSZ 21338-2:1986) szerint jártam el.

A vizsgálat 13 bíráló részvételével zajlott, akik az öt darab, kódszámmal ellátott mintát véletlenszerű sorrendben, egymás után kóstolták. Feladatuk a minták megadott szempontok szerinti sorrendbe állítása volt, fenntartva a lehetőséget számukra az adott szempontból megkülönböztethetetlen minták megjelölésére. A bírálati szempontok a következők voltak:

- szín (a bíráló szubjektív véleménye a színhatásról);
- aroma (a bíráló szubjektív véleménye az íz- és illat összhatásáról);
- elfogadás (a bíráló szubjektív véleménye a termék fogyasztói elfogadhatóságáról).

A vizsgálatba vont almalé minták közül „A” jelzéssel szerepelt a 4.2 fejezetben ismertetett membrános eljárással előállított koncentrátumból visszahígított gyümölcsle, míg B–E jelzéssel kereskedelmi forgalomban kapható, hagyományos eljárással előállított gyümölcslevek szerepeltek, célszerűen 2-2 minta célzottan az alsó (B, E), illetve a felső árkategóriából (C, D). A bírálók nem állapítottak meg szignifikáns különbséget

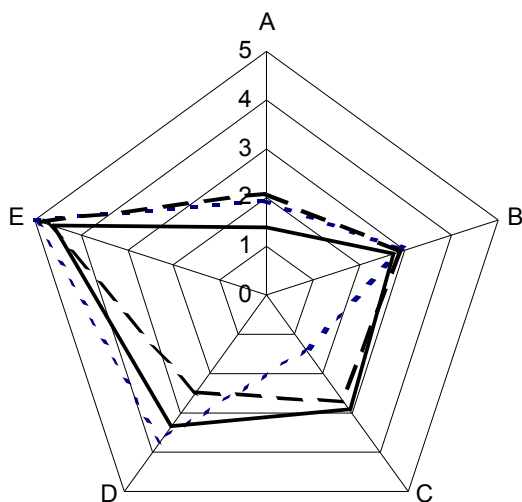
- szín tekintetében az A és a C;
- aroma tekintetében a B és a C/D, a C és a D;
- elfogadás tekintetében az A és a B/C/D, a B és a C/D, a C és a D minták között.

4.3.2.1 táblázat: Vizsgálatba vont minták egyezése adott paraméter tekintetében

	A	B	C	D	E
A		♦	♠ ♦	♦	
B			♣ ♦	♣ ♦	
C				♣ ♦	
D					
E					

♠ - szín; ♣ - aroma; ♦ - elfogadás

A fenti megállapításokat összegezve megállapítható, hogy a membrános eljárással előállított gyümölcsle és a felső árkategóriás bolti gyümölcslevek között a bírálók nem találtak érzékelhető minőségi különbséget elfogadás tekintetében, míg az alacsony, illetve a magas árkategóriájú gyümölcsleveket egyértelműen meg tudták különböztetni egymástól (4.3.2.1 táblázat).



- - - szín — aroma - - - elfogadás

4.3.2.1 ábra: Páros t-próba módszer értékelése

A vizsgálat számszerű eredményeinek értékelésekor megállapítható, hogy az „A” jelű minta mindössze a szín tekintetében szorult az abszolút sorrend 2. helyére (amint azt a 4.3.2.1 táblázatban látjuk, szignifikáns különbség e paraméter tekintetében sincs az e tekintetben előbbre rangsorolt „C” mintához képest), míg aroma és elfogadás szempontjából is a legjobbnak bizonyult (4.3.2.1 ábra). A bírálói észrevételek alapján tehát a kombinált membrános eljárással előállított gyümölcsle egyértelműen összevethető a legmagasabb árkategóriájú, hagyományos eljárással készített bolti almalevekekkel, miközben a művelet környezetbarát, kíméletes és energiatakarékos mivolta piaci előnyt és vonzó technológiai alternatívát kínál az élelmiszeripar számára.

4.3.3 BOGYÓS GYÜMÖLCSLEVEK KONCENTRÁLÁSA

A fenti rendszerben más gyümölcslevek koncentrációja is problémamentesen, nagyfokú polarizációs hatások jelenléte nélkül megvalósítható. Amint azt a 4.3.3.1 táblázatban összefoglaltam, laboratóriumunkban előállított, szűrt, enzimekelt bogyós gyümölcslevek (málnalé, piros- és fekete ribizlilé) sikeres koncentrációját végeztem el az almalé koncentrációjához alkalmazott kombinált módszerrel. A kívánt 55-65 tömeg%-os koncentrációt 14-17 üzemóra alatt sikerült elérnem, miközben a művelet fluxusa málna- és piros ribizlilé koncentrációjához nem változott 7 %-nál nagyobb mértékben a mért értékek átlagában.

4.3.3.1 táblázat: Bogyós gyümölcslevek koncentrációja kombinált művelettel

			
Primer közeg	Málnalé (szűrt, enzimekelt)	Piros ribizlilé (szűrt, enzimekelt)	Fekete ribizlilé (szűrt, enzimekelt)
Szekunder közeg	CaCl ₂ , 6M	CaCl ₂ , 6M	CaCl ₂ , 6M
Kezdeti primer oldali szárazanyag-tartalom (%)	7,5	8,9	13,1
ΔT_b (°C)	15	15	15
Műveleti időtartam (h)	17	16	14
Végso primer oldali szárazanyag-tartalom (%)	58,8	63,1	60,1
J (kgm ⁻² h ⁻¹)	2,66 ± 0,18	2,57 ± 0,07	2,03 ± 0,69
K (10 ⁻⁴ kgm ⁻² h ⁻¹ Pa ⁻¹)	1,54 ± 0,20	1,73 ± 0,18	1,94 ± 0,48

E kombinált membrános eljárás – relatíve magas működtetési költsége ellenére – a legvonzóbb alternatívát kínálja hőérzékeny oldatokból történő szelektív vízelvonásra. E művelet általa úgy válik lehetségessé, hogy a végtermék alig veszít kezdeti aromatartalmából, ráadásul nagyon kis méretű oldott anyagok is a koncentrátumban tarthatók. Mindemellett, amíg viszonylag alacsony nyomáson kivitelezhető, az RO tekinthető a legolcsóbb eljárásnak alacsony oldott anyag-tartalmú gyümölcslevek töményítésére. A membrán pórusméretének helyes megválasztásával biztosítható az illó- és nem-illó íz- és illatanyagok, illetve az esszenciális nyomelemek retenciója. Ha azonban az RO-t csak mint előtöményítő eljárást használjuk, utána kombinált MD/OD-t kapcsolva, a minőségi mutatók megtartásával jelentősen fokozhatjuk az így kialakított integrált membrános eljárás gazdaságosságát.

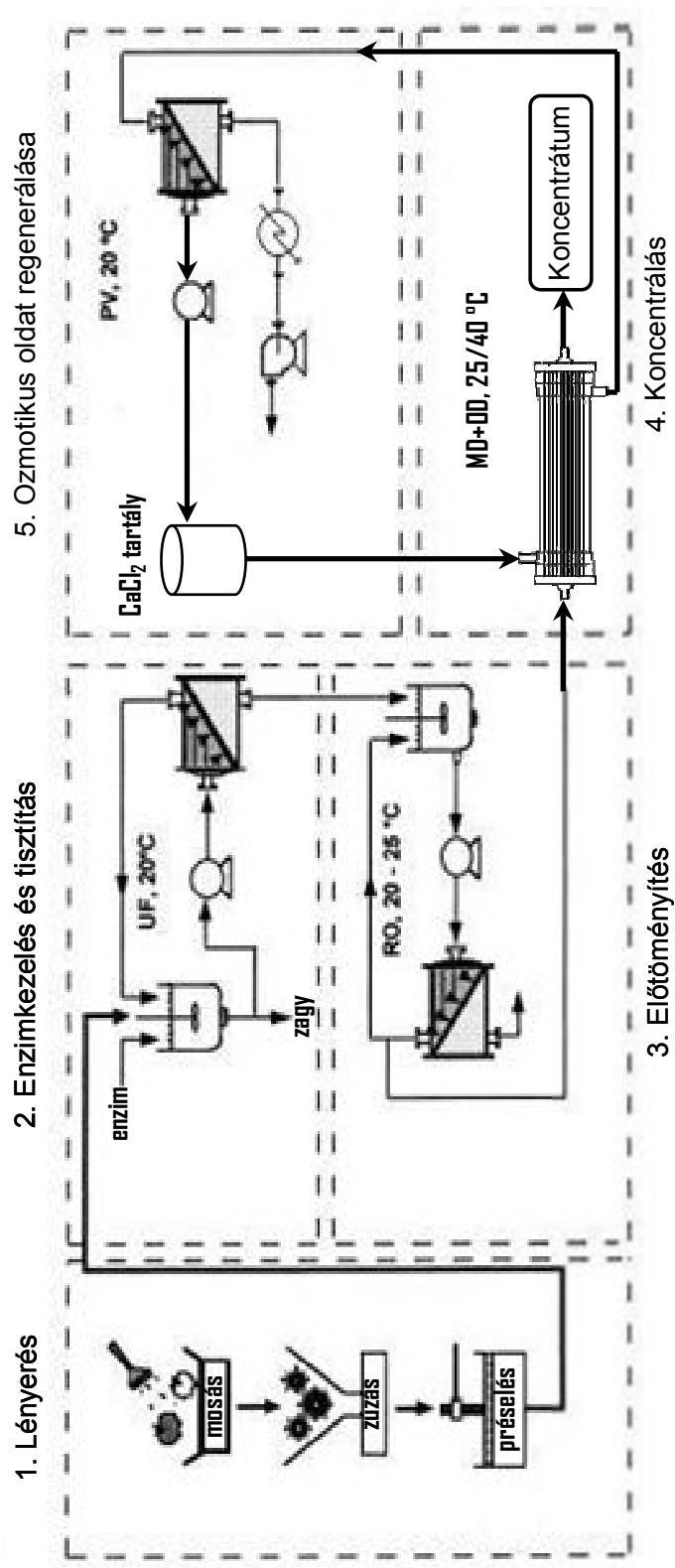
4.4 INTEGRÁLT MEMBRÁNOS ELJÁRÁS KIALAKÍTÁSA

Az OD/DCMD kombinálásával kialakított koncentrálni részfolyamat technológiába illesztésével ötlépes integrált membrános eljárást állítottam össze gyümölcsök teljes feldolgozására és gyümölcslé-koncentrátum előállítására. Az elvégzett gazdaságossági elemzés kimutatta, hogy a membrános technológia bevezetésének megtérülési ideje a hagyományos technológiával összemérhető, miközben az így nyert koncentrátum megőrzi a nyers gyümölcslé minőségi tulajdonságait [3, 4].

Az előzőekben kidolgozott eljárás technológiába illesztésével ötlépes integrált membrános eljárást állítottam össze, ahol a tükrösre szűrt gyümölcslé teljes koncentrálna e kombinált művelet segítségével végezhető el, kapilláris membrán kontaktorban.

Ezen integrált membrános eljárás elemei (4.4.1.1 ábra):

- 1) lényerés;
- 2) enzimkezelés és tisztítás (enzim-membrán bioreaktorban);
- 3) előtöményítés (RO-val ~25 tömeg%-ra);
- 4) koncentrálna (MD és OD kombinálásával kialakított műveleti egységben);
- 5) ozmotikus oldat regenerálása (pervaporációval).



4.4.1.1 ábra: Integrált membrános eljárás gyümölcslevek koncentráálására

4.4.1 AZ INTEGRÁLT MEMBRÁNOS ELJÁRÁS ELEMEI

A membrános technikák integrálásával kialakított rendszer bevezető munkafázisa, a ***lényerés*** a hagyományos gyümölcsle-előállítási technológiából került átvételre (bővebben ld. 2.3 fejezetben), mely három műveleti lépésben – mosás, zúzás, lényerés – állít elő a feldolgozásra kész gyümölcsökből kolloid szuszpenzió formájában nyers gyümölcslevet.

Az ***enzimkezelési és tisztítási*** munkafázis szimultán technológiai megvalósításban, egyetlen műveleti egységben történik, melyet az enzim-membrán bioreaktor (EMBR) megnevezéssel illetünk. E konfigurációban a nyers gyümölcsle szűrése és az enzim visszaforgatása egyaránt megoldható, következésképpen a működtetési költség lecsökken, kevesebb hulladék keletkezik, továbbá a reakció hozama is megnövelhető. Az élelmiszerek enzimatisz feldolgozásának alacsony hőmérsékleten jellemzően magas a reakció-specifikussága, a kívánt termék megfelelő konverzióban történő előállítása azonban gyakran kedvezőtlen körülmények között lehetséges (pl. termékkinhibíció fellépése pektináz enzimek alkalmazásakor). E hátrány kiküszöbölésére ezen reakciókat általában olyan rendszerben hajtják végre, ahol egy vagy több termék folyamatos elvétele lehetséges a reakcióelegyből valamely membrános eljárással. A membrános műveletek az enzimes technológiák rugalmasabbá tételéhez is hozzájárulhatnak. Az enzimek élettartama membrán reaktorban vagy újrahasznosítva jelentősen megnövelhető, miáltal azok gazdaságosabban használhatók fel.

A gyümölcslevek koncentrálására általánosan alkalmazott hagyományos eljárás, a bepárlás, magas hőmérsékleten működtethető és energiaigénye is jelentős. Az RO a legkedvezőbb membrános alternatívát kínálja gyümölcslevek szobahőmérsékleten történő ***előkoncentrálására***, mivel e művelettel a hőkárosodás mértéke minimalizálható, továbbá alacsonyabb beruházási és működtetési költséggel üzemeltethető. RO-val azonban a leghatékonyabb technológiai megvalósításban, extrém magas nyomáson sem lehetséges 30-35 tömeg%-osnál nagyobb töménységű koncentrátum előállítása a koncentrálandó gyümölcsle magas ozmotikus nyomásának limitáló hatása miatt. Következésképpen egy

végző koncentrációs lépést mindenképpen a műveletbe kell iktatnunk, hogy a kívánt töménység elérhető legyen.

Az eltarthatósági kritériumot teljesítő **végző koncentrációt** a membrán- és ozmotikus desztilláció kombinációjával kialakított, folyamatos működtetésű műveleti egységben hajtjuk végre. E technológiai lépés bizonyítottan kíméletes és hatékony működése révén a nyers gyümölcsle aromaanyagainak zöme a koncentrátumban tartható, ugyanakkor a pasztörözés kiiktatásával sem kell a termék biológiai károsodásától tartanunk. A folyamat kettős hajtóereje lehetőséget nyújt az ozmotikus eljárásokkal elérhető hatékonyság többszörözésére, megtartva ugyanakkor annak költség-hatékony, környezetbarát és energiakímélő tulajdonságait.

Az egyes technológiai lépések funkcióját, illetve kiválasztásuk mellett szóló legfontosabb érveket az alábbiakban foglaltam össze:

- **Enzim-membrán bioreaktor**
 - enzimkezelés és szűrés egy technológiai egységben
 - megnövelt hozam és enzim-élettartam
 - kevesebb hulladék
 - segédanyagok elhagyhatók
 - rövidebb működtetési idő

- **Fordított ozmózis**
 - hőkárosodás minimalizálhatósága
 - kisebb aromaveszteség
 - energiafogyasztás és beruházási költségek csökkentése

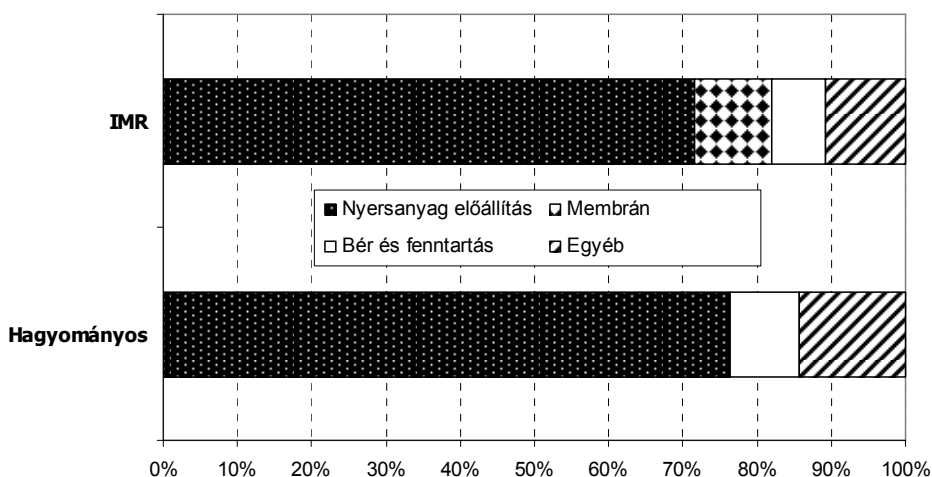
- **MD+OD kombinált műveleti egység**
 - 100%-os (elméleti) visszatartás ionokra, makromolekulákra, kolloidokra, sejtekre és egyéb nem-illó komponensekre
 - a hagyományos hőmérséklet-különbségen alapuló elválasztási műveleteknél alacsonyabb üzemi hőmérséklet és kisebb gőztér
 - minimalizált kémiai kölcsönhatás a membrán anyaga és a műveletben résztvevő közegek között
 - kisebb energia-fogyasztás és beruházási költség

- **Pervaporáció**
 - költséghatékony eljárás
 - kapilláris modulok alkalmazásával a párolgási felület nagyságrendekkel megnövelhető
 - mellékterméket nem termelő, környezetbarát technológia

4.4.2 AZ INTEGRÁLT RENDSZER KÖLTSÉGELEMZÉSE

Az előző fejezetben ismertetett, ötlépéses integrált membrános rendszer (IMR) gazdaságossági elemzését 3500 t koncentrátum/év kapacitású folyamatos üzemű rendszerre végeztem el (4.4.2.1 ábra). 65 tömeg%-os végtermék előállítását megcélózva, 9100 t/év, 25 tömeg%-os koncentrációjú, elősűrített gyümölcsle feldolgozása szükséges (10 tömeg%-os átlagos szárazanyag-tartalmú nyers gyümölcslevet feltételezve) az OD/MD kombinált rendszerben. Mindez $2 \text{ kg/m}^2\text{h}$ közepes fluxussal számolva 639 kg/h víz eltávolítását teszi szükségessé a végső koncentrálnálási lépésben, mely 320 m^2 aktív membránfelületet igényel. A folyamat jellegéből adódóan ugyanezen vízmennyiség eltávolítása történik pervaporációval az ozmotikus sóoldat regenerálása során ($5 \text{ kg/m}^2\text{h}$ fluxussal), az itt szükséges membránfelület pedig 128 m^2 . Összegezve a teljes OD-MD-PV végső koncentrációs lépés, 448 m^2 aktív membránfelülettel üzemeltethető a megkívánt kapacitás biztosításához. Integrált rendszerünk további egységei (lényerési, enzimekezelési és tisztítási, illetve előtöményítési alegységek) megegyeznek az Álvarez et al. (2000) által javasolt rendszer elemeivel. A berendezések, nyersanyagok és a termék piaci ára tekintetében a VBF SA (Oviedo, Spanyolország) adatait használtam fel. A membránárak a Microdyn Nadir GmbH-től származnak. A teljes beruházási-, illetve üzemeltetési költségek becslése Peters & Timmerhaus (1991) munkája alapján, a VBF SA-val történő folyamatos konzultáció segítségével történt.

Az éves bevétel meghatározása az aktuális uniós nagykereskedelmi ár (1,56 EUR/l koncentrátum, forrás: EuroStat, 2006) felhasználásával történt. Az éves előállítási költség az 1 tonna koncentrátumra meghatározott éves működtetési költség és az üzem éves kapacitásának szorzataként adható meg. A bruttó profit az éves bevétel, illetve az éves előállítási költség különbségeként származtatható.



4.4.2.2 ábra: A hagyományos és az integrált membrános rendszer (IMR) üzemeltetési költségarányai

Az előállítás összköltsége két alapvetően eltérő természetű költségreszre – a beruházási és a működtetési költségreszre – osztható fel (4.4.2.2 ábra). Utóbbi költségreszen belül a nyersanyag-előállítás összköltsége az általunk javasolt integrált rendszer esetében 5 %-kal kisebb a hagyományos, öt technológiai lépésben (pektin-elbontás, hűtés, flokkuláltatás, centrifugálás és szűrés) megvalósított eljáráshoz képest, melynek oka a lényegesen egyszerűbb felépítésű és üzemeltethetőségű EMBR rendszerben elérhető magasabb hozam. A működtetett rendszer rezsiköltségei lényegesen csökkenthetők a tisztán membrános eljárás alkalmazásával, és ez az arány a világpiaci tendenciák alakulásával összhangban az elkövetkező években tovább nő majd, erősítve a membrános eljárások létjogosultságát a piacon.

TECHNOLÓGIA				KÖLTSEGEK			
Hagyományos		IMR	Hagyományos	IMR	Hagyományos	IMR	
EUR	Tárolás		170000	170000	13%	13%	
	Mosás, válogatás		10000	10000	1%	1%	
	Zúzás		40000	40000	3%	3%	
	Tisztítás		640000	390000	50%	30%	
	Előtöményítés	-	RO	130000	0%	10%	
	Aroma-kinyerés	Bep. + Deszt.	-	110000	9%	0%	
	Koncentrálás	Bepálás	MD + OD	310000	24%	25%	
	Sóoldat regenerálás	-	PV	200000	0%	16%	
	Összes beruházási költség			1280000	1260000		
EUR / t	Nyersanyag előállítás		810	770	76%	73%	
	Membrán		110	110	0%	10%	
	Bér és fenntartás		100	80	9%	8%	
	Egyéb		152	115	14%	11%	
Összes működtetési költség			1062	1075			
EUR / év	Bevétel		5469000	5469000			
	Előállítási költség		3716300	3762500			
	Bruttó profit		1752700	1706500			
	Adó (20%)		350540	341300			
	Nettó profit		1402160	1365200			
	Bruttó árrés		0.32	0.31			
Éves megtérülés			31%	31%			
Megtérülési idő (év)			3.20	3.23			

4.4.2.1 ábra: Összehasonlító költségtérkép és integrált membrános módszerrel végrehajtott gyűmölcs-
koncentráció

A hagyományos és a membrános rendszer profitanalízise (4.4.2.1 ábra) szintén meggyőző adatokkal támasztja alá ezen utóbbi állítást: a nettó profit és a megtérülési idő jelen piaci körülmények között is közel azonosnak vehető mindkét előállítási rendszer esetében. A világszintű tendenciák – gondolok itt elsősorban a fokozódó gazdaságpolitikai nyomásra, illetve a fogyasztói igények átalakulására – a már jelenleg is versenyképes, modern membrános technológiák piaci pozícióját tovább erősíthetik, és mivel számolni lehet a nagyobb léptékű felhasználásból eredően a membránárak további csökkenésére, e környezetbarát technológiák minden jel szerint egyre nagyobb teret fognak hódítani a gyümölcsle-koncentráció területén, hiszen az így előállított végtermék minden lényeges elemében megőrzi a nyers gyümölcsle minőségi tulajdonságait.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám során két modern, híg vizes oldatokból történő szelektív víztávoltításra alkalmazott membrános művelet, a membrán és az ozmotikus desztilláció együttes alkalmazásának elvi lehetőségét és gyakorlati megvalósíthatóságát vizsgáltam.

A fenti műveletek ugyanazon berendezésben, azonos típusú (hidrofób, mikropórusos) membrán alkalmazásával működtethetők, ahol az eljárás hajtóerejét a membrán két oldalán kialakított vízgőznyomás-gradiens adja. MD esetén a hajtóerőt a résztvevő vizes oldatok közötti hőmérséklet-különbség létesítésével tartjuk fenn, míg OD esetén azt az egyes oldatok közötti kémiai potenciálban megjelenő eltérés biztosítja. Ezen ígéretes membrános eljárások olyan kis koncentrációban oldott hőérzékeny komponenseket tartalmazó vizes oldatok koncentrálásában lehetnek versenyképesek, mint a gyümölcslevek, ahol egyszerre nagy töménységű és kiváló minőségű termék előállítása a cél. Mivel atmoszférikus nyomáson és alacsony hőmérsékleten működtethetők, a hagyományos eljárásokhoz képest nagyságrendileg kisebb energia-befektetéssel üzemeltethetők, továbbá a membrán jelenléte kizárja a résztvevő oldatok érintkezését, 100%-os (elméleti) retenciót biztosítva ionokra, makromolekulákra, kolloidokra, sejtekre és más nem-illó anyagokra.

A műveleti paraméterek anyagátadási hatásvizsgálatából megállapítottam, hogy a művelet fluxusára az üzemi hőmérsékletnek van legnagyobb, míg a primer oldali térfogatáramnak van legkisebb hatása a változtatott paraméterek – primer oldali térfogatáram ($20\text{--}80\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$), szekunder oldali térfogatáram ($10\text{--}55\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$), műveleti hőmérséklet ($25\text{--}40\text{ °C}$), primer oldali koncentráció ($20\text{--}55\text{ tömeg}\%$) – szélsőértékei által behatárolt érvényességi tartományban. A vizsgált kétféle modul membránjának falvastagságában meglévő különbség egy nagyságrendnyi eltéréssel jelenik meg az egyes modulokkal mérhető fluxus-értékek esetében is. Ez okból a kapilláris modul alkalmazásakor jóval kifejezettebb polarizációs hatásokkal kell számolni, következésképpen a kétoldali térfogatáram fluxusra gyakorolt hatása is jóval jelentősebb a csöves modulra megállapítottakhoz képest.

A nagyobb hidraulikus átmérővel és modulkitöltési sűrűséggel rendelkező csöves modul kedvezőbb hidraulikai adottságai révén a primer oldali koncentráció negatív hatása ez esetben sokkal kevésbé kifejezett. A nagy modulhosszúság és a modultérfogathoz viszonyítottan kis térfogatáram kombinációja azonban azt eredményezi, hogy a résztvevő oldatok hőmérséklete a környezeti hőmérsékletnek megfelelően folyamatosan változik belépő hőmérséklethez képest, vagyis a művelet hajtóereje a modul hosszirányában csökkenő tendenciát mutat.

Az irodalmi vízgőz-transzport modellek közül az érvényesíthetőség kritériumának a hagyományos diffúziós modell mindkét modul esetében, továbbá a Schofield modell a kapilláris, illetve a füstgáz modell a csöves konfigurációjú modul esetében felelt meg. A hagyományos diffúziós modell nagy előnye az egyszerűsége, és mivel a vízgőz-transzportot kielégítően mindkét modul-típus esetében kielégítően leírja, általános érvénnyel elfogadhatónak tekintettem a membránon keresztül történő vízgőz-transzport leírására.

Az ozmotikus desztilláció (OD) és a közvetlen érintkeztetési membrán desztilláció (DCMD) három-három analóg műveleti lépésből áll, mely magában foglalja a vízgőz membránon keresztül történő diffúzióját megelőző és követő párolgási és kondenzációs részfolyamatokat a membránpórus végénél képződő folyadék-gőz határfelületen. Amennyiben a résztvevő oldatok hőmérsékletét úgy állítjuk be, hogy bizonyos mértékű hőmérséklet-különbséget létesítsünk a primer oldat felmelegítésével és/vagy a szekunder oldat hűtésével, a DCMD és az OD együttes alkalmazását valósítjuk meg ugyanazon technológiai egységben.

Utóbbi művelet elméleti (a vizes fázisok belsejében mért) hajtóereje matematikailag az alábbiak szerint írható le:

$$P_{f,b} - P_{s,b} = a_{f,b} P_{f,b}^* - a_{s,b} P_{s,b}^* = a_{f,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{f,b} + C}\right) - a_{s,b} \exp\left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C}\right)$$

A MD és az OD kombinációjával kialakított eljárás hajtóereje (ΔP_{KO}) eltér az egyes eljárásokkal külön-külön elérhető hajtóerő matematikai összegétől az alábbi összefüggés szerint:

$$\Delta P_{KO} - (\Delta P_{OE} + \Delta P_{MD}) = (1 - a_{f,b}) \exp \left(A - \frac{B}{T_{s,b} + C} \right)$$

A hajtóerőben mérhető átlagos eltérés az alkalmazott hőmérséklet-különbség csökkentésével folyamatosan nő.

A modelloldat koncentrálsakor optimalizált műveleti paraméterek beállításával elvégeztem helyben előállított, tükrösre szűrt és enzimkezelt almalé koncentrálsát. A koncentrálsási kísérlet 15 órás üzemidő alatt sikeresen végbement. A polarizációs eredetű anyagadási ellenállás a koncentrálsási folyamat előrehaladtával sem fokozódott jelentősen. Az általam előállított almalé-koncentrátumot 3 hónapon keresztül szobahőmérsékleten tároltam, majd megállapítottam, hogy a koncentrátum mikrobiológiailag stabil maradt, benne lebegőanyagok kiválása nem volt tapasztalható, továbbá a visszahígított gyümölcsle aromájában sem volt észlelhető változás. Utóbbi megállapítást páros t-próba statisztikai módszerrel kiértékelt organoleptikus vizsgálat igazolta. Az eljárás aromatartó jellegének bizonyítására megvizsgáltam az almaaroma-komplex öt jellemző összetevőjének retencióját a koncentrátumban. A főbb aromaanyag-komponensek közül kiválasztott öt meghatározó vegyület retenciója legalább 50% minden esetben, míg az etil-acetát, a hexénol és az i-pentanol közel 100%-ban visszatartható.

Helyben előállított, szűrt, enzimkezelt bogyós gyümölcslevek (málnalé, piros- és fekete ribizlilé) sikeres koncentrálsát is elvégeztem. A kívánt 55–65 tömeg%-os koncentrációt 14-17 üzemóra alatt sikerült elérnem, miközben a művelet fluxusa málna- és piros ribizlilé koncentrálsakor nem változott 7 %-nál nagyobb mértékben a mért értékek átlagában.

Az kombinált OD/MD koncentrálsási részfolyamat technológiába illesztésével ötlépéses integrált membrános eljárást állítottam össze, melynek elemei:

- (1) lényerés;
- (2) enzimkezelés és tisztítás enzim-membrán bioreaktorban;
- (3) előtöményítés fordított ozmózissal;
- (4) koncentrálsás;
- (5) ozmotikus oldat regenerálása pervaporációval.

Ezen integrált membrános rendszer gazdaságossági elemzését 3500 t koncentrátum/év kapacitású folyamatos üzemű rendszerre végeztem el. 65 tömeg%-os végtermék előállítását megcélozva, 9100 t/év, 25 tömeg%-os koncentrációjú, elősűrített gyümölcsle feldolgozása szükséges. A teljes OD-MD-PV végső koncentrációs lépés 448 m² aktív membránfelülettel üzemeltethető a megkívánt kapacitás biztosításához.

A működtetési költségrészen belül a nyersanyag-előállítás összköltsége az általunk javasolt integrált rendszer esetében 5 %-kal kisebb a hagyományos, öt technológiai lépésben megvalósított eljáráshoz képest, melynek oka a lényegesen egyszerűbb felépítésű és üzemeltethetőségű EMBR rendszerben elérhető magasabb hozam. A nettó profit és a megtérülési idő jelen piaci körülmények között is közel azonosnak vehető mindkét előállítási rendszer esetében, miközben a membrános eljárással előállított végtermék minden elemében megőrzi a nyers gyümölcsle minőségi tulajdonságait.

Eredményeim – reményeim szerint – alapját képezhetik egy olyan kíméletes ipari technológiának, mely környezetbarát, mégis hatékony módszerrel képes kiváló minőségű gyümölcsle-koncentrátum előállítására.

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

- A • Antoine állandó (-)
- B • Antoine állandó (-)
- B_0 • Poiseuille együttható (-)
- B_p • pórusszerkezet által meghatározott geometriai faktor (-)
- C • Antoine állandó (-)
- C_M • oldott anyag moláris koncentrációja (mol m^{-3})
- D_i • modul belső köpenyátmérője (m)
- $D_{w\text{-lev}}$ • vízgőz diffúziós koefficiense álló levegőben (m^2s^{-1})
- E_{CP} • koncentráció-polarizációs hatás (%)
- E_P • teljes polarizációs effektus (%)
- E_{TP} • hőmérséklet-polarizációs hatás (%)
- H • hőátbocsátási együttható ($\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$)
- H_v • párolgási hő (J mol^{-1})
- J • fluxus ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
- J_M • moláris fluxus ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
- K • teljes anyagátadási folyamatra értelmezett tömegátadási együttható ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)
- K_0 • Knudsen együttható (-)
- M • oldószer móltömege (kg mol^{-1})
- P • oldat gőznyomása (Pa)
- P^* • tiszta oldószer gőznyomása (Pa)
- $P_{f,b}$ • primer oldat vízgőznyomása a fázis belsejében (Pa)
- $P_{f,m}$ • primer oldat vízgőznyomása a membránfelületen (Pa)
- $P_{m,C}$ • fázisban mért koncentrációkra megállapított membránfelületi vízgőznyomás (Pa)
- $P_{m,T}$ • izoterm körülményekre megállapított membránfelületi vízgőznyomás (Pa)
- P_n • nedvesítési nyomás (Pa)
- $P_{s,b}$ • szekunder oldat vízgőznyomása a fázis belsejében (Pa)
- $P_{s,m}$ • szekunder oldat vízgőznyomása a membránfelületen (Pa)
- P_T • teljes nyomás a porózus közegben (Pa)
- Q • membránfelületen átadott teljes hőmennyiség (W m^{-2})
- R • egyetemes gázállandó ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- RH • egyensúlyi relatív páratartalom a rendszerben (-)

- T • hőmérséklet (K)
- $T_{f,b}$ • primer oldat hőmérséklete a fázis belsejében (K)
- $T_{f,m}$ • primer oldat hőmérséklete a membránfelületen (K)
- $T_{s,b}$ • szekunder oldat hőmérséklete a fázis belsejében (K)
- $T_{s,m}$ • szekunder oldat hőmérséklete a membránfelületen (K)
- V_i • oldószer parciális moláris térfogata ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
- Y • pórusban rögzült levegő móltörtje (-)

- a • membrán permeációs állandó (-)
- a_w • oldat vízáktivitása (-)
- b • Poiseuille részarányt kifejező áramlástan állandó (-)
- d_o • membránszálak külső átmérője (m)
- h_f • primer oldali hőátadási együttható ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
- h_m • membrán hővezető-képesség ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
- h_s • szekunder oldali hőátadási együttható ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
- h_v • hőátadási tényező ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
- k • tömegátadási együttható ($\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)
- n • kapillárisok száma a modulban (-)
- n_w • vízgőz molaritás (M)
- r_i • membránszálak belső sugara (m)
- r_o • membránszálak külső sugara (m)
- r_p • membránpórus sugara (m)
- v • keringetési sebesség (ms^{-1})
- x_{lev} • levegő móltörtje (-)

- γ_1 • folyadék felületi feszültsége (Nm^{-1})
- δ • membrán vastagság (m)
- ε • membrán porozitás (-)
- θ • folyadék és membránanyag közti kontaktszög ($^\circ$)
- λ • permeáló vízgőzmolekula szabad úthossza
- μ • dinamikus viszkozitás (Pas)
- μ_0 • tiszta oldószer dinamikus viszkozitása (Pas)
- μ_w • permeáló közeg viszkozitása (Pas)
- Π • ozmotikus nyomás (Pa)
- τ • membrán tortuozitás (-)
- v_w • gőzáramlási sebesség (ms^{-1})
- φ • hatásfok (%)
- Φ • modulkitöltési sűrűség (%)

IRODALOMJEGYZÉK

Aldrich Catalog – Handbook of Fine Chemical (2005). Aldrich Chemical Co.

Álvarez, S., Riera, F. A., Álvarez, R., & Coca, J. (2001). Prediction of flux and aroma compounds rejection in a reverse osmosis concentration of apple juice model solutions. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4925–4934.

Álvarez, S., Riera, F. A., Álvarez, R., Coca, J., Cuperus, F. P., 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(2), 109–125.

Alves, V. D., & Coelho I. M. (2004). Effect of membrane characteristics on mass and heat transfer in the osmotic evaporation process. *Journal of Membrane Science*, 228, 159–167.

Bailey, A. F. G., Barbe, A. M., Hogan, P. A., Johnson, R. A., & Sheng, J. (2000). The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 164(1–2), 195–204.

Bandini, S., Gostoli, C., & Sarti, G. C. (1991). Role of mass and heat transfer in membrane distillation process. *Desalination*, 81, 91–106.

Barbe, A. M., Bartley, J. P., Jacobs, A. L., & Johnson, R. A. (1998). Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 145(1), 67–75.

Beaudry, E. G., & Lampi, K. A. (1990). Membrane technology for direct osmosis concentration of fruit juices. *Food Technology*, 44(6), 121.

Békássyné Molnár, E., & Vatai, Gy. (2001). A membrántechnika környezetvédelmi alkalmazásai. *Magyar Kémikusok Lapja*, 56, 369–372.

Bélafi-Bakó, K., Gubicza, L., Mulder, M. H. V. (Ed.) (2000). *Integration of membrane processes into bioconversions*. Kluwer Academic/Plenum Press, New York.

Bélafiné Bakó, K. (2002). *Membrános műveletek*. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.

Bolin, H. R., & Salunke, D. K. (1971). Physicochemical and volatile flavor changes occurring in fruit juices during concentration and foam-mat drying. *Journal of Food Science*, 36(4), 665–668.

Bowser, J. J. (2001). Osmotic distillation process. US Patent 6,299,777, 9 October.

Calabrò, V., Jiao, B., & Drioli, E. (1994). Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33(7), 1803–1808.

Calcium Chloride Handbook (2006). The Dow Chemical Company.

Cassano, A., Drioli, E., Galaverna, G., Marchelli, R., Di Silvestro, G., & Cagnasso, P. (2003). Clarification and concentration of citrus and carrot juice by integrated membrane process. *Journal of Food Engineering*, 57, 153–163.

Celere, M., & Gostoli, C. (2002). The heat and mass transfer phenomena in osmotic membrane distillation. *Desalination*, 147, 133–138.

ChemDAT – The Merck Chemical Databases (2006).

Chen, C. S. (1998). Methods for producing ready to pour frozen concentrated clarified fruit juice, fruit juice produced therefrom, and high solids fruit product. US Patent 5,756,141, 26 May.

Chua, H. T., Rao, M. A., Acree, T. E., & Cunningham, D. G. (1987). Reverse osmosis concentration of apple juice: flux and flavor retention by cellulose acetate and polyamide membranes. *Journal of Food Process Engineering*, 9(3), 231–245.

Courel, M., Dornier M., Rios, G. M., & Reynes, M. (2000). Modelling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science*, 173, 107–122.

Courel, M., Dornier, M., Herry, J. M., Rios, G. M., & Reynes, M. (2000). Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 170(2), 281–289.

Cross, S. (1989). Membrane concentration of orange juice. *Proceedings of Florida State Horticultural Society*, 102, 146–152.

Cuperus, F. P. (1998). Membrane processes in agro-food: state of the art and new opportunities. *Separation Purification Technology*, 14(1–3), 233–239.

Czukur, B., Matusek, A., & Merész, P. (2003). Az ozmotikus dehidratáció élelmiszeripari alkalmazásának szempontjai és modern megoldásai. *Élelmezési Ipar*, 57(5), 136–140.

Deblay, P. (1995). Process for at least partial dehydration of an aqueous composition and devices for implementing the process. US Patent 5,382,365, 26 January.

DeMan, J. H. (1990). *Lipids in Principles of Food Chemistry*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Drioli, E., & Wu, Y. (1985). Membrane distillation: an experimental study. *Desalination*, 53(1-3), 339-346.

Drioli, E., Calabrò, V., & Wu, Y. (1987). Membrane distillation in the treatment of aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 33(3), 277-284.

Drioli, E., Jiao B. L., & Calabrò, V. (1994). Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33, 1803-1808.

Durham, R. J., & Nguyen, M. H. (1994). Hydrophobic membrane evaluation and cleaning for osmotic distillation of tomato puree. *Journal of Membrane Science*, 87(1-2), 181-189.

Franken, A. C. M., Mulder, M. H. V., & Smolders, C. A. (1990). Pervaporation process using a thermal gradient as the driving force. *Journal of Membrane Science*, 53, 127-141.

Gabelman, A., & Hwang, S. (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159, 61-106.

Girard, B., & Fukumoto, L. (2000). Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. *Critical Review in Biotechnology*, 20(2), 109-175.

Gostoli, C. (1999). Thermal effects in osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 163(1), 75-91.

Gostoli, C., Bandini, S., Di Franscesca, R., & Zardi, G. (1995). Concentrating fruit juices by reverse osmosis. The low retention-high retention method. *Fruit Processing*, 6, 417-421.

Gryta, M., & Tomaszewska, M. (1998). Heat transport in the membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, 144(1-2), 211-222.

Häkkinen, S., Heinonen, M., Kärenlampi, S., Mykkänen, H., Ruuskanen, J. & Törrönen, R. (1999). Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Research International*, 32, 345-353.

Hernandez, E., Chen, C. S., Johnson, J., & Carter, R. D. (1995). Viscosity changes in orange juice after ultrafiltration and evaporation. *Journal of Food Engineering*, 25(3), 387-396.

Herron, J. R., Beaudry, E. G., Jochums, C. E., & Medina, L. E. (1994). Osmotic concentration apparatus and method for direct osmotic concentration of fruit juice. US Patent 5,281,430. January 25.

Hodúr C. (1995). Membránszűrés. Élelmiszeripari eljárások és berendezések (szerk. Fábry Gy.), Mezőgazda Kiadó, Budapest, 616-631.

Hodúr C. (1998). Szűrés és lényerés. Membránszétválasztó Műveletek, Vegyipari Művelettani Alapismeretek (szerk. Fonyó Zs., Fábry Gy.), Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 121-166; 980-1011

Hodúr, C., Péter Szabó, I., & Papp, G. (2004). Membrán szeparáció alkalmazása paradicsomlé sűrítésére. MKE Membrántechnikai Konferencia, Budapest, Proceedingek, 11–17.

Hodúr, C., Sándor, Gy., Papp, G., & Szabó, G. (2002). Gyümölcslé besűrítése hiperszűréssel. Műszaki Kémai Napok, Veszprém, Proceedingek, 120–125.

Hogan, P. A., Canning, R. P., Peterson, P., Johnson, R. A., & Michaels, A. S. (1998). A new option: osmotic distillation. Chemical Engineering Progress, 7, 49–61.

Imdakh, A.O., & Matsuura, T. (2004). A Monte Carlo simulation model for membrane distillation processes: direct contact (MD). Journal of Membrane Science, 237, 51–59.

Jiao, B., Molinari, R., Calabrò, V., & Drioli, E. (1992). Application of membrane operations in concentrated citrus juice processing. Agro-Industry Hi-tech, 3(1), 19–27.

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.

Johnson, J. R. (1993). Technical and economical feasibility of a nonconventional method for concentrating orange juice. Ph.D. Thesis, University of Florida.

Karode, S. K., Kulkarni, S. S., & Ghorapade, M. S. (2000). Osmotic dehydration coupled reverse osmosis concentration: steady-state model and assessment. Journal of Membrane Science, 164(1–2), 277–288.

Karode, S. K., Kulkarni, S. S., & Ghorapade, M. S. (2001). Coupling reverse osmosis and osmotic dehydration: further investigation. Separation Science and Technology, 36(4), 3091–3103.

Kimura, S., Nakao, S. I., & Shimatani, S. (1987). Transport phenomena in membrane distillation. Journal of Membrane Science, 33(3), 285–298.

Kirk-Ottmer Encyclopedia of Chemical Technology (1981). AH Reidies, Wiley, New York.

Kiss, I., Vatai, Gy., & Békássy-Molnár, E. (2004). Must concentration by membrane technology. Desalination, 162, 295-300.

Köseoglu, S. S., Lawhon, J. T., & Lusas, E. W. (1990). Use of membranes in citrus juice processing. *Food Technology*, 44(12), 90–97.

Kunz, W., Benhabiles, A., & Ben-Aïm, R. (1996). Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of current research and applications. *Journal of Membrane Science*, 121(1), 25–36.

Laganà, F., Barbieri, G., & Drioli, E. (2000). Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments. *Journal of Membrane Science*, 166(1), 1–11.

Lásztity, R., & Törley, D. (1987). *Az élelmiszer-analitika elméleti alapjai*. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.

Lawhon, J. T., & Lusas, E. W. (1987). Method of producing sterile and concentrated juices with improved flavor and reduced acid. US Patent 4,643,902, 7 September.

Lawson, K.W., & Lloyd, D.R. (1997). Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 124, 1-25.

Lee, H. S., & Chen, C. S. (1998). Rates of vitamin C loss and discoloration in clear orange juice concentrate during storage at temperatures of 4–24 °C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(11), 4723–4727.

Lefebvre, M. S. M. (1988). Method of performing osmotic distillation. US Patent 4,781,837, 1 November.

Lefebvre, M. S. M. (1992). Osmotic distillation process and semipermeable barriers therefore. US Patent 5,098,566, 24 March.

Lipnizki, F., & Field R.W. (2001). Mass transfer performance for hollow fiber modules with shell-side axial feed flow: using an engineering approach to develop a framework. *Journal of Membrane Science*, 193, 195-208.

Mansouri, J., & Fane, A. G. (1999). Osmotic distillation of oily feeds. *Journal of Membrane Science*, 153(1), 103–120.

Martínez-Díez, L., & Vázquez-González, M. I. (1999). Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. *Journal of Membrane Science*, 156(2), 265-273.

Mason, E. A., Malinauskas, A. P., & Evans R. B. (1967). Flow and diffusion of gases in porous media. *Journal of Chemical Physics*, 46(8), 3199-3216.

Meares, P. (1976). *Membrane Separation Processes*. Elsevier, Amsterdam.

Membrane technology for food and beverage processing. BBC Research, 2006.

Mengual, J. I., Zarate, J. M., Pena, L., & Velazquez, A. (1993). Osmotic distillation through porous hydrophobic membranes. *Journal of Membrane Science*, 82(1–2), 129–140.

Merson, R. L., & Morgan, A. I. (1968). Juice concentration by reverse osmosis. *Food Technology*, 22(5), 631–634.

Merson, R. L., Paredes, G., & Hosaka, D. B. (1980). Concentrating fruit juices by reverse osmosis. In *Ultrafiltration membranes and applications* (p. 405). New York: Plenum Press.

Michaels, A. S. (1998). Methods and apparatus for osmotic distillation. US Patent 5,824,223, 20 October.

Michaels, A. S. (1999). Osmotic distillation process using a membrane laminate. US Patent 5,938,928, 17 August.

Milleville, H. (1990). Direct osmotic concentrates juices at low temperature. *Food Processing*, 51(1), 70–71.

Mulder, M. (1991). *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Nii, S., Jebson, R. S., & Cussler, E. L. (2002). Membrane evaporators. *Journal of Membrane Science*, 201(1–2), 149–159.

Noble, R.D., Stern, S.A. (Ed.) (1995). *Membrane Separations Technology, Principles and Applications*. Elsevier, Amsterdam,

O'Mahony, M. (1986). *Sensory Evaluation of Food: Statistical Methods and Procedures*, Marcel Dekker.

Papp, J., Porpáczy, A. (Szerk.) (1999). Szeder, ribiszke, köszméte, különleges gyümölcsök. Mezőgazda Kiadó, Budapest.

Paulson, D. J., Wilson, R. L., & Spatz, D. D. (1985). Reverse osmosis and ultrafiltration applied to the processing of fruit juice. In S. Sourirajan, & T. Matsuura (Eds.), *Reverse osmosis and Ultrafiltration* (pp. 325–344). ACS Symposium Series: Washington, DC.

Pepper, D. (1990). RO for improved products in the food and chemical industries and water treatment. *Desalination*, 77(1), 55–71.

Pepper, D., Orahard, A. C. J., & Merry, A. J. (1985). Concentration of tomato juice and other fruit juice by reverse osmosis. *Desalination*, 53(1–3), 157–166.

Perry, J. H. (1969). *Chemical engineer's handbook*. McGraw-Hill, New York.

Petrotos, K. B., & Lazarides, H. N. (2001). Osmotic concentration of liquid foods. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3), 201–206.

Petrotos, K. B., Quantick, P. C., & Petropakis, H. (1998). A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane module configuration. I. The effect of certain basic process parameters on the process performance. *Journal of Membrane Science*, 150(1), 99–110.

Petrotos, K. B., Quantick, P. C., & Petropakis, H. (1999). Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance. *Journal of Membrane Science*, 160(2), 171–177.

Popper, K., Camirand, W. M., Nury, F., & Stanley, W. L. (1966). Dialyzer concentrates beverages. *Food Engineering*, 38(4), 102–104.

Rao, M. A., Acree, T. E., Cooley, H. J., & Ennis, R. W. (1987). Clarification of apple juice by hollow fiber ultrafiltration : fluxes and the odor-active volatiles. *Journal of Food Science*, 52(2), 375–378.

Rektor, A., & Vatai, Gy. (2004). Application of membrane filtration methods for must processing and preservation. *Desalination*, 162(1-3), 271–277.

Römpp Vegyészeti Lexikon (1977). Franchise Verlagshandlung, Kosmos-Verlag, Stuttgart.

Schofield, R. W., Fane, A. G., & Fell, C. J. D. (1987). Heat and mass transfer in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 33(3), 299–313.

Schofield, R. W., Fane, A. G., & Fell, C. J. D. (1990). Gas and vapor transport through microporous membranes. *Journal of Membrane Science*, 53(1), 159–171.

Scott, K., Hughes, R. (Ed.) (1996). *Industrial membrane separation technology*. Blackie Academic and Professional, London.

Shain, S., & Bayindirli, L. (1993). The effect of depectinization and clarification on the filtration of sour cherry juice. *Journal of Food Engineering*, 19 (3), 237-245.

Sheng, J., Johnson, R. A., & Lefebvre, M. S. (1991). Mass and heat transfer mechanism in the osmotic distillation process. *Desalination*, 80(2–3), 113–121.

Sheu, M. J., & Wiley, R. C. (1983). Preconcentration of apple juice by reverse osmosis. *Journal of Food Science*, 48(2), 422–429.

Staude, E. (1992). *Membranen und Membranprozesse, Grundlagen und Anwendungen*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

Tomaszewska, M. (2000). Concentration and purification of fluosilicic acid by membrane distillation. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39, 3038–3041.

Vaillant, F., Jeanton, E., Dornier, M., O'Brien, G. M., Reynes, M., & Decloux, M. (2001). Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering*, 47(3), 195–202.

Walker, J. B., & Ferguson, R. R. (1990). Process to make juice products with improved flavor. US Patent 4,933,197, 7 June.

Wrolstad, R. E., McDaniel, M. R., Durst, R., Michaels, N., Lampi, K. A., & Beaudry, E. G. (1993). Composition and sensory characterization of red raspberry juice concentrated by direct-osmosis or evaporation. *Journal of Food Science*, 58(3), 633–636.

Yu, Z. R., & Chiang, B. H. (1986). Passionfruit juice concentration by ultrafiltration and evaporation. *Journal of Food Science*, 51(6), 1501–1505.

PUBLIKÁCIÓS LISTA

- [1] 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.
- [2] Alves, V. D., Koroknai, B., Bélafi-Bakó, K., & Coelho, I. M. (2004). Using membrane contactors for fruit juice concentration. *Desalination*, 162, 263-270.
- [3] Koroknai, B., Kiss, K., Gubicza, L., & Bélafi-Bakó, K. (2006). Coupled operation of membrane distillation and osmotic evaporation in fruit juice concentration. *Desalination*, 200, 526-527.
- [4] Koroknai, B., Gubicza, L., & Bélafi-Bakó, K. (2006). Using a coupled membrane process for fruit juice concentration, *Chemical Papers*, 60(5), nyomtatás alatt.

.....

- [5] Bélafiné Bakó K., Gubicza L., Koroknai B., & Molnár F-né (2004). Eljárás gyümölcslevek kéméletes koncentrálására kombinált membránszeparációs műveletekkel. P0402574.

.....

- [6] Koroknai B. (2003). Új, környezetkímélő membrános eljárás a gyümölcslé-feldolgozásban. MTA VEAB pályázata.
- [7] Koroknai B., & Bélafiné Bakó K. (2004). Kéméletes és hatékony gyümölcslé-koncentrálás membrános eljárásokkal. *Élelmiszeripar*, 58(12), 377-384.
- [8] Koroknai B. (2004). A membrános műveletek szerepe a visegrádi országok vízgazdálkodásának fejlesztésében. *Membrántechnika*, 8(3) 42-50.
- [9] Rektor A., Koroknai B., & Bélafiné Bakó K. (2004). Gyümölcslevek koncentrálása membrános műveletekkel. *Membrántechnika*, 8(2), 22-30.
- [10] Bélafiné Bakó K., & Koroknai B. (2006). Hogyan sűrítik a gyümölcslevet? *Természet Világa*, 137(9), 416-418.

- [11] Koroknai B., Gubicza L., & Bélafiné Bakó K. (2004). Application of membranes in the fruit juice industry. 2nd Central European Congress on Food, proceedingek, CD-ROM.
- [12] Koroknai B., Alves, V. D., Coelhoso, I. M., & Bélafiné Bakó K.: A műveleti paraméterek hatása gyümölcslevek ozmotikus desztillációval történő koncentrációja során. Műszaki Kémiai Napok 2004, proceedingek, 128-131.
- [13] Koroknai B., & Bélafiné Bakó K. (2004). Gyümölcslé-koncentráció membrán desztillációval. MKE Membrántechnikai Konferencia, proceedingek, CD-ROM.
- [14] Koroknai B., Kovács A., & Bélafiné Bakó K. (2005). Ígéretes membrános műveleti alternatívák gyümölcslevek kéméletes koncentrációja. Műszaki Kémiai Napok, proceedingek, 115-118.
- [15] Koroknai, B., Gubicza, L., & Bélafi-Bakó, K. (2005). New ways of membrane technology in the concentration of fruit juices. PERMEA, proceedingek, CD-ROM.
- [16] Koroknai B., Kiss K., & Bélafiné Bakó K. (2006). Gyümölcslevek koncentrációja kombinált membrános eljárással. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia, proceedingek, CD-ROM.
- [17] Koroknai, B., Gubicza, L., & Bélafi-Bakó, K. (2006). Using a coupled process for fruit juice concentration. 33rd International Conference of SSCHE, proceedingek, CD-ROM.

TÉZISEK

- 1) Kapilláris és csöves konfigurációjú modulok membrán- és ozmotikus desztilláció műveleti alkalmazásakor az anyagátadási hatásvizsgálat során megállapítottam, hogy a kapilláris konfigurációjú modul esetében a polarizációs hatások nagyságrendje jelentősebb. Vizsgálataim szerint az irodalmi vízgőz-transzport modellek közül az érvényesíthetőség kritériumának a hagyományos diffúziós modell mindkét esetben, továbbá a Schofield modell a kapilláris, illetve a füstgáz modell a csöves konfigurációjú modul esetében felel meg.
- 2) Az ozmotikus desztilláció (OD) és a közvetlen érintkeztetési membrán desztilláció (DCMD) kombinált alkalmazását valósítottam meg egy technológiai egységben és megállapítottam, hogy az így kialakított eljárás elméleti hajtóereje nagyobb, mint az egyes eljárásokkal külön-külön elérhető hajtóerők matematikai összege.
- 3) A kombinált DCMD/OD eljárással almale koncentrációját végeztem el: 15 óra üzemidő alatt elértem a kívánt 55 tömeg%-os töménységet. Megállapítottam, hogy az így előállított koncentrátum minősége kiváló (organoleptikus bírálat) és a nyers gyümölcsle aroma-tartalmát is jó hatékonysággal megőrzi (gázkromatográfiás vizsgálat). E művelettel bogyós gyümölcslevek kéméletes koncentrációját is sikerrel kiviteleztem.
- 4) Az OD/DCMD kombinálásával kialakított koncentrációs részfolyamat technológiába illesztésével ötlépéses integrált membrános eljárást állítottam össze gyümölcsök teljes feldolgozására és gyümölcsle-koncentrátum előállítására. Az elvégzett gazdaságossági elemzés kimutatta, hogy a membrános technológia bevezetésének megtérülési ideje a hagyományos technológiáéval összemérhető, miközben az így nyert koncentrátum megőrzi a nyers gyümölcsle minőségi tulajdonságait.

THESES

- 1) Monitoring the mass transfer efficiency in membrane distillation and osmotic evaporation applications, it was concluded that the magnitude of polarisation effects was greater in case of using capillary module than tubular contactor. According to the experimental data, the ordinary diffusion model suits the validation criteria of both literary mass transfer models in all application cases, while the Schofield model solely fits in the case of the capillary module, and the Dusty Gas model in the case of the tubular contactor.
- 2) The coupled application of osmotic evaporation (OE) and direct contact membrane distillation (DCMD) was realized in one process step and a detailed mathematical confirmation was given that this coupled application has greater theoretical driving force than that of the separate processes altogether.
- 3) Using the coupled DCMD/OE process, concentration of apple juice was performed: the desired fruit juice concentration of 55 w% was reached within 15 hours operation time. It was concluded that the concentrate produced had superior quality (organoleptic evaluation) and the aroma retention efficiency of the process was outstanding (GC). Concentration of berry fruit juices was also successfully carried out.
- 4) Inserting the coupled OE/DCMD method, a five-step integrated membrane process was elaborated for fruit handling and producing fruit juice concentrate. The profitability analysis showed a payback time conformable with that of the conventional industrial process, whilst the concentrate produced by the integrated membrane process preserved the quality of the freshly squeezed juice.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Doktori munkám során nyújtott, nélkülözhetetlen támogatásukért az alábbi személyeket és szervezeteket megkülönböztetett köszönet illeti:

Nagy Endre

Gyenis János

Bélafiné Bakó Katalin

Alves, Vitor

Coelhoso, Isabel

Gubicza László

Kiss Katalin

Kovács Anita

Molnár Ferencné

Búcsú Dénes

Csanádi Zsófia

Fehér Erika

Fráter Tamás

Kelemenné Horváth Ilona

Kovács Sándor

Lövitusz Éva

Nemestóthy Nándor

Répás Zsuzsanna

Magyar Mérnökakadémia– Rubik Nemzetközi Alapítvány

Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal

Pannon Egyetem Hallgatói Alapítvány

Peregrinatio Alapítvány

Richter Gedeon Centenárium Alapítvány