

Utjecaj parametara koncentriranja demineralizirane sirutke i permeata demineralizirane sirutke na efikasnost procesa reverzne osmoze

Dr. Ljubica TRATNIK, dr Ljerka KRŠEV, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper
Prispjelo: 1. 7. 1989.

UDK: 637.345

Sažetak

U radu su vršeni pokusi koncentriranja demineralizirane sirutke i permeata demineralizirane sirutke do oko 20% suhe tvari procesom reverzne osmoze (RO).

Efikasnost procesa RO praćena je kretanjem sastava koncentrata, te promjene protoka permeata ($l/m^2 \times h$) uz promjene kiselosti i temperature filtriranih tekućina tijekom RO.

Tijekom procesa RO dolazi do porasta temperature i titracijske kiselosti tekućina uz minimalne promjene pH-vrijednosti.

Nakon koncentriranja filtriranih tekućina do 15% suhe tvari, znatno se smanjuje efikasnost RO zbog znatnog pada protoka.

Uvod

Reverzna osmoza je tlačni membranski proces odvajanja molekula otopine u koncentratu od molekula otopala u permeatu na principu obratnom od osmoze (McKenna, 1970. i 1978; Carić, 1985; Glover, 1985).

Membrane za RO nisu idealne (kao i UF membrane), te postoji limit potpunog koncentriranja svih tvari (Hedrick, 1983—1984). Koeficijent zadržavanja moderne membrane za RO je 0,999 za šećere i velike molekule, 0,90—0,98 za manje ione (najmanji za Na), te 0,1—0,9 za različite niže molekularne organske tvari (Marshall, 1985), i to najmanji za neproteinski dušik (Marshall, 1985).

Veći primijenjeni pritisak utječe na povećanje protoka permeata, bez utjecaja na prolaz otopljenih tvari, dok porast koncentracije tvari u otopini — porast osmotskog pritiska smanjuje protok permeata, a povećava prolaz otopljenih tvari (Glover, 1985). Osmotski pritisak, koji naglo raste u ovisnosti o faktoru koncentracije sirutke, neutralizira pokretačku silu — primijenjeni pritisak — i na taj način daljnji proces čini neekonomičnim (Johnston, 1982). Zbog toga porast osmotskog pritiska, ali i tendencija začepljenja membrana, jesu glavni faktori pada protoka permeata tijekom RO (Hiddink et al., 1980).

Začepljenje membrana pojavljuje se zbog akumulacije tvari na membrani, povećanja koncentracijske polarizacije, te uvjeta koji dovode do destabilizacije proteina i percipitacije Ca-fosfata sirutke (Smith, 1978. i 1981).

U praksi se najčešće za proces RO sirutke koristi temperatura od oko 10 °C (De Boer et al., 1977) do 20 °C, zbog utjecaja na stabilnost Ca-fosfata (Hiddink i Wall, 1984) i zbog utjecaja na bakteriološku kvalitetu proizvoda (De Boer i Hiddink, 1980), osobito u recirkulacijskom sistemu (Gavarić, 1986). Ako se koriste temperature koncentriranja od 30—35 °C, predtretman za slatku sirutku uključuje uklanjanje Ca-iona ili predzagrijavanje (60—65 °C/10—15 minuta) (De Boer i Hiddink, 1980). Najjednostavnije je smanjenje pH sirutke na oko 5,7—6,0 (Johnston, 1982; Hiddink i Wall, 1984), jer tada raste topivost Ca-fosfata (De Boer i Hiddink, 1980).

Zbog znatnog pada protoka permeata tijekom RO postoji ograničenje stupnja koncentriranja sirutke pod ekonomičnim uvjetima (Gavarić, 1986).

Ekonomičnost procesa RO (Pepper, 1981. i 1982; Wall i Hiddink, 1985; Gavarić, 1986) ovisi i o vrsti procesa (kontinuirani ili šaržni, moduli povezani u seriju ili paralelno, sa ili bez recirkulacije). Uglavnom proces RO se efikasno može koristiti za predkoncentriranje sirutke (najefikasnije oko 2 puta) u cilju povećanja kapaciteta ultrafiltracije (De Boer i Hiddink, 1977), a opravdano je i za koncentriranje permeata (dobivenog ultrafiltracijom sirutke) u svrhu pripreme koncentrata laktoze (Delaney i Donnelly, 1977; Sinha, 1981).

Cilj ovoga rada je istražiti efikasnost koncentriranja demineralizirane sirutke i permeata demineralizirane sirutke procesom reverzne osmoze, praćenjem sastava koncentrata, te promjene protoka permeata uz promjene kiselosti i temperature tretiranih tekućina tijekom procesa.

Materijal i metode rada

Za pokuse RO korištena je demineralizirana sirutka (elektrodijalizom) u prahu, rekonstituirana demineraliziranom vodom do cca 5% suhe tvari, na temperaturi 40 °C.

Korišten je i permeat dobiven ultrafiltracijom rekonstituirane demineralizirane sirutke, koji je skladišten u smrznutom stanju do pokusa RO.

Demineralizirana sirutka i permeat demineralizirane sirutke zagrijani su prije procesa RO (65 °C/10 minuta), ohlađeni na 15—25 °C (ovisno o pokusu) i profiltrirani kroz mlinsku svilu. Pokusi RO vršeni su na pilot modulu DDS-20-1,8 LAB, membranama za RO tipa HR 95, površine 0,36 m². Pokusi RO demineralizirane sirutke vršeni su uz primijenjeni pritisak od 35 bar, a pokusi RO permeata demineralizirane sirutke uz pritisak od 25 bar (pokusi 1 i 2) i 30 bar (pokusi 3, 4 i 5).

Demineralizirana sirutka i permeat demineralizirane sirutke koncentrirani su procesom RO oko 3 do 5 puta (volumna koncentracija), izuzev pokusa 6 RO demineralizirane sirutke i pokusa 1 RO permeata demineralizirane sirutke koji su koncentrirani oko 2 do 5 puta.

Praćeno je kretanje sastava, kiselosti ($^{\circ}\text{SH}$ i pH) i temperature tretiranih tekućina kao i kretanje protoka permeata ($1/\text{m}^2 \times \text{h}$). Kretanje suhe tvari praćeno je refraktometrom.

Dobiveni RO koncentracije analizirani su standardnim analitičkim metodama: suha tvar, sušenjem na 105°C (Pejić i Đorđević, 1973); pepeo žarenjem na 550°C (Pravilnik, Službeni list SFRJ br. 32/1983); proteini ($\text{N} \times 6,38$) i neproteinski dušik (NPN) metodom Kjeldahla (Rowland, 1938); laktoza po Schoorl-Luff-u (Vajić, 1964); pH mjereno na digitalnom pH -metru »Knick« tipa 646; titracijska kiselost ($^{\circ}\text{SH}$) po Soxhlet-Henkel-u (Pravilnik, Službeni list SFRJ br. 32/1983).

Rezultati rada i diskusija

Sastav i kiselost demineralizirane sirutke prikazuju tablice 1 i 2. Količina NPN demineralizirane sirutke tijekom pokusa 2 povećala se od $0,084\%$ do $0,22\%$ pri koncentriranju sirutke oko 3 puta, a pri koncentriranju sirutke oko 5 puta količina NPN povećala se do $0,26\%$.

Sastav i kiselost permeata demineralizirane sirutke prikazuju tablice 3 i 4.

Promjene vrijednosti protoka i temperatura demineralizirane sirutke prikazuju dijagrami 1 i 2, a permeata demineralizirane sirutke dijagrami 3 i 4.

Tablica 1. Promjene sastava demineralizirane sirutke tijekom RO
Table 1. Composition changes of demineralized whey during RO

Komponente Components %	Ugušćenje Concentration	Pokusi Experiments					
		1	2	3	4	5	6
Suha tvar Total solids	0	4,86	4,84	4,84	5,18	5,56	5,50
	x 3	16,15	15,96	15,77	16,13	17,04	11,22*
	x 5	22,62	19,62	19,62	—	—	—
Proteini Proteins	0	0,62	0,72	0,72	0,66	0,71	0,79
	x 3	2,03	2,36	2,34	2,00	2,17	1,56*
	x 5	2,86	2,82	2,81	—	—	—
Laktoza Lactose	0	4,10	3,98	3,99	4,38	4,70	4,54
	x 3	13,64	13,10	12,94	13,65	14,40	9,32*
	x 5	19,06	16,16	16,17	—	—	—
Pepeo Ash	0	0,07	0,055	0,058	0,07	0,078	0,072
	x 3	0,21	0,17	0,17	0,20	0,24	0,14*
	x 5	0,32	0,22	0,22	—	—	—

* — volumna koncentracija oko 2 puta

Tablica 2. Promjene kiselosti demineralizirane sirutke tijekom RO**Table 2. Acidity changes of demineralized whey during RO**

Kiselost Acidity	Ugušćenje Concentration	Pokusi Experiments					
		1	2	3	4	5	6
pH	0	5,83	5,80	5,82	5,80	5,80	5,85
	x 3	5,79	5,76	5,75	5,75	5,74	5,61*
	x 5	5,77	5,75	5,70	—	—	—
°SH	0	1,89	1,70	1,51	1,70	1,70	1,74
	x 3	5,49	6,06	6,24	5,49	5,49	3,88*
	x 5	7,95	7,57	7,38	—	—	—

* — volumna koncentracija oko 2 puta

Tablica 3. Promjene sastava permeata sirutke tijekom RO**Table 3. Composition changes of whey permeate during RO**

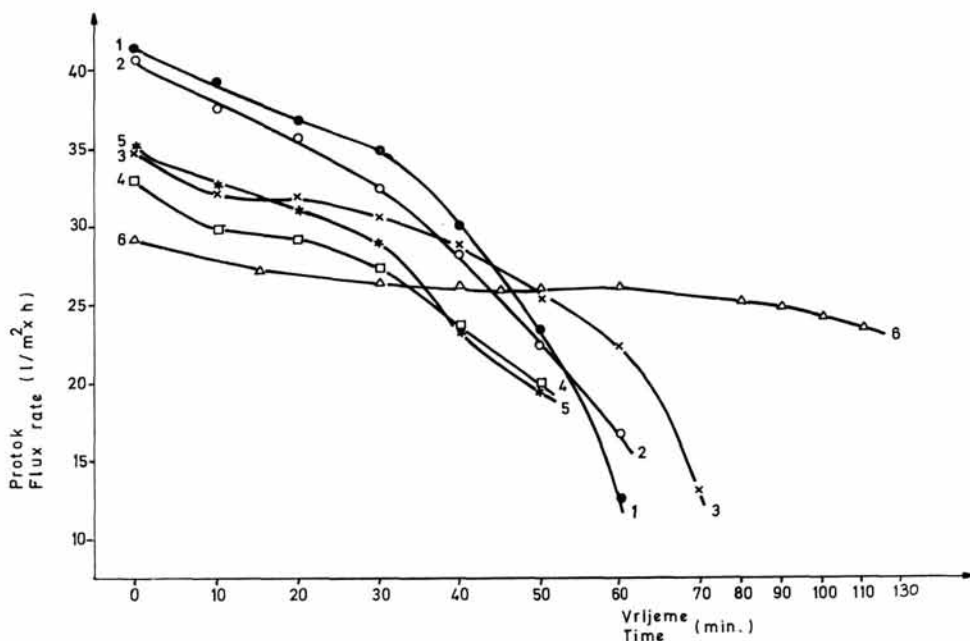
Komponente Components %	Ugušćenje Concentration	Pokusi Experiments				
		1	2	3	4	5
Suha tvar Total solids	0	3,98	4,11	3,49	3,98	3,33
	x 3	6,24*	12,69	9,73	11,66	10,79
	x 5	18,86	21,87	16,79	18,49	21,09
Proteini Proteins	0	0,11	0,19	0,27	0,11	0,12
	x 3	0,16*	0,58	0,74	0,32	0,38
	x 5	0,50	1,00	1,28	0,49	0,74
Laktoza Lactose	0	3,81	3,87	3,18	3,81	3,17
	x 3	5,98*	11,96	8,90	11,17	10,30
	x 5	18,13	20,61	15,33	17,73	20,11
Pepeo Ash	0	0,04	0,04	0,026	0,056	0,028
	x 3	0,065*	0,12	0,07	0,16	0,09
	x 5	0,185	0,21	0,125	0,26	0,177

* — volumna koncentracija oko 2 puta

Tablica 4. Promjene kiselosti permeata sirutke tijekom RO**Table 4. Acidity changes of whey permeate during RO**

Kiselost Acidity	Ugušćenje Concentration	Pokusi Experiments				
		1	2	3	4	5
pH	0	6,21	5,90	5,54	6,50	5,55
	x 3	6,22*	6,16	5,62	6,66	5,63
	x 5	6,34	6,12	5,60	6,63	5,66
°SH	0	0,28	0,56	0,76	—	0,66
	x 3	0,95*	1,51	1,51	—	1,89
	x 5	1,89	2,77	2,46	—	3,22

* — volumna koncentracija oko 2 puta



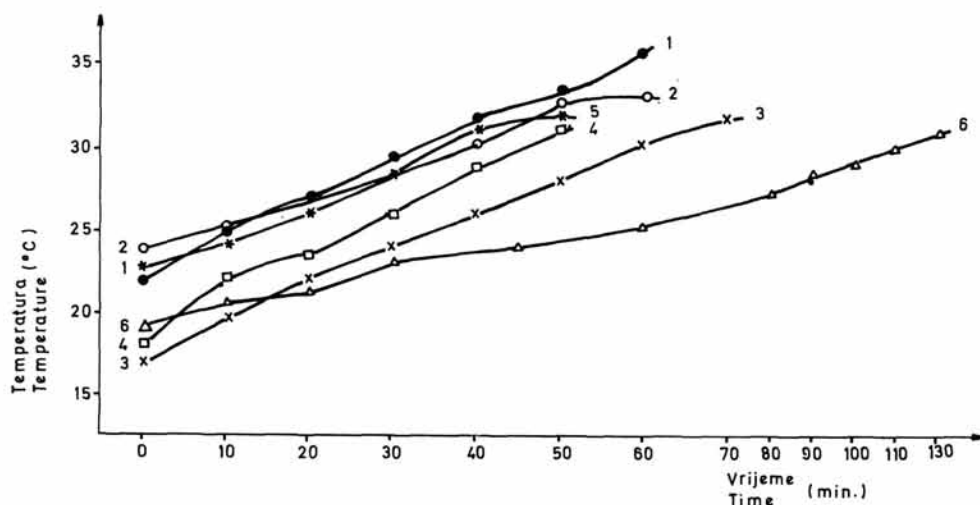
Dijagram 1. Promjena vrijednosti protoka tijekom RO demineralizirane sirutke
Figure 1. Changes of flux rate during RO of demineralized whey

Prema porastu pojedinih komponenata, u odnosu na porast suhe tvari filtriranih tekućina (tablica 1 i 3), može se izračunati da je zadržavanje u procesu RO najveće za laktozu, osobito pri koncentriranju permeata (i do 100%); zatim slijede proteini (od 96—99,7%); mineralne tvari izražene kao pepeo (89,9—98,9%), te NPN (60—79%), što se slaže sa podacima iz literature (Marshall, 1985).

Tijekom RO demineralizirane sirutke dolazi do blagog pada pH-vrijednosti i uz veće titracijske kiselosti (tablica 2) u odnosu na pokuse tijekom RO permeata (tablica 4), u kojima je zabilježen blagi porast pH-vrijednosti. To kretanje titracijske ($^{\circ}\text{SH}$) i aktivne kiselosti (pH) filtriranih tekućina uvjetuje različita količina suhe tvari, osobito različita količina proteina zbog pufernih osobina proteina. Razlike u sastavu tekućina utjecale su i na različito kretanje protoka tijekom pokusa RO. Zbog toga demineralizirana sirutka ima znatno manji protok na početku procesa RO (dijagram 1) u odnosu na početni protok RO permeata (dijagram 3), što dokazuju i pokusi drugih autora (Hiddink et al., 1980).

Međutim, uvjeti procesa (pH, temperatura, pritisak, stupanj koncentriranja i dr.) također znatno utječu na kretanje protoka tijekom RO.

Tijekom RO demineralizirane sirutke, zbog destabilizacije proteina demineralizacijom (manja ionska jakost sirutke), osobito u uvjetima nižih pH-vrijednosti (tablica 2), glavni agens začepjenja membrana (Hiddink et al., 1980) i pada protoka postaju proteini.



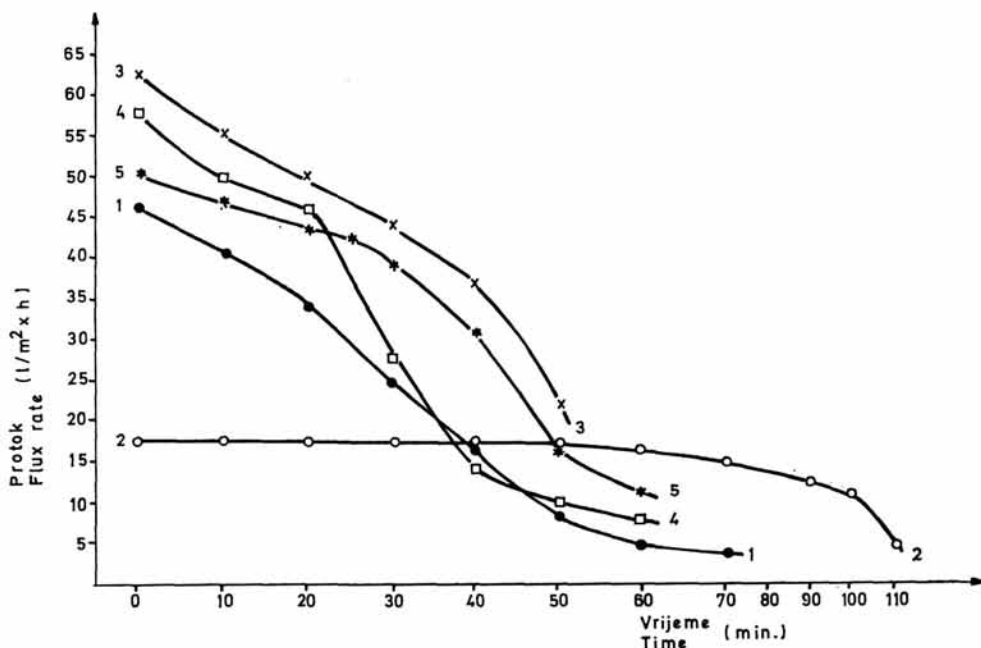
Dijagram 2. Promjena temperature demineralizirane sirutke tijekom RO

Figure 2. Temperature changes of demineralized whey during RO

Zbog toga je znatniji pad protoka zabilježen nakon koncentriranja demineralizirane sirutke oko 2 puta od početnog volumena (nakon 30 minuta, dijagram 1), vjerojatno uslijed stvorenog debljeg sloja depozita veće količine proteina. Nešto veći početni protok u pokusima 1 i 2, u odnosu na ostale pokuse RO demineralizirane sirutke, može biti i utjecaj veće temperature sirutke (dijagram 2), jer porastom temperature za svaki °C raste protok za 3% (Bockelman et al., 1977). Međutim, u kasnijoj fazi procesa RO demineralizirane sirutke upravo u pokusima 1 i 2 zabilježen je veći pad protoka, što, osim utjecaja veće količine proteina, može izabrati i utjecaj precipitacije Ca-fosfata, jer nejeva topivost opada s porastom temperature (De Boer i Hiddink, 1980).

U pokusu 6 filtrirana je veća količina demineralizirane sirutke (oko 40 l) u odnosu na ostale pokuse (15 l), te je bilo potrebno znatno duže vrijeme (130 minuta, dijagram 1) da se sirutka koncentrira oko 2 puta od početnog volumena. Zbog toga je i tendencija pada protoka tijekom ovoga pokusa bila minimalna, zbog sporijeg porasta suhe tvari (sporiji porast osmotskog pritiska), kao i sporijeg porasta količine proteina. U pokusu 6 primijećen je i najblaži porast temperature demineralizirane sirutke (dijagram 2). Najmanji pad protoka u ovom pokusu uslijedio je zbog najmanje volumne redukcije, u odnosu na ostale pokuse RO demineralizirane sirutke.

U pokusu RO permeata demineralizirane sirutke veći su početni protoci (dijagram 3), u odnosu na pokuse RO demineralizirane sirutke (dijagram 1), zbog manje količine suhe tvari i pepela u permeatu, koji je praktički i bez proteina (jedino je prisutna mala količina α -laktalbumina koji prolazi kroz pore UF membrana s permeatom).



Dijagram 3. Promjena vrijednosti protoka tijekom RO permeata demineralizirane sirutke

Figure 3. Changes of flux rate during RO of demineralized whey permeate

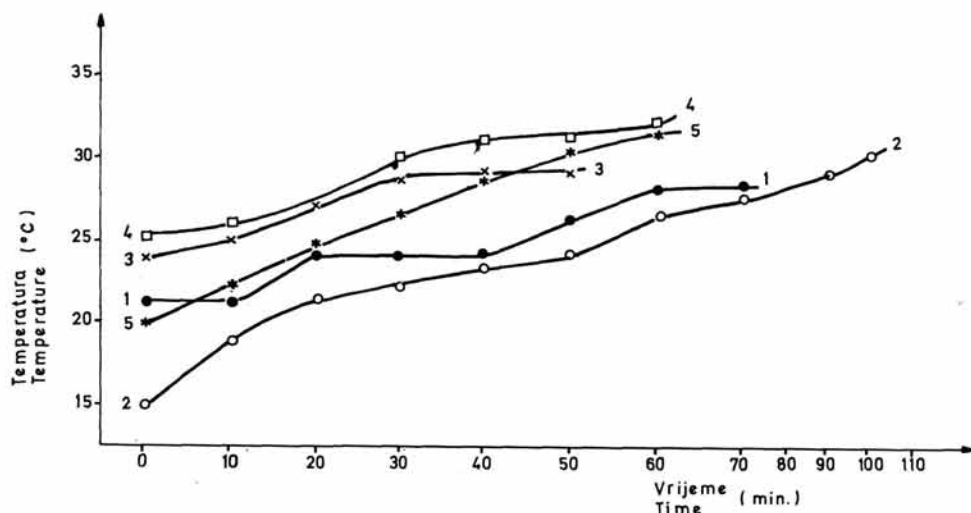
Međutim, tijekom koncentriranja u pokusu RO permeata, pad protoka je znatno veći i brži zbog većeg porasta osmotskog pritiska (niže molekularne tvari koncentriranog permeata utječu na povećanje osmotskog pritiska), u odnosu na pokuse RO demineralizirane sirutke. Osim toga, tijekom RO permeata, glavni agens začepljenja membrana je Ca-fosfat (Hiddink et al., 1980).

Veći pad protoka tijekom procesa RO permeata, uslijedio je vjerojatno i zbog toga jer je permeat dobiven ultrafiltracijom demineralizirane sirutke na temperaturi okoline te nije došlo do znatne percipitacije Ca-fosfata tijekom UF, nego tek tijekom RO.

U pokusu RO permeata veći pad protoka primijećen u pokusima 1 i 4 (dijagram 3) može biti utjecaj veće precipitacije Ca-fosfata, zbog viših pH-vrijednosti permeata tih pokusa (pH = 6,2 i 6,5, tablica 4).

Najbrži pad protoka u pokusu 4, osim najviše pH-vrijednosti permeata, može se pripisati i utjecaju najveće temperature, zbog kojih je i precipitacija Ca-fosfata najveća.

U pokusu 2 temperatura permeata je najniža (15 °C) te je i početni protok RO permeata najmanji (dijagram 3). Zbog toga je porast suhe tvari u procesu RO ovoga pokusa bio sporiji, pa tako i sporiji porast osmotskog pritiska.



Dijagram 4. Promjena temperature permeata demineralizirane sirutke tijekom RO
Figure 4. Temperature changes of demineralized whey permeate during RO

Znatniji pad protoka u tom pokusu zabilježen je tek pred kraj procesa RO, uz veći porast suhe tvari kao i veći porast temperature u koncentriranom permeatu.

Zaključak

Rezultati kretanja protoka, tijekom pokusa RO demineralizirane sirutke i permeata demineralizirane sirutke, pokazuju da efikasnost procesa RO znatno opada, nakon koncentriranja filtriranih tekućina do cca 15% suhe tvari, zbog većeg pada protoka. Zbog toga se proces RO sirutke efikasno može koristiti za prethodno koncentriranje sirutke (najefikasnije oko 2 puta) sa ciljem povećanja kapaciteta za ultrafiltracije sirutke.

Proces RO permeata sirutke može se koristiti za dobivanje koncentrata laktoze (sa oko 95% laktoze u suhoj tvari). Efikasnost procesa RO permeata sirutke je veća ako su niže pH-vrijednosti permeata, ali uz temperature ne manje od 20 °C.

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION PARAMETERS OF DEMINERALIZED WHEY AND DEMINERALIZED WHEY PERMEATE ON REVERSE OSMOSIS EFFICIENCY

Summary

Possibility of concentration of demineralized whey and demineralized whey permeate to about 20 per cent in total solids was studied using reverse osmosis (RO).

Efficiency of using RO proces was estimated according to the data on concentrate composition, changes in flux rate ($1/m^2 \times h$) as well as changes in acidity and temperature of filtered fluids during RO.

During RO process the temperature and titratable acidity of filtered fluids increased showing minimum change of pH value.

After concentration total solids in fluids up to 15 per cent, efficiency of RO process decreased, due to significant reduction of flux rate.

Literatura

- BEATON N. C.: Ultrafiltration and Reverse Osmosis in the Dairy Industry, **J. Food Protect.** 42 (7) 584—590 (1979).
- VON BOCKELMAN I. DEJMEK P., ERIKSSON E. i HALLSTROM D.: Potential Application in Food Processing, u: Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, ured. S. Sourirajan, National Research Council, Canada, 445—458 (1977).
- De BOER R., de WIT J. N. i HIDDINK J.: Processing of whey by means of membranes and some application of whey protein concentrate, **J. Soc. Dairy Technol.** 30 (2) 112—120 (1977).
- De BOER R. i HIDDINK J.: Membrane Processes in the Dairy Industry- **Desalination**, 35, 169—192 (1980).
- CARIĆ M.: Tehnologija mleka 1, Koncentrovani i sušeni proizvodi, Naučna knjiga, Beograd (1985).
- DELANEY R. A. M. i DONNELLY J. K.: Application of reverse osmosis in the dairy industry, u: Reverse osmosis and synthetic membranes, ured. S. Sourirajan, National Research Council, Ottawa, 417—443 (1977).
- GAVRIĆ D.: Predkoncentrisanje reverznom osmosom — prednosti i nedostaci, **Mljekarstvo**, 36 (10) 299—306 (1986).
- GLOVER F. A.: Ultrafiltration and Reverse Osmosis for the Dairy Industry, Technical Bulletin 5, Reading, England (1985).
- HEDRICK T. I.: Reverse osmosis and ultrafiltration in the food industry: **Review, Drying Technol.** 2 (3) 329—332 (1983-84).
- HIDDINK J., de BOER R. i NOOY P. F. C.: Reverse Osmosis of Dairy Liquids, **J. Dairy Sci.** 63 (2) 204—214 (1980).
- HIDDINK J. i van der WAAL M. J.: Evaluation of Hyperfiltration Systems for Sweet Cheese Whey, Systems for Sweet Cheese Whey, **J. Food Engin.** 3, 225—239 (1984).
- JOHNSTON N.: Improvement in Whey Concentration by Reverse Osmosis, Proceedings of Whey Product Conference, October 21—22, Chicago, USA (1982).
- MARSHALL S. C.: The Reverse Osmosis Process, **Aust. J. Dairy Technol.** 40, 86—87 (1985).
- MARSHALL, S. C.: Reverse Osmosis Plant Operation, **Aust. J. Dairy Technol.** 40, 88—90 (1985).
- McKENNA B. M.: Reverse Osmosis, A new concept in concentration for the dairy industry, **Dairy Ind.** 35 (11) 755 (1970).
- McKENNA B. M.: Membrane Proces of Food, **Ir. J. Food Sci. Technol.** 2 (1) 45—58 (1987).
- PEPPER D.: Reverse osmosis using multi-stage recycle design, **Aust. J. Dairy Technol.**, September, 120—122 (1981).
- PEPPER D. i ORCHARD A. C. J.: Improvements in the concentration of whey and milk by reverse osmosis, **J. Soc. Dairy Technol.** 35 (2) 49—53 (1982).
- PEJIĆ O. i ĐORDEVIĆ J.: Mlekarski praktikum, Zavod za izdavanje udžbenika SR Srbije, Beograd (1973).
- FRAVILNIK o metodama uzimanja uzoraka, te metodama kemijskih i fizikalnih analiza mlijeka i mliječnih proizvoda, Službeni list SFRJ br. 32, 963 (1983).

- Lj. Tratnik i sur.: Utjecaj parametara... *Mljekarstvo*, 40 (1) 3—12, 1990.
- ROWLAND J. C.: *Dairy Res.* 9, 42—47 (1938).
- SINHA N.: Reverse Osmosis and Ultrafiltration Processes — Their Differential Features and Application in the Dairy Industry, *Indian Dairy*, 33 (5) 323—327 (1981).
- SMITH B. R. i Mac BEAN R. D.: Fouling in reverse osmosis of whey, *Aust. J. Dairy Technol.* 3 (6) 57 (1978).
- SMITH B. R.: Fouling in Whey Reverse Osmosis, u: Synthetic Membranes — Vol. II, ured. A. F. Turbak, American Chemical Society, Washington (1981).
- VAJIĆ B.: Poznavanje živežnih namirnica I — Mlijeko i proizvodi od mlijeka, Zagreb (1964).
- Van der WALL M. J. i HIDDINK J.: Evaluation of Hyperfiltration Systems for Sweet Cheese Whey, *J. Food Eng.* 4, 53—69 (1985).