

Zaključak

Specijalna hranjiva podloga (SHP) »Marstar« za uzgoj bakterija mlječno-kiselog vrenja, koja ima prema navodima proizvođača inhibitorna svojstva prema bakteriofagima, ispitana je na njene mogućnosti inhibicije bakteriofagâ u različitim uvjetima. Također je ispitan i njen utjecaj na sposobnost održavanja kulturâ kada se one čuvaju u hladioniku pri temp. od + 2° C.

Ispitivanja su pokazala da SHP, pripremljena prema uputama proizvođača, koči razvoj bakteriofaga i može posve ukloniti infekciju proizvodnih mljekarskih kultura bakteriofagom već nakon trećeg precjepljivanja. Ako se podloga pripremi s kalciniranom vodom (500 mg/l), ni tada ne mijenja svoja inhibitorna svojstva prema bakteriofagima.

Čiste kulture vrsta *Str. lactis*, *Str. cremoris* i *Str. diacetylactis* dobro se razvijaju u SHP, uz razlike u stupnju rasta što se javljaju od soja do soja. Kulture sojeva vrste *L. citrovorum* ne rastu dobro u toj specijalnoj podlozi.

Održljivost kultura u SHP u toku čuvanja u hladioniku pri + 2° C znatno varira unutar pojedinih čistih kultura bakterija mlječno-kiselog vrenja.

Literatura

- ADAMS, M. H.: Bacteriophages. Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
COLLINS, E. B. (1952). *J. Dairy Sci.* **35** 552.
ELLIKER, P. R., ANDERSON, A. W. & HANNESON, G. (1956). *J. Dairy Sci.* **39** 1611.
ELLIKER, P. R., SANDINE, W. E., HAUSER, B. A. & MOSELEY, W. K. (1964). *J. Dairy Sci.* **47** 680.
Federal Register U. S. National Archive (1956). **21** (182) 7020.
GEORGINSON & DAUME (1962). *Food Engineering* **34** 88.
HARGROVE, McDONOUGH & TITTSLER (1964). *J. Dairy Res.* **32** 95.
MATHER & BABEL (1959). *J. Dairy Sci.* **42** 1045
POTTER & NELSON (1953). *J. Bact.* **66** 608
REITER (1956). *Dairy Ind.* **21** 877.
WHITEHEAD & HUNTER (1946). *J. Dairy Res.* **14** 64.

MOGUĆNOSTI PRIMJENE REVERZNE OSMOZE U MLJEKARSKOJ INDUSTRIJI*

Petar BRNETIĆ

»PLIVA« tvornica farmaceutskih i kem. proizvoda, Zagreb

Kad se dvije otopine različitih koncentracija, a koje se nalaze pod istim tlakom, odijele semipermeabilnom membranom, otapalo će kroz semipermeabilnu membranu prodirati iz dijela s nižom koncentracijom u dio u kojoj je koncentracija otopljenih tvari viša. Takav proces nazivamo osmozom.

Zbog prisutnosti otopljenih molekula snižuje se energetska potencijal otapala, te je on niži u dijelu s višom koncentracijom. Ta smanjena aktivnost uvjetovana je brojem otopljenih molekula.

Referat sa IX. Seminara za mljekarsku industriju, februar 1971, Tehnološki fakultet, Zagreb.

Jako aktivno otapalo nastoji se izmijeniti u nisko aktivno reduciranjem ukupne slobodne energije sistema. To se postiže spontanom prolazom otapala kroz semipermeabilnu membranu, i to iz dijela s niskom koncentracijom u dio s visokom koncentracijom otopljene tvari.

Tlak (hidrostatički) koji se pritom javlja na strani s višom koncentracijom u jednom momentu zaustavit će osmotski tok. Taj hidrostatički tlak koji zaustavlja strujanje kroz semipermeabilnu membranu nazivamo osmotski tlak.

Osmotski tlak upravno je proporcionalan razlici koncentracija i temperaturi.

Osmotski tlak može se izraziti jednadžbom:

$$\pi = \frac{R T}{\bar{V}_1} \ln \frac{P_0}{P}$$

gdje je:

π = osmotski tlak

R = plinska konstanta

T = apsolutna temperatura

\bar{V}_1 = parcijalni molarni volumen vode

P_0 = parcijalni tlak vode na dio s nižom koncentracijom

P = parcijalni tlak vode u dijelu s visokom koncentracijom

Promjena parcijalnog molarnog volumena može se izraziti:

$$\bar{V}_1 = \frac{dV}{dn_1}, \text{ gdje je:}$$

V = volumen otopine

n_1 = broj molova vode u volumenu.

Reverzna osmoza

Ako primijenimo tlak na strani s visokom koncentracijom tako da on znatno nadmaši vrijednost osmotskog tlaka doći će do fenomena da će otapalo početi teći obrnutim smjerom tj. od pravca dijela s visokom koncentracijom ka dijelu u kojem je niža koncentracija otopljene tvari odnosno otapala.

U praksi imamo dva toka, tok F_1 — otapalo (komponenta 1), i tok F_2 — otopljena tvar (komponenta 2).

Ti procesi mogu se opisati s pomoću jednostavnih jednadžbi:

$$F_1 = k, (\Delta P - \Delta \pi)$$

$$F_2 = k,, \Delta c_2$$

gdje je:

ΔP = razlika u tlakovima (atm) na membranu,

$\Delta \pi$ = (atm) razlika u osmotskim tlakovima na membranu

Δc_2 = je razlika u koncentracijama komponente 2,

$k, i k,,$ = su konstante za dane membrane.

Iz tih jednadžbi slijedi da je F_2 neovisan o tlaku i da je radni tlak za F_1 jednak $\Delta P - \Delta \pi$. Što je viši tlak to je bolja separacija, za što je potrebna veća energija. Kako visoki mogu biti tlakovi kazuje nam primjer morske vode gdje osmotski tlak može iznositi između 25 i 30 atm. Naravno da su potrebni prilično visoki tlakovi kod primjene postupka reverzne osmoze (npr. kod desalinacije morske vode) da savladaju tako visok osmotski tlak.

S obzirom da se radi o visokim tlakovima koji su u određenim slučajevima dosizali i 100 atmosfera glavni problem sastojao se je u pronalaženju načina da membrane mogu izdržati tako visoke tlakove. Najpogodniji materijal za izradu membrana bio je polimer celuloznog acetata. Iz te osnovne sirovine razvio se je cijeli niz membrana koje se koriste za razne svrhe. Membrane mogu imati različitu »gustoću«, što je od velike važnosti prilikom frakcioniranja raznih tvari s različitim molekularnim težinama.

Te membrane su veoma tanke. Prema podacima HAVENS INDUSTRIES membrane koje se upotrebljavaju za ugušćivanje sirutke imaju debljine od 0,004 inča (0,1 mm), s jednim slojem »kože« na površini koji je debeo oko 2—3 mikrona. Normalno je da tako tanke membrane ne bi mogle izdržati tako velike razlike u tlakovima, pa su se razvili najraznovrsniji sistemi za učvršćivanje membrana, a s tim u vezi i različiti tipovi uređaja za primjenu postupka reverzne osmoze.

Postupkom reverzne osmoze moguće je vršiti:

- a) ugušćivanje i
- b) frakcioniranje.

Od god. 1963. u USA počinje se s intenzivnim proučavanjem sistema reverzne osmoze prvenstveno za obradu otpadnih voda i dobivanje slatke vode iz brakične odnosno morske vode.

Firme kao HAVENS INDUSTRIES, UNIVERSAL WATER Co, zatim AEROJET GENERAL i GENERAL DYNAMICS u USA, te A/S DANSKE SUKKERFABRIKKER u Danskoj, razvili su svoje originalne sisteme za primjenu reverzne osmoze. Naročito se je mnogo radilo u Danskoj na primjeni reverzne osmoze u mljekarstvu.

»HAVENS INDUSTRIES« razvio je cijevnu izvedbu uređaja za reverznu osmozu. Čvrsta cijev od vlaknatog poliestera pokrivena je s unutrašnje strane membranom. Cijevi imaju debljinu stijenke od 0,75 mm i usprkos tome mogu izdržati tlak i do 340 atm (5000 psig). 18 takovih cijevi formira modul. Otopina koju želimo tretirati cirkulira kroz cijevi, te se pod utjecajem visokog tlaka filtrira kroz membrane, a koncentrat se odvodi sistemom cijevi. Prednost takvog tubularnog cijevnog uređaja je u tome što relativno rijetko može doći do začepljenja cijevi. To je osobito važno za one tekućine koje imaju dosta taloga. Otopina koja se pumpa u cijevi ima turbulentno strujanje, što rezultira skidanjem eventualnog taloga. Naslaga se može skinuti s površina membrane i poliesterskim klipom.

Loša strana takove izvedbe je u tome što je relativno teško izvršiti izmjenu membrana u cijevi pa je potrebno slati cijevi u tvornicu. Izmjena modula vrlo je jednostavna.

»AEROJET GENERAL« razvija sistem kod kojega su membrane u formi diska, te se membrane slažu naizmjenično s redovima nosećih ploča. Takvi stupci ploča i membrana slažu se oko centralne osi.

»GENERAL DYNAMICS Corp. razvio je tip spiralno — namotanog modula. Membrana je položena preko porozne podloge od poliestera armiranog staklenim vlaknima (fiberglas), te je zajedno s njom omotana oko porozne cijevi od poliestera, koja služi za odstranjivanje vode. Glavna prednost tog sistema je u tome što se može jako povećati površina membrane, a s tim u vezi i kapacitet uređaja.

Ima modula koji mogu sadržavati 0,85 — 1 m²/dm³ membrane. Prednost je i relativno laka izmjena membrane.

A/S DE DANSKE SUKKERFABRIKKER počeo je raditi na usavršavanju rezervne osmoze god. 1964. Do god. 1968. razvio je malo poluindustrijsko postrojenje. Danas već radi oko 20 poluindustrijskih postrojenja za raznu namjenu.

Princip rada DDS postrojenja je sličan onome kod »AEROJET GENERAL«. Tekućina koja se želi obraditi ulazi s jednog kraja modula i teče kroz seriju membrana. Koncentrat izlazi iz modula na drugoj strani. Nosač membrane i razdjelne ploče su od plastike, te je na taj način konstrukcija uređaja jeftina i laka.

Tekućina struji kroz uske kanale (0,3 mm) specijalne konstrukcije koji onemogućuju paralelno laminarno strujanje među membranama. Ta konstrukcija onemogućuje stvaranje taloga.

Filtrat izlazi iz modula kroz utor koji se nalazi na nosaču membrane, te formira malu cijev za svaki par membrana, i služi da blokira par membrana ukoliko dođe do kvara na njima. DDS moduli projektirani su za tlakove od 40 ili 100 atm.

Energija koja je potrebna za reverznu osmozu je samo ona za pogon pumpi. Pumpe mogu biti različite izvedbe a upotrebljavaju se: kod manjih postrojenja klipne pumpe odnosno monopumpe kod većih postrojenja.

Primjena reverzne osmoze u mljekarskoj industriji

Kao jedna od glavnih i osnovnih mogućnosti primjene reverzne osmoze u mljekarstvu je obrada sirutke, i to radi ugušćivanja ili frakcioniranja.

Ugušćivanje sirutke je naročito interesantno. Prema podacima HAVENS Co moguće je izvršiti koncentriranje sirutke u odnosu 4:1, tj. odstraniti do 80% i vode. Prilikom tog postupka odstranjuje se i do 30% mineralnih soli iz sirutke i to prvenstveno soli Na i K.

Analiza tako ugušćene sirutke prema podacima HAVENS Co izgleda ovako:

	Sirovina	Koncentrat
Ukupna suha tvar	6,30%	240%
pH kod 25° C	5,4	5,7
laktoza	4,79	19,5
ukupna kiselost	1,1	3,49
ukupan dušik	0,14	0,51
Sastav filtrata		
ukupna suha tvar	0,3430%	
ukupan dušik	0,01520%	
laktoza	—	
ukupna kiselost	0,255	
sol	1000 ppm	

DDS je uspio postići stupanj koncentriranja od 4,5 : 1, a rezultati analize slični su kao i kod HAVENS-a.

Kapacitet uređaja obrnuto je proporcionalan sa stepenom koncentriranja tj. veći stepen ugušćivanja — manji kapacitet uređaja. Tako kod tretiranja sirutke kod odnosa cca 5 : 1 kapacitet nije veći od 12 l/m² površine filtra/h, dok kod stupnja koncentriranja 2,5 : 1 ta veličina iznosi oko 30 l/m² površine filtra/h.

DDS je ugušćivao i punomasno mlijeko postupkom reverzne osmoze. Rad je izvršen s tlakom od 40 atm. Uspjelo je ugustiti mlijeko od 12% na 28% suhe tvari. Kapacitet uređaja bio je 11 l/m² površine filtra/h s odnosom ugušćivanja 2,5 : 1. Ovi pokusi su preliminarni i nije izvršena detaljna analiza ugušćenog proizvoda, ali pretpostavlja se da filtrat ima iste karakteristike kao kod sirutke.

Separacija sirutke

S tlakovima od 15—20 atm i upotrebom specijalnih tipova »rjeđih« membrana uspjelo je izvršiti separaciju sirutke tj. odvojiti pojedine frakcije. Pritom je uspjelo izvršiti i povećanje suhe tvari od 4% na 11%.

Također je na isti način moguće izvršiti separiranje pojedinih frakcija iz mlijeka npr. moguće je separirati niže molekularne frakcije od viših.

Ovakav način primjene reverzne osmoze uočljiv je iz ove tabele:

	Suha tvar		Pepeo		Laktoza		Proteini	
	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
sirotka (38 l)	4,3	1,6	0,37	0,14	3,7	1,4	0,67	0,26
koncentrat (6 l)	11,0	0,66	0,64	0,04	6,4	0,38	5,0	0,30
filtrat (32 l)	3,1	1,0	0,37	0,10	4,0	1,3	(0,06)*	—

* Nепroteinski dušik

Također je vršeno separiranje obranog mlijeka. Kapacitet separiranja obranog mlijeka iznosio je 22 l/m² filtrata/h. Rad se je odvijao u 4 stepena i to nakon svakog stepena završni koncentrat razrijedio se je do onog stepena koji je imala originalna ulazna tekućina. To je poboljšalo separaciju. Filtrat se je na kraju koncentrirao do 25% suhe tvari i obrano mlijeko se je na taj način razdijelilo u tri frakcije slične onima koje smo imali prilikom separacije sirutke.

Čišćenje uređaja

S obzirom da su membrane dosta osjetljive, čišćenje se nešto razlikuje od standardnog čišćenja klasičnih mljekarskih postrojenja. Membrane se ne smiju izložiti temperaturama višim od 30°C ili jako kiselom odnosno lužnatom mediju.

Bakteriološka kontrola pokazala je efikasnost slijedećeg pranja:

a) ispiranje s detergentima (1%) i enzimima (0,1%)

b) dezinfekcija klornom vodom (5 ppm)

Ispirati se može i automatski.

Kod nekih sistema moguće je i mehaničko čišćenje (Havens).

Praktična primjena reverzne osmoze

Reverzna osmoza je veoma jednostavan i jeftin postupak. To je postupak koji već nailazi na veoma široku primjenu, a kada se još postupak poboljša zamijenit će mnoge klasične postupke ugušćivanja i separacije. Također je veoma važna primjena reverzne osmoze u obradi otpadnih voda. Reverzna osmoza naći će primjenu i u drugim granama prehrambene industrije, a također u farmaceutskoj i kemijskoj.

Mi znamo da kod tretiranja sirutke klasičnim načinom ugušćivanja i sušenja pogonski troškovi, a također i cijena postrojenja zauzimaju vidno mjesto. Poznato je da uopće nisu rentabilna postrojenja za ugušćivanje i sušenje sirutke koja ne rade s minimalnim kapacitetom od 100 tona/dan. Osim toga toplinskom obradom sirutke dolazi do denaturiranja veoma važnih bjelančevina koje se inače mogu vrlo korisno upotrijebiti.

Reverznom osmozom dobivamo frakcije kod kojih je u potpunosti sačuvana njihova biološka vrijednost i koje se mogu vrlo korisno upotrijebiti naročito u izradi raznih dijetetskih proizvoda. Parcijalna demineralizacija sirutke koja se usput vrši prilikom obrade reverznom osmozom također ima veliko tehnološko i ekonomsko značenje, jer se ne vrši naknadna demineralizacija sirutke specijalnim postrojenjima, a takav djelomično demineralizirani koncentrat može se vrlo korisno upotrijebiti u prehrambenoj industriji i industriji dijetetskih sredstava. Također separacijom mogu se dobiti koncentracije s visokim postotkom laktoze što se vrlo dobro može koristiti kod proizvodnje laktoze.

Pri tome moramo imati na umu neobično niske pogonske troškove postrojenja. Havens navodi da je prag rentabilnosti jednog industrijskog postrojenja kapacitet od cca 25 tona ulazne sirovine na dan.

Utrošak energije iznosi (podaci HAVENS-a) oko 0,012 KWh po jednom galonu odstranjene vode odnosno 0,017 KWh po jednoj funti suhe tvari kod odnosa koncentriranja 4:1.

DDS je dao cijenu koštanja za tretiranje jedne tone sirutke, kod kapaciteta od 19 t/dan i stepena koncentriranja 2:1. Ukupna cijena koštanja (računajući energiju, ljudski rad, troškove održavanja, zamjenu membrana, dobit i amortizaciju) iznosi 4 danske krune za t/sirutke. Taj iznos se povećava do 10 danskih kruna za t/sirutke kod stepena koncentriranja od 4:1.

Interesantna je mogućnost sniženja transportnih troškova. Ovim postupkom moguće je gotovo udvostručiti transportne mogućnosti kamiona cisterni, jer mogu prenositi dvostruke količine suhe tvari mlijeka. Kasnije se koncentrat razrijedi vodom do odgovarajućeg postotka suhe tvari.

Također potrebne su mnogo manje količine energije za hlađenje ovakovog koncentrata.

U Danskoj se sada razmatra mogućnost instaliranja uređaja za reverznu osmozu na nekim farmama, kako bi se ispitala mogućnost sniženja troškova za hlađenje i transport mlijeka i mlječnih proizvoda.

Kapaciteti takvih postrojenja praktično su neograničeni. Prije dvije godine izgrađeno je postrojenje koje je moglo preraditi oko 400 t otpadnih voda na dan. Cijelo postrojenje stalo je u poveću kamionsku prikolicu, te se je lako premještalo s jednog mjesta na drugo.

Cijena postrojenja nije visoka. Postrojenje za preradu 5000 galona/dan stoji u USA oko 5000 US \$, a za preradu 10.000 galona/dan oko 10.000 US \$. To je mnogo niže od cijene klasičnih uparivača istog kapaciteta s napomenom da su troškovi instaliranja ovakovog postrojenja neuporedivo manji od instaliranja jednog klasičnog uparivača.

U Danskoj su cijene postrojenja slične. Rukovanje postrojenjem krajnje je jednostavno i ne zahtijeva posebnu stručnost. Postrojenje može raditi 24 sata na dan. Možda je najvažniji problem trajnosti membrana. Po podacima Havensa membrane su bile neprekidno u pogonu u vremenu dužem od dvije godine.

Zaključak

Ovih nekoliko podataka govore nam o velikom interesu za ovakve sisteme. Smatram, da bi se i u našoj zemlji u mljekarskoj industriji našla primjena ovog sistema. Mi još uvijek neracionalno koristimo sirutku.

Upotrebom reverzne osmoze kod obrade sirutke mogli bismo:

- a) sačuvati vrlo dragocjene proteine i upotrijebiti ih u razne svrhe,
- b) pojeftiniti proces proizvodnje laktoze,
- c) dobiti takve koncentrate koji se mogu direktno upotrijebiti u industriji dijetetskih i prehrambenih proizvoda,
- d) smanjiti problem otpadnih voda i
- e) smanjiti troškove transporta.

Bilo bi vrlo korisno kada bi se i u našoj zemlji prišlo proučavanju i primjeni postupka reverzne osmoze.

Literatura

- Mc Donough: Whey concentration by reverse osmosis Food Eng. march 1968.
- Havens Indst.: The osmotic process and cheese whey (questions and answers)
- Havens Indst.: Raport on reverse osmosis, sept. 30, 1968, Water desalination report vol. V No 35 august 28, 1969 Crucial tubular reverse osmosis patent goes to Havens international.
- Morgan. A., Loeve R., Merson R., Dorkee E.: Reverse osmosis Food tecnol, 1965 vol. 19 No 12 52—54
- Aerojet-General 1963: Mechanism of desalination by reverse osmosis report 84 10 office of saline water, US. dept. of interior.
- Nielsen K., Olsen J., Nielsen W.: Concentration and separation of Dairy products with DDS ultrafiltration-reverse osmosis system. Scandinavian Galaxy 4 Copenh. Denmark 1970.