

P. BROKEŠ

## 1. Úvod

Membránové procesy pomáhajú riešiť niektoré z najpálčivejších problémov súčasnosti, a to problém nedostatku pitnej vody, energie a problém odpadových vôd. Výhodou membránových procesov ako separačnej techniky je, že prebiehajú bez zmeny teploty a fázovej premeny separovaného roztoku. Najväčšou ich výhodou je energetická nenáročnosť, čo sa mimoriadne prejavuje pri súčasnom celosvetovom nedostatku energie.

Najväčší rozvoj z membránových procesov dosiahla ultrafiltrácia a reverzná osmóza, najmä od roku 1959, keď Loeb a Sourirajan objavili nový typ asymetrickej ester celulózovej semipermeabilnej membrány, ktorá vyniká výbornou permeabilitou a separačnou účinnosťou. Táto membrána umožnila použiť už dávnejšie známy princíp reverznej osmózy pri odsolovaní morskej vody v prevádzke. Na základe tejto membrány vznikali postupne reverzno-osmotické zariadenia najrozličnejších konštrukcií, ktoré túto membránu využívali v plochej, tubulárnej, špirálovitej alebo vláknitej forme. Neskôr vyvinuli aj nové druhy semipermeabilných membrán pre reverznú osmózu na báze syntetických polymérov, ktoré majú o niečo lepšie vlastnosti a najmä väčšiu trvanlivosť ako tradičná Loeb-Sourirajanova membrána.

Najväčšie reverzno-osmotické zariadenia dnes dosahujú kapacitu vyše 10 miliónov litrov odseparovanej vody za deň.

V súvislosti s rozvojom reverznej osmózy sa rozšírilo aj používanie ultrafiltrácie. Ultrafiltráciu možno zahusťovať a purifikovať roztoky vysokomolekulárnych látok. Aj v oblasti elektrodialýzy, dialýzy a elektroosmózy v ostatnom čase vzniklo veľa pozoruhodných prác.

Membránové procesy majú svoj význam aj v potravinárskom priemysle. Ultrafiltrácia sa používa predovšetkým na získavanie bielkovín a iných cenných živín zo surovín predtým pokladaných za odpad, ako srvátka a rozličné druhy odpadových vôd. Aj ultrafiltráciu možno použiť na sterilizáciu kvapalných potravín. Skúmala sa aj možnosť použiť reverznú osmózu v potravinárskom priemysle, najmä pri zahusťovaní ovocných štiav. Pri tejto aplikácii išlo o uplatnenie známych výhod membránových procesov a najmä o to, že

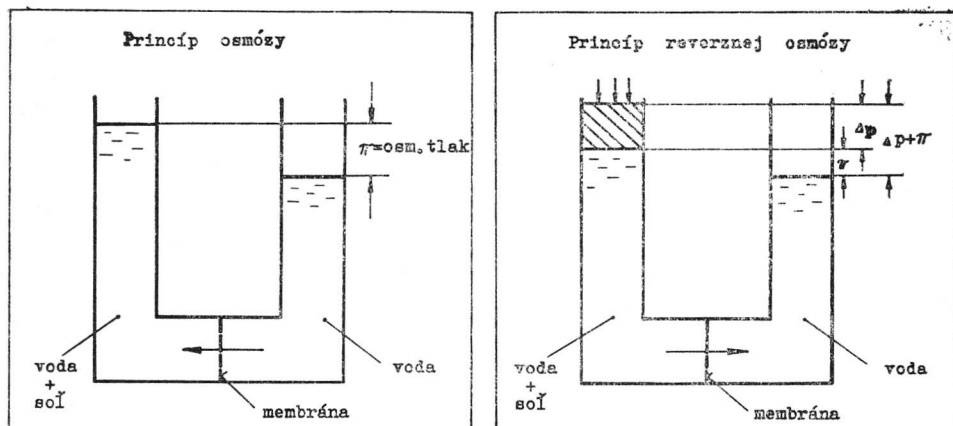
Tabuľka 1. Spotreba energie pri rozličných metódach zahusťovania, vyjadrená v ekvivalente kg pary/kg odseparovanej vody (1)

| Metóda zahusťovania   | Spotreba energie (kg pary/kg odseparovanej vody)   |
|---|--|
| Ultrafiltrácia<br>účinnosť 75 %<br>tlak 0,25 MPa  | 0,001  |
| Reverzná osmóza<br>účinnosť 75 %<br>tlak 7,5 MPa  | 0,028  |
| Vymrazovanie<br>účinnosť 80 %<br>T = 20 °C<br>T = 40 °C<br>T = 60 °C  | 0,090<br>0,196<br>0,386                            |
| Pervaporácia<br>účinnosť 90 %   | 1,111  |
| Odparovanie<br>účinnosť 90 %<br>jednočl. bez zachytávania<br>dvojčl. aromatických<br>trojčl. látok<br>jednočl. so zachytávaním<br>dvojčl. aromatických<br>trojčl. látok | 1,111<br>0,555<br>0,370<br>1,257<br>0,701<br>1,510 |

zahusťovanie ovocných štiav reverznou osmózou prebieha bez zmeny teploty a fázovej premeny zahusťovaného roztoku. Ukázalo sa však, že reverznou osmózou možno ovocné šťavy na dnes vyrábaných zariadeniach zahusťovať iba na pomerne nízke koncentrácie, okolo 22 °Rf. Pre osmoanabiotickú konzerváciu ovocných koncentrátov však treba, aby obsah sušiny v nich bol minimálne 65 % a ich osmotický tlak dosahoval 35 MPa [2]. Také vysoké zahusťovanie ovocných štiav reverznou osmózou by však bolo technicky neúnosné náročné. Vyplýva to z princípu reverznej osmózy.

## 2. Princíp osmózy a reverznej osmózy

Ak oddelíme roztok určitej látky od rozpúšťadla polopriepustnou (semi-permeabilnou) membránou, ktorá podľa jej názvu prepúšťa iba rozpúšťadlo a neprepúšťa rozpustenú látku, bude rozpúšťadlo prúdiť membránou do roztoku. Tento dej sa nazýva osmóza [3]. Tlak, ktorým by sme museli pôsobiť na roztok aby sa osmóza zastavila, nazývame osmotickým tlakom daného roztoku. Ak by sme na roztok pôsobili mechanickým tlakom väčším ako je jeho osmotický tlak, zmení sa smer prenikania rozpúšťadla membránou a rozpúšťadlo bude prenikať v opačnom smere, teda z roztoku von, čím sa bude roztok za-



Obr. 1.

hustovať. Tento dej sa nazýva reverzná osmóza. Hnacou silou reverznej osmózy je teda rozdiel medzi použitým mechanickým tlakom a osmotickým tlakom daného zahusťovaného roztoku [4].

Ak semipermeabilnou membránou oddelíme dva roztoky rovnakej látky, ale s rozličnou koncentráciou, bude rozpúšťadlo prechádzať z roztoku menej koncentrovaného do roztoku koncentrovanejšieho teoreticky dovtedy, kým sa ich koncentrácie, všeobecnejšie povedané chemické potenciály, vyrovnajú. Hnacou silou osmózy je teda rozdiel chemických potenciálov, resp. osmotických tlakov týchto dvoch roztokov.

Kvantitatívne merania ukázali, že osmotický tlak roztoku nejakej látky je priamoúmerný jej koncentrácii a absolútnej teplote. Roku 1885 van't Hoff napísal rovnicu, ktorá platí pre zriedené roztoky a zhrňa túto závislosť do jednoduchého tvaru

$$\pi = icRT ,$$

kde  $\pi$  je osmotický tlak roztoku,  $i$  — izotonický koeficient,  $c$  — koncentrácia rozpustenej látky v móloch na objemovú jednotku roztoku,  $R$  — plynová konštanta,  $T$  — absolútna teplota.

Z uvedeného je zrejmé, že ak sa má ovocná šťava reverznou osmózou zahusťiť na koncentráciu 65 % obsahu sušiny, teda na osmotický tlak 35 MPa, musí sa použiť mechanický tlak teoreticky aspoň minimálne vyšší ako 35 MPa, prakticky však až asi dvojnásobný. V súčasnosti sa ale reverzno-osmotické zariadenia stavajú iba na tlaky 2—4 MPa, výnimočne na 10 MPa. Reverzná osmóza teda nie je vhodná na koncentrovanie ovocných štiav.

### 3. Osmotické zahusťovanie kvapalných potravín

Úsilie použiť čo najväčšiu hnaciu silu pre membránové zahusťovanie ovocných štiav priviedlo roku 1969 Klempu a Tamchynu [5] na myšlienku nahradiť

reverznú osmózu osmózou. Osmoticky možno ovocnú šťavu („zahusťovaný roztok“) skoncentrovať tak, že voda sa z nej odoberá cez vhodnú semipermeabilnú membránu pôsobením iného roztoku s oveľa vyšším osmotickým tlakom („hnací roztok“). Pôvodný návrh predpokladal ako hnací roztok použiť nasýtený roztok sacharózy a ako semipermeabilnú membránu celofán. Takto sa zahusťovali rozličné ovocné šťavy, ako čerešňová, jahodová, malinová, čučoriedková a iné, na koncentráciu až 30° Rf, najprv v laboratóriu a neskôr aj v poloprevádzke. Tieto pokusy poukázali na problémy spojené so zavedením osmotického zahusťovania do praxe. Preto bolo potrebné vyvinúť vhodnú osmotickú semipermeabilnú membránu, definovať vplyv koncentrácie a zloženia hnacieho a zahusťovaného roztoku na priebeh osmotického zahusťovania, vyvinúť zariadenie pre osmotické zahusťovanie a zhodnotiť výhody a nedostatky tohto spôsobu zahusťovania pre jednotlivé aplikácie v potravinárskom priemysle z technologického a ekonomického hľadiska.

Na osmotické zahusťovanie sa použili asymetrické ester celulózoové membrány pripravené modifikáciou postupu Loeba a Sourirajana. Tieto membrány boli odliate z roztoku, ktorý obsahoval polymér (ester celulózy), rozpúšťadlo (acetón), zrážadlo (vodu) a prídavok. Tento roztok bol navrstvený na sklenú podložku a nechal sa na istý čas stáť v okolitej atmosfére (evaporačný čas). Počas tohto času sa vytvorila na povrchu vrstvy odlievacieho roztoku separačne účinná asymetrická štruktúra, ktorá sa stabilizovala ponorením podložky s vrstvou odlievacieho roztoku do vody, kde sa vytvorila vlastná membrána. Modifikácia prípravy membrán spočívala v rozdielnom zložení odlievacieho roztoku a aj v rozdielnych podmienkach prípravy membrán v porovnaní so štandardnou Loeb-Sourirajanovou membránou. Modifikované membrány sú zaujímavé tým, že sa odlievajú pri teplote okolitej atmosféry a nie pri 0 °C ako štandardná membrána a tým, že na dosiahnutie potrebnej selektivity ich netreba zahrievať ako štandardnú membránu.

Vlastnosti jednotlivých membrán sa testovali v systéme nasýtený roztok NaCl (hnací roztok) — voda (zahusťovaný roztok) a vyjadrili ako selektivita a permeabilita testovanej membrány. Permeabilitu membrány určuje hmotnosť vody v gramoch, ktorá prejde cez 1 cm<sup>2</sup> plochy membrány za 1 hodinu. Selektivita membrány je pomer medzi hmotnosťou vody v gramoch, ktorá prejde cez membránu do hnacieho roztoku, a hmotnosťou chloridov, ktoré prejdú cez rovnakú plochu membrány a za rovnaký čas v opačnom smere, teda z hnacieho roztoku do zahusťovaného roztoku.

Na zistenie, ako sú ovplyvnené vlastnosti membrán parametrami ich prípravy, použili sa viaceré skúšky, pri ktorých sa pripravilo viac membrán z odlievacích roztokov rozdielneho zloženia a pri rozdielnych podmienkach ich prípravy. Vlastnosti týchto membrán sa zistili testovaním a matematicky sa zhodnotili v závislosti od jednotlivých parametrov prípravy.

Vplyv obsahu polyméru v odlievacom roztoku na vlastnosti osmotických membrán znázorňuje tabuľka 2.

Membrány opísané v tabuľke 2 sa odliali z roztoku, ktorý obsahoval v tabuľke uvedené množstvo polyméru, 150 ml rozpúšťadla, 42 ml 75 % vodného roztoku prídavku; evaporačný čas bol 10 s. Permeabilita týchto membrán je nepriamoúmerná obsahu polyméru v odlievacom roztoku, pričom hodnota smernice tejto závislosti je  $k = -0,0942$  pri korelačnom koeficiente  $K = 0,8906$ . Vplyv obsahu polyméru v odlievacom roztoku na selektivitu mem-

Tabuľka 2. Závislosť vlastností membrány od obsahu polyméru v odlievacom roztoku

| Obsah polyméru<br>(g) | Vlastnosti membrány                       |  |
|-----------------------|---|--|
|                       | permeabilita<br>(g/cm <sup>2</sup> . hod) | selektivita<br>(g H <sub>2</sub> O/g Cl <sup>-</sup> ) |
| 20                    | 2,883                                     | 783  |
| 22,5                  | 2,666                                     | 2960   |
| 25                    | 2,015                                     | 2610   |
| 27                    | 1,932                                     | 3155   |
| 31,5                  | 1,878                                     | 2491   |

brány je menej preukázaný, ale je zrejmé, že pri menšom obsahu polyméru ako 22,5 g je selektivita membrány nedostatočná.

Vplyv obsahu vodného roztoku aditíva v odlievacom roztoku na vlastnosti osmotických membrán znázorňuje tabuľka 3.

Tabuľka 3. Závislosť vlastností membrány od obsahu 75 % vodného roztoku aditíva v odlievacom roztoku

| Obsah 75 % vodného<br>roztoku aditíva<br>(ml) | Vlastnosti membrány                       |  |
|---|---|--|
|   | permeabilita<br>(g/cm <sup>2</sup> . hod) | selektivita<br>(g H <sub>2</sub> O/g Cl <sup>-</sup> ) |
| 5   | 0,200                                     | 69   |
| 10  | 0,900                                     | 388  |
| 15  | 2,000                                     | 1072   |
| 20  | 2,200                                     | 1890   |
| 25  | 2,300                                     | 5600   |
| 30  | 2,200                                     | 4170   |
| 35  | 2,250                                     | 1881   |
| 40  | 2,633                                     | 1961   |

Membrány opísané v tabuľke 3 sa odliali z roztoku obsahujúceho v tabuľke uvedené množstvo 75 % roztoku prídavku, 22,5 g polyméru a 150 ml rozpúšťadla; evaporačný čas bol 10 s. Permeabilita týchto membrán je priamoúmerná obsahu 75 % vodného roztoku prídavku v odlievacom roztoku, pričom hodnota smernice tejto závislosti je  $k = 0,583$  pri korelačnom koeficiente  $K_k = 0,8562$ . Selektivita membrány je dostatočná, ak obsah roztoku prídavku v odlievacom roztoku je vyšší ako 20 ml.

Vplyv evaporačného času na vlastnosti membrán znázorňuje tabuľka 4.

Membrány opísané v tabuľke 4 sa odliali z roztoku obsahujúceho 22,5 g polyméru, 42 ml 75 % roztoku prídavku vo vode a 150 ml rozpúšťadla. Permeabilita týchto membrán je nepriamoúmerná evaporačnému času, pričom smernica tejto závislosti je  $k = -0,0291$  pri korelačnom koeficiente 0,9757. Selektivita membrány odliatej z daného odlievacieho roztoku je dostatočná, ak evaporačný čas je dlhší ako 10 s.

Pri komplexnom matematickom zhodnotení závislosti permeability membrá-

Tabuľka 4. Závislosť vlastností membrány od evaporačného času

| Evaporačný čas<br>(s) | Vlastnosti membrány                       |  |
|-----------------------|---|--|
|                       | permeabilita<br>(g/cm <sup>2</sup> . hod) | selektivita<br>(g H <sub>2</sub> O/g Cl <sup>-</sup> ) |
| 5                     | 3,150                                     | 1183   |
| 20                    | 2,666                                     | 2960   |
| 30                    | 2,020                                     | 3480   |
| 40                    | 1,866                                     | 4575   |
| 60                    | 1,332                                     | 4100   |
| 75                    | 1,133                                     | 1462   |

ny od obsahu polyméru a aditíva v odlievacom roztoku a od evaporačného času sme dosiahli pri pomerne dobrom korelačnom koeficiente ( $K = 0,880$ ) závislosť

$$P = 3,3928 - 0,0144 t - 0,1050 a + 0,040 p ,$$

kde  $P$  je permeabilita membrány,  $t$  — evaporačný čas,  $a$  — obsah polyméru v odlievacom roztoku,  $p$  — obsah vodného roztoku prídavku.

Na vypočítanie tohto vzťahu sa hodnotilo 105 rôznych membrán. Aj keď platnosť tohto vzťahu je obmedzená len na modifikáciu Loeb-Sourirajanových membrán vo VÚ LIKO, na určité limitné hodnoty jednotlivých parametrov a iba na permeabilitu membrán, predsa má tento vzťah význam pre dokonalé zvládanie výroby tohto typu membrán.

Priebeh zahusťovania na princípe osmózy samozrejme nezávisí iba od vlastností membrány, ale aj od druhu a koncentrácie jednotlivých zložiek hnacieho a zahusťovaného roztoku. Je zrejmé, že permeabilita membrány je tým vyššia, čím je vyšší osmotický tlak hnacieho roztoku. Ako sme už uviedli, na prvé skúšky zahusťovania na princípe osmózy sa použili ako hnacie roztoky sacharóza alebo invertný cukor. Použitie vysokoselektívnych esteracelulózových membrán umožnilo využiť ako hnacie roztoky aj nasýtené roztoky chloridov a dusičnanov, ktoré majú veľmi vysoký osmotický tlak. Tak napr. osmotický tlak 57,8 % roztoku sacharózy je asi 13 MPa, ale osmotický tlak 26% roztoku NaCl je 38 MPa, 24,3% roztoku NH<sub>4</sub>Cl 29 MPa, 30% roztoku MgCl<sub>2</sub> 96 MPa, 40% roztoku CaCl<sub>2</sub> 135 MPa, 33% roztoku Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 24 MPa a 33% roztoku NaNO<sub>3</sub> 24 MPa.

Na zistenie závislosti medzi molárnou koncentráciou hnacieho roztoku a permeabilitou a selektivitou určitej membrány zistenou v systéme hnací roztok danej koncentrácie—voda sa urobilo niekoľko sérií pokusov. Zistilo sa, že selektivita membrány závisí viac od druhu hnacieho roztoku než od jeho koncentrácie. Tak napr. priemerná selektivita pre rozličné koncentrované roztoky CaCl<sub>2</sub> bola 12 452 g H<sub>2</sub>O/g Cl<sup>-</sup>, pre roztoky MgCl<sub>2</sub> 11 473 g H<sub>2</sub>O/g Cl<sup>-</sup>, pre NaCl 10 102 g H<sub>2</sub>O/g Cl<sup>-</sup>, pre roztoky KCl 6483 g H<sub>2</sub>O/g Cl<sup>-</sup> a pre NH<sub>4</sub>Cl len 2730 g H<sub>2</sub>O/g Cl<sup>-</sup>. Teda poradie selektivity membrány pre jednotlivé hnacie roztoky chloridov je CaCl<sub>2</sub> > MgCl<sub>2</sub> > NaCl > KCl > NH<sub>4</sub>Cl. Výrazný je najmä rozdiel medzi selektivitou danej membrány pre NH<sub>4</sub>Cl a jej selektivitou pre ostatné chloridy. Transport iónu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cez membránu je zrejme ľahší ako

transport ostatných katiónov. Priemerná selektivita pre rozličné koncentrované hnacie roztoky dusičnanov bola pre  $\text{NaNO}_3$  11 481 g  $\text{H}_2\text{O/g NO}_3^-$ , pre  $\text{Ca(NO}_3)_2$  6025 g  $\text{H}_2\text{O/g NO}_3^-$ , pre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3227 g  $\text{H}_2\text{O/g NO}_3^-$ .

Permeabilita membrány, naopak, viac závisí od molárnej koncentrácie roztoku ako od jeho druhu a je priamoúmerná koncentrácii hnacieho roztoku podľa vzťahu

$$P = k \cdot m_x + q,$$

kde  $P$  je permeabilita membrány,  $m_x$  — molárna koncentrácia hnacieho roztoku.

Hodnota  $k$  pre  $\text{NaCl}$  bola 0,3458, pre  $\text{KCl}$  0,3120, pre  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2935, pre  $\text{CaCl}_2$  0,5071, pre  $\text{MgCl}_2$  0,4944, pre  $\text{NaNO}_3$  0,2865, pre  $\text{Ca(NO}_3)_2$  0,5456 a pre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3162.

Je zrejme, že smernica závislosti pre látky, ktoré vo vodnom roztoku disociujú na dve časti, je okolo 0,300 a pre látky, ktoré vo vodnom roztoku disociujú na tri časti, je táto smernica okolo 0,500. Korelačný koeficient vzťahu sa pri jednotlivých hnacích roztokoch pohyboval v rozmedzí 0,950 až 0,990.

Významný je aj vplyv druhu a koncentrácie zahusťovaného roztoku na priebeh zahusťovania na princípe osmózy. Na definovanie tohto vplyvu sa testovala membrána v systéme nasýtený roztok  $\text{NaCl}$  — rôzne koncentrovaný roztok sacharózy (tab. 5) alebo invertného cukru (tab. 6).

Zistilo sa, že selektivita membrány je nepriamoúmerná koncentrácii zahusťovaného roztoku, pričom konštanta úmernosti pre invertný cukor je  $k = -24,8$  a pre sacharózu  $k = -77,8$ . Podobne aj permeabilita membrány je nepriamoúmerná koncentrácii zahusťovaného roztoku, pričom konštanta úmernosti bola pre invertný cukor  $k = -0,251$  a pre sacharózu  $k = -0,0289$ .

Z hľadiska zahusťovania kvapalných potravín je veľmi dôležitá aj separačná účinnosť použitej membrány pre organické látky, ktoré sa nachádzajú v zahusťovanom roztoku. Na tomto faktore závisí, ktoré látky prejdú membránou a tak sa nevratne z koncentráту stratia. Tabuľka 7 ukazuje separačnú účinnosť troch rôznych selektívnych membrán pre rozličné organické látky, ktoré sa bežne nachádzajú v zahusťovaných potravinách.

Membrána A mala pri testovaní selektivitu až 11 800 g  $\text{H}_2\text{O/g Cl}^-$ , membrána

Tabuľka 5. Závislosť selektivity a permeability membrány od koncentrácie zahusťovaného roztoku sacharózy

| Koncentrácia roztoku<br>sacharózy<br>(%) | Vlastnosti membrány                       |   |
|--|---|---|
|  | permeabilita<br>(g/cm <sup>2</sup> · hod) | selektivita<br>(g $\text{H}_2\text{O/g Cl}^-$ ) |
| 5  | 1,533                                     | 4312  |
| 10                                       | 1,400                                     | 3824  |
| 15                                       | 1,267                                     | 2619  |
| 20                                       | 1,100                                     | 2316  |
| 25                                       | 0,933                                     | 2400  |
| 30                                       | 0,800                                     | 1820  |
| 35                                       | 0,633                                     | 1416  |
| 40                                       | 0,500                                     | 1280  |
| 45                                       | 0,400                                     | 1110  |

Tabuľka 6. Závislosť selektivity a permeability membrány od koncentrácie zahusťovaného roztoku invertného cukru

| Koncentrácia roztoku<br>invertného cukru<br>(%) | Vlastnosti membrány                       |  |
|---|---|--|
|   | permeabilita<br>(g/cm <sup>2</sup> . hod) | selektivita<br>(g H <sub>2</sub> O/g Cl <sup>-</sup> ) |
| 5   | 1,233                                     | 2040   |
| 10  | 0,966                                     | 1420   |
| 15  | 0,766                                     | 1060   |
| 20  | 0,533                                     | 1110   |
| 25  | 0,466                                     | 980  |
| 30  | 0,400                                     | 892  |
| 35  | 0,366                                     | 916  |
| 40  | 0,234                                     | 858  |
| 45  | 0,133                                     | 746  |

Tabuľka 7. Zadržiavanie rôznych organických zložiek zahusťovaného roztoku ester celulózoými membránami

| Zložka zahusťovaného roztoku | Stupeň zadržiavania (%) |      |      |
|------------------------------|-------------------------|------|------|
|                              | A                       | B    | C    |
| Sacharóza                    | 100                     | 100  | 100  |
| Laktóza                      | 100                     | 100  | 100  |
| Glukóza                      | 100                     | 100  | 100  |
| Fruktóza                     | 100                     | 100  | 100  |
| Xylóza                       | 100                     | 100  | 100  |
| Kyselina citrónová           | 98,2                    | 95   | 91,4 |
| Kyselina vínná               | 82,5                    | 81,3 | 81,1 |
| Kyselina jablčná             | 91,4                    | 92,6 | 90,7 |
| Kyselina šťaveľová           | 98,7                    | 94,1 | 72,9 |
| Kyselina maslová             | 58                      | 50   | 23   |
| Kyselina propiónová          | 67,1                    | 63,8 | 59   |
| Kyselina mravčia             | 43,4                    | 14   | 10,1 |
| Kyselina octová              | 68                      | 46,7 | 36,8 |
| Kyselina mliečna             | 88                      | 85,5 | 81,4 |
| Kyselina askorbová           | 90,5                    | 82,5 | 76   |
| Octan sodný                  | 77,4                    | 52,5 | 37   |
| Formaldehyd                  | 50,5                    | 46,8 | 28,3 |
| Acetaldehyd                  | 63,5                    | 57,1 | 38,5 |
| Etanol                       | 23,5                    | 17   | 10,8 |

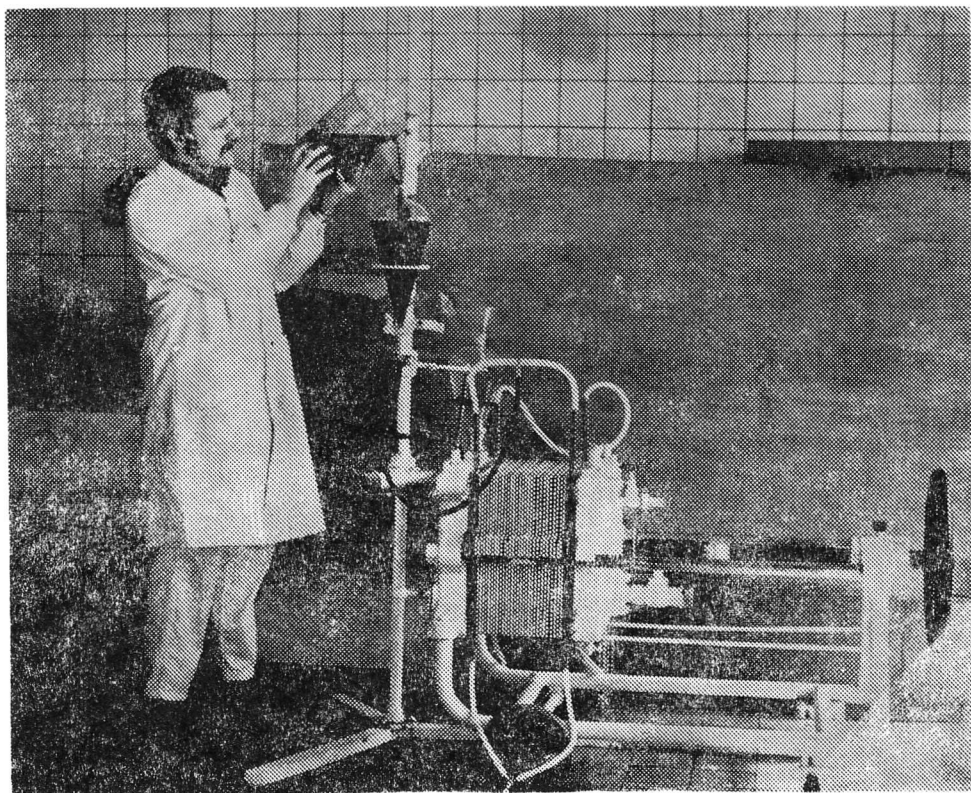
B 5320 g H<sub>2</sub>O/g Cl<sup>-</sup> a membrána C 2670 g H<sub>2</sub>O/g Cl<sup>-</sup>. Ich selektivita sa testovala v systéme nasýtený roztok NaCl—voda.

Z uvedených výsledkov je zrejmé, že cukry zadržiavajú ester celulózoové membrány dokonale, organické kyseliny čiastočne a etanol iba nepatrne.

Rovnako ako vhodná asymetrická membrána je pre praktické uskutočnenie osmotického zahusťovania dôležité vhodné osmotické zariadenie. Toto zariadenie musí umožňovať dobré premiešavanie hnacieho roztoku na jednej strane membrány a zahusťovaného roztoku na strane druhej v okolí membrány, musí obsahovať v čo najmenšom objeme čo najväčšiu plochu membrány, musí sa dať dobre čistiť a musí vyhovovať aj z hygienického hľadiska. Počas riešenia



bolo vo VÚ LIKO postavených niekoľko druhov modelových a štvrťprevádzkových osmotických zariadení. Jedno z týchto zariadení je na obrázku 2. Hodnotili a porovnávali sa ich vlastnosti na základe testovania pri použití rovnakých membrán, rovnakého hnacieho a zahusťovacieho roztoku.

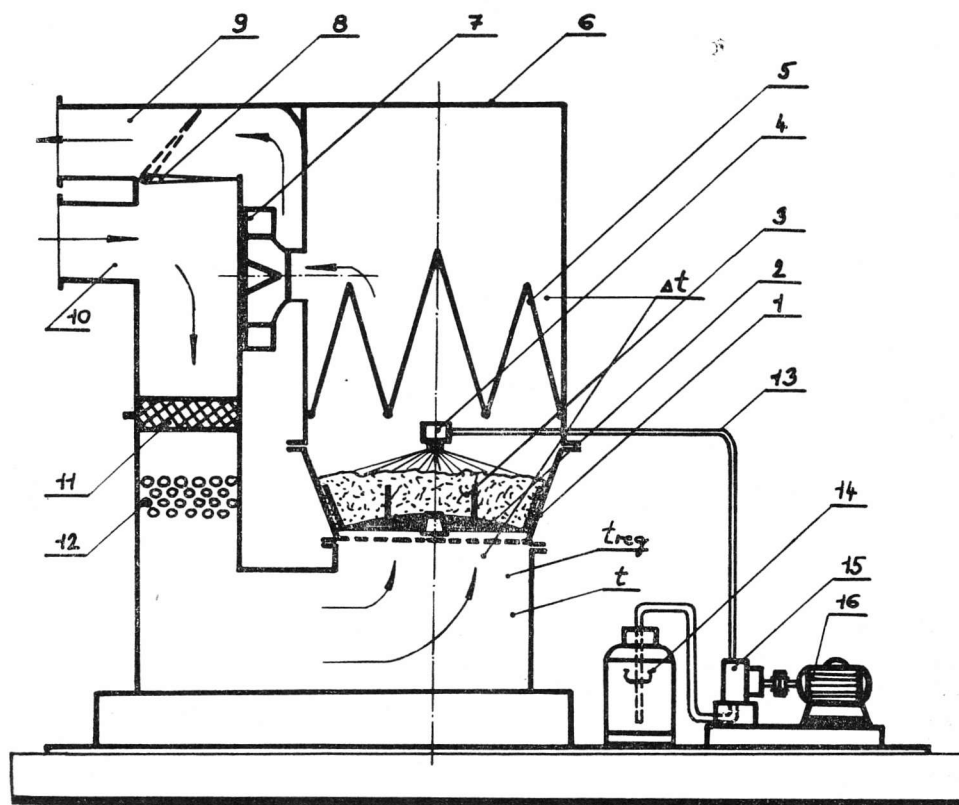


Obr. 2. Štvrťprevádzkové osmotické zariadenie.

Vzhľadom na široké možnosti použitia osmotického zahusťovania rozhodli sme sa pristúpiť k sériovej výrobe podporných dosiek pre membrány, ktoré sú základnou súčasťou osmotických zariadení. Skonštruovala sa forma na ich odstrekovanie z polyetylénu a polypropylénu a odstrekli sa už prvé kusy dosiek.

Je zrejmé, že vhodnosť osmotického zahusťovania bude rozdielna pre jeho rozličné aplikácie. Vo VÚ LIKO sa navrhli, odskúšali a zhodnotili niektoré z perspektívnych aplikácií tejto metódy. Ide o osmotické zahusťovanie ovocných štiav, srvátky, osmoticko-fluidné sušenie zeleniny, osmotické zahusťovanie roztokov enzýmov a zahusťovanie odpadových vôd [5—7]. Osmotické zahusťovanie ovocných štiav sa odskúšalo modelovo a v štvrťprevádzke pre rozličné druhy ovocných štiav, najmä farebných. Skúškami sa malo zistiť, do akého stupňa možno ovocné šťavy osmoticky zahustiť a aké sú výhody a problémy tejto aplikácie. Pri jednotlivých skúškach sa sledovala priemerná permeabilita použitých membrán, zadržiavanie sušiny ovocných štiav membrá-

Osmoticko-fluidné sušenie zeleniny spočíva vo vylisovaní šťavy z blanšírovanej zeleniny, v osmotickom zahutnení tejto zeleninovej šťavy a nasledujúcom nastrekovaní získaného koncentrátu do fluidnej vrstvy výliskov sušiacich sa vo fluidnej sušiarňi. Skrúti sa tak sušenie a takto usušená zelenina má výbornú kvalitu. Na odskúšanie osmoticko-fluidného sušenia zeleniny sa použila fluidná sušiareň FPB 60 doplnená zariadením pre nastrekovanie koncentrátu (obr. 3).



Obr. 3. Schéma fluidizačnej sušiarne FPB 60 — označenie nastrekovania a miest merania. 1 — nádoba na sušenie materiálu, 2 — mechanické miešadlo materiálu, 3 — sušený materiál, 4 — tryska na nástrek šťavy, 5 — filter, 6 — pretlaková klapka, 7 — obežné koleso ventilátora, 8 — regulačná klapka, 9 — potrubie odvodného vzduchu, 10 — potrubie privodného vzduchu, 11 — filter vzduchu, 12 — parný ohrievač vzduchu, 13 — prírodné potrubie šťavy, 14 — nádoba so šťavou, 15 — zubové čerpadlo, 16 — elektromotor čerpadla,  $\Delta t$  — registrovaná diferencia teploty,  $t_{reg}$  — regulovaná teplota,  $t$  — kontrolný teplomer.

Osmoticko-fluidné sušenie zeleniny sa odskúšalo modelovo a poloprevádzkovo pre rozličné druhy koreňovej zeleniny. Pozornosť sme pritom zamerali nielen na vlastné osmotické zahusťovanie zeleninových štiav, ale aj na doplňujúce technologické operácie, ako blanžirovanie, lisovanie a fluidné sušenie zeleniny [10]. Okrem toho sa odskúšala možnosť osmoticky predupravenú zeleninu konzervovať rôzne veľkým prídavkom kuchynskej soli [11].

Osmotické zahusťovanie srvátky sa odskúšalo modelovo a v štvrtprevádzke, aby sa zistil z technologického a ekonomického hľadiska najvhodnejší stupeň zahustenia srvátky touto metódou a podmienky zahusťovania srvátky, najmä priemerná permeabilita membrán. Pri tejto aplikácii sa odskúšalo prietokové usporiadanie osmotického zariadenia. Aby sa určilo, ako sa prejaví dlhodobá prevádzka na výkone osmotického zariadenia, uskutočnilo sa aj dlhodobé osmotické zahusťovanie srvátky (tab. 8). Z tabuľky 8 je zrejmé, že ani pri dlhodobej prevádzke výkon zariadenia výraznejšie nepoklesol.

Tabuľka 8. Priemerná permeabilita membrán v jednotlivých dňoch dlhodobého pokusu osmotického zahusťovania srvátky

| Deň    | Priemerná permeabilita membrán<br>(g/cm <sup>2</sup> · hod) |
|--------|---|
| 12. 2. | 0,29  |
| 13. 2. | 0,28  |
| 14. 2. | 0,29  |
| 20. 2. | 0,29  |
| 23. 2. | 0,29  |
| 25. 2. | 0,26  |
| 26. 2. | 0,29  |
| 1. 3.  | 0,29  |
| 2. 3.  | 0,28  |
| 3. 3.  | 0,26  |
| 4. 3.  | 0,27  |
| 5. 3.  | 0,27  |
| 8. 3.  | 0,26  |
| 10. 3. | 0,28  |
| 11. 3. | 0,29  |
| 16. 3. | 0,30  |
| 18. 3. | 0,30  |
| 19. 3. | 0,30  |

Ďalej sa odskúšalo osmotické zahusťovanie roztokov enzýmov a zahusťovanie odpadových vôd z fermentačnej výroby, ktoré by mohli mať význam iba v niektorých špeciálnych prípadoch.

Úspech osmotického zahusťovania v praxi bude do značnej miery závisieť od ekonomickej stránky procesu. Táto udáva spôsob likvidácie zriedeného hnacieho roztoku. Núka sa tu niekoľko možností. Značne zriedený hnací roztok lacných a neškodných látok (napr. NaCl) možno v princípe vypúšťať do odpadu. Bolo by to ekonomicky najvhodnejšie, ale v niektorých lokalitách neprípustné. Ak sa použije ako hnací roztok napr. dusičnan amónny, v zriedenom stave by sa mohol používať ako hnojivo. Vo väčšine prípadov sa ráta s tým, že sa zriedený hnací roztok bude regenerovať na odparke, a tak v tomto

пříпade zo zavedenia osmotického zahusťovania budú vyplývať viac-menej iba technologické výhody.

A práve tieto nesporné výhody by mali rozhodnúť o širokom uplatnení sa osmotického zahusťovania v potravinárskej praxi.

## Súhrn

Zahusťovanie kvapalných potravín na princípe osmózy má veľkú výhodu v tom, že prebieha bez zmeny teploty a fázovej premeny zahusťovaného roztoku. V dôsledku toho zostávajú termolabilné a oxylabilné látky (vitamíny, antokyany a bielkoviny), v natívnom stave zachované v koncentráte. V práci sa opisuje vývoj semipermeabilných membrán vhodných na osmózu a vplyvy pôsobiace na ich vlastnosti. Ďalej sa tu študovala selektivita a permeabilita týchto membrán pre rozličné druhy hnacích a zahusťovaných roztokov a krátko sa spomínajú aj jednotlivé aplikácie osmotického zahusťovania v potravinárstve.

## Literatúra

1. THIJSEN, H. A. C.: Fundamentals of concentration process. In: Advances in Preconcentration and Dehydration. Foods Symposium IUFOST. London, Appl. Sci. Pub. Ltd, 1974, s. 40.
2. KYZLINK, V.: Základy konzervace potravín. Praha, SNTL 1970, s. 220.
3. BRDIČKA, R.: Základy fyzikálnej chémie. Praha, Přírodovědecké vydavatelství 1960.
4. SOURIRAJAN, S.: Reverse Osmosis. London, Logos Press, Pub. Corp. 1962.
5. KLEMPA, Š., TAMCHYNA, J.: Spôsob membránovej koncentrácie štiav. Výskumná správa VÚ LIKO, Bratislava 1970.
7. BROKEŠ, P.: Spôsob membránovej koncentrácie štiav. Výskumná správa VÚ LIKO, Bratislava 1971.
8. KYZLINK, V.: O účinnosti filtračních enzymů při pektolyse ovocných šťáv. Praha, Prům. vydavatelství 1950.
9. CHARLEY, V. L. S.: Some advances in food processing using pectic and other enzymes. Chem. Ind., 20, 1969, s. 635.
10. BROKEŠ, P.: Použitie vybraných spôsobov dehydrácie ovocia a zeleniny pri vývoji nových konzervárenských výrobkov. Výskumná správa VÚ LIKO, Bratislava 1975.
11. BROKEŠ, P., KLEMPA, Š., TAMCHYNA, J.: Spôsob výroby stálych koncentrátov požívatín. Pat. prihl., PV 8875-75.

Брокеш, П.

## Использование осмоса в пищевой промышленности

### Выводы

Главная выгода загустевания жидких пищевых продуктов на принципе осмоса состоит в том, что оно протекает без изменения температуры и агрегатного превращения загустеваемого раствора. Следствием того остаются термолабильные и оксилабильные вещества (витамин, антоцианы и белки) в нативном состоянии сохранены в концентрате. В работе приведены развитие полупроницаемых мембран, пригодных для осмоса, и влияния, действующие на их свойства. Далее изучались селективность и проницаемость этих мембран для различных видов загустеваемых растворов и вкратце приводятся отдельные применения осмотического загустевания в пищевой промышленности.

Brokeš, P.

## The utilization of osmosis in food industry

### Summary

The thickening of liquid foods on osmosis principle has a main advantage in them, that it is realized without change of temperature and phase transformation of concentrated solution. Consequently the thermolabile and oxylabile substances (vitamins, antocyanins and proteins) remain in the concentrate preserved in native state. In the study the evolution of semipermeable membranes for osmosis suitable and the influences affecting their qualities are described. Further was studied the selectivity and permeability of these membranes for variable sorts of driving and concentrated solutions and shortly are also mentioned single applications of osmotic concentration in food industry.