

Т.В. Ховзун, А.В. Шах, В.Б. Корако

Институт мясо-молочной промышленности, Минск, Республика Беларусь

ОТЕЧЕСТВЕННОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ МОЙКИ МЕМБРАННОГО ОБОРУДОВАНИЯ «МЕМБРАСАН»

В статье приведен анализ основных факторов, оказывающих наибольшее влияние на качество санитарной обработки мембран. Особое внимание уделено анализу загрязнений мембранного оборудования, анализу химических препаратов, пригодных для проведения мойки мембранного оборудования, влиянию начального качества промывной воды, воздействию рН и температуры, а также компонентов моющих средств на мембраны.

Данные, полученные в результате исследований, послужили основой при разработке нового отечественного моющего технического средства «Мембрасан», состоящего из щелочного компонента и энзимной добавки, которое будет использоваться для мойки различных типов мембран.

Введение. В настоящее время проблема полного и рационального использования молочной сыворотки в Республике Беларусь обусловлена значительным объемом ее производства. Наращивание производства сыра и творожных изделий приводит к увеличению объемов сыворотки. Для обеспечения производственных мощностей по переработке сыворотки многие предприятия молочной отрасли закупают и устанавливают установки мембранной фильтрации. Такие установки нуждаются в квалифицированном и своевременном технологическом обслуживании, включающем их мойку и дезинфекцию. Сохранность селективности мембран установок, их проходимости и микробиологической чистоты является условием получения высококачественных продуктов на основе перерабатываемой сыворотки.

Снижение производительности мембранных установок в процессе их эксплуатации на 95–97 % определяется загрязнением поверхности мембран. Основу загрязнений мембраны составляют белковые отложения совместно с нерастворимыми минеральными коллоидными фосфатами кальция. Со временем это приводит к значительной потере

производительности установки и свидетельствует о необходимости перехода к процедуре санитарной обработки.

Химические методы очистки сопряжены с расходом химических реагентов и образованием сточных вод, могут приводить к сокращению срока службы мембран. Тем не менее, они широко применяются, поскольку зачастую являются единственно эффективными.

Удаление загрязнений с поверхности мембран и практически полное восстановление их основных характеристик и свойств обеспечивается только за счет использования высокоэффективных моющих средств.

В связи с внедрением на молокоперерабатывающих предприятиях Республики Беларусь баромембранных технологий обработки молочного сырья, назрела необходимость разработки технологии санитарной обработки мембранных установок и отечественного препарата для ее проведения, так как стоимость санитарной обработки мембранных установок с применением зарубежных моющих средств довольно высокая.

Материалы и методы исследования. При разработке отечественного средства для мойки мембранного оборудования сотрудниками отдела санитарной обработки оборудования и помещений был проведен ряд исследований параметров, оказывающих наибольшее влияние на качество санитарной обработки мембран.

Анализ загрязнений мембранного оборудования. В зависимости от химических и физических свойств удерживаемых веществ выделяют различные механизмы загрязнения: наслоение, забивку пор и адсорбцию. Концентрация накопленных веществ может оказаться столь высокой, что на мембране способен образоваться слой геля, особенно когда в составе фильтруемого раствора содержатся белки.

Засорение мембран подразделяют в зависимости от природы загрязняющих веществ на загрязнения неорганическими (минеральными) веществами, загрязнения органическими соединениями, загрязнения микрочастицами и микроорганизмами. Поскольку большая часть фильтруемых веществ в молочной промышленности состоит из органических веществ, то на молокоперерабатывающих предприятиях основным видом засорения мембран является органическое загрязнение. Образование налета на мембранах характерно для процессов обратного осмоса и нанофильтрации и связано с отложением на поверхности мембраны твердого налета из-за превышения предела растворимости солей.

Степень засорения мембраны зависит от перерабатываемого продукта и продолжительности технологического цикла. При систематическом использовании низкоэффективных моющих средств, в сочетании с солями жесткости, образуются стойкие многокомпонентные минерально-органические образования. Удалить их можно только воздействием растворами кислот, которые очень пагубно влияют на оборудование.

Анализ химических препаратов, пригодных для проведения мойки мембранного оборудования. В зависимости от природы моющего средства и механизма его действия выделяют шесть типов моющих средств: кислотные; щелочные; на основе активного хлора; на основе оксидов; на основе органических растворителей; на основе ферментных препаратов.

Основными компонентами промышленных моющих средств являются ферментные препараты. Ферменты действуют как биологические катализаторы. Большинство ферментов для моющих средств имеют микробиологическую природу. Ферменты эффективны в отношении органических загрязнений, под действием которых молекулы белков гидролизуются до более простых веществ с меньшей молекулярной массой, а также способствуют удалению биопленок. Для обеспечения наилучшей очистки необходимо экспериментальным путем осуществлять выбор фермента, его концентрацию и время очистки. Эти параметры существенным образом зависят от типа загрязнений. Немаловажной задачей является также стабилизация ферментных препаратов.

В качестве средств для кислотной мойки используют различные неорганические и органические кислоты, либо их смесь. В состав средств могут входить ПАВ, неорганические соли, растворители. Однако применение органических растворителей в пищевой промышленности ограничено санитарными нормами вследствие их токсичности. Выбор ПАВ сложен из-за их различной адсорбционной способности на поверхности мембран. В любом случае после мойки надо проводить их десорбцию, которая не всегда проходит до конца. Поэтому не рекомендуется использовать для мойки сильно сорбирующиеся катионные ПАВ и амфолиты. Выбор ПАВ также определяется санитарными требованиями к продукту.

В качестве средств для щелочной мойки мембран широко применяют растворы каустической соды, другие щелочи, аммиачную воду, фосфат натрия, карбонат натрия, силикат натрия. В состав

щелочных средств могут входить ПАВ, неорганические соли, комплексообразователи, например трилон Б.

Основные требования, предъявляемые к растворам для очистки мембран:

- способность удалить загрязняющие вещества и удерживать их в дисперсии или растворе, предотвращая повторное осаждение;
- хорошая растворимость и способность легко смываться водой;
- низкое пенообразование;
- хорошая совместимость с материалом мембраны;
- хорошая буферная емкость и стабильность.

Удаление загрязнений с поверхности мембран обеспечивается либо за счет воздействий на пограничный гелевый слой, либо за счет использования моющих средств. К воздействиям на пограничный слой мембран относятся: периодическая промывка мембраны обратным потоком фильтрата, что происходит при снятии давления в установке фильтрации; периодическое изменение направления потока фильтруемой жидкости; механическая очистка мембран с помощью мягких губчатых тел, которые проталкиваются вдоль мембраны потоком фильтруемой жидкости, снимая с поверхности гелевые и осадочные образования. Следует отметить, что указанные гидравлические и механические воздействия применимы только к достаточно прочным, например, керамическим мембранам. Наиболее универсальной является химическая очистка мембран, которая осуществляется периодическим заполнением межмембранных каналов химическими реагентами, растворяющими образовавшиеся отложения. Эффективность такой очистки обусловлена правильностью подбора реагентов, действие которых заключается в переводе отложений в растворимую форму. Для правильного подбора реагента надо знать структуру и состав загрязнений, а также стойкость мембран по отношению к этому реагенту и ее адсорбционные свойства. Как правило, эффективная мойка проходит при сочетании нескольких реагентов.

Большинство мембран «чувствительны» к химическим средствам, применяемым для мойки установок от загрязнений:

- воздействие фосфорной кислоты на керамические мембраны (фосфат - ионы могут замещать оксид алюминия, делая мембрану более ломкой);

- воздействие хлора на недостаточно стойкие к хлору мембраны (активный хлор окисляет полиамидный слой полисульфоновой и

композитной мембраны. Фактически это приводит к изменению свойств мембраны);

- применение высоко щелочных моющих средств для промывки мембран из ацетатцеллюлозы (высокая щелочность разрушает слой целлюлозы).

Влияние начального качества промывной воды на мембраны.

Для удаления возможных коллоидных загрязнений и микрочастиц оксида кремния и железа важен контроль качества воды, используемой для мойки мембран, поскольку такое загрязнение имеет необратимую природу.

Одной из причин загрязнения мембран является формирование на их поверхности карбонатных осадков. При повышении температуры и рН исходной воды равновесное соотношение между бикарбонатами и карбонатами сдвигается в сторону карбонатов, которые совместно с сульфатами, фосфатами и фторидами, а также боратами, силикатами, гидроокисями железа, марганца и алюминия, отличающимися низкой растворимостью, образуют минеральные осадки.

Насыщенность концентрата является предпосылкой для формирования осадка. Степень насыщения концентрата определяется отношением концентраций растворенных компонентов в концентрате и исходной воде.

Во многих системах фильтрования пермеат (вода) после обратного осмоса является побочным продуктом, и для повторного использования зачастую не сохраняется. Эту высококачественную воду по возможности следует использовать для мойки и ополаскивания систем мембранного фильтрования. В случае применения водопроводной воды следует обратить внимание, чтобы концентрация свободного хлора в ней не превышала допустимой для обратноосмотической мембраны.

Жесткость воды также важна для выбора концентрации моющих растворов. Растворенные в воде соли могут снижать эффективность мойки, и зачастую требуется более высокая концентрация моющего раствора. Важно также содержание в воде ионов металлов, особенно марганца, железа и алюминия, которые при щелочной мойке легко образуют оксиды и гидроксиды, способные забивать поры мембраны и удаляемые только кислотной мойкой. В случае образования гидроксида марганца даже кислотная мойка связана с рядом проблем, так как трудно удалить также образующийся пиролюзит.

Воздействие рН и температуры на мембраны. Конструкционные материалы, применяемые для изготовления мембран, обладают

различной стойкостью относительно значения рН, температуры. Поскольку производители при изготовлении мембран из полисульфона используют разные материалы, то их стойкость к различным условиям рН и температуре будет разной. Воздействие высоких температур на мембраны влекут их деформацию с отрицательными последствиями для параметров расхода и эффективности фильтрации. Высокие значения рН вызывают необратимые разрушения мембран и, как следствие, необходимость их замены (так использование значений рН, превышающих рекомендованные, разрушают слой ацетатцеллюлозы и саму мембрану). Свою стойкость к значениям рН и температур имеют и другие компоненты фильтровальной установки (подложки, несущие пластины, клеи).

Если в одной фильтровальной установке используются детали разных фирм-производителей, следует использовать нижние пределы стойкости, гарантируя, что стойкость к условиям рН и температуре не превышена и отсутствует риск необратимого разрушения мембраны и ее замены.

Использование значений рН, превышающих рекомендованные, разрушает слой ацетатцеллюлозы и саму мембрану. Слишком высокие температуры мойки деформируют мембрану с отрицательными последствиями для параметров расхода и эффективности фильтрации. Применение температур, превышающие рекомендованные, к ОО-мембранам снижают производительность фильтрования из-за уплотнения мембран.

Воздействие компонентов моющих средств на мембраны. Для производства мембранных фильтров применяют различные материалы, причем некоторые типы мембран изготавливают, только из одного материала, а другие типы состоят из различных материалов. К основным материалам для мембран относятся: ацетат целлюлозы (АЦ); керамика с циркониевым (Zr), алюминиевым (Al) покрытием; полисульфон (ПСУ); полисульфон с тонким полиамидным покрытием (тонкопленочный композит); полипропилен (ПП).

Большинство мембран «чувствительны» к химическим средствам, применяемым для мойки от загрязнений: воздействие фосфорной кислоты на керамические мембраны (фосфат - ионы могут замещать оксид алюминия, делая мембрану более ломкой); воздействие хлора на недостаточно стойкие к хлору мембраны (активный хлор окисляет полиамидный слой полисульфоновой и композитной мембраны. Фактически это приводит к изменению свойств: например,

тонкопленочной композитной ОО- или УФ-мембраны из-за увеличения размеров пор и, соответственно, прохождения через мембраны в поток пермеата крупных молекул типа белков, вместо их удержания в ретентате; применение высоко щелочных моющих средств для промывки мембран из ацетатцеллюлозы (высокая щелочность разрушает слой целлюлозы).

Результаты исследования. Основу загрязнений мембраны составляют белковые и жировые загрязнения совместно с нерастворимыми минеральными отложениями. Химические методы очистки сопряжены с рядом негативных моментов, однако широко применяются, и зачастую являются единственно эффективными. При химической очистке мембрана обрабатывается растворами средств, которые или полностью растворяют отложения, или делают их рыхлыми, что позволяет удалять их гидродинамическими методами.

Если промывка была выполнена качественно, удельная производительность, селективность мембраны восстанавливаются практически до первоначальной величины.

Применение для мойки (промывки) воды с неправильно подобранными свойствами может необратимо повреждать или приводить к забивке пор мембран.

На основании проведенных исследований в области средств и технологий санитарной обработки установок мембранной фильтрации был разработан состав и рецептура нового препарата для мойки мембран и проведены его лабораторные испытания.

На основе разработанной рецептуры и результатов лабораторных испытаний нового средства, отработан технологический процесс его получения в производственных условиях и разработан опытно-промышленный технологический регламент на производство средства моющего технического концентрированного «Мембрасан».

Также разработаны технические условия на средство моющее техническое концентрированное «Мембрасан» ТУ ВУ 100098867.347-2013.

На основании разработанных технических условий изготовлена опытная партия моющего средства и проведены испытания мойки мембран в производственных условиях на ОАО «Щучинский маслосырзавод» на установке предварительной ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3 и установке нанофильтрации для сгущения сыворотки N059/NF/09 тип мембраны SW-PE.

Загрязненные мембранные элементы подвергали мойке средством

моющим техническим концентрированным «Мембрасан», состоящим из щелочного средства и энзимной добавки. В качестве кислотного моющего средства использовали средство Ro dan Acid производства фирмы NOVADAN.

Отмывку мембранного элемента контролировали по:

1. Наличию белковых загрязнений.

2. Наличию жира.

3. Микробиологическим показателям КМАФАнМ - количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов; ДиП – плесневые грибы и дрожжи; БГКП - бактерии группы кишечной палочки; *Staphylococcus aureus* - коагулазоположительный стафилококк. Контроль осуществляли по промывной воде до и после каждого этапа мойки.

4. Производительности установок до мойки и после всех этапов мойки в режиме Flux test.

Результаты испытаний мойки установок от загрязнений в процессе ультрафильтрации и нанофильтрации молочной сыворотки по п. 1-3 приведены в таблицах 1-2; по п. 4 – в таблицах 3-4.

Интерпретация результатов пробы на белок и пробы на жир:

« + » - следовое загрязнение белком или жиром,

« – » - отсутствие белкового или жирового загрязнения.

Примечание: В таблицах 1, 3 приведены данные 2-х контрольных моек: 1-я строка – 1-я контрольная мойка; 2-я строка – 2-я контрольная мойка.

Таблица 1 – Результаты испытаний мойки установки предварительной ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3

| Этап мойки | Проба на белок | Проба на жир | Результаты микробиологических исследований | | | |
|--------------------------------------|----------------|--------------|--|------------------|------------------------------|--------------------|
| | | | КМАФАнМ, КОЕ/мл | ДиП, КОЕ/мл | БГКП, КОЕ/мл | St. aureus, КОЕ/мл |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Контроль воды деминерализованной | – | – | $1,53 \cdot 10^2$ | не опред. | отсут. в 100 см ³ | не опред. |
| | – | – | $2,23 \cdot 10^2$ | | | |
| 0. Промывка (после ультрафильтрации) | + | – | $1,3 \cdot 10^4$ | $8,2 \cdot 10^1$ | $10,7 \cdot 10^1$ | 2 |
| | + | – | | $3,2 \cdot 10^2$ | $3,0 \cdot 10^3$ | не обн. |
| 1. Энзимная мойка, промывка | – | – | $3,0 \cdot 10^2$ | 9 | $1,5 \cdot 10^1$ | не обн. |
| | – | – | $3,2 \cdot 10^2$ | $3,3 \cdot 10^1$ | $2,6 \cdot 10^1$ | не обн. |

Продолжение таблицы 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------|---|---|------------------|---------|---------|---------|
| 2. Кислотная мойка, промывка | – | – | 4 | не обн. | не обн. | не обн. |
| | – | – | 6 | 1 | не обн. | не обн. |
| 3. Щелочная мойка, промывка | – | – | 9 | не обн. | не обн. | не обн. |
| | – | – | $2,0 \cdot 10^1$ | не обн. | не обн. | не обн. |

Таблица 2 – Результаты испытаний мойки установки нанофильтрации для сгущения сыворотки N059/NF/09

| Стадия | Проба на белок | Проба на жир | рН промывочной воды | Результаты микробиологических исследований | | | |
|---|----------------|--------------|---------------------|--|----------------|--------------------|--------------------|
| | | | | КМАФАнМ, КОЕ/мл | ДиП, КОЕ/мл | БГКП, КОЕ/мл | St. aureus, КОЕ/мл |
| Контроль воды/пермеат RO | - | - | 7,1 | t 22 °C -0 t 37 °C -0 | 0 | отсут. в 100 мл | не опред. |
| Энзимная мойка | - | - | 7,3 | t 22 °C - 7,0 t 37 °C - 7,0 | $1,3 \cdot 10$ | отсут. в 100 мл | не обн. |
| промывка, кислотная мойка, промывка, щелочная мойка, промывка | - | - | 7,2 7,47 | 0 | не обн. | не обн. не обн. | не обн. |

Таблица 3 – Производительность установки предварительной ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3 после проведения мойки

| Мембрана | Исходная производительность до процесса ультрафильтрации, м ³ /ч | Производительность после мойки, м ³ /ч |
|----------|---|---|
| 1 | 4400 | 4300 |
| | | 4350 |
| 2 | 5950 | 5850 |
| | | 5900 |
| 3 | 10150 | 9950 |
| | | 10050 |

Таблица 4 – Производительность установки нанофильтрации для сгущения сыворотки N059/NF/09 после проведения мойки

| До мойки - поток, л/час | После мойки - поток, л/час | Давление, бар |
|-------------------------|----------------------------|---------------|
| 10900 | 14900 | 21,1 |
| 11900 | 15000 | 24,0 |
| 11000 | 14900 | 23,8 |
| 11300 | 14900 | 24,0 |
| 11200 | 15000 | 23,9 |

В результате проведенных испытаний установлено:

1. Производительность фильтрации загрязненного в процессе ультрафильтрации молочной сыворотки мембранного элемента после проведения последовательной мойки рабочими растворами энзимного средства совместно со щелочным средством, кислотного средства и щелочного средства возвращается в среднем значении на 98-99 % к производительности исходной «чистой» мембраны.

2. Производительность фильтрации загрязненного в процессе нанофильтрации пермеата мембранного элемента после проведения последовательной мойки рабочими растворами энзимного, кислотного и щелочного средства возвращается в среднем значении на 99-100 % к производительности исходной «чистой» мембраны.

3. Мембранные элементы установки предварительной ультрафильтрации и установки нанофильтрации, прошедшие мойку, очищаются от компонентов сыворотки.

4. Микробиологические показатели мембранных элементов установки предварительной ультрафильтрации и установки нанофильтрации, прошедшие санитарную обработку, соответствуют требованиям СанПиН 2.3.4.13-19 2002 г. «Производство молока и молочных продуктов».

Заключение. Мембранное фильтрование представляет собой быстроразвивающийся метод сепарирования, применяемый во многих областях, в том числе и в молокоперерабатывающей промышленности.

При осуществлении процесса фильтрации поверхность любых видов мембран постепенно блокируется минеральными и органическими отложениями. Со временем это приводит к значительной потере производительности установки и требует эффективной санитарной обработки.

Разработанное моющее техническое средство «Мембрасан», состоящее из щелочного компонента и энзимной добавки, будет использоваться для мойки различных типов мембран.

Состав нового моющего технического средства и условия его применения не окажут отрицательного воздействия на материалы, применяемые для изготовления мембран, в тоже время оно будет эффективным при удалении загрязнений с поверхностей мембраны, присутствующих при переработке молочного сырья.

Результаты производственных испытаний показали, что производительность фильтрации загрязненных в процессе ультрафильтрации и нанофильтрации молочной сыворотки мембранных

элементов после проведения мойки возвращается до 98-100 % к производительности исходной «чистой» мембраны, что подтверждает эффективность разработанного средства и режимов его применения.

В результате внедрения моющего средства «Мембрасан» будет обеспечено снижение стоимости одного цикла санитарной обработки установок для мембранного фильтрования, повышение эксплуатационных характеристик используемого оборудования, экономия трудовых, материальных и энергетических ресурсов, улучшение условия труда обслуживающего персонала.

T.V. Hovzun, A.V. Shakh, V.B. Karaka

ORIGINAL AGENT FOR A SINK MEMBRANES THE EQUIPMENT «MEMBRASAN»

Summary

There is the analysis of the major factors making the greatest impact on quality of sanitary processing of membranes in the article. The analysis of the pollution of membranes in the equipment, the analysis of chemical preparations suitable for carrying out membranous equipment, influence of initial quality of washing water, influence pH, temperatures, and components of washing-up liquids on membranes are studied.

The data received as a result of researches have formed a basis by working out of a new original washing agent «Membrasan» including an alkaline component and enzyme additives which will be used for a sink of various types of membranes.