

Т.В. Ховзун, Ю.В. Лобанов, А.В. Шах, О.В. Дымар
Институт мясо-молочной промышленности, Минск, Республика Беларусь

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ МОЙКИ МЕМБРАН НА ПРЕДПРИЯТИЯХ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Введение. Одной из важных проблем, с которыми столкнулись специалисты молочной промышленности, является регенерация первоначальных свойств полупроницаемых мембран после мембранного разделения и концентрирования молочной сырь.

Снижение производительности мембранных установок в процессе их эксплуатации на 95-97 % определяется загрязнением поверхности мембран и только на 3-5 % уплотнением полимерного материала мембран в результате длительного воздействия повышенного давления. На поверхности мембран образуется плотный гелевый слой из высокомолекулярных соединений, который влияет на скорость фильтрации, селективность мембран и эффективность мембранных процессов в целом. Удаление этого слоя с поверхности мембран, а также белков, микроорганизмов обеспечивает практически полное восстановление основных характеристик и свойств полупроницаемых мембран.

Удаление загрязнений с поверхности мембран обеспечивается за счет использования моющих средств. Выбор моющих средств и условий очистки зависит от свойств материала мембраны, устойчивости его к действию рН, температуры, свойств применяемых для очистки химических веществ, типа загрязнений. Поэтому необходим анализ параметров санитарной обработки (химическое воздействие, концентрация, время, температура, механическая энергия), который позволит максимально оптимизировать процесс мойки в соответствии с

имеющимися условиями эксплуатации оборудования и возможностями предприятия.

Материалы и методы исследования. Засорение мембран подразделяют в зависимости от природы загрязняющих веществ на загрязнения неорганическими (минеральными) веществами, загрязнения органическими соединениями, загрязнения микрочастицами и микроорганизмами.

Под микробиологическим загрязнением мембран понимается прикрепление микроорганизмов к поверхности мембраны, где они выделяют слизистые вещества (так называемые внеклеточные полисахариды). Тем самым эти микроорганизмы «встраиваются» в структуры этих внеклеточных полисахаридов с образованием плотного трехмерного матрикса (биопленки).

Для проведения мойки мембранную установку переводят в режим замкнутой циркуляции и осуществляют мойку безразборным способом. Для организации химической промывки установки оснащаются промывной системой. Типичная схема такой системы включает в себя емкость, в которой готовится промывочный раствор, насос для прокачивания промывочного раствора через мембранный аппарат, фильтр, служащий для очистки промывочного раствора от взвешенных частиц. Емкость обеспечивается мешалкой для быстрого растворения, системой охлаждения для циркулирующего раствора, если его температура может превысить уровень, допускаемый для мембраны.

В качестве средств для кислотной мойки используют различные неорганические и органические кислоты, либо их смесь. В состав средств могут входить ПАВ, неорганические соли, растворители. 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 сильно сорбирующиеся катионные ПАВ и амфолиты.

В качестве средств для щелочной мойки мембран широко применяют растворы каустической соды, другие щелочи, фосфат натрия, карбонат натрия, силикат натрия и т.д. В состав щелочных средств могут входить ПАВ, неорганические соли, комплексообразователи, например трилон Б.

Мойку осуществляют путем последовательного внесения щелочных, кислотных, а иногда, и ферментных моющих средств. При этом важным этапом является процедура первичного промывания системы специально подготовленной водой с высокой скоростью потока, что обеспечивает удаление с поверхности мембран наиболее легко выводимых загрязнений. Очередность внесения тех или иных моющих средств зависит от фильтруемого продукта, а выбор препаратов и их концентрация – от химической стойкости материала мембран.

Для производства мембранных фильтров применяют различные материалы. К основным материалам для мембран относятся: акрилонитрил (АН), ацетатцеллюлоза (АЦ), керамика с циркониевым (Zr), алюминиевым (Al) покрытием, полисульфон (ПСУ), полисульфон с тонким полиамидным покрытием (тонкопленочный композит), полиэфирсульфон (ПЭСУ), поливинилдифторид (ПВДФ), полипропилен (ПП).

Все вышеперечисленные материалы для мембран обладают различной стойкостью относительно применяемых моющих веществ.

В таблице 1 приведены сведения о химической устойчивости основных видов полимеров, используемых для изготовления мембран первого и второго поколений.

Анализ таблицы свидетельствует о том, что химические вещества, к которым полимерные материалы не обладают устойчивостью, не следует использовать в качестве моющих или дезинфицирующих средств. Можно также предположить, что применение химических веществ, к которым полимеры имеют удовлетворительную устойчивость,

в качестве моющих растворов все же возможно, но только в очень малых концентрациях.

Таблица 1 – Характеристика материала мембран

Химическое вещество	Ацетат-целлюлоза	Полиамид	Полисульфонамид	Полисульфон	Поликарбонат	Полиэтилен терефталат
Кислоты:						
- уксусная	У	–	–	–	–	–
- соляная	НУ	–	НУ	НУ	У	–
- серная	НУ	НУ	НУ	НУ	У	–
- азотная	НУ	–	УУ	УУ	У	–
- фосфорная	НУ	УУ	УУ	УУ	–	–
Основания						
- едкий натр	НУ	НУ	УУ	УУ	НУ	У
- гидроксид аммония	У	УУ	УУ	УУ	НУ	У
Дез. в-ва						
- гипохлорит натрия	У	У	У	У	У	У
- пероксид водорода	У	У	У	У	У	У

Примечание: У – устойчив, УУ – удовлетворительно устойчив (при низких концентрациях химических веществ), НУ – неустойчив.

Изменения стойкости конструкционных материалов в рулонно-спиральных мембранах из полисульфона и полиэфирсульфона, представлены в таблице 2; изменения стойкости материалов мембран, изготовленных из тонкопленочного композита, представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Диапазоны стойкости в рулонно-спиральных мембранах из полисульфона и полиэфирсульфона

№ п/п	Материал	Диапазон значений рН	Температура, °С
1	Полиэфир	2-11,5	0-55
2	Полиэфир с добавкой хлора	2-10,5	0-55
3	Модифицированный полиэфир	2-12,0	0-60
4	Полипропилен	1-13,0	0-75

Таблица 3 – Диапазоны стойкости в рулонно-спиральных мембранах из тонкопленочного композита

№ п/п	Материал	Диапазон значений pH	Температура, °С
1	Полиэфир	2-11,5	0-55
2	Полипропилен	1-12,5	0-65

Критерием оценки моющей способности средств являются:

- практическое восстановление производительности фильтрации до первоначального уровня. Определяют расчетным путем с помощью коэффициента $K_{эф}$, представляющего собой отношение проницаемости отмытой от загрязнений мембраны к проницаемости «чистой первоначальной» мембраны по воде. Чем больше значение коэффициента $K_{эф}$, тем эффективнее отмывка (после проведения мойки коэффициент $K_{эф}$ не должен быть ниже 0,98).

- наличие в промывной воде остаточных количеств белков, жиров (после мойки должно быть их отсутствие).

- микробиологические показатели (при необходимости).

Мойка мембранных установок осуществляется в следующем порядке:

- предварительное вытеснение продукта и промывка;
- щелочная мойка, промывка;
- кислотная мойка, промывка.

Мойка мембран может проводиться по следующей схеме:

- предварительное вытеснение продукта и промывка;
- энзимная мойка (применение энзимных препаратов отдельно или совместно со щелочными), промывка;
- кислотная мойка, промывка;
- щелочная мойка, промывка;

– дезинфекция (по необходимости) раствором дезинфицирующего средства, промывка до полного удаления его остатков.

При мойке мембран давление фильтрации должно находиться на уровне значений рабочего давления фильтрационного процесса и может быть уменьшено при достижении требуемого потока фильтрации.

Для приготовления моющих растворов, а также для промывки мембран необходимо использовать воду, отвечающую требованиям, представленным в таблице 4.

Таблица 4 – Контролируемые показатели воды, для мойки мембран

№	Показатель	Требования
1.	Концентрация, мг/л не более - железа - марганца - силикатов	0,05 0,02 40
2.	Общая жесткость воды, не более, мг/экв·л	0,02
3.	Водородный показатель (рН)	6,5-7,5

Качество воды при мойке важны для выбора концентрации моющих растворов. Растворенные в воде соли могут снижать эффективность мойки. Важно содержание в воде ионов металлов, 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.

Слишком высокие температуры мойки деформируют мембрану с отрицательными последствиями для параметров расхода и эффективности фильтрации. На рисунке 1 представлена микрофотография УФ-мембраны для сгущения молока с образовавшимися в ней пузырями из-за использования слишком высокой температуры при мойки установки.

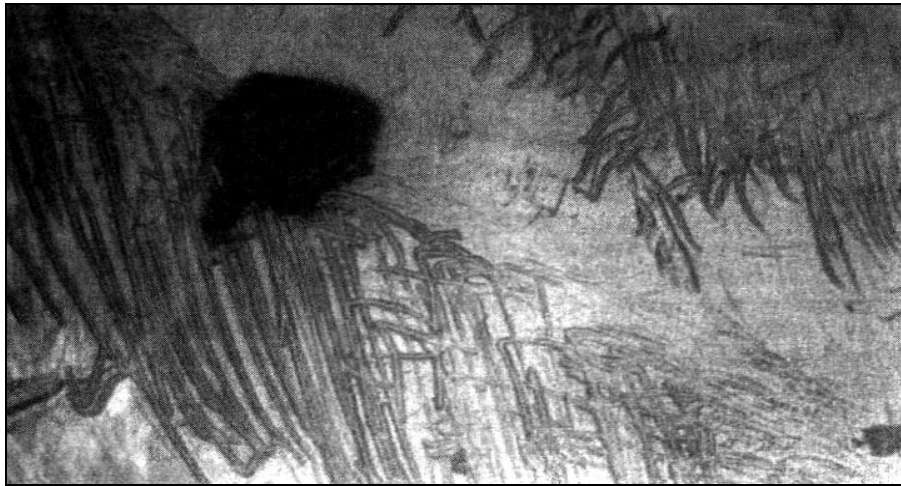


Рисунок 1 – Микрофотография УФ-мембраны с образовавшимися пузырьками, вследствие применения высоких температур при мойке

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 (CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4), фосфатами $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и фторидами CaF_2 , а также боратами, силикатами, гидроокисями железа, марганца и алюминия, отличающимися низкой растворимостью, образуют минеральные осадки. Процесс формирования кристаллических осадков состоит из трех этапов: 1-й этап – достижение предела растворимости; 2-й этап – формирование устойчивых центров кристаллизации больших, чем критический размер ядра кристаллизации; 3-й этап – рост кристаллов.

На рисунке 2 представлена микрофотография УФ-установки для фильтрования сыворотки, свидетельствующая о наличии отложений кристаллического фосфата кальция.

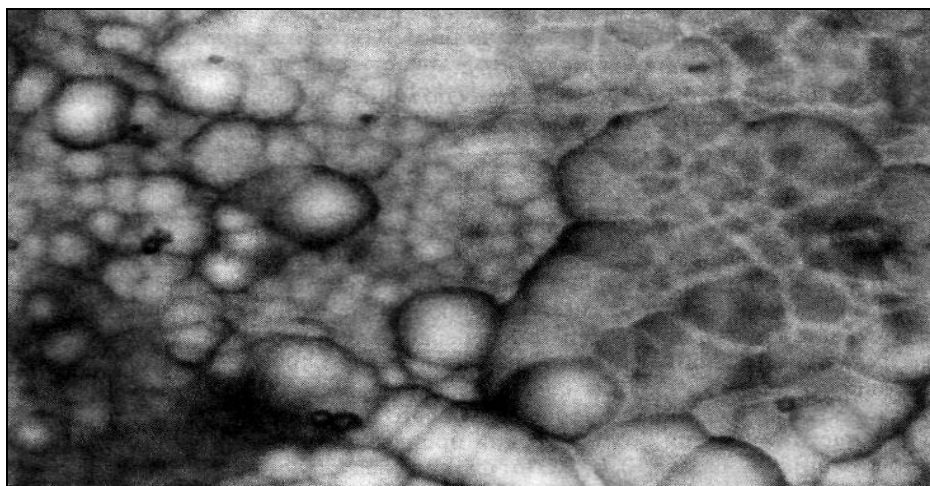


Рисунок 2 – Микрофотография УФ-мембраны с отложениями кристаллического фосфата кальция

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

Для сравнительного анализа проведения химической мойки мембранных установок в промышленных условиях были проведены следующие эксперименты:

1-й этап испытаний

Контрольная мойка высокоэффективными зарубежными средствами производства NOVADAN (Дания).

2-й этап испытаний

Контрольная мойка опытной партией отечественных препаратов, разработанных совместно РУП «Институт мясо-молочной промышленности» и НИИ ФХП БГУ.

Санитарной обработке подвергали установку предварительной ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3 и модуль ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-2/2/1. Мембранные элементы после процесса концентрирования молочной подсыроной сыворотки подвергали мойке по программе, представленной в таблице 5 средствами

производства NOVADAN (Ro dan 300E, Ro dan Acid, Ro dan 220) и опытными образцами новых отечественных препаратов трех видов (средство энзимное, кислотное, щелочное). Режимы мойки представлены в таблице 6.

Таблица 5 – Программа мойки установки ультрафильтрации

№ п/п	Стадия мойки	Средство
1.	Промывка	вода деминерализованная
2.	Энзимная мойка	энзимный препарат
3.	Промывка	вода деминерализованная
4.	Кислотная мойка	кислотный препарат
5.	Промывка	вода деминерализованная
6.	Щелочная мойка	щелочной препарат
7.	Промывка	вода деминерализованная

Таблица 6 - Режимы мойки мембранных установок

Стадия	Время, мин	Средство	Концентрация, %	Температура, °С
1. Энзимная мойка	30-60	Энзимный препарат + щелочной препарат	0,3 0,5	49
2. Промывка	10-15	вода деминерализованная	-	49
3. Кислотная мойка	20-30	Кислотный препарат	0,5	49
4. Промывка	10-15	вода деминерализованная	-	49
5. Щелочная мойка	30-40	Щелочной препарат	0,5	49
6. Промывка	10-15	вода деминерализованная	-	49

Степень отмывки мембранного элемента контролировали:

1. Отсутствие или наличие белковых загрязнений в промывной воде оценивали по качественной реакции при помощи тампонных тестов серии «RIDA[®] CHECK» (производитель «R-Biopharm-AG» Япония-Германия);

2. Наличие жира определяли в промывной воде путем использования методов, описанных в методическом письме Министерства здравоохранения РФ «Простейшие инструментальные методы контроля в практике санитарно-пищевого надзора» (1970);

3. По производительности установки после проведения всех этапов мойки (Flux-тест).

Результаты и их обсуждение. Ввиду неустойчивости ацетатцеллюлозы к кислотам и щелочам, а также к температурному воздействию свыше 50 °С, для регенерации мембран 1-го поколения рекомендуется использовать моющие растворы, приготовленные на основе ферментных препаратов.

Мембраны второго поколения обладают более высокой устойчивостью к температурам и действию химических веществ. При регенерации мембран данного типа возможна мойка двух стадийная: 1 стадия – щелочная мойка, 2 стадия – кислотная мойка.

Для мойки мембран 3-го поколения, изготовленных из металлокерамики, окислов металла и других аналогичных материалов могут быть использованы кислоты и щелочи в любых концентрациях применяемых в настоящее время для молочной промышленности.

Результаты мойки 1-го этапа испытаний установки предварительной ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3 и модуля ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-2/2/1 после концентрирования сыворотки приведены в таблицах 7-8.

Таблица 7 – Результаты испытаний мойки установки ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3

Стадия мойки	pH	Проба на жир	Проба на белок
Энзимная мойка (Rodan 300E + Ro dan 220)	10,35	+	++
Кислотная мойка (Rodan Acid)	1,96	–	+
Щелочная мойка (Ro dan 220)	10,57	–	–

Интерпретация результатов пробы на белок и пробы на жир:

« ++ » – загрязнение белком или жиром средней степени,

« + » – следовое загрязнение белком или жиром,

« – » – отсутствие белкового или жирового загрязнения.

Таблица 8 – Производительность установок ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3 и Tetra Alcross US 103×6-2/2/1 (Flux-тест)

Установка	Контур	Исходная производительность до процесса ультрафильтрации, м ³ /ч	Производительность после мойки, м ³ /ч
Tetra Alcross US 103×6-4/3/3	1	6000	5900
	2	7250	7300
	3	10850	10900
Tetra Alcross US 103×6-2/2/1	1	150	150
	2	3550	3550
	3	5125	5100

Выводы по 1-му этапу испытаний

1. После проведения энзимной мойки средствами «Rodan 300E» (0,3 %) совместно с «Rodan 220» (0,5 %) наблюдается уменьшение белкового загрязнения до средней степени; жирового – до следового количества.

2. После проведения кислотной мойки средством «Rodan Acid» (0,5 %) наблюдается снижение белкового загрязнения до следового количества, проба на жир – отрицательная.

3. После щелочной мойки средством «Rodan 220» (0,5 %) пробы на жир и белок отрицательные.

4. Производительность установок практически восстанавливается.

Результаты мойки 2-го этапа испытаний. Контрольная мойка опытной партией отечественных препаратов: энзимное средство – 0,3 % совместно со щелочным 0,5 %, кислотное средство – 0,5 %, щелочное средство – 0,5 %. Результаты испытаний представлены в таблице 9-10.

Таблица 9 – Результаты испытаний мойки установки ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3

Стадия мойки	pH	Проба на жир	Проба на белок
Энзимная мойка (энзимный препарат совместно со щелочным)	10,29	+	++
Кислотная мойка (кислотный препарат)	1,70	–	+
Щелочная мойка (щелочной препарат)	10,92	–	–

Таблица 10 – Производительность установок ультрафильтрации Tetra Alcross US 103×6-4/3/3 и Tetra Alcross US 103×6-2/2/1 после мойки

Установка	Контур	Исходная производительность до процесса ультрафильтрации, м ³ /ч	Производительность после мойки, м ³ /ч
Tetra Alcross US 103×6-4/3/3	1	5800	5450
	2	7150	6750
	3	10700	10350
Tetra Alcross US 103×6-2/2/1	1	125	125
	2	3375	3200
	3	4900	4725

Выводы по 2-му этапу испытаний:

1. После энзимной мойки наблюдается уменьшение белкового загрязнения до средней степени; жирового – до следового количества.
2. После кислотной мойки наблюдается снижение белкового загрязнения до следового количества, проба на жир – отрицательная.
3. После щелочной мойки пробы на жир и белок отрицательные.
4. Производительность установок практически восстанавливается.
5. Проведение мойки установок ультрафильтрации разработанными отечественными препаратами (энзимным, щелочным и кислотным) возможно на уровне лучших зарубежных препаратов.

Вывод

1. Предотвращение загрязнения мембран является определяющим фактором эффективной эксплуатации данного вида оборудования. Некачественная мойка не вымывает из пор загрязнения, снижая со временем производительность фильтрования, эффективность мойки и дезинфекции.
2. Выбор условий применения моющих растворов зависит от устойчивости мембран к химическим веществам.
3. Процесс очистки мембран должен быть комплексным и эффективным в отношении всех типов загрязнений. Если мойка выполнена качественно, удельная производительность мембраны восстанавливается практически до первоначальной величины.

4. Применение для мойки (промывки) воды с неправильно подобранными свойствами (с примесями оксида кремния, железа и прочих примесей) может необратимо повреждать или забивать поры мембран.

5. Сохранность селективности мембран, их микробиологической чистоты является условием получения высококачественных продуктов.

Литература

1. Тамин, А. СІР-мойка на пищевых производствах / А. Тамин (ред.-сост.). – Пер. с англ. Е.С. Боровиковой. – СПб.: Профессия, 2009. – 288 с., ил. табл.

2. Ушакова, В.Н. Мойка и дезинфекция на предприятиях молочной промышленности [Текст] / В.Н. Ушакова // Переработка молока. – М., 2008. – № 12. – С. 6-7.

3. Фетисов, Е.А. Мембранные и молекулярно-ситовые методы переработки молока [Текст] / Е.А. Фетисов, А.П. Чагаровский. – М.: Агропромиздат, 1991. – 272 с.

T.V. Hovzun, J.V. Labanau, A.V. Shakh, O.V. Dymar

COMPARATIVE ANALYSIS OF CHEMICAL CLEANING MEMBRANE ON THE DAIRY INDUSTRY

Summary

The article presents chemical methods of cleaning membrane filtration systems from the major types of pollution on the dairy industry. Reflect the possible failure of membrane elements in the wrong mode cleaning, use of water for washing and preparing the solutions that do not meet the relevant requirements. A comparative analysis of the washing plant ultrafiltration whey foreign product prototypes and domestic funds in the industrial environment.