

Регенерация и дезинфекция ультрафильтрационных установок

Теоретические и практические аспекты

Е.Б.ХАРИТОНОВА,

канд. техн. наук **Б.В.МАНЕВИЧ,**

д-р техн. наук **Ж.И.КУЗИНА**
ВНИИ молочной промышленности

д-р техн. наук **И.А.ЕВДОКИМОВ**

Институт живых систем, Северо-Кавказский
федеральный университет

С целью получения безопасного в микробиологическом отношении продукта и обеспечения стабильной работы мембранной техники необходимо проводить регенерацию мембран и их дезинфекцию по окончании каждого производственного цикла при снижении производительности по продукту в пределах 20–25 %.

Мембранные фильтры изготавливают из различных материалов: акрилонитрила (АН), ацетата целлюлозы (АЦ), полисульфона (ПСУ), полисульфона с полиамидным покрытием (тонкопленочный композит, ТПУ), полиэфирсульфона (ПЭСУ), поливинилдифторида (ПВДФ), полипропилена (ПП), политетрафторэтилена (ПТФЭ), керамики с циркониевым (Zr), алюминиевым (Al) покрытием или с покрытием оксидом титана (TiO₂). Керамические мембраны используются только в трубчатых установках, а полимерные могут применяться как в трубчатых, так и в рулонных, пластинчато-рамных, полволоконных и рулонно-спиральных конструкциях.

При фильтрации молочного сырья необходимо неукоснительно соблюдать рекомендации фирм – изготовителей мембранных элементов к параметрам технологического процесса фильтрации сырья. Так, повышение температуры технологического процесса провоцирует повреждение мембран, его активного слоя. Некоторые мембранные элементы нестойки к высоким температурам. Особенно это касается спиральных модулей, мембраны которых изготовлены из полимерных материалов. А увеличение продолжительности технологического процесса сверх указанного и повышение давления в системе мем-

бранного аппарата способствуют образованию белково-жирового геля и его уплотнению на поверхности мембран, провоцируя полную блокировку пор элементов. Все эти факторы впоследствии требуют значительных усилий для очистки мембран и, как правило, необходимость проведения мойки ферментными средствами [1].

Кроме этого существуют специальные требования к эксплуатации мембранного оборудования с позиций санитарной обработки, так как все мембраны различаются по физико-химическим свойствам. Большинство используемых мембран недостаточно стойкие к воздействию щелочных и кислотных химических веществ, высоким и низким значениям pH растворов, поэтому мойка мембранных установок требует осторожного и внимательного подхода.

Следует отметить, что полимерный материал мембран предрасположен к усталостному растрескиванию даже при воздействии ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) за счет изменения полярности мембранных пор и связанного с этим снижения проницаемости. В полной мере это относится и к другим деталям фильтрующих мембранных установок: подложкам, прокладкам, несущим пластинам, клеям. Пренебрежение к этим условиям может привести к необратимому повреждению элементов [2].

Несмотря на множество различных типов мембранных установок, наибольший интерес представляют ультрафильтрационные установки с рулонными спиральными мембранными модулями, производимыми в Европе, в частности Дании. Для изготовления современных полимерных мембран используют преимущественно полисульфон или полиэфирсульфон. В химическом отношении (по pH и температурам) они менее стойкие, чем керамические. Эти параметры очень важны с позиций очистки и дезинфекции. Но из-за высокой стоимости керамических мембран чаще используют установки, укомплектованные полимерными мембранами.

Сложность очистки мембран заключается в том, что для полного гидролиза белковой фракции молока необходимы высокощелочные химические реагенты или ферменты. А для доступа щелочных электролитов к образовавшимся отложениям на поверхности мембран и в порах обязательным условием является наличие в моющем растворе ПАВ, обеспечивающего необходимое смачивание белково-жирового отложения. С целью предотвращения обратного осаждения удаляемых фракций отложения из моющего раствора на поверхность мембран необходимо наличие в моющем растворе диспергатора. Ввиду разнообразия материала мембран и их различной устойчивости к воздействию химических веществ зарубежными исследователями предложен ряд технологических приемов по очистке и дезинфекции ультрафильтрационных установок за счет использования следующих типов моющих средств, которые отличаются по физико-химическим свойствам и области применения [3]:

- щелочные, удаляющие органические загрязнения;
- на основе активного хлора, применяемого как активный компонент с целью снижения уровня органических загрязнений и ингибирования роста микроорганизмов;
- кислотные, удаляющие соли жесткости, оксиды и гидроксиды металлов;
- на основе оксидов, применяемых в качестве активного компонента для сокращения уровня органических отложений и ингибирования роста микроорганизмов;
- на основе ферментных препаратов, включающих протеазу, липазу, амилазу и активные химические компоненты в виде ПАВ и буфера.

Несмотря на высокую стоимость рекомендуемых технологий мойки, качество санитарной обработки не всегда отвечает гигиеническим требованиям. Отложения на мембране в виде белково-жировой фракции, связанной неорганическими солями, и температура фильтрации в

пределах 35–55 °С являются благоприятными факторами для развития нежелательной микрофлоры. По имеющимся у нас сведениям, на предприятиях молочной промышленности, внедривших мембранную технологию, имеются проблемы с позиций санитарно-гигиенического состояния оборудования и применения средств регенерации зарубежного производства. Специалисты молочной отрасли порой самостоятельно занимаются снижением затрат на регенерацию ультрафильтрационных установок, что негативно отражается не только на качестве продукта, но и физико-химических свойствах мембран и некоторых деталях установок. В связи с этим необходимо помнить следующее:

- при воздействии фосфорной кислоты на керамические мембраны происходит замена оксида алюминия фосфат-ионом, что приводит к ломкости мембраны;
- полиамидные мембраны неустойчивы к хлору, поэтому происходит окисление полиамидного слоя активным хлором;
- ацетатцеллюлозные мембраны неустойчивы к высоким значениям pH химических веществ, что приводит к разрушению слоя целлюлозы;
- недостаточно качественная мойка способствует забиванию пор, соответственно, снижению производительности фильтрации и со временем загрязнению мембран нежелательной микрофлорой;
- не использовать ПАВ, не совместимые со структурой мембран [4].

Следует отметить, что одним из главных требований при мембранной технологии является использование воды с определенным содержанием, т.е. умягченной, в процессах промывки от остатков фильтруемого сырья и приготовления рабочих щелочных, кислотных и дезрастворов. Соблюдение этих условий необходимо для предотвращения образования на поверхности мембран отложений гидрата окиси железа, карбонатов и сульфатов кальция, магния, марганца и силикатов [5].

Так как главной составляющей отложений на поверхности мембраны в процессе фильтрации молочного сырья являются белки различного происхождения и жиры, связанные соединениями кальция, промывка водой и слабыми щелочными электролитами с pH в пределах 9,5–10,5 недостаточна. Необходимо своевременная очистка мембран эффективными щелочными моющими

средствами, состоящими из смеси компонентов, индифферентных к материалам мембран. Даже к выбору ПАВ необходимо относиться внимательно с учетом свойств материала мембран, как указывалось выше, чтобы не привести к необратимым повреждениям элементов и необходимости их замены.

Как показала практика, в любом случае необходима периодическая мойка мембран ферментными растворами. При недостаточно полном обеззараживании поверхности мембран и особенно пор в них могут накапливаться и развиваться микроорганизмы, выделяющие продукты своей жизнедеятельности, слизистые вещества (внеклеточные полисахариды) с последующим образованием биопленок [6]. Наиболее эффективное удаление белково-жировых отложений с мембран с использованием ферментных препаратов наблюдается при pH 9,5–10,5 и температуре 35–50 °С. Так как при расщеплении белков до аминокислот происходит снижение значения pH, важно следить за этим показателем моющего раствора во время ферментативного цикла мойки в течение 30–40 мин. По окончании ферментного воздействия нет необходимости проводить ополаскивание водой от остатков фермента, достаточно добавить в раствор кислотное средство для снижения значения pH до 2 и провести рециркуляцию подкисленного раствора в течение 15 мин. При этом обеспечиваются полная инактивация остаточных количеств ферментов и исключение контаминации ими готового продукта. После подобного ополаски-

вания достаточно провести щелочную мойку, ополаскивание водой от остатков щелочного раствора и осуществить контроль состава сточных вод.

Например, в современных мембранных установках одним из способов очистки мембран рекомендована автоматизированная мойка путем дозируемого введения в систему мойки активной добавки «Дивос-АДД» в раствор щелочного средства «Дивос-124». Кроме этого используются несколько видов моющих средств последовательно на отдельных стадиях мойки. В таблице представлена стандартная мойка ультрафильтрационной установки по окончании технологического процесса производства творога.

Непосредственно перед началом фильтрации молочного сырья проводят обеззараживание установки растворами дезинфицирующего средства на основе перекиси водорода и надуксусной кислоты с последующим ополаскиванием водой от остатков дезинфектанта.

В последнее время широкое внедрение получили ультрафильтрационные металлокерамические мембраны с высокой химической и термической стойкостью с циркониевым (Zr), алюминиевым (Al) покрытием или с покрытием из оксида титана (TiO₂). Примером использования этих мембран является широкое внедрение на многих молочных предприятиях мембранных установок непрерывного действия «ВОДОПАД МТК» производства ООО «Фильтропор Групп» и ООО «Фирма ЛЭФ» [5]. Эти установки комплектуются мембранами из керамического материала с покрытием из оксида алюминия, благодаря

Стандартная процедура мойки установки для ультрафильтрации творога (22/07/2008 © Diversey)

Этап мойки	Средство	pH рабочего раствора	t, °С	Концентрация рабочего раствора, %	Продолжительность мойки, мин
Начальное ополаскивание	Очищенная вода	–	10–15	–	10
Щелочная+хлор	«Divos 110» + «Divosan Hypochlorite»	11	50	1 % + 0,15 % (200 ppm)	45
Ополаскивание	Очищенная вода	–	10–15	–	5
Кислотная	HNO ₃	2	50	1 %	30
Ополаскивание	Очищенная вода	–	10–15	–	5
Щелочная+хлор	«Divos 110» + «Divosan Hypochlorite»	11	50	1 % + 0,15 % (200 ppm)	45
Ополаскивание	Очищенная вода	–	10–15	–	10
Общее время санитарной обработки					2 ч 30 мин

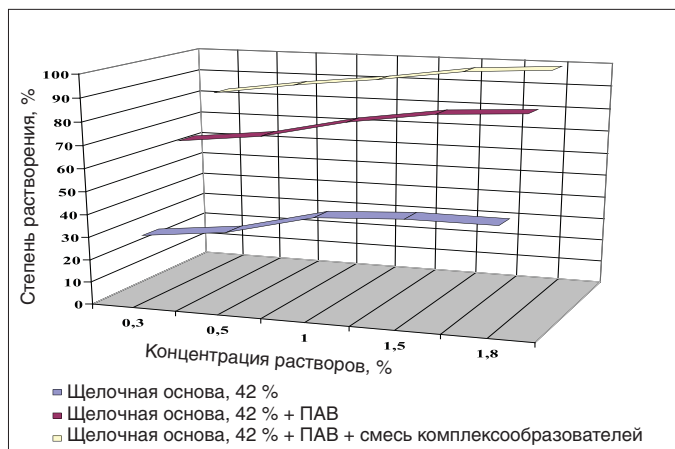


Рис. 1. Зависимость степени растворения белково-жировой фракции молочного происхождения от химических компонентов и их концентраций

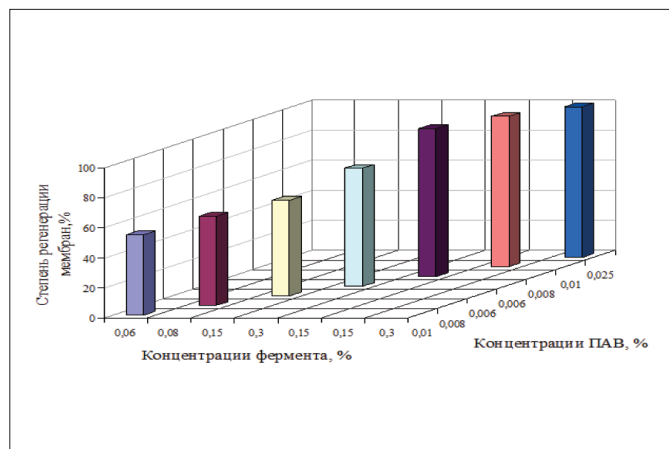


Рис. 2. Зависимость степени регенерации ультрафильтрационных мембран от концентрации фермента и ПАВ

чему мембраны устойчивы к воздействию высоких значений pH растворов до 13 и температуры до 80 °С. Указанные установки используются для производства творога путем подачи в установку подсквашенного творожного сгустка. По сравнению с традиционным производством диетического творога мембранный способ позволяет максимально сохранить сывороточные белки, увеличить пищевую и биологическую ценность выпускаемой продукции.

Проведенный патентный поиск и литературный обзор свидетельствуют, что в настоящее время за рубежом предпочтение отдают разработке универсальных моющих препаратов для любых типов мембран. При этом для молокоперерабатывающих предприятий большое значение имеют моющие средства на основе ферментов, в частности протеазы, липазы и амилазы. В отличие от химических реагентов ферменты обладают рядом преимуществ – специфичностью, высокой эффективностью и экологичностью [7]. Недостатком ферментативного способа мойки мембран является высокая стоимость.

На рис. 1 представлены результаты регенерации мембран в зависимости от использования растворов гидроксида натрия и его смесей с ПАВ и комплексоном при 28–30 °С. При концентрации гидроксида натрия от 0,3 до 1,5 % степень удаления белково-жировых отложений составляет соответственно от 22 до 28 %. В смеси с ПАВ этот показатель возрастает до 58–77 %, а в присутствии с ПАВ и комплексоном – до 80–95 %. Максимальные значения достигаются введением в растворы гид-

роксида натрия ПАВ, обеспечивая снижение поверхностного натяжения растворов и, соответственно, повышение его смачивающих свойств по отношению к отложениям на мембране и в порах. На рис. 2 показана зависимость удаления белково-жировых отложений с мембран при использовании смеси ферментов и ПАВ.

На эффективность мойки большое влияние оказывает поверхностное натяжение моющего раствора, характеризующее его смачивающую способность по отношению к удаляемому отложению (загрязнению). Следует отметить, что важнейшим аспектом является выбор ПАВ для эффективного моющего средства к конкретным мембранным элементам в каждом конкретном случае, определяет эмпирическим путем в зависимости от физико-химических свойств мембран.

Анализируя материалы из отечественной и зарубежной литературы, можно заключить, что мембранная технология, интенсивно внедряемая в последние годы в России, является одним из реальных способов получения высококачественных молочных продуктов здорового питания [8–11]. Использование этой технологии дает возможность получения молочных продуктов широкого ассортимента с различными питательными свойствами в контексте выполнения государственной программы «Концепция государственной политики Российской Федерации в области здорового питания населения на период до 2020 года» [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Flemming, H.-C.** *Biofouling bei Membranprozessen* / H.-C.Flemming. – Berlin: Springer-Verlag, 1995.
2. **te Poele S.** *Foulants in Ultrafiltration of WWTP Effluent*: PhD thesis / Delft University of Technology. – Delft, 2005.
3. **Ханумян, А.** Особенности мойки установок мембранной фильтрации / А.Ханумян // *Переработка молока*. 2010. № 3. С. 56–57.
4. **Эскью, К.Э.** Мембранное титрование / К.Э.Эскью, С. ту Поэле, Ф.Ску // *Кн. СІР-мойка на пищевых производствах*. 2009. С. 225–255.
5. **Дренов, А.Н.** Производство творога на мембранных установках: качественно и рентабельно / А.Н.Дренов, В.А.Лялин // *Молочная промышленность*. 2013. № 1. С. 42.
6. **Павлова, И.Б.** Исследование формирования биопленок патогенными бактериями / И.Б.Павлова, А.Н.Антонова, Е.М.Ленченко // *Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии*. 2016. № 2 (18). С. 63–71.
7. **Schafer, T.** *Enzymes for technical applications. Biopolymers* / T.Schafer / S.R.Fahnestock, A. Steinbuchel (eds). – Vol. 7: Polyamides and Complex Proteinaceous Materials, 1. – NY: Wiley VCH, 2002. P. 377–431.
8. **Агаркова, Е.Ю.** Новые технологии производства молочных продуктов, разработанные на основе баромембранных методов / Е.Ю.Агаркова [и др.] // *Молочная река*. 2012. № 1 (45). С. 42–43.
9. **Бабёнышев, С.П.** Повышение проницаемости мембран при разделении жидких полидисперсных систем / С.П.Бабёнышев, И.А.Евдокимов // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2011. № 8. С. 72–74.
10. **Рушель, Б.** Новейшие мембранные технологии / Б.Рушель // *Молочная промышленность*. 2001. № 10. С. 55–56.
11. **Харитонов, В.Д.** Принцип рациональности применения мембранных процессов / В.Д.Харитонов [и др.] // *Молочная промышленность*. 2009. № 12. С. 51–52.
12. **Указ Президента РФ от 30.01.2010 г. № 120** «Об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации». Концепция государственной политики Российской Федерации в области здорового питания населения на период до 2020 года. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 25 октября 2010 г. № 1873-р г. Москва.

