На правах рукописи

Харитонова Екатерина Борисовна

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ МЕМБРАН УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ УСТАНОВОК В ПЕРЕРАБОТКЕ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

05.18.04 - Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

МОСКВА – 2022

Работа выполнена в Федеральном Государственном автономном научном учреждении «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (ФГАНУ «ВНИМИ»).

Научный руководитель: Доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Ольга Борисовна Федотова

Официальные оппоненты: **Мельникова Елена Ивановна -**
доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра технологии продукции животного происхождения, профессор

Козак Сергей Степанович -
доктор биологических наук, профессор, Всероссийский научно-исследовательский институт птицеперерабатывающей промышленности (ВНИИПП) – филиал ФГБУ Федеральный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт птицеводства» РАН, Испытательный лабораторный центр, руководитель, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет»

Защита состоится «04 » октября 2022 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 006.021.02 при ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН по адресу: 109316, Москва, ул. Талалихина, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН: www.vniimp.ru

Автореферат разослан « » 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник А. Н. Захаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одним их эффективных и современных путей переработки молочной продукции является использование мембранных технологий, что корреспондируется с приоритетными направлениями Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации до 2030г. в части «эффективной переработки сельскохозяйственной продукции, создания безопасных и качественных, в том числе функциональных, продуктов питания (пункт г)». Наиболее распространенным продуктом, получаемым с использованием данных технологий, является творог, в т. ч. для детского питания. Кроме того, ультрафильтрационные технологии успешно применяются для концентрирования и фракционирования компонентов молока.

Неотъемлемой частью технологий молочных продуктов является как стабильность и надежность работы соответствующего оборудования, так и обеспечение качества выпускаемой молочной продукции, и снижение экологической нагрузки на окружающую среду.

Особенностью мембранных технологий является необходимость своевременной и результативной регенерации мембран, которые в процессе эксплуатации загрязняются макро- и микрокомпонентами молока. Сложность очистки мембран зависит от многих факторов и достигается проведением санитарной обработки, направленной на растворение и удаление органических и минеральных загрязнений. В случае отсутствия должной технологии регенерации, не только падает производительность процесса, но и создаются риски контаминации установок нежелательной микрофлорой, способной заражать молочный продукт.

К настоящему времени сложилась ситуация, что моющие композиции, предназначенные для регенерации мембран, состоят большей частью из компонентов импортного производства и соответствующие технологические решения рассчитаны на их применение.

В связи с вышеизложенным, совершенствование технологии регенерации мембран в технологических процессах ультрафильтрации при переработке молока, включающей разработку импортозамещающих моющих средств, является актуальной проблемой.

Значительный вклад в решение фундаментальных и прикладных задач в области баромембранных технологий при переработке молока, к которым относится ультрафильтрация, а также, изучению взаимодействий химических, в т.ч. поверхностно-активных с субстратами различной природы внесли: Абрамзон А.Б. , Агаркова Е.Ю., Бабенышев С.П., Гаврилов Г.Б., Дымар О.В., Евдокимов И.А., Кручинин А.Г., Кузина Ж.И., Маневич Б.В., Мельникова Е.И., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Просеков А.Ю., Ребиндер П.А., Свириденко Ю.Я., Свитцов А.А., Харитонов В.Д., Храмцов А.Г., Tamim A., Kyllonen N. и другие.

Целью работы являлась разработка интегральной технологии регенерации ультрафильтрационного оборудования, используемого в

переработке молочной продукции, включающей создание импортозамещающих моющих средств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и последовательно реализованы следующие **задачи**:

– теоретически обосновать актуальность разработки интегральной технологии регенерации ультрафильтрационного оборудования с использованием каскадной мойки и дезинфекции;

– исследовать композиции экологически чистых поверхностно-активных веществ (ПАВ), индифферентных к керамическим и полимерным мембранам;

– провести исследования по определению рациональных составов щелочных, кислотных и ферментных моющих композиций и определить их свойства;

– изучить адгезионную способность разработанных моющих композиций по отношению к материалам ультрафильтрационной (УФ) установки;

– разработать технологию мойки и дезинфекции ультрафильтрационного оборудования с использованием разработанных моющих композиций и СТО;

– провести производственную апробацию разработанной интегральной технологии при производстве творога методом ультрафильтрации.

Научная новизна:

– получены зависимости, определяющие влияние технологии регенерации УФ-оборудования с использованием различных моющих композиций, на его производительность;

– установлено определяющее влияние поверхностного натяжения, пенообразующей и адгезионной способности выбранных ПАВ на уровень их эффективности в составе моющих композиций;

– доказано усиление протеолитической и гидролизующей активности ферментного препарата при совместном действии ПАВ с комплексонатами в композиции;

– научно обоснована эффективность регенерации полимерных и керамических мембран каскадной интегральной мойкой.

Теоретическая и практическая значимость работы:

– теоретически обоснована необходимость комплексной санитарной обработки, в которой каждый химический и ферментный компонент выполняет целевую функцию;

– доказана перспективность предлагаемых технологических решений для обеспечения эффективности регенерации мембранного оборудования;

– разработан технологический процесс мойки и дезинфекции УФ оборудования с использованием разработанных моющих средств;

– разработаны и внедрены на производство «Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационных установок, укомплектованных керамическими мембранами трубчатого типа», Москва, 2014 г. и Стандарт организации СТО 00419785-059-2021 «Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационных установок для молочной продукции».

Основные положения, выносимые на защиту.

Научно обоснованные и практически установленные технологические принципы регенерации полимерных и керамических мембран, обеспечивающие стабильность работы УФ-оборудования и выпуск молочной продукции требуемого качества.

Теоретическое и экспериментальное подтверждение целевой функциональности использования химических веществ и ферментных препаратов при каскадной интегральной мойке и дезинфекции.

Разработка составов импортозамещающих моющих средств и усовершенствованной технологии регенерации мембран ультрафильтрационных установок в переработке молочных продуктов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов исследования подтверждается достаточным количеством повторности экспериментов, современными методами исследования, которые соответствуют цели работы и поставленным задачам. Сформулированные в тексте диссертации научные положения, выводы и практические рекомендации основаны на фактических данных, продемонстрированных в приведенных таблицах и рисунках. Статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа.

Основные положения и результаты работы представлены и доложены на международных конференциях: «Биометрические процессы, технология, оборудование для переработки молочной сыворотки и производство функциональных продуктов с их использованием» (Могилёв, 2012 г.); «Нормативно-техническое обеспечение производства и эффективные методы управление безопасностью, учетом и контролем выпуска молочных продуктов. Безотходные, ресурсосберегающие технологии, оборудование, тара, упаковка, ингредиенты» (Сочи, 2015 г.); международном семинаре «Современные биомембранные процессы, технологии, оборудование для переработки молочного сырья и производства функциональных продуктов с их использованием. Нормативно-правовое обеспечение производства и контроля молока и молочных продуктов в России и ЕАЭС» (Ярославль, 2017 г.); международной Крымской научно-практическая конференции (Севастополь, 2019 г.) и др. Работа отмечена золотой медалью смотра-конкурса в г. Волгограде (2015 г.).

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, из которых 7 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, основных результатов и выводов, списка использованной литературы, содержащего 166 отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 127 страницах, включает 24 таблицы, 25 рисунков и 5 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель и задачи, представлена научная новизна, практическая значимость, результаты апробации, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены современные аспекты санитарной обработки баромембранного оборудования, используемого для переработки молока. Показано, что в зависимости от обрабатываемого сырья на мембранах образуются различные по структуре и составу отложения. Рядом исследователей установлено наличие на мембране вязкого желатиноподобного слоя. При ультрафильтрации молока и молочной сыворотки типовой состав загрязнения представлен структурными единицами белкового комплекса и солевыми композициями. Для рационального подхода к разработке средств и режимов санитарной обработки УФ установок изучены конструктивные особенности и физико-химических свойства мембран с позиций их регенерации.

Доказана необходимость разработки современных моющих и дезинфицирующих композиций для эффективной обработки УФ оборудования

Во **второй главе** приведена организация работы, объекты и методы исследования. Работа выполнена на базе ФГАНУ «ВНИМИ». Схема организации проведения экспериментальных работ представлена на рисунке 1.

В качестве объектов исследования использованы щелочи, кислоты, комлексонаты, ПАВ, протеолитические ферменты и их смеси, элементы технологических решений баромембранной переработки молока.

Для приготовления рабочих растворов моющих и дезинфицирующих средств и ополаскивания использовалась вода, соответствующая требованиям СанПиН 2.1.3684-21 и ГОСТ Р 51232-98.

В работе использовались общепринятые стандартизованные и адаптированные под конкретные задачи методы исследований.

Для определения адгезионных свойств различных адгезивов измеряли краевой угол смачивания (КУС) различных тестируемых жидкостей в 3-х фазной системе адгезив-субстрат-воздух методом лежащей капли по методу Юнга-Лапласа и поверхностное натяжение (ПН) оптическим методом висящей капли с помощью прибора DSA25S (Krüss Optronic GmbH, Германия). ПН растворов при температурах 30-60 °С определяли методом наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод П.А. Ребиндера). Пенообразующую способность исследуемых растворов ПАВ и моющих средств определяли по методу Росс-Майлса. Определение моющей способности проводили по адаптированной методике на лабораторных УФ-модулях и стендовой установке путем сопоставления начальной (до подачи адгезива) и конечной (после загрязнения и промывки) производительностей на мембранном элементе.

Микробиологический контроль после проведения санитарной обработки осуществляли взятием смывов со всей поверхности выходного патрубка продукта и посевов последней порции смывной воды в соответствии с МР

2.3.2.2327-08 «Методические рекомендации по организации производственного микробиологического контроля на предприятиях молочной промышленности». Оценка качества произведенного продукта осуществлялась в соответствии с ТР ТС 033/2013.

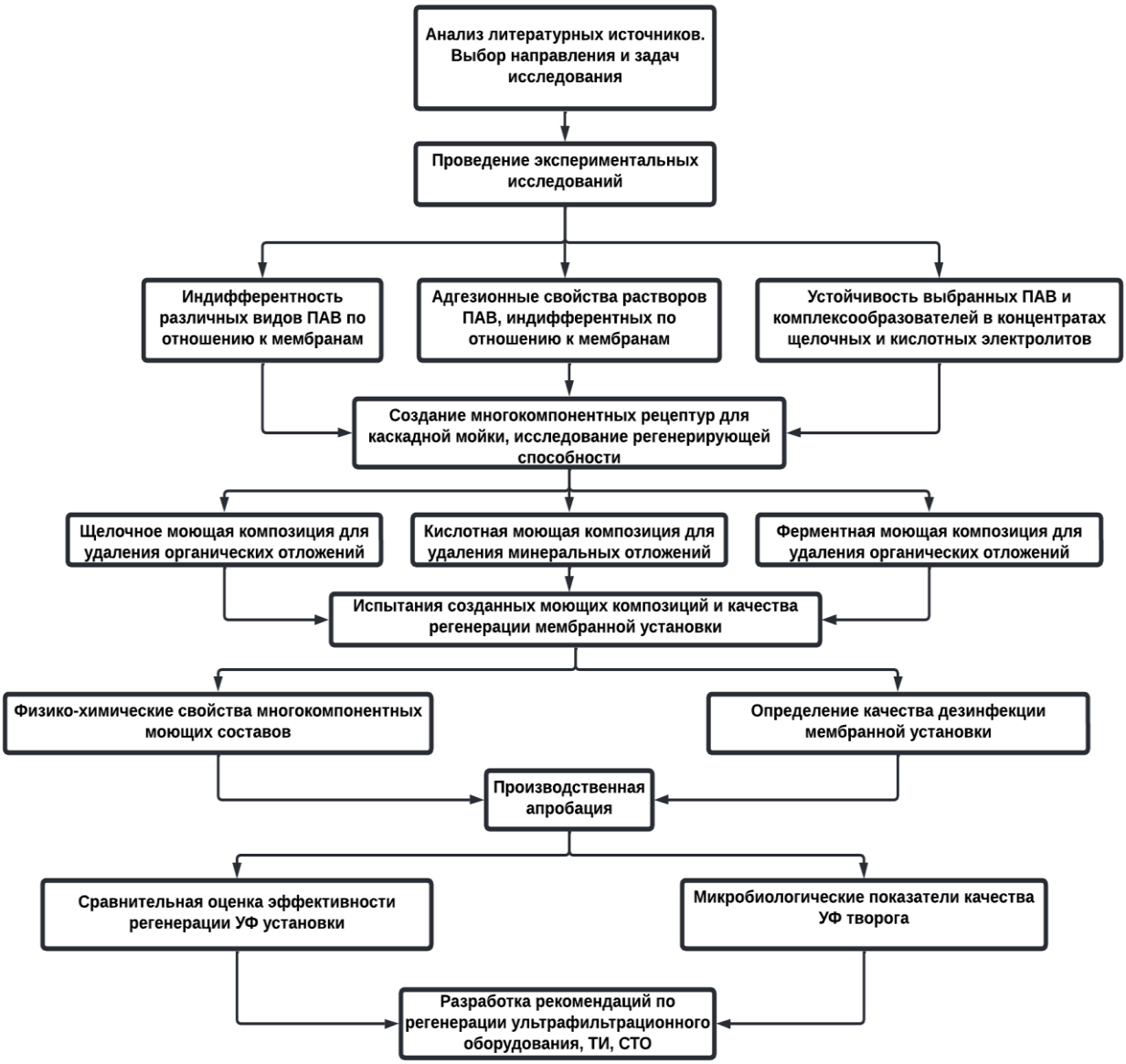


Рисунок 1 – Схема проведения исследований

Основную часть экспериментальной работы проводили на лабораторной стендовой УФ-установке (рисунок 2) и лабораторном УФ-модуле (рисунок 3).

Совместимость ПАВ с материалом мембран определяли на лабораторном УФ-модуле. Через модуль пропускали 0,02%-ные растворы созданных композиций с поверхностно-активными свойствами в течение 60 мин при температуре 21±2°С. Замеряли скорость прохождения воды (водопроницаемость мембраны) через модуль до и после обработки исследуемыми композициями.

Рисунок 2 – Общий вид лабораторной стендовой УФ-установки

Рисунок 3 – Общий вид лабораторного УФ-модуля

Обработку результатов экспериментов осуществляли с использованием программы пакета программ MS Excel 2010 с 3-5 кратной повторностью.

В третьей главе представлены результаты исследований и их обсуждение

Проведены исследования индифферентности экологически безопасных ПАВ по отношению к полимерным и керамическим мембранам.

В таблице1 приведено условное обозначение исследованных ПАВ.

Таблица 1. Условное обозначение и состав веществ

Кодировка веществ	Наименование веществ
1	Вода
2	Низкопенный алкилглюкозид C_1-C_6
3	Пропионат с 40% жирных спиртов
4	Пропионат с 70% жирных спиртов
5	Алкилалкиленгликолевый эфир
6	Смесь этоксилата и глюкозида (Композиция 2)
7	Этоксилированная карбоновая кислота ЕО>3
8	Алкоксилат развлетленных спиртов Гербе +4 ЕО
9	Этоксилат развлетленных спиртов Гербе + 6 ЕО
10	Карбоксилат с содержанием ОЕ 4 моль
11	Карбоксилат с содержанием ОЕ 2 моль
12	C_{12}-C_{16} – кокосульфат натрия
13	Частично нейтрализованная олеиновая кислота (Композиция 1)
14	2-этилгексил сульфат натрия

Выявлено 5 видов ПАВ, которые практически не влияли на водопроницаемость испытуемых мембран (рисунок 4).

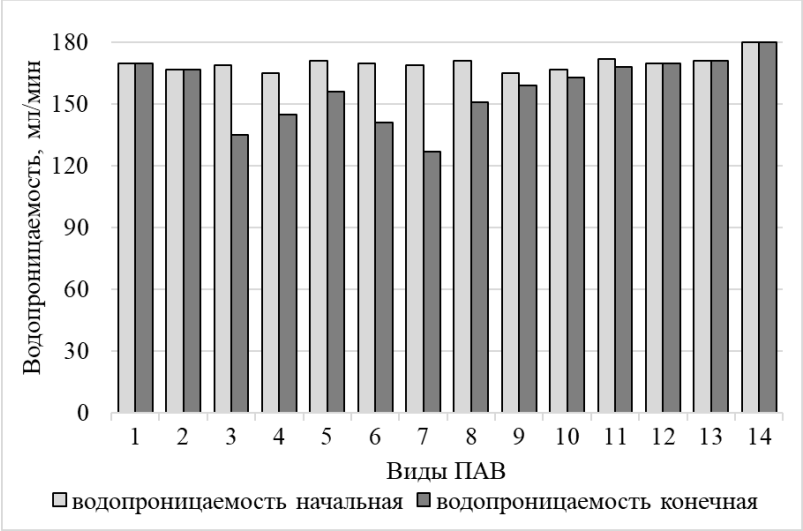


Рисунок 4 – Влияние различных видов ПАВ на водопроницаемость мембран УФ-модуля при концентрации в водных растворах 0,02% при температуре (21±1)ºС

С целью импортозамещения разработана Композиция 1 (образец 13), которая не уступала по индифферентности остальным исследованным ПАВ. Для выявления её активных свойств были проведены исследования поверхностного натяжения выявленных ПАВ и созданной композиции. Наименьшая величина поверхностного натяжения соответствует оптимуму всех свойств ПАВ, их критической концентрации мицеллообразования. Полученные результаты позволили определить рациональную концентрацию ПАВ в концентрате моющего средства – от 1 до 3%.

С целью выбора ПАВ из числа индифферентных к УФ мембранам были проведены исследования их поверхностного натяжения. Результаты представлены на рисунке 5.

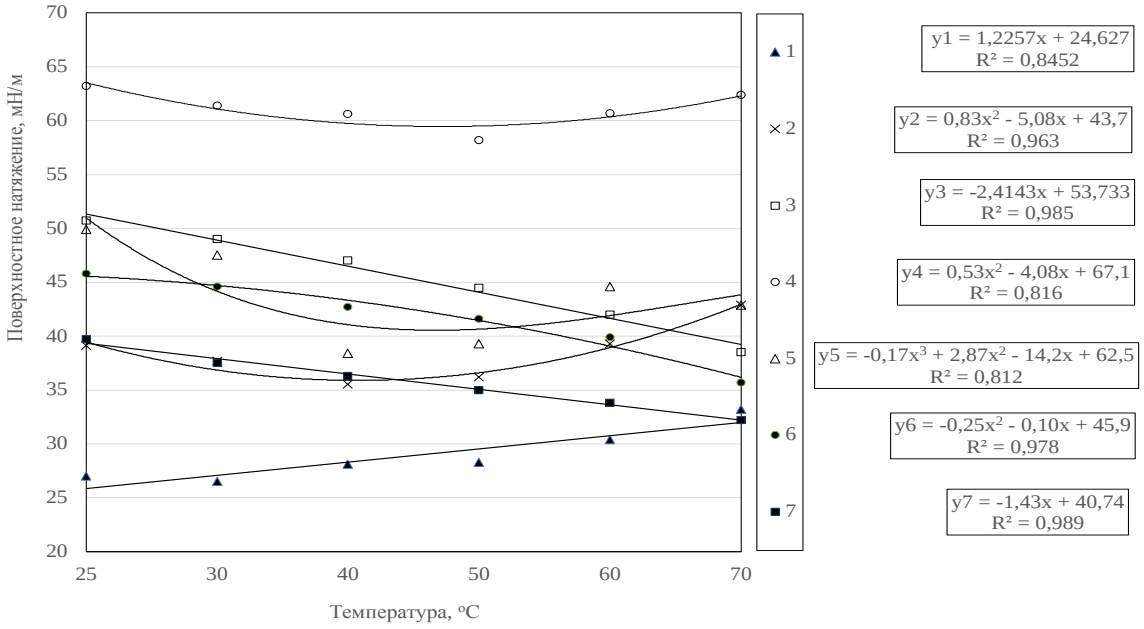


Рисунок 5 – Зависимость поверхностного натяжения различных видов ПАВ от температуры при концентрации растворов 0,03% по основному веществу, где: 1 - №9; 2 - №7; 3 - №13;4 - №2, 5 - №12; 6 - №8; 7 - №6.

По результатам исследований поверхностного натяжения наилучшие результаты получены для образцов 6 и 13. Учитывая, что только образец 13 создан на основе отечественных агентов, дальнейшие исследования проводили с его использованием.

Замеряли скорость прохождения воды (водопроницаемость мембраны) через модуль до и после обработки исследуемыми композициями. Разница в показателях указывает на образование микропленки этими растворами на мембране и, как следствие, блокировку пор. Отсутствие разницы показателей свидетельствует о совместимости материала мембран с природой и свойствами частично нейтрализованных композиций. Результаты представлены в таблице 2.

Сравнительные данные по водопроницаемости УФ-мембран при обработке их различными видами ПАВ.

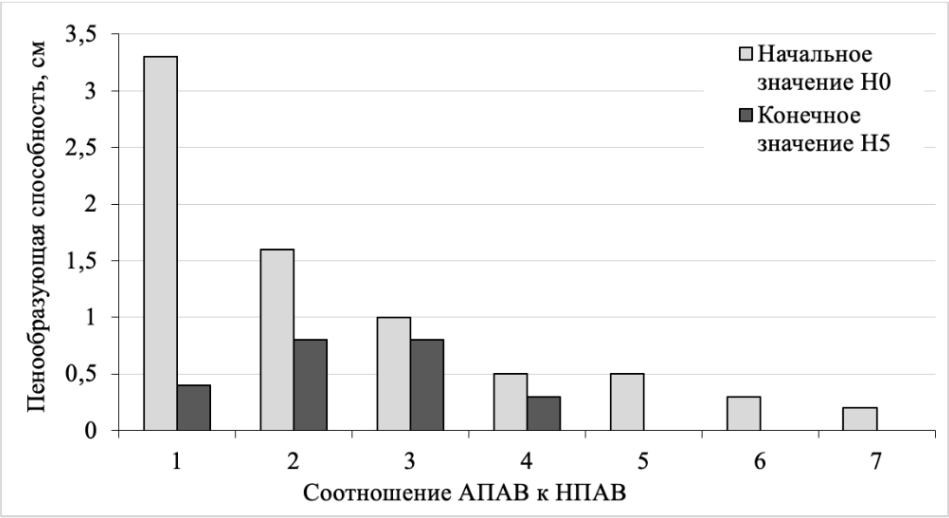
Таблица 2. Оценка совместимости мембран и композиций

Обозначение показателей	Водопроницаемость мембраны, мл/мин			
	Образец 2	Образец 10	Образец 12	Образец 13
Vн	168,4	166,3	170,6	180,0
Vк	168,3	161,4	170,4	180,0

Примечание: Vн – начальная водопроницаемость; Vк – конечная водопроницаемость.

Так как выбор моющих агентов должен осуществляться не только с учетом физико-химических свойств образующегося поверхностного слоя, загрязняющего мембрану, но и в зависимости от материала мембраны, проведены исследования ряда ПАВ на их индифферентность по отношению к полимерным мембранам из полисульфона и поливинилиденфторида. Для исследований эффективности моющих средств эти материалы интересны тем, что имеют хорошую температурную стабильность (до 100 ^{o}C), химически стойкие, выдерживает широкий диапазон pH (от 2 до 12 ед.) и в то же время умеренно гидрофобны, что способствует значительной адсорбции белковых загрязнений на его поверхности. Исследовали пенообразующую способность анионных (АПАВ) и неионогенных (НПАВ) в различных соотношениях (рисунок 6).

Выявлены рациональные виды ПАВ из числа индифферентных к УФ мембранам по показателям устойчивости в растворах электролита (гидроксида натрия) с pH 12,9-13,1. В результате проведенных исследований установлено, что по степени устойчивости в щелочных концентратах (до 38-40 % основного вещества) исследованные ПАВ не отвечали требованиям. АПАВ даже при введении в щелочной концентрат в количестве одного процента высаливался, происходило расслоение концентрата моющей основы на щелочной слой, нижний и ПАВ – верхний.



1 - соотношение 1:1
2 - соотношение 1:2
3 - соотношение 1:3
4 - соотношение 1:4
5 - соотношение 1:5
6 - соотношение 1:6
7 - соотношение 1:7

Рисунок 6 – Пенообразующая способность смесей АПАВ (образец 13) и НПАВ (образец 2) в различном соотношении

Необходимой степенью устойчивости обладал лишь непенный алкилглюкозид, но по физико-химическим свойствам он не отвечал требованиям, ни по показателю поверхностного натяжения, ни по эмульгирующей способности. В связи с этим было принято решение использовать рациональные виды ПАВ в виде активных добавок к рабочим растворам электролитов, в частности, к (1-3) %-ным растворам гидроксида натрия.

Эмпирическим методом была создана поверхностно-активная добавка, не обладающая пенообразованием и устойчивая в концентрированных растворах гидроксида натрия (до 40 % о.в.). В результате исследований поверхностного натяжения растворов биоразлагаемых ПАВ наилучшие результаты были получены для НПАВ – (образец 9) АПАВ - (образец 14) и моющей добавки на основе АПАВ (образец 13) и НПАВ (образец 2) в рациональном соотношении (1:7).

Для обеспечения полноты удаления отложений с поверхностей оборудования любое основное моющее вещество должно обеспечивать рабочему раствору требуемую смачиваемость и нивелирование присутствия в воде ионов солей жесткости. Эти условия достигаются присутствием в моющем растворе комплексонатов и поверхностно-активных веществ.

Для основного удаления органических загрязнений требуется осуществить гидролиз белковой составляющей, смачивание поверхности, растворение, диспергирование и стабилизацию в растворе. Обеспечение выполнения всех этих факторов возможно только с помощью многокомпонентных моющих средств, содержащих в составе кроме щелочных электролитов, поверхностно-активные вещества и комплексообразователи.

В качестве щелочной основы были выбраны, традиционно используемые и, наиболее доступные электролиты – гидроксиды натрия и калия. Основу составляет гидроксид натрия (каустическая сода). ПАВ позволяют повысить смачивающие свойства раствора за счет уменьшения сил поверхностного натяжения и, соответственно, лучше вступать в контакт с загрязнением,

захватывать и разлагать его. Присутствие ПАВ способствует эмульгированию жировой части загрязнения, обеспечивая ее растворение в воде и препятствует вторичному осаждению. В результате существенно возрастает степень растворения загрязнения и перевод его в моющий раствор в виде мелкодисперсной эмульсии.

Процессы, протекающие в водной среде, подвергаются действию ионов металлов, что может свести на нет эффективность моющего средства. Известно, что катионы металлов, взаимодействуя с мылообразующими веществами, значительно снижают эффективность моющих препаратов. Кроме этого, введение комплексонатов требуется для предотвращения повторного осаждения загрязнений на поверхность оборудования и усиления моющего действия электролитов и ПАВ. Исследования свойств комплексообразователей позволили выбрать комплексонат (Na_4ОЭДФ) для введения в рациональной концентрации в растворы гидроксида натрия, что существенно интенсифицирует процесс мойки несмотря на отсутствие положительного влияния на показатели КУС и поверхностного натяжения смешанных растворов.

Наличие в отложениях на мембранах минеральных солей молока требует проведения кислотной мойки. Так как кислоты практически не обладают смачивающей способностью нашей задачей являлось выявить ПАВ, устойчивое в кислой среде и обладающее требуемой степенью смачивания материала мембран. Наличие в кислотном средстве ПАВ обеспечивает ему высокую смачивающую и, соответственно, очищающую способность. Показатель pH рабочих растворов кислотного средства с учетом свойств мембран должен быть в пределах 1,55-1,65 ед., температура мойки кислотными растворами в пределах 50-55 ^{o}C.

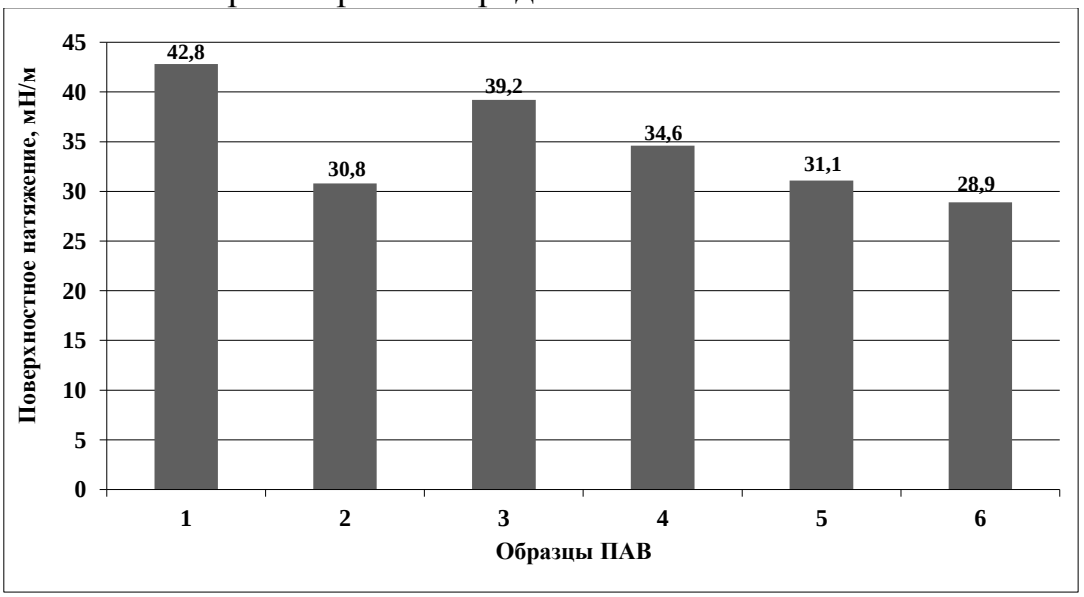


Рисунок 7 – Значения поверхностного натяжения веществ (ПАВ) в концентрациях0,03 % о.в. при температуре 51±3 ℃ для кислотной композиции, где: 1 – образец 2;2 – образец 12; 3 – образец 4; 4 – образец 8; 5 – образец 13; 6 – образец 14.

В экспериментах по определению поверхностного натяжения с целью выбора ПАВ для применения в водных растворах кислот, были использованы образцы 2,4,8,12,13,14. Температура растворов составляла 51±3°С. Результаты представлены на рисунке 7. Повышение температур растворов ПАВ с 20 до 50 °С приводит к снижению их поверхностного натяжения.

Наилучшие показатели поверхностного натяжения наблюдаются у образцов 12, 13 и 14.

В качестве функциональных комплексонов к неорганическим кислотам с позиций доступности и целевой эффективности была выбрана лимонная кислота, как выраженный комплексообразователь, образующий хелатные комплексы с ионами кальция, магния, железа и др. Предложена рациональная кислотная композиция из трех кислот (азотной, фосфорной и лимонной) в сочетании с ПАВ (образец 13) в определенном соотношении компонентов. (таблица 3)

Таблица 3 - Композиционный состав кислотного моющего средства для очистки мембран

Наименование компонентов	Содержание компонентов, %	
	Для очистки керамических мембран	Для очистки полимерных мембран
Азотная кислота	28,0 - 35,0	23,0 – 28,0
Лимонная кислота	2,0 - 6,0	2,0 - 6,0
Фосфорная кислота	-	21,0 – 25,0
ПАВ (образец № 13)	2,0 – 4,5	2,0 – 4,5
Вода	До 100	До 100

Исследования по созданию ферментного средства для удаления органических загрязнений с мембранных элементов проводили с учетом того, что их активность зависит от pH среды и температуры. Были использованы три ферментных препарата, условно названные Фп (протеазы); Фл (липазы) и Фк (композиция ферментов протеолитической и липолитической активности). В исследованиях протеолитической активности в качестве модельного объекта использовали белковый продукт – казеинат натрия при различных экспозициях воздействия.

Полученные данные позволили выявить закономерность совместного влияния Фп и Фл на степень гидролиза органического отложения, образующегося на лабораторном УФ-модуле (рисунок 8).

Поскольку в отложениях на мембранном оборудовании кроме белков присутствует в небольшом количестве жировая фракция, были проведены исследования гидролиза модельного молочного жира ферментным препаратом Фл. Изменение гидролизующей активности Фл по отношению к модельному жиру от экспозиции приведено на рисунке 9.

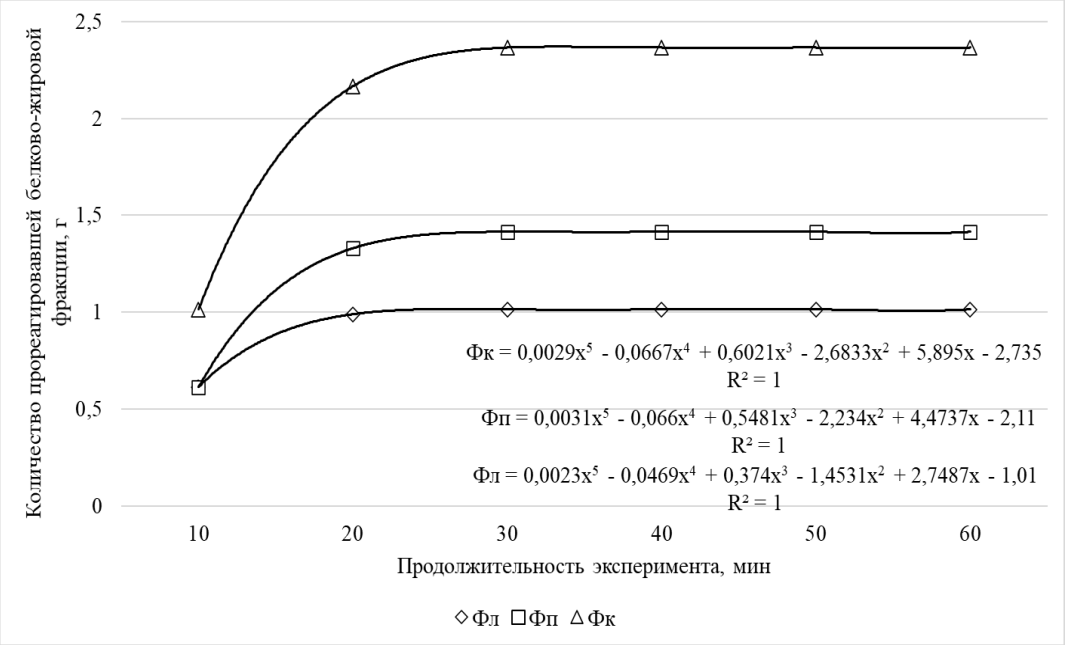


Рисунок 8 – Сравнительные результаты протеолитической активности Фп, Фл и Фк

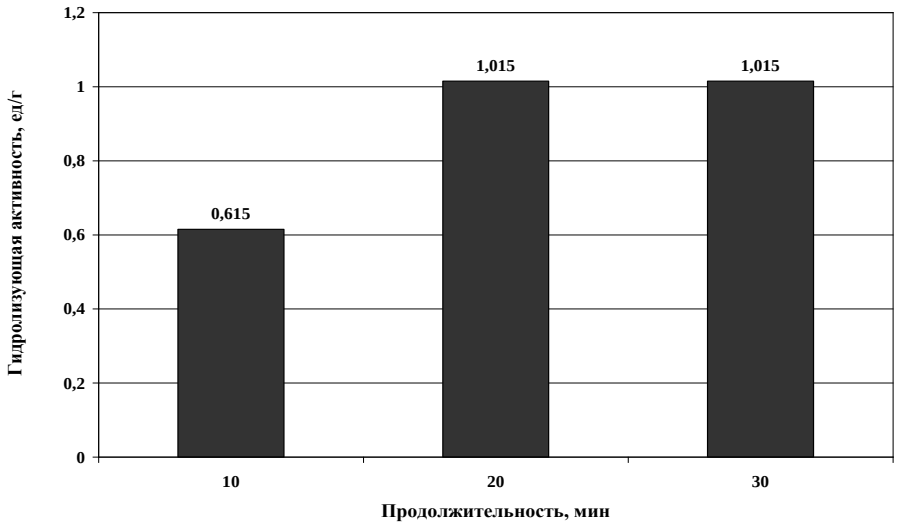


Рисунок 9 - Изменение гидролизующей активности Фл по отношению к молочному жиру от экспозиции

Полученные результаты экспериментов свидетельствуют о том, что наблюдается незначительный гидролизующий эффект при воздействии Фл на жир.

Изучение воздействия индивидуальных ферментных препаратов и их комбинации на модельные органические вещества позволили адаптировать полученные результаты к очистке лабораторного УФ-модуля.

В результате проведенных исследований были выявлены рациональные комплексонаты, не оказывающие существенного влияния на протеолитическую

активность исследованных ферментов в концентрации до 0,5% и неионогенные ПАВ и разработаны составы моющих композиций (таблица 4).

Таблица 4. Принципиальный компонентный состав ферментных моющих средств

Группы ингредиентов	Функциональные свойства	Возможные компоненты (выделенные жирным шрифтом – наиболее рациональные)	Диапазон, %
ПАВ	Смачивание Эмульгирование Солюбилизация*	Этоксилированный спирт Алкилсульфат Алкоксилат **Алкилглюкозид**	20-40
Комплексообразователь	Связывание ионов Хелатообразование	**Поликарбоксилат** Комплексонат ЭДТА Цитрат натрия **Фосфонат натрия**	5-10
Щелочной агент	Сорастворитель	**Триэтаноламин** Бикарбонат натрия	1-5
Растворитель	Солюбилизатор	Этанол **Гликолевые эфиры**	1-5
Фермент (энзим)	Гидролитическое расщепление органических веществ	Фп Фл **Фк**	7-12
Стабилизатор	Стабилизация моющего средства в целом	**Монопропиленгликоль** **Формиат натрия** **Глицерин** **Борат натрия** Хлорид кальция	1-5
Основа	Растворитель	**Вода**	До 100

*Примечание: коллоидный процесс проникновения молекул из раствора к мицеллам ПАВ.

С целью определения адгезионной способности исследуемых композиций, были проведены исследования краевого угла смачивания, щелочной основы (гидроксида натрия и комплексоната) и щелочной смеси на основе гидроксида натрия, комплексоната и рациональной активной добавки – Композиции 1 (рисунок 10).

Результаты исследований КУС выявленных ингредиентов в виде щелочной основы (гидроксида натрия и комплексоната) и разработанной композиции (образец 13) констатируют о положительном решении одной из поставленных задач работы – выявление рационального ПАВ, являющегося одним из основных компонентов, интенсифицирующих моющий процесс за счет снижения поверхностного натяжения моющего раствора по отношению к очищаемой поверхности.

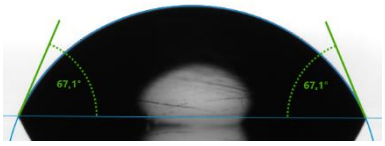
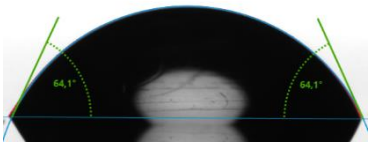
Адгезив	КУС (1), °	КУС (2), °
Вода	 ~67,1°	~78,2°
Раствор NaOH (1,5%)	~48,5°	~35,8°
Моющее средство Дайверси	 ~64,1°	~73,1°
Разработанная щелочная моющая композиция	~29,4°	~52,6°

Рисунок 10 – Изменение КУС адгезивов на чистой и загрязненной тест-поверхности, где:
КУС (1) – краевой угол смачивания на чистой металлической тест-пластине;
КУС (2) – краевой угол смачивания на субстрате с модельным органическим загрязнением.

В результате экспериментов на базе исследованных ПАВ были созданы смесевые композиции активных добавок к концентрату гидроксида натрия (39 % основного вещества). Преимущество этих композиций состоит в том, что они могут применяться как в виде добавки путем дозированного введения (0,015-0,025 %) в рабочие растворы гидроксида натрия (1,0-1,5 %), так и в концентрированный раствор (35-39 %) в концентрации 2,0-2,5 %.

Исследования показали необходимость использования в интегральной технологии дезинфицирующих средств для достижения микробиологической чистоты УФ-оборудования. Для дезинфекции использовали рабочие растворы кислородсодержащего дезинфицирующего средства на основе перекиси водорода и надуксусной кислоты в регламентируемых эффективных и безопасных режимах. Концентрация по действующему веществу составляла 0,04-0,05 % при температуре 20-25 ºС и экспозиции 10-12 минут.

Регенерацию мембран проводили в следующей последовательности: ополаскивание системы УФ-установки водой с целью удаления остатков продукта с мембран и смачивания; затем проводили щелочную мойку рециркуляцией моющего средства (1,0-1,5 %) при температуре 70±5 ºС и экспозиции 40-60 минут; щелочная мойка необходима для основного гидролиза

органических отложений на мембране с последующим ополаскиванием водой; затем промывали контур раствором кислотного моющего средства (0,5-0,8 %) рециркуляцией при температуре 55±5 °С и экспозиции 20-30 минут с целью устранения минеральных отложений с поверхностей и из пор мембран с последующей промывкой водой от остатков кислотного раствора до нейтральной реакции. После кислотной обработки достаточно часто происходит незначительное сжатие пор мембран, характеризующееся снижением их водопроницаемости, для удаления возможных оставшихся органических загрязнений и осуществления, так называемой «релаксации», вновь проводили щелочную мойку в более низкой концентрации (0,5-0,8 %) при температуре 60±10 °С и экспозиции 20-30 минут и промывали водой для удаления щелочных остатков моющего раствора. При достижении первоначальной производительности установки на воде, процесс регенерации можно считать удовлетворительным. Если показатель производительности был ниже первоначального (паспортного), проводили ферментный этап мойки рециркуляцией раствора (0,4-0,8 %) при температуре 40±5 °С и экспозиции 30-45 минут. После ферментной мойки осуществляли ополаскивание проточной водой в течении 10-15 минут и осуществляли дезинфекцию в регламентированных режимах раствором кислородактивного средства с последующим ополаскиванием для удаления остаточных количеств дезинфектанта. Промывание контура УФ-установки раствором дезинфицирующего средства с последующим ополаскиванием водой, помимо дезинфекции, инактивирует возможные остаточные количества ферментного препарата. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рисунке 11.

Предлагаемая технология является интегральной, поскольку совмещает операции, необходимые для получения требуемого результата и каскадной, базирующейся на последовательно выполняемых технологических этапах. При этом, последовательность этапов менять нельзя.

Следует отметить, что в процессе работы установки на продукте даже при выходе после мойки на первоначальную производительность отмечается следующее. В течение первого часа работы установки производительность её на продукте резко снижается на 15-22 %. Далее наблюдается более плавное снижение.

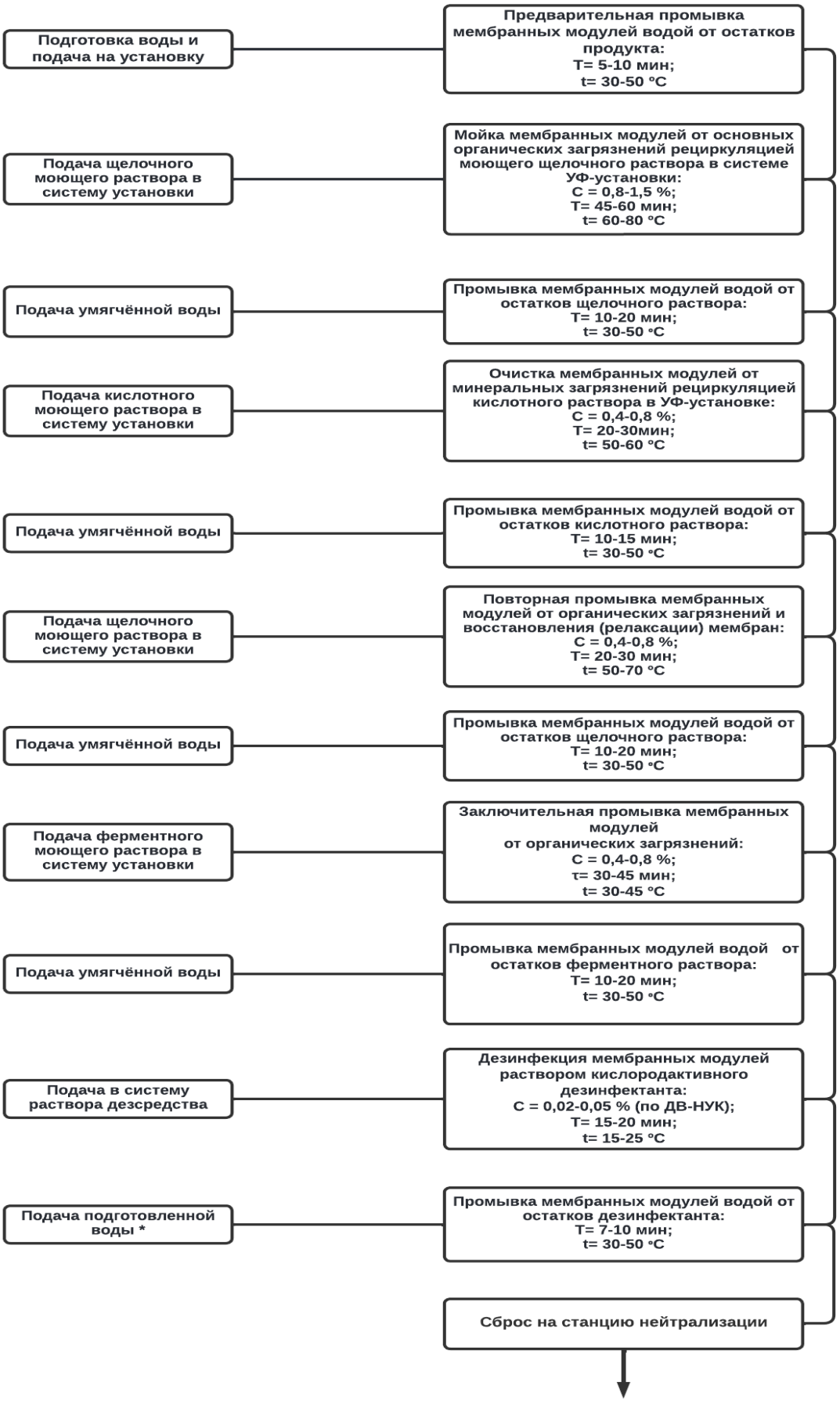


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема интегральной каскадной санитарной обработки и регенерации ультрафильтрационной установки

При проведении производственной апробации разработанной интегральной технологии мойки при производстве творога методом ультрафильтрации было определено, что чем выше начальная производительность установки, тем полнее удалены загрязнения с поверхности и пор мембран. Однако немаловажное значение имеет степень падения производительности УФ-установки в первые 30-60 минут. Как правило, этот показатель составляет (30-40) % от первоначальной величины (рисунок 12). Сравнительная характеристика производительности мембранной установки при регенерации различными средствами, приведена на рисунке 13.

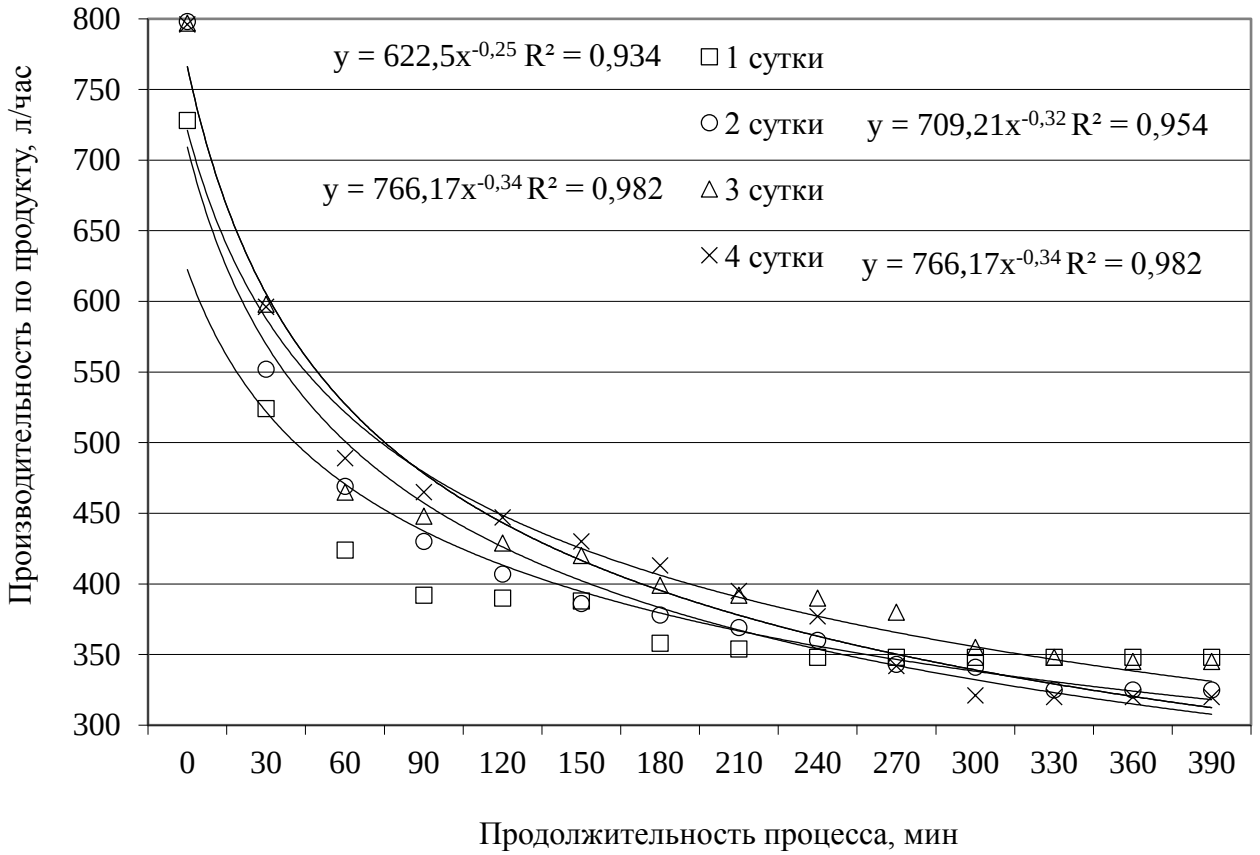


Рисунок 12 – Производительность УФ-установки на продукте при использовании разработанных моющих композиций

Производственная апробация работы УФ-установки на подсквашенном сгустке при производстве творога в течение 4-х суток позволила сделать вывод об эффективности регенерирующей способности созданных моющих средств, не уступающих зарубежным аналогам.

Для сравнительной оценки эффективности регенерации ($Э_р$) мембранных установок, относительно аналогов, введен унифицированный расчетный критерий $Э_р$.

$$Э_р = \frac{П_{пм}}{П_{пп}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $Э_р$ – эффективность регенерации, $П_{пм}$ – производительность после мойки (на воде, л/ч); $П_{пп}$ – производительность паспортная (на воде, л/ч).

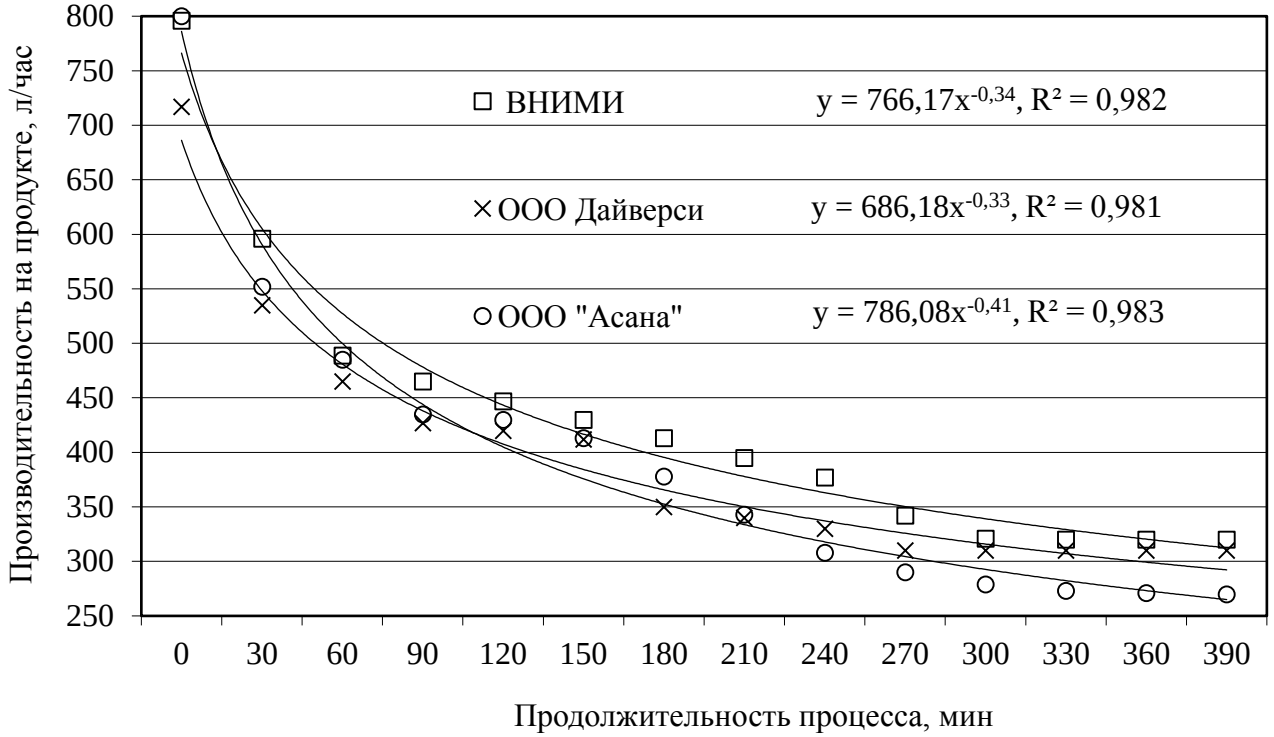


Рисунок 13 – Сравнительная характеристика производительности УФ-установки на подсквашенном сгустке при использовании разработанной технологии, по сравнению с существующими импортными средствами

Сравнительная оценка эффективности регенерации с использованием предложенного критерия приведена в таблице 5.

Таблица 5. Оценка эффективности регенерации традиционной и разработанной систем мойки

Вид моющего средства	$Э_р$ традиционных и разработанных систем мойки	
	Традиционная, %	Разработанная, %
Щелочь/ополаскивание/кислота	60 ± 7	92 ± 5
Ферментное	5 ± 2	5 ± 2*
Разработанное	70 ± 5	97 ± 2

*Используется для доочистки. Эр зависит от вида выбранного ферментного препарата

Апробация работы осуществлялась условиях ООО «Комбинат детского питания» (г. Саратов) и ОАО «Брянский городской молочный завод».

Проведена микробиологическая оценка продукта, полученного в производственных условиях. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты микробиологической оценки УФ-творога для детского питания

Наименование показателя		Нормы для творога для детского питания (ТР ТС 033)	Выработанный творог для детского питания
1		2	3
КМАФАнМ, КОЕ/г		микрофлора, характерная для творожной закваски, отсутствие клеток посторонней микрофлоры	В микроскопическом мазке обнаружены грамположительные кокки и диплококки, что является типичной микрофлорой для творога. Грамотрицательные бактерии в микроскопическом образце обнаружены не были
Масса продукта (г), в которой не допускаются	БГКП (колиформы)	0,3	Не обнаружены в 0,3 г
	E. coli	1,0	Не обнаружены в 1,0 г
	S.aureus	1,0	Не обнаружены в 0,1 г
	Патогенные, в том числе сальмонеллы и листерии *L.monocytogenes*	50,0	Бактерии рода *Salmonella* не обнаружены в 50 г *Listeria monocytogenes* не обнаружены в 50 г
Количество дрожжей, КОЕ/г, не более		10,0	менее 10 КОЕ/г (не обнаружены в 0,1 г)
Количество плесневых грибов, КОЕ/г, не более		10,0	менее 10 КОЕ/г (не обнаружены в 0,1 г)

Приведенные данные свидетельствуют с одной стороны, о высоком качестве выработанного УФ-творога, а с другой стороны, об эффективности применения разработанной интегральной каскадной технологии.

В результате выполнения работы разработаны и утверждены «Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационных установок, укомплектованных керамическими мембранами трубчатого типа», Москва, 2014 г. и Стандарт организации СТО 00419785-059-2021 «Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационных установок для молочной продукции».

Техническая новизна разработки подтверждена патентом «Способ регенерации ультрафильтрационных керамических мембранных элементов, используемых в технологии производства творога детского методом ультрафильтрации» № 2544701.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснована и практически установлены технологические особенности регенерации полимерных и керамических мембран с использованием каскадной мойки и дезинфекции, обеспечивающие стабильность работы УФ-оборудования и выпуск молочной продукции требуемого качества.

2. Исследованы поверхностно-активные вещества для обеспечения функционирования моющих композиций. Установлено определяющее влияние показателей их поверхностного натяжения и адгезионной способности на их эффективность. Эмпирическим методом создана поверхностно-активная добавка, не обладающая пенообразованием и устойчивая в концентрированных растворах гидроксида натрия (до 40 % о.в.). В результате исследований поверхностного натяжения растворов биоразлагаемых ПАВ наилучшие результаты были получены для смеси АПАВ – частично нейтрализованная олеиновая кислота; НПАВ – алкилглюкозид C_1 – C_6, в рациональном соотношении (1:7).

3. Подтверждена целевая функциональность использования химических веществ и ферментных препаратов при каскадной интегральной мойке и дезинфекции. На базе проведенных исследований были составлены рецептуры моющих средств, включающие смесь комплексонатов и поверхностно-активного вещества, буферных растворов, консервантов и ферментных препаратов, обеспечивающих необходимую степень удаления органических и минеральных фракций молочного продукта.

4. Результаты исследований угла смачивания выявленных ингредиентов в виде щелочной основы (гидроксида натрия и комплексоната) и Композиции 1 выявили ПАВ, являющегося одним из основных компонентов, интенсифицирующих моющий процесс за счет снижения поверхностного натяжения моющего раствора по отношению к очищаемой поверхности. В результате были созданы 2 смесевые композиции активных добавок к концентрату гидроксида натрия (39 % основного вещества), которые могут применяться как в виде добавки путем дозированного введения (0,015-0,025 %) в рабочие растворы гидроксида натрия (1,0-1,5 %), так и в его концентрированный раствор (35-39 %) в концентрации 2,0-2,5 %.

5. Разработаны составы моющих средств и интегральная технология каскадной мойки и дезинфекции УФ оборудования, эффективность регенерации мембран которых доказана с использованием расчетного критерия Эр, который составил 97 ± 2. Разработаны и утверждены «Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационных установок, укомплектованных керамическими мембранами трубчатого типа», Москва, 2014 г. и Стандарт организации СТО 00419785-059-2021 «Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационных установок для молочной продукции».

6. Проведена производственная апробация разработанной интегральной технологии при производстве творога методом ультрафильтрации на двух

молокоперерабатывающих предприятиях. Проведена микробиологическая оценка полученного творога детского питания. Показано, что по всем показателям он соответствует требованиям ТР ТС 033/2013, что одной стороны, о высоком качестве выработанного УФ-творога, а с другой стороны, об эффективности применения разработанной интегральной каскадной технологии.

Список трудов, опубликованных по материалам диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Маневич, Е.Б.** Регенерация мембран ультрафильрационных установок / **Е.Б. Маневич** // Молочная промышленность. – 2012. – № 10. – С. 33-34.
2. Кузина, Ж.И. Традиционная подготовка воды промышленного назначения / Ж.И. Кузина, Б.В. Маневич, **Е.Б. Маневич** // Молочная промышленность. – 2013. – № 2. – С. 10-13.
3. Маневич, Б.В. Влияние видов ПАВ на водопроницаемость ультрафильтрационных мембран / Б.В. Маневич, Ж.И. Кузина**, Е.Б. Маневич**, [и др.] // Сыроделие и маслоделие. – 2015. – № 5. – С.40-41.
4. Маневич, Б.В. Санитарная обработка: баланс безопасности и эффективности. Обеззараживание воздуха в производственных помещениях / Б.В. Маневич, Ж.И. Кузина, **Е.Б. Харитонова**, [и др.] // Молочная промышленность. – 2019. – № 6. – С. 52-55.
5. Кузина, Ж.И. Использование ПАВ в процессах регенерации УФ-мембран / Ж.И. Кузина, **Е.Б. Харитонова**, Б.В. Маневич, [и др.] // Молочная промышленность. – 2019. – № 9. – С. 35-36. https://doi.org/10.31515/1019-8946-2019-9-35-36.
6. Кузина, Ж.И. Возможности интенсификации процессов регенерации УФ-мембран / Ж.И. Кузина, **Е.Б. Харитонова**, Б.В. Маневич, [и др.] // Молочная промышленность. – 2020. – № 3. – С.28-29. https://doi.org/10.31515/1019-8946-2020-03-28-29.
7. Кузина, Ж.И. Специфика отложений на поверхности оборудования / Ж.И. Кузина, Б.В. Маневич, Т.В. Косьяненко, **Е.Б. Харитонова** и др. // Сыроделие и маслоделие. – 2020. – № 3. – С.40-42. https://doi.org/10.31515/2073-4018-2020-3-40-42.

Работы, опубликованные в других изданиях, индексируемых в РИНЦ

8. Кузина, Ж.И. Изучение возможностей интенсификации процессов санитарной обработки теплообменного оборудования / Ж.И. Кузина, Б.В. Маневич, Т.В. Косьяненко, Е.Б. Харитонова // Научное обеспечение молочной промышленности микробиология, биотехнология, технология, контроль качества и безопасности : Сборник научных трудов – М: Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, 2015. – С. 83-90.
9. Маневич, Б.В. Исследование бактерицидных свойств кислотного чистящего средства / Б.В. Маневич, Ж.И. Кузина, Т.В. Косьяненко, **Е.Б. Харитонова //**

Научное обеспечение молочной промышленности микробиология, биотехнология, технология, контроль качества и безопасности : Сборник научных трудов – М: Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, 2015. – С.103-110.
10. Маневич, Б.В. Определение эффективности композиционного дезинфекционного средства на основе катионных биоцидов / Б.В. Маневич, Ж.И. Кузина, Т.В. Косьяненко, **Е.Б. Харитонова** // Научное обеспечение молочной промышленности микробиология, биотехнология, технология, контроль качества и безопасности : Сборник научных трудов – М: Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, 2015. – С. 110-115.
11. Инновационный подход к санитарной обработке оборудования при производстве обогащенных молочных продуктов / Ж.И. Кузина, Б.В. Маневич, Т.В. Косьяненко, **Е.Б. Харитонова** // Инновационные технологии обогащения молочной продукции (теория и практика). – Москва : Франтера, 2016. – С. 316-337.
12. Патент № 2544701 С1 Российская Федерация, МПК B01D 65/06, A23C 7/02. Способ регенерации ультрафильтрационных керамических мембранных элементов, используемых в технологии производства творога детского методом ультрафильтрации: № 2013157402/05: заявл. 25.12.2013: опубл. 20.03.2015 / **Е.Б. Маневич**, Ж.И. Кузина; заявитель Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии).

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

УФ – ультрафильтрация;
ПАВ – поверхностно-активное вещество;
АПАВ – анионное поверхностно-активное вещество;
НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество;
КПАВ – катионное ПАВ;
КУС – краевой угол смачивания;
pH – показатель активности водородных ионов;
ПН – поверхностное натяжение;
ЧАС- четвертичное аммониевое соединение;
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;
НТА – нитрилотриуксусная кислота;
ОЭДФ – оксиэтилидендифосфоновая кислота;
ДТПФ – диэтилентриамин-пентаметилфосфоновая кислота;
КМАФАнМ – количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов;
КОЕ – колониеобразующая единица;
БГКП – бактерии группы кишечных палочек.