ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (ФГАНУ «ВНИМИ»)

На правах рукописи

Харитонова Екатерина Борисовна

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ МЕМБРАН УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ УСТАНОВОК В ПЕРЕРАБОТКЕ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Специальность 05.18.04 – технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: Доктор технических наук,
старший научный сотрудник
О.Б. Федотова

Москва 2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение, общая характеристика работы		3
ГЛАВА 1	АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ	8
1.1	Мембранные технологии производства молочной продукции	8
1.2	Виды мембран, составы отложений на мембранах в процессе ультрафильтрации молочного сырья и способы их удаления	16
1.3	Композиционные составы моющих средств, рекомендуемых для мойки ультрафильтрационных мембран	38
	Заключение к литературному обзору	42
ГЛАВА 2	ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1	Организация проведения исследований	44
2.2	Объекты исследований	45
2.3	Методы исследований	46
ГЛАВА 3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	57
3.1	Определение рационального состава щелочной моющей композиции	57
3.2	Определение рационального состава кислотной моющей композиции	78
3.3	Определение рационального состава ферментной моющей композиции	82
3.4	Разработка интегральной технологии санитарной обработки ультрафильтрационного оборудования	91
Основные результаты и выводы		100
Список использованной литературы		102
Перечень сокращений и условных обозначений		119
Приложения		120

Введение

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., Бабенышева С.П., Гаврилов Г.Б., Дымар О.В., Евдокимов И.А., Кравченко Э.Ф., Кручинин А.Г., Кузина Ж.И., Маневич Б.В., Мельникова Е.И., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Просеков А.Ю., 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 инструкции и стандарта организации;

– 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.

Глава 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

1.1 Мембранные технологии производства молочной продукции

В середине XX века появилась новая отрасль в науке и промышленности – мембранная технология, основанная на принципиально ином способе разделения жидких и газовых смесей – молекулярном фильтровании через полупроницаемые мембраны [34, 41, 68, 121, 125, 128, 147, 150].

Создание мембранных видов оборудования позволило широко использовать все виды молочного сырья (цельное и обезжиренное молоко, сладкую и кислую творожную и подсырную сыворотку, подсквашенный сгусток, фильтрат, деминерализованную сыворотку) на производство уникальных продуктов [3, 8, 10, 18, 33, 47, 71, 83, 89]. В трудах таких ученых, как Храмцов К.А., Полянский К.К., Гаврилов Г.Б., Свитцов А.А., Харитонов В.Д., Евдокимов И.А., Бабенышев С.П., Кравченко Э.Ф., Кудряшов В.Л., Зябрев А.Ф., Лялин В.А., Тамим А.И. и других авторов подробно представлены все виды баромембранных процессов: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос, диализ и электродиализ [5, 17, 31,43, 60, 89-91, 100, 103, 104, 111, 112]. Все указанные способы позволяют бережно фракционировать и максимально полно использовать молочное сырье [99, 116, 117,119, 126, 139, 155].

Храмцов К.А. в соавторстве с рядом отечественных ученых сообщают, что мембранные технологии в большей степени экономичны, экологичны и легко сочетаются с другими процессами [112]. Ими изложены принципиальные схемы переработки молочной сыворотки для извлечения отдельных компонентов молока с целью создания 14-ти новых видов молочной продукции с использованием сыворотки. Дана оценка результатам работ в области баромембранной переработки сыворотки таких ученых, как Гаврилов Г.Б., Остроумов Л.А., Евдокимов И.А., Харитонов В.Д., Бабёнышев С.П. и др.

О принципах рациональности применения мембранных процессов писали многие ученые [44, 58, 71]. В статьях освещены вопросы применения мембранного способа в процессах переработки молока. На установке ультрафильтрации с многоканальными керамическими мембранами проведены исследования концентрирования нативного и сквашенного молока. Авторы констатируют о высокой эффективности микрофильтрации как метода очистки обезжиренного молока от микроорганизмов [45, 98, 109]. Так, показатели КМАФАнМ снижались почти на три порядка, в микрофильтрате сохранялось сухих веществ до 96,4%. На базе проведенных исследований получены новые данные по составу концентрата, его микробиологических показателей и физико-химическим изменениям после ультрафильтрации. Разработана технология и техническая документация для производства творога с использованием ультрафильтрации, а также рецептуры на ассортиментный ряд сывороточных продуктов. На базе результатов исследований, был спроектирован и построен первый в РФ современный молочный завод «Школьное питание» [34, 109]. Благодаря предложенной мембранной технологии производятся молочные продукты с максимально возможным сохранением в них натуральных компонентов молока [46, 88].

О широких возможностях применения мембранных процессов переработки молочного сырья сообщается в статье Гаврилова и др. [17].

Внимание ученых акцентировано на преимуществах ультрафильтрации при необходимости регулирования состава молока и подготовки его к технологическим операциям. Это относится к нормализации молока по белковому составу при получении стандартизированных продуктов, ультрафильтрации сквашенного сгустка при производстве творога, твердых и мягких сыров. Сообщается о микрофильтрации сыворотки, что позволяет производить продукты функционального питания, в том числе детских и диетических. Рассмотрен вопрос о нанофильтрации, которая фактически может быть альтернативой вакуум-выпариванию, но при этом более эффективна экономически и экологически. Определены составы исходных

видов сыворотки и их концентратов (ретентатов) после обработки методом нанофильтрации. Пермеат творожной сыворотки содержит 0,04-0,008% лактозы и 0,15-0,25% минеральных веществ, что представляет интерес для производства специальных солевых смесей и для экологии в случае сброса пермеата в канализационные стоки.

Отечественные и зарубежные авторы в своих работах подробно представили все виды баромембранных процессов: обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, нанофильтрация, диализ и электродиализ. Уделено внимание физико-химическим и технологическим свойствам мембран. Изложены мембранные технологии, получившие признание во многих отраслях промышленности, в том числе и в молочной благодаря малым энергозатратам и получению высококачественного молочного продукта. Новая отрасль в науке и промышленности – мембранная технология основана на принципиально ином способе разделения жидких и газовых смесей – молекулярном фильтровании через полупроницаемые мембраны. Сегодня этот способ разделения благодаря малым энергозатратам, безреагентности, отсутствию фазовых переходов получил признание в десятках отраслей промышленности. Им акцентировано внимание на поляризационные явления, свойственные мембранам: концентрационная поляризация, гелевая поляризация, осадкообразование на мембране, влияние поляризационных явлений на удельную производительность мембран, а также на способы снижения влияния поляризационных явлений. В конце книги изложены технологические приемы осуществления мембранных процессов разделения: диафильтрация, мицеллярно-усиленная ультрафильтрация. [100, 107,156, 157]

Харитоновым В.Д. в соавторстве с рядом коллег освещены вопросы применения мембранного способа процесса переработки молока. На установке ультрафильтрации с многоканальными керамическими мембранами проведены исследования концентрирования нативного и сквашенного молока. Авторы констатируют о высокой эффективности микрофильтрации как

метода очистки обезжиренного молока от микроорганизмов. Так, показатели КМАФАнМ снижались почти на три порядка, в микрофильтрате сохранялось сухих веществ до 96,4%. На базе проведенных исследований получены новые данные по составу концентрата, его микробиологических показателей и физико-химическим изменениям после ультрафильтрации. Разработана технология и техническая документация для производства творога с использованием ультрафильтрации, а также рецептуры на ассортиментный ряд сывороточных продуктов [109].

Евдокимов И.А. касается процессов получения продуктов длительного хранения, таких, как сухой сыворотки, деминерализованной сыворотки, лактозы и сывороточных белков. Отмечает стратегию рациональной переработки сыворотки с использованием нанобиотехнологий. В результате своих исследований автором предложен ряд продуктов, которые могут производиться с использованием нанотехнологий [29]. Вопросами мембранной обработки сыворотки успешно занимаются и другие исследователи [117, 162]

В соавторстве с рядом исследователей Евдокимов И.А. описывает преимущества применения мембранных методов переработки молочного сырья. Ими изложены факторы, указывающие на экономическую эффективность мембранного производства, более полного использования молочного сырья на пищевые цели. Показана перспективность ультрафильтрационного способа обработки молока с целью концентрирования его белковой фракции и применения в сыроделии. Фактор концентрирования белка в ретентате при ультрафильтрации составляет 3-4, что позволяет сократить расход сычужного фермента на 20%, добиться значительного сокращения или полного отсутствия отделения сыворотки. Ультрафильтрация особенно привлекательна при производстве мягких и созревающих в рассоле сыров. Авторами предложены дальнейшие пути переработки получаемого при ультрафильтрации пермеата, который представляет собой комплекс лактозы (молочного сахара) и минеральных

солей. Пермеат может быть использован при производстве хлебобулочных изделий, мороженого, кондитерских изделий и ряде других пищевых отраслях [29-32, 102].

Евдокимовым И.А. с соавторами разработана отечественная технология производства деминерализованного молочного пермеата из любого вида сырья, являющаяся ранее прерогативой зарубежных специалистов. В статье авторами подробно излагаются вопросы переработки молочной сыворотки методом ультрафильтрации, получения ретентата (концентрата белковой и жировой фракций) и пермеата (раствор углеводов, минеральных веществ кислот и низкомолекулярных азотистых соединений. Если ретентат довольно широко используется в технологических процессах производства как молочных, так и других видов продуктов, то применение пермеата из-за повышенного содержания минеральных веществ, а в случае с творожной молочной сывороткой и высокой кислотностью, ограничено [26, 32**].**

В результате исследований, проведенных во ВНИИМС (г. Углич), были предприняты первые шаги по внедрению мембранных процессов в России для производства сыров [42,43]. В трудах ряда авторов освещены современные представления о белках молока, их составе и строении, использования концентратов белковых веществ в производстве мягких сыров [8, 15, 72, 83]. Показано, что мембранная переработка молока является одним из реальных способов получения продуктов здорового питания [3,7, 16, 88, 98]. О преимуществах применения мембранных методов переработки молочного сырья представлено во многих статьях [6, 25, 45, 58, 77, 82, 96]. В них изложены факторы, указывающие на экономическую эффективность мембранного производства, более полного использования молочного сырья на пищевые цели, в производстве творожных сыров, получить уникальные продукты с высокой питательной ценностью и при этом добиться решения проблемы утилизации [54, 124]. Изучена возможность получения кисломолочного продукта с пробиотическими свойствами на основе концентрата пахты, полученного методом ультрафильтрации [10].

О научно-технических аспектах совершенствования процесса баромембранного разделения жидких высокомолекулярных систем достаточно широко представлено Бабенышевым С.П. в диссертации на звание доктора технических наук [5].

Кравченко Э.Ф. в своей статье дал обоснование и подробное изложение преимуществ сочетания различных мембранных процессов переработки молочной сыворотки с возможностью получения растворимых сывороточных белковых концентратов с содержанием белка в сухом веществе 35-80%, сухой деминерализованной сыворотки с содержанием минеральных веществ 1-4% и сухого лактозного концентрата по упрощенной технологии, обеспечивающей экономию энергоресурсов. Им также затронуты темы нанофильтрации обезжиренного молока, ультрафильтрации цельного молока, микрофильтрации пахты и электродиализ [42,43].

Кудряшовым В.Л. сообщается о многогранности применения баромембранных процессов во многих отраслях промышленности, возможности значительно повысит потенциал страны за счет внедрения в развитие страны этих процессов. Преимущества баромебранных процессов характеризуются отсутствием нагревания, отказом от дополнительных реагентов и теплоносителей, сохранением биологических компонентов в активном состоянии, позволяет получить продукты с повышенной питательной и биологической ценностью. Автором указываются области, в которых мембранные процессы могут применяться с успехом и экономической эффективностью: в подготовке воды при производстве различных видов напитков, очистке оборотной воды и стоков и во многих других отраслях промышленности. Дана подробная информация о способах применения мембранных процессов в 11–ти отраслях промышленности с указанием преимуществ в каждой из них [46,47].

В статье Зябрева А.Ф. и Кравцовой Т.А. отражены вопросы, касающиеся введения Технического регламента на молоко и молочные продукты и, в свете его решения, предложения по организации новых технологических процессов

переработки молока, в частности ультрафильтрации обезжиренного молока или молока с пониженным содержанием жира. Показано преимущество указанной технологии, виды оборудования для её осуществления, типы мембран, описание ультрафильтрационной технологии за рубежом. Акцентировано внимание на одном из важных преимуществ новой технологии: стандартизации молока по белку, отсутствие влияний на его натуральные компоненты. Благодаря новой мембранной технологии достигаются высокие показатели качества молочной продукции, в частности, йогуртов, сыров [35].

В статье Лялина В.А. акцентировано внимание на экономическую эффективность производства творога мембранными методами. Для получения 1 кг творога с содержанием сухих веществ в пределах 18-20% методом ультрафильтрации сквашенного сгустка достаточно 3 кг молока. Кроме этого повышается и питательная ценность готового продукта за счет обогащения его сывороточными белками, сохраняемыми в процессе ультрафильтрации. Автором представлен перечень оборудования, входящего в установку, и техническая характеристика её работы. Для успешной работы установки необходима вода специального качества, поставка оборудования для этих целей также предусматривается фирмой [59].

В книге Тамима А.И. и ряда других ученых широко освящена мембранная техника с различными конструктивными особенностями. Представлены мембранные установки и их поточные схемы [103, 135, 159]. Изложены мембранные технологии, получившие признание в молочной и во многих отраслях промышленности благодаря малым энергозатратам, безреагентности, отсутствию фазовых переходов и получению высококачественного молочного продукта.

Рядом авторов представлены схемы производства различных видов молочных продуктов методами баромембранных технологий. [28, 95, 101, 107, 115] Приводятся возможности поочередного производства на одной ультрафильтрационной установке творога ультафильтрацией творожного

сгустка, греческого и обычного йогурта ультрафильтрацией сквашенного молока и осуществлять концентрацию молока по белку и жиру. При этом отмечается, что при этом способе производства обеспечивается экономия молока, повышение питательных и вкусовых свойств в сочетании с качеством выпускаемой продукции и минимальными потерями белка и жира [2, 25, 33, 43, 59, 60, 70, 106].

Рассмотрение технологических аспектов производства творога методом ультрафильтрации подсквашенного сгустка

Ассортимент молочной и молокосодержащей продукции, создаваемой с использованием мембранных технологий довольно широк, от коктейлей сывороточных до паст творожных [30-33, 62, 92]. В статье Клепкера В.М. [40] представлена классическая схема переработки молока при производстве творога по двум направлениям. По первому направлению предварительно проводится ультрафильтрация молока до определённого содержания сухих веществ, затем его сквашивание, отделение сыворотки и получение творога с массовой долей влаги до 82%. При этом способе производства творога в нем сохраняются в неизменном виде сывороточные белки, продукт приобретает высокую степень усвояемости. Получаемый пермеат представляет собой самостоятельный продукт, который может быть использован на производство других видов пищевых продуктов. По второму направлению молоко предварительно сквашивается, затем проводится ультрафильтрация сгустка с получением творога с массовой долей влаги до 82%. Получаемый пермеат имеет повышенную кислотность, поэтому он может использоваться только на производство напитков. Консистенция продукта, получаемого вторым способом, плотная, сметаноподобная, после охлаждения и выдержки в холодильной камере при 4±2°С продукт приобретает плотную, но пластичную консистенцию и может применяться не только как самостоятельный продукт, но и как основа для производства творожных изделий. Способ производства творога методом

ультрафильтрации подсквашенного сгустка позволяет получить продукт с минимальными потерями сырья, особенно белка. При этом автор акцентирует внимание на необходимости строгого соблюдения технологических параметров производства, режимов мойки оборудования, санитарных норм и правил, обеспечивающих качество и безопасность продукта.

В результате научно-экспериментальных исследований, проведенных рядом ученых на базе ультрафильтрации подсквашенного сгустка были созданы безопасные и вкусные творожные продукты с высокой пищевой ценностью [2,18,20,25,33,57,59].

О ресурсосберегающей технологии производства творога методом ультрафильтрации сообщалось в статье Махно Г.Н. [66].

Большой интерес представляет статья Рушеля Б. [97], в которой дан краткий анализ керамических мембран «CeRA Minside» фирмы TAMI. Автором рассмотрены преимущества мембранной технологии в производстве молочной продукции, таких, как обезжиренный мягкий творог, получаемый из подсквашенного сгустка с содержанием сухих веществ до 11-17%, а также жирного мягкого сыра с различным содержанием и сухих веществ (от 12 до 48)%, и жира в сухом веществе (от 20 до 72)%. Ассортимент продуктов, производство которых связано с мембранной технологией, пользуется высоким спросом за счет их питательности и экологичности [116, 117, 126, 139].

В кратком изложении технология производства творога методом ультрафильтрации подсквашенного сгустка заключается в следующем. В молочную смесь с определённым содержанием белка и жира вводится специальная творожная закваска, смесь сквашивается до получения кислотности порядка 75-80°Т и затем направляется на ультрафильтрационную установку, где под давлением 2 атм и при температуре 50-55°С подсквашенный сгусток концентрируется до получения в концентрате 18-19% сухих веществ, представляющих комплекс казеина, альбумина, глобулина и молочного жира. А в фильтрате остаются минеральные соли молока, лактоза

(молочный сахар) и вода. В России описываемая технология широко осуществляется на мембранных установках непрерывного действия [25, 59, 60].

1.2 Виды мембран, составы отложений на мембранах в процессе ультрафильтрации молочного сырья и способы их удаления

В зависимости от того, какого диаметра частицы должны задерживаться мембраной, то есть поступать в концентратную линию, различают несколько процессов, представленных в таблице 1.1 [30] .

Таблица 1.1 Вид мембранного процесса и физические параметры мембран

Процесс	Размер задерживаемых частиц, мкм	Молекулярная масса частиц, кДа	Рабочее давление, МПа	Выделяемые вещества
Микрофильтрация	0,05–10	100–1000	0,1–0,8	Клетки бактерий, жировые шарики, фракции казеина
Ультрафильтрация	0,005–0,1	1–100	0,4–1,3	Коллоидные частицы и высоко-молекулярные вещества, такие как сывороточные белки, небелковые азотистые соединения
Нанофильтрация	0,001–0,005	0,5–1	0,7–4,0	Лактоза, небелковые азотистые соединения, частично минеральные вещества
Обратный осмос	Менее 0,001	0,1–0,5	2,7–7,0	Минеральные вещества

В России для ультрафильтрационных процессов используют мембраны полимерные и керамические. Для изготовления полимерных мембран ранее использовали акрилонитрил, ацетат целлюлозы, полисульфон с тонким полиамидным покрытием (тонкопленочный композит), являющиеся химически нестойкими по отношению к средствам мойки и очистки. В последние годы в качестве материала используют более устойчивые в химическом отношении такие полимеры, как полиэфирсульфон, поливинилдифторид, полипропилен, политетрафторэтилен. Полимерные мембраны могут применяться как в трубчатых, так и в рулонных, пластинчато-рамных, половолоконных и рулонно-спиральных конструкциях [60, 100, 103].

Поливинилиденфторид -сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом, относящийся к фторопластам. ПВДФ термопластичен, может обрабатываться литьём и считается высокотехнологичным материалом, позволяющим изготавливать из него листы, волокна и плёнки, активно используемых в качестве разделительного слоя микрофильтрационных и ультафильтрационных мембран. Мембранные элементы из ПВДФ характеризуются высокой термической и химической стойкостью. Температура эксплуатации от –60 до +120 ^{o}C. Устойчив к воздействию различных агрессивных сред, таких как хлор, сильные и слабые кислоты и основания, выдерживает стерилизацию автоклавированием. Рабочий диапазон pH 1-13 ед. К его достоинствам можно отнести гидрофобность и устойчивость к загрязнениям. [93]

Полисульфоновые мембраны наиболее широко используются в баромембранных процессах и в ультрафильтрации, но при этом необходимо отметить, что для этого материала характерна значительная адсорбция белковых веществ на поверхности в процессах ультрафильтрации, приводящая к достаточно быстрому загрязнению мембран.

Учитывая, что мембраны в процессе эксплуатации должны подвергаться очистке (щелочной и кислотной обработке) при повышенных температурах и дезинфекции, они должны быть химически и термически стойкими. Кроме

этого, они могут повреждаться при механических нагрузках, в частности, при повышенных показателях рабочего давления. С этих позиций наиболее стойкими признаны мембраны, основой которых является керамический материал с циркониевой, алюминиевой подложкой или с основанием из оксида титана. Эти мембраны устойчивы к высоким значениям pH растворов до 13 ед. и температуры до 80°С, но их стоимость значительно превышает стоимость полимерных мембран. Керамические мембраны используются только в трубчатых установках. Важным условием метода мембранного фильтрования является согласованность создателей мембранного оборудования и производителей продуктов в выборе нужного вида и мембран, и конструкций фильтровального аппарата. Необходимость согласованности диктуется тем, что все мембраны отличаются по физико-химическим свойствам, а именно стойкостью к химическим агентам, которые необходимо будет использовать для регенерации мембран в зависимости от фильтруемого сырья и соответственно, от тех отложений, которые будут отлагаться на мембранах в процессе производства молочного продукта. Пренебрежение к этим условиям может привести к необратимому повреждению мембран [26, 28, 34].

Разнообразные полимерные мембраны сегодня составляют до 80% мирового рынка мембран. Свойства мембран во многом определяются свойствами мембранных полимеров [100].

При производстве современных многослойных композитных мембран, наряду с разделительными функциями, разработчики и изготовители стараются придать внутренним слоям различные функциональные свойства: гидрофильность-гидрофобность, заряд, адгезия и т.д.

Основу или опорный слой, который чаще всего называют подложкой определяет механическую прочность и конфигурацию мембраны. Иногда его называют субстрат, каркас или суппорт. В качестве подложек для композитных мембран используют ткани, бумаги, нетканые слои из природных и синтетических волокон, пористые пленки и волокна из

пластмасс. В микрофильтрационных и ультрафильтрационных металлокерамических мембранах используют пористые изделия из металлов, стекла и керамики. Подложки изготавливают различными способами, обеспечивающими получение среднего размера пор 5-15 мкм с большой пористостью (около 50 %) и минимальным гидравлическим сопротивлением. Последующие слои в виде пленок наносятся на подложку керамической суспензией более мелких частиц, обеспечивая размер пор 0,2-1,0 мкм для микрофильтрации и от 0,01 до 0,1 мкм для ультрафильтрации. Толщина промежуточного слоя составляет 10-50 мкм и регулируется чаще всего временем выдержки подложки в суспензии при окунании. Промежуточных слоев может быть несколько, с постоянно уменьшающимся размером частиц. После формирования опоры и нанесения каждого слоя суспензии следует обжиг [61,81].

Ряд авторов указывают на необходимость строгого соблюдения технологических параметров эксплуатации ультрафильтрационных установок, к основным из которых можно отнести:

- использование для мойки и ополаскивания специально подготовленной воды с контролем и документированием основных показателей;

- контролировать и не допускать превышения температурных параметров, отклонений от предельных значений pH используемых растворов и избыточного регламентируемого давления при СИП-мойке;

- применять только разрешенные средства санитарной обработки с определенными действующими веществами и функциональными компонентами в регламентируемых концентрациях;

- необходимость поддерживать мембранные элементы во влажном состоянии (при простое более 24 часов – консервация; более 2 часов - перед работой дезинфекция с ополаскиванием) [27, 28, 31].

Немаловажными являются и конструктивные особенности мембранных установок: пластинчато-рамных, рулонных спиральных, трубчатых и половолоконных. В статьях этих авторов показаны преимущества и

недостатки конструкций модулей в зависимости от применения их в различных процессах, а также освещены свойства мембран. Процесс фильтрации может происходить как по периодической схеме, так и по непрерывной. Периодическая схема принята в лабораторных модулях, а непрерывная – в установках промышленного типа. При втором способе процесс мембранной фильтрации может протекать до 20 часов без остановки на регенерацию (мойку и очистку). Несмотря на множество различных типов мембранных установок, наибольший интерес представляют ультрафильтрационные установки с рулонными спиральными мембранными модулями, производимыми в Дании [125, 128, 129]. Ультрафильтрация применяется для концентрирования частиц размером более 0,001 мм, то есть, с молекулярной массой более 1000 Да. При этом белки образуют концентрат, а минеральные соли и лактоза, проходя сквозь поры мембран, образуют поток в виде пермеата. Рабочее давление в системе поддерживается на уровне 0,05-1,0 МПа (0,5-10,0 бар). На основании изложенных аргументов необходимо соблюдать рекомендации фирм-изготовителей мембран в процессе их эксплуатации, что позволит обеспечить им длительный срок службы.

Составы отложений на мембранах в процессе ультрафильтрации молочного сырья

Судя по литературным источникам, мембранная техника и технология за рубежом получили свое развитие в 70-тые годы прошлого столетия. За этот период зарубежными исследователями проведен большой объем научно-исследовательских работ, касающихся технической и химической природы мембранных процессов переработки молочного сырья. Это позволило добиться больших успехов в реализации уникального способа получения высококачественных продуктов на молочной основе и с научной точки зрения подойти к решению обеспечения микробиологической чистоты и безопасности получаемой продукции с использованием мембранной техники.

[153,154,160,164,166]. Обширный обзор литературы по затронутым вопросам был проведен отечественными исследователями Кузиной Ж.И. и Павловой Н.В. [53].

В зависимости от продукта, подвергающего фильтрации, на мембранах отлагаются неорганические (минеральные) и органические соединения, микрочастицы и микроорганизмы. Особенно резкое снижение водопроницаемости мембран наблюдается при отложениях на их поверхности гидроокиси железа и оксида магния [123, 132, 142, 161]. В работе [103] было показано, что окисление растворимого марганца до оксида марганца может происходить под воздействием гипохлорита натрия. В связи с этим одним из главных требований при мембранной технологии является использование воды с определенным солесодержанием, то-есть, умягченной воды. Соблюдение этих требований необходимо для предотвращения образования на поверхности мембран отложений гидрата окиси железа, карбонатов и сульфатов кальция, магния, марганца и силикатов.

Boer R. de, Hiddink T. также установили, что загрязнение мембран в процессе обработки молочной сыворотки, в основном, обусловлено фосфатом кальция и белками [120].

При более глубоком исследовании процессов ультрафильтрации и обратного осмоса обезжиренного молока определена зависимость образования осадка на мембранах от давления в системе, температуры, вязкости и скорости подачи продукта. О линейной зависимости скорости потока от температуры (от 10 до 40 °С) сообщали Fenton-May R. I., Hile C. G., Amundson C. H. Однако при дальнейшем незначительном повышении ее происходит дополнительное снижение скорости потока. При этом отмечалось, что именно слой казеина, который образуется в первые минуты процесса, играет важную роль в установлении гидродинамического сопротивления в системе и вызывает снижение скорости фильтрации [131].

О влиянии скорости потока молочного субстрата на образование отложений в системе ультрафильтрационной установки сообщалось рядом

исследователей. Ими установлено, что скорость фильтрации ограничивается не только за счет концентрационной поляризации, но и за счет внутренней сопротивляемости самой мембраны. Отмечено также, что в зависимости от физико-химических свойств обрабатываемого раствора и оборудования существует оптимальная скорость потока, при которой наблюдается наименьшее отложение осадка. При низком значении числа Рейнольдса наблюдалось более интенсивное наслоение осадка, чем при высоком. Установлено также наличие на поверхности мембран вязкого желатиноподобного слоя [134].

Этот слой создает высокое сопротивление потоку, что приводит к снижению скорости фильтрации растворов в 9-15 раз по сравнению со скоростью фильтрации воды. Повышение давления до 0,07-0,1 МПа вначале несколько увеличивает скорость фильтрации, но затем она становится постоянной. С целью повышения производительности мембран авторы указывают на необходимость создания турбулентного движения жидкости, обеспечивающего уменьшение толщины и сопротивления желатиноподобного слоя. Скорость ультрафильтрации возрастает также при повышении температуры жидкости, так как при этом снижается ее вязкость.

Практически все исследователи, анализируя осадки, образовавшиеся при ультрафильтрации молочных субстратов констатируют, что основным его компонентом является казеин. При исследовании осадка, образовавшегося при мембранной обработке молочной сыворотки методом электрофореза, кроме казеина были обнаружены β-лактоглобулин, α-лактальбумин и небелковая фракция, не осаждаемая трихлоруксусной кислотой. Структурно осадок из двух слоев. Первый слой - более плотный и ближе расположен к поверхности мембраны. Он увеличивался по толщине в зависимости от продолжительности опыта. Второй слой - вязкий, находился между плотным слоем и циркулируемым потоком. Данные относительного соотношения белков в сыворотке, вязком и плотном слоях приведены в табл. 1.2 [146]

Таблица 1.2 Соотношение белков в сыворотке при ее мембранной обработке

Вид белка	Содержание, % от исходного белка, в		
	сыворотке	вязком слое	плотном слое
Казеин	20,0	42,5	48,5
β - лактоглобулин	39,7	34,4	24,3
α - лактальбумин	40,7	23,1	27,1

Более высокую концентрацию казеина в обоих слоях осадка по сравнению с содержанием в них сывороточных белков авторы объясняют низким коэффициентом диффузии казеиновых мицелл и селективностью мембран к высокомолекулярным коллоидальным веществам. По мере увеличения концентрации казеина на мембране отложения меняются от вязкого раствора до плотного слоя – геля [146].

При 3-часовой промывке водой скорость потока сначала возрастает, затем стабилизируется и составляет около 80 % начальной скорости. Это объясняется сопротивлением плотного слоя, забиванием пор и уплотнением мембран. На основании полученных результатов авторы рекомендуют не допускать образования плотного слоя осадка, который не только снижает производительность установки, но и усложняет ее мойку.

Более глубокие исследования образующихся осадков на мембранах были проведены рядом ученых методом электронно-сканирующей микроскопии. Ими определена физическая и химическая природа отложений на мембране. Этот метод позволил обнаружить на мембране при ультрафильтрации подсырной сыворотки не только различные по структуре слои осадка, но и клетки бактерий. Установлено, что гранулированные отложения представляют собой беспорядочные соединения структур, входящих в состав сыворотки. Чувствительность к протеазе, мозаичность структуры позволили авторам предположить, что гранулы, из которых состоит осадок, соответствуют молочному белку или казеину обычного молока, но

имеют высокую степень плотности. Из электронных микрограмм заключили, что слои электронно-плотные и электронно-люминесцентные, непосредственно прилегающие к мембране, образуются быстро, как только начинается удаляться вода из молока. Природа этих двух слоев не установлена, но сохранение плотного слоя после обработки протеазой указывает на то, что в его состав входит не только белок. Степень уплотнения гранул в слое до 0,3 мкм указывает на то, что эта часть осадка образуется в результате прохождения через мембрану потока с высокой скоростью. Его образование ведет к снижению скорости потока до уровня, который хотя и способствует дальнейшему образованию осадка, но меньшей плотности. Основная часть его, видимо, образуется при низких скоростях потока [143].

Большой интерес представляют исследования осадков, полученных в промышленных условиях на полисульфоновых мембранах при ультрафильтрации кислой сыворотки и изученных методов электронной микроскопии. Авторы установили, что слой загрязнений на мембране имеет толщину около 1 мм и содержит, кроме белка, окислы алюминия, кремния, железа и кальция. Поперечный разрез поверхности мембраны показал наличие частиц веществ в мембране на глубине 2 мм. С помощью электронной микрофотографии удалось уточнить, что на поверхности мембраны после ультрафильтрации кислой сыворотки образуется довольно плотный слой [149].

В этом процессе значительную роль играет кальций, способствующий уплотнению слоя белка на поверхности мембраны. При высоких концентрациях кальция и давлениях на мембране образуется плотный липкий слой, который трудно удалить обычной промывкой водой. Исследователями отмечено также, что в образовании осадка лактоза практически не участвует и не оказывает существенного влияния на скорость ультрафильтрации. Все растворенные низкомолекулярные вещества, присутствующие в ультрафильтрате молока, свободно проходят через мембрану.

Отложения на мембране в виде белково-жировой (органической) фракции, связанной неорганическими солями, и температура фильтрации в пределах 50-55°С являются благоприятными факторами для развития нежелательной микрофлоры. Загрязнения мембран микроорганизмами по теории, изложенной в трудах зарубежных исследователей [138, 144, 159-161], представляются в виде прикрепленных к поверхности мембран микроорганизмов и в результате своей жизнедеятельности выделяющих слизистые вещества (внеклеточные полисахариды) с последующим образованием биопленок.

Зарубежными учеными проведены исследования, которые представляют несомненный интерес. Ими рассмотрены мембранные загрязнения с теоретической точки зрения.[146, 147] В качестве продукта фильтрации были взяты бычий альбумин и гемоглобин необработанного типа, папаин и нейтральный комплекс протеаз. Составлены математические модели для каждого вида загрязнений. Установлены толщины гелей, образовывающихся на поверхности мембраны для каждого продукта. Исходя из полученных моделей ими подобраны моющие и дезинфицирующие растворы, их концентрации и продолжительность воздействия для удаления образовавшихся гелей. Ими были получены результаты, подтверждающие результаты исследований, ранее представленных другими учеными. Ими установлено так же, что порядок обработки (очистки) мембран может быть изменен в зависимости от вида продукта, подвергающегося ультрафильтрации [119, 145].

Таким образом, теоретически и практически доказано, что главной составляющей отложений, образующихся на поверхности мембраны, являются белки различного происхождения и жиры, сцементированные кальцием [48, 100, 103]. Этот вывод важен тем, что для стабильной работы ультрафильтрационных установок необходимо периодическое удаление образующихся отложений. И в этом случае промывка водой и слабыми щелочными электролитами с pH в пределах 9,5-10,5 недостаточна [64,65].

Необходима своевременная очистка мембран эффективными рецептурами щелочных моющих средств, состоящих из смеси компонентов, индифферентных к свойствам мембран и к отложениям на них. Необходимо учитывать также, что повышение температуры технологического процесса провоцирует повреждение мембран, его активного слоя. А увеличение продолжительности технологического процесса сверх указанного времени и повышение давления в системе мембранного аппарата способствует уплотнению белково-жирового геля на поверхности мембран и что очень опасно, полному забиванию пор мембран. Все эти факторы впоследствии потребуют значительных усилий для очистки мембран. Как правило, понадобится проведение мойки ферментными средствами. Как показала практика, в любом случае понадобится проведение мойки ферментными растворами, профилактически 1 раз в неделю в течение 30-35 минут [49,51, 53, 131, 136, 138].

При любом виде мембранного фильтрования органических жидкостей необходимо соблюдать определенные требования к используемой воде в процессах промывки от остатков фильтруемого сырья, затем щелочных, кислотных и дезинфицирующих растворов, а также к воде, применяемой для приготовления рабочих растворов этих моющих агентов [50, 120,139].

Потенциальные сырьевые компоненты моющих средств для использования в процессах мойки ультрафильтрационных установок

Для удаления сложносоставных органических и минеральных загрязнений необходимо применение растворов моющих средств, способных перевести водонерастворимые субстанции в комплексные растворенные соединения. Эффективность моющего средства определяется его способностью обеспечить полное удаление загрязнения и напрямую связана с его химическим составом. [4, 48, 52, 64, 75]

Обязательным условием в многофакторном процессе мойки являются химические изменения загрязнений: набухание и пептизация белковых частиц, частичное омыление и эмульгирование жировой составляющей, растворение минеральных солей или перевод их в рабочий моющий раствор. При этом раствор должен обладать «грязеуносящей» способностью для удерживания растворенных и диспергированных загрязнений в объеме с последующим удалением из обрабатываемой зоны без возможности ресорбции на поверхностях оборудования.

Первичное набухание и пептизация белков может происходить в воде, но в течение значительного времени. Скорость пептизации зависит от многих факторов, в частности от первоначальной величины частиц белковых загрязнений, от степени их адгезии с поверхностью, физического состояния загрязнения и других. Но главным условием все же остается щелочность моющего раствора, поскольку растворы щелочных электролитов выступают в роли катализаторов гидролиза белков при рассмотрении этого процесса, как реакции присоединения молекул воды по месту разрыва химических связей [74,75, 100]

В ряде публикаций говорится о том, что перевод белков в водорастворимое состояние возможен за счет гидролиза и связан с расщеплением молекул и разрыва внутренних связей между аминокислотами [3, 4, 21]. Рядом исследователей установлено, что для растворения белков необходимы растворы электролитов с значением pH от 12,0 ед. и выше. Из неорганических щелочных электролитов этим условиях в полной мере отвечают гидроокиси натрия и калия.

Анализ литературных источников показывает, что наиболее технологичное использование в рецептурах щелочных жидких моющих средств достигается за счет сочетания традиционно используемого гидроксида натрия с гидроксидом калия в ориентировочном соотношении 7:1. Целесообразность использования гидроксида калия в комплексе с гидроксидом натрия, как двух основополагающих электролитов,

обеспечивающих щелочность моющих средств, заключается в следующем. Ионы кальция, содержащиеся в молоке, адсорбируясь на поверхности оборудования и, в частности, мембранных элементов, образуют «центры кристаллизации», провоцируя образование «молочного камня». Ионы калия, имея больший размер, чем ионы натрия, способны вытеснять адсорбированные внутри материала ионы кальция и, обладая высокой активностью и подвижностью, освобождают поры материала от вероятных начальных адгезионных центров появления минеральных загрязнений. [64, 76, 113].

После гидроокисей натрия и калия важнейшими щелочными электролитами являются карбонаты и силикаты, так как гидролиз этих солей обуславливает выраженную щелочную реакцию, но использование этих компонентов в процессах мойки баромембранных установок ограничено по рекомендациям изготовителей мембранных элементов, ввиду их физико-химических свойств, невозможности обеспечения полного гидролиза белков и низкого значения pH рабочих растворов.

Таким образом, щелочные моющие средства, предназначенные для мойки ультрафильтрационных установок и очистки мембранных элементов от белковых загрязнений должны обязательно содержать гидроокиси.

При разработке технологических режимов применения моющих средств в процессах санитарной обработки ультрафильтрационного оборудования необходимо учитывать, что скорость пептизации белковых загрязнений увеличивается при увеличении щелочности и температуры моющего раствора. Многие исследователи едины во мнении, что качество проведения щелочной мойки неразрывно связано с температурным фактором и успех проведения этой операции во многом зависит от температуры моющего раствора. Однако заключения об оптимальной температуре применения моющих средств значительно отличаются. Особенно это относится к верхнему температурному значению, указываемого в литературе и нормативно-технической документации: не ниже 60-65ºС, 70–80 ºС или 85-90 ºС [9, 36].

Необходимо отметить, что каким бы высоким гидролизующим действием не обладали гидроокиси, эмульгирующая и пенообразующая способности этих электролитов слабовыражены. Наибольшая их гидролизующая и пептизирующая активность проявляется в смеси с поверхностно-активными веществами (ПАВ), одними из важнейших свойств которых являются смачивающая способность и снижение поверхностного натяжения моющих растворов [1, 76, 86,87]

Поверхностно-активные вещества имеют асимметрично построенную молекулу, содержащую гидрофильную и гидрофобную группы. Этой структурой и объясняется их поверхностная активность. Существует четыре класса ПАВ, отличающиеся друг от друга по поведению их в водных растворах. При создании моющих композиций применяются все виды ПАВ: анионные (АПАВ), неионогенные (НПАВ), катионные (КПАВ), амфотерные в зависимости от состава удаляемого загрязнения с поверхности оборудования. [56]

АПАВ в водных растворах диссоциируют на анионы, которые обуславливают поверхностную активность вещества, а катионы лишь влияют на его растворимость. АПАВ используются в значительно больших объемах, чем ПАВ других типов. По приблизительной оценке, мировое производство ПАВ составляет 10 млн. т. в год, из них около 60% приходится на долю АПАВ. Главная причина популярности этих ПАВ - простота и низкая стоимость производства. АПАВ входят в состав большинства моющих средств, причем наилучшим моющим действием обладают ПАВ с алкильными или алкиларильными группами, содержащими в гидрофобной цепи 12-18 атомов углерода (C_{12}-C_{18}). Первоначально в качестве промежуточного продукта при синтезе ПАВ использовались разветвленные алкилбензолы, но в настоящее время они почти полностью заменены на линейные производные, поэтому такие ПАВ называют линейными алкилбензолсульфонатами. Сульфонатные ПАВ, получаемые сульфированием нефтяных или других дешевых углеводородных фракций, находят широкое промышленное применение в

качестве диспергаторов, эмульгаторов, пеногасителей, смачивателей и т. д. Сульфированные спирты и этоксилированные спирты составляют другую важную группу анионных ПАВ, нашедших широкое применение в моющих средствах. В качестве сырья для этого типа ПАВ используют линейные и разветвленные спирты с числом атомов углерода от 8 до 16 (C_8-C_{16}). При использовании линейного спирта с 12 атомами углерода (C_{12}) получают додециловый эфир серной кислоты, а после нейтрализации каустической содой образуется додецилсульфат натрия - наиболее важное ПАВ такого типа. Этоксилированные спирты, обычно используются в качестве промежуточных продуктов, или в виде со-ПАВ при введении АПАВ в высокощелочные моющие композиции. Ионы натрия и калия усиливают растворимость ПАВ в воде. [55, 56, 70, 85]

Из АПАВ наиболее популярными за рубежом являются алкилбензолсульфонаты, выпускаемые с 1939 г. и обладающие высокой моющей способностью. Отечественное производство ПАВ этого класса началось в 50-е годы прошлого века. Затем была найдена более биоразлагаемая формула анионного ПАВ в виде алкансульфонатов. Впервые он был произведен в Германии, в нашей стране алкансульфонат выпускается под названием «Сульфонат» (Сульфонат-паста с 60 % основного вещества и Сульфонат-порошок с 29 % основного вещества). Интерес к этому веществу был вызван еще и тем, что он экологически менее опасен, чем алкилбензолсульфонаты, может применяться как в порошкообразных, так и в жидких моющих средствах за счет своей хорошей растворимости в воде. Кроме того, на поверхностные свойства этих ПАВ положительно влияют электролиты, что очень важно при разработке моющих средств жидкого типа [48, 64].

НПАВ являются вторым по распространенности классом ПАВ. Они, как правило, совместимы с ПАВ других классов. НПАВ в водных растворах не ионизируются, их растворимость в воде обусловлена за счет функциональных групп, имеющих сродство с водой. Абрамзон А.А. и Ланге К.Р. в своих работах

показали, что они менее чувствительны к жесткой воде, на их физико-химические свойства мало влияют электролиты. Отрицательным свойством НПАВ является их дегидратация при нагревании свыше 50°С. Внешне это выражается в помутнении раствора ПАВ, а температуру, при которой это свойство проявляется, называют точкой помутнения. Температура, при которой это происходит, называется температурой помутнения. Однако это свойство НПАВ обратимо и при снижении температуры раствор вновь становится прозрачным. Точку помутнения можно повысить путем введения в растворы НПАВ анионных или катионных веществ. НПАВ на основе углеводов характеризуются обычными температурными зависимостями, то есть их растворимость в воде увеличивается с ростом температуры. Они обладают хорошей смачивающей способностью, а с электролитами образуют смеси с достаточно высоким моющим действием. Незначительное пенообразование НПАВ делает их довольно привлекательными при создании моющих композиций для циркуляционных систем мойки с высокими скоростями течения растворов. [1, 55,56]

Важной особенностью этих видов НПАВ является то, что многие из них относятся к биоразлагаемым продуктам. Способы их производства оптимизированы, а физико-химические свойства достаточно хорошо изучены. Наряду с постоянной задачей поиска путей удешевления производства существующих ПАВ, на развитие химии ПАВ в последние годы оказывает влияние рынок со все возрастающим спросом на «зеленые», биоразлагаемые вещества [11].

КПАВ, напротив, ионизируются таким образом, что поверхностную активность веществу придает катион. К катионным ПАВ относятся соли аминов: первичных, вторичных, третичных. Кроме этого, четвертичные аммониевые соли (ЧАС), сульфониевые соединения, фосфониевые соединения и алкилпиридиниевые соли. Для технических моющих средств представляют интерес ЧАС, поскольку они обладают хорошей растворимостью в воде, эмульгирующей и смачивающей способностью,

понижают поверхностное натяжение, устойчивы в слабых кислых и щелочных средах. Благодаря своей бактерицидной способности, которая значительно повышается в соединении с НПАВ [1, 55, 56, 64]. ЧАС являются выгодными компонентами для создания технических моющих средств с дезинфицирующим действием [4].

Амфолитные ПАВ, которые ионизируются в растворах в зависимости от pH среды: в кислой среде поверхностную активность обуславливает катион, в щелочной - анион. То есть в кислых растворах амфолитные ПАВ играют роль катионных веществ, а в щелочных – анионных. Амфолитные соединения практически совместимы со всеми ПАВ. Для ТМС амфолитные ПАВ не нашли широкого применения, так как зачастую в растворах электролитов высаливаются и требуют введения дополнительных функциональных компонентов [1, 55, 56].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что для создания низкопенных моющих композиций, используемых в циркуляционных системах мойки, следует использовать НПАВ. С учетом высокотемпературных режимов мойки оборудования в составы моющих средств необходимо вводить наряду с НПАВ низкопенные анионные или катионные ПАВ и возможно буферные смеси, солюбилизаторы. Это зависит от назначения разрабатываемой рецептуры, значения pH концентрата и физико-химического свойства основного ПАВ направленного действия.[23, 56]

Щелочные растворы недостаточно воздействуют на минеральные кальциево-магниевые и фосфатные загрязнения с включениями казеина и сывороточных белков. При добавлении в щелочной моющий раствор определенных комплексообразователей, минеральные соли выделяются из матрицы загрязнения и разрушают ее структуру, что в конечном счете способствует более качественному проведению щелочной мойки. В качестве комплексообразователей в препаратах щелочного типа чаще всего использули

фосфаты (триполифосфат, пирофосфат или гексаметафосфат натрия). В таблице 1.3. представлена физико-химическая характеристика [4, 48, 56].

Таблица 1.3 Свойства фосфатов (по усредненным данным)

Свойства	Гексаметафосфат Натрия	Триполифосфат Натрия	Пирофосфат Натрия
Содержание P_2O_5, %	≈ 67	≈ 57	52
PH (раствор 5 г/л)	≈ 6,8	≈ 9,6	10
Умягчение воды	Очень хорошее	Хорошее	Плохое
Растворение солей Кальция	Очень хорошее	Хорошее	Плохое
Связывание магния	Очень хорошее	Хорошее	Очень хорошее
Связывание железа	Хорошее	Хорошее	Очень хорошее
Гигроскопичность	Высокая	Низкая	Очень низкая
Суспензирующая Способность	Средняя	Хорошая	Очень хорошая
Термическая Устойчивость	Плохая	Хорошая	Очень хорошая
Стабилизация кислородсодержащих веществ	Плохая	Средняя	Очень хорошая
Коррозия стали	Слабая	Слабая	Сильная

Однако загрязнение водоемов, особенно стоячих и медленно текущих вод, все возрастающим количеством фосфатов, поступающих с коммунальными сточными водами, приводит к изменению экологического равновесия в результате усиленного роста некоторых видов водорослей, что в свою очередь затрудняет жизнедеятельность многих видов живых существ. В связи с этим, как в нашей стране, так и за рубежом, проводятся

многочисленные исследования по замене или хотя бы уменьшению использования данных комплексообразователей [19].

Достойную замену фосфатам могут произвести такие органические водорастворимые комплексообразователи, как оксиэтилидендифосфоновая кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), нитрилотриуксусная кислота (НТА), или их натриевые соли (Трилоны, Диссольвины и проч.), хелатирующие агенты (натриевые соли глутаминовой кислоты, метилглициндиуксусной кислоты, полиакрилаты и модифицированные поликарбоксилаты), а также органические кислоты с их сополимерами, обладающие комплексообразующей способностью и являющиеся экологически более мягкими, так как не являются стимуляторами роста водорослей [14, 70, 116, 164].

Они значительно превосходят триполифосфат натрия в 1,5-4,0 раза по степени связывания минеральных солей молока и солей жесткости воды в водорастворимые комплексы. В таблице 1.4 показана комплексообразующая способность двух классов комплексообразователей: неорганического и органического происхождения.

Таблица 1.4 - Сравнительная характеристика комплексообразователей органического и неорганического происхождения

Комплексообразователь	Ионы металлов		
	Ca^{+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}
ЭДТА	10,5	8,7	26
Триполифосфат натрия	9,0	9,5	10

Однако не все комплексообразователи могут быть использованы в жидких моющих композициях. В связи с этим необходимо было изучить возможность введения в жидкие моющие средства в качестве комплексообразователей фосфонатов, определить их связывающую способность с солями жесткости воды и, как итог, влияние на моющую способность композиции в целом.

В процессах санитарной обработки на предприятиях молочной промышленности кроме щелочных препаратов применяют кислотные средства. [36, 37] Назначение кислотосодержащих моющих средств – растворять и удерживать в растворе минеральные загрязнения, к которым, прежде всего, относится так называемый «водный» и «молочный камень». Кислотная мойка проводится по регламенту, в соответствии с Программой производственного контроля, при двухфазной санитарной обработке, дополнительно к обработке щелочным раствором. Поверхности, контактирующие с холодным молоком, обрабатывают кислотными растворами периодически (не реже 2-4 раз в месяц) с целью удаления минеральных отложений воды и молока. В качестве кислотных средств используется азотная кислота, амидосульфоновая (сульфаминовая), ортофосфорная кислоты и различные композиции с добавление органических кислот (молочной, лимонной, муравьиной). Продолжительность обработки кислотными растворами для теплообменных аппаратов варьируется от 20 до 60 минут, для остальных видов оборудования – 5-20 минут. Температура кислотных растворов поддерживается в пределах от 20 до 80°С. Чем выше температура, тем эффективнее удаление минеральных налетов с поверхностей оборудования, тем выше бактерицидное воздействие растворов на микроорганизмы. Но при этом необходимо учитывать и возрастающее коррозионное действие горячих растворов кислот на материал оборудования. Оптимальной температурой считается 50-65°С [73].

В результате интенсивного развития биотехнологий в последние годы создан достаточно широкий ассортимент ферментных препаратов, используемых в составах моющих средств различного назначения. Ферменты, представляющие интерес для использования на молокоперерабатывающих предприятиях можно подразделить на следующие основные группы: протеолитические, липолитические, амилолитические. Кроме них, есть сведения о возможном применении карбогидраз - группа ферментов, расщепляющих гликозиды и полисахариды на моносахариды. С учетом

специфики органических загрязнений, образующихся на поверхностях ультрафильтрационного оборудования, наибольший интерес для применения ферментов в составах моющих средств представляют протеазы, расщепляющие белковые отложения на аминокислоты [150].

Одним из важнейших свойств белков-ферментов является их чувствительность к реакции среды, концентрации водородных ионов или гидроксид-ионов.[142, 155, 159, 165] Ферменты активны только в узком интервале кислотности или щелочности среды (pH). Следует отметить, что на ферменты влияют некоторые химические вещества, резко изменяя их активность. Вещества, которые повышают активность ферментов, активизируют их, называются активаторами, а угнетающие их - ингибиторами. Ингибиторы могут подействовать на фермент необратимо. После их действия фермент уже никогда не может катализировать свою реакцию, так как его структура будет сильно изменена. Так действуют на фермент соли тяжелых металлов, кислоты, щелочи. Обратимый ингибитор может быть удален из раствора, и фермент вновь приобретает активность. Такое обратимое ингибирование часто протекает по конкурентному типу, т. е. за активный центр борются субстрат и похожий на него ингибитор. Инактивация ферментов выражается денатурацией, химической или физической инактивацией каталитических центров, что можно представить в виде таблицы 1.5 [70, 150, 151].

Таблица 1.5 – Химическая и физическая инактивация ферментов

<table>
<tr><th>Химическая инактивация</th><th>Физическая инактивация</th></tr>
<tr><td>Изменение pH</td><td>Нагрев</td></tr>
<tr><td>ПАВы (напр. LAS)</td><td>Высокая скорость сдвига</td></tr>
<tr><td>Растворители (этанол)</td><td>Изменение давления</td></tr>
<tr><td>Окислители</td><td rowspan="3">Повышенное пенообразование</td></tr>
<tr><td>Хелеотропные агенты (напр. мочевина, SO_4^{2-})</td></tr>
<tr><td>Другие факторы, влияющие на водородные связи, дисульфидные мостики и силы Ван-дер-Ваальса</td></tr>
</table>

Мировым лидером в области микробной физиологии, микробной экологии, микробной генетики, органической химии, разработок и производства ферментов и моющих средств на их основе является фирма «Novozymes Biologicals» с размещением производственных площадок в США, Японии и Франции. [150,151] Известен ряд ферментных препаратов, созданных компанией «Novozymes Biologicals»: различного назначения для создания жидких ферментативных препаратов. Для осуществления гидролиза белковых отложений рекомендуются следующие ферменты-протеазы: Savinase®, Savinase 16 L, Savinase 16 Ultra L, Everlase®, Everlase 16 L, Liquanase®, Liquanase 2.5 L, Easyzyme®, Easyzyme. С целью эмульгирования жировых отложений предлагает липазы: Lipex®, Lipex 100 L. Кроме этого компанией предлагается ферментативный препарат «CIPZYME», который является комбинированным продуктом, содержащим протеазу и липазу, обеспечивающим синергизм на гидролитических эффектах. Аналогичным ферментативным комбинированным продуктом является «Agilex". В настоящий момент, липазы являются не сильно изученными ферментами, и они не всегда стабильны по качеству. Их разработкой занимаются около 15 лет, в то время как протеазы и амилазы существуют на рынке уже более 60 лет. Сегодня эти две категории ферментов (протеазы и амилазы) очень хорошо изучены и дают очень стабильное качество, чего нельзя сказать о липазах. По оценкам специалистов – технологов доля ферментов в общей моющей способности готового средства составляет 30-35%.[105,108]. Даже незначительное добавление ферментов в моющую композицию значительно увеличивает его моющую способность. За определенное время и при условии, что температура моющего раствора не превышает 40 градусов Цельсия, ферменты разрушают белки [12, 70, 150,151].

Для промышленного применения на молокоперерабатывающих предприятиях наибольший интерес представляют коммерчески доступные ферменты, расщепляющие органические загрязнения, особенно комбинированные смеси протеаз и липаз. Синергетический эффект от

применения смесей энзимов при равных условиях эксперимента примерно в 5 раз выше, чем при раздельном использовании ферментов, входящих в эту смесь [142, 151,155,159].

1.3 Композиционные составы моющих средств, рекомендуемых для мойки ультрафильтрационных мембран

Ежедневная очистка УФ-установок необходима не только для достижения санитарных показателей, но и для поддержания производительности установки в целом и для постоянных скоростей течения жидкости через мембрану. С этих позиций важна и чистота (качество) воды, а также очищающих (моющих) веществ. Фирмами-производителями мембран введены специальные требования к воде по минимальному содержанию железа, марганца, силикатов, взвешенных веществ, хлора, кишечных бактерий и примесей механического происхождения. Учитывая, что основным компонентом загрязнения на мембранах является белок и в небольших количествах соли кальция, для очистки мембран необходимы вещества, обеспечивающие гидролиз белка [49,51, 53].

Рядом отечественных авторов был создан ряд щелочных моющих средств [79, 80], в том числе на основе фермента панкреатина - «РОМ-СП-1», с применением которого достигалась стабильная работа УФ-установки в течение 9-10 ч [80]. Недостатком ферментативного способа мойки мембран является его высокая стоимость. На сегодняшний день для эксплуатации мембранной техники созданы новые химически и термически устойчивые полимерные и металлокерамические мембраны, что значительно облегчило выбор моющих средств и температурных параметров мойки мембранного оборудования. Для их очистки предлагаются специальные очищающие средства для УФ, разработанные и выпускаемые зарубежными фирмами [38, 105, 108]. В их составах допускаются такие компоненты, как каустическая сода, поверхностно-активные вещества, высокощелочные

комплексообразователи, кислоты (азотная, фосфорная, лимонная) при отсутствии в них взвешенных веществ. На базе проведенных исследований и практических испытаний отечественными учеными для очистки мембран были созданы композиции, усиливающие моющее действие гидроксида натрия: "РАМП" и "РОМ-АЦ-1" марка 2. В состав этих композиций входят электролиты, ПАВ, комплексообразователи. Указанные добавки в концентрации 0,01 – 0,02% вводят в рабочие растворы гидроксида натрия или калия концентрацией 0,5- 1,0% [13, 70, 85, 99].

Фирмами “Orion Corp. NOIRO - Farmos” (Финляндия) и "Calvatis" (Германия) выпускается серия жидких добавок. Например - добавка Calgonit CNT. В концентрации 0,3-1,0 % она рекомендуется к высокощелочным моющим растворам для усиления чистящего эффекта. Используется как в холодных растворах, так и при высоких температурах до 80°С. [108]

Автоматизация процессов мойки в системах ультрафильтрации потребовала корректировки физико-химических свойств щелочного моющего средства. В данном случае необходимо было использование средства не порошкообразного вида, а жидкого. Поэтому зарубежными специалистами была предложена технология очистки мембран путем подачи в систему мойки концентратов жидкой щелочной смеси и концентрата ПАВ. [128]

С этой целью для очистки УФ-установок зарубежная фирма "Дайверси": разработала и осуществляла поставку в Россию щелочное моющее средство "Рз-Ультрасил-11" и кислотное "Рз-Ульрасил-75" в жидком виде. На базе этих препаратов путем модификации фирмой разработан ряд новых средств для очистки полимерных и металлокерамических мембран серии "Дивос" ("Дивос 124", "Дивос 95", "Дивос АДД" и Дивос 80 2", что отражено в ряде инструкций по санитарной обработке мембранных установок [37, 38]. В них предусмотрена автоматизированная мойка мембран путем дозированного введения в систему мойки активной добавки "Дивос АДД" в раствор щелочного средства "Дивос-124".

В качестве дезинфектанта предпочтение до сих пор отдают средству на основе перекиси водорода и надуксусной кислоты в концентрациях 0,15 - 0,35 %. [74,105,108]

Таким образом, для удаления с поверхностей мембран белково-жировой фракции необходимы либо сильнощелочные среды, либо ферменты. Конструктивные особенности УФ-установок таковы, что применение растворов гидроксида натрия для очистки мембран после фильтрации молочного сырья недостаточно в связи со слабой их смачивающей и эмульгирующей способностями. Поэтому моющие растворы должны содержать поверхностно-активные вещества, которые позволяют нивелировать эти недостатки гидроксида натрия. Поскольку в системе УФ-установок действуют высокие скорости потока, пенообразование моющих растворов должно быть сведено до минимума [56, 85].

Степень регенерации (качество очистки) мембран контролируется по производительности ультрафильтрационной установки на воде. Качество мойки считается удовлетворительным, если производительность каждого модуля на воде соответствует установленным фирмой показателям при общем давлении в системе ≈ 0,5 бар и температуре ≈ 20°С, а микробиологические показатели санитарно-гигиенического состояния (отсутствие бактерий группы кишечной палочки) должны отвечать требованиям Роспотребнадзора. При перерыве в работе УФ-установки на период более 24 часов, ее промывают в соответствии с программой и консервируют раствором Divos LS. Консервирующий раствор необходимо заменять каждые три недели.[36, 39, 51-53]

Анализируя материалы отечественной и зарубежной литературы, можно заключить, что мембранная технология широко применяется в молочной промышленности. В последние годы в России интенсивно внедряются технологические процессы мембранной переработки молока, особенно большое внимание уделяется технологии производства творога путем ультрафильтрационной обработки творожного сгустка. При этом необходимо

учитывать такой фактор, как обеспечение качества и безопасности молочных продуктов, получаемых с использованием мембранной технологии.[135]

Сложность мойки мембранного оборудования заключается в том, что органические и минеральные фракции перерабатываемого молочного сырья, подвергнутого ультрафильтрации, отлагаются не только на поверхности мембран, но и в их порах. При этом адсорбция их может быть настолько высокой, что на мембране образуется гель, способствующий резкому снижению проницаемости мембран и потере производительности. Даже незначительные по массе отложения на мембране, подвергаемые достаточно длительное время температуре фильтрации до 50-55ºС и давлении до 3 атм могут явиться причиной развития нежелательной микрофлоры. [63, 84, 114]

Степень регенерации (качество очистки) мембран контролируется по производительности ультрафильтрационной установки на воде. Качество мойки считается удовлетворительным, если производительность каждого модуля на воде соответствует установленным фирмой показателям при общем давлении в системе ≈ 0,5 бар и температуре ≈ 20°С, а микробиологические показатели санитарно-гигиенического состояния установки должны отвечать действующим требованиям [22].

Заключение к литературному обзору

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод, что проблемами использования мембранного оборудования в молочной промышленности и получения с его применением разнообразных продуктов, в частности, мягких сыров и творога, системно занимается значительное число отечественных и зарубежных ученых. Одновременно с этим, обнаружено небольшое количество публикаций, посвященных комплексным технологиям мойки и дезинфекции данного оборудования. Безусловно, лидером, как в научном, так и практическом аспекте, в области технологий санитарной обработки оборудования, является Кузина Ж.И. [48-53]

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.

Для достижения требуемых результатов по моющей способности необходимо использование комбинаций веществ, входящих в состав моющих средств, объединяющих в своем составе требуемые свойства. Именно поэтому большинство современных моющих средств разрабатывается по принципу синергизма (взаимного усиления действия каждого из компонентов химического состава в присутствии друг друга), безопасности и экологичности. Мембранное оборудование состоит из нержавеющей стали и мембран, которые, как было описано выше, сложно промываются, т.е. их поры забиваются органическими и минеральными отложениями.

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

ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Организация проведения исследований

Работа выполнена на базе ФГАНУ «ВНИМИ».

Схема организации проведения экспериментальных работ представлена на рисунке 2.1.

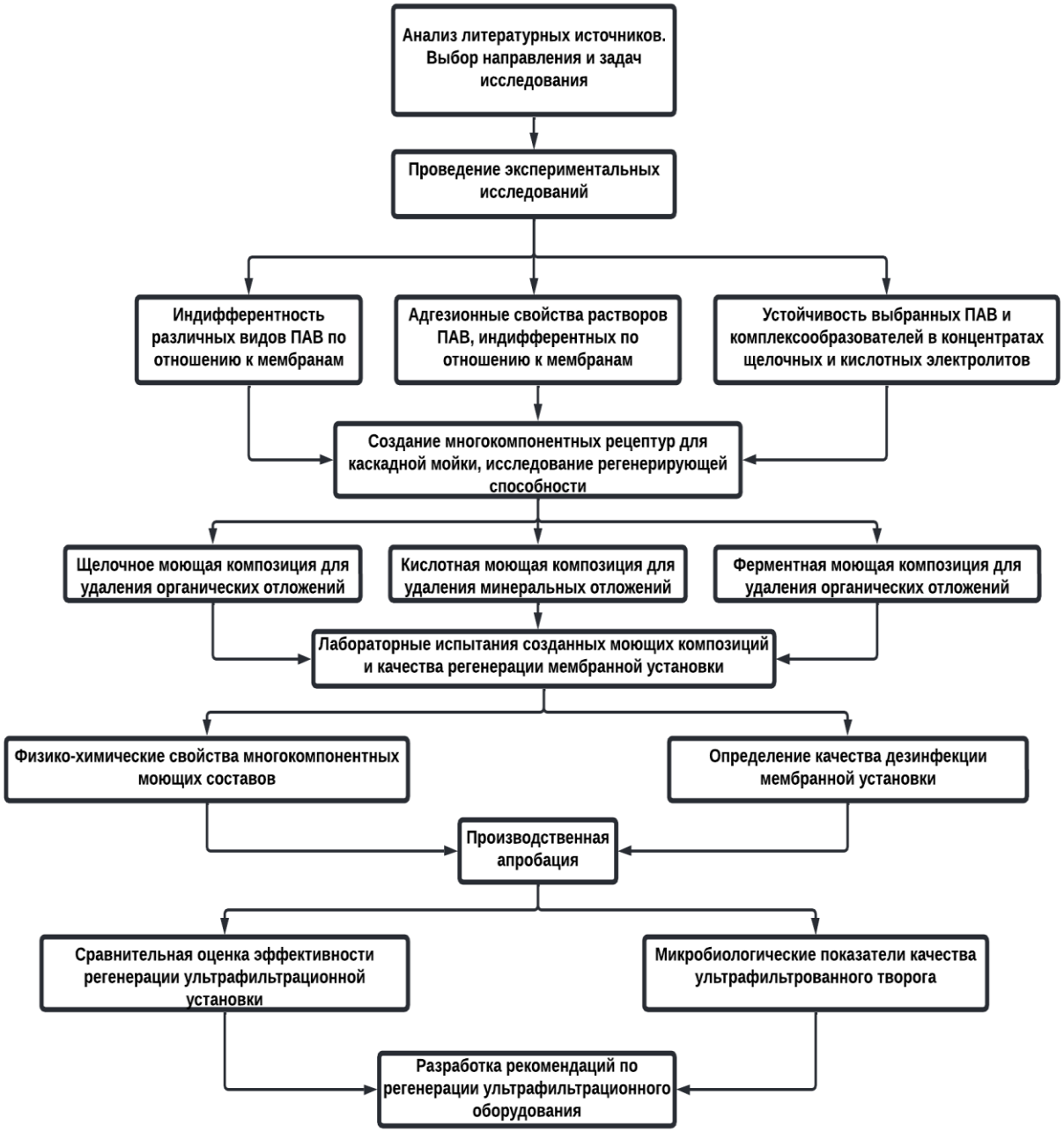


Рисунок 2.1 – Схема проведения исследований

2.2 Объекты исследований

В качестве объектов исследования использованы щелочи, кислоты, комлексонаты, комплексоны, ПАВ анионные и неионные различного химического состава, протеолитические ферменты и их смеси.

В качестве субстрата использовали тест-пластины из аустенитной нержавеющей стали (марки 08Х18Н10Т, близкие зарубежные аналоги – AISI 321 и AISI 304), класс шероховатости - 9, с основной характеристикой Ra = 0,18 мкм и ультрафильтрационные мембранные элементы из поливинилиденфторида (ПВДФ) и керамические мембранные элементы производства компании «TAMI Deutschland GmbH» (Германия).

В качестве адгезивов молочного происхождения использовали: молоко, приобретенное в розничной торговле и творог для детского питания, выпускаемый по ГОСТ 32927-2014 (массовая доля жира – 5 %, массовая доля белка – 9 %). В качестве контрольной жидкости использовалась вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 (ГОСТ 6709-72), свежепрокипяченная и охлажденная.

Для приготовления рабочих растворов моющих и дезинфицирующих средств и ополаскивания использовалась вода, соответствующая требованиям СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий»*[1] и ГОСТ Р 51232-98 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством». Для промывания УФ-модулей и УФ-установок использовали подготовленную воду (жёсткость – 2,0-3,5 °Ж (мг-экв/л) и массовая концентрация железа – 0,05-0,1 мг/дм^3.

2.3 Методы исследований

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

Определение физико-химических свойств растворов моющих средств

Внешний вид и цвет растворов моющих средств определяли визуально при естественном освещении. Для этого в химический стакан типов В-1-100, В-2-100, Н-1-100, Н-2-100 или пробирку (по ГОСТ 25336) с внутренним диаметром 25-35 мм из бесцветного прозрачного стекла наливали средство в количестве 30-50 $см^3$ или до половины объема соответственно и просматривали в проходящем или отраженном дневном свете при температуре (20±5)^oC. Запах определяли органолептическим методом на полоске плотной бумаги размером 10х160 мм, смоченной на 1/6 погружением в анализируемую жидкость.

Показатель активности водородных ионов (pH) определяли потенциометрическим методом по ГОСТ 32385-2013 «Товары бытовой химии. Метод определения показателя активности водородных ионов (pH)».

Плотность при 20^oC измеряли с помощью ареометра в соответствии с ГОСТ 18995.1-73 «Продукты химические жидкие. Методы определения плотности».

Исследование индифферентности и совместимости растворов ПАВ и моющих средств с материалом мембран

Совместимость ПАВ с материалом мембран определяли на лабораторных УФ-модулях (рисунок 2.2). Через модуль пропускали 0,01-0,05%-ные растворы созданных композиций с поверхностно-активными свойствами в течение 60 мин при температуре 21±2^oC. Замеряли скорость прохождения воды (водопроницаемость мембраны) через модуль до и после обработки исследуемыми композициями.

Рисунок 2.2 - Общий вид лабораторных УФ-модулей

Основные характеристики УФ-модулей:

- материал мембраны - поливинилиденфторид (ПВДФ/PVDF);
- поры – 0,02-0,03 мкм;
- поверхность фильтрации: 0,015 м^2;
- максимальное трансмембранное давление: 1,5 атм.;
- отсечка по мол. массе (ОММ) - 100–400 (тыс. Da).

Определение адгезионных свойств растворов моющих средств

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 оптическим методом висящей капли с помощью прибора DSA25S (Krüss Optronic GmbH, Германия). Измерения ПН осуществляли методом висячей капли, а КУС - методом лежащей капли. Кроме этого, поверхностное натяжение растворов при температурах 30-60 °С определяли методом наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера П.А.), основанный на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька воздуха, выдуваемого в исследуемую жидкость через капилляр.[94]

Для сопоставления адгезионных характеристик и определения возможных способов её снижения и/или устранения отрицательных проявлений этого явления необходимо иметь объективные количественные показатели, характеризующие величину адгезии. Количественно адгезия при смачивании твердой поверхности жидкостью связана с краевым углом смачивания (θ), поверхностным натяжением (σ) и может быть выражена работой адгезии (W_a). Наиболее часто ее рассчитывают, используя комбинацию уравнений Юнга и Дюпре. На рисунке 2.3 показан краевой угол смачивания в точке контакта трех фаз: поверхности твердого тела, жидкости и газа (воздуха) и межфазного поверхностного натяжения, использованное Юнгом при выводе его уравнения.

Величина равновесного краевого угла определяется законом Юнга:

$$\cos\theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг} \qquad (2.1)$$

Или, соответственно, равновесие капли жидкости на гидрофильной твердой поверхности описывается:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{жг} \cdot \cos\theta + \sigma_{тж} \qquad (2.2)$$

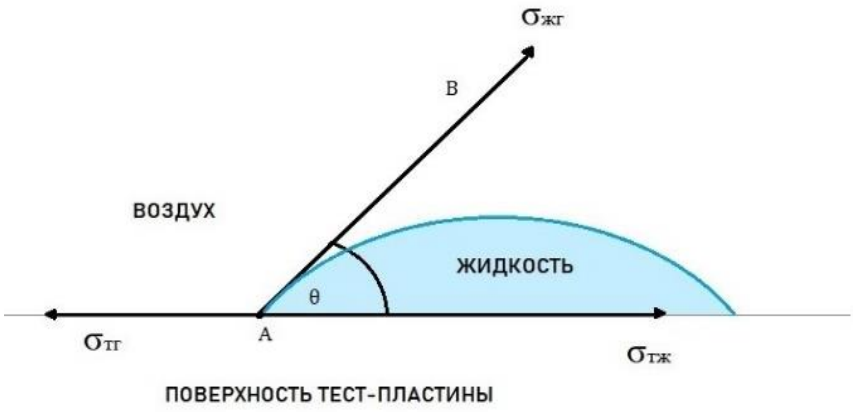


Рисунок 2.3 - Капля жидкости на поверхности тест-пластины,
где $\sigma_{тг}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело-газ;
$\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ;
$\sigma_{тж}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело-жидкость;
θ – краевой угол смачивания.

Работа равновесной адгезии отражает баланс трёхфазной системы (субстрат-воздух-адгезив):

$$Wa = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж} \qquad (2.3)$$

С учетом уравнения Юнга (2) работу адгезии можно представить, как функцию поверхностного натяжения ($\sigma_ж$) жидкости (например: моющего средства) и краевого угла смачивания субстрата (поверхности тест-пластины):

$$Wa = \sigma_ж \cdot (1+\cos\theta) \qquad (2.4)$$

В методе лежащей капли тестируемый адгезив с известным поверхностным натяжением помещали на поверхность тест-объекта (пластины) с помощью шприца, формируя каплю диаметром 3-5 мм для получения адекватного результата. Для меньших размеров капли скажется влияние поверхностного натяжения самой жидкости и будут формироваться сферические капли, а при больших каплях доминируют силы гравитации. Подачу жидкости осуществляли до полного выхода капли из иглы. Для определения ПН и КУС предназначены иглы размером с диаметром 0,514–0,66–0,77–1,04–1,83 mm. После формирования капли адгезива на субстрате иглу удаляли. Выдерживали экспозицию 1-2 минуты для стабилизации капли и замеряли статический угол контакта в течение 3-5 минут с записью и фотографией показателей. Параллельные измерения проводили не менее 5 раз с одним и тем же адгезивом на одном субстрате, принимая за результат среднее значение. Перед сменой адгезива поверхность тест-пластины ополаскивали водой, очищали раствором жидкого нейтрального моющего средства, ополаскивали дистиллированной водой, промывали 70% раствором 1-пропанола, ополаскивали дистиллированной водой, погружали на 15 минут в 70% раствор этанола, промывали дистиллированной водой и подсушивали на воздухе.

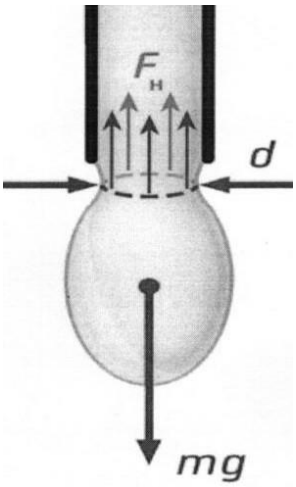


Рисунок 2.4 - Сталагмометрический оптический метод определения поверхностного (межфазного) натяжения висящей капли жидкости

Оптический метод висящей капли основан на сталагмометрии и используется для измерения поверхностного и межфазного натяжения жидкостей (рис. 2.4). С помощью микрошприца и игл диаметром 0,514-0,600 мм формировали максимально возможную каплю жидкости, висящую на кончике иглы. В момент отрыва капли сила поверхностного натяжения равна силе тяжести, однако необходимо зафиксировать фазу до её падения. Висящая перед отрывом от иглы капля, вытянутая вдоль оси действия сил гравитации, фиксируется (фотографируется) прибором и по её геометрической форме, главным образом, радиусу кривизны контура, связанному с давлением, действующим на каплю, с помощью уравнения Лапласа рассчитывается межфазное натяжение жидкости.

Определение эмульгирующей способности растворов ПАВ и моющих средств

Определение эмульгирующей способности проводили по методике Алагезяна, утв. Минмясомолпромом СССР (1975 г.), усовершенствованной и утв. ГУ ВНИМИ (1999 г.). По данной методике к 50 мл испытуемого раствора, находящегося в круглодонной колбе с притертой пробкой емкостью 75 мл и нагретого до 50 ± 2°С, прибавляли 3,0 г молочного жира (взвешенного на

аналитических весах с точностью до 0,0001 г) и помещали в водяную баню. После нагревания колбу вынимали из воды, встряхивали в течение 30 сек и снова помещали на 10 мин в водяную баню. Затем охлаждали до температуры 5-8°С и отфильтровывали незаэмульгированный жир. 20 мл фильтрата помещали в делительную воронку, добавляли 20 мл смеси этилового и петролейного эфира (точка кипения 40-60 °С) в соотношении 1:1. Воронку закрывали и осторожно встряхивали в течение 1 мин. Затем отбирали пипеткой 10 мл эфирного слоя и помещали во взвешенную колбу вместимостью 20 мл. Эфиры удаляли выпариванием, а остаток высушивали в сушильном шкафу при 100°С до постоянной массы (m_2). Эмульгирующую способность (Э), выраженную в процентах заэмульгированного жира, вычисляли по формуле:

$$Э = 100 \cdot m_2 / m_1, \qquad (2.5)$$

где Э – содержание заэмульгированного жира, %;

m_1 – масса смеси жиров, взятая для анализа, г;

m_2 – масса смеси жиров, перешедшая в эфирный слой и высушенная до постоянного веса, г;

100 – коэффициент пересчета в %.

Определение комплексообразующей способности растворов комплексообразователей и моющих средств

Определение связующей (комплексообразующей способности комплексонатов) проводили расчетным методом по формуле, представленной ниже и методом комплексометрии. При расчетной емкости принимаются следующие условия: если 1 моль комплексона (Мк) связывает 1 моль ионов металла (Ам) и число молей равно X=m/Mk, то обозначив массу ионов "Z", можно записать следующее:

Z (иона)/Ам (иона) = m(комплексона)/Мк (комплексона).

Если Z выразить в миллиграммах и если масса комплексона равна 1 г, то можно записать следующее уравнение для значений Z:

$$Z=\frac{\text{Ам (иона М)}}{\text{Мк (комплексона)}} \cdot 1000 \text{ (мг ионов Ме/г комплексона) (для 100\%-го)}$$

Число Z показывает, сколько миллиграмм металла связывает 1 г комплексона: 1 г комплексона связывает Z мг ионов металла.

Определение пенообразующей способности исследуемых растворов ПАВ и моющих средств

Пенообразующую способность определяли по методу Росс-Майлса, основанному на измерении объема пены, образующейся в результате свободного падения струи исследуемого раствора и последующем учете количества разрушенной пены за единицу времени при постоянных температуре и атмосферном давлении. После промывания прибора дистиллированной водой, в делительную воронку заливают 200 мл испытуемого раствора и обеспечивают его свободное истечение в центр градуированной трубки. Высоту столба пены измеряли непосредственно после истечения раствора и через 5 мин. Градуированную трубку и делительную воронку во время испытаний термостатируют.

Пенообразующая способность раствора (*X*), выражаемая в процентах, вычисляется по формуле:

$$X = \frac{H_0 \times 100}{H}, \qquad (2.6)$$

где H_0 – первоначальная высота столба пены, мм;

H – высота столба исследуемого раствора, мм.

За результат принимается среднее из трех определений.

Устойчивость пенного столба определяется по формуле:

$$У = \frac{H_5}{H_0}, \qquad (2.7)$$

где H_5 - объем пены через 5 мин после истечения раствора.

Определение протеолитической активности растворов ферментных препаратов

В основе определения протеолитической активности растворов ферментных препаратов методика по ГОСТ 20264.2-88 «Препараты ферментные. Методы определения протеолитической активности».

Метод основан на гидролизе казеината натрия исследуемым ферментным препаратом до пептидов и аминокислот с последующим их определением. За единицу протеолитической активности принимается способность фермента превращать за 1 мин при температуре 30 °С казеинат натрия в неосаждаемое трихлоруксусной кислотой состояние в количестве, соответствующем 1 мкмолю известного количества ферментного препарата - тирозина.

Определение моющей способности исследуемых растворов моющих средств

При оценке моющих средств используют различные эмпирические методы, позволяющие получить только сравнительные качественные результаты. Моющую способность определяют по следующим ГОСТам:

1. ГОСТ 22567.15-95 «Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности». Сущность метода заключается в сравнительной оценке моющей способности испытуемого моющего средства и состава сравнения на одном или нескольких видах ткани в зависимости от функционального назначения средства к степени снятия загрязнения раствором состава сравнения на таких же тканях, в тех же условиях стирки.

2. ГОСТ 33778-2016 «Средства для стирки. Методы определения моющей способности». Сущность методов заключается в фотометрическом измерении коэффициентов отражения поверхности искусственно загрязненной ткани до и после стирки испытуемым средством и составом сравнения с использованием лабораторного устройства для стирки и метод с использованием бытовой стиральной машины активаторного типа.

3. ГОСТ Р 58151.3-2018 «Средства дезинфицирующие. Методы определения физико-химических показателей» п. 12. Определение моющей способности. Метод основан на гравиметрическом определении массы удаленного искусственного универсального загрязнения с поверхности стеклянной пластины за определенное время испытуемым средством по отношению к средству сравнения.

Определение моющей способности проводили по адаптированной методике на лабораторных УФ-модулях и лабораторной стендовой установке (рисунок 2.5), представляющей собой контур, состоящий из емкости с подогревом, позволяющей поддерживать температуру молочного продукта или моющего средства в диапазоне 20-90 °С, шестеренчатого насоса и мембранного элемента. Давление в системе измеряют манометром и регулируют дросселированием с помощью вентиля на выходе.

Сравнительные эксперименты проводили при одинаковых условиях, при постоянном давлении и температуре воды и моющих средств. В качестве адгезивов использовали восстановленное сухое молоко с содержанием массовой доли жира – 25,0 %, белка – 25,6 %, углеводов – 36,0 % и сухих веществ 15,0 % и сквашенный закваской смеси лактококков и термофильных молочнокислых стрептококков творожный сгусток.

Рисунок 2.5 - Общий вид лабораторной стендовой УФ-установки

Моющую способность определяли следующим образом: устанавливали начальную производительность ($G_н$) мембранного модуля в установке на воде до подачи адгезива, затем пропускали через мембранный модуль различные по концентрации растворы химических компонентов в течение 1 часа. По мере растворения загрязнения производительность фильтра постепенно возрастала до постоянного уровня. По истечении установленного времени очистки (1 час) промывали мембранный элемент водой и вновь определяли конечную производительность ($G_к$) на воде при постоянной исследуемой температуре.

Применяемый метод дает возможность установить моющую способность путем сопоставления начальной и конечной производительностей на мембранном элементе. Моющую способность (Мс) по отношению к модельному адгезиву вычисляли по формуле:

$$\mathrm{M_c} = \frac{G_к}{G_н} \cdot 100\%$$

где Мс – моющая способность испытуемых растворов по отношению к адгезиву (модельному загрязнению), %;

$G_к$ - конечная производительность установки после очистки, мл/мин.

$G_н$ - начальная производительность чистой установки, мл/мин.

В дальнейшем, при проведении производственных испытаний для сравнительной оценки эффективности регенерации мембранных установок, был предложен и использован унифицированный расчетный критерий $Э_р$.

$$Э_р = \frac{П_{пм}}{П_{пп}} \cdot 100\%$$

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

Определение санитарно-гигиенического состояния ультрафильтрационного оборудования и качества выпускаемой продукции

Апробация технологических режимов каскадной санитарной обработки и регенерации ультрафильтрационных установок проводилась в условиях ООО «Комбинат детского питания» (г. Саратов) и ОАО «Брянский городской молочный завод».

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». Интегральная оценка качества произведенного продукта осуществлялась в соответствии с ТР ТС 033/2013.

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

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Определение рационального состава щелочной моющей композиции

Анализ литературных источников позволил сделать вывод, что для разработки щелочного моющего средства, обладающего выраженным гидролизующим действием по отношению к органическим загрязнениям, образующимся на поверхностях ультрафильтрационных установок, необходимы сильные щелочные электролиты в виде гидроксидов натрия и калия.

Контакт раствора любого моющего средства с твердой поверхностью можно рассматривать с позиций такого физического поверхностного явления, как адгезия. Адгезионное взаимодействие адгезива (воды или моющего средства) и субстрата (твердой поверхности оборудования) связано со многими процессами (адсорбционными, термодинамическими, механическими, диффузионными, электрическими, химическими и др.), но во многом может быть обусловлено смачиваемостью и поверхностным натяжением первого. Адгезионные свойства различных субстратов, в том числе растворов щелочей, кислот, ПАВ и моющих композиций могут быть выражены количественно работой адгезии, зависящей от показателей поверхностного натяжения испытуемой жидкости и краевого угла смачивания. При рассмотрении взаимодействия пористых поверхностей в качестве субстрата особенно важно учитывать смачивающую способность жидкого адгезива, влияющую на его проникновение (пенетрацию) в поверхность субстрата.

В таблице 3.1 представлены экспериментально полученные данные краевого угла смачивания и поверхностного натяжения растворов с различным содержанием щелочного электролита – гидроксида натрия (каустической соды), как основного химического компонента в рецептуре

моющего средства, в концентрациях от 0,5 до 5,0 % при температуре t=25 °С и приведены значения рассчитанной работы адгезии (Wa).

Таблица 3.1 - Значения КУС, поверхностного натяжения (ПН) и работы адгезии растворов гидроксида натрия различных концентраций

Показатель	Растворы гидроксида натрия, %				
	0,5	1,0	1,5	3,0	5,0
КУС, °	57±5,3	52±4,2	48,5±5,5	44,6±4,1	34,7±4,1
ПН, мН/м	72,5±0,2	72,8±0,1	73,0±0,3	73,6±0,2	74,2±0,3
Wa, мН/м	111, 98	117, 23	122,35	127,26	136,98

Полученные результаты свидетельствуют, что щелочные растворы гидроксида натрия характеризуются более высоким поверхностным натяжением, чем вода и с ростом содержания электролита в растворе этот показатель увеличивается от 72,5±0,2 до 74,2±0,3 мН/м. Повышение поверхностного натяжения растворов гидроксида натрия с возрастанием концентрации (в частности, от 0,5% до 5,0%) объясняется химическим взаимодействием щелочного электролита с воздушной средой и углекислотой воздуха.

Одновременно отмечено незначительное снижение КУС на субстрате с повышением концентрации гидроксида натрия в растворе. Расчет работы адгезии показал необходимость снижения значений поверхностных характеристик щелочных растворов, в первую очередь поверхностного натяжения, что достигается введением ПАВ.

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 мембранам, в частности, полимерным. Для исследований эффективности моющих средств этот материал интересен тем, что имеет хорошую температурную стабильность (до 100 °С), химически стоек, выдерживает

широкий диапазон pH (от 2 до 12 ед.) и в то же время умеренно гидрофобен, что способствует адсорбции белковых загрязнений на его поверхности, создавая «тяжелые» условия для отработки режимов удаления органических отложений.

Для выбора поверхностно-активных веществ были проведены исследования индифферентности по проницаемости водных растворов новых экологически безопасных ПАВ по отношению к материалам полимерных и керамических мембранам.

В таблице 3.2 приведено условное обозначение исследованных ПАВ.

Таблица 3.2 - 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

В процессе экспериментов замеряли скорость прохождения воды (водопроницаемость мембраны) через модуль до и после обработки исследуемыми композициями. Выявлено 5 видов ПАВ, которые практически не влияли на водопроницаемость испытуемых мембран (рисунок 3.1). В результате было установлено, что низкопенный алкилглюкозид C_1-C_6 - образец 2, карбоксилат с содержанием ОЕ 2 моль - образец 11; C_{12}-C_{16} – кокосульфат натрия - образец 12, частично нейтрализованная олеиновая кислота (Композиция 1) – образец 13 и 2-этилгексил сульфат натрия – образец 14 отвечали поставленным требованиям с позиций их индифферентности по пропускной способности в отношении ультрафильтрационных мембран. Необходимо отметить, что ряд ПАВ из класса неионогенных и катионных, не приведенных на рисунке 3.1 практически полностью блокировали поры мембран.

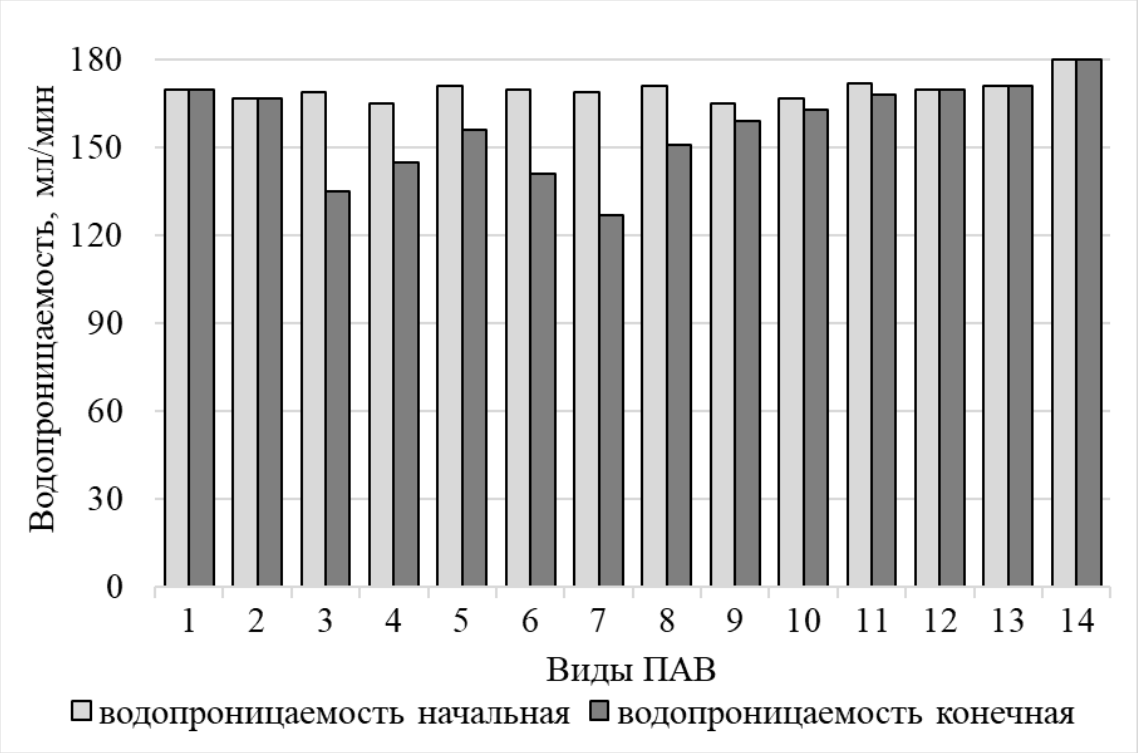


Рисунок 3.1 – Влияние различных видов ПАВ на водопроницаемость мембран УФ-модуля при концентрации в водных растворах 0,02% при температуре (21±1)ºС

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 3.3 - Интегральная 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.

Подавляющее большинство из перечисленных ПАВ импортного производства. 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, в том числе 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 3.2.

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.

Поскольку в циркуляционных системах мойки мембранных установок недопустимо пенообразование, в процессе экспериментов рассматривались ПАВ с отсутствием пенообразующих свойств или проявляющие пеногашение в составах композиций. Однако большинство выбранных индифферентных ПАВ обладали высоким пенообразованием.

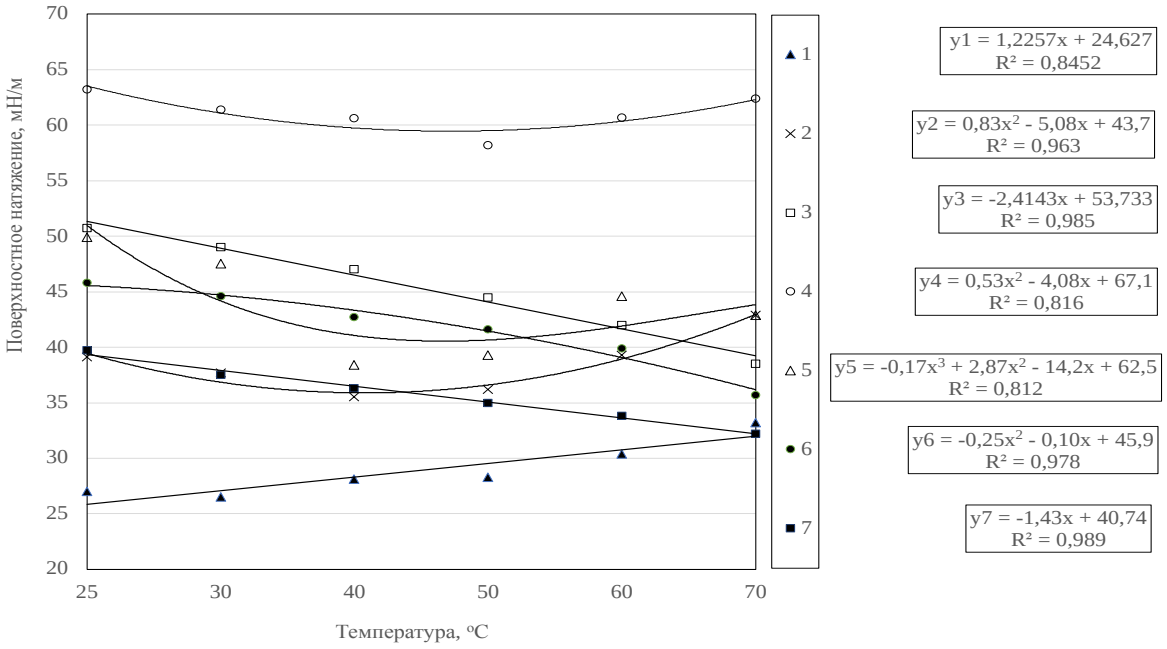


Рисунок 3.2 – Зависимость поверхностного натяжения различных видов ПАВ от температуры при концентрации растворов 0,03% по основному веществу, где: 1 - № 9; 2 - №7; 3 - №13; 4 - №2, 5 - №12; 6 - №8; 7 - №6.

Даже при умеренном пенообразовании могут создаваться трудности при рециркуляции моющего раствора в результате образования воздушных пробок и связанное с этим недостаточное смачивание поверхности мембран моющим раствором и образование застойных зон. Выбранная композиция (образец 13) является анионным ПАВ и обладает достаточно высоким пенообразованием, были проведены эксперименты по подбору различных соотношений данного образца с низкопенным неионогенным ПАВ - алкилглюкозид C_1-C_6 (образец 2). Необходимо отметить, что образец 2 также индифферентен к материалу мембраны. Результаты исследований пенообразующей способности по методу Росс-Майлса представлены на рисунке 3.3.

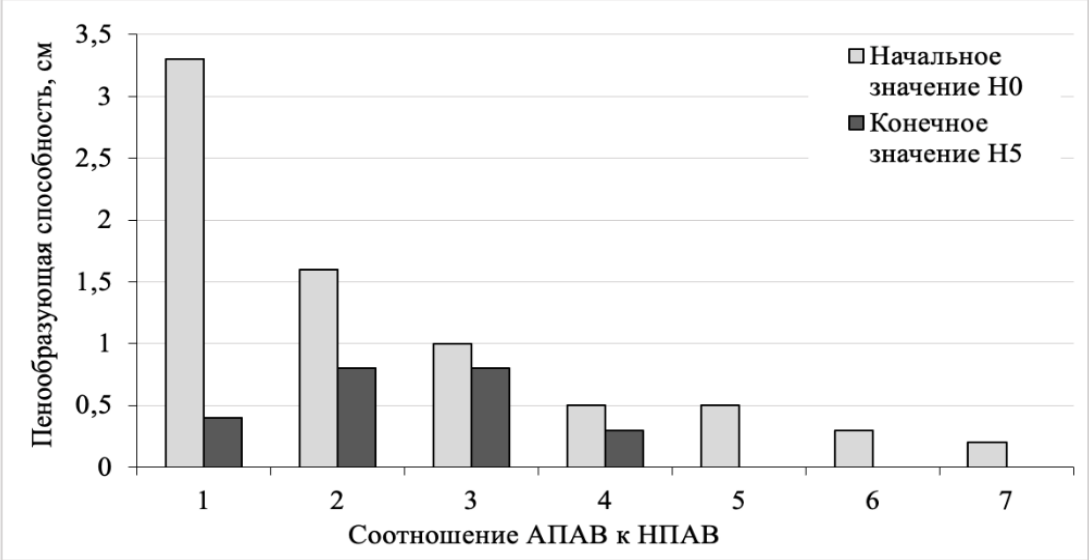


Рисунок 3.3 – Пенообразующая способность смесей АПАВ (образец 13) и НПАВ (образец 2) в различном соотношении: 1 - соотношение 1:1; 2 - соотношение 1:2; 3 - соотношение 1:3; 4 - соотношение 1:4; 5 - соотношение 1:5; 6 - соотношение 1:6; 7 - соотношение 1:7

При этом необходимо отметить, что введение в рецептуру неионогенного ПАВ (образец 2) не только позволяет регулировать пенообразование, но и по своей химической природе не образуют ионы в водных растворах, не теряет своих свойств в жесткой воде, а главное – стабилизирует мелкодисперсные жировые загрязнения после воздействия на них щелочами. Эти качества проявляются даже при низких температурах и концентрациях, позволяя удерживать мелкие частично растворенные органические загрязнения в солюбилизированом виде.

На следующем этапе были проведены сравнительные исследования КУС и поверхностного натяжения на субстрате ряда ПАВ (0,03%), играющих одну из приоритетных ролей в моющем действии как смачивателей, диспергаторов и эмульгаторов. Анализ поверхностных свойств проводили при температуре 24±1 °С. Результаты определения КУС и поверхностного натяжения представлены на рисунках 3.4 и 3.5.

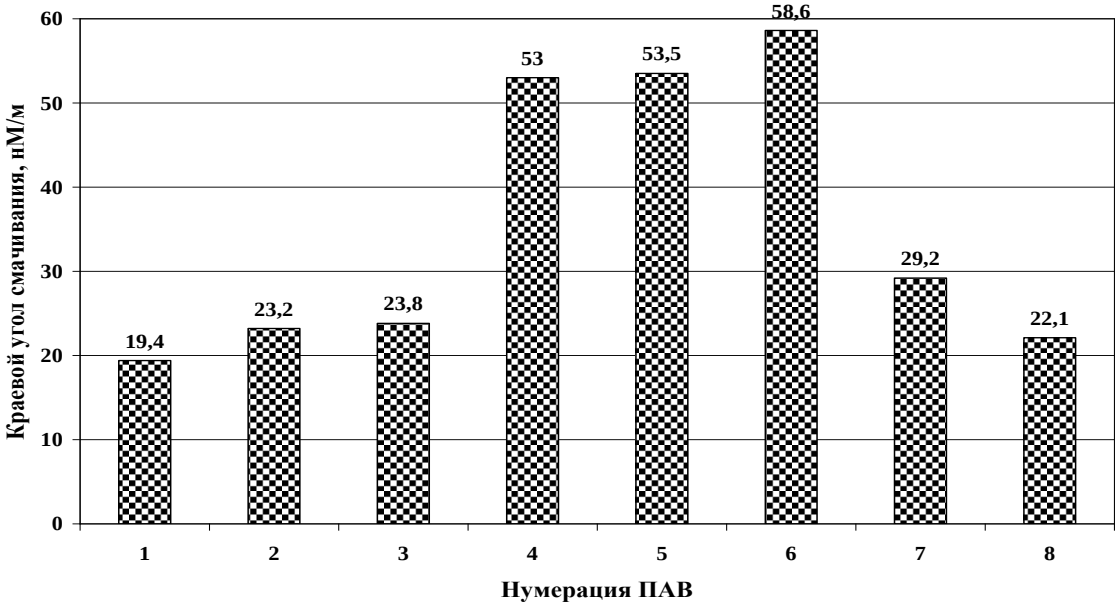


Рисунок 3.4 - Значения КУС растворов ПАВ (0,03%): 1 – образец 14; 2 – образец 12; 3 – образец 6; 4 – образец 11; 5 – образец 2; 6 – образец 4; 7 – образец 8; 8 – образец 13.

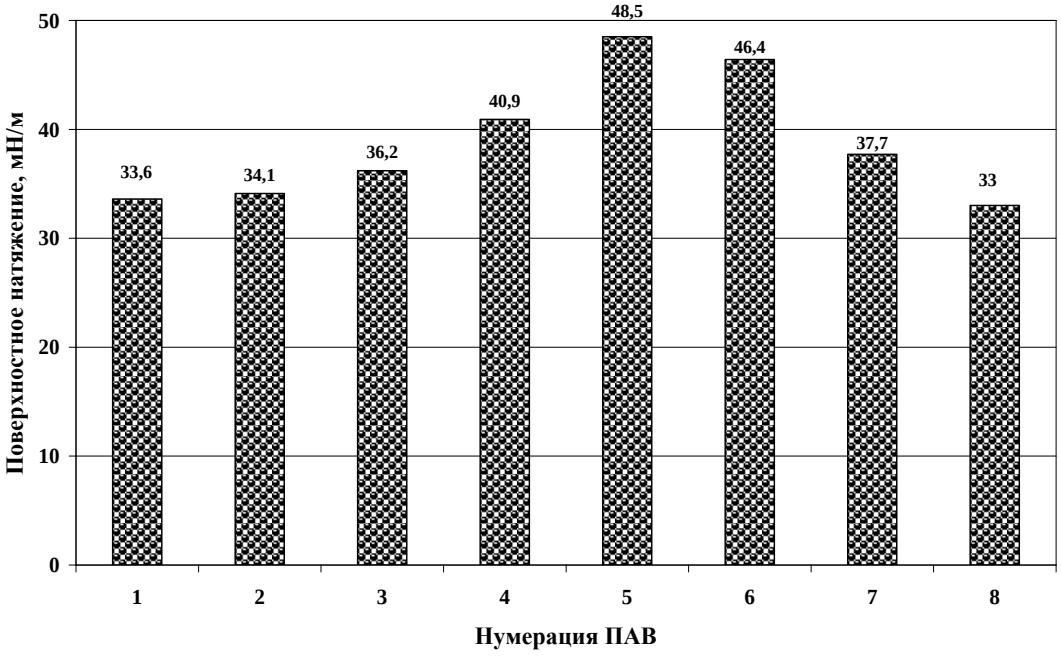


Рисунок 3.5 - Значения поверхностного натяжения растворов ПАВ (0,03%): 1 – образец 14; 2 – образец 12; 3 – образец 6; 4 – образец 11; 5 – образец 2; 6 – образец 4; 7 – образец 8; 8 – образец 13.

В соответствии с полученными результатами по показателям КУС и поверхностному натяжению следует признать рациональными видами следующие исследованные ПАВ: 1 – образец 14; 2 – образец 12; 3 – образец 6; 8 – образец 13.

Обоснование выбора комплексообразователя для щелочного моющего раствора

Для успешной пептизации и максимального гидролиза отложений белкового происхождения используют щелочные электролиты в виде гидроксидов натрия и/или калия и комплексонатов. Следует отметить, что эти химические вещества относятся к поверхностно неактивным веществам (ПНВ), то есть, поверхностная активность их водных растворов снижается только с повышением концентрации.

Ряд так называемых «зеленых» комплексонов, преимущественно импортного производства, рассмотрен с учетом их доступности в России и «универсальности» технических характеристик. КУС и ПН растворов комплексонов и комплексонатов проводили при одних и тех же условиях в концентрациях 0,1 % по основному веществу при температуре t=25 °С. При этом исходили из соображений максимального введения их в концентраты щелочных моющих средств в количестве до 10 % и, соответственно, в рабочих растворах – в пределах 0,08–0,10 %.

С целью изучения поверхностных свойств ряда доступных комплексонатов были определены значения КУС, поверхностного натяжения и рассчитана работа адгезии на субстрате комплексообразователей при t=25 °С, что представлено в таблице 3.4.

Полученные результаты свидетельствуют, что комплексообразователи не являются поверхностно-активными веществами и их влияние на моющий процесс преимущественно основано на факторах химического взаимодействия с составными частями загрязнения.

Таблица 3.4 - Зависимость КУС, поверхностного натяжения и работы адгезии от химической природы комплексообразователей при концентрациях 0,1 %о.в.

Показатель	Комплексообразователи*					
	1	2	3	4	5	6
КУС, °	73,5±1,8	43,3±2,7	69,9±2,5	72,8±0,7	71,7±1,1	72,9±0,8
ПН, мН/м	73,4±1,2	66,5±2,4	73,9±1,0	74,2±0,4	73,5±1,3	74,0±0,6
Wa, мН/м	95,01	115,48	99,14	95,84	96,12	94,96

*Примечание: 1 – фосфонобутантрикарбоновая кислота; 2 – смесь тетранатрийфосфоноэтан 1,2-дикарбоксилат и гексанатрий – фосфонобутана 1,2,3,4-тетракарбоксилата; 3 – тринатриевая соль метилглицин N,N-диуксусной кислоты; 4 – глюкогептонат натрия; 5 – тетранатриевая соль глутаминовой кислоты N,N-диуксусной кислоты; 6 – гептанатриевая соль диэтилентриаминпенталитилен фосфоновой кислоты.

Для определения вводимой концентрации комплексоната в рецептуру щелочного моющего средства предварительно определяли его комплексообразующую способность (емкость). То есть, количество комплексоната, необходимое для связывания определенного содержания ионов металла, в частности, Ca^{2+} и Mg^{2+}, характеризующих жесткость воды, и ионов железа (Fe^{2+}, Fe^{3+}). Наиболее широко используемым фосфонатом в России является комплексон - оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и её соли - комплексонаты. Результаты расчетов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Расчетные данные комплексообразующей способности оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) и тетранатриевой соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты (Na_4ОЭДФ) по отношению к ионам металлов $Ca^{\pm2}$, $Mg^{\pm2}$, $Fe^{\pm3}$

Название комплексообразующих веществ	Мк, г/моль	C_{min} о.в. %	$Ca^{\pm2}$ (М.в.=40)	$Mg^{\pm2}$ (М.в.=24)	$Fe^{\pm3}$ (М.в.=56)
ОЭДФ (Россия)	206	100	194	117	272
ОЭДФ (Китай)	206	60	117	70	163
Na_4ОЭДФ (Россия)	294	85	116	69	162

Достоинством указанного в таблице 3.4 комплексона (кислоты) и её комплексоната (4-х замещенной натриевой соли) являются:

- хорошая растворимость в кислой и щелочной средах;
- образование прочных комплексов с ионами железа в щелочной среде;
- доступность и лучшая биоразлагаемость, чем у ЭДТА.

Комплексоны и комплексонаты в виде фосфонатов выбраны как наиболее функциональные компоненты по связыванию ионов жесткости воды (Ca^{+2}, Mg^{+2} и Fe^{+3}).

Наиболее широко используемые фосфонаты кроме комплексообразующих свойств обладают диспергирующими свойствами, что обеспечивает перевод в рабочий моющий раствор загрязнений и удерживанию их в нем в связанном виде. Благодаря этому свойству предотвращается вторичное оседание загрязнений на поверхность очищаемого оборудования.

В реальных условиях фиксировались данные по комплексообразующей способности комплексонов и комплексонатов превышающие расчетные значения на 5-9 %, связанное, вероятно, с тем, что товарные формы содержат примеси, которые также могут вступать в реакцию комплексообразования.

Воздействие комплексообразователей на адгезив (модельное органическое загрязнение, образующееся на лабораторном УФ-модуле) оценивали по степени растворения, связанной с соотношением производительностей модуля. В экспериментах использовали воду жесткостью 5 °Ж (мг-экв/л) и содержанием железа 0,08 мг/л, взятую из системы водоподготовки молочного предприятия (г. Саратов). В качестве комплексонатов были выбраны наиболее доступные: 3-х замещенная натриевая соль нитрилотриуксусной кислоты (Na_3НТА), 4-х замещенная натриевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты (Na_4ОЭДФ), 2-х замещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na_2ЭДТА). Растворы комплексонатов готовили на дистиллированной воде; эксперименты проводили при температуре растворов 22±1 °С и экспозиции (времени

промывания модуля) – 30 минут. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Степень удаления органических загрязнений на лабораторном УФ-модуле растворами комплексонатов

Концентрация, комплексоната, %	Степень удаления органических отложений, %		
	Na_3НТА	Na_4ОЭДФ	Na_2ЭДТА
0,01	4,48	3,55	2,27
0,02	5,03	4,10	2,47
0,03	5,40	4,57	2,67
0,04	5,70	5,15	2,82
0,05	6,10	5,55	3,02
0,06	6,30	5,85	3,15
0,07	6,40	5,87	3,20

Выявлено, что комплексонат на основе фосфонатов незначительно уступает одному из эффективных комплексонатов зарубежного производства (Na_3НТА), выпускаемого под торговой маркой Trilon A (BASF). На базе полученных результатов для дальнейших исследований был использован комплексонат фосфонового ряда - Na_4ОЭДФ.

Установив рациональную концентрацию комплексоната по комплексообразующей и моющей (гидролизующей) способности по отношению к органическому загрязнению, были проведены эксперименты по взаимному влиянию выбранного комплексоната в сочетании с гидроксидом натрия в различных концентрациях последнего на удаление модельного органического загрязнения на УФ-модуле. Предварительно были проведены аналогичные эксперименты с водными растворами гидроксида натрия в концентрациях 0,1-0,7 % по основному веществу. Концентрации комплексообразователей в проводимых экспериментах необходимо сопоставлять с их предполагаемым массовым содержанием в составе моющего средства. Исходя из этого, их рациональные концентрации в тестируемых рабочих растворах находятся в диапазоне – 0,03-0,07 %, соответствующие ориентировочному содержанию в концентрате моющего средства ~ 3,0-7,0 %.

Концентрация (С) комплексоната (Na_4ОЭДФ) была постоянной С=0,05 % (const) в различных по концентрации растворах гидроксида натрия. Эксперименты проводили при температуре растворов 22±1 °С и экспозиции (времени промывания модуля) – 30 минут. Результаты экспериментов по удалению модельного адгезионного загрязнения на УФ-модуле с помощью растворов гидроксида натрия с постоянным содержанием комплексоната представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Степень удаления органических загрязнений на лабораторном УФ-модуле растворами гидроксида натрия с комплексонатом

Концентрации гидроксида натрия, %	Степень удаления органических загрязнений, %	
	растворами гидроксида натрия	смесь гидроксида натрия и комплексоната (C_{const}=0,05%)
0,1	29,2	44,4
0,2	32,3	46,5
0,3	35,9	50,3
0,4	38,1	55,7
0,5	39,2	60,1
0,6	41,8	64,2
0,7	41,9	65,8

Следует отметить, что при совместном использовании гидроксида натрия и комплексоната степень удаления органических загрязнений возрастала с 44 % до 65 % по соотношению производительностей УФ-модуля, что указывает на эффект совместного влияния на отложения химических компонентов – щелочи с комплексонатом (таблица 3.7). Таким образом, введение комплексоната (Na_4ОЭДФ) в растворы гидроксида натрия существенно интенсифицирует процесс мойки несмотря на отсутствие положительного влияния на показатели КУС и поверхностного натяжения смешанных растворов.

Учитывая, что для удаления отложений с преимущественным содержанием белковой фракции акцент следует направить на применение

ПАВ с наименьшим показателем поверхностного натяжения и КУС в сочетании со щелочной основой, был выбран наиболее рациональный – образец 13, являющийся анионным ПАВ в смеси с диспергатором-гидротропом неионогенным ПАВ в выбранном ранее соотношении. Концентрация щелочных компонентов в процессах мойки может варьировать в пределах 0,7-2,0 %. Важная роль в доступе электролитов к объему отложения и обеспечения полноты его гидролиза и последующего удаления подобных отложений принадлежит поверхностно-активному веществу (ПАВ).

Для составления многокомпонентной рецептуры щелочного моющего средства, изучения его поверхностных свойств и моющей способности была создана рациональная добавка на основе анионного ПАВ – образец 13 в сочетании с неионогенным ПАВ – образец 2 в пропорции 1:7 и комплексонат Na_4ОЭДФ, рецептура которой представлена в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Рецептурный состав моющей добавки «Добавка Щ» к щелочному средству на основе гидроксида натрия

Наименование компонентов	Массовая доля в составе, %
Комплексонат Na_4ОЭДФ	5,0 – 15,0
ПАВ (образец 13)	4,0 – 9,0
ПАВ (образец 2)	30,0 – 60,0
Вода	До 100

Введением в растворы гидроксида натрия составленной моющей композиции под условным наименованием - «Добавка Щ» в концентрации от 0,03 до 0,08 % достигается снижение КУС, свидетельствующее об улучшении смачивающих свойств и поверхностного натяжения, влияющего на снижение работы адгезии, что представлено на рисунке 3.6. При этом рациональной концентрацией следует принять 0,05%, поскольку результат, получаемый при использовании 0,08 % незначительно отличается от применения 0,05 %, но

расход ПАВ будет существенным, что отразится на затратах и себестоимости продукции.

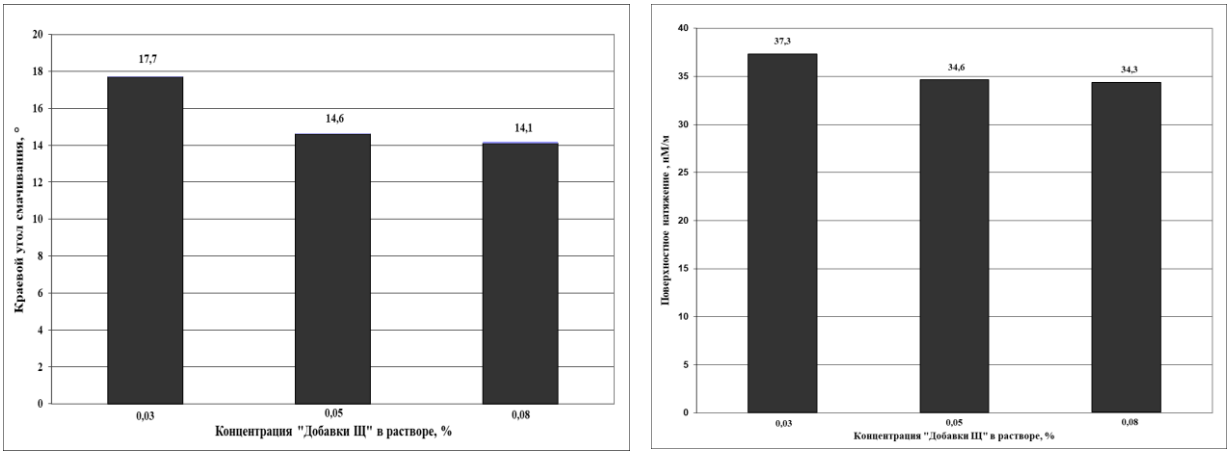


Рисунок 3.6 - Изменения показателей КУС (а) и поверхностного натяжения (б) от концентрации «Добавки Щ» при постоянном содержании гидроксида натрия (1,5 %)

Исследование адгезионной способности моющих композиций по отношению к субстрату

При контакте продукта (творога) в качестве адгезива с твердой тест-поверхностью (субстратом) в зоне контакта на границе раздела сред появляется адгезионное загрязнение в виде незначительной плёнки или слоя органического продукта (рисунок 3.7). На следующем этапе, рассматривая данную поверхность с загрязнением в качестве субстрата изучали изменение её гидрофобных/гидрофильных свойств при взаимодействии с различными жидкостями, в том числе растворами отдельных компонентов и смесевых композиций моющих средств (рис. 3.8).

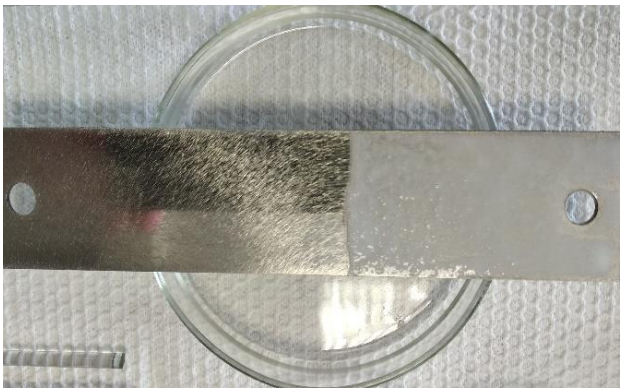


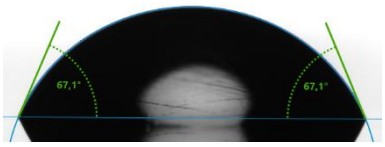
Рис. 3.7 Образование модельного загрязнения (справа) на субстрате

Рис. 3.8 Взаимодействие растворов в виде капель (слева) с модельным загрязнением на субстрате

Тест-поверхность с пленкой загрязнения приобретает выраженные гидрофобные свойства, что особенно заметно по разнице изменения КУС воды на чистой тест-поверхности и поверхности с загрязнением, незначительно меняющегося в течение фиксируемого времени Т=1-5 минут.

При этом необходимо отметить, что изменение значения КУС на загрязненной поверхности с гидрофобными свойствами различных по компонентному составу моющих реагентов и средств отличается в течение фиксируемого времени. Оптимальными считаются результаты, снятые в диапазоне 2-3 минут после нанесения адгезива на субстрат.

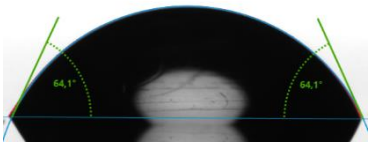
Так, начальный КУС раствора NaOH (1,5%) составлял 77±4°, а фиксируемый в диапазоне Т=2-3 минуты – 35,8±4°, что объясняется химическим взаимодействием, гидролизом сильного щелочного электролита с органической белковой составляющей загрязнения. Результаты представлены на рисунке 3.9.

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 3.9 - 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.

Несмотря на проявляющуюся хорошую смачиваемость загрязненной поверхности раствором гидроксида натрия, его достаточно высокое значение поверхностного натяжения определяет и высокое значение рассчитанной работы адгезии без учета гравитационных, капиллярных, межмолекулярных и других факторов.

Результаты расчета работы адгезии растворов гидроксида натрия с постоянным содержанием основного вещества – 1,5 % с различным содержанием ПАВ в виде предлагаемой «Добавки Щ» при температуре t=22±2 °С по отношению к субстрату (поверхности тест-пластины с органическим загрязнением) приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9 – Работа адгезии растворов гидроксида натрия (1,5 % о.в.) с различным содержанием «Добавки Щ» по отношению к субстрату

Испытуемый образец	ПН*, мН/м	КУС, °	Wa, мН/м
1	2	3	4
Вода дистиллированная	72,1 ± 0,4	78,4 ± 1,0	87,17
NaOH, 1,5%	73,0 ± 0,2	37,5 ± 6,4	129,77
1	2	3	4
Моющий раствор (NaOH, 1,5% + «Добавка Щ», 0,03%)	60,5 ± 1,4	71,7 ± 2,1	79,12
Моющий раствор (NaOH, 1,5% + «Добавка Щ», 0,05%)	36,7 ± 1,1	38,5 ± 4,7	68,55
Моющий раствор (NaOH, 1,5% + «Добавка Щ», 0,08%)	34,6 ± 2,8	24,6 ± 3,1	67,13

* Примечание: поверхностное натяжение (ПН) определяли методом висящей капли.

Раствор гидроксида натрия по отношению к субстрату показывает высокое значение рассчитанной работы адгезии (129,77 мН/м), но введение незначительных количеств функциональных компонентов («Добавка Щ» - 0,03-0,0ё8 %), в первую очередь, в виде ПАВ позволяет значительно снизить эту характеристику. Расчетное суммарное содержание ПАВ в моющем растворе составляет ~0,012-0,038 %.

Полученные результаты расчета работы адгезии подтверждают эффект от использования в процессах удаления загрязнений ПАВ даже при их достаточно низком содержании в моющем растворе. Таким образом, наличие в составе ПАВ позволяет значительно интенсифицировать процесс мойки.

Анализируя результаты рассчитанной работы адгезии (Wa) можно сделать вывод, что исследуемые моющие растворы с Wa=67,13 мН/м и Wa=68,55 мН/м способны удалять органическое загрязнение, образующееся на поверхности оборудования при производстве творога методом ультрафильтрации. Дальнейшее улучшение этих характеристик и повышение

моющей способности возможно за счет использования температурного фактора и времени воздействия на загрязнение.

Динамика изменения КУС на субстрате - органическом модельном загрязнении с гидрофобными свойствами тестируемых адгезивов - воды (контроль), раствора 1,5% гидроокиси натрия и двух моющих средств при t = 22±2 °С представлена в таблице 3.10 и на рисунке 3.10.

Средство №1 – щелочной непенный препарат производства компании «Дайверси»; средство №2 – предлагаемая щелочная непенная композиция с «Добавкой Щ». Концентрации средства №1 и средства №2 по общей щелочности в пересчете на гидроксид натрия – 1,5%.

Таблица 3.10 - Динамика КУС воды, растворов гидроксида натрия (1,5%) и образцов моющих средств на загрязненной металлической тест-пластине

Т*, мин	Вода	Средство №1	Средство №2	NaOH, 1,5%
0,1	87,0 (87,7/83,8)	84,3 (85,5/82,9)	76,2 (80,6/74,5)	78,9 (81,8/76,3)
1	82,5 (83,5/80,5)	79,5 (80,8/77,9)	66,4 (69,0/66,3)	54,5 (57,3/53,0)
2	80,0 (80,2/78,5)	75,9 (77,3/73,8)	59,4 (59,7/59,1)	45,3 (47,0/42,1)
3	78,1 (78,6/77,6)	73,8 (75,2/70,2)	53,6 (56,6/53,3)	36,0 (38,5/33,0)
4	78,1 (78,6/76,7)	72,6 (73,4/68,9)	49,8 (44,8/47,1)	33,5 (34,0/33,0)
5	77,1 (78,1/76,1)	69,8 (72,7/67,3)	46,5 (47,0/43,9)	30,5 (31,0/27,8)

* Примечание: Т – фиксируемая продолжительность эксперимента, мин.

Полученные результаты подтверждают, что лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение и, соответственно, обеспечивает рациональную работу адгезии – ее меньшую степень.

Результаты исследований КУС выявленных ингредиентов в виде щелочной основы (гидроксида натрия) и полученной композиции «Добавка Щ» на основе разработанного анионного ПАВ (образец №13) с комплексонатом, 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.

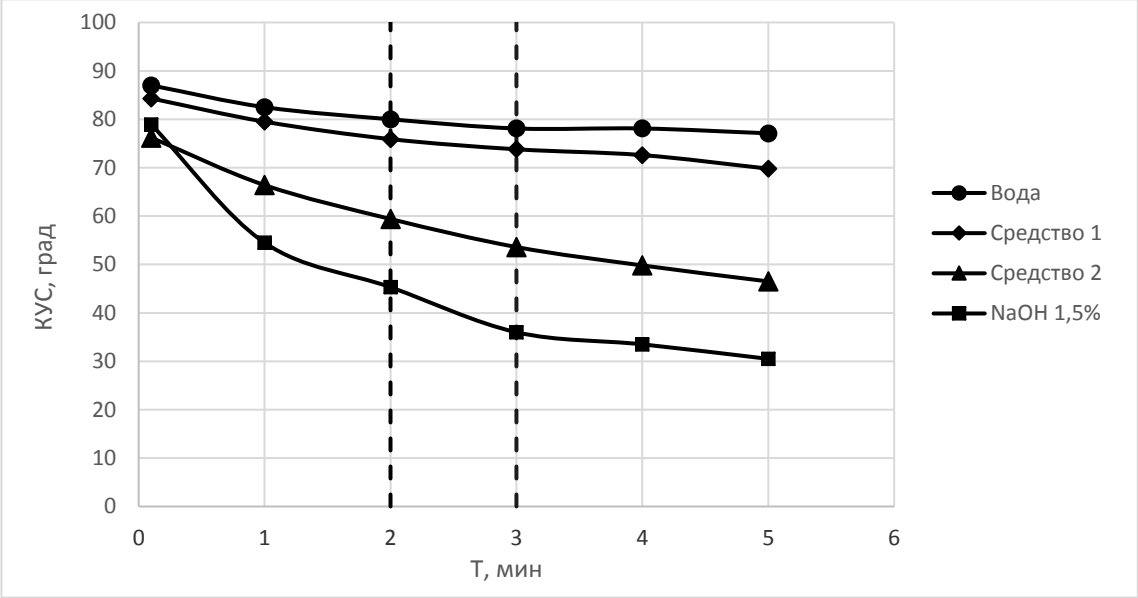


Рисунок 3.10 – Динамика изменения КУС тестируемых адгезивов на субстрате (органическом тест-загрязнении)

Основные физико-химические показатели разработанной композиции «Добавка Щ» представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - физико-химические показатели композиции «Добавка Щ»

Наименование показателей	Технические показатели
Внешний вид, цвет	Прозрачная жидкость желтого цвета
Плотность при 20°С, г/см^3	0,9 - 1,1
Показатель концентрации водородных ионов (pH) 1% водного раствора, ед.	6,5 - 8,0
Пенообразование, H_0/H_5	0,5/0

На лабораторной стендовой УФ-установке, предварительно работающей на сквашенном сгустке, были проведены контрольные мойки с использованием рабочих растворов гидроксида натрия в различных концентрациях (от 0,5 до 1,5 %) и растворами гидроксида натрия в тех же концентрациях с добавкой «Добавка Щ» в концентрации 0,05 % при температуре 30±2 °С и времени обработки (экспозиции) – 40 минут. По соотношениям производительности установки делали вывод о степени удаления органического загрязнения тестируемыми моющими растворами.

Таблица 3.12 – Результаты степени удаления органических отложений на стендовой лабораторной УФ-установке от концентраций растворов гидроксида натрия и «Добавки Щ» (0,05 %)

Моющие растворы	Степень растворения органических отложений молочного происхождения от концентрации гидроксида натрия, %				
	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5
Гидроксид натрия	32	37	42	49	52
Гидроксид натрия + «Добавка Щ» (0,05 %)	69	86	91	93	94

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности разработанной многокомпонентной рецептуры щелочного моющего средства на стендовой установке и необходимости проведения дальнейших исследований в реальных производственных условиях.

В результате экспериментов на базе исследованных ПАВ были созданы смесевые композиции активных добавок к концентрату гидроксида натрия (30-35 % основного вещества). Преимущество этих композиций состоит в том, что они могут применяться как в виде добавки путем дозированного введения (0,05±0,02 %) в рабочие растворы гидроксида натрия (1,0-1,5%), так и в концентрированный раствор (30-35 %) в концентрации 4,0-6,0 %.

3.2 Определение рационального состава кислотной моющей композиции

Наличие в отложениях на мембранах ультрафильтрационных установок минеральных веществ (солей) воды, молока и/или перерабатываемых молочных продуктов требует их удаления, так как даже незначительные их количества на поверхностях и в порах не только влияют на производительность оборудования, но и создают благоприятные условия для развития микроорганизмов. Поскольку наличие комплексообразователей в составах щелочных моющих средств не обеспечивает полного выполнения этой задачи, необходимо проведение кислотной очистки. Основу этих минеральных загрязнений составляют водонерастворимые дигидроортофосфаты, гидроортофосфаты, ортофосфаты и цитраты, растворяющиеся растворами кислотных препаратов.

Так как водные растворы большинства неорганических сильных кислот обладают плохой смачивающей способностью, как и растворы сильных щелочных электролитов, было необходимо выявить ПАВ – смачиватели, устойчивые в кислой среде. Минимальное значение показателя активности водородных ионов (pH) используемых рабочих растворов по рекомендациям изготовителей – 1,55-1,60 ед. Смачивание кислотным раствором обрабатываемой поверхности является важнейшей составляющей очищающей способности, обеспечивая наилучший доступ и более полный контакт с загрязнением. В тоже время, ПАВ должно быть индифферентно по отношению к материалам мембранных элементов (рис. 3.1), не влиять на пропускную способность и производительность.

Рекомендуемые изготовителями температурные параметры применения кислотных средств ограничены t=60 °C; оптимальные – в диапазоне 50-55 °C.

С учетом этих ограничений, из рассматриваемых ранее (таблица 3.2) были выбраны следующие ПАВ: образец 2, образец 4, образец 8, образец 12, образец 13, образец 14.

Определение поверхностного натяжения выбранных веществ (ПАВ) осуществляли методом наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера П.А.) при температуре 51±3°С. Результаты представлены на рисунке 3.11.

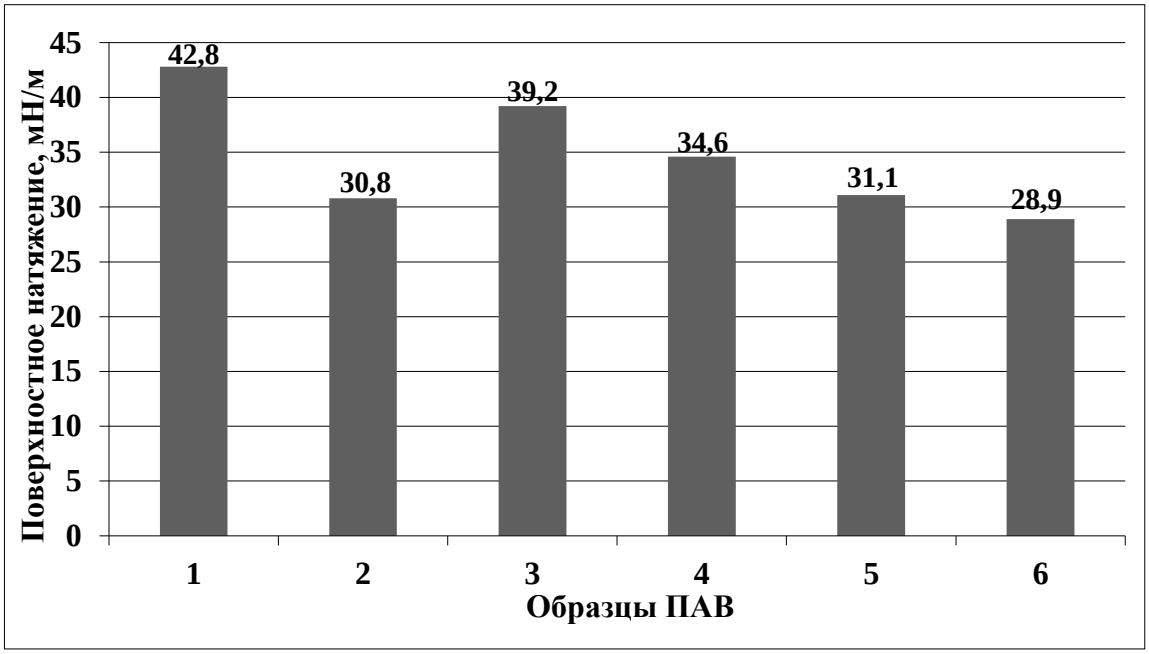


Рисунок 3.11 – Значения поверхностного натяжения веществ (ПАВ) в концентрациях 0,03 % при температуре 51±3 °С, где:
1 – образец 2; 2 – образец 12; 3 – образец 4;
4 – образец 8; 5 – образец 13; 6 – образец 14.

При повышении температур растворов представленные ПАВ показывают снижение поверхностного натяжения, что безусловно отразится на их поверхностных свойствах. Наилучшие показатели поверхностного натяжения у образца 12, образца 13 и образца 14. Необходимо отметить, что указанные вещества можно отнести к экологически безопасным на основании сертификатов (паспортов) безопасности химической продукции от изготовителей и они не классифицируются как опасные для водной среды в соответствии с ГОСТ 30333-2007 и Регламентом №1272/2008/ЕС.

В качестве основных кислотных электролитов в эксперименте использовали азотную кислоту (65 % о.в.) и её смесь с ортофосфорной кислотой (85 % о.в.) в соотношении 25:23, имеющей pH 1,0 %-ного водного

раствора - 1,65±0,10 ед. при температуре 22±2 °С. Известно, что с повышением температуры кислотного моющего раствора повышается эффективность очистки, но это не связано с его значением pH. Показатель активности водородных ионов (pH) растворов таких сильных кислот, как азотная, от температуры почти не зависит, так как содержание протонов задается количеством кислоты, которая полностью диссоциирует в растворе, а диссоциация воды дает незначительную долю ионов по сравнению с теми, что дает кислота.

В качестве смачивающих агентов использовали образец 12, образец 13 и образец 14. При введении в кислотные растворы (с массовой долей 1 %) всех образцов (0,03 %) получали однородные прозрачные стабильные жидкости. У полученных кислотных составов определяли поверхностное натяжение и КУС на субстрате – металлической тест-пластине. Полученные результаты испытуемых растворов представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Значения поверхностного натяжения, КУС и рассчитанной работы адгезии кислотных составов

Кислотные составы	Поверхностное натяжение, мН/м	КУС, º	Wa, мН/м
HNO_3	70,7 ± 1,0	62,4 ± 1,3	~ 103,4
HNO_3 + обр.12	34,6 ± 1,6	31,4 ± 1,4	~ 64,1
HNO_3 + обр.13	35,7 ± 2,1	36,1 ± 2,6	~ 64,5
HNO_3 + обр.14	43,3 ± 1,4	46,3 ± 1,6	~ 73,2
HNO_3 + H_3PO_4	73,1 ± 0,8	71,5 ± 1,9	~ 96,3
HNO_3 + H_3PO_4 + обр.12	37,2 ± 3,2	32,9 ± 1,8	~ 68,4
HNO_3 + H_3PO_4 + обр.13	37,7 ± 2,0	38,2 ± 2,0	~ 67,3
HNO_3 + H_3PO_4 + обр.14	45,5 ± 1,6	44,9 ± 1,5	~ 77,7

Анализируя полученные результаты можно отметить, что введение выбранных образцов в кислоты существенно улучшает адгезионные характеристики, что позволяет предположить более высокую очищающую

способность данных составов. По значениям рассчитанной работы адгезии (Wa) следует особо выделить влияние образца 13 и в сочетании с раствором азотной кислоты – образца 12.

В настоящее время на территории РФ не освоено производство качественных поверхностно-активных веществ (образец 12 и образец 14), поступающих по импорту, что ограничивает их внедрение изготовителями технических моющих средств. Производство вещества (образец 13) возможно на российском сырье, не требует создания специальных условий и дорогостоящего оборудования, что актуально в контексте импортозамещения.

В качестве функциональных комплексонов к неорганическим кислотам могут быть использованы органические кислоты – фосфоновая (например: ОЭДФ) и лимонная, производимые в России и Китае. С позиций доступности и целевой эффективности была выбрана лимонная кислота, как выраженный комплексообразователь, образующий хелатные комплексы с ионами кальция, магния, железа и другими.

Рациональной кислотной композицией для очистки ультрафильтрационного оборудования можно признать состав из трех кислот (азотной, ортофосфорной и лимонной) в сочетании с ПАВ – образец 13 в определенном соотношении компонентов для проведения комплексных тестовых санитарных обработок.

Учитывая требования изготовителей керамических мембранных элементов, ортофосфорная кислота была исключена из состава. В результате были составлены два кислотных концентрированных композиционных состава:

- для очистки керамических мембран ультрафильтрационных установок, представленный в таблице 3.12;
- для очистки стойких полимерных мембран (типа ПВДФ) ультрафильтрационных установок, представленный в таблице 3.13.

Таблица 3.12 - Композиционный состав кислотного моющего средства для очистки керамических мембран

Наименование компонентов	Содержание компонентов, %
Азотная кислота	28,0 - 35,0
Лимонная кислота	2,0 - 6,0
ПАВ (образец № 13)	2,0 – 4,5
Вода	До 100

Таблица 3.13 - Композиционный состав кислотного моющего средства для очистки полимерных мембран

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

Предположительные эффективные концентрации кислотных моющих рабочих растворов обеих рациональных композиций находятся в диапазоне 0,8 – 1,5 % по препарату.

3.3 Определение рационального состава ферментной моющей композиции

Исследования по созданию ферментного средства для удаления органических загрязнений с мембранных элементов проводили с учетом физических и химических видов инактивации ферментов, учитывая, что их активность зависит от pH среды и температурных параметров. Кроме этого, в экспериментах подбирали химические вещества, способные повысить

активность ферментов, так называемые «активаторы». При составлении рецептуры ферментного средства необходимо принимать во внимание такие факторы, как [48]: содержание воды в рецептуре не должно превышать 50 %, показатель активности водородных ионов раствора должен быть не выше 9 ед., предпочтителен диапазон от 7,5 до 8,5 ед., в качестве ПАВ желательно использовать неионогенные вещества. В ферментных композициях не рекомендовано применение комплексонатов, имеющие pH растворов свыше 12 ед. и использовать органическую щелочь – триэтаноламин ТЭА в количестве, более 5%.

Основным компонентом отложений на поверхности оборудования по окончании технологического процесса, как указывалось выше, являются молочные белки (казеин, глобулин, альбумин), а также, жировые отложения, т. к. ультрафильтрационный творог содержит до 4-5% жира. В связи с этим целесообразно было предварительно рассмотреть вопрос гидролиза белковой и жировой части отложения. Для этих целей были использованы три ферментных препарата, условно названные Фп (протеазы); Фл (липазы) и Фк (композиция ферментов протеолитической и липолитической активности).

Исследования протеолитической активности проводили при различных концентрациях ферментов. В качестве модельного объекта использовали белковый продукт – казеинат натрия (глава 2). Протеолитическую активность протеаз определяли при температуре 30°С и экспозициях 10, 20, 30 и 60 минут.

Результаты эксперимента при проведении контрольного и опытных анализов приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 - Зависимость протеолитической активности фермента Фп по отношению к казеинату натрия при различных экспозициях

Экспозиция, мин.	Кол-во 0,1н NaOH, мл*	Единицы протеолитической активности, е	Протеолитическая активность при введении 10 мл раствора при разведении 1:100
1	2	3	4
10	4,85-3,7=1,15	0,0787	3,935
20	4,9-3,7=1,2	0,0827	4,135

1	2	3	4
30	4,95-3,7=1,2	0,0827	4,135
60	4,95-3,7=1,25	0,867	4,335

*Примечание: количество 0,1н раствора гидроксида натрия (NaOH), пошедшего на титрование 10 мл фильтрата-контроля = 3,7 мл.

На рисунке 3.12 показана зависимость протеолитической активности Фп по отношению к казеинату натрия от экспозиции в диапазоне 10-60 минут.

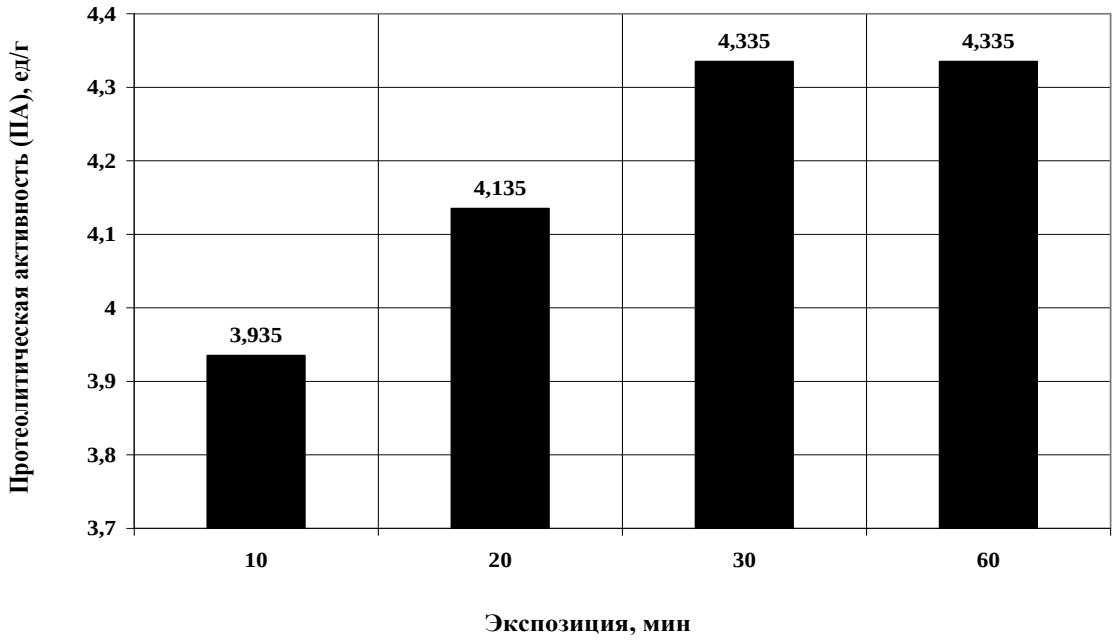


Рисунок 3.12 - Зависимость протеолитической активности Фп по отношению к казеинату натрия от экспозиции

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 3.13.

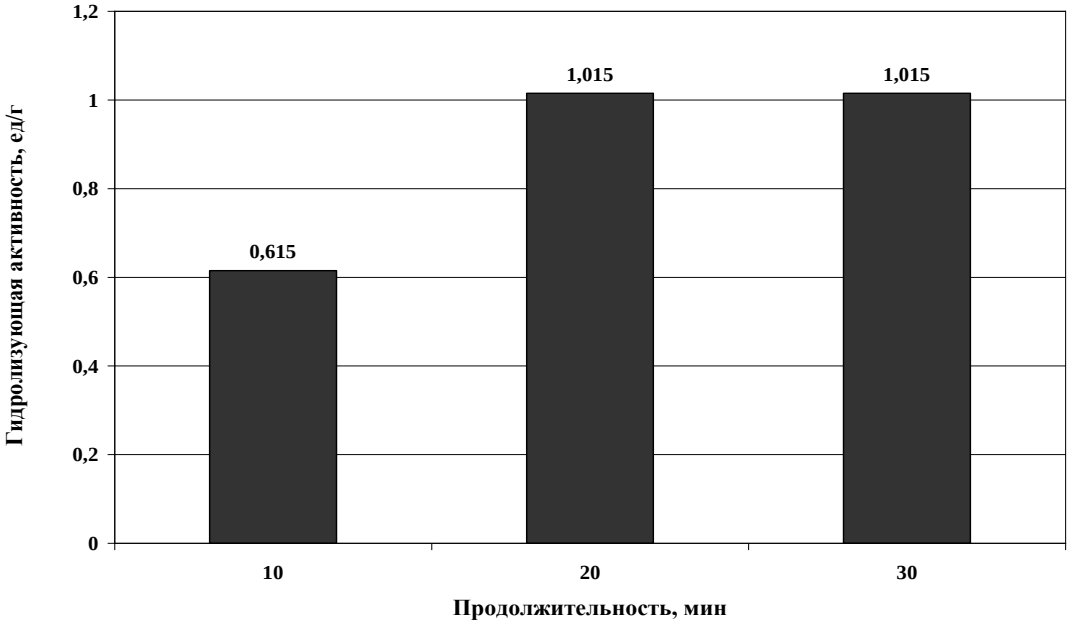


Рисунок 3.13 - Изменение гидролизующей активности Фл по отношению к молочному жиру от экспозиции

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.

Результаты исследований представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Сравнительные результаты протеолитической активности исследуемых ферментов

Экспозиция, мин.	Протеолитическая активность, ед/г		
	Фп	Фл	Фк
10	0,615	0,615	1,015
20	1,415	1,015	2,165
30	1,415	1,015	2,365
60	1,415	1,015	2,365

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

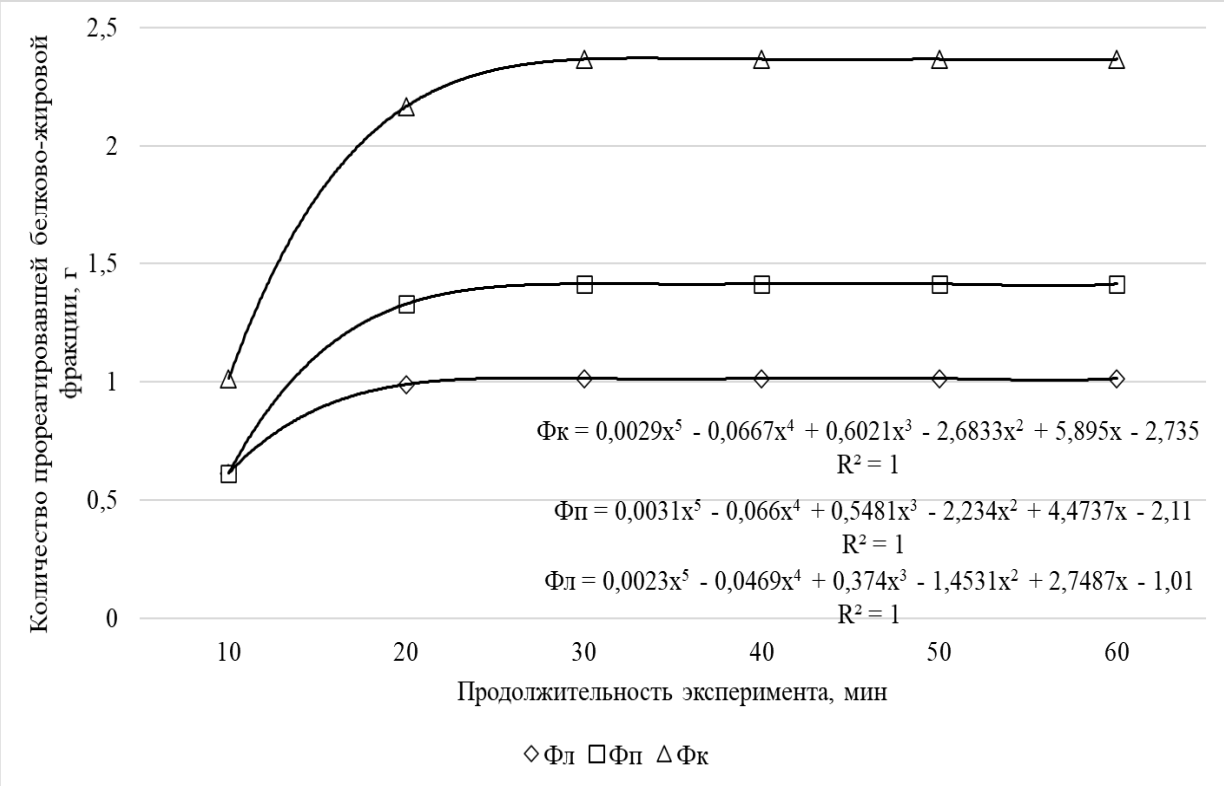


Рисунок 3.14 – Сравнительные результаты протеолитической активности Фп, Фл и Фк

С целью повышения эффективности удаления отложений с мембран в составе ферментного средства должны присутствовать активные добавки, стабилизирующие ферменты. К ним относятся борная кислота до 2,5%, формиат натрия в пределах 1-10 %, буферные агенты в виде фосфатов, цитратов и прочих комплексообразующих веществ до 0,2-5 %, хлорид кальция около 0,1% и консерванты в пределах 0,1-2,0%. Буферные агенты способствуют растворению минеральных солей молочных отложений на мембране.

На следующем этапе выявляли рациональные, так называемые «зеленые» комплексоны и ПАВ беспенного характера и, путем лабораторных исследований, определяли их количественное соотношение, обеспечивающее

необходимые показатели для выполнения поставленных задач. Протеолитическую активность ферментных композиций в смеси с различными концентрациями комплексонатов, ПАВ и стабилизаторов предварительно проводили, как указано выше с индивидуальными ферментами. Полученные результаты исследований были обработаны методами математической статистики.

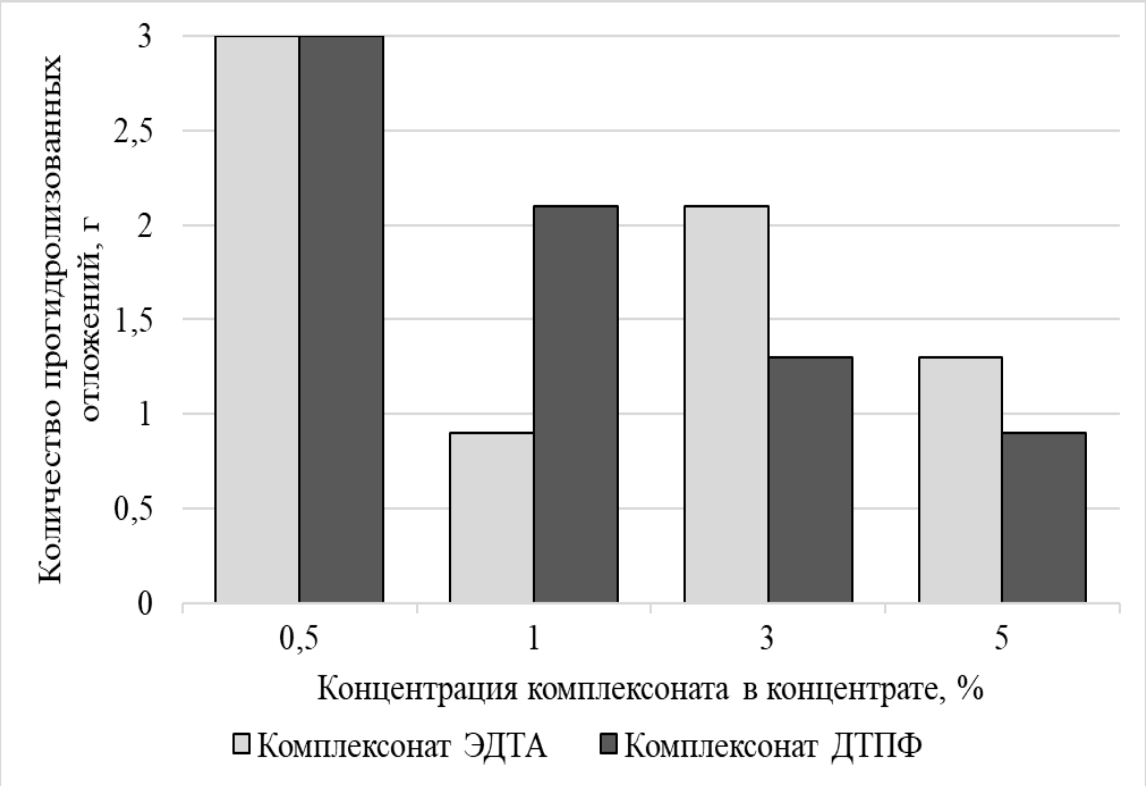


Рисунок 3.15 – Зависимость протеолитической и гидролизующей активности Фк по отношению к органическим загрязнениям от концентрации комплексонатов

В результате проведенного эксперимента установлено, что в качестве комплексообразующих реагентов следует признать комплексоны из ряда фосфонатов, в частности, комплексонат натриевая соль диэтилентриаминпентаметилфосфоновой (ДТПФ) кислоты или натриевую соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Кроме этого в качестве комплесоната можно использовать продукт из серии натриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na_2ЭДТА), имеющий значение pH 1% раствора 4,5 ед. Судя по результатам, присутствие комплексонатов в смеси с

ферментами снижает их протеолитическую активность при повышении концентрации комплексоната свыше 0,5%.

Немаловажное значение для повышения протеолитической эффективности ферментов имеет наличие в их составах ПАВ. Поскольку АПАВ склонны к образованию комплексов с Ca^{2+} и связанным с этим понижением стабильности ферментов, а КПАВ дестабилизируют их, как было показано, в главе 1, в экспериментах использовали НПАВ, к которым ферменты менее чувствительны. Именно поэтому НПАВ после комплексонов являются второй основой активных компонентов ферментных средств. Перед нами стояла задача изыскания такого вида ПАВ, который обеспечивал бы высокую степень смачивания очищаемой поверхности, являлся гидротропом в водных системах исследуемых ферментов и относился бы исключительно к низкопенным агентам. Судя по информации о свойствах ферментов для создания ферментативных моющих средств с наших позиций могут быть использованы низкопенные ПАВ из класса неионогенных, в частности: образец 8, образец 2.

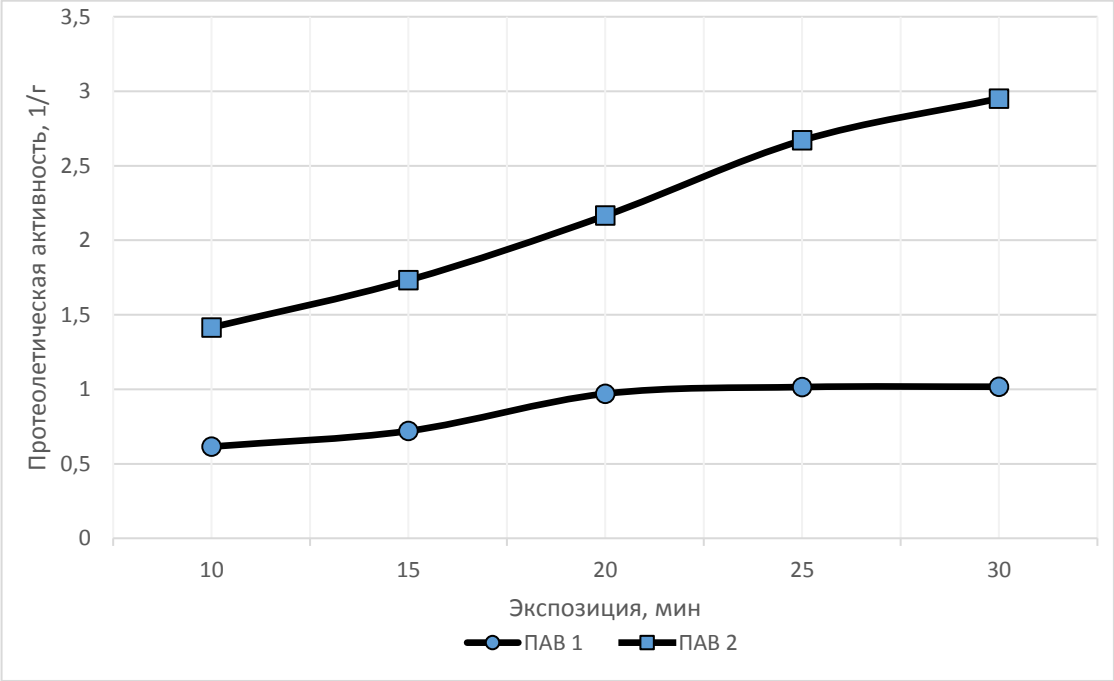


Рисунок 3.16 – Зависимость протеолитической активности Фк от вида НПАВ при экспозиции 30 минут ПАВ 1 - образец 8; ПАВ 2 – образец 2.

С учетом вышеизложенных выводов были созданы две ферментных рецептуры на основе Фк с введением комплексоната ОЭДФ и ПАВ - образец 8 (**Ф.К. 1**) и ферментная композиция 2 (**Ф.К. 2**) Фк с введением комплексоната ОЭДФ и ПАВ – образец 2).

В качестве контрольного образца рассматривали отдельный смесевой ферментный продукт Фп. Результаты сравнительных исследований представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Зависимость протеолитической активности ферментных моющих средств контрольного и созданных образцов по отношению к органическому загрязнению от экспозиции

Экспозиция, мин.	Исследуемые образцы ферментных препаратов		
	Контрольный	**Ф.К. 1**	**Ф.К. 2**
10	0,415	2,165	1,415
20	2,165	2,950	3,335
30	2,365	3,335	3,335

На базе проведенных исследований составлены рациональные рецептуры (таблица 3.17) ферментных моющих средств, включающие смесь комплексонатов, ПАВ, буферных растворов, консервантов и буферных растворов, обеспечивающих необходимую степень гидролиза органической фракции загрязнения на УФ-мембранах.

В таблице 3.17 представлены компоненты разработанных рецептур ферментных моющих средств с учетом значений pH растворов и совместимости с функциональными компонентами (ПАВ и комплексонатами).

Таблица 3.17 Принципиальный компонентный состав ферментных моющих средств Ф.К.1 и Ф.К.2

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.

Полученные данные позволили выявить рациональный состав многокомпонентного ферментного моющего средства, обеспечивающего усиление свойств ферментов для успешного гидролиза органических составляющих загрязнений, образующихся на поверхностях ультрафильтрационных мембран.

3.4 Разработка интегральной технологии санитарной обработки ультрафильтрационного оборудования

Результаты проведенных исследований по определению рациональных составов щелочного, кислотного и ферментного моющих средств позволили разработать интегральную технологию санитарной обработки ультрафильтрационного оборудования. Наименование «интегральная» использовано нами, так как данная технология представляет собой единые, неразрывно связанные операции. При этом предлагаемая технология является каскадной, поскольку эффективности удаления специфических загрязнений с поверхностей ультрафильтрационных мембран можно добиться только последовательным выполнением определенных операций в соответствии с принятым регламентом.

Одним из неотъемлемых этапов санитарной обработки является дезинфекция, которая традиционно проводится в конце процесса. Это профилактическое мероприятие направлено на гарантированное уничтожение патогенной, условно-патогенной микрофлоры, санитарно-показательных микроорганизмов и предотвращение потенциальной микробиологической контаминации выпускаемой продукции.

В настоящей работе не осуществлялись исследования по созданию рецептуры дезинфицирующего средства, но теоретически оценивалась возможность использования дезинфектантов с различными активными действующими веществами. [74,105,108]

Учитывая рекомендации изготовителей мембранных элементов, основанные на физико-химических свойствах мембран, эффективности и экологической безопасности было выбрано кислородактивное дезинфицирующее средство на основе перекиси водорода и надуксусной кислоты. Это средство представляет собой бесцветную прозрачную жидкость со специфическим уксусным запахом, хорошо растворяющуюся в воде в

любых соотношениях; содержит в качестве действующих веществ перекись водорода (H_2O_2) – 20,0±5,0 % и надуксусную кислоту ($CH_3C(O)OOH$) – 15,0±1,5 %. Показатель активности водородных ионов (pH) водного раствора средства с массовой долей 1% - 2,2±0,5 ед. Средство обладает антимикробной активностью в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий (включая бактерии группы кишечных палочек, бруцеллы, клостридии, стрептококки, стафилококки, сальмонеллы, лептоспиры, листерии, микобактерии туберкулеза (Mycobacterium terrae) и спорообразующие формы, вирусов, грибов, дрожжей, плесеней и др. Рабочие растворы достаточно быстро разлагаются на углекислый газ и воду, не оказывая негативных последствий на грунтовые воды, почву и атмосферный воздух. Эффективные и безопасные режимы применения данного средства на предприятиях молочной промышленности регламентированы органами Роспотребнадзора.

Поэтапная отработка режимов каскадной технологии санитарной обработки была отработана на стендовой лабораторной установке ВНИМИ.

Исследования показали, что результаты регенерации полимерных и керамических мембран, практически идентичны при использовании разработанных композиций для каскадной мойки, что позволило осуществить трансфер полученных данных лабораторных исследований в промышленное производство.

Мойку и регенерацию установки после работы на продукте (сквашенном творожном сгустке) проводили в следующей последовательности:

- ополаскивали контур УФ-установки водой с целью удаления остатков продукта с мембран и смачивания;

- проводили щелочную мойку рециркуляцией моющего средства (1,0-1,5 %) при температуре 70±5 ^{o}C и экспозиции 40-60 минут; щелочная мойка необходима для основного гидролиза органических отложений на мембране;

- осуществляли промывку водой от остатков щелочного моющего раствора до нейтральной реакции;

- промывали контур установки раствором кислотного моющего средства (0,5-0,8 %) методом рециркуляции при температуре 55±5 °С и экспозиции 20-30 минут с целью устранения минеральных отложений с поверхностей и из пор мембран;

- осуществляли промывку водой от остатков кислотного моющего раствора до нейтральной реакции.

Поскольку после кислотной обработки происходит незначительное сжатие пор мембран, характеризующееся снижением их водопроницаемости, для осуществления, так называемой «релаксации» (восстановления структуры мембран), рекомендуется вновь провести щелочную мойку средством в более низкой концентрации (0,5-0,8 %) при температуре 60±10 °С и экспозиции 20-30 минут. К тому же, эта процедура направлена на удаление возможных оставшихся органических загрязнений. После этого осуществляли промывку водой для удаления остаточных количеств щелочного моющего раствора до нейтральной реакции.

При достижении первоначальной производительности установки на воде на данном этапе, 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.

Технологическая схема интегральной каскадной санитарной обработки и регенерации ультрафильтрационной установки приведена на рисунке 3.17.

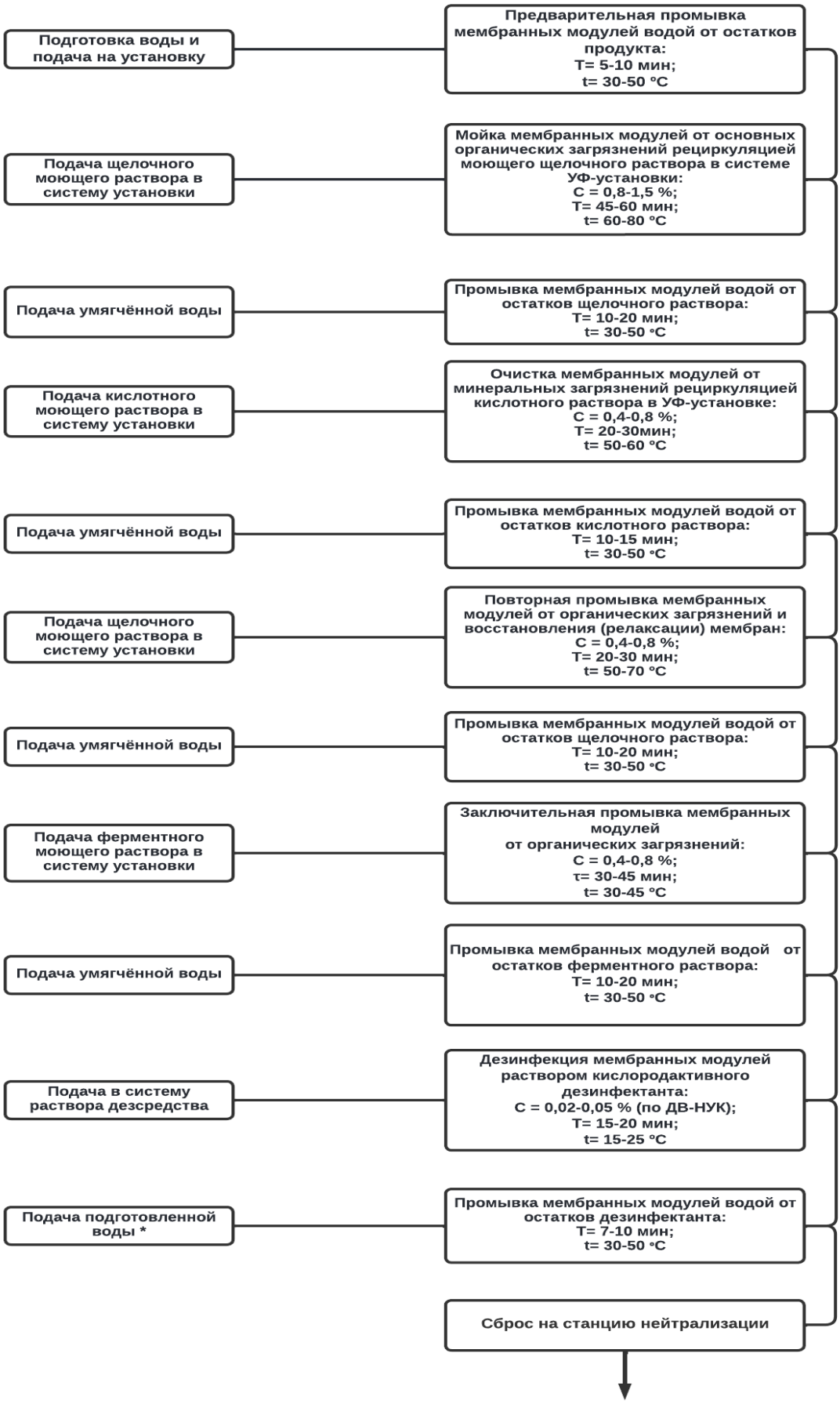


Рисунок 3.17 - Технологическая схема интегральной каскадной санитарной обработки и регенерации ультрафильтрационной установки

По результатам проведенных исследований и отработки режимов каскадной технологии санитарной обработки на стендовой лабораторной установке ВНИМИ были 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».

Исследование эффективности разработанной каскадной технологии на ультрафильтрационном оборудовании в производственных условиях

В соответствии с разработанной Инструкцией и Стандартом организации была проведена производственная апробация технологических режимов интегральной каскадной санитарной обработки и регенерации ультрафильтрационных установок в условиях ООО «Комбинат детского питания» (г. Саратов) и ОАО «Брянский городской молочный завод». Внешний вид ультрафильтрационной установки ООО «Комбинат детского питания» (г. Саратов) показан на рисунке 3.18.

Рисунок 3.18 - Внешний вид ультрафильтрационной установки

Адаптированные технологические параметры (температурные и временные режимы мойки, концентрации моющих и дезинфицирующего средств и режимы удаления остаточных количеств средств санитарной

обработки) позволили выйти на паспортную производительность установки, что свидетельствует о качественно проведенной санитарной обработке и полной регенерации мембран. Было отмечено высокое качество санитарной обработки по микробиологическим показателям, в соответствии с Методическими рекомендациями ВНИИМС №2.3.2.2327-08.

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 мембранного элемента. Однако, немаловажное значение имеет степень падения производительности УФ-установки в первые 30-60 минут. Как правило, этот показатель составлял до 30-40 % от первоначальной величины (рисунок 3.19).

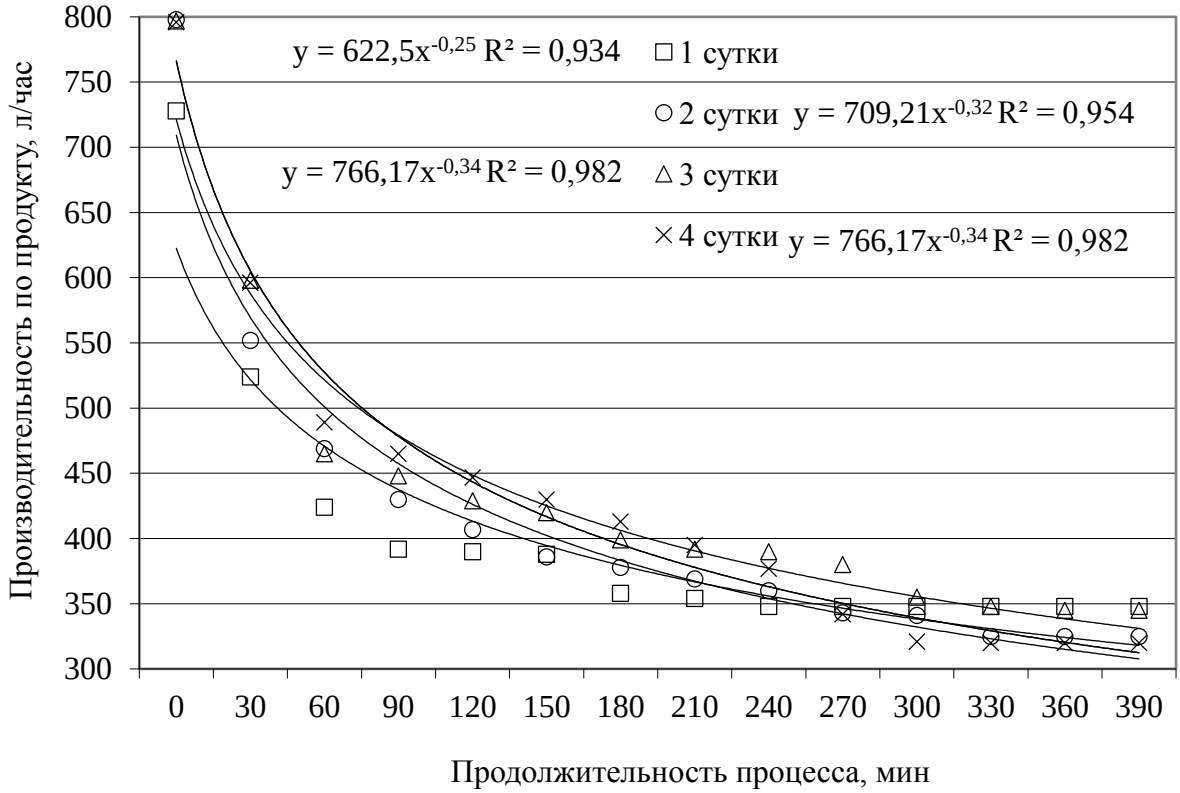


Рисунок 3.19 – Производительность УФ-установки на продукте при использовании разработанных моющих композиций

Сравнительная характеристика производительности мембранной установки при регенерации различными средствами, приведена на рисунке 3.20.

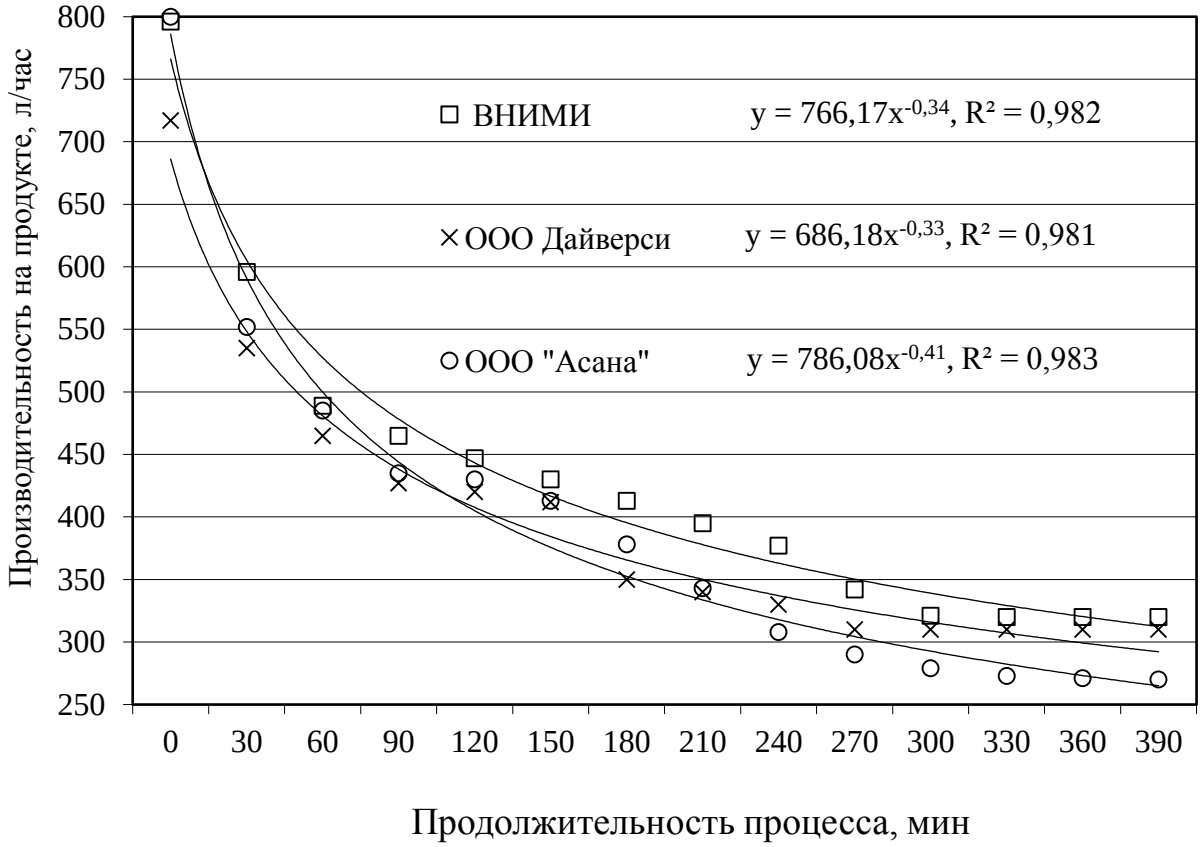


Рисунок 3.20 - Сравнительная характеристика производительности УФ-установки на подсквашенном сгустке при использовании разработанной технологии, по сравнению с существующими импортными средствами

Производственная апробация работы УФ-установки на подсквашенном сгустке при производстве творога позволила сделать вывод об эффективности регенерирующей способности композиций созданных моющих средств, не уступающих зарубежным аналогам (средства компаний ООО «Дайверси» и ООО «Асана»).

Для сравнительной оценки эффективности регенерации ($Э_р$) мембранных установок был предложен унифицированный расчетный критерий $Э_р$ (п. 2.3).

Сравнительная оценка эффективности регенерации мембран с использованием критерия $Э_р$приведена в таблице 3.18.

Таблица 3.18 Оценка эффективности регенерации мембран традиционной и разработанной системами 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
Каскадная мойка	70 ± 5	97 ± 2

Из приведенных данных следует, что эффективность регенерации мембран с использованием разработанной каскадной технологии, значительно выше, чем традиционной.

При проведении так называемой традиционной мойки использовали растворы гидроксида натрия в концентрациях 1,3-1,8 % и азотной кислоты 0,5-0,8 % с промежуточным ополаскиванием.

После проведения полного цикла интегральной каскадной мойки проводили пуск УФ-установки на воде, фиксировали её выход на паспортную производительность и приступали к технологической выработке продукта. Качество выпускаемого творога соответствовало требованиям ГОСТ 32927-2014. Межгосударственный стандарт. Творог для детского питания и ТРТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции.»

Микробиологические показатели выработанного продукта приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 Результаты микробиологической оценки творога детского, произведенного методом ультрафильтрации после регенерации мембранной установки.

Наименование показателя		Нормы для творога для детского питания (ТР ТС 033)	Выработанный творог для детского питания
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 т.ч. 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.

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 используемой литературы

1. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение Л.: Химия, 1981. – 305 с
2. Агаркова, Е.Ю. Новые технологии производства молочных продуктов, разработанные на основе баромембранных методов/ Е.Ю. Агаркова, Г.В. Фриденберг, В.Г. Будрик, К.А. Березкина // Ж. Молочная река. – 2012.- №1 (45) -С. 42-43.
3. Агаркова, Е.Ю. Белки молочной сыворотки, как источник антиоксидантных пептидов / Е.Ю. Агаркова, К.А. Рязанцева, А.Г. Кручинин // Сыроделие и маслоделие. – 2020. – № 2. – С. 38–40.
4. Алагезян, Р. Г. Моющие и дезинфицирующие средства в молочной промышленности: справочное пособие / Р.Г. Алагезян. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 166 с.;
5. Бабёнышев, С.П.: дис. доктора техн. наук/С.П. Бабёнышев Научно-технические аспекты совершенствования процесса баромембранного разделения жидких высокомолекулярных систем. – С., - 384.
6. Бартенева, О.Д. Синтез науки, теории и практики//Переработка молока. – 2011.- № 9. – С. 85-87.
7. Белов, В.В. Производство творога с применением ультрафильтрации.//Автореф. Дис. на соиск.учен. степени канд. техн. наук. 1987. – 16 с.
8. Берговин, А.М. Производство крем-сыров методом ультрафильтрации.//Переработка молока. - 2014. -№3. – С.90-91.
9. Березуцкий, В.И. Закономерности изменения температурного режима мойки молокопровода / В.И. Березуцкий, А.М. Жмырко // Совершенствование процессов и технических средств в АПК. – Зерноград, 2001. – Вып. 3. – С. 27–32

10. Боброва, А.В., Острецова Н.Г. Кисломолочные продукты на основе концентратов пахты и сыворотки/А. В. Боброва, Н. Г. Острецова//Молочная промышленность. -2019. -№ 5. - С. 54-55.
11. Бочаров, В. В. О биоразлагаемости этоксилатов высших жирных спиртов различного происхождения. Бытовая химия–2006.-№23. - С. 22.
12. Бытовая химия: [Электронный ресурс]. // ООО "Био-Хим". М., 2007-2016. URL: http//www.biokhim.com
13. Васильев, В.П. Комплексоны и комплексонаты//М., Химия, 1988. – С. 39-43.
14. Витовтов, В. А. Исследования кинетики процесса выпадения молочных осадков на рабочих поверхностях емкостей из-под молока и молочных продуктов // В кн.: Интенсификация процессов и оборудования пищевых производств. -Л., 1975. – С. 64-68.
15. Володин, Д.Н., Процессы ультрафильтрации в рентабельной технологии сыров/Д.Н.Володин, И.А.Евдокимов, И.К.Куликова /Молочная промышленность. -2019. -№ 9. - С. 18-20.
16. Володин, Д.Н., / Д.Н.Володин, В.К., В.К.Топалов, И.А.Евдокимов, И.К.Куликова/ // Молочная промышленность. -2020.- № 5. - С. 46-49.
17. Гаврилов, Г.Б., Мембранные процессы для переработки молока и сыворотки/ Г.Б.Гаврилов, Э.Ф.Кравченко, В.Г.Гаврилов .// Сыроделие и маслоделие. -2013. -№6. – С.22-23].
18. Гаврилова, Н.Б., Творожный продукт с растительными ингредиентами/ Н.Б. Гаврилова, К.Н.Щипкова //Молочная промышленность. -2019. -№ 3. - С. 20-21.
19. Гладкий, Ф. Ф. Синтез, исследование свойств и применение жидких комплексообразователей / Ф. Ф. Гладкий, Л. Г. Гасюк // Тезисы докладов YIII конференции «Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства». «Везелица», Белгород, - 1992. - С. 191.

20. Головкина, М. В., Анисимов Г.С., Везирян В.А. Ультрафильтрация в технологии молочных продуктов/ М.В.Головкина, Г.С.Анисимов, В.А.Везирян // Переработка молока.- 2012.- №8. –С.16].
21. Горбатова, К. К. Биохимия молока и молочных продуктов : учебник / К. К. Горбатова, П. И. Гунькова. - 5-е изд., перераб. и доп. - Санкт-Петербург : ГИОРД, 2021. - 336 с.
22. ГОСТ Р 51705.1 – 2001 «Управление качеством пищевых продуктов на основе принципов ХАССП».
23. Горлов, И. В. Влияние ПАВ и полиэлектролитов на дисперсность и агрегативную устойчивость суспензии неорганических солей / И. В. Горлов, А. И. Шарапанюк В. Ким, А. С. Гродский, Ю. Г. Фролов // Тезисы докладов VIII конференции «Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства». – Белгород: Везелица. – 1992. – с. 73.
24. Гостищева, Е.А., Мембранные методы в производстве творожных сыров/ М.С. Золоторёва, И.А. Евдокимов, В. М. Клепкер // Сыроделие и маслоделие. - 2013. -№4. – С.14-15.
25. Дренов, А.Н., Производство творога на мембранных установках: качественно и рентабельно/А.Н.Дренов, В.А. Лялин// Молочная промышленность. – 2013. - №1. С.-42.
26. Дубяга, В.П., Полимерные мембраны/ В.П.Дубяга, Л.П.Перепечкин, Е.Е.Каталевский// - М.: Химия. – 1981. – 231 с.
27. Дымар, О. В. Опыт научно-технологического сопровождения переработки молока и сыворотки в Республике Беларусь / О. В. Дымар и др. ; под общей редакцией О. В. Дымара. – Минск : Колорград, 2021. – 352 с.27
28. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. – М.: Химия. – 1986. – 271 с.
29. Евдокимов, И.А. Стратегия переработки молочной сыворотки в отечественных условиях. //Переработка молока. - 2009. - № 4. – С. 38-40

30. Евдокимов, И.А Обработка молочного сырья мембранными методами/И.А.Евдокимов, Д.Н. Володин, М.В. Головкина, М.С.Золотарева, В.К. Топалов, С.В. Анисимов, А.А. Везирян, В.М. Клепкер, Г.С. Анисимов //Молочная промышленность. -2012. №2. – С. 34-37.
31. Евдокимов, И.А., Мембранные технологии в молочном производстве/ И.А.Евдокимов, Д.Н. Володин, В.С.Сомов, Б.В.Чаблин, В.А.Михнева, М.С.Золотарева//Молочная промышленность.-2013. №9.-С. 25-26.
32. Евдокимов, И.А., Володин Д.Н., Топалов В.К., Михнева В.А. Деминерализованный пермеат как альтернатива молочному сахару/ И.А.Евдокимов, Д.Н. Володин, В.К.Топалов, В.А.Михнева //Молочная промышленность. - 2013. - №2. – С.38
33. Золотарёв, Н.А. Аэрированный творожный эмульсионный продукт с гидролизатом сывороточных белков / Н.А. Золотарёв, О.Б. Федотова, Е.Ю. Агаркова // Молочная промышленность. – 2018. – № 8. – С. 52–54. DOI: 10.31515/1019-89-46-2018-8-52-54.
34. Зябрев, А.Ф. Мембранные системы «БИОКОН». Применение мембранных процессов при переработке молочного сырья. //Переработка молока. – 2002. - №1. – С.10-12.
35. Зябрев, А.Ф. Ульрафильтрация молока в производстве сыров и белковых концентратов/А.Ф.Зябрев, Т.А.Кравцова//Переработка молока. – 2009. - № 2. – С. 24-26
36. Инструкция по санитарной обработке оборудования, инвентаря и тары на предприятиях молочной промышленности: Издание официальное / Ж. И. Кузина, Б. В. Маневич. – М.: ВНИМИ, – 1998. – 108 с
37. Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационной установки с использованием средств фирмы Дайверси: Издание официальное /Ж.И. Кузина, Б.В. Маневич. – М.: ФГБНУ «ВНИМИ», – 2016. – 18 с.
38. Канунникова, Е. Очистка керамических мембран в установке ультрафильтрации.// Переработка молока. – 2008. - № 12. – С. 32-33.

39. Кирюткин, Г.В. Мойка и дезинфекция технологического оборудования предприятий молочной промышленности / Г.В. Кирюткин, В.В. Молочников. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 121 с.
40. Клепкер, В.М. Производство творога. //Молочная промышленность. – 2012. -№7. – С.-
41. Компания DSS Silkeborg AS. Мембранная фильтрация – технология будущего для молочной промышленности //Переработка молока. – 2013. - № 2. – С.16-17.
42. Кравченко Э.Ф. Об эффективной переработке вторичного молочного сырья.// Молочная промышленность. – 2010. - № 12. – С.66
43. Кравченко, Э.Ф., Гаврилов Б.Г. Использование мембранных процессов в молочной промышленности/ Э.Ф.Кравченко, Г.Б.Гаврилов// Ж. Молочная река., осень , 2014. №3 (45). - С. 48-51.
44. Кролл, Я. Мембранные технологии в переработке молока.// Молочная промышленность. – 2013. -№3. – С. 18.
45. Кручинин, А.Г. Использование мембранных технологий при концентрировании вторичного молочного сырья / А.Г. Кручинин, Е.Ю. Агаркова // Переработка молока. – 2017. – № 12. – С. 54–55.
46. Кудряшов, В.Л. Разработка комплексной мембранной технологии производства протеино-лактулозной пробиотической добавки из молочной сыворотки.//Инновационные технологии в пищевой промышленности: Мат. 10-ой междунар. научно-практической конф. – 4.2. – Минск, 2001. – С. 5-11.
47. Кудряшов, В.Л. Роль и эффективность мембранных процессов при модернизации пищевой промышленности.// Пищевая промышленность. - 2012. -№ 10. – С. 14-16
48. Кузина, Ж.И. Научное обоснование и промышленная реализация инновационных технологий санитарной обработки оборудования в молочной промышленности: дис. доктора техн. наук. – М., –2010.–249 с.

49. Кузина, Ж.И., О химической стойкости полисульфоновых мембран и средствах их очистки/ Ж.И.Кузина, Н.В.Павлова, Т.В.Косьяненко, В.К.Шаталов, В.И.Долматов// Сб. научных трудов «Использование мембранных процессов при разработке технологии новых молочных продуктов», - ВНИКМИ – М. 1987. – С. 104-111.
50. Кузина, Ж.И. Водоподготовка при применении процессов ультрафильтрации молочного сырья / Ж.И. Кузина // Экспресс-информация. – Молочная промышленность. М.: АгроНИИТЭИмясомолпром. – 1987. –Вып. 2. – С 14-17.
51. Кузина, Ж.И. Изучение влияния химических веществ на степень регенерации ультрафильтрационных мембран / Ж.И. Кузина, О.П.Бурыгин, Б.В. Маневич // «Лактоза и ее производные. Кисломолочные продукты - технологии и питание". М.:2002. - С.312.
52. Кузина, Ж.И. Повышение моющей способности растворов гидроксида натрия путем введения в его растворы добавок типа «Дуксан» / Ж.И. Кузина //Форум «Молочная Индустрия - 2005». – С. 56.
53. Кузина, Ж.И., Современное состояние санитарной обработки ультрафильтрационных мембран / Ж.И. Кузина, Н.В. Павлова//. - М. АгроНИИТЭИММП. 1988. 24 с.
54. Лазарев, С.И., Мебранный метод концентрирования отходов на Бондарском сыродельном заводе/ В. Ю. Богомолов, К. К. Полянский// Сыроделие и маслоделие. - 2014. -№4. – С.34-36.
55. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – Спб.: Профессия, 2004. – 240 с.
56. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. (пер. с англ.), С-П.: Профессия, 2007. – 240 с.
57. Липатов Н.Н. Производство творога. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 270 с.

58. Липатов, Н. Н. Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов / Н. Н. Липатов, В. А. Марьин, Е. А. Фетисов. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 168 с.
59. Лялин, В.А. Установка получения творога мембранным методом для малых производств. //Молочная промышленность. -2010. –№9. – С.29.
60. Лялин, В.А., Мембранные технологии для повышения эффективности переработки молока/В.А.Лялин, М.С.Михеев//Молочная промышленность. -2018. -№ 1.-С. 36.
61. Лялин, В. А. Классификация и математическое моделирование режимов ультрафильтрации / В. А. Лялин, В. М. Старов, А. Н. Филиппов // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. - № 5. – С. 387-393.
62. Мазеева, И.А., Новации в технологии творожных продуктов/ И. А. Мазеева, И. А. Смирнова, Н. Ю. Гутов //Молочная промышленность. - 2019. -№ 3. - С. 18-19.
63. Мальцев, С.В. Что такое биопленки? /С.В. Мальцев, Г.Ш. Мансурова // Практическая медицина. – 2011. – №5. – С.5–10.
64. Маневич, Б.В. Разработка технологических режимов санитарной обработки молочного оборудования с применением жидких моющих средств. Диссертация канд. техн. наук. – Москва. – 2005. – 119 с.
65. Маневич, Б.В. Изучение влияния химических веществ на степень регенерации ультрафильтрационных мембран / Б.В. Маневич, Ж.И. Кузина, О.П. Бурыгин //Сб.материалов Всероссийской научно-практической конференции «Новое в технике и технологии производства молочных продуктов» - Адлер, 2004. – С. 101-102.
66. Махно, Г.Н. Ресурсосберегающая технология получения творога //Молочная промышленность. -2009. –№2. – С.67.
67. Мельникова, Е.И., Биологическая ценность микропартикулированных сывороточных белков/ Е.И.Мельникова, Е.Б.Станиславская, Н.А.Подгорный //Материалы 49 Отчетной научной конференции за 2010

год Воронежской государственной технологической академии, Воронеж, 2011. Ч. 1. Воронеж. 2011, с. 185. Рус. РЖ. Химия. 2013 г. 13.03-19Р1.320.

68. Мембранный аппарат: а.с. 680220 СССР. № 2409798, / Волгин В.Д., Лялин В.А., Казаков В.Б., Караваев М.Н., Кузин В.К., Растворов А.Н., Фетисов Е.А. заявл. 21.04.79 г. опубл. 30.01.83, Бюл. 4.
69. Меркулов Д.А., Ферменты и микроорганизмы в средствах бытовой химии // М., Сырьё и упаковка. – 2012. – №2. - С.52-56
70. Меркулов, Д. А. Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии. Учебное пособие / Ижевск.: Удмуртский университет. - 2013. – 110 с.
71. Миклух И.В. Переработка молочного сырья с применением ультрафильтрации. //Молочная промышленность.–2012. -№7. – С.52-53.
72. Михнева В.А., Производство сыров с применением мембранных технологий./ В.А.Михнева, М.С.Золотарева, В.К.Топалов Д.Н., Володин //Сыроделие и маслоделие.-2013. -№2. –С. 18-19.
73. МОЛОКО. Переработка и хранение: коллективная монография. - М.: Издательский дом «Типография» РАН. - 2015 г. - 480 с
74. Молочников, В. В. Основные факторы, влияющие на качество мойки и дезинфекции технологического оборудования молочной промышленности / В. В. Молочников, Ю. В. Щанов. – М.: АгроНИИТЭИ, 1989 г. – 44 с
75. Моор, В. Мойка и дезинфекция в молочном деле: пер. с немецкого / В. Моор, М. Вольтер. – М.: Пищепромиздат, 1957. – 163 с
76. Моргунова, Т.С. Исследование процесса одностадийного растворения молочного камня с поверхности теплообменного оборудования в молочной промышленности: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.18.04 / Моргунова Татьяна Семеновна. – М., 1981. – 22 с.
77. Мордвинова В.А., Разработка ресурсосберегающей технологии мягкого сыра на основе мембранной обработки молока/ В.А.Мордвинова, Г.М.Свириденко, Д.В.Остроухов, Е.Е.Ускова//Сборник материалов

Международной Недели сыроделия и маслоделия «От истоков к современности». Раздел 2.Сыроделие.Углич, 15-21 июня 2014.-С. 45-47.

78. Моющее средство «РОМ-АЦ-1» для очистки ацетатцеллюлозных мембран: а.с. 1057530 СССР. / Маневич (Кузина) Ж.И., Моргунова Т.С., Моргунов А.Н. заявл. 01.08.83г. опубл.30.11.83, Бюл. 44.
79. Моющее средство «РОМ-САФ-1» для очистки молочного оборудования: а.с. 1371047 СССР. / Маневич (Кузина) Ж.И., Моргунова Т.С. заявл. 22.02.85 г. опубл. 01.10.87. Бюл. 44.
80. Моющее средство «РОМ-СП—1» для очистки молочного оборудования: а.с. 1097664 СССР. / Моргунова Т.С., Маневич (Кузина) Ж.И., Моргунов А.Н., Павлова Н.В. заявл. 15.02.84 г. опубл. 15.06.84, Бюл. 44.
81. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.; Свитцов, А. Г. Введение в мембранные технологии / А. А. Свитцов. – М.: ДеЛи Принт, 2007. – 208 с.
82. Остроумова, Т.Л. Концентрирование компонентов молока ультрафильтрацией. //Молочная промышленность. -2007.-№3. –С.64-65.
83. Остроухов, Д.В. Ультрафильтрация – революция в производстве мягких сыров. //Сыроделие и маслоделие. -2010. - №2. – С.
84. Павлова, И.Б. Исследование формирования биопленок патогенными бактериями / И.Б. Павлова, А.Н. Антонова, Е.М. Ленченко // РЖ «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2016. – №2(18). – С.63-71.
85. Плетнёв М.Ю. Поверхностно-активные вещества и моющие композиции. – М.: Химия. – 2000. – 273 с.
86. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник/ под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.;
87. Поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А.А. Абрамзона. –Л.: Химия, 1979. – 376 с.

88. Пожидаева, Е.А., Новый творожно-растительный продукт/ Е.А.Пожидаева, Е.С.Попов,А.М. Хорпякова, М.А.Швырева //Молочная промышленность. – 2020. – № 2. – С. 63-65.
89. Полянский, К.К., Особенности эксплуатации мембранных пилотных установок для обработки молочного сырья/ К.К.Полянский, А.А.Мерзликина, А.И.Ключников, Д.В,Ключникова//Молочная промышленность. – 2019. – № 9. – С. 26-28.
90. Пономарёв, А.Н. Основные направления мембранных технологий при переработке молочной продукции / А.Н.Пономарев, А.И.Ключников, К.К.Полянский // Воронеж: Истоки. – 2011. – С. 356.
91. Пономарев, А.Н. Молочная сыворотка как сырьевой ресурс для производства / А.Н. Пономарев, Е.И. Мельникова, Е.В. Богданова // Молочная промышленность. – 2018. –№7. – С.38-39.
92. Просеков, А. Ю. Технология продуктов детского питания. Молочные продукты / А. Ю. Просеков, С. Ю. Юрьева С.Ю., Т. Л. Остроумова // учеб. пособие для студентов вузов : «Технология детского и функционального питания». – Кемерово: Кузбассвузиздат-АСТШ, 2006. – 277 с.
93. Пугачев, А. К. Переработка фторопластов в изделия: Технология и оборудование [Текст] / А. К. Пугачев, О. А. Росляков. - Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1987. - 168 с
94. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия : сборник избранных трудов академика П. А. Ребиндера / под ред. Г. И. Фукс. - М.: Наука, 1978. - 368 с.
95. Родионов, Д.А., Ультрафильтрационная установка для концентрирования молочной сыворотки/ Д.А.Родионов, С.И.Лазарев, Е.В.Эккерт, К.К.Полянский // /Молочная промышленность. -2020. -№ 1. -С. 52-53.

96. Русских, В.М. Традиционная технология творога в современном аппаратурном оформлении // Ж. Молочная промышленность. -2018. - №1. –С.18-21.
97. Рушель, Б. Новейщие мембранные технологии. //Молочная промышленность. – 2001. - №10. – С.55-56.
98. Рязанцева, К.А. Применение баромембранных процессов в технологии йогурта функциональной направленности / К.А. Рязанцева, А.Г. Кручинин, Е.Ю. Агаркова, В.Д. Харитонов // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2015. – № 5. – С. 36-41.
99. C.E. Askew, C. S.te Poele, F. Skou Мембранное титрование. / CIP-мойка на пищевых производствах //С-Пб.: Профессия, 2009. – С.225-255.
100. Свитцов, А. Г. Введение в мембранные технологии / А. А. Свитцов. – М.: ДеЛи Принт, 2007. – 208 с.
101. Смирнов, В.Б., Мембранные методы в молочной промышленности. Часть 1. Пилотные испытания как часть проектирования промышленных систем/ В.Б.Смирнов, С.Е.Царьков, И.А.Сидоркин//Молочная промышленность. -2019. -№ 5. -С. 52-53.
102. Смирнова, И.А., Молочно-белковые концентраты для молочных продуктов/ И.А.Смирнова, И.А.Мазеева, Н.Ю.Гутов//Молочная промышленность. 2019. № 6. С. 42-43.
103. Тамим, А.И. CIP – мойка на пищевых производствах. А.Тамим– Пер. с англ. Е.С. Боровиковой. – СПб.: Профессия, 2009. – 288 с.
104. Тамим, А.И. Мембранные технологии в производстве напитков и молочных продуктов. – СПб.: Профессия, 2016. – 420 с.
105. Ушакова, В.Н. Мойка и дезинфекция. Пищевая промышленность, торговля, общественное питание. – СПб.: Профессия, - 2009. – 288 с.
106. Ушаков, Ю.А. Инженерные методы обеспечения качества молока: автореф. дис. … д-ра техн. наук: 05.20.01 / Ушаков Юрий Андреевич. – Оренбург, 2011. – 35 с.

107. Фетисов,Е.А., Мембранные и молекулярно-ситовые методы переработки молока/ Е.А.Фетисов, А.П.Чагаровский// - М.: ВО «Агропромиздат», 1991. – 272 с.
108. Ханумян, А.А. Особенности мойки установок мембранной фильтрации. // Переработка молока. – 2010. - № 3. – С.56-57.
109. Харитонов, В.Д., Современные мембранные технологии для производства высококачественных молочных продуктов/ В.Д.Харитонов, С.Е.Димитриева, Г.В.Фриденберг, С.А.Анисимов, А.Ф.Зябрев, Т.А.Кравцова, Н.В.Горячий// Материалы международной научно-практической конференции. /Молочная индустрия. – 2009. – М.:АНО «Молочная промышленность». – 2009. – С.90.
110. Харитонов, В.Д., Принцип рациональности применения мембранных процессов/В.Д.Харитонов, С.Е.Димитриева, Г.В.Фриденберг, Г.А.Донская, А.Н.Петров, Т.Е.Блинова, Е.Ю. Агаркова, П.Н.Сперанский // Молочная промышленность. – 2009. - № 12. - С. 51-52
111. Харитонов, В.Д. Глубокая переработка молочного сырья и вторичных ресурсов / В.Д. Харитонов // Молочная промышленность. – 2018. – № 6. – С. 30–31.
112. Храмцов, А.Г., Альтернативные варианты промышленной переработки молочной сыворотки/А.Г.Храмцов, П.Г.Нестеренко, И.А.Евдокимов, С.А.Рябцева, А.Д.Лодыгин //Молочная промышленность. – 2014. -№11. - С.44-48.
113. Цюльсдорф, М. Применение моющих и дезинфицирующих средств в молочной промышленности / М. Цюльсдорф – Л.: Химия, 1975. – 41 с.
114. Чернявский В.И. Бактериальные биопленки и инфекции // Annals of Mechnikov Institute. – 2013. – №1. – С. 86–90.
115. Шушпанников, А.С.,Исследование конструктивных и режимных параметров ультрафильтрационного аппарата при концентрировании обезжиренного молока/Б.А.Лобасенко, Р.В.Котляров//Техника и технология пищевых производств. – 2013. -№3. – С. 85-89.

116. Assessment Report: Tetrasodium Ethylenediaminetetraacetate (NafiDTA). 1st Priority List, Final Report. Germany. / – Vol.1. – №. 64. – 2004.
117. Bhattacharjee S. Studies on the fractionation of β-lactoglobulin from casein whey using ultrafiltration and ion-exchange membrane chromatography / Bhattacharjee C., Datta S. // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 275. – №. 1-2. – p. 141-150.
118. De Boer R. Membrane processes in the dairy industry: State of the art / De Boer R., Hiddink J. // Desalination. – 1980. – Vol. 35. – p. 169-192.
119. Boerlage S. F. E. Scaling and Particulate Fouling in Membrane Filtration Systems: PhD thesis International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering. Delft. – 2001.
120. Boom J. P. Reuse of cooling water for production of process water: pilot study and realisation of a full scale installation // Proceedings of the 4th Aachener Tagung Siedlungswas-serwirtschaft und Verfahrenstechnik. – Aachen (Germany) – 2001. – Vol. 5.
121. Brans G. Evaluation of microsieve membrane design / Brans G., Kromkamp J., Pек N., Gielen J., Heck J., van Rijn C. J. M., van der Sman, R. G. M., Schroen C. G. P. H., Boom R.M. // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 278. – p. 344-348.
122. Business and industry: food and drink / Environment Agency [http://www.environment-agen-cy.gov.uk/business/4443 04/4443 64, version= 1 &lang=_e)
123. Cheryan M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. // Lancaster: Technogic Publishing. – 1998.
124. Cleang B.L. A two-stage ultrafiltration process for fractionation of whey protein isolate / Cleang B.L., Zydney A.L. // Journal of Membrane Science. – 2004. – Vol. 231. – p. 159-167.
125. Cleang B.L. Separation of α-lactalbumin and β-lactoglobulin using membrane ultrafiltration / Cleang B.L., Zyndey A.L. // Biotechnology Bioengineering. – 2003. – Vol. 83. – p. 201-209.

126. Dairy Processing Handbook / Tetra Pak Processing Systems A/B // Lund (Sweden). – 2003.
127. Doyen W. D. A. M. Membraanfiltratie / Proceedings PAO cursus Effluent van de toekomst. // Delft (the Netherlands). – 2003.
128. Eide M.H. Life cycle assessment (LCA) of cleaning-in-place processes in dairies. / Eide MH, Homleid JP, Mattsson B. // Lebensm-Wiss Technol. – 2003. –Vol.36. – p.303–314.
129. Fenton-May R. I. Concentration and Fractionalion of Skimmilk by Reveres Osmosis and Ultrafiltration / Fenton-May R. I., Hile C. G., Amundson C. H. // Journal Dairy Scienes. – 1972. – Vol.55. – №. 11. – p. 1561-1566.
130. Flemming H.C. Biofouling bei Membranprozessen. // Berlin: Springer-Verlag. – 1995.
131. Flint S. H. Removal and inactivation of thermo-resistant streptococci colonising stainless steel // International Dairy Journal. – 1999. – Vol. 9. – №. 7. – p. 429-436.
132. Forbes F. Considerations in the optimization of ultrafiltration.// Journal Chemistry – 1972. –№. 257. –P. 29-34.
133. i Nogué M. G. Inorganic and polymeric microsieves: strategies to reduce fouling // Enschede – 2005.
134. https://dairyprocessinghandbook.tetrapak.com/ru/chapter/biohimiya-moloka / Биохимия молока. Глава 2. Dairy Processing Handbook [Электронный ресурс] // – Режим доступа: – 17.11.15.
135. Integrated Pollution Prevention and Control: A Practical Guide / Department for Environment, Food and Rural Affairs. — 4th ed. — London, 2005. — P. 1-132.
136. Johansen C. Enzymatic removal and disinfection of bacterial biofilms / Johansen C., Falholt P., Gram L. // Applied and environmental microbiology. – 1997. – Vol. 63. – №. 9. – p. 3724-3728.
137. Kharitonov, V.D. Changes in physico-chemical properties of milk under ultraviolet radiation / V.D. Kharitonov, N.E. Sherstneva, D.V. Kharitonov,

E.A. Yurova, V.P. Kurchenko // Foods and raw materials. – 2019. – Vol. 7. – Iss.1, 2019. – p.161–167.

138. Kulozik U. Biofilm formation / Kulozik U., Roginsky H., Fuquay J., Fox P. // Encyclopedia of dairy sciences. Academic Press. – p. 152–156.
139. Kyllönen H. Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater / Kyllonen H., Pirkonen P., Nystrom M., Nuortila-Jokinen J., Gronroos A. // Ultrasonics sonochemistry. – 2006. – Vol. 13. – №. 4. – p. 295-302.
140. Laine J. M. Understanding membrane fouling: a review of over a decade of research / Laine J.M., Campos C., Baudin I., Janex M.L. // Water Science and Technology: Water Supply. – 2003. – Vol. 3. – №. 5-6. – p. 155-164.
141. Lee D.N. Scanning electron microscope studies of membrane deposits from whey ultrafiltration / Lee D.N., Miranda M.G., Merson R.L. // International Journal of Food Science & Technology. – 1975. – Vol. 10. – №. 2. – p. 139-146.
142. Lequette Y. Using enzymes to remove biofilms of bacterial isolates sampled in the food-industry / Lequette Y., Boels G., Clarisse M., Faille C. // Biofouling. – 2010. – Vol. 26. – №. 4. – p. 421-431.
143. Lim T.N. Role of Reverse Osmosis of cottage Cheese Whey / Lim T.N., Dunkby W.L., Merson R.L. // Dairy Science Journal. –1971. –Vol. 54. –№ 3. –p. 306-311.
144. Li X.Z. Enhanced benzaldehyde tolerance in Zymomonas mobilis biofilms and the potential of biofilm applications in fine-chemical production // Applied and environmental microbiology. – 2006. – Vol. 72. – №. 2. – p. 1639-1644.
145. Mulder M. Basic principles of membrane technology / Mulder M., Mulder J. // Springer science & business media. – 1996.
146. Muller A. Ultrafiltration modes of operation for the separation of б-lactalbumin from acid casein whey / Muller A., Daufin H.G., Caufer B. // Journal of Membrane Science. – 1999. – Vol. 153. – №. 1. – p. 9-21.

147. Muthukumaran S. The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes / Muthukumarana S., Kentisha S., Lalchandania S., Ashokkumarb M., Mawsonc R., Stevensa G. W., Grieserb F. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2005. – Vol. 12. – №. 1-2. – p. 29-35.
148. Nielsen W. K. Membrane Filtration // Invenysy. – APV Systems. – 2000.
149. Nisbet T. J. Observations on the fouling of polysulphone ultrafiltration membranes by acid whey / Nisbet T. J., Thorn T. M., Wood P. W. // New Zealand Journal of Dairy science and technology. – 1981.
150. Novozymes. The detergent that lets consumers save as they wash // Biotimes. – 1991.
151. Novozymes. Industrial Biotechnology. Bio Innovation: [Электронный ресурс]. 2016. URL: http//www.novozymes.com.
152. Outinen M. Fractionation of proteins from whey With different pilot scale processes / Outinen M., Tossavainen O., Koskela P., Rantamaki P., Syvaoja E.L., Antila P., Kankare V. // Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie. – 1996. – Vol. 29. – p. 411-417.
153. Parkar S.G. Evaluation of the effect of cleaning regimes on biofilms of thermophilic bacilli on stainless steel / Parkar S.G., Flint S. H., Brooks, J.D. // Journal of Applied Microbiology. –2005. –Vol. 96. – p. 110–16.
154. Rosche B. Microbial biofilms: a concept for industrial catalysis? //Trends in biotechnology. – 2009. – Vol. 27. – №. 11. – p. 636-643.
155. Schafer T. Enzymes for technical applications / Schafer T., Kirk O., Borchert T. V., Fuglsang C. C, Pedersen S., Salmon S., Olsen H. S., Dein-hammer R., Lund H. // Biopolymers – Vol. 7: Polyamides and Complex Proteinaceous Materials – №. 1 – p. 377
156. Syrios A. A comparison of reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration as concentration processes for skim milk prior to drying / Syrios A., Faka M., Grandison A. S., Lewis M. J. // International Journal of Dairy Technology. – 2011. –Vol. 64. – p. 467-472.

157. Song L. Theory of concentration polarization in crossflow filtration / Song L., Elimelech M. // Journal of Chemical Society: Faraday Transactions. –1995. – Vol. 91. – p. 3389-3398.
158. Te Poele S. Foulants in Ultrafiltration of WWTP Effluent: PhD thesis / Delft. University of Technology. – 2005.
159. Teh K.H. Enzymes produced by bacteria within biofilms of dairy origin and their effect on dairy products. // Massey University. – 2006.
160. Teh K.H. Biofilm – an unrecognised source of spoilage enzymes in dairy products? / Teh K.H., Flint S., Palmer J., Andrewes P., Bremer P., Lindsay D. // International Dairy Journal. –2014. – Vol. 34. – p. 32–40.
161. Teh K.H. Thermo-resistant enzyme producing bacteria isolated from the internal surfaces of raw milk tankers / Teh K.H., Flint S., Palmer J., Andrewes P., Bremer P., Lindsay D. // International Dairy Journal. – 2011. –Vol. 21. – p. 742.
162. Torkova, A. Cheese Whey Catalytic Conversion For Obtaining a Bioactive Hydrolysate With Reduced Antigenicity / A. Torkova, K. Ryazantzeva, E.Y. Agarkova, M. Tsentalovich, A. Kruchinin, T.V. Fedorova // Current Research in Nutrition and Food Science. – 2016. – Vol. 4(SI. 2). – p. 182–196.
163. Van Ginkel C. G. Biological removal of EDTA in conventional activated-sludge plant operated under alkaline conditions / Van Ginkel C. G., Vandenbroucke K. L., Stroo C. A. // Bioresource Technology. – 1977. – Vol.59. – p. 151-155.
164. Wang Z.W. Potential of biofilm-based biofuel production // Applied Microbiology and Biotechnology. – Vol. 83. – p. 1–18.
165. Yu G.H. Enzyme activities in activated sludge flocs / Yu G.H., He P.J., Shao L.M., Lee D.J. // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2007. – Vol.77. –p. 605.
166. Zyndey A.L. Protein separations using membrane filtration: new opportunities for whey fractionation // International Dairy Journal. – 1998. – Vol. 8. – p. 243-250.

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;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

НТА – нитрилотриуксусная кислота;

ЧАС- четвертичное аммониевое соединение;

ОЭДФ – оксиэтилидендифосфоновая кислота;

ДТПФ – диэтилентриамин-пентаметилфосфоновая кислота;

КМАФАнМ – количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов;

КОЕ – колониеобразующая единица;

БГКП – бактерии группы кишечных палочек

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ" (ФГБНУ "ВНИМИ")

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ФГБНУ «ВНИМИ»,
_____ Д.В. Харитонов
"12" 12 2014 г.

ИНСТРУКЦИЯ

по санитарной обработке ультрафильтрационных установок, укомплектованных керамическими мембранами трубчатого типа

РАЗРАБОТАНО:
Главный научный сотрудник
лаборатории санитарной
обработки оборудования
ФГБНУ «ВНИМИ», д.т.н.
_____ Ж.И. Кузина
"14" 12 2014г.

Зав. лабораторией санитарной
обработки оборудования
ФГБНУ «ВНИМИ», к.т.н.
_____ Б.В. Маневич
"17" 12 2014г.

Младший научный сотрудник
лаборатории санитарной
обработки оборудования
ФГБНУ «ВНИМИ»
_____ Е.Б. Маневич
"17" 12 2014 г.

Москва, 2014 г.

Приложение 2

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (ФГАНУ «ВНИМИ»)

ВНИМИ

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ **СТО 00419785–059–2021**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГАНУ «ВНИМИ»
_____ А.Г. Галстян
«11» ____ 2021 г.

ИНСТРУКЦИЯ ПО САНИТАРНОЙ ОБРАБОТКЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

РАЗРАБОТАНО
Младший научный сотрудник
лаборатории санитарной обработки
оборудования
_____ Е.Б. Харитонова

Ведущий научный сотрудник
лаборатории технологии молочно-
белковых концентратов, пищевых добавок
и производства продуктов на их основе
_____ О.Б. Федотова

Москва
2021

Приложение 3

ООО «Комбинат детского питания»

410080. Россия, г. Саратов, Сокурский тракт

Главный инженер

Ковалевский Д.Н.

«23» декабря 2015 г.

Акт

О внедрении научно-исследовательской работы

В рамках диссертационной работы по теме «Совершенствование технологии регенерации мембран ультрафильтрационных установок в переработке молочных продуктов» младшего научного сотрудника ФГАНУ «ВНИМИ» Харитоновой Е.Б. внедрены результаты научной деятельности.

В декабре 2015 г. на ООО «Комбинат детского питания» проводились тестовые санитарные обработки ультрафильтрационного оборудования и внедрены режимы регенерации линии ультрафильтрации в соответствии с Инструкцией по санитарной обработке ультрафильтрационных установок, укомплектованных керамическими мембранами трубчатого типа, (Москва, 2014 г.).

При участии Харитоновой Е.Б. были адаптированы технологические параметры к производственным условиям: температурные и временные режимы мойки, концентрации моющих и дезинфицирующего средств, режимы удаления остаточных количеств средств санитарной обработки.

Режимы регенерации ультрафильтрационной установки позволяли выйти на регламентированные режимы производительности для выпуска качественной и безопасной продукции творог ультрафильтрованный по ТУ 10.51.40-040-50179010-2009 в соответствии с ТР ТС 021/ 2011 «О

безопасности пищевой продукции» и ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции».

Зав. лабораторией Ульченко Л.М.

Мл. научный сотрудник
ФГАНУ «ВНИМИ» Харитонова Е.Б.

Старший научный сотрудник,
д.т.н. Кузина Ж.И.

Приложение 4

Утверждаю:
Генеральный директор
ОАО «Брянский гормолзавод»
_____ Д.В. Цуркан

АКТ
Проведения тестовой санитарной обработки ультрафильтрационного оборудования, используемого для производства детского творога

15 февраля 2022 г. г. Брянск

От ОАО «Брянский гормолзавод»:

Директор по качеству – Гудкова Виктория Николаевна

Руководитель ОКК – Кротикова Ирина Владимировна

От ФГАНУ «ВНИМИ»

Зав. лабораторией санитарной обработки оборудования, к.т.н. Маневич Б.В.

Младший научный сотрудник санитарной обработки оборудования – Харитонова Е.Б.

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что на ОАО «Брянский гормолзавод» 15 февраля 2022 г. осуществлена тестовая санитарная обработка технологической линии по производству детского творога методом ультрафильтрации (УФ).

Обработка проведена в соответствии со Стандартом организации СТО 00419785-059-2021 «Инструкция по санитарной обработке ультрафильтрационных установок для молочной продукции» была проведена каскадная многостадийная мойка рабочими растворами представленных образцов моющих средств с целью регенерации УФ-оборудования.

Для щелочной мойки применяли моющую композицию на основе гидроксида натрия с рядом функциональных компонентов (оптимизированной смесью ПАВ и комплексоната). В качестве кислотного моющего средства использовали препарат на основе смеси азотной и ортофосфорной кислот с органической кислотой в качестве комплексона и ПАВ. Ферментная мойка осуществлялась средством на основе смеси протеаз с функциональными добавками, а заключительная стадия санитарной обработки – дезинфекция проводилась рабочим раствором кислородактивного дезинфектанта на основе перекиси водорода и надуксусной кислоты в регламентированных Роспотребнадзором режимах.

Представителями ФГАНУ «ВНИМИ» были адаптированы предложенные технологические параметры к производственным условиям предприятия: температурные и временные режимы мойки, концентрации моющих и дезинфицирующего средств и режимы удаления остаточных количеств средств санитарной обработки.

Обработка мембранного оборудования осуществлялась после выработки детского творога. Общее время обработки составило 3 часа 20 мин.

Осуществлен контроль остаточного количества моющих средств – не обнаружено.

Проведена оценка смывов с оборудования по микробиологическим показателям, в соответствии с Методическими рекомендациями ВНИИМС №2.3.2.2327-08.

После обработки проведен пуск Уф-установки на воде, который показал выход ее на паспортную производительность.

Отмечено высокое качество санитарной обработки оборудования и регенерации мембран.

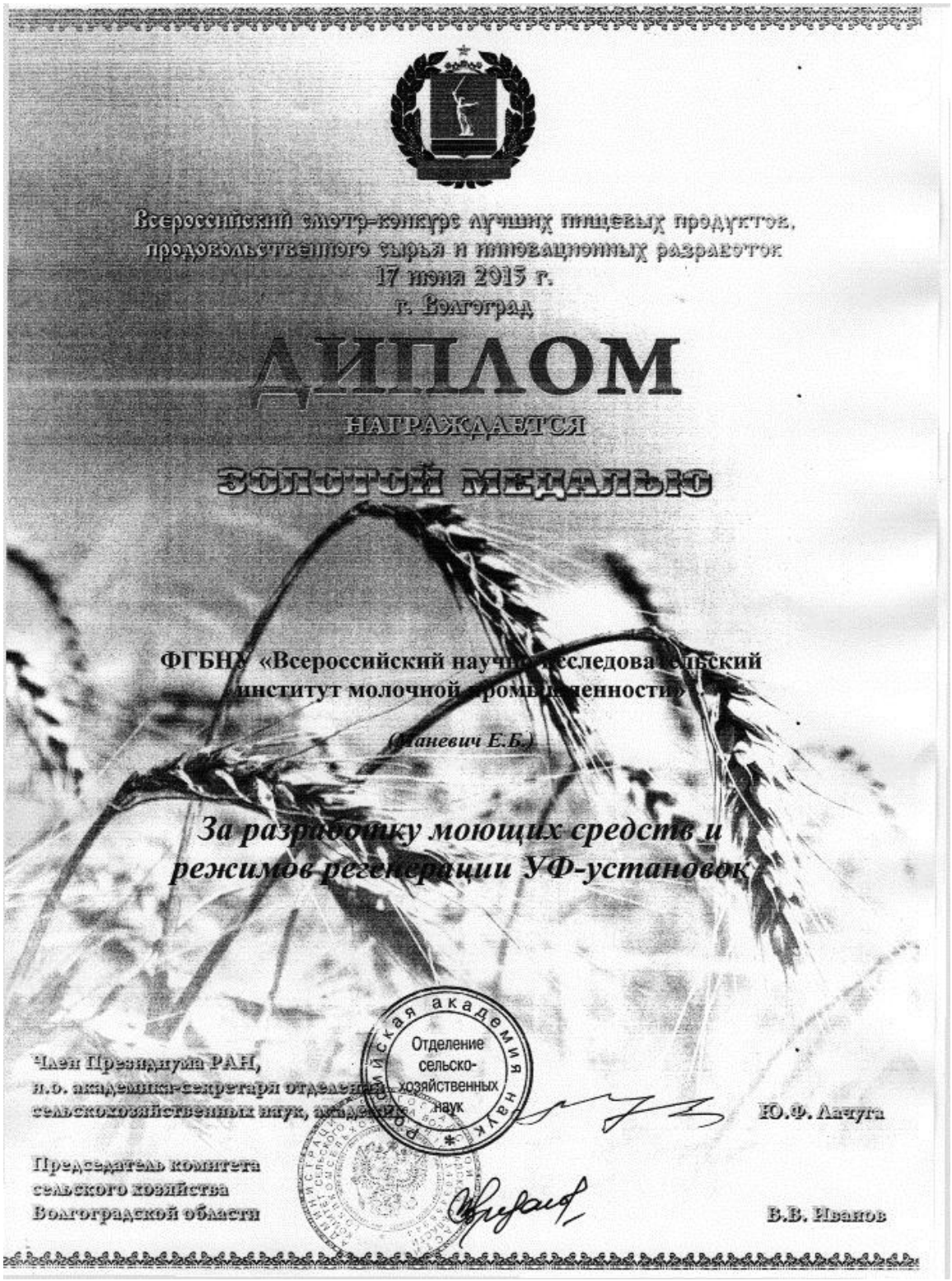
_____ Гудкова В. Н.

_____ Кротикова И. В.

_____ Маневич Б.В.

_____ Харитонова Е.Б.

Приложение 5



Всероссийский смотр-конкурс лучших пищевых продуктов, продовольственного сырья и инновационных разработок
17 июня 2015 г.
г. Волгоград

ДИПЛОМ

НАГРАЖДАЕТСЯ

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности»

(Станевич Е.Б.)

За разработку моющих средств и режимов регенерации УФ-установок

Российская академия наук
Отделение сельскохозяйственных наук

Член Президиума РАН,
и.о. академика-секретаря отделения сельскохозяйственных наук, академик РАН — Ю.Ф. Лачуга

Председатель комитета сельского хозяйства Волгоградской области — В.В. Иванов