SAT-LCR-2-BFT(R)-06

# COMPOSITION AND SOLUBILITY OF FOULING IN MILK PROCESSING INSTALLATIONS

**Prof. Stefan Stefanov, PhD**
Department of Machine and Apparatus in Food Industry,
University of Food Technologies, Bulgaria
Tel.: +0035932603814
E-mail: stvstefanov@yahoo.com

**Assis. Prof. Yordanka Stefanova, PhD**
Department of General and inorganic chemistry with chemistry education,
"Paisii Hilendarski" Univesity of Plovdiv
Phone: +35932 261203
E-mail: jorpste@yahoo.com

**Assoc. Prof. Sneganka Atanasova, PhD**
Department of Technical Mechanics and Mechanical Engineering,
University of Food Technologies, Bulgaria
Tel.: +0035932603823
E-mail: sneja_atan@yahoo.com

**Mag. Eng. Galina Angelovd, PhD Student**
Department of Machine and Apparatus in Food Industry,
University of Food Technologies, Bulgaria
Tel.: +0035932603814
E-mail: galina2411@abv.bg

**Abstract:** *Fouling in technological equipment for food production is the accumulation of substances of different origins in the process of operation. They are undesirable because they cause a deterioration in the performance of the equipment, lead to the production of poor quality food, increase energy costs, cause damage, and so on. Removal of dirt is an important stage in the operation of the equipment, which is associated with extra costs. In order for this process to be effective, it is necessary to pre-study the composition and structure of the contamination and subsequently solve the problem of their removal. The article reviews the literature sources describing the dirt obtained from milk processing, the elements of the installations suffering most of them, their structure and composition, the factors influencing the accumulation of pollution, the ways of determining the degree of contamination and the methods used to reduce and eliminate them.*

***Keywords:*** *Fouling, Milk, Milk Plants, Milk Stone, Scale, Deposits.*

## ВЪВЕДЕНИЕ

Производството на мляко в световен мащаб възлиза на повече от 800 милиона тона годишно, от които приблизително 650 милиона са краве мляко. Качеството и безопасността му, както и на млечните продукти, произвеждани от него, до голяма степен зависят от хигиенното състояние на технологичното оборудване. Причината за проблемите често е недостатъчно доброто измиване и дезинфекция на оборудването.

Влиянието на замърсяванията в технологичното оборудване за преработване на мляко върху качеството и безопасността на крайния продукт и ефективността на протичащите процеси е обект на изучаване отдавна. Свидетелство за това са работите на редица изследователи в миналото, като работата на Magee и Harvey (1926), в която се изследва влиянието на термичната обработка на мляко върху замърсяванията.

**Загуби причинени от необходимостта от миене и дезинфекция в процеса на производство на мляко и млечни продукти**

Ежегодно световната млечна промишленост изразходва огромни средства за миене и дезинфекция на инсталациите за преработване на мляко и производство на различни млечни продукти. В млекопреработвателната промишленост замърсяването и последващото почистване на технологичното оборудване възлиза на около 80% от общите производствени разходи (Bansal and Chen, 2006). Данните за загубите в отделни държави са различни, но изчислени спрямо брутния национален продукт са в порядъка на 0.1-0.3%. Проблемите се задълбочават с необходимостта от използване на съответните устройства и свързаните с това допълнителни разходи за пречиствателни станции към предприятията. Наличието на пречиствателни станции не премахва напълно екологичните проблеми.

Като цяло разходите, причинени от замърсяване, включват (Bott, 2011):

I. Капиталови разходи: увеличаване на площта и включване на допълнителни елементи в инсталациите за преработване на мляко;

II. Разходи за осигуряване на допълнително оборудване за почистване на преработвателното предприятие;

III. Загуба на време в резултат на престой на инсталацията за нейното почистване;

IV. Увеличаване на разходите за топлинна енергия за стерилизация на оборудването и експлоатация на инсталацията по време на почистване;

V. Разходи за почистващи и дезинфектиращи средства и вода като разтворител и миещо средство и пара като източник на енергия за стерилизация на оборудването;

VI. Разходи за изхвърляне или преработка с цел повторно използване на почистващи средства и обработка на отпадни води;

VII. Оперативни разходи за съоръжения и консумативи за предотвратяване на замърсяването (Bott, 2011).

**Състав на отлаганията (замърсяванията) в технологичното оборудване**

Замърсяването е образуване и натрупване на нежелани отлагания върху повърхностите на топлообменниците (Bott, 1995).

Съставът на замърсяванията в технологичното оборудване за производство на хранителни продукти е конкретно свързан с характеристиките на преработваните суровини и полученият хранителен продукт и параметрите на процесите, които се прилагат спрямо тях. Степента на замърсяване на обработващото оборудване (Burton, 1967 и Grandison, 1988) е зависима от сезона.

Основно замърсяванията в технологичното оборудване са изградени от органични и неорганични вещества. Органичните вещества образуват така нареченият биофилм или биозамърсявания върху всяка повърхност. Биофилми или биологично замърсяване са матрично включените бактериални популации, прилепнали една към друга и/или към повърхности (Costerton et al., 1995).

Микробните биофилми, които се образуват на всички видове повърхности на технологичните системи в млечната промишленост и в млекопроизводителните предприятия, оказват неблагоприятно въздействие върху качеството и безопасността на крайните продукти, т.е. както храните, така и суровините, използвани за тяхното производство (Vlková et al, 2016). Фактът, че редица микроорганизми са хранителни патогени, напр. *Staphylococcus aureus* или *Listeria monocytogenes*, създава сериозен проблем, който пряко засяга човешкото здраве. Биофилмите обикновено се образуват от различни видове микроорганизми, които се защитават срещу ефектите на биоцидни (антибактериални) агенти и са устойчиви на тези агенти. Биофилмите се образуват, когато бактериите се натрупват в пукнатини и не могат да бъдат измити. Бактериите се прикрепят към повърхностите, умножават се и образуват големи маси, които се обвиват в отлагания, които ги предпазват от почистване и действие на миещите вещества. Тези образувания замърсяват продукта, който се движи по повърхността

на оборудването, и могат да се разпаднат по време на преработката на млякото, което води до разпространяването им. Parker и Johnson (1939) определят млечния филм като отлагане, което се образува върху метални топлопренасящи повърхности, поради утаяващото действие на топлината.

Piepiyrka-Stepuk and all (2016), представят резултатите от изследванията върху ефекта на грапавостта на неръждаемата стомана върху количеството и микро структурата на отлаганията от мляко, образувани под въздействието на високотемпературна обработка. В изследването са използвани три вида плочи с различна грапавост: Ra = 0.028 μm; Ra = 0.174 μm; Ra = 0.445 μm. Плочите се потапят в сурово мляко и се загряват при 85-90°C в продължение на 30 минути, симулиращи условия на пастьоризация. В резултат на това действие се създава мътна утайка, която трудно може да бъде премахната. Структурата на примесите се определя чрез метода на конфокалния сканиращ лазерен микроскоп CSLM. Анализът на микроскопската структура на образуваните отлагания от мляко дава възможност за класифицирането им в три категории в зависимост от тяхната структура и начин на свързване към повърхността. Резултатите от изследването показват, че грапавостта играе важна роля в нивото на замърсяване и вероятно в ефективността на почистването.

Органичните отлагания при производството на мляко и млечни продукти се състоят от основните органични съставки на млякото: мазнини, протеини и захари.

Съставът на минералните отлагания са различни соли (обикновено калциеви, магнезиеви или железни) в млякото и се утаяват при алкални условия или топлина. Почистващите агенти могат да съдействат за утаяването на тези соли. Утаените минерали на повърхността на технологичното оборудване за преработване или съхранение на мляко могат да се комбинират с органични отлагания и да се образува отлагане наречено "млечен камък".

Първотачалното прикрепване, по-нататъшното прилепване, задържането и отстраняването на повърхностните компоненти върху повърхностите на технологичното оборудване по време на термичната обработка на суровините и хранителните продукти са сложни процеси, включващи взаимодействия между повърхността, отлагането и средствата за разтваряне или почистване. Проблемите стават изключително сериозни и с факта, че суровините, които се преработват в повечето случаи са различни и включват в състава си сухо мляко, какао на прах, растителни масла и др.

В повечето случаи отлагането едновременно е придружено от процес на отстраняване, който зависи от адхезионните сили между повърхността и отлагането/натрупването на замърсяване слой и силата на срязване на отлагащия се слой. Според Kern и Seaton (1959), скоростта на замърсяване или скоростта на нарастване на твърдото вещество в замърсяващия слой е резултат от две конкурентни форми на натрупване и отстраняване.

Lalande et al. (1984) установяват, че теглото и съставът на компонентите на отлаганията варират в различните участъци на инсталацията и при различни температури на нагряване. Те определят две категории отлагания: една в секцията за предварително загряване, състояща се от протеин 50%, минерали 40% и мазнини 1% и друга в отоплителната секция, състояща се от минерали 75%, протеини 15% и мазнини 3%. Що се отнася до скоростта на образуване на тези отлагания, сравнението на резултатите с тези, получени при пастьоризация, показва, че замърсяването е по-бързо по време на пастьоризация на сурово мляко, отколкото при стерилизация на предварително пастьоризирано мляко.

**Отстраняване на отлаганията**

Санитарното третиране на оборудването в предприятието е дълъг и труден процес и изразходва 25-30% от работното време. Ръчното миене е много трудоемко и не винаги гарантира високо качество на санитарната обработка на оборудването. Най-ефективното и по-малко отнемащо време е автоматизираното измиване и дезинфекция на оборудването веднага след употребата му. В този случай се постига по-добро използване на дезинфектантите и високо санитарно-хигиенично състояние на производството.

Почистването на оборудването играе важна роля както в хигиенните, така и в икономическите съображения и има огромен потенциал за оптимизация.

Устойчивостта на замърсяването, понякога наричана коефициент на замърсяване, може да се определи като неблагоприятните топлинни ефекти, предизвикани вследствие наличието на натрупване на замърсявания върху повърхността на топлообмен (Bott, 1995).

Необходимо е тези отлагания да бъдат отстранени възможно най-бързо след основната преработка, тъй като способността им за прилепване към повърхностите се увеличава с времето, и нагряването при термичната обработка на млякото. След като изсъхнат и се втвърдят, те образуват отлагане, което е трудно да се отстрани.

Процесът на почистване се влияе от шест параметъра: температура, химичен състав, време за почистване, механично въздействие на течността, вид, количество и свойства на натрупанията и материала на повърхността (Graßhoff, 1998).

Съставът на отлаганията по технологичното оборудване при производството на мляко и млечни продукти, се определя от състава на преработвания в него продукт. Млякото е предимно вода, но също така съдържа протеини (3,4%), мазнини (3,7%), захар (като лактоза) (4,9%) и минерали (0,7%). Отлаганията от протеини са по-трудни за почистване.

**Лактозата** (млечната захар) предизвиква въглехидратно отлагане, което лесно се отстранява с топла вода.

**Мазнини** присъстват в млякото под формата на емулсия. Основният метод за отстраняване на мазнините е повишаването на температурата. Остатъчната мазнина може да бъде отстранена с помощта на миещи средства, които емулгират (диспергират или разграждат) или осапунват мазнините.

**Минерални соли** могат идват, както от водата, така и от самия продукт (млякото). То съдържа 0.7% минерали, под формата на различни соли. Минералните филми, които те образуват, могат да бъдат някои от по-трудните за отстраняване отлагания. Неразтворимите калциеви и магнезиеви соли причиняват отлагания по елементите от технологичното оборудване.

***Млечен камък***

В млечната промишленост млечният камък представлява бял отложен върху контактуващите с преработваното мляко повърхнини слой. Това е отлагане на соли на алкалоземни метали, основно калциеви и може да се разглежда в два аспекта - биологичен (при млечните крави) и в технологичен (отлагането му на вътрешните повърхности на млекопреработвателното оборудване, и след това в състава на замърсяването). Според неговите физични свойства той най-много прилича на варовик, но е по-устойчив на действието на основи. *Млечният камък* се наслоява по повърхностите на елементите на технологичното оборудване, влизащи в контакт с млякото и предизвиква отклонения в работата им, а това намалява ефективността на производството. Калциевият фосфат е основен компонент на замърсяване при производството на UHT (Ultra High Temperature) млека.

**Почистващи средства**

Съвременните почистващи средства, използвани в млечната промишленост, могат да бъдат класифицирани в две основни групи: алкални и киселинни. В състава им влизат:

• *Основни компоненти*: включват алкални или киселинни съставки; средства за омекотяване на водата; ензими или окислители, които увеличават почистващото действтвие;

• *Повърхностно активните вещества* или омокрящи агенти за намаляване на повърхностното напрежение на водата и повърхността, позволявайки на водата да се разпространи върху повърхността, подлежаща на миене (повишава омокряемостта на повърхнините от водата);

• *Пълнители*;

• *Други агенти*.

*Киселините почистващи средства* се използват за разтварянето на карбонатен накип, а *алкалните* соли за - сулфатен или силикатен. В тези случаи действието на реагентите се състои в разрохкване на накипа и превръщането му в шлам (Grozeva and Minin, 2002).

При циркулационното почистване и почистването чрез пулверизиране, триенето между замърсяванията в елементите на оборудването и миещата течност, осигурява енергийния източник, който е от съществено значение за отстраняването на слоят от замърсяване. Създаването на срязваща сила е свързана с турбулентността на миещата течност. Ефектът от турбуленцията е по-слабо изразен, когато температурата или ефективността на миещата течност се повишават.

Тъй като на третирането на висока температура се подлага не само мляко, но също така и смес на мляко с многокомпонентен състав, съдържащ мляко на прах, какао на прах и растителни мазнини, отстраняването на образуваните отлагания е сложна задача.

**Алкално почистване на замърсяванията**

*Алкалните почистващи препарати* се използват за разтваряне на протеина в замърсяването. Процесът на почистване на белтъчното замърсяване може да бъде разделен на три етапа: Стадий на начално набъбване, стадий на образуване на еднородна фаза и крайно разпадане на замърсяването (Xin et al., 2002).

Повечето данни за описанието на алкалното почистване са от експерименти с модели на суроватъчни протеини.

Bird & Fryer установяват, че оптималната концентрация на натриев хидроксид при алкалното и хлоралкалното почистване е от 1% - 2% до 5%, а хлор с конценрация 400 – 800 ppm способства за отстраняване на замърсяването с протеини. Проблем при алкалното почистване е взаимодействието на NaOH и $CO_2$ и образуването на $NaHCO_3$ и $Na_2CO_3$. Температурите над 50°C повишават ефективността на почистване (Bird & Fryer, 1991).

**Киселинно почистване на замърсяванията**

*Киселинните почистващи препарати* се използват за отстраняване на минералната част на замърсяването и често се прилагат след алкалното почистване, след което остава върху метала тънък слой замърсяване. Необходимо е този слой да се отстрани, тъй като може да предизвика образуване на зона за ново замърсяване (Bird & Fryer, 1991).

Киселинните почистващи средства, като азотната киселина, могат да трансформират неразтворимите минерали във водоразтворими (Plett & Grashoff, 2006).

Повечето млечни предприятия традиционно използват натриев хидроксид (сода каустик), натриев карбонат (калцинирана сода) и киселина (азотна). Възможностите за почистване на тези миещи средства не са достатъчно ефективни, затова е необходимо да се извършва многократно повтаряне на процесите на измиване. Осигуряването на изискваното качество на почистване на оборудване от типа на пастьоризатори и стерилизатори, чиито нагревни повърхности образуват млечни нагари с висока степен на адхезия, е възможно само с използването на агенти с омокрящи, емулгиращи и отвеждащи замърсяванията възможности.

Кузина (2010) теоретично обосновава и експериментално потвърждава някои основни модели за отстраняване на сложните протеинови и мастни отлагания въз основа на които са разработени ефективни иновативни технологии за дезинфекциране на оборудването в млечната промишленост.

Замърсяването вътре в топлообменника може да бъде намалено чрез:

- Подходящ дизайн на топлообменника;
- Правилен подбор на типа топлообменник;
- Методи за смекчаване (механични и / или химични);
- Модификация / покритие на топлообменника.

Замърсяването на топлообменници в млекопреработвателната промишленост е обстойно изследвано и в литературата са докладвани голям брой проучвания. Изследвани са механизмите на замърсяване на млякото, като се описва ролята на протеиновата денатурация и реакциите на агрегация, както и масовия трансфер; направен е преглед на ефекта на различни фактори върху замърсяването на млякото. Тези фактори са разделени на пет основни категории: състав на млякото, условия на работа, характеристики на топлообменника, наличие на микроорганизми и местоположение на замърсяване (Bansal and Chen, 2005).

За да се намали отлагането на замърсявания върху топлообменните повърхности, влизащи в контакт с обработваното мляко, често се използват химични добавки, но те са скъпи и представляват заплаха за околната среда и здравето на обслужващия технологичното оборудване персонал (Hou et al., 2017).

## ИЗВОДИ

Направен е обзор на проблемите, свързни със замърсяванията в технологичното оорудване за преобтване на мляко и производсво на млечни продукти. Разгледаните литературни източници дават възможност да се систематизират постигнатите резултати в областта на изучаването на механизмите на замърсявания, структурата и състава им, както и на миещите средства, прилагани в млечната промишленост за постигане на необходимото ниво на безопасност и качества на произвежданите млечни продукти.

Проучванията показнат, че средствата, отделяни за постигане на необходимата хигиена на оборудването, са значителен дял от общите разходи за проектиране, производство на оборудването и неговата експлоатация.

## REFERENCES

Abele, C. A. (1965). Needed: *A reliable field determinant of cleanliness*. J. Milk Food Technol. 28:257.

Bansal B. and X. D. Chen, (2005), *Fouling of heat exchangers by dairy fluids – a review*, ECI Symposium Series, Volume RP2: Proceedings of 6th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities, Editors Hans Müller-Steinhagen, M. Reza Malayeri, and A. Paul Watkinson, Engineering Conferences International, Kloster Irsee, Germany, June 5 - 10,.

Belmar-Beiny, M. T., S. M. Gotham, W. R. Paterson, P. J. Fryer, A. M. Pritchard, (1993). *The effect of Reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling.* Journal of Food Engineering, Volume 19, Issue 2, 119-139.

Bott T. Reg , (2011), *Industrial Biofouling*, Elsevier. ISBN-13: 978-0444532244

Boxler Cristiane, (2015), *Fouling by milk constituents and cleaning of modified surfaces*, , https://cuvillier.de/de/shop/publications/7004

Burton, H., (1967), D*eposits from Whole Milk in Heat Treatment Plant: A Review and Discussion*. J. Dairy Res. 34, 137-143,.

Cleaning in place, *A guide to cleaning technology in the food processing indust*ry, Handbook. TetraPak.

Grandison, A. S., (1988), *UHT Processing of Milk: Seasonal Variation in Deposit Formation in Heat Exchangers*. J. Soc. Dairy Technol. 41, 43-49; 117-119,.

Grozeva Kristina i Ivan Minin, (2002), *Khimicheski metodi za ochistvane na nakipi ot mashini v obogatitelnite fabriki,* Godishnik na Minno-geolozhkiya universitet "Sv. Ivan Rilski", tom 44-45 (2002), svitŭk III Mekhanizatsiya, elektrifikatsiya i avtomatizatsiya na minite.

Hagsten, C. (2016). *Cleaning of ultra-high temperature milk fouling-Structural and compositional changes.* Department of Chemistry, Lund University.

Harper, W. J. (1972). *Sanitation in dairy food plants. Page 130 in Food sanitation*. R. K. Guthrie, ed. The AVI Publishing Co., Inc., Westport, CT.

Hou Teng Kah, Salimnewaz Kazi, Abu Bakar Mahat, Chew Bee Teng, Ahmed Al-Shamma'a and Andy Shaw, (2017), I*ndustrial Heat Exchanger: Operation and Maintenance to Minimize Fouling and Corrosion,* Chapter from the book Heat Exchangers - Advanced Features and Applications, http://dx.doi.org/10.5772/66274.

Jeurnink Th.J.M.; P. Walstra; C.G. de Kruif, (1996), *Mechanisms of fouling in dairy processing,* Netherlands Milk & Dairy Journal, 50 407-426.

Jeurnink Theo J. M., Dick W. Brinkman, (1994). *The cleaning of heat exchangers and evaporators after processing milk or whey.* International Dairy Journal. Volume 4, Issue 4, 347-368.

Jones G. M. (2009), *Cleaning and Sanitizing Milking Equipment*,

Kulkarni, S. M.; Maxcy, R. B.; and Arnold, R. G., (1974). "*Evaluation of Soil Deposition and Removal Processes: An Interpretive Review*" Faculty Publications in Food Science and Technology. 61. http://digitalcommons.unl.edu/foodsciefacpub/61

Kuzina, Zhanna Ivanovna, (2010), *Nauchnoe obosnovanie i promyshlennaya realizatsiya innovatsionnykh tekhnologiĭ sanitarnoĭ obrabotki oborudovaniya v molochnoĭ promyshlennosti*, Disertatsiya.

Lalande M., J.P. Tissier and G. Corrieu, (1984). *Fouling of a plate heat exchanger used in ultra-high-temperature sterilization of milk*. Journal of Dairy Research. Volume 51, Issue 4, 557-568. Published online: 01 June 2009. https://doi.org/10.1017/S0022029900032878. (Accessed on 7.10.2017).

Lalande Marc , Jean-Pierre Tissier and Georges Corrieu, *Fouling of a plate heat exchanger used in ultra-high-temperature sterilization of milk,* https://doi.org/10.1017/S0022029900032878.

Magee Hugh Edward and Douglas Harvey. (1926), *Studies on the effect of heat on milk. Some physico-chemical changes induced in milk by heat.*

Maxcy, R. B. (1967). *Nature and growth response of the microflora of pasteurized, packaged milk*. J. Milk Food Technol. 30:213.

Parker M. E. and A. H. Johnson (1930). *Notes on the prevention and removal of milkstone*.

Parker, M. E., and J. H. Litchfield. (1962). *Food plant sanitation. Reinhold Publ*. Corp., NY.

Parker, M. E., and Johnson, A. H., *Cleaning of Deposits on Hot Milk Equipment*. Proc. Int. Association of Milk Dealers 23rd Annual Convention, 1930.

Piepiyrka-Stepuk Joanna, Katarzyna Tandecka and Marek Jakubowski, (2016), *An Analysis of Milk Fouling Formed During Heat Treatment on a Stainless Steel Surface with Different Degrees of Roughness,* Czech J. Food Sci., 34, (3): 271–279, doi: 10.17221/466/2015-CJFS

Rice G., A. Barber, A. O'Connor, G. Stevens, S. Kentish, (2009). *Fouling of NF membranes by dairy ultrafiltration permeates.* Journal of Membrane Science, Volume 335, Issues 1–2, 117-126.

Skudder Paul J. , Brian E. Brooker, Andrew D. Bonsey and Norman R. Alvarez-Guerrero, (1986), *Effect of pH on the formation of deposit from milk on heated surfaces during ultra-high temperature processing*, Journal of Dairy Research, Volume 53, Issue 1, February, pp. 75-87, https://doi.org/10.1017/S0022029900024687

Sommer, H. (1952). *Market milk and related products.* 3rd ed. Published by the author. Madison, Wl.

The world dairy situation (2016). *Bulletin of the International Dairy Federation* 485/2016. ISSN 0250-5118. http://www.idfa.org/docs/default-source/d-news/world-dairy-situationsample.pdf

Tissier JP, Lalande M., (1986). *Experimental device and methods for studying milk deposit formation on heat exchange surfaces*. Biotechnol Progress. 2(4):218-29.

Visser J. and Th. J. M. Jeurnink, (1997), *Fouling of Heat Exchangers in the Dairy*, Industry Experimental Thermal and Fluid Science; 14:407-424.

Zouaghs. I, T. Six, S. Bellayer, S. Moradi, S.G. hatzikiriakos, T. Dargent, V. Thomy, Y. Coffinier, C. Andre, G. Delaplace, M. Jimenez, (2017), *Biomimetic nanostructured surfaces for antifouling in dairy processing*, 23ème Congrès Français de Mécanique Lille, 28 Août au 1er Septembre