

Barbara Wawrzacz
Katedra Inżynierii Spożywczej i Tworzyw Sztucznych
Politechnika Koszalińska

OCENA SKUTECZNOŚCI MYCIA LINII BRZECZKI W OPARCIU O ANALIZĘ SUSPENSJI KOLOIDALNYCH W INSTALACJACH CIP

Streszczenie

Przedyskutowano warunki procesowe programu mycia instalacji linii brzezki w browarze. Oceniono właściwości chemiczne i fotooptyczne roztworów pobranych na kolejnych etapach mycia. Stwierdzono wytrącanie się bardzo drobnych cząstek w badanych roztworach. Oceniono tendencję tworzenia aglomeratów cząstek o rozdrobnieniu koloidalnym w roztworach myjących. Wyniki badań wskazują na potrzebę modyfikacji programów mycia instalacji CIP, poprzez wydłużenie czasu wszystkich etapów płukania tj. wstępnego, międzyfazowego i końcowego przy jednoczesnym obniżeniu stężenia substancji chemicznych stosowanych w myciu.

Słowa kluczowe: suspensje koloidalne, procesy mycia, CIP, linia brzezki

Wprowadzenie

Procesy mycia i dezynfekcji w browarnictwie, ze względu na sposób prowadzonej produkcji, przeprowadza się w zamkniętych instalacjach rurowych połączonych ze zbiornikami o dużych pojemnościach, wymiennikami ciepła i pompami. Procesy te stanowią najczęściej krytyczny punkt kontroli (CCP) na linii technologicznej z powodu dużych trudności z osiągnięciem wymaganej czystości na powierzchniach zaworów trójdrożnych, uszczelkach gumowych i złączkach, kolankach. Zatem wszędzie tam, gdzie mycie automatyczne napotyka na trudności i gdzie często wymagana jest interwencja człowieka a wskaźniki ryzyka są trudne do utrzymania na wymaganym poziomie [Lelievre i in. 2002]. W ocenie skuteczności mycia bardzo pomocne są testy ATP oraz laboratoryjne analizy aktywności chemicznej środków myjących i dezynfekujących [Leclercq-Perlat i in. 1994]. Nie wykazują one jednak, różnych, drobnych zanieczyszczeń nieorganicznych, które strącając się w tankach magazynowych środków myjących są w kolejnych procesach mycia

deponowane na powierzchniach. Te drobne cząstki, z racji swoich rozmiarów, zaliczane są do suspensji koloidalnych. Nowoczesne programy mycia mają zapewnić bardzo efektywne usuwanie zanieczyszczeń i jednocześnie być ekonomiczne [Venem-Kern i in. 1997]. Osiąga się to najczęściej poprzez wydłużenie czasu kontaktu mytych powierzchni ze środkami chemicznymi w trakcie mycia alkalicznego [Holah i in. 1992], kwaśnego i dezynfekcji przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości wody używanej do płukania wstępnego i płukania międzyfazowego [Bird 1995]. Długie czasy oddziaływania środków chemicznych z powierzchniami metalowymi prowadzą do degradacji powierzchni urządzeń [Diakun i in. 2005] i instalacji. Monitorowanie kompleksowego programu mycia jest niezbędne do ciągłego jego usprawniania i dopasowania parametrów procesowych do aktualnych warunków na linii. Mają to zapewniać, prowadzone w sposób ciągły, pomiary temperatury, przewodnictwa właściwego roztworów i objętościowego natężenia przepływu mediów oraz testy laboratoryjne oceny twardości wody i aktywności stosowanych środków chemicznych. W trakcie usuwania zanieczyszczeń szczególnej uwagi wymagają powierzchnie krytyczne, do których zalicza się kolanka, złącza, włazy i pokrywy, zakończenia urządzeń pomiarowych tj. rotametrów, termometrów, czujników przewodnictwa właściwego oraz wszelkich innych tzw. martwych przestrzeni w instalacji [Lelievre i inni 2002]. W oparciu o standardy Europejskie dotyczące wymagań bezpieczeństwa i higieny produkcji żywności powierzchnie maszyn muszą być prawidłowo oczyszczone oraz nie może dochodzić do wtórnego zanieczyszczenia tzw. rekontaminacji w wyniku sedymentacji zanieczyszczeń na mytych powierzchniach w trakcie dezynfekcji czy płukania [FIL-IDF-Biuletyn 1991].

Identyfikacja parametrów procesu mycia

Badania przeprowadzono w dużym browarze na Pomorzu, w którym warzelnia, fermentownia, leżakownia, dział filtracji, butelkownia i kegi myte są jako osobne instalacje CIP według programów opracowanych przez producentów środków chemicznych stosowanych na danym dziale. Na warzelni, kotły warzelniane i instalacja chłodzenia brzezki myte są w osobno prowadzonych procesach. W pracy przedyskutowano wyniki badań uzyskane z analizy roztworów pobranych na linii chłodzenia brzezki. Linia obejmuje przewody rurowe od kotła warzelnianego do tankofermentorów na dziale fermentacji, płytowy wymiennik ciepła, pompę oraz zawory.

W analizowanym programie mycia, pierwszym etapem jest płukanie wstępne, w trakcie którego wypłukiwane są z przewodów i wymiennika ciepła pozostałości brzezki i osadów wytrąconych w czasie gotowania i schładzania brzezki. Szczególnie trudnym zadaniem jest wypłukanie osadów z przestrzeni międzypłytowych

wymiennika ciepła. W końcowym etapie płukania (po 8 min.) zamykany jest zawór doprowadzający wodę, a otwierany zawór za zbiornikiem ługu. Soda pompowana ze zbiornika „wypycha” wodę płuczącą do kanału ściekowego. Gdy wartość przewodnictwa roztworu, wskazana na konduktometrze zamocowanym na przewodzie osiągnie 60 mS/cm zawór ściekowy zostaje zamykany, a soda zaczyna krążyć w obiegu zamkniętym CIP przez 30 minut. Jest to etap mycia alkalicznego roztworem gorącej sody. Następnie, zamykany jest zawór doprowadzający ług do instalacji, a otwierany zawór doprowadzający wodę. Parametry roztworów stosowanych w poszczególnych etapach mycia podano w tabeli 1.

Tabela 1. Program mycia linii brzeczki w browarze

Table 1. Program of washing of wort line in a brewery

Etap procesu	Temp. [°C]	pH	Objętość roztworu [hl]	Substancje chemiczne
Płukanie wstępne	15	6,60	22,0	H ₂ O Ca<100mg/dm ³ ; Mg<50mg/dm ³ , Fe<200µg/dm ³
Mycie alkaliczne	85	13	18,6	2,4-3,0 [%] NaOH
Płukanie międzyfazowe	20	7,00	28,4	jak na etapie płukania wstępnego
Mycie kwaśne	18	1,00	18,8	1,5 [%] HNO ₃ ; 0,25 [%] H ₃ PO ₄
Płukanie międzyfazowe	15	6,60	20,2	jak na etapie płukania wstępnego
dezynfekcja	15	2,20	18,6	0,6 [%] CH ₃ COOOH
Płukanie końcowe	15	6,62	18,0	jak na etapie płukania wstępnego

Na etapie płukania międzyfazowego woda płuczająca płynie przez instalację do zbiornika sody aż do momentu, gdy wartość przewodnictwa nie obniży się do 30 mS/cm. Wówczas zawór łączący instalację ze zbiornikiem sody zostaje zamknięty a otwierany jest zawór ściekowy. Woda z pozostałego etapu płukania kierowana jest do kanału ściekowego. W ten sposób prowadzone jest płukanie międzyfazowe po każdym etapie mycia alkalicznego i kwaśnego. Komputerowy system sterujący procesem mycia w sposób automatyczny otwiera i zamyka zawory, gdy przewodnictwo roztworu osiągnie określoną wartość. Operator systemu obserwując program zatwierdza lub wstrzymuje kolejne etapy. Okresowo operator pobiera roztwory do chemicznych analiz stężeń środków w laboratorium. Stacja dotężania roztworów jest uruchamiana automatycznie, gdy wskazanie na konduktometrze osiągnie określoną wartość dla danego roztworu. Natomiast na podstawie badań laboratoryjnych określa się dokładnie ilość środka potrzebną do zateżenia roztworu i na tej podstawie weryfikuje się program mycia. W analogiczny sposób

proceeds the disinfection and final rinsing stages. Process parameters are time and conductivity of solutions. The disinfection stage lasts 15 min. and final rinsing 8-10 min. Time in the case of rinsing in an indirect way informs about the amount of water used, whereas conductivity informs about the conductivity of solutions.

Metodyka badań

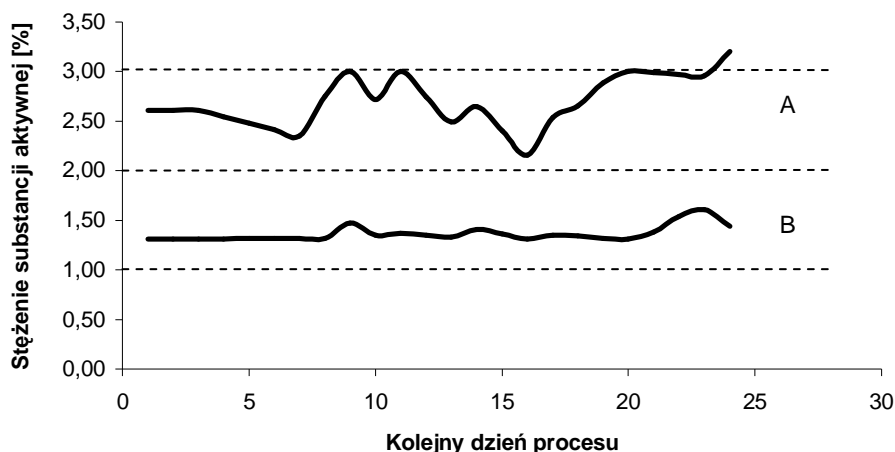
Solutions from subsequent stages of the washing, disinfection and three rinsing stages were collected through a valve with a plate heat exchanger on the transport line. From the alkaline, acidic and disinfection stages, solutions were collected just before opening the valve leading to the rinsing stage. Samples were collected daily over a three-week period. In each sample, the concentration of the active substance was determined. The concentration of the lye was determined by titrating the collected solution with 0.1 M HCl, and the concentration of the acid with 0.1 M NaOH. In both cases, phenolphthalein was used as an indicator.

All solutions were stored at 20°C for a few days and observed. Suspensions formed in them were observed. The sedimentation process of particles was carried out by the indirect method in glass cylinders with a capacity of 0.5 dm³. Each solution in the cylinder was mixed with a magnetic stirrer for 0.5 hours. The stirrer was switched off and on the backlit screen, the suspension and the boundaries of turbidity between the clarified liquid and the sedimentation zone were observed.

For microscopic studies of the morphology of particles, suspensions in cylinders were homogenized by mixing with a magnetic stirrer for 10 min. From the center of the mixture, a sample was taken with a pipette, placed on a slide and observed under a Nikon Eclipse E200 optical microscope. For each sample, a digital photograph was taken, which was then processed using ImageProPlus v. 1.1. All observations were carried out at 400x magnification.

Wyniki badań i ich analiza

Titration analysis of alkaline and acidic solutions showed fluctuations in the concentration of active substances, which remained within the norm. In Fig. 1A, the results of changes in the concentration of sodium lye over time are shown.



Rys. 1. Zmiana stężenia substancji aktywnej w roztworach myjących, A ługu sodowego w roztworze alkalicznym, B kwasów w myciu kwaśnym. Linią przerywaną zaznaczono dopuszczalne granice stężeń

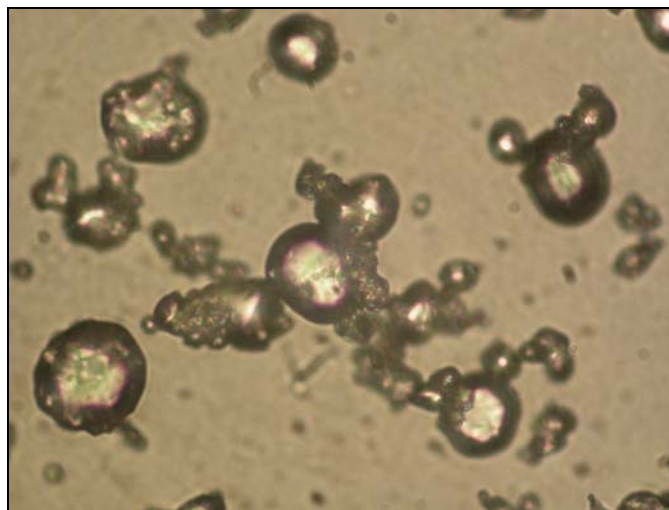
Fig. 1. Change of concentration of active substances in washing solutions: A soda lye in alkaline solution, B acids in acid washing, Permitted concentration ranges are marked with interrupted line

Pokazują one, że dla stabilnej pracy programu mycia załadunek roztworów powinno odbywać po wcześniejszej analitycznej ocenie stężenia substancji aktywnej, a sam pomiar przewodnictwa nie zapewnia prowadzenia procesu w sposób bezpieczny. Obserwowano tendencję do zbyt wysokiego załadunku ługu a niekiedy do nieznacznego przekraczania górnej dopuszczalnej granicy 3%.

Na rys. 1B zebrano wyniki zmiany stężenia kwasów w roztworze mycia kwaśnego. W roztworach tych obserwowano znacznie mniejsze wahania zmian stężeń niż w roztworach alkalicznych. Nie stwierdzono również przekraczania dopuszczalnych granic stężeń. Świeżo pobrane roztwory były klarowne. Analizy miareczkowe wykonywano bezpośrednio po pobraniu prób. W trakcie miareczkowania nie obserwowano zmętnień roztworów.

Początek wytrącania się suspensji obserwowano w roztworach alkalicznych po ochłodzeniu ich do temp. 20°C i upływie czasu od 10 do 13 godzin od chwili pobrania roztworu z instalacji. W badaniach sedymentacji obserwowano dwie grupy cząstek zawieszonych w roztworach. W pierwszej fazie sedymentacji ulegały aglomeraty cząstek drobnych. W badaniach mikroskopowych oceniono, że średni,

wymiar liniowy aglomeratów nie przekraczał 10 μm i składały się one z kilku drobnych cząstek. Na rys. 2 przedstawiono przykładowy obraz aglomeratów cząstek w roztworze alkalicznym.



Rys. 2. Obraz mikroskopowy cząstek w roztworze alkalicznym

Fig. 2. Microscopic picture of particles in an alkaline solution

Czas sedymentacji tej frakcji wynosił od 3,0 do 3,5 minut. W następnej kolejności, w czasie do 10 minut, sedymentowały aglomeraty drobniejsze, o wymiarze liniowym w zakresie od 4,0 do 4,5 μm . Składały się z one 2-3 cząstek. Pozostałe pojedyncze cząstki tworzyły stabilną zawiesinę. W czasie 3 godzin obserwacji nie utworzyła się granica wody sklarowanej w roztworach. W badaniach mikroskopowych tej frakcji obserwowano tylko pojedyncze cząstki o wielkości od 1,0 do 1,8 μm . Tak drobne suspensje, o jednoimiennym ładunku powierzchniowym bardzo trudno ulegają sedymentacji a cała mieszanina jest bardzo stabilna. Ponieważ szybkość sedymentacji cząstek jest wypadkową siły grawitacji oraz wielkości oddziaływań elektrokinetycznych pomiędzy cząstkami, dlatego im mniejsze cząstki tym wpływ oddziaływań jest większy.

W roztworach kwaśnych suspensje wytrącały się po czasie 8–10 godzin od zakończenia procesu mycia. W badaniach sedymentacji czas opadania cząstek nie przekraczał 15 minut. W cylindrach pomiarowych obserwowano strefy jednostajnego osadzania się cząstek oraz tworzenia strefy kompresji na dnie. W badaniach sedymentacji suspensje oceniono jako mieszaniny jednorodnych cząstek. W obserwacjach mikroskopowych roztworów kwaśnych potwierdzono obecność pojedynczych cząstek o rozmiarach od 2,5 do 3,5 μm oraz brak aglomeratów.

We wszystkich roztworach płuczących stwierdzono obecność suspensji w badaniach mikroskopowych. Rozmiary cząstek zawierały się od 1,0 do 1,5 μm . Ze względu na małą licznosc cząstek nie można było przeprowadzić badań sedymentacji.

Wnioski

Badania oceny skuteczności programu mycia linii brzożki wykazały, iż pomiary przewodnictwa roztworów i stężenia substancji aktywnych nie oceniają w pełni jakości roztworów myjących. Stwierdzono, iż w zbiornikach magazynowych tych roztworów strącają się osady, które następnie są tłoczone do mytej instalacji. Ze względu na małe rozmiary cząstki nie sedymentują na dno zbiorników natomiast mogą być zatrzymywane na wszelkich nierównościach, przewężeniach, kolankach i zaworach w instalacji.

Obrazy cząstek po obróbce komputerowej wykazały, iż duże cząstki są aglomeratami bardzo drobnych. Zatem w procesach sedymentacji, w roztworach o wysokiej sile jonowej, w pierwszych etapach procesów sedymentują aglomeraty, które powstają na skutek dużego zagęszczenia cząstek. Następnie mieszanina stabilizuje się. Drobne cząstki zajmują całą objętość pomiędzy strefą kompresji aglomeratów a powierzchnią mieszaniny i nie obserwuje się granicy mętności. W roztworach kwaśnych nie obserwowano aglomeratów cząstek.

Zaobserwowano tendencję zateżania roztworów alkalicznych w programach mycia do górnej granicy dopuszczalnych stężeń, a czasami do jej przekraczania.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazują, że skrócony czas płukania oraz płukanie wodą będącą w obiegu zamkniętym, której jakość określa się tylko na podstawie oceny jej twardości i przewodnictwa prowadzi do niedostatecznego wypłukania powstających suspensji i w konsekwencji do ich rekontaminacji na mytych powierzchniach.

Bibliografia

Bird R.W. 1995. Aqueous alkaline cleaners: a better alternative. *Metal Finishing*, March, 10-20.

Diakun J., Gruszkiewicz K., Wawrzacz B. 2005. Analiza warunków degradacji stanu powierzchni maselnicy. *Inżynieria Rolnicza*, 9 (69), 35-41.

FIL-IDF-Biuletyn. 1991. Practical phage control. Bulletin of the International dairy federation No 263.

Holah J.T. 1992. A method for assessing the in-place cleanability of food-processing equipment. Trends in Food Science and Technology, 3, 325-328.

Leclercq-Perlat M.N., Tissier J.P., Benezech T. 1994. Cleanability of stainless steel in relation to chemical modifications due to industrial cleaning procedures used in the dairy industry. Journal of Food Engineering, 23, 449-465.

Lelievre C., Legentilhomme P., Gaucher C., Legrand J., Faille Ch., Benezech T. 2002. Cleaning in place: effect of local wall shear stress variation on bacterial removal from stainless steel equipment. Chemical Engineering Science, 57, 1287-1297.

Venem-Kern B.M. 1997. A method for the assessment of in-place cleanability of moderately-sized food processing equipment. Trends in Food Science and Technology, 8, 54-57.

AN ASSESSMENT OF EFFECTIVENESS OF CLEANING OF A WORT LINE ON THE BASIS OF AN ANALYSIS OF COLLOIDAL SUSPENSIONS IN CIP INSTALLATIONS

Summary

Process conditions of the program of washing of installation of wort line in a brewery were discussed. Chemical and photoptical properties of solutions taken at subsequent washing stages were assessed. Precipitation of very small particles was found in the analysed solutions. The tendency of creation of agglomerate particles with colloidal dispersion in washing solution was assessed. The results of the study indicate a need to modify the programs of installation washing with simultaneous decrease of concentration of chemicals used in washing.

Key words: Colloidal suspensions, washing processes, CIP, wort line