

Обоснование использования ЭХА-растворов католита в процессах санитарной обработки

Жанна Ивановна Кузина, д-р техн. наук, научный консультант
E-mail: zh_kuzina@vniimi.org

Елена Александровна Бурькина, младший научный сотрудник
Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, г. Москва

В процессах электрохимической активации воды или слабоминерализованных солей в анодной камере образуется нейтральный или кислый раствор, анолит, а в катодной камере – щелочной раствор, католит. Информации о свойствах католита в литературных источниках недостаточно для решения возможности использования его в качестве щелочного моющего средства. На этом основании были проведены исследования таких физико-химических свойств католита, как pH, щелочность, удельная электропроводность, степень минерализации, краевого угла смачивания и поверхностное натяжение в зависимости от вида воды (дистиллированной, водопроводной) и концентрации используемого в процессах электрохимической активации хлорида натрия. Установлено, что показатель щелочности католита, получаемого при электрохимической активации водопроводной воды на 7–10 % выше, чем при использовании дистиллированной воды. Аналогичная зависимость отмечена и при электрохимической активации растворов хлорида натрия, приготовленных на водопроводной воде. Установлено, что на физические и химические свойства католита (pH, щелочность, удельная электропроводность) не влияют концентрации хлорида натрия. Отмечено повышение щелочности католита при увеличении продолжительности электрохимической активации процесса до 60 минут. Одним из важных показателей эффективности моющих средств являются их смачивающая способность по отношению к очищаемой поверхности. Эксперименты с веществами, обладающими комплексообразующими и смачивающими свойствами позволили значительно снизить краевой угол смачивания растворов католита на 50–60 %, а их поверхностное натяжение на 15–20 %. Полученные результаты проведенных экспериментов позволили констатировать о возможности применения смеси католитов с веществами, обладающими комплексообразующей и смачивающей способностями, для мойки оборудования, кроме теплообменного, на предприятиях, вырабатывающих молочную продукцию.

Ключевые слова: электролиз, электрохимически активированные растворы, католит, санитарная обработка, электропроводность, смачиваемость

Для цитирования: Кузина, Ж. И. Обоснование использования ЭХА-растворов католита в процессах санитарной обработки / Ж. И. Кузина, Е. А. Бурькина // Сыроделие и маслоделие. 2024. № 4. С. 48–54. <https://doi.org/10.21603/2073-4018-2024-4-9>

Введение

На молокоперерабатывающих предприятиях к санитарно-гигиеническому уровню производства всегда предъявлялись достаточно высокие требования, так как качество санитарной обработки неразрывно связано с безопасностью выпускаемых продуктов, их органолептическими показателями, хранимостями и другими потребительскими свойствами¹ [1]. В процессе развития современных технологий санитарной обработки пищевых производств были проведены поиски экологически безопасных дезинфицирующих и моющих субстанций. Обзоры литературных источников в этом направлении позволили выявить оригинальный способ их получения – электрохимическую активацию (ЭХА) растворов слабоминерализованных электролитов и воды [2, 3, 4, 5]. Основной направленностью исследований по ЭХА воды и слабоминерализованного раствора хлорида натрия

являлось получение анолита в качестве дезинфицирующего средства [6, 7, 8]. Одновременно с кислым анолитом при ЭХА на катоде образуется электрохимически активированный раствор щелочного католита, который может использоваться в качестве моющего раствора для санитарной обработки оборудования на пищевых предприятиях [9, 10]. Получаемый католит обладает свойствами от нейтрального до высокощелочного показателя. Это связано с уменьшением его окислительно-восстановительного потенциала, снижением поверхностного натяжения, изменением формы гидратационных оболочек ионов и электропроводности воды, а также увеличением концентрации водорода и гидроксильных ионов. Следует отметить также, что и анолит, и католит, образованные в результате ЭХА, относятся к не токсичным и не опасным веществам². Существенным фактором является их невысокая стоимость.

¹Маневич, Б. В. Аспекты санитарной обработки в программах производственного контроля / Б. В. Маневич // Материалы Международной научно-практической конференции «Молочная индустрия – 2009». М.: АНО «Журнал «Молочная промышленность», 2009. 116–117.

²Федеральный регистр потенциально опасных химических и биологических веществ [Электронный ресурс]. URL: <https://rpo.hv.ru/online/detail.html?id=420> (дата обращения: 21.02.2024).

Объекты и методы исследования

Катодит для проведения экспериментов получали на лабораторной электролизной установке АКВАТРОН-17-Л, оснащенной электрохимическим реактором РПЭ-2, состоящим из двух диафрагменных электрохимических модулей Бахира «МБ-11Т», с платиновым покрытием анода, в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Производительность установки составляла по анолиту/католиту – 5–20 л/ч; при диапазоне pH 1,0–14,0; при максимально допустимой рабочей мощности электропитания реактора 120 Вт. В процессе электрохимической активации (ЭХА) использовали растворы хлорида натрия в концентрациях 0,5; 0,9; 1,5 %, приготовленные на дистиллированной и водопроводной воде. Внешний вид католита определяли визуально, используя стакан химический Н-1-25 ТС по ГОСТ 25336. Плотность католита определяли при 20 °С с помощью ареометра в соответствии с ГОСТ 18995.1-73 «Продукты химические жидкие. Методы определения плотности». Показатель активности водородных ионов (рН) определяли потенциометрическим методом по ГОСТ 32385-2013 «Товары бытовой химии. Метод определения показателя активности водородных ионов (рН)» с помощью рН-метра Hanna instruments HI991001 с электродом HI1296D. Щелочность католита устанавливали методом титрования его растворов кислотой в присутствии индикатора по ГОСТ 32439-2013 в пересчете на гидроксид натрия (NaOH).

Удельную электропроводность (κ) активированного католита определяли с помощью кондуктометра ЭКС-ПЕРТ-002 с термостатической ячейкой в соответствии с (ГОСТ Р 58144–2018). Окислительно-восстановительный потенциал определяли электрохимическим методом на приборе рН-150 МИ с использованием стеклянного электрода с red-ox функцией относительно стандартного водородного электрода.

Оценку смачивающей способности католита осуществляли по КУС, θ в 3-фазной системе с повторностью не менее 5 раз. В качестве суб-



Источник изображения: freerik.com

страта использовали тест-пластины из аустенитной нержавеющей стали марки 08X18H10T. Поверхностное натяжение анализируемых растворов определяли оптическим методом висящей капли с помощью прибора DSA25S-Krüss.

Исследования проводили не менее чем в 3 повторностях; результаты обрабатывали статистически; построение графиков и диаграмм осуществляли с применением программы Microsoft Excel («Microsoft Office» 2021) и CurveExpert Basic.

Результаты и их обсуждение

Предварительно были проведены эксперименты ЭХА дистиллированной и питьевой воды в зависимости от силы тока. Интерес представляли физико-химические показатели католита, образующегося в катодной камере. Внешне катодит представляет собой бесцветную жидкость, иногда с аморфным белым осадком с показателями качества, представленными в таблице 1.

Таблица 1

Физические показатели католита в процессе ЭХА воды

Продукт	рН	Окислительно-восстановительный потенциал, мВ
Катодит питьевой воды (по СанПин 1.2.3685-21)	от 7,0 до 12,0	от 250 до –850
Катодит дистиллированной воды (по ГОСТ Р 58144-2018)	от 6,0 до 9,5	от 250 до –600

Установлено, что в процессе ЭХА воды в катодной камере, в зависимости от силы тока, образуются католиты двух видов: КН – нейтральный католит (рН = 7–9), рекомендуемый для медицинских целей [9, 10], и К – щелочной католит (рН > 9).

Следующий вариант исследований заключался в получении католита методом ЭХА водных растворов хлорида натрия также с использованием дистиллированной и водопроводной воды. При электрохимической обработке водно-солевых растворов, приготовленных на дистиллированной воде, были получены католиты выраженного щелочного характера с показателем активности водородных ионов (рН) в диапазоне от 12 до 14 и содержанием щелочности (NaOH) от $0,01 \pm 0,01$ до $0,58 \pm 0,09$ % в зависимости от концентрации хлорида натрия в исходном растворе и времени электролиза.

Щелочность католитов, получаемых в результате ЭХА водно-солевых растворов, приготовленных на водопроводной воде, незначительно отличалась от показателей, полученных с использованием дистиллированной воды при тех же условиях эксперимента и максимально составляла $0,62 \pm 0,09$ %. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

С позиций возможности применения католитов для мойки оборудования представляли интерес показатели их удельной электропроводности, используемые для автоматического контроля концентрации моющих растворов в системах циркуляционных способов мойки оборудования на предприятиях молочной промышленности. Исследования удельной электропроводности католита проводили в зави-

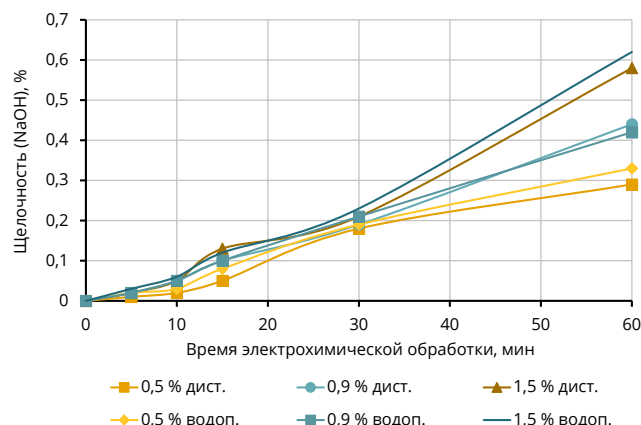


Рисунок 1. Зависимость общей щелочности растворов католитов от времени электролиза, концентрации хлористого натрия и вида воды

симости от концентрации используемых растворов хлорида натрия и вида воды для их приготовления. На рисунках 2 и 3 отражены результаты этого эксперимента для растворов, приготовленных на дистиллированной и водопроводной воде соответственно.

Отмечено, что показатель удельной электропроводности католитов, полученных с использованием водопроводной воды, незначительно превышает этот показатель в результате применения дистиллированной воды. С учетом полученных результатов исследований, в дальнейшем эксперименты проводились с растворами хлористого натрия, приготовленных на водопроводной воде.

Так как на предприятиях молочной промышленности повсеместно используют гидроксид натрия (NaOH, каустическую соду) и технические моющие средства на ее основе, представляло интерес определение удельной электропровод-

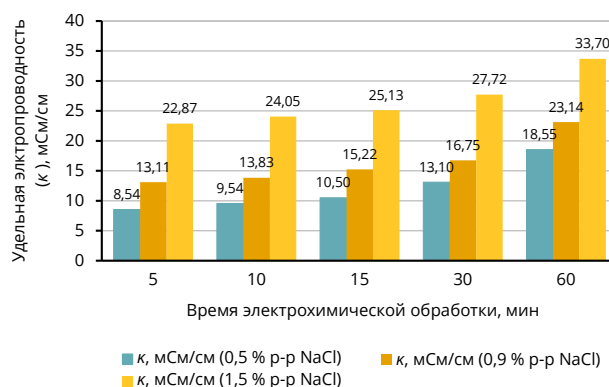


Рисунок 2. Зависимость удельной электропроводности (к) от продолжительности электрохимической обработки водно-солевых растворов хлорида натрия различных концентраций, приготовленных на дистиллированной воде

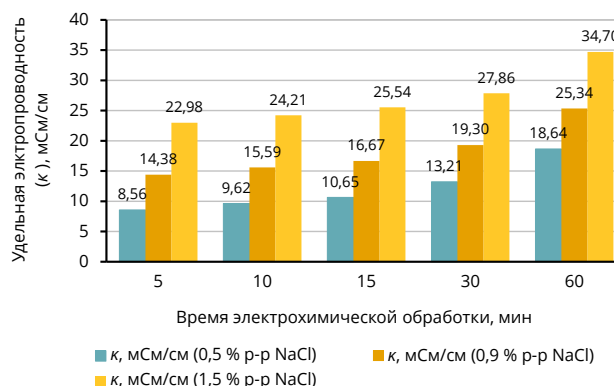


Рисунок 3. Зависимость удельной электропроводности (к) от времени электрохимической обработки водно-солевых растворов хлорида натрия различных концентраций, приготовленных на водопроводной воде

ности рабочих растворов этих адгезивов, приготовленных на водопроводной воде. В качестве щелочных тест-средств использовали гидроксид натрия (каустическую соду ~ 48 % основного вещества) и беспенное высокощелочное СИП-средство с содержанием щелочного электролита 38 ± 3 % (в пересчете на NaOH) и входящими в его состав функциональными компонентами в виде ПАВ и комплексонатов. Рабочие концентрации исследуемых щелочных адгезивов поддерживались в пределах 0,5–2,0 %. Установлено, что значения электропроводности анализируемых щелочных растворов в рабочих концентрациях находятся в диапазоне 16,2–65,9 мСм/см. Результаты эксперимента отражены на рисунке 4.

Анализируя показатели электропроводности полученных растворов католитов (рис. 2, 3) и электропроводности щелочных моющих растворов, традиционно используемых на предприятиях молочной промышленности (рис. 4), можно сделать вывод, что эти значения сопоставимы.

Следует отметить, что в процессе ЭХА-растворов хлорида натрия на водопроводной воде католит представляет собой прозрачную, или опалесцирующую, или содержащую осадок белого цвета жидкость. Причиной может быть различный минеральный состав водопроводной воды и, возможно, взаимодействие их ионов с ионами хлорида натрия, что может отражаться на повышенной минерализации производимого католита. В связи с этим были проведены исследования таких физико-химических показателей растворов католитов, как его минерализация и окислительно-восстановительный потенциал. Исходные растворы хлорида натрия различных концентраций были приготовлены на водопроводной воде. Поскольку температурные

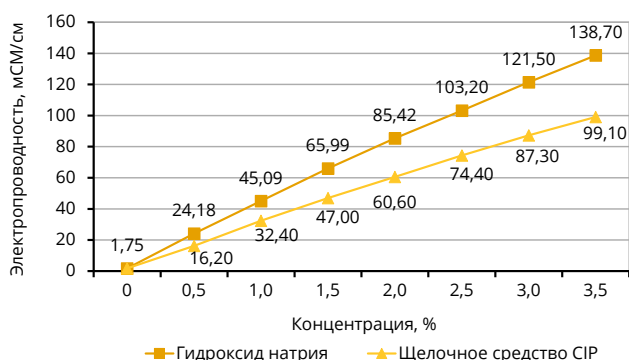


Рисунок 4. Электропроводность растворов щелочных адгезивов



Источник изображения: freerik.com

параметры проводимого эксперимента и минерализация водопроводной воды могли отличаться от этих показателей в период ранее проведенных исследований, растворы католитов были также проанализированы по показателям его рН и щелочности. При сравнении результатов предыдущего (табл. 1) и настоящего анализа минерализации и окислительно-восстановительного потенциала отмечена незначительная разница, что отражено в таблице 2.

Рассматривая результаты проведенного эксперимента, следует отметить, что с позиций практического интереса рациональными следует признать растворы католитов с общей щелочностью в диапазоне 0,2–0,6 % в пересчете на гидроксид натрия. Эти показатели достигаются при продолжительности процесса ЭХА-растворов хлорида натрия от 30 до 60 минут независимо от их концентрации. Высокие показатели минерализации католитов, возможно, могут отражаться на их свойствах, в частности, образовании белесых взвесей в растворах и оседании их на поверхности оборудова-

ния. Предотвращение минеральных образований может быть достигнуто путем введения комплексообразователя в растворы электролитов, в частности, католита. Из отечественных препаратов этого класса интерес представляли такие вещества, как Полидон (полимерный комплексообразователь на основе поливинилпирролидона, обладающий свойствами НПАВ с молекулярной массой 1200–2000 тыс. Да), и Акремон (полимерный комплексообразователь-полиакрилат с молекулярной массой 10–15 тыс. Да), обладающие в различной степени комплексообразующими, смачивающими и солубилизирующими свойствами. При этом они хорошо смешиваются с водой, нетоксичны, термостабильны и могут использоваться в жидких композициях.

Как было указано выше, основным показателем, характеризующим свойства жидкостей по отношению к твердым контактными поверхностям, можно отнести смачиваемость и поверхностное натяжение. Смачиваемость определяется как способность

Таблица 2
Физико-химические показатели растворов католитов

Концентрация хлорида натрия, %	Время электролиза, мин	рН	Окислительно-восстановительный потенциал, мВ	Щелочность, % (NaOH)	Минерализация, ррт
0 (вода)	0	7,06	+358	–	208
	5	8,98	+31	0,0041	178
	15	9,94	–58	0,0099	177
	30	10,22	–764	0,0118	166
	60	10,50	–802	0,0144	160
0,5	0	7,01	+344	–	4190
	5	10,34	–128	0,0130	3570
	15	11,31	–810	0,1052	4460
	30	11,63	–886	0,2640	5690
	60	11,83	–905	0,4968	7870
0,9	0	7,00	+349	–	7400
	5	10,59	–134	0,0176	6270
	15	11,34	–874	0,1064	6920
	30	11,70	–903	0,2680	8520
	60	11,85	–926	0,5068	12 380
1,5	0	6,96	+351	–	13 310
	5	10,72	–156	0,0252	8960
	15	11,38	–896	0,1356	9640
	30	11,73	–912	0,2784	13 000
	60	11,87	–945	0,5528	15 540

растворов, используемых в процессах санитарной обработки, полнее контактировать с органическим и/или минеральным загрязнением. Чем лучше смачиваемость, тем эффективнее взаимодействие раствора моющего средства с контактантом. Показатель смачиваемости твердой поверхности (субстрата) исследуемым раствором католита (адгезивом) описывается краевым углом смачивания (КУС). В таблице 3 представлены результаты исследования смачивающих свойств католита в зависимости от продолжительности процесса активации и концентрации хлорида натрия, подвергающегося процессу ЭХА.

Отмечено, что растворы щелочных католитов обладают смачиваемостью поверхности из нержавеющей стали лишь на 14 % ниже, чем вода. Следует отметить, что КУС полученных растворов практически не зависит ни от концентрации хлорида натрия в исходном растворе, ни от продолжительности электролиза. Существенное улучшение и позитивная коррекция смачивающих свойств католитов была достигнута введением в его растворы Полидона и Акремона, обладающих, как отмечено выше, смачивающими и поверхностно-активными свойствами. Поверхностные свойства (краевой угол смачивания и поверхностное натяжение) католитов с добавлением Полидона и Акремона приведены в таблице 4.

Таблица 3
Физические показатели католита в процессе ЭХА воды

Время электролиза, мин	Краевой угол смачивания (θ) щелочного католита, °		
	0,5 % NaCl	0,9 % NaCl	1,5 % NaCl
30	63,02 ± 1,01	62,12 ± 1,04	62,93 ± 1,13
60	61,04 ± 1,02	63,21 ± 0,99	64,34 ± 1,19

Таблица 4
КУС и ПН щелочного католита и его смеси с комплексонатами

Исследуемые растворы	Краевой угол смачивания (θ) на нерж. стали, °	Поверхностное натяжение ($\sigma_{ж}$), мН/м
Вода дистиллированная	78,38 ± 1,02	72,10 ± 0,40
Щелочной католит	62,12 ± 1,02	68,74 ± 0,19
Щелочной католит + Полидон (0,05 %)	23,93 ± 4,45	66,87 ± 1,23
Щелочной католит + Акремон (0,05 %)	14,23 ± 4,82	59,97 ± 0,61



Источник изображения: freerjk.com



Источник изображения: freerik.com

Результаты эксперимента указывают на существенное улучшение смачивающих свойств щелочных католитов (на 60 % в смеси с Полидоном и на 80 % – с Акремоном). Что касается поверхностного натяжения, то в смеси с указанными адгезивами этот показатель снизился в среднем на 8 %.

Выводы

Установлены научные и практические показатели физико-химических свойств католитов, получаемых методом ЭХА-растворов хлорида натрия. В смеси с комплексонами и смачивателями католиты с уверенностью можно рекомендовать для использования на предприятиях молочной промышленности для мойки различных видов оборудования, кроме теплообменного, а также для тестовых обработок и верификационных испытаний. ■

Electrochemically Activated Catholyte Solutions in Sanitization

Zhanna I. Kuzina, Elena A. Burykina

All-Russian Dairy Research Institute, Moscow

Electrochemical activation of water or mineralized salts produces a neutral or acidic solution (anolyte) in the anode chamber and an alkaline solution (catholyte) in the cathode chamber. Yet the prospects of catholyte as an alkaline detergent remain understudied. This research featured such physicochemical properties of catholyte as pH, alkalinity, specific electrical conductivity, mineralization, water contact angle, and surface tension in distilled and tap water with different concentrations of sodium chloride during electrochemical activation. The alkalinity index of the catholyte in the tap water sample was by 7-10% higher than in the distilled water sample. A similar correlation was detected in the electrochemical activation of sodium chloride solutions in tap water. The pH, alkalinity, and specific electrical conductivity of the catholyte did not depend on the sodium chloride concentration. The alkalinity of the catholyte increased together the electrochemical activation time (60 min). The water contact angle proved to be an important indicator for prospective detergents. In this study, different substances with complexing and wetting properties made it possible to reduce the water contact angle of the catholyte solutions by 50-60% and their surface tension by 15-20%. Catholytes mixed with substances with complexing and wetting abilities demonstrated good prospects as detergents for dairy processing equipment, except for heat exchange devices.

Keywords: electrolysis, electrochemically activated solutions, catholyte, sanitization, electrical conductivity, wettability

Список литературы

1. Маневич, Б. В. Разработка технологических режимов санитарной обработки молочного оборудования с применением жидких моющих средств: дис. ... канд. техн. наук. 05.18.04 / Б. В. Маневич. – Москва, 2005. – 160 с.
2. Бахир, В. М. Электрохимическая активация: изобретения, техника, технология / В. М. Бахир // Москва, 2014. – 511 с.
3. Томилов, А. П. Электрохимическая активация – новое направление прикладной электрохимии / А. П. Томилов // Жизнь и безопасность. 2002. Т. 3. С. 302–307.
4. Evdokimov, S. V. Mechanism of chlorine evolution-ionization on dimensionally stable anodes / S. V. Evdokimov // Russian journal of electrochemistry. 2000. Vol. 36. P. 227–230. <http://doi.org/10.1007/BF02827964>
5. Bakhir, V. M. Electrochemical activation inventions systems technology / V. M. Bakhir [et al.]. – Moscow: Viva-Star Printing Plant Publ, 2021. 660 p.
6. Rahman, S. Electrolyzed water as a novel sanitizer in the food industry: current trends and future perspectives / S. Rahman [et al.] // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2016. Vol. 15. № 3. P. 471–490. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12200>
7. Ptashnyk, V. Aspects of electrochemically activated water solutions practical use / V. Ptashnyk [et al.] // Journal of Ecological Engineering. 2020. Vol. 21. № 7. P. 222–231. <https://doi.org/10.12911/22998993/125588>
8. Liu, Y. Cleaning and bacteria removal in milking systems by alkaline electrolyzed oxidizing water with response surface design / Y. Liu [et al.] // Transactions of the ASABE. 2019. Vol. 62. № 5. P. 1251–1258. <http://dx.doi.org/10.13031/trans.13482>
9. Бывальцев, А. И. Свойства активированной воды и ее использование в пищевой технологии / А. И. Бывальцев, Г. О. Магомедов, В. А. Бывальцев // Хранение и переработка сельхозсырья. 2008. № 7. С. 49–53. <https://elibrary.ru/jwffzd>
10. Khalid, N. I. Alkaline electrolyzed water AS a potential green degreaser for meat processing stainless steel surface / N. I. Khalid [et al.] // Journal of Food Process Engineering. 2023. Vol. 46. Iss. 12. e14465. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14465>