

## СУШКА ТЕМОЛАБИЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Р.Ш.Вайнберг, Б.Н.Процышин, С.А.Богданов

Институт технической теплофизики НАН Украины

*Обобщаются результаты экспериментальных теплофизических и оптических исследований кинетики энергоэффективной сушки высокомолекулярных биополимеров пектиновых веществ при пониженных давлениях и особенностей формирования структуры при переходе материала из коллоидного в капиллярно-пористое состояние. Учитывалось также влияние термодинамических условий на показатели качества материала. Результаты использованы для создания экологически безопасных безотходных технологий производства пектинов и пектиновых порошков из свежего и сухого пектинсодержащего сырья.*

### Ключевые слова

Биополимер, пектин, сушка, структура, температура, давление.

### Условные обозначения

$T$  – температура, К;  $P$  – давление среды, ата;  $C_V$  – объемная концентрация, %;  $m$  – масса, кг;  $\tau$  – время, мин.

### Введение

В условиях техногенного загрязнения окружающей среды, и особенно после Чернобыльской катастрофы, возросла потребность в препаратах, способных нейтрализовать разрушительное воздействие на здоровье людей вредных веществ – токсинов, тяжелых металлов, радионуклидов и др. Поскольку синтетические энтеросорбенты можно использовать только периодически и ограниченно, возникла и существует острая и долговременная необходимость ежедневно принимать непосредственно или дополнять индивидуальный традиционный рацион питания абсолютно безвредными детоксикантами, которые быстро связывают и выводят из организма человека вредные вещества, а также увеличивают в широко распространенных продуктах содержание ценных биосовместимых натуральных составляющих, создавая дополнительные возможности лечить и оздоравливать население, в первую очередь детей, и предупреждать заболевания, поддающиеся пищевой коррекции. К числу наиболее эффективных натуральных препаратов относятся пектиновые вещества (ПВ) [ 1 ].

По сути пектиновые вещества - природные высокомолекулярные цепочные биополимеры, у которых поперечный размер сечения единичного звена составляет 0,9 – 2 нанометра, они содержатся в растительном сырье, например, в цитрусовых, яблочных, тыквенных и других выжимках и благодаря своей полимерной структуре обладают желирующим и детоксикационным действием, активизируют иммунную систему человека, повышают его адаптационные возможности и сопротивляемость к

заболеваниям. Наиболее важные области применения ПВ - пищевая промышленность и медицина; отечественными и международными правилами их разрешено вводить во все виды продуктов.

Рынок пектинов ненасыщен, его импортируют практически все страны, основные покупатели – население США, стран ЕС и Японии. Цена на высококачественные сорта пектинов достигает 200 USD. Мировой выпуск и экспорт ПВ сосредоточен в нескольких фирмах-монополистах, тщательно оберегающих промышленные секреты переработки пектинсодержащего сырья. Потребление пектина в мире ежегодно растет на 3-8%. На постсоветском пространстве пектин не выпускается.

Производство пектина – это комплекс энергоемких теплотехнологических процессов, осложненных фазовыми и химическими превращениями, где лимитирующими являются процессы тепломассообмена [ 2 ]. По существу, в каждом случае приходится решать ряд весьма трудных и энергозатратных проблем, чтобы обеспечить и максимально долго сохранить биологическую активность, питательные и лечебные свойства, структуру и другие полезные характеристики конечного продукта.

Теплотехнологические процессы извлечения из исходного сырья широкого класса биополимеров и, в частности, полисахаридов – пектинов, карагинана, агара и др. протекают в жидких полярных средах, и на сушку поступают высоковлажные биополимеры после их обработки легколетучими жидкостями или растворами, содержащими легколетучую составляющую; в случае пектиновых веществ – это чаще всего этиловый или изопропиловый спирты, либо их концентрированные водные растворы, представляющие собой неидеальную азеотропную систему, компоненты которой неразделимы и испаряются одновременно [ 3 ].

Отечественными и международными стандартами в составе высушенных биополимеров жестко детерминированы допустимые пределы величин конечной влажности материала и концентрации остаточных примесей, в т.ч. спиртов, кислот, тяжелых металлов и др.

От организации заключительных этапов получения сухих форм биополимеров зависят их качество, чистота и сохранность наиболее полезных свойств, в частности, в пектиновых веществах – это абсолютная безвредность и уникальное сочетание детоксикационного и гелеобразующего действия как следствия полимерной структуры ПВ, поэтому процесс сушки не должен нарушать целостности молекулярной цепи пектина.

В настоящей работе обобщаются результаты комплексных теплофизических и оптических исследований процессов формирования структуры пектина и изменения состава жидкой фазы в материале и в конденсате при сушке ПВ в замкнутом объеме в условиях при пониженных давлений.

## **1. Постановка задачи и результаты теплофизических исследований сушки ПВ при пониженных давлениях**

Экспериментальные исследования процессов сушки высоковлажных биополимеров ПВ и кинетики изменения массы и состава сконденсированной жидкой фазы проводились на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Исследуемый образец загружался в стеклянную колбу 1 (см. рис. 1), которая помещалась в водяной термостат 2, снабженный батареей нагревателей 3 и термометром

сопротивления 4, подключенными к блоку питания термостата и к системе терморегулирования, заключенными в общий корпус 5. Работа системы терморегулирования установки контролировалась прецизионным ртутным термометром 6, который погружался в водяную баню термостата 2.

Вращение колбы относительно ее продольной оси обеспечивалось приводным устройством 7, комплект которого включает электродвигатель, редуктор и уплотнительный узел.

Понижение давления создавалось вакуум-насосом 8, нормальная работа которого обеспечивалась ловушкой 9, осушителем 10 и вентилем регулировки вакуума 11. Величина давления контролировалась мановакууметром 12; пары жидкой фазы, генерируемые при сушке образцов, конденсировались в стеклянном конденсаторе 13 и накапливались в сборнике конденсата 14.

Для изучения кинетики конденсации паров испаренной и сконденсированной жидкости, изменения её рН и состава узлы А, В и С (см. рис. 1) установки были модернизированы. Суть модернизации сводится к следующему:

- для поддержания равномерного температурного поля вокруг исполнительной колбы был изготовлен и вмонтирован в водяную баню термостата 2 нагревательный элемент;
- с целью повышения эффективности конденсационного тракта был дополнительно установлен перед конденсатором 13 охладитель сетевой воды – змеевик, помещенный в теплоизолированный контейнер, заполненный тающим льдом;
- сборник конденсата 14 представляет собой узел отбора проб конденсата, позволяющий отделять и исследовать пробы конденсата без остановки и разгерметизации установки.

Введение в экспериментальную установку узлов А, В и С обеспечило удобство эксплуатации стенда и очевидное невмешательство в ход эксперимента.

Диапазон изменения начальных параметров процесса составлял: температура –  $T = 318 \div 353$  К, давление среды –  $P = 0,01 \div 1$  ата, число оборотов колбы –  $0 \div 60$  об/мин, влажность образцов – 78-90 % объемная концентрация спирта (этилового или изопропилового), содержащегося в образце ПВ – 50 % и 85 %, рН<sub>0</sub> (2,55 ÷ 2,75), т.е. жидкая фаза по сути – это трехкомпонентный раствор, основные составляющие которого – вода, спирт и кислота.

Объектами исследования служили образцы биополимеров пектина и желирующего пектинового порошка, наработанные из одного и того же пектинсодержащего сырья по технологии ИТТФ НАНУ. Влияние термодинамических условий оценивалось по их воздействию на качественные характеристики высушенных образцов – желирующую способность, степень метоксилирования, показатели чистоты и др.

В опытах периодически регистрировались давление и температура среды, масса образца, продолжительность полного заполнения пробоотборника, предназначенного для накопления конденсата, масса, плотность и рН последовательно отбираемых единичных проб конденсата.

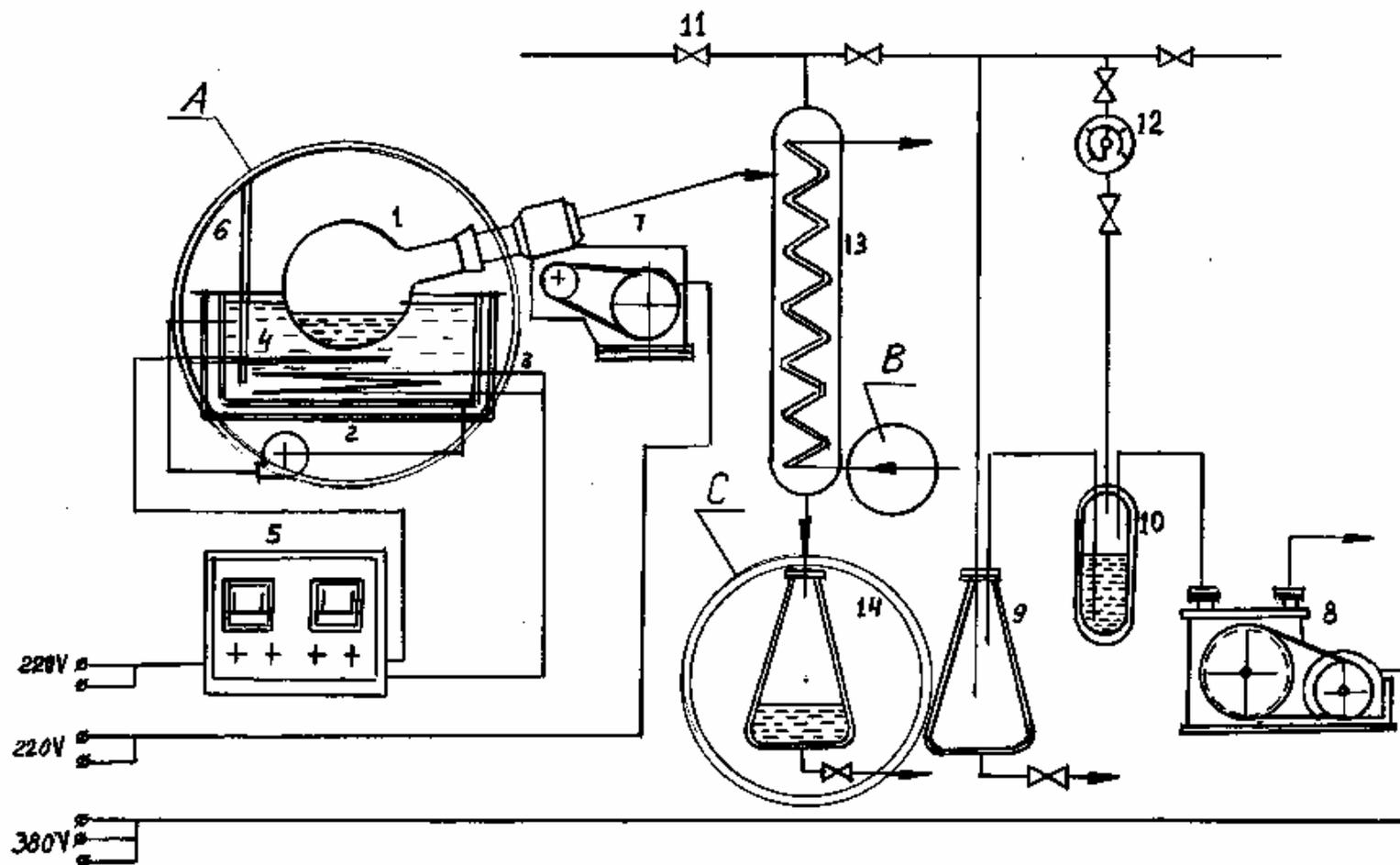


Рис. 1 Принципиальная схема установки для изучения кинетики сушки и изменения состава жидкой фазы в материале и в конденсате при сушке пектиновых веществ при пониженных давлениях (все обозначения в тексте)

После завершения эксперимента образец досушивался в сушильном шкафу до абсолютно сухой массы  $m_{с.в.}$ . Начальные значения влажности образцов ПВ и массы содержащейся в них жидкой фазы  $m_{ж.ф.о}$  определялись в соответствии с ГОСТ 28561-90.

По начальным условиям и измеренной в момент  $\tau_i$  концентрации спирта в конденсате по аддитивным соотношениям рассчитывались значения плотности  $\rho$  и состава жидкой фазы, а также определялись величины убыли каждой из составляющих жидкой фазы, содержащейся в образце. Самоконтролем корректности проведения эксперимента служило совпадение значений измеренной плотности конденсата  $\rho$  с расчетной величиной; различия между обоими величинами не превышали 1 – 2 %.

По результатам первичной обработки опытов определялись значения массосодержания жидкой фазы в материале в фиксированные моменты времени  $\tau_i$ , строились кинетические кривые сушки и конденсации паров испаренной жидкости, анализировались изменения рН конденсата; качественные показатели высушенных образцов ПВ определялись по ГОСТ 29186-91.

Ряд результатов представлены в [ 4,5 ] и в таблице.

Установлено следующее:

- *Влияние температуры.* Продолжительность сушки снижается по мере роста температуры среды. Время сушки можно сократить в 1,5-1,7 раз без какого-либо ухудшения качества пектина, т.е. без деструкции его молекулярной структуры, если повысить температуру до предела термостойкости пектина  $\sim 353$  К.
- *Влияние давления* (см. таблицу):
  - Понижение давления приводит к одновременному ускорению процессов сушки и конденсации паров жидкой фазы.
  - Давление среды заметно влияет на кинетику изменения в процессе сушки состава многокомпонентной жидкой фазы, содержащейся во влажном материале; чем выше давление, тем медленнее меняется состав жидкой фазы [ 5 ].
  - Независимо от давления концентрация легколетучей составляющей конденсата  $C_{V_{конд}}$  слабо меняется в течение процесса сушки, причем  $C_{V_{конд}}$  всегда выше значения  $C_{V_0}$  влажного пектина при  $\tau = 0$ .
  - В диапазоне давлений 0,2 – 1 ата величина рН конденсата мало меняется во времени и составляет 4,5 – 4,6; т.е. при этих давлениях в течение сушки кислота выводится из материала.

Однако при очень низких давлениях продолжительность сушки резко сокращается, темп испарения воды и темп испарения спирта намного превышают темп удаления кислоты, поэтому кислота практически полностью остается в материале. Например, при  $P = 0,01$  ата зафиксировано, что конденсат практически нейтрален, т.к. величина рН конденсата составляет 5,5 – 6,5.
  - Понижение давления в сочетании с активным перемешиванием приводит к резкому сокращению времени сушки [ 4 ].

Таблица. Влияние давления на процесс сушки пектина и его качественные показатели (Т – idem)

| Величина  | Давление, ата   |             |      |
|---|-----------------|-------------|------|
|   | 0,01            | 0,2         | 0,38 |
| Продолжительность процесса сушки $\tau/\tau_{\max}$   | 0,44            | 0,63        | 1    |
| pH накопленного конденсата  | 5,5 ÷ 6,5       | 4,5 ÷ 4,6   |      |
| Диапазон изменения объемной концентрации этилового спирта за время сушки<br>$C_{V_0} \div C_{V_k}$ , %: |                 |             |      |
|   | а) в пектине    | 85,0 ÷ 72,6 |      |
|   | б) в конденсате | 90,0 – 82,0 |      |
| Желирующая способность высушенного пектина, X, °Т-Б   | 296 ± 4         |             |      |
| Степень метоксилирования высушенного пектина, λ, %  | 64,6 ± 0,5      |             |      |
| Содержание пектина, %   | 73,2 ± 0,1      |             |      |

Из этого следует ряд практических выводов: а) повышать температуру выше 353 К и понижать давление среды ниже 0,2 ата нецелесообразно; б) конденсат концентрированного и подкисленного до pH ~ 4,5 водного раствора спирта, который накапливается при сушке пектина в условиях пониженных до 0,2 ата давлений среды, следует возвращать в технологический процесс, минуя стадию регенерации спирта. Это позволяет снизить расход спирта и уменьшить энергозатраты на выпуск пектина на 2 МКал/кг.

Требуемые условия сушки ПВ могут быть реализованы в вакуумных сушилках, которые, как правило, используются для сушки фармацевтических и пищевых продуктов, взрывоопасных и ядовитых веществ и др. Основными технологическими преимуществами вакуумных сушилок, несмотря на повышенную стоимость, обусловленную наличием конденсатора, являются:

- высокая интенсивность сушки термолабильных материалов при ограниченных пределах повышения температуры;
- энергосбережение, практически полное отсутствие потерь теплоты с отработанным сушильным агентом;
- защита высушиваемого продукта от загрязнений пыли, источников микробиологической обсемененности и др.;
- обеспечение наиболее полного улавливания паров жидкости, выделяющихся из материала при его сушке, конденсация до 95 % летучей составляющей, в частности, спирта;
- независимость от атмосферных условий.

Известные из литературы результаты испытаний вакуумных сушилок [ 6 ] показали, что объем влаги ( $H_2O$ ) с  $1\text{ м}^2$  поверхности нагрева в 1,5-2 раза выше, чем в аналогичных атмосферных сушилках, расход пара составляет  $\sim 1,3\text{ кг/кг}$  испаренной влаги, теоретический расход теплоты в условиях вакуума даже при весьма низкой температуре  $T \sim 313\text{ К}$  – около  $620\text{ кКал/кг}$  испаренной влаги.

Поскольку теплоты испарения водных растворов спирта, образующих жидкую фазу высоковлажных ПВ, в диапазоне начальных концентраций спирта  $C_{V_0} = 50 - 85\%$  существенно ниже теплоты испарения воды, величины упомянутых показателей работы вакуумных сушилок при использовании их для сушки ПВ могут снизиться более чем в 2 – 2,5 раза.

## **2. Особенности структурирования высокомолекулярных биополимеров пектиновых веществ в процессе сушки**

Исследования кинетики структурообразования при удалении жидкой фазы из высоковлажных пектиновых веществ основаны на использовании методов световой микроскопии в сочетании с цифровой техникой и применении приёмов, позволяющих избежать введения каких-либо физико-химических воздействий на объект наблюдений [ 7 ]. Методика базируется на применении световых микроскопов, позволяющих получить информацию о комплексе структурных характеристик исследуемого образца путем непосредственного наблюдения за его поведением как за физическим объектом и путем анализа микрофотографий.

В зависимости от поставленной задачи и физического состояния объекта в одних случаях образцы изучались в естественном (нетронутым) состоянии, в других случаях для этого выделялись отдельные участки (фрагменты) образцов. В качестве объекта исследования были выбраны образцы высокомолекулярных биополимеров пектина и пектинового порошка, изготовленных по технологии ИТТФ НАНУ [ 8 ].

Визуальные наблюдения и анализ микрофотографий (рис. 2, 3, 4) позволили установить следующее:

- В начальный момент  $\tau_0$  все виды поступающих на сушку высоковлажных биополимеров пектинов находятся в коллоидном бесформенном состоянии; оно характеризуется расщеплением материала на плоскости, в свою очередь расчлененные на волокна.
- По мере испарения жидкости в материале образуются поры, происходит упорядочение структуры и образуются надмолекулярные образования.
- Высушенный биополимер находится в капиллярно-пористом состоянии, имеет развитую поровую структуру (см. рис. 2) в виде микро- и макролент и волокон (см. рис. 2 и 3) размерами 500-680 нанометров. Формирование надмолекулярных образований протяженных элементов (лент, волокон и др.) – является существенным признаком полимерных тел [ 9 ], откуда следует, что при оптимальной организации процесса сушки обеспечивается сохранность полимерной структуры биоматериала и его свойств.
- При взаимодействии жидкой среды и пектинового порошка его основные составляющие – пектин и клетчатка – проявляют себя по-разному, что явно следует из

рис. 4, где отчетливо видно, что в жидкой среде пектин растворяется и растекается, а клетчатка сохраняет свои цвет и форму. Удалось также зафиксировать эффект отталкивания друг от друга частиц пектина и клетчатки, имеющих одинаковый знак электрического заряда.

Визуальные наблюдения наглядно показывают, что в пектиновом порошке пектин и клетчатка присутствуют в виде физической смеси. Именно поэтому такой порошок обладает желеобразующим действием, и благодаря различию тепломассообменных характеристик каждой из составляющих, особенно их сорбционной активности [ 10 ], процесс сушки порошка ускоряется за счет эффекта массообменного контактно-сорбционного обезвоживания, не требующего дополнительных энергозатрат и введения в состав порошка для этой цели специальных сорбентов-наполнителей [ 11 ].

Результаты проведенных исследований использованы при создании экологически безопасных технологий производства и использования широкого класса сухих биополимеров пектиновых веществ из свежего и высушенного пектинсодержащего сырья.

Возможность изготавливать пектиновые вещества по технологии ИТТФ НАНУ из различных видов высушенного и свежего сырья ослабляет зависимость производителя от урожайности и продолжительности сезона переработки какого-либо одного вида сырья. Технология реализуется на типовом серийно выпускаемом оборудовании, имеется утвержденная базовая нормативная документация, необходимая для внедрения разработки и для применения пектиновых веществ, изготовленных по технологии ИТТФ НАНУ, в лечебно-оздоровительных целях; технология проверена в промышленных условиях в Украине, Индии, Испании, разработан и представлен инновационно-инвестиционный проект «Создание малотоннажной технологической линии безотходной переработки местного сырья на пектин и пектиновый порошок лечебно-профилактического действия».

Основные преимущества технологии ИТТФ НАНУ:

- комплексная безотходная переработка пектинсодержащего сырья на пектин и пектиновый порошок, которая обеспечивает в 4 – 5 раз увеличение выхода ценных профилактических и пищевых пектиновых веществ;
- экономия энергоносителей – до 20 т у.т. на 1 т пектина; вклад энергетической составляющей в себестоимость производства пектина по технологии ИТТФ НАНУ меньше в 2 – 3,5 раза по сравнению с известными показателями производства по традиционной технологии;
- возможность производства различных модификаций пектиновых веществ на одной технологической линии, пролонгирование на 30 – 40 % сезона выпуска продукции, минуя энергоемкую стадию сушки сырья;
- экологическая безопасность, исключение твердых отходов и вредных газообразных выбросов в окружающую среду;
- уменьшение капитальных вложений на приобретение и установку дорогостоящего оборудования;
- отказ от затрат валюты на импорт.



Рис. 2 Пример поровой структуры высушенных биополимеров пектина



Рис. 3 Фрагмент волокнистой структуры биополимера пектина

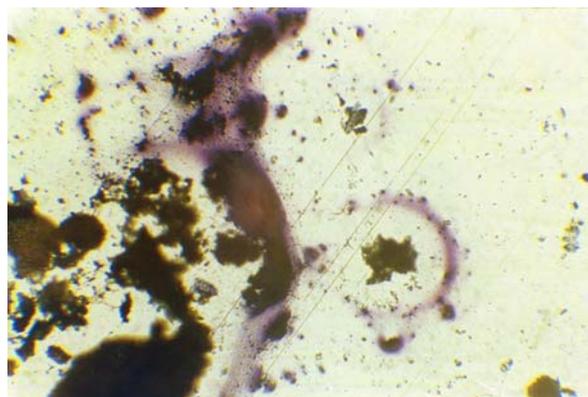


Рис. 4 Визуализация взаимодействия пектинового порошка с жидкой средой

## **Выводы**

- Определены пороговые значения температуры и давления среды при сушке ПВ в условиях пониженных давлений, соблюдение которых обеспечивает сохранность молекулярной структуры пектина, позволяет сократить продолжительность и повысить энергоэффективность его производства, обеспечить удаление из материала веществ, концентрация которых ограничена специальными нормами, рационально использовать накапливаемый спиртосодержащий конденсат.
- Визуализация формирования структуры ПВ в процессе сушки показала, что по мере удаления жидкой фазы биополимеры ПВ переходят из бесформенно коллоидного в капиллярно-пористое состояние через стадию упорядочения структуры и формирования надмолекулярных образований в виде протяженных элементов (лент, волокон) с размерами на наноуровне.

Авторы благодарят В.И. Грабошникову за помощь при выполнении проведенных исследований.

## **Л и т е р а т у р а**

1. Долинский А.А., Загородний В.А., Вайнберг Р.Ш., Процьшин Б.Н. Пектиновые вещества - эффективные средства защиты человека от вредного воздействия окружающей среды // в сб. Антирадиационное питание. - Киев. - 2000, С. 32-36.
2. Вайнберг Р.Ш., Процьшин Б.Н., Богданов С.А., Гордиенко П.В., Буцкий Н.Д. Теплофизические проблемы и практические результаты повышения энергоэффективности извлечения и термообработки высокомолекулярный биополимеров // Промышленная теплотехника. – 2007. – Т.29, №7. – С. 201-205.
3. В.В.Кафаров. Основы массопередачи. – М.: Высшая школа, – 1962 . – 655 с.
4. Р.Ш. Вайнберг, Н.Д. Буцкий, П.В. Гордиенко. Влияние теплотехнологических условий на сушку высокомолекулярных пектиновых веществ // Труды V Минского международного форума ТМО – 2004: Минск, ИТМО, секция 7 "Тепломассообмен в капиллярно-пористых телах (включая процессы сушки)" (7-08), - 2004,- 9 с.
5. Р.Ш. Вайнберг, Б.Н. Процьшин, С.А. Богданов, Н.Д. Буцкий, П.В. Гордиенко. Кинетика изменения состава полярной жидкой фазы при термообработке пектиновых веществ в замкнутом объеме // Труды II междун. научно-практ. конф. СЭТТ-2005 «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы)», М. – 2005, Т. 2, С. 262-265.
6. Б.П. Комовников, Л.С. Малков, В.А. Воскобойников. Вакуум – сублимационная сушка пищевых продуктов. – М: Агропромиздат, 1985. – 288 с.
7. Р.Ш. Вайнберг, С.А. Богданов, Н.Д. Буцкий, П.В. Гордиенко, В.И.Грабошникова. Исследование специфики испарения жидкой фазы и особенностей структурообразования высокомолекулярных биополимеров пектиновых веществ // Пром. теплотехника. – 2003. – Т. 25, № 4. – С. 294-295.

8. Вайнберг Р.Ш., Богданов С.А., Буцкий Н.Д., Гордиенко П.В. Энергосберегающая технология производства пектина и пектиносодержащих материалов // Труды Международной научн.- практ.конф. "Региональные проблемы энергосбережения в производстве и потреблении энергии", Киев,– 1999,– С. 45-46.
9. Штендинг М.Н., Карпов В.А. Метод термомеханических характеристик для изучения процессов структурирования и деструкции многокомпонентных полимерных систем // Механика полимеров. – 1967, - № 3, – С. 307 - 391.
10. Р.Ш.Вайнберг, Н.Д.Буцкий, С.А.Богданов. Обобщение результатов изучения физических свойств пектиносодержащих полимеров как объектов сушки // Пром.теплотехника. – 1997. – Т. 19, - № 1. С.40-47.
11. Э.Г.Тутова, П.С.Куц Сушка продуктов микробиологического производства – М: ВО «Агропромиздат», 1987, – 303 с.

## **Р Е З Ю М Е**

### **СУШКА ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

Вайнберг Р.Ш., Процышин Б.Н., Богданов С.А.

Институт технической теплофизики НАН Украины

Обобщаются результаты экспериментальных теплофизических и оптических исследований кинетики энергоэффективной сушки высокомолекулярных биополимеров пектинов и биосовместимых композиций и особенностей формирования структуры при переходе материала из коллоидного в капиллярно-пористое состояние. Учитывалось также влияние термодинамических условий на показатели качества материала. Результаты использованы для создания экологически безопасных технологий производства широкого класса пектиновых веществ из свежего и сухого пектинсодержащего сырья.

## **SUMMARY**

### **DRYING OF PECTIC SUBSTANCES THERMOLABIAL BIOPOLIMERS UNDER THE REDUCED PRESSURE**

Vainberg R.Sh., Protsishin B.N., Bogdanov S.A.

Institute of Engineering Thermophysics of the Ukrainian National Academy of Sciences

The results of the experimental thermophysics and optical researches of energy - effective drying of high-molecular biopolymers of pectins and their biocompatible compositions and structure formation features at the transition of a material from colloidal to capillary - porous condition are generalized. The influence of thermodynamic conditions on the material quality parameters was also taken into account. The results are used for creation of ecologically safe technologies processing of a wide class pectic substances from fresh and dry pectin containing material.