

УДК 664.8.022.1.035.15

Профессор Г.И.Касьянов

(Кубанский государственный технологический университет) кафедра технологии мясных и рыбных продуктов. тел. (861) 255-99-07

E-mail Kasyanov@kubstu.ru

Professor G.I. Kasjanov

(Kuban state technological university) Department of meat and fish products technology. phone (861) 255-99-07

E-mail: Kasyanov@kubstu.ru

Техника и технология использования диоксида углерода в суб – и сверхкритическом состоянии

Technique and technology of using carbon dioxide in sub- and supercritical state

Реферат. Решение проблем глубокой переработки сельскохозяйственного сырья во многом зависит от использования биотехнологических приемов обработки компонентов сырья, применения высокотехнологических способов с целью длительного хранения сырья, препаративного разделения химических компонентов сырья, созданию натуральных пищевых добавок на основе вторичных ресурсов сельскохозяйственного производства. Известно, что современные технологические процессы переработки сельскохозяйственного сырья сопровождаются изменениями в газожидкостных средах в широком диапазоне влажности, температур и давлений. Газожидкостные технологии эффективно влияют на поток сырья, которое приобретает новые качественные характеристики или может разделяться на отдельные классы химических соединений. В статье представлены результаты исследований автора в области газожидкостной обработки сельскохозяйственного сырья. Сформулирована концепция нового научного направления – единой системы применения диоксида углерода в отраслях пищевой промышленности для создания принципиально новых высоких технологий CO₂-обработки сырья различного происхождения. Проанализированы технологические возможности газожидкостной обработки растительного и животного сырья для получения высококонцентрированных натуральных пищевых добавок. Использование в качестве экстрагента диоксида углерода в суб- и сверхкритическом состоянии позволило решить ряд задач по препаративному разделению химических компонентов растительного сырья, активировать деятельность собственных протеолитических ферментов животного сырья, достичь сверхтонкого измельчения сырья способом газожидкостного взрыва.

Summary. Solving problems of deep processing of agricultural raw materials is largely dependent on the use of biotechnological methods of processing raw material components, the use of high-tech methods for the purpose of long-term storage of raw materials, preparative separation of the chemical components of raw materials, creation of natural food supplements based on secondary agricultural inputs. It is known that modern processes of agricultural raw materials are accompanied by changes in gas-liquid media in a wide range of humidity, temperature and pressure. Gas-liquid technology effectively influence the flow of raw materials, which acquires new characteristics or quality can be divided into separate classes of chemical compounds. Results of author's researches in the area of agricultural raw material gas-liquid treatment are represented in the article. Idea of new scientific direction - unified system of carbon dioxide application in the branches of food industry for creation of principally new high technologies of various origin raw material. Technological opportunities vegetative and animal raw material gas-liquid treatment for production of highly concentrated natural food agents have been analyzed. Application of carbon dioxide as extraction agent in sub- and supercritical state made possible to solve several problems of vegetative raw material chemical components preparative separation, activate the activity of animal raw material inner enzymes, achieve the raw material hyperfine de-composition by method of gas-liquid explosion.

Ключевые слова: диоксид углерода, суб- и сверхкритическая CO₂-экстракция, растительное сырье, биотехнология, оборудование для CO₂-экстракции.

Keywords: carbon dioxide, sub- and supercritical CO₂-extraction, vegetative raw material, biotechnology, equipment for CO₂-extraction

Решение проблем глубокой переработки сельскохозяйственного сырья во многом зависит от использования биотехнологических приемов обработки компонентов сырья, применения высокотехнологических способов с целью длительного хранения сырья, препаративного разделения химических компонентов сырья, созданию натуральных пищевых добавок на основе вторичных ресурсов сельскохозяйственного производства.

Известно, что современные технологические процессы переработки сельскохозяйственного сырья сопровождаются изменениями в газожидкостных средах в широком диапазоне влажности, температур и давлений. Газожидкостные технологии эффективно влияют на поток сырья, которое приобретает новые качественные характеристики или может разделяться на отдельные классы химических соединений.

© Касьянов Г.И., 2014

Целью работы является анализ технологических особенностей газожидкостной обработки сельскохозяйственного сырья для получения высококонцентрированных БАВ. Достижение поставленной цели позволяет определять оптимальные режимные параметры процесса CO_2 -экстракции для аппаратов разной производительности, обеспечивать получение экстракта высокого качества, достигнутого на уровне лабораторных исследований и сократить продолжительность процесса извлечения ценных компонентов из растительного сырья [1-3].

Весомую роль в обсуждаемой области играют экстракционные процессы, среди которых особое место принадлежит диоксиду углерода при суб- и сверхкритических параметрах. Выполненные с участием автора предварительные теоретические и экспериментальные исследования позволили сформулировать основные закономерности газожидкостной обработки сырья [4-6]. Масштабный перенос результатов эксперимента в промышленные условия представляет серьезную научно-исследовательскую и прикладную задачу.

Несмотря на значительное количество публикаций и объектов интеллектуальной собственности в области газожидкостных технологий, в настоящее время не существует четких алгоритмов промышленного освоения процессов суб и сверхкритической CO_2 -экстракции, учитывающих взаимосвязи массопереноса в слое экстракционного материала с заданным качеством CO_2 -экстракта [7-9]. Качество большинства CO_2 -экстрактов определяется, в первую очередь, содержанием в них целевого компонента, например азулена в ромашке аптечной, сквалена в амаранте, карвона в тмине, цинеола в лавровом листе. Такое состояние обеспечивается селективностью жидкого или сжатого диоксида углерода как растворителя, или использованием в экстракционной системе азеотропных смесей и соразтворителей.

Промышленная реализация технологии суб и сверхкритической CO_2 -экстракции ценных компонентов из сырья предусматривает масштабирование полученных данных в промышленных объемах [10-12].

Субкритическая CO_2 -экстракция относится к мягкорегимным процессам пищевой технологии и наиболее полно используется в интервале температур от +5 до +28 °C и давлений насыщенных паров CO_2 от 3,8 до 7,2 МПа. Используя методы системного анализа, сформулирована концепция нового научного направления в области применения в пищевой

промышленности CO_2 -технологий для переработки различных видов пищевого сырья.

Выявлены закономерности взаимодействия, функционирования и развития технологических процессов, основанных на взаимодействии пищевых продуктов с диоксидом углерода в стабильных или изменяющихся фазовых состояниях, что позволило разработать научные основы инженерных решений в области техники и технологий CO_2 -обработки пищевого сырья.

По результатам исследований разработаны научные основы селективного экстрагирования, поточно-струйной обработки, выявлены механизмы кристаллизации веществ в сложных системах " CO_2 -компонент", установлены условия появления эффекта "соэкстракции" при взаимодействии растительного сырья с CO_2 -растворителем.

Выявлены основные закономерности активирования собственных протеолитических процессов мышечной ткани под воздействием газообразного диоксида углерода под давлением до 4,0 МПа.

Разработаны совмещенные методы анализа термодинамической эффективности проведения процесса направленной поточно-струйной кристаллизации и селективной экстракции в системе «энергетика – экономика – экология».

Разработана методология выбора и определения последовательности проведения проектно-конструкторских разработок, для оценки взаимосвязанных режимных и технологических характеристик оригинального оборудования для CO_2 -технологий.

Разработаны обобщенные подходы к процессам, позволившие выявить интерактивные факторы развития новых технологических процессов, сформулировать направления научных исследований и обобщить пути решения многочисленных задач, которые стояли и стоят перед перерабатывающими предприятиями пищевой и парфюмерно-косметической промышленности.

Доказана возможность управления эффективностью экстрагирования целевых веществ из растительного сырья с помощью направленного разрушения клеточной структуры материала.

Обоснован способ гомогенизации растительного сырья последовательным изменением давления обработки. Установлены закономерности очистки виноградного сока и виноматериалов от тартратов с целью стабилизации качества и повышения потребительской ценности готовых продуктов.

Выявлены условия формирования гидроаэрозоля, мелко гранулированного водного льда, “сухого снега” (из CO_2 и водного льда) в струйных газодинамических устройствах. Использование сверхкритического диоксида углерода в качестве технологического агента является новым направлением в пищевой технологии, которое активно развивается в настоящее время. В сверхкритическом состоянии CO_2 существенно меняет свойства и может использоваться не только как эффективный экстрагент, но и для регенерации полимерных адсорбентов.

Сверхкритические экстракционные технологии отличаются высокой диффузионной способностью флюида, имеющего высокую селективность извлечения, больший выход извлекаемых компонентов, отсутствие следов растворителя в готовом продукте. Легкость регенерации экстрагента и, во многих случаях, одностадийность операции определяют энергосберегающий характер процесса.

На рисунке 1 приведена аппаратурно-технологическая схема производства CO_2 -экстрактов, реализованная в условиях экстракционного цеха ООО «Компания Караван» (г. Краснодар). Это предприятие является головной организацией Межрегионального научно-производственного центра «Экстракт-Продукт».

Отличительной особенностью установки является применение ультразвукового способа интенсификации процесса экстракции. Значительный интерес представляет разработанная автором комбинированная схема организации процесса CO_2 -экстракции при суб- и сверхкритических режимах.

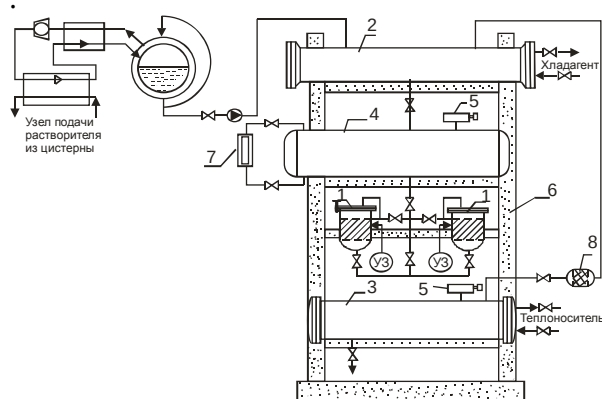


Рисунок 1. Аппаратурно-технологическая схема производства CO_2 -экстрактов:

1 – экстракторы, 2 – конденсатор, 3 – испаритель, 4 – сборник, 5 – предохранительный клапан, 6 – рама, 7 – указатель уровня, 8 – фильтр.

Предназначенное для обработки сырье загружается в сетчатые кассеты и помещается в субкритический экстрактор 1. Из сборника-конденсатора 2 через вентиль B_3 подается жидкий CO_2 , который сначала пропитывает сырье, затем через вентиль B_6 образовавшаяся мисцелла поступает в испаритель 5. В паровую рубашку испарителя 5 подается горячая вода, при этом растворитель в мисцелле резко вскипает и через вентиль B_1 подается в конденсатор 2. Выделившийся из мисцеллы CO_2 -экстракт через вентиль B_8 направляется в сборник 6.

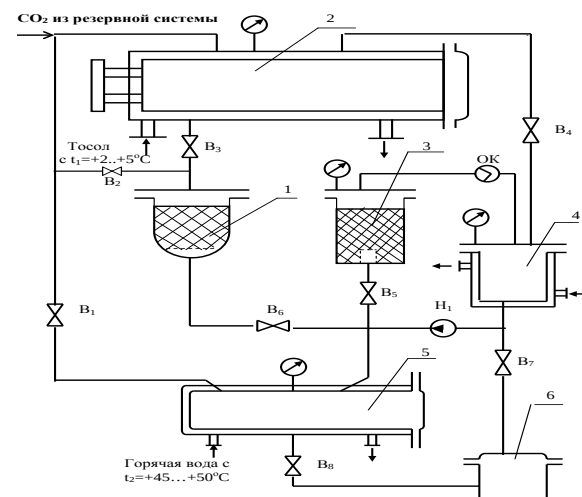


Рисунок 2. Комбинированная схема суб- и сверхкритической экстракции ценных компонентов из растительного сырья.

1 – субкритический экстрактор, 2 – конденсатор, 3 – сверхкритический экстрактор, 4 – сепаратор, 5 – испаритель, 6 – сборник

Процесс сверхкритической экстракции организован следующим образом. Вначале в испаритель 5 заливается жидкий CO_2 . В сверхкритическом экстракторе 3, снизу, через слой растительного сырья (в кассете) подается сжатый (флюидный) диоксид углерода. Поступая в охлаждаемый сепаратор 4 газовая мисцелла разделяется на газовую фазу и CO_2 -экстракт, который передается в сборник 6.

Опыт эксплуатации экстракционных установок, стабильные показатели качества вырабатываемых продуктов подтверждают высокую эффективность принципиально новых элементов технологического оборудования; некоторые результаты исследований в виде характеристик режимов обработки представлены в таблице 1, из данных которой следует, что выход экстрактивных веществ существенно зависит от способа обработки сырья.

Наибольший экономический эффект достигается в случае использования сверхкритического диоксида углерода для извлечения ценных компонентов из растительного сырья.

Под руководством и с участием автора проведены полномасштабные химико-биологические исследования более 100 видов отечественного и импортного плодовоовощного, пряно-вкусового, ароматического, маслянистого и других видов сырья, в том числе нетрадиционных видов сырья и ранее неиспользуемых отходов пищевого сырья, выявлена их пригодность и проведена проверка таких видов, для которых наиболее целесообразно применение CO_2 -технологий.

Разработаны научные основы новых разделов пищевой и холодильной техники, таких, как селективное экстрагирование и поточно-струйная обработка в газодинамическом охладителе.

Кроме того, нами предложен и апробирован новый способ обработки мяса сжатым диоксидом углерода под давлением 3-5 МПа. Этот способ позволяет снизить pH мяса на 1,5-2,0 единицы. При смещении pH в кислую или щелочную сторону от изоэлектрической точки, набухаемость коллагена резко увеличивается. Обработка мяса в среде сжатого CO_2 приводит к насыщению мяса газом по всему объему. CO_2 взаимодействует с водой с образованием слабой угольной кислоты, которая, являясь нестойкой, обратимо диссоциирует, но в целом приводит к смещению pH среды в кислую зону.

При действии на коллаген угольной кислоты в нем возникает избыточный положительный заряд, и структура коллагена разрушается за счет расширения фибрилл в полярных областях из-за отталкивания одноименно заряженных групп. В расширенную область поступает вода и происходит набухание. Это также приводит к увеличению нежности мяса, что подтвердилось в результате исследований. Набухший, разрушенный коллаген становится более доступным пищеварительным ферментам, что очень важно в свете существующей на сегодняшний день в пищевой науке доктрине о необходимости включения легкоусвояемого коллагена в рационы взрослых и детей.

Выявлены закономерности прохождения кристаллизации веществ в сложных системах " CO_2 – компонент", что позволило разработать технологию удаления винного камня из виноградного сока и виноматериалов; условия появления эффекта "соэкстракции" при взаимодействии растительного сырья с растворителями.

Выявлены условия формирования охлажденного гидроаэрозоля, получения "сухого снега" в системе " CO_2 - вода", использование которых обеспечивает охлаждение плодовоовощной продукции после сбора и увеличивает продолжительность хранения в 1,5-2 раза, без снижения показателей качества продукции.

Установлены пути интенсификации сушки растительного сырья в 1,2-1,5 раза, путем обработки сырья жидкой и газообразной CO_2 - для удаления кутикулярного липидного слоя с поверхности листьев и плодов, формообразования пенно-пористой структуры в протертых фруктовых пюре без ввода в них поверхностно-активных веществ.

Получена новая информация о возможностях применения способа гомогенизации для переработки плодовоовощных пюре и других паст, при проведении CO_2 -обработки последовательного изменения давления от 4,3 МПа до давления 0,3 МПа, а также о влиянии CO_2 -обработки на комплекс показателей качества гомогенизированных продуктов, виноградного сока и экстрактов из более чем 50 видов сырья, в том числе кутикулярных восков.

Разработана принципиально новая технология переработки растительного сырья и побочных продуктов пищевых производств для получения порошкообразных водорастворимых биологически активных добавок, на основе которых было создано более 40 рецептов различных видов косметических средств, защищенных патентами РФ.

Доказаны возможности управления эффективностью экстрагирования ценных компонентов из растительного сырья путем направленного разрушения клеточной структуры материала – "взрывной клеточной технологий", а также резкого (в 10-100 раз) снижения бактериальной загрязненности сырья, перерабатываемого CO_2 -технологиями.

Созданы не имеющие аналогов за рубежом технологические процессы и оборудование для CO_2 -обработки сырья растительного и животного происхождения, использование которых на многочисленных предприятиях в Российской Федерации и странах ближнего зарубежья позволило:

- осуществить CO_2 -экстракцию из растительного, пряно-ароматного и лекарственного сырья в режимах субкритического и сверхкритического давлений диоксида углерода;
- проводить обработку сырья с целью снижения микробной обсемененности, деарттрации, сверхтонкого измельчения плодовоовощного сырья, удаления кутикулярного

воскового слоя с поверхности плодов и листьев, сатурирования воды и др.;

- проводить гомогенизацию грубоизмельченного сырья газожидкостным методом, с получением продуктов, пригодных для использования в качестве детского и лечебно-профилактического питания;

- обеспечивать технологическое охлаждения продукции (птица, вареные колбасы, мясопродукты, овощи, плоды, зеленные и др.) ледяной водой и гранулированным "сухим снегом";

- освоить производство парфюмерно-косметических изделий потребительского и специального назначения, на основе полученных CO_2 -экстрактов, их композиций и биологически активных веществ;

- освоить производство напитков из молочной сыворотки, фруктовых квасов и других жидких продуктов на основе полученных CO_2 -экстрактов;

- освоить в производствах мясных, рыбоовощных и рыбных консервов использование полученных CO_2 -экстрактов.

Создана современная теоретико-аналитическая база для дальнейшего развития нового промышленного направления в пищевой промышленности, включающая:

- совмещенные методы анализа термодинамической эффективности проведения процесса (селективной экстракции, поточно-струйной кристаллизации) в системе «энергетика – экономика – экология»;

- методологию выбора и определения последовательности проведения проектно-

конструкторских разработок, для оценки взаимосвязанных режимных и технологических характеристик оригинального оборудования для CO_2 -технологий;

- обобщенные подходы к использованию результатов научных исследований и опытно-промышленных испытаний, химико-физическим и биологическим анализам продукции, полученной с использованием CO_2 -технологий, для синтетизирования новых высоких технологий применительно к новому ассортименту сырья.

Многолетние широкомасштабные и многоплановые научные исследования, проектно-конструкторские и опытно-промышленные разработки в области использования диоксида углерода в качестве технологического агента, выполненные под руководством автора, обеспечили достижение важнейших технологических результатов. Используя методы системного анализа, сформулирована концепция нового научного направления – единой системы применения диоксида углерода в отраслях пищевой промышленности для создания принципиально новых высоких технологий CO_2 -обработки сырья различного происхождения.

Выявлены закономерности взаимодействия, функционирования и развития технологических процессов, основанных на взаимодействии пищевых продуктов с диоксидом углерода в стабильных или изменяющихся фазовых состояниях, что позволило разработать научные основы инженерных решений в области техники и технологии CO_2 -обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1 Касьянов Г.И. Технологические основы CO_2 -обработки растительного сырья. М.: Россельхозакадемия, 1994. 132с.

2 Силинская С.М., Касьянов Г.И. Технология переработки каротинсодержащего растительного сырья методами газожидкостной экстракции. Краснодар: КНИИХП, 2005. 147 с.

3 Касьянов Г.И., Деревенко В.В., Соболев Э.М. Достижения объединенной научной школы «Электрофизические, газожидкостные и нанобиотехнологические способы обработки растительного и животного сырья» // Известия вузов. Пищевая технология. 2012. №2-3. С. 113-117.

4 Касьянов Г.И., Герасимова Н.Ю. Обработка растительного сырья методами суб- и сверхкритической CO_2 -экстракции // Консервное производство. 2012. № 1. С.20-23.

5 Касьянов Г.И. Газожидкостные и электромагнитные способы обработки животного сырья // Известия вузов. Пищевая технология. 2012. № 1. С. 37-39.

6 Касьянов Г.И., Боковикова Т.Н., Тарасов В.Е. Диоксид углерода: производство и применение. Краснодар: Экоинвест, 2010. 171 с.

7 Касьянов Г.И. CO_2 -экстракты. Производство и применение. Краснодар: Экоинвест, 2010. 176 с.

8 Касьянов Г.И., Коробицын В.С. Извлечение ценных компонентов из растительного сырья методами до- и сверхкритической CO_2 -экстракции. Краснодар: КубГТУ, изд. Дом-Юг, 2010. 132 с.

9 Стасьева О.Н., Латин Н.Н., Касьянов Г.И. CO_2 -экстракты Компании Караван – новый класс натуральных пищевых добавок. Краснодар: КНИИХП, 2011. 324 с.

10 Патент РФ № 2058349 МПК: С 09 В 61/00. Способ производства красителя из шелухи лука / Квасенков О.И., Касьянов Г.И. № 93037211/13; Заявл. 22.07.93; Опубл. 27.04.94, Бюлл. № 11.

11 Патент № 2166260 РФ, МПК- А 23 L

1/221. Способ получения экстрактов из субтропического и пряно-ароматического растительного сырья / Касьянов Г.И., Кизим И.Е. № - 99112110/13; Заявл. 11.06.99.; Опубл. 10.05.2001, Бюлл. № 13.

12 Франко Е.П., Касьянов Г.И. CO₂-экстракция семян дыни // Известия вузов. Пищевая технология. 2010. №2–3. С. 121–122.

REFERENCES

- 1 Kas'yanov G.I. Tekhnologicheskie osnovy CO₂ –obrabotki rastitel'nogo syr'ia [Technological bases of CO₂ processing plant materials]. Moscow, Rossel'khozakademii, 1994, 132 p. (In Russ.).
- 2 Silinskaia S.M., Kas'yanov G.I. Tekhnologiya pererabotki karotinsoderzhashchego rastitel'nogo syr'ia metodami gazozhidkostnoi ekstrektsii [Technology for processing carotene containing plant materials by gas-liquid extraction]. Krasnodar, KNIKHP, 2005. 147 p. (In Russ.).
- 3 Kas'yanov G.I., Derevenko V.V., Sobolev E.M. Achieve an integrated scientific school "Electro-, gas-liquid and nanobiotechnology methods of processing plant and animal materials". *Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiya*. [Bulletin of universities. Food technology], 2012, no. 2-3, pp. 113-117. (In Russ.).
- 4 Kas'yanov G.I., Gerasimova N.Iu. Processing plant materials methods of sub-and supercritical CO₂ extraction. *Konservnoe proizvodstvo*. [Cannery production], 2012, no. 1, pp. 20-23. (In Russ.).
- 5 Kas'yanov G.I. Gas-liquid and electromagnetic methods of processing animal feed. *Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiya*. [Bulletin of universities. Food technology], 2012, no. 1, pp. 37-39. (In Russ.).
- 6 Kas'yanov G.I., Bokovikova T.N., Tarasov V.E. Dioksid ugleroda: proizvodstvo i primeneniye [Carbon dioxide: production and use]. Krasnodar, Ekoinvest, 2010. 171 p. (In Russ.).
- 7 Kasianov G.I. CO₂ –ekstrakty. Proizvodstvo i primeneniye [CO₂-extracts. Production and Application]. Krasnodar, Ekoinvest, 2010, 176 p. (In Russ.).
- 8 Kasianov G.I., Korobitsin V.S. Izvlechenie tsennykh komponentov iz rastitel'nogo syr'ia metodami do- i sverkhkriticheskoi CO₂-ekstrektsii [Extraction of valuable components from plant materials and methods supercritical CO₂ extraction], Krasnodar, KubGTU izd. Dom-Iug, 2010. 132 p. (In Russ.).
- 9 Stas'eva O.N., Latin N.N., Kas'yanov G.I. CO₂-ekstrakty kompanii Karavan – novyi klass natural'nykh pishevykh dobavok [CO₂-extracts Companies Caravan - a new class of natural food supplements]. Krasnodar, KNIKHP, 2011. 324 p. (In Russ.).
- 10 Kvasenkov O.I., Kas'yanov G.I. Spособ proizvodstva krasitel'ia iz shelukhi luka [A method of production of dye from onion peel]. Patent RF, no. 2058349, 1996. (In Russ.).
- 11 Kasi'yanov G.I., Kizim I.E. Spособ proizvodstva ekstraktov iz subtropicheskogo i prianoaromaticheskogo rastitel'nogo syr'ia [A method for producing extracts from subtropical and aromatic plant materials]. Patent RF, no. 2166260, 2001. (In Russ.).
- 12 Franko E.P., Kas'yanov G.I. CO₂ extraktion with melon seeds. *Pishchevaia tekhnologiya*. [Bulletin of universities. Food technology], 2010, no. 2-3, pp. 121-122. (In Russ.).