

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КРІОБІОЛОГІЇ І КРІОМЕДИЦИНИ



ОСНОВИ СУБЛІМАЦІЙНОЇ СУШКИ

Методичні рекомендації для самостійної роботи

аспірантів 2 курсу

галузь знань 09 Біологія

спеціальність 091 Біологія

Дисципліна «Технології низькотемпературного консервування»

Харків 2022

Рецензенти: О.І. Гордієнко – доктор фізико-математичних наук, професор; завідувачка відділу низькотемпературного консервування, Інститут проблем кріобіології і кріомедицини Національної академії наук України.

В.П. Берест – доктор фізико-математичних наук, доцент; завідувач кафедри молекулярної і медичної біофізики факультету радіофізики, біомедичної електроніки та комп'ютерних систем, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна.

Затверджено до друку рішенням освітньо-наукової секції вченої ради Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України (протокол №10 від 25.11.2022 р.)

Основи сублімаційної сушки: Методичні рекомендації для самостійної роботи аспірантів 2 курсу (галузь знань 09 Біологія, спеціальність 091 Біологія) з дисципліни «Технології низькотемпературного консервування» /Гуріна Т.М., Висеканцев І.П., Устиченко В.Д./ [Електронний ресурс] 22 с.

У методичних рекомендаціях розглядаються теоретичні основи сублімаційної сушки, основні етапи технологічного процесу, такі як заморожування, сублімація, досушування, та загальні принципи реалізації даної технології, а саме принципи конструкції, порядок роботи апаратів та керовані параметри процесу сублімаційної сушки.

Для здобувачів вищої освіти на третьому освітньо-науковому рівні (доктор філософії).

ЗМІСТ

1.	<i>Сублімація – поняття і термінологія</i>	3
1.1	<i>Екскурс в історію</i>	3
1.2	<i>Основні визначення та термінологія</i>	3
1.3	<i>Переваги сублімаційної сушки</i>	4
2.	<i>Теоретичні основи сублімаційної сушки</i>	4
2.1	<i>Фізичні принципи сублімаційної сушки</i>	4
2.2	<i>Заморожування біологічного матеріалу</i>	7
2.3	<i>Висушування. Умови, що визначають тривалість сублімаційної сушки</i>	8
3.	<i>Технологічний процес</i>	11
3.1	<i>Основні етапи технологічного процесу сублімаційної сушки</i>	11
3.1.1	<i>Заморожування як етап підготовки матеріалу до наступної сушки сублімацією</i>	11
3.1.2	<i>Сублімаційна сушка матеріалу. Інтенсифікація процесу сушки</i>	12
3.1.3	<i>Досушування продукції</i>	13
3.2	<i>Технологічні вимоги до упаковки готової продукції та умов зберігання</i>	14
4.	<i>Технічна база реалізації технології сублімаційної сушки</i>	15
4.1	<i>Загальні принципи конструкції та порядок роботи апаратів для сублімаційної сушки</i>	15
4.2	<i>Керовані параметри процесу сублімаційної сушки. Контроль вакууму і температури в установках для сублімаційної сушки</i>	18
	<i>Контрольні запитання</i>	20
	<i>Література</i>	21

1. Сублімація – поняття та термінологія

1.1. Екскурс в історію.

Технологія сублімаційної сушки була і на даний момент залишається одним з методів, що дозволяє зберегти до 95% речовин, мікроелементів і корисних властивостей свіжої сировини в консервованому продукті. Сублімаційна сушка – це високоефективний метод зневоднення попередньо заморожених продуктів.

Висушування із замороженого стану у вакуумі поширено в медицині, харчовій, мікробіологічній, хімічній та інших галузях промисловості. Однак, вперше отримала розвиток технологія вакуумної сублімаційної сушки у фармацевтичній галузі, де вона часто не має альтернативи.

Щодо медичних препаратів ліофілізація вперше була здійснена в 1909р. Шаккеллом (L.F. Shackell), який висушив вірус сказу, а також низку антисироваток. Ліофілізовані антисироватки, на відміну від антисироваток, висушених тепловим способом, легко розчинялися, і їх розчини були прозорими. Проте широкого розвитку ліофілізація набула у 30-х рр. XX ст. після того, як Флосдорф (E.W. Flosdorf) приготував цим методом суху плазму, а Л.Г. Богомолва, Н.М. Титов та М.А. Калашников спроектували один із перших у світі сублімаційних апаратів камерного типу. У наступні роки почався бурхливий розвиток технології сублімаційної сушки. З використанням цієї технології виробляють різні сухі медичні препарати: плазму крові, фібриноген, кріопреципітат, тромбін, фібринолізин, вакцини, суху бактеріальну масу (колібактерін та інші), антибіотики, гормональні та ферментні препарати, колагенові губки, різні екстракти, гістологічні препарати електронно-мікроскопічних досліджень тощо.

Наступною галуззю, де знайшла широке застосування технологія сублімаційної сушки, була харчова індустрія. Більшість підходів і рішень щодо її впровадження у харчову промисловість без серйозних змін було привнесено з фармацевтичної галузі.

Масово сублімаційне зневоднення стало використовуватися для консервування продуктів у харчовій промисловості у 1950-1960 роках. Вивченню процесу сублімаційної сушки присвячені роботи багатьох вітчизняних та зарубіжних вчених. Здебільшого роботи було спрямовано на вивчення процесу загалом, розробку устаткування, інтенсифікацію процесу, зниження енерговитрат, розробку технологічних особливостей, режимних параметрів та інше.

1.2. Основні визначення та термінологія.

Одним з першочергових завдань, що стояли перед вченими, була розробка методу консервування біологічних об'єктів таким чином, щоб максимально зберегти в продукті властивості свіжої біологічної сировини.

Консервація (лат. *conservatio*, збереження) – це відповідні дії, створені для довгострокового збереження об'єктів. У побуті консервацією часто називають сам продукт консервування, що має значення узагальнення (наприклад, домашня консервація – як результат заготівлі овочів та фруктів).

Консервування – це: 1) процес спеціальної обробки для запобігання псуванню; 2) процес технічних заходів для запобігання псуванню; 3) тимчасове призупинення будь-якої діяльності.

Консервування – це процес, завдяки якому продукти з малим терміном зберігання набувають властивостей, що дозволяють зберігати їх суттєво довше. Основне завдання консервування звести активність води до мінімального рівня, що позбавляє шкідливі мікроорганізми середовища для їх подальшого розвитку та псування продукту.

Сублімаційна сушка і ліофілізація. Процес сублімаційної сушки за своєю природою є зневоднення замороженого матеріалу в результаті переходу речовини (льоду) з твердого стану в газоподібний, минаючи рідку фазу. У медицині та біотехнології його називають «ліофільна сушка», оскільки в результаті виходять ліофільні, тобто легкорозчинні речовини (ліофілізація в перекладі з грецької: *lyo* розчиняти + *philia* схильність). У зарубіжних літературних джерелах використовують термін *freeze-drying* (англ.), що у перекладі відповідає терміну заморожування-висушування.

1.3. Переваги сублімаційної сушки.

Ліофілізація широко використовується для отримання сухих медичних препаратів і біологічних матеріалів завдяки мінімальним фізико-хімічним і біологічним перетворенням в отриманому матеріалі, відсутності спінювання, що сприяє денатурації білків, малій змінності форми і структури матеріалу і можливості його тривалого зберігання при кімнатній температурі, а при відповідній упаковці – у тропічних умовах.

У ряді випадків, наприклад, при виробництві сухих легкорозчинних антибіотиків, бактерійних та вірусних препаратів, заквасок та ферментів, кисломолочних продуктів, БАДів тощо, сублімаційна сушка має безальтернативні переваги порівняно з іншими технологічними підходами.

Сублімаційна сушка забезпечує високий рівень збереження вихідних властивостей продукту. Залишається майже незмінним початковий рівень поживних речовин, вітамінів, мікроелементів, первісна форма, природний запах, смак і колір. Це стає можливим завдяки тому, що заморожування забезпечує фіксацію найважливіших властивостей продукту, а наступна сублімація льоду створює пористу структуру. При цьому сублімаційне зневоднення передбачає м'які режими термообробки у вакуумі та дозволяє отримати кінцеву вологість на рівні кількох відсотків. В результаті якість сублімованих продуктів дуже висока. Вони мають тривалі терміни зберігання при нерегулярних температурах, легко регідратуються перед подальшим застосуванням, мають набагато меншу питому вагу (близько 20-10% від вихідної ваги).

2. Теоретичні основи сублімаційної сушки

2.1. Фізичні принципи сублімаційної сушки.

Сублімація (возгонка) являє собою перехід речовини з твердої фази в газоподібну, минаючи рідку фазу. Сублімація та возгонка – рівнозначні

терміни. Оскільки при сублімації змінюється питомий об'єм речовини і поглинається енергія, возгонка є фазовим переходом першого роду. Енергія, яка поглинається в процесі сублімації, називається теплотою сублімації.

Сублімація, як один з різновидів пароутворення, можлива у всьому діапазоні температур і тисків, при яких існують тверда та газоподібна фази. У процесі сублімації тиск пари поблизу твердої поверхні завжди нижче рівноважного. В іншому випадку має місце зворотний процес – конденсація речовини з газоподібного стану безпосередньо в твердий, який називається десублімацією. Прикладом десублімації можуть бути такі атмосферні явища, як іній на поверхні землі та паморозь на гілках дерев та дротах.

В умовах, коли тиск пари поблизу поверхні відповідає рівноважному стану, кількість молекул пари, що залишають тверду поверхню, дорівнює кількості молекул, що поглинаються цією поверхнею, тобто має місце динамічна рівновага. При цьому тиск пари та температура твердої речовини знаходяться між собою в однозначній відповідності. Відповідні значення тиску (P) та температури (T) визначаються кривими фазової рівноваги на діаграмі стану води (рис.1).

Криві фазової рівноваги ділять діаграму на три суміжні області: область твердого (лід), рідкого (вода) та газоподібного (пара) стану.

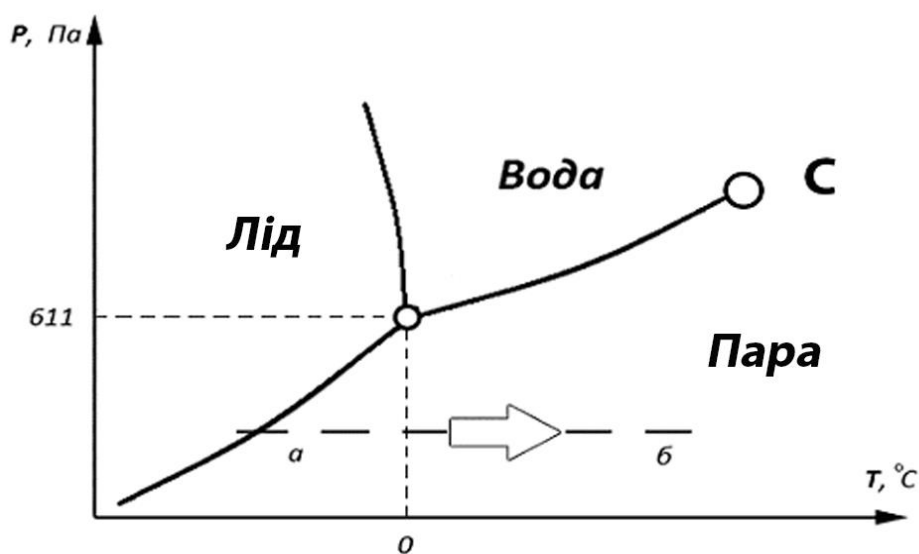


Рис. 1. Діаграма рівноваги фаз води в координатах тиск (P) – температура (T). Пояснення у тексті.

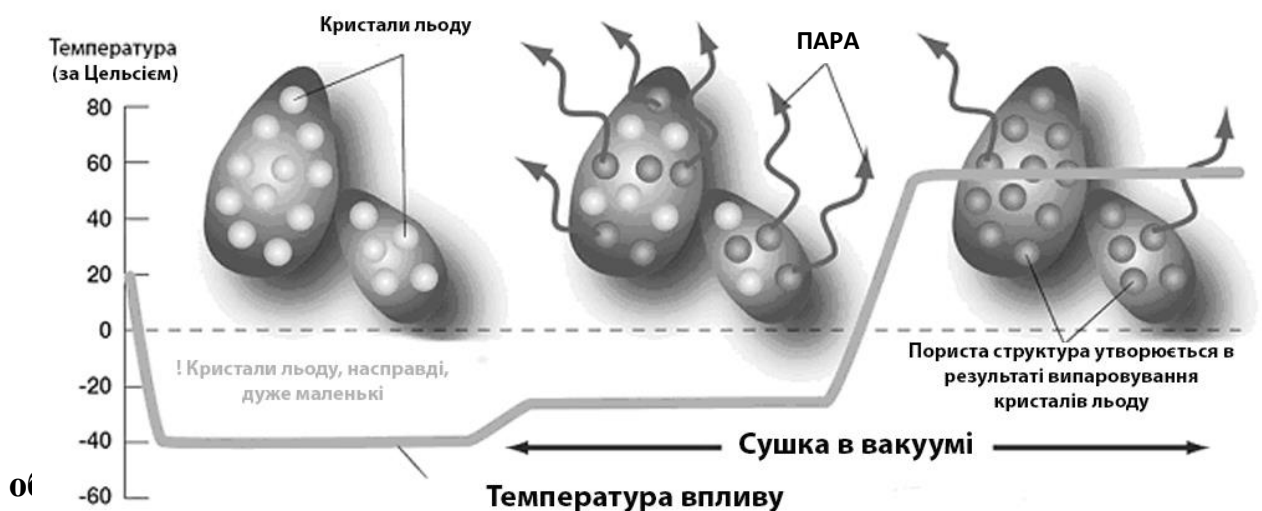
У місці перетину трьох кривих фазової рівноваги розташована потрібна точка, якій відповідає тиск 4,58 мм. рт. ст. (611 Па) та температура 0,01°C. Всі три фази (лід – вода – пара) можуть існувати, перебуваючи в рівновазі одна з одною, лише при єдиних значеннях температури та тиску потрібної точки. Якщо підводити теплоту до замороженого матеріалу при тиску нижче тиску потрібної точки, матиме місце процес сублімації (возгонка). На рис. 1 показано стрілкою вздовж лінії а – б. Крива фазової рівноваги «рідина-газ» (межа між рідиною та газом) закінчується в точці С, яка називається

критичною точкою. У цій точці різниця об'ємів даної кількості рідини та газу стає рівною нулю.

Таким чином, для того, щоб сублімація стала фізично можливою, парціальний тиск у сублімаційній камері має бути нижчим за тиск пари води над продуктом, який, у свою чергу, повинен бути нижчим за тиск потрібної точки води.

Процес сублімації може здійснюватися як в умовах атмосферного тиску (сухе холодне повітря, парціальний тиск водяної пари в якому нижче 610 Па), так і при зниженні загального тиску зазвичай нижче 70 Па (вакуумна сублімаційна сушка).

Дуже показова схема для розуміння процедури видалення вологи з біологічних об'єктів під час сублімаційної сушки представлена на рис. 2.



За кривою температурного впливу (крива «температура впливу» на рис. 2) легко простежити основні етапи сублімаційної сушки. При зниженні температури від 20 до -40°C об'єкт заморожується і в ньому утворюються кристали льоду. Далі з робочої камери відкачують повітря і починається процес сушки зразка у вакуумі. При подальшому підвищенні температури кристали льоду за допомогою сублімації випаровуються зі зразка і утворюється кінцева пориста структура біологічного об'єкта.

Процес сушки проводять у вакуумі за тиском парогазового середовища в робочій камері нижчим за тиск, що відповідає потрібній точці води. В умовах підведення енергії, яка потрібна для сублімації, не відбувається плавлення льоду і його температура близька до рівноважної. Якщо кількість тепла, що підводиться, недостатня, відбувається зниження швидкості сушки, оскільки теплота фазового перетворення для даної температури постійна. Підведення надлишкового тепла порушує температурний режим сушки, що може призвести до передчасного розморожування продукту.

2.2. Заморожування біологічного матеріалу.

Обов'язковою умовою при підготовці біологічних об'єктів до сублімаційної сушки є їхнє попереднє заморожування. Враховуючи, що біоматеріали містять від 60 до 95% води, яка є розчинником, що обумовлює перебіг дифузійних процесів, а також хімічних та біохімічних реакцій, зміна її фазового стану (заморожування) виявляється головним фактором гальмування цих процесів. Процес заморожування полягає в утворенні кристалічної структури з частково упорядкованих груп молекул. Утворення кристалів льоду (кристалізація) супроводжується виділенням значної кількості енергії (близько 335 кДж/кг). Це пов'язано зі зниженням кінетичної енергії часток у твердій структурі кристала порівняно з рідкою фазою. Фазове перетворення води на лід значно змінює її фізичні властивості.

Заморожування має вирішальний вплив на якість сублімованих продуктів та інтенсивність подальшого процесу зневоднення.

У біологічних матеріалах вода міститься у вигляді розчинів, при цьому частина її залишається вільною, а частина постійно зв'язана у структурі білків та полісахаридів (зв'язана вода). Зв'язана вода не замерзає навіть за досить низьких температур. Процес кристалізації вільної води характеризується швидкістю утворення зародків кристалів та швидкістю їх зростання. Залежність швидкості цих процесів від температури є основою вибору ефективних режимів заморожування.

У загальному випадку в процесі заморожування біологічних матеріалів зі зниженням температури в них відбувається збільшення кількості закристалізованої води. Під цим мається на увазі кількість льоду, що утворюється при даній температурі, віднесена до загальної кількості води в продукті (%). Існує пряма залежність між кількістю вологи, що видаляється фазовим переходом «лід – пар», тобто часткою вимороженої вологи при даній температурі сублімації, і якістю висушеного продукту. В об'єктах, що відрізняються за своєю фізичною природою, за однакових температур кількість вимороженої вологи буде різною.

Попереднє заморожування сировини перед сублімаційною сушкою необхідно проводити при такій від'ємній температурі, якої достатньо для того, щоб перетворити на лід основну кількість вологи, що міститься в продукті. При цьому до заморожених продуктів пред'являються такі основні вимоги: максимальна кількість вологи продукту має бути перетворена на лід; розмір та розташування кристалів льоду повинні сприяти інтенсивному тепло- та масообміну при сублімаційній сушці.

У свою чергу, інтенсивність тепло- і масообміну при сублімації залежить від структури зразка, що утворюється в процесі його заморожування. При повільному заморожуванні продуктів тваринного та рослинного походження у їх міжклітинному просторі утворюються великі поодинокі кристали. Більш крупні кристали утворюються і в глибинних шарах зразка. При цьому відбуваються процеси значного дифузного переміщення речовин через виникнення різниці концентрацій їх у зоні утворення кристалів льоду в периферійних областях продукту, тобто при заморожуванні спостерігається процес концентрації компонентів з нижчими

температурами замерзання. Зрештою практично весь лід, що утворився, знаходиться поза клітинами, всередині клітин залишається незамерзлий розчин. Особливо яскраво виражена тенденція утворення кристалів льоду у міжклітинному просторі у тваринних тканинах. Повільне заморожування призводить до руйнування їхньої структури. Після розморожування така тканина втрачає пружність, спостерігається витікання соку.

При швидкому заморожуванні утворюються дрібні кристали льоду, рівномірно розподілені в усьому об'ємі речовини, кристали формуються не тільки у міжклітинному просторі, а й усередині клітин, дифузне переміщення речовин незначне. При швидкому заморожуванні гістологічна структура тканин добре зберігається. Є відомості, що при надшвидкому заморожуванні дрібних зразків (зануренням їх у рідкий азот) 90% всіх кристалів льоду формується всередині клітин, розміри кристалів дуже малі – близько сотень ангстрем, пошкодження тканин мінімальні. Однак необхідно мати на увазі, що при заморожуванні в рідкому азоті методом занурення досить великих біооб'єктів у них майже завжди спостерігаються розриви, тріщини внаслідок термічних напруг, що виникають.

Найбільш підходяща технологія заморожування конкретного об'єкта та її параметри мають бути визначені до початку сублімаційної сушки.

2.3. Висушування. Умови, що визначають тривалість сублімаційної сушки.

По завершенню етапу заморожування основна частина вологи в матеріалі переходить у лід, але при цьому частина зв'язаної води – зазвичай на рівні кількох відсотків, залишається в рідкому переохолодженому стані. Далі, після встановлення у просторі сушильної камери деякого рівня вакууму, починається безпосередньо процес сушки.

У початковий момент сушки біологічний матеріал знаходиться за кінцевої температури заморожування. Подальше висушування матеріалу відбувається у режимі подачі певної кількості енергії (тепла) у зону сублімаційної сушки (до об'єкту сушки), тобто у режимі енергопідведення різної інтенсивності.

У зв'язку з цим весь процес сублімаційної сушки умовно можна розділити на 3 основні періоди. Перший період (постійного енергопідведення) характеризується постійним підведенням тепла до продукту, що висушується. Він починається з моменту включення подачі енергії (відразу після закінчення процедури заморожування) і закінчується в момент, коли температура поверхневого шару матеріалу стає рівною температурі, яка є допустимою для цього виду біологічного матеріалу. У період постійного енергопідведення інтенсивність сублімації дорівнює інтенсивності видалення пари. Вся енергія, що підводиться до продукту, витрачається на процес фазового переходу «лід – пара». При цьому температура матеріалу, що висушується, залишається практично постійною протягом всього першого періоду сушки. Вміст вологи в продукті зменшується, кількість висушеного продукту збільшується, зона сублімації

просувається в товщу матеріалу. Після завершення сублімації всієї маси льоду на поверхні продукту починається другий період.

Другий період (убутного енергопідведення) характеризується поступовим зниженням інтенсивності тепла, що подається до продукту. У цей період зневоднена зона на поверхні продукту збільшується, зростає її термічний опір. Зі збільшенням зневодненої зони необхідно зменшувати подачу тепла до зони сублімації.

Тривалість обох вищеописаних періодів сублімації залежить головним чином від товщини шару матеріалу, властивості продукту, глибини вакууму в камері, температури плит, що гріють.

Як тільки межа розподілу між висушеною і замороженою зонами зникає, тобто після видалення всієї вільно-вимороженої вологи (в продукті залишається тільки зв'язана волога, яка не може діяти як розчинник), настає стадія, так званого фізичного «досушування» (третій період). Температура матеріалу швидко підвищується до максимально допустимої температури в сухому продукті. В цьому періоді відбувається видалення зв'язаної вологи. Тривалість періоду досушування залежить від необхідної кінцевої вологості продукту.

Тривалість процесу сублімаційного зневоднення багато в чому залежить від температури сублімації та тиску парогазового середовища в сублімаційній камері. Розглянемо вплив цих параметрів на інтенсивність сушки.

У загальному випадку передачі теплоти від одного тіла до іншого в природі відбувається трьома основними способами та їх сполученням:

- кондукцією – передачею тепла за безпосереднього контакту двох тіл з різною температурою;
- випромінюванням;
- конвекцією в потоці рідини або газу.

У робочих камерах сублімаційних установок утворюється досить глибокий (близько 1 мм рт. ст.) вакуум. За цих умов теплопровідність і теплоємність пароповітряної суміші дуже мала і, як наслідок, малий внесок (в реальних умовах це частки відсотка) конвекційної складової у загальний баланс теплообміну. Переважними є перші два фактори, тобто кондукційний та радіаційний теплообмін. У свою чергу, частка та роль кожного з них суттєво різняться в установках різних конструкцій.

Так, в установках, де об'єкт сушки розміщується безпосередньо на полицях, що гріють, в лотках, передача теплоти відбувається переважно кондукцією. У цьому випадку вирішальну роль відіграє щільний, надійний контакт двох тіл, між якими відбувається обмін теплотою. У сублімаційних установках з радіаційним енергопідведенням до об'єктів висушування вирішальну роль відіграє різниця температур випромінювачів та матеріалу в лотках. Радіаційне енергопідведення зазвичай використовують у великих сублімаційних установках.

Розглянемо особливості процесу сушки на листах (піддонах, лотках), що розміщуються безпосередньо на полицях сублімаційної установки, тобто

контактують з полицями (рис. 3). В цьому випадку в реальних умовах сублімаційної сушки при підведенні енергії до продукту сушки завжди є дуже суттєві нерівномірності у розподілі потоків теплоти, що передаються від поверхні полиці до матеріалу.



Рис. 3. Приклад розміщення на полицях матеріалу, що підлягає сублімації.

Лоток з продуктом, як правило, контактує з нагрівальною поверхнею полиць в точках, розташування яких є випадковим. Причиною є деформація поверхні лотків внаслідок їх навантаження, транспортування.

Тепловий потік, необхідний для сублімації замороженої вологи, розповсюджується вздовж дна лотків з місця їх контакту з нагрівальною поверхнею, тому поверхня матеріалу, розташована біля точок контакту, буде зневоджуватися в першу чергу.

Через деякий час зона частково висушеного матеріалу з низькою теплопровідністю створює додатковий термічний опір передачі тепла.

В результаті потік теплоти, що споживається для сублімації цих зон, зменшується і поширюється на наступні області.

Коли матеріал, що прилягає до місця контакту, повністю висихає, «віддалені» шари продовжують зневоднюватися. Нерівномірне просування фронту фазового переходу призводить до загального збільшення всієї тривалості сушки.

Оскільки сушка відбувається при досить низьких температурах нагрівальних плит, що характерно для установок з системою нагрівання рідким теплоносієм, радіаційний компонент теплового потоку незначний і не може компенсувати порушення контакту «плита-лоток». Використання під час сушки не тільки кондуктивної складової, але й радіаційної, значною мірою скорочує тривалість сушки.

При сублімаційній сушці матеріалів в умовах радіаційної подачі тепла значна тривалість зневоднення пов'язана з тим, що у другому періоді (убутного енергопідведення) енергія до фронту сублімації передається

безперервно через постійно зростаючий висушений шар з низьким коефіцієнтом ефективної теплопровідності.

3. Технологічний процес

3.1. Основні етапи процесу сублімаційної сушки.

Технологія вакуумної сублімаційної сушки складається з трьох взаємопов'язаних етапів:

- Перший з них, попереднє заморожування об'єктів сушки;
- На другому етапі здійснюється видалення замороженої вологи з об'єктів сушки за допомогою фазового переходу "лід-пара";
- Третій, заключний етап – це видалення решти незамороженої вологи шляхом випаровування, доведення кінцевої вологості матеріалу до заданого рівня, так званий етап досушування.

3.1.1. Заморожування як етап підготовки матеріалу для подальшої сублімаційної сушки.

На першому етапі технологічного процесу сублімаційної сушки – заморожуванні – здійснюється формування кристалічної структури, при цьому форма та розмір кристалів льоду, їх розподіл у замороженому матеріалі, зміна фізико-хімічних показників залежить від режимних параметрів процесу та властивостей заморожених об'єктів.

Заморожування біоматеріалів перед сублімаційною сушкою здійснюється різними способами, залежно від типу, форми, необхідної кінцевої температури продукту, технічних можливостей виробництва тощо. Зазвичай заморожування на підприємствах харчових та медичних галузей здійснюється у морозильних камерах з природною або примусовою циркуляцією повітря, а також у низькотемпературних шафах, що входять до набору сублімаційної установки. У цих випадках біоматеріал розміщують у лотках у вигляді шару або в касетах (при сушці в ампулах або флаконах), які встановлюють у морозильну камеру, що дозволяє забезпечити задану кінцеву температуру. Товщина шару має бути 10-20 мм. Тривалість замерзання залежить від типу, кількості матеріалу, методу його підготовки, а також від температури та швидкості руху охолоджуючого середовища (повітря).

За відсутності морозильної техніки процес заморожування можна проводити безпосередньо на плитах (полисах) сублімаційної установки, які охолоджуються за допомогою холодоносія. За таких умов операція перевантаження сировини з морозильної камери повністю виключається, що скорочує втрати часу і позитивно впливає на кінцеву якість висушеного продукту.

Ліофілізація медичних та біологічних препаратів проводиться у скляних флаконах, ампулах. Для забезпечення оптимальних умов заморожування та подальшого висушування температура заморожування повинна відповідати евтектичній температурі розчину, при якій розчин повністю замерзає і відношення поверхні до об'єму замороженого препарату

буде максимальним, що забезпечить найбільшу поверхню сублімації при мінімальній товщині шару.

При отриманні препаратів сухої плазми крові – фібриногену, кріопреципітату, альбуміну, гамма-глобуліну та інших – попереднє заморожування проводять у флаконах, які поміщають у спиртову ванну при температурах мінус 40–45°C і які обертаються навколо горизонтальної осі. Залежно від кількості препарату, що заморожується, тривалість процесу становить 30–40 хвилин. Мікроскопічні дослідження сухої плазми крові, замороженої цим методом, показали, що сухий матеріал складається з кількох шарів, на межі яких виявляються зміни білкової структури, оскільки тривалість заморожування відносно велика. Для скорочення періоду заморожування та утворення дрібнокристалічної структури льоду поверхню флакона, що виступає з ванни, поливають охолодженим спиртом. Використовується також метод відцентрового заморожування, при якому флакони за допомогою спеціальних пристроїв обертаються у вертикальному положенні зі швидкістю 800–1500 об/хв. Охолодження проводиться шляхом розбризкування охолодженого до мінус 45°C спирту на стінки флаконів.

Попереднє заморожування препаратів у пеніцилінових флаконах та ампулах здійснюється у холодильних камерах з температурою всередині бункера мінус 40–50°C. У лабораторній практиці для заморожування може використовуватися тверда вуглекислота (мінус 78°C), суміш, що охолоджує, з льоду (2 частини) і повареної солі (1 частина). Така суміш дозволяє отримати температуру мінус 21,3°C. При статичному заморожуванні ампули можуть бути поміщені в холодильну шафу у вертикальному або нахиленому положенні.

3.1.2. Сублімаційна сушка матеріалу. Інтенсифікація процесу сушки.

Кінцева мета цього технологічного етапу – отримати сухий продукт з однаковою вологістю по всій площі.

У числі найважливіших факторів, що породжують нерівномірність сушки, можна виділити наступне: неоднакові фізичні характеристики (щільність, теплопровідність, вологість) об'єкта сушки; неоднакові умови контакту об'єкта сушки з поверхнями, що підводять тепло; різна інтенсивність опромінення поверхні об'єктів сушки в установках з радіаційним енергопідведенням; різний парціальний тиск за об'ємом сублімаційної камери установки. У ході заморожування рідких та пастоподібних матеріалів на плоских листах виникають значні неоднорідності структури замороженого шару та відхилення товщини шару.

За умов суто кондуктивного підведення теплоти до продукту відмінності в тривалості висушування окремих шарів можуть досягати 20%, причому розподіл такої неоднорідності як за об'ємом сублімаційної камери, так і площею полиць носять випадковий характер. Це призводить до вимушеного збільшення тривалості процесу сушки, що значно погіршує економічні показники технології сублімаційного висушування біологічної сировини.

У процесі сублімаційної сушки підведення тепла в зону сублімації при її заглибленні в товщу продукту утруднений. Це пов'язано з тим, що шар підсохлого матеріалу (теплопровідність якого приблизно в 50 разів менше замороженого) чинить опір як переходу пари з зони сублімації на поверхні зразка, так і передачі тепла від елементів, що гріють, в зону сублімації. Теплова енергія в зону сублімації передається через шар «теплової ізоляції», який безперервно збільшується.

Існує три можливі шляхи усунення описаних вище недоліків цього технологічного етапу в реальних умовах процесу висушування. Перший з них – створення ідеальних умов контакту між полицями, що гріють, і лотком. Насправді, його реалізувати неможливо, оскільки деформації лотка у процесі нагрівання неминучі. Другий шлях – сушка продукту в умовах не кондуктивного, а «чисто» радіаційного енергопідведення, при розміщенні лотка із зазором в кілька міліметрів від поверхні плит. У цьому випадку режим сушки необхідно змінити, тобто вести сушку за більш високої температури плит.

Третій шлях – застосування лотків з більш товстим днищем. Товщина та теплопровідність днищ повинні бути достатніми для релаксації нерівномірностей температур, викликаних неоднорідністю умов контакту дна лотка з плитами, що гріють.

Вибір шляху оптимізації процесу висушування як технологічного етапу вирішується для кожного конкретного продукту та наявних технічних можливостей.

Для отримання високоякісного продукту сублімаційної сушки необхідно видалити 75-90% вологи при температурі нижче 0°C в центральній зоні матеріалу за допомогою фазового переходу «лід–пара». Частина, що залишилася, найбільш міцно зв'язаної вологи видаляється при температурах продукту вище 0°C. Починаючи з температури замороженого продукту бажано довести її до якнайбільшого значення, проте в жодному разі не можна досягати температури евтектичного плавлення, будь-яке перевищення якої призведе невідворотно до плавлення і денатурації продукту.

У період сублімації температура харчових продуктів у центрі шару має знаходитися в межах від мінус 10 до мінус 30°C. Для лікарських препаратів потрібні більш низькі температури сублімації, як правило, від мінус 35 до мінус 45°C.

3.1.3. Досушування продукції.

З моменту зникнення останніх кристалів льоду температура продукту зростає дуже швидко. У цей час слід підтримувати максимально допустиму температуру в продукті, що сублімується – це період вторинного зневоднення, який полягає у видаленні останніх парів води і частково води, зв'язаної з продуктом. Цей період часто називають «досушуванням». Його мета – досягнення в продукті, що сублімується, необхідної залишкової вологості.

При сублімації залишкова вологість, одержана в продукті, залежить від 4 факторів:

- природи продукту;
- вакууму в камері;
- тривалості вторинного зневоднення (досушування);
- максимально допустимої температури сухого продукту.

Для більшості харчових продуктів достатня кінцева вологість 3–4%. Якщо ставиться мета досягнення термінів зберігання протягом кількох років, кінцева вологість має бути знижена до 2–3%.

Температурна межа стійкості до нагрівання у кожному даному випадку залежить від властивостей самого об'єкта сушки. Для харчових продуктів вона знаходиться у межах 40–50°C. Для продуктів рослинного походження рекомендуються більш м'які режими досушування, при температурах 35–40°C. Частково зневоднені продукти тваринного походження стабільніші щодо впливу високих температур.

Вага сублімованих продуктів у середньому приймається від 1/5 до 1/10 початкової маси. Настільки мала вага сублімованих продуктів виключно важлива для істотного скорочення витрат при їх транспортуванні.

3.2. Технологічні вимоги до упаковки готової продукції та умов зберігання.

Доведений до заданої кінцевої вологості продукт подається на розфасовку та упаковку. Варіанти упаковки сублімованих продуктів наведено на рис. 4.



Рис. 4. Варіанти упаковки сублімованих продуктів.

Особливістю продуктів сублімаційного сушіння є їх пористість, внаслідок чого вони мають велику адсорбційну здатність – активно поглинають кисень і вологу з навколишнього середовища.

Найбільш інтенсивне поглинання води має місце відразу після закінчення процесу сушки у початковому періоді зберігання. З цієї причини розфасовку та пакування сухих продуктів необхідно здійснювати у приміщеннях з кондиціонованим повітрям при відносній вологості не більше

30%. В ідеальному варіанті ці операції слід виконувати автоматично, з використанням обладнання, що виключає контакти сухого продукту з атмосферним повітрям, що містить вологу.

Основними причинами небажаних змін властивостей продуктів сублімаційної сушки в процесі зберігання є окислювальні перетворення (білків, ліпідів, вітамінів), що залежать від властивостей продуктів, ступеня та тривалості контакту їх з киснем повітря та температури.

Тривалість зберігання сублімованих продуктів та їх якість після закінчення зберігання залежить від якості упаковки. Для тривалого зберігання найбільш придатні скляні банки, закатані металевими або закриті пластмасовими кришками. При зберіганні у затемненому місці допустимі терміни становлять: для молочних продуктів – від 7 до 12 місяців, для м'ясних – до 12 місяців, для продуктів рослинного походження – до 2 років.

Такі ж терміни зберігання при упаковці в тришарові металізовані плівки. Найчастіше сублімовані продукти упаковуються в тришарові металізовані пакети з азотним наповненням вагою від 2 до 5000 г, залежно від продукту. При упаковці у двошарові плівки термін зберігання становить до 1 місяця, а при використанні антибактеріальних поліетиленових пакетів – від 2 до 3 тижнів.

4. Технічна база реалізації технології сублімаційної сушки

4.1. Загальні принципи конструкції та порядок роботи апаратів для сублімаційної сушки.

Принципова схема установки періодичної дії для сублімаційної сушки біологічної сировини показана на рис. 5.

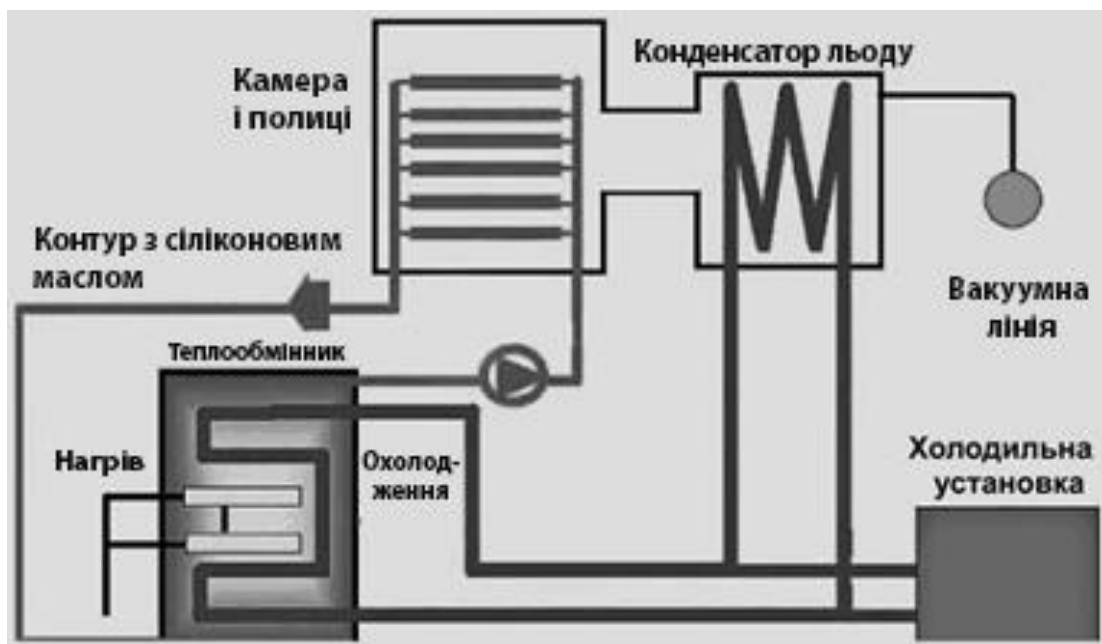


Рис. 5. Принципова схема установки для сублімаційної сушки біологічної сировини. Пояснення у тексті.

Продукт, що висушують, розмішують на полицях робочої камери (субліматора). Усередині полиць за допомогою насоса циркулює теплоносії (в даному випадку силіконове масло), який охолоджує полиці при заморожуванні продукту (за допомогою холодильної установки) або нагріває їх у період сушки (за допомогою нагрівача).

За допомогою вакуумної лінії робоча камера підключена до вакуумного насоса, який створює необхідний вакуум і відкачує парогазову суміш субліматора. Конденсація водяної пари відбувається в конденсаторі льоду (десубліматорі), куди подається холодоагент від холодильної установки.

Найважливішим показником для оцінки експлуатаційних можливостей установок сублімаційної сушки є площа завантаження робочої камери, що безпосередньо пов'язано з продуктивністю кожного циклу сушки. Аналіз конструктивних особливостей сублімаційних установок періодичної дії, що випускаються провідними зарубіжними фірмами, дозволяє розділити їх за своїм функціональним призначенням, кількістю сировини, що завантажується в сублімаційну камеру, і відповідної до цього завантаження робочої площі полиць на 3 великі групи.

По-перше, це обладнання для лабораторних досліджень. Воно характеризується невеликим (1–5 кг) завантаженням сировини, площа полиць становить 0,3–1м². Установки цієї групи відрізняються високим ступенем оснащення приладами для контролю всіх параметрів процесу висушування об'єктів, можливістю точного регулювання режиму роботи системи холодопостачання та вакууму, можливістю візуального контролю ходу процесу, у тому числі з використанням мікротелекамер. Одним із найкращих представників установок з цієї групи – настільна лабораторна сублімаційна сушка фірми VirTis (США), представлена на рис. 6.



Рис. 6. Настільна лабораторна сублімаційна сушка фірми VirTis (США).

Друга, найбільш численна за типами моделей група – це установки для підприємств медичної та мікробіологічної промисловості, а також вироблення дослідно-промислових партій харчових продуктів (рис. 7). Завантаження матеріалу в ці установки зазвичай на рівні 20–75кг, іноді 100 кг, загальна площа полиць 2–7 або 10м². Загальною особливістю є сушка за умов кондуктивного теплопідведення. Об'єкти сушки (найчастіше в ампулах

або флаконах різної ємності) розташовують на листах, які встановлюються в свою чергу на горизонтальних плитах, змонтованих в сушильній камері у вигляді етажерки. Температура плит може змінюватися в діапазоні від мінус 30–40°C на етапі заморожування і початку сушки до 50–80°C до завершення. Температура десубліматора становить мінус 50–60°C. Робоча сушильна камера має прямокутну, рідше круглу форму. Десубліматор, як правило, виносний, що відокремлюється від основної робочої камери за допомогою вакуумної засувки з робочим перерізом 250–400мм. Холодопостачання десубліматора та полиць автономне, від холодильних машин, що входять до складу сублимаційної установки. Установки цього класу випускаються серійно всіма фірмами, що спеціалізуються на випуску обладнання для сублимаційної сушки.



Рис. 7. Загальний вид сублимаційних установок для підприємств медичної та мікробіологічної промисловості.

Третя група установок призначена для сушки у промислових масштабах харчових продуктів (рис. 8). Кількість сировини, що завантажується в кожену робочу камеру, становить зазвичай від 300–500 кг до 1000 кг. Робоча поверхня полиць для розміщення продукції від 30–50 до 100 м².



Рис. 8. Промислова лінія сублімаційної сушки з виробництва продуктів харчування ТД «Мазурін» (РФ). До початку 2017 року в асортименті компанії налічувалося понад 60 видів продуктів сублімаційної сушки власного виробництва.

4.2. Керовані параметри процесу сублімаційної сушки. Контроль вакууму та температури в установках для сублімаційної сушки.

Після закінчення процесу заморожування продукт розміщують у сублімаційній камері, після чого починають знижувати загальний тиск у робочій камері установки за допомогою вакуумних насосів. При досягненні в камері заданих режимних параметрів до продукту необхідно підводити теплоту, необхідну для сублімації замороженої вологи (приблизно 700 ккал/кг видаленого льоду). При цьому температура продукту повинна залишатися постійною, інакше її підвищення може спричинити підвищення тиску в камері, підтавання продукту, що призведе до незворотної втрати його якості.

В даний час найбільш поширеним способом управління процесом є сушка за екстремальними температурами матеріалу, що висушується. Як правило, його широко використовують при сушці біологічного матеріалу в умовах радіаційного підведення енергії. Сутність такого управління полягає у наступному. У процесі зневоднення у матеріалі одночасно існують дві екстремальні зони: зона максимальної температури (верхня екстремальна зона) та зона мінімальної температури (нижня екстремальна зона). Верхня екстремальна зона, як правило, знаходиться у поверхневому шарі матеріалу, нижня – у його центрі. Підведення тепла до матеріалу здійснюють таким чином, щоб температура, що відповідає верхній екстремальній зоні, не перевищувала гранично допустимого значення, при якому можливе

підтавання матеріалу. Як тільки якась ділянка матеріалу виявиться висушеною, температуру поверхні випромінювачів регулюють таким чином, щоб до закінчення сушки підтримувати температуру на рівні гранично допустимого значення. Процес сушки закінчується, коли завершується зневоднення нижньої екстремальної зони, а температура в ній виявиться рівною кінцевій температурі. Постійність температури поверхні забезпечується зниженням інтенсивності енергопідведення у часі.

Таким чином, контролюючи протягом технологічного циклу співвідношення параметрів температура-вакуум, можна забезпечити високу якість кінцевого продукту.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Галузі народного господарства, в яких найчастіше використовується технологія сублімаційного висушування.
2. Переваги сублімаційної сушки перед іншими способами висушування біологічного матеріалу.
3. Особливості застосування термінів консервація і консервування, сублімаційне висушування і ліофілізація.
4. Визначення поняття сублімація. Фізичні перетворення, що лежать в основі процесу сублімації.
5. Заморожування біологічного матеріалу як складова частина процесу сублімаційного висушування. Вільна та зв'язана вода у біологічному об'єкті.
6. Особливості структури біологічного матеріалу після повільного та швидкого заморожування.
7. Основні періоди сублімаційної сушки за показником інтенсивності енергопідведення. Особливості кожного періоду.
8. Умови, що визначають тривалість сублімаційної сушки.
9. Особливості процесу сублімаційної сушки біоматеріалу на поверхнях, що розміщуються безпосередньо на полицях сублімаційної установки.
10. Основні етапи технологічного процесу сублімаційного висушування біологічного матеріалу. Особливості кожного етапу.
11. Оптимальні умови розфасовки сублімованих продуктів. Тривалість зберігання сублімованих продуктів в залежності від виду пакування. Чинники, які впливають на якість сублімованих об'єктів під час зберігання.
12. Загальні принципи конструкції та порядок роботи апаратів для сублімаційної сушки.
13. Керовані параметри процесу сублімаційної сушки для промислових установок. Вплив співвідношення температура-вакуум під час сублімаційного висушування на якість кінцевого продуктів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Oetjen G.-W. Freeze-Drying / G.-W. Oetjen, P. Haseley. [Second Edition]. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2004. 395 p.
2. Cryopreservation and freeze-drying protocols. Totowa, New Jersey : Humana Press Inc., 2007. 348 p. (Methods in molecular biology: series editor J. M. Walker).
3. Потапов В. А. Кинетика явлений переноса в процессе сушки. Lap Lambert Academic Publishing, Германия, 2013. 319 с.
4. Стаскевич М.В., Милянч А.О., Гузьова І.О. Обладнання технологічних процесів фармацевтичних та біотехнологічних виробництв: навч. посібник для студ. вищ. навч. заклад. Вінниця: Нова Книга, 2012. 408 с.
5. Гурина Т.М. Глава 14. Основы сублимационной сушки. Основы криобиологии и криомедицины: учебник для студентов-биологов и медиков. Под ред. Г.Ф. Жегунова и О.А. Нардида. – Х.: ФЛП Бровин А.В., 2019.- С. 287-305.
6. Масліков М.М. Кріогенна техніка і технологія : навч. посіб. – К.: НУХТ, 2010. – 178 с.
7. Франів А., Стадник В., Курляк В.. Фізика низьких температур : навч. посібник. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2016. – 362 с.
8. Franks F., Freeze-drying / lyophilisation of pharmaceutical and biological products // Cryobiology. – 2011. – V. 40, – P. 381–382.
9. Barresi A., Pisano R., Fissore D., et al. Monitoring of the primary drying of a lyophilization process in vials // Chem. Eng. Process. – 2009. – V. 48. – P. 408–423.
10. Ciurzynska A., Lenart A. Freeze-drying application in food processing and biotechnology - a review // Polish Journal of Food and Nutrition Sciences. – 2011. – V. 61, № 3. – P. 165–171.
12. Лиса Я.П., Беспалова О.Я. Дослідження впливу температури як параметра процесу ліофілізації // Вісник КрНУ ім. М.Остроградського. – 2013.–Випуск 5, № 82. – С.184–189.
13. George J.P., Datta A.K., Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetables slices // J. Food Eng. – 2002.– V.52. – P. 89–93.
14. Patapoff T.W., Overcashier D.E. The importance of freezing on lyophilization cycle development // BioPharm. – 2002. – V. 2. – P. 16–21.
15. Tsinontides S.C., Rajniak P., Pham D., Hunke W.A., Placek J., Reynolds S.D., Freeze drying-principles and practice for successful scale-up to manufacturing // Int. J. Pharm. – 2004. – V. 280. – P.1–16.

Гуріна Т.М.
Висеканцев І.П
Устиченко В.Д.

ОСНОВИ СУБЛІМАЦІЙНОЇ СУШКИ
Методичні рекомендації для самостійної роботи
аспірантів 2 курсу
галузь знань 09 Біологія
спеціальність 091 Біологія
Дисципліна «Технології низькотемпературного консервування»

Електронний ресурс. Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, 2022.