

罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥动力学及模型

刘书成^{1,2}, 张常松^{1,2}, 张 良^{1,2}, 吉宏武^{1,2}, 章超桦^{1,2}, 洪鹏志^{1,2}, 邓楚津²

(1. 广东普通高校水产品深加工重点实验室, 湛江 524088; 2. 广东海洋大学食品科技学院, 湛江 524088)

摘 要: 超临界 CO₂ 干燥是一种新型的干燥技术。为掌握罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥特性, 该文研究了温度、压力和 CO₂ 流量对罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥动力学的影响规律, 拟合了干燥曲线方程。结果表明: 温度 (35~55℃) 对超临界 CO₂ 干燥过程有显著影响, 而压力 (15~35 MPa) 和 CO₂ 流量 (15~35 L/h) 对干燥过程的影响相对较小; 干燥方程符合 Page 模型。研究结果可为罗非鱼片的超临界 CO₂ 干制工业化生产和控制提供参考。

关键词: 干燥, 动力学, 模型, 罗非鱼片, 超临界二氧化碳

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.04.044

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-04-0264-05

刘书成, 张常松, 张 良, 等. 罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥动力学及模型[J]. 农业工程学报, 2012, 28(4): 264—268.

Liu Shucheng, Zhang Changsong, Zhang Liang, et al. Dynamics and model for supercritical carbon dioxide drying of tilapia fillet[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(4): 264—268. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

超临界 CO₂ 干燥是一种新型干燥方法, 在材料和医药领域已有着广泛的应用, 例如凝胶状物料的干燥^[1-2]、药品的干燥^[3-5]、饱水文物的干燥^[6]等, 但是在食品加工中的应用, 近几年才有报道^[7-11]。超临界 CO₂ 干燥与其它干燥方法相比, 具有一些显著的优势: 能最大限度的脱除水分; 超临界条件下 CO₂ 的气液界面消失, 不存在表面张力, 被干燥物料不存在因毛细管表面张力作用而导致的微观结构的改变; 干燥温度较低, 能最大程度的保留食品的营养成分等。

干燥动力学是研究干燥过程中除湿量与各种支配因素之间的关系。干燥速率是干燥动力学研究的一个重要参数。干燥动力学的研究还是设计和开发大型干燥设备的基础, 在实验室的小型试验上进行动力学测试, 只需要较少物料, 干燥条件也较易变动。把试验结果与有关知识相结合, 就可以将试验结果作为放大设计大型工业干燥器的依据^[12]。为掌握罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥特性, 本试验以罗非鱼片为材料, 重点研究温度、压力和 CO₂ 流量对干燥动力学的影响, 建立相应的干燥动力学模型, 以期超临界 CO₂ 干燥技术在食品加工中的应用提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料及预处理

罗非鱼, 每条质量 500~600 g, 体长 20~25 cm, 购于湛江市霞山区东风水产品市场。新鲜罗非鱼经“三去”(去头、去内脏和去鳞皮)处理后, 清洗干净, 从鱼脊骨

上方开始采肉切片, 控制鱼片大小为 30 mm×30 mm×7 mm, 清水漂洗, 用滤纸吸去表面水分, 然后将鱼片摊放在洁净干燥的不锈钢丝网上, 待干燥试验。罗非鱼片初始含水率为 (79.92±1.25)%。

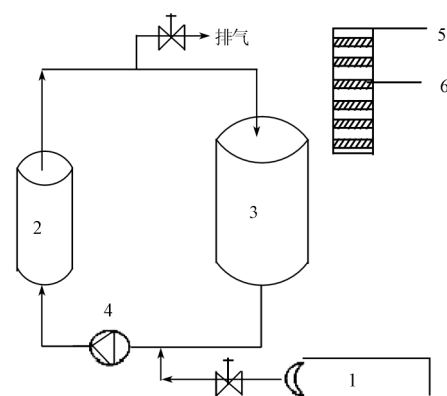
1.2 试剂与仪器

AUY220 分析天平 (岛津仪器有限公司); GZX-9070MBE 恒温干燥箱 (上海博讯实业有限公司医疗设备厂); HA221-50-06 超临界 CO₂ 装置 (江苏南通华安超临界萃取有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 超临界 CO₂ 干燥

超临界 CO₂ 干燥系统主要由 CO₂ 钢瓶 1、干燥室 2、干燥剂吸附室 3、循环泵 4、干燥床 5 等组成, 见图 1。



1. CO₂ 气瓶 2. 干燥室 3. 干燥剂吸附室 4. 循环泵 5. 不锈钢干燥床
6. 不锈钢丝网

图 1 超临界 CO₂ 干燥系统

Fig.1 System of supercritical carbon dioxide drying

超临界 CO₂ 干燥过程通常需要 5 个步骤: 1) 将罗非鱼切片后置于不锈钢干燥床 5 的不锈钢丝网 6 上, 然后将干燥床 5 置于干燥室 2 中密封; 2) 向干燥室中通入干

收稿日期: 2011-05-05 修订日期: 2011-06-05

基金项目: 广东省自然科学基金 (项目编号: 10152408801000010); 广东海洋大学自然科学基金 (项目编号: C10126)

作者简介: 刘书成 (1977—), 男, 河南邓州人, 副教授, 研究方向: 水产品高值化加工与利用。湛江 广东海洋大学食品科技学院, 524088。

Email: Lsc771017@163.com

燥的 CO₂，先打开排气阀，排出干燥系统内的残留空气，然后升温升压使 CO₂ 达到超临界状态，并使干燥系统维持在某一恒定的温度和压力下；3) 超临界 CO₂ 干燥过程开始，超临界 CO₂ 与罗非鱼片充分接触，甚至渗透入组织细胞内，不断携带罗非鱼片中的水分从干燥室进入干燥剂吸附室，降低干燥剂吸附室中的温度或压力，使水分与 CO₂ 分离，干燥剂吸附超临界 CO₂ 携带过来的水分，使 CO₂ 恢复干燥状态，然后干燥的 CO₂ 通过循环泵再次进入干燥室循环利用；4) 当干燥结束时，缓慢卸压和降温，罗非鱼片从干燥室中取出即可；5) 干燥剂可通过热风干燥进行再生利用。该系统的温控可采用夹套水循环加热或者电加热。干燥过程中定期取样测量鱼片质量，绘制干燥曲线 ($MR-t$) 和干燥速率曲线 ($v-MR$)。 MR 为水分比； t 为干燥时间，min； v 为干燥速率 (h^{-1})。

1.3.2 试验指标的测定

含水率测定：105℃ 恒温烘箱干燥法，参考 GB/T5009.3-2003。干基含水率的计算公式如下

$$w = \frac{m_0 \times w_0 - m_0 - m_t}{m_0 \times (1 - w_0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中， w 为鱼片干基含水率，%； m_0 为新鲜鱼片的质量，g； m_t 为干燥 t 时间后鱼片的质量，g； w_0 为新鲜鱼片的湿基含水率，%； t 为干燥时间，min。

水分比 (MR) 用于表示一定干燥条件下物料还有多少水分未被干燥去除，可以用来反映物料干燥速率的快慢，其值可通过下式计算

$$MR = (M_t - M_e) / (M_0 - M_e) \quad (2)$$

式中， M_t 为 t 时刻物料干基含水率，%； M_e 为物料干燥平衡时干基含水率，%； M_0 为物料初始干基含水率，%。由于 M_e 难以确定，为了简化计算，通常用 $MR = M_t / M_0$ 代替上式计算水分比的值。

干燥速率：采用单位时间内的水分比差值来表示。计算公式如下

$$v = \Delta MR / \Delta t \quad (3)$$

式中， v 为干燥速率， h^{-1} ； ΔMR 为相邻两次测定的水分比差值； Δt 为相邻两次测量的时间间隔，h。

1.3.3 数据处理

每个试验重复 3 次，结果用“平均值±标准差”表示。试验数据处理采用 Excel 软件和 JMP7.0 软件。

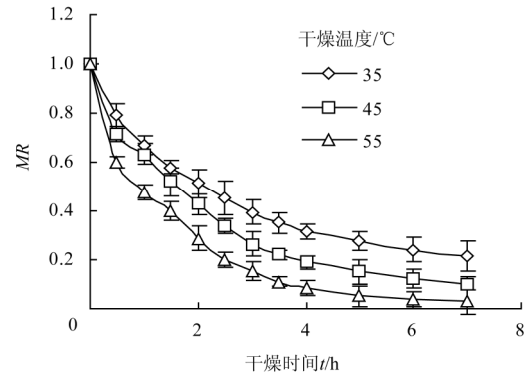
2 结果与分析

2.1 温度对干燥动力学的影响

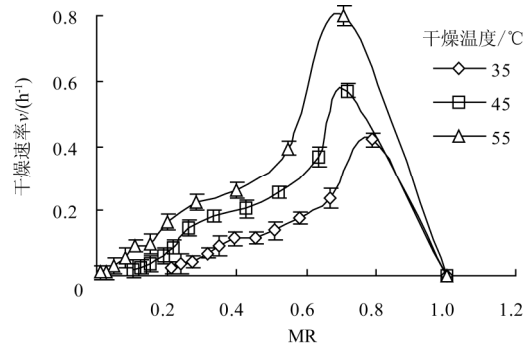
固定萃取压力 25 MPa，CO₂ 流量 20 L/h。CO₂ 的临界温度为 31.1℃，另一方面还要避免高温对产品微观结构的破坏作用，因此本试验考察温度 35、45、55℃ 对干燥动力学的影响，结果见图 2。

从图 2 可以看出，温度对罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥具有显著的影响；温度越高，恒速干燥阶段越不明显，而是直接从最大干燥速率开始一直处于下降的趋势。这说明温度越高，鱼片中的水分比下降越快，干燥速率越大，越有利于干燥的进行。这可能是因为一方面温度升高

会加快鱼片中水分的蒸发和扩散，提高干燥速率；另一方面虽然温度升高，CO₂ 的溶解能力降低，但是处于高压区 (≥ 25 MPa)，该区域 CO₂ 流体密度高，可压缩性小，温度升高对 CO₂ 流体密度改变小，可明显提高溶质的蒸汽压和扩散系数，流体溶解能力大大提高^[13-15]。因此在试验范围内，温度越高，鱼片的超临界 CO₂ 干燥速率越快。



a. 温度对水分比的影响



b. 温度对干燥速率的影响

注：干燥压力 25 MPa，CO₂ 流量 20 L/h。

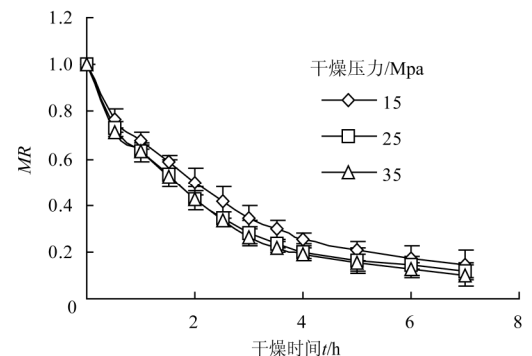
图 2 温度对干燥动力学的影响

Fig.2 Effect of temperature on drying dynamics

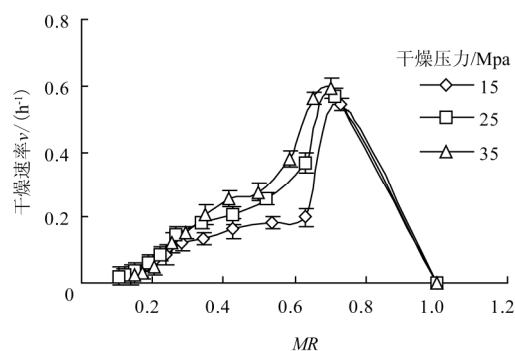
2.2 压力对干燥动力学的影响

固定温度 45℃，CO₂ 流量 20 L/h，考察压力对干燥动力学的影响，结果见图 3。

从图 3 可以看出，压力对罗非鱼片超临界 CO₂ 干燥曲线的影响不显著；不同压力下的最大干燥速率差异也较小，但是不同压力下的恒速干燥阶段有较显著的差异，压力越大，恒速干燥阶段越短。这主要是因为压力越大，CO₂ 的密度也越大，水分在 CO₂ 中的溶解度就增大，从而提高了干燥速率。



a. 压力对水分比的影响



b. 压力对干燥速率的影响

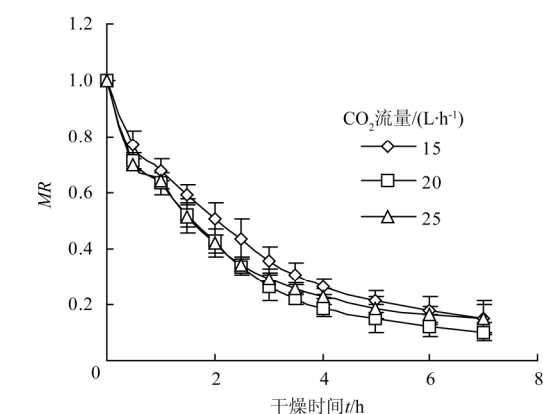
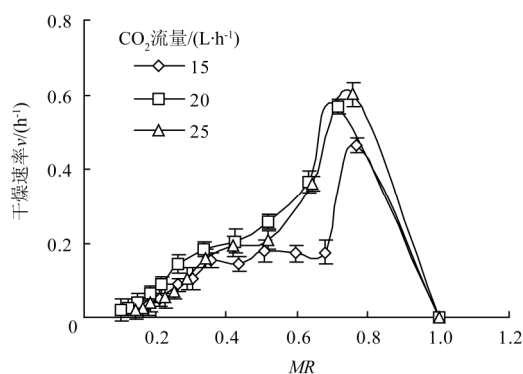
注：干燥温度 45℃，CO₂ 流量 20 L/h。

图 3 压力对干燥动力学的影响

Fig.3 Effect of pressure on drying dynamics

2.3 CO₂ 流量对干燥动力学的影响

固定温度 45℃，压力 25 MPa，考察 CO₂ 流量对干燥动力学的影响，结果见图 4。

a. CO₂ 流量对水分比的影响b. CO₂ 流量对干燥速率的影响

注：干燥温度 45℃，干燥压力 25 MPa。

图 4 CO₂ 流量对干燥动力学的影响

Fig.4 Effect of flow rate of carbon dioxide on drying dynamics

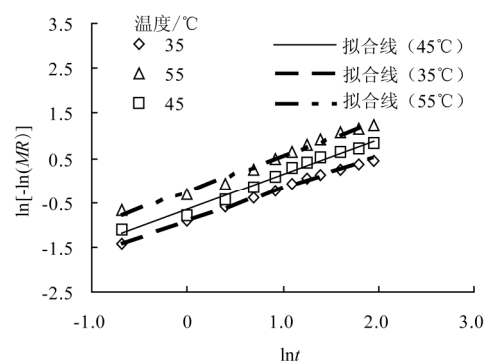
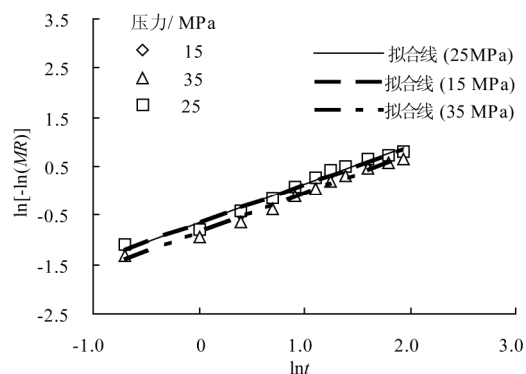
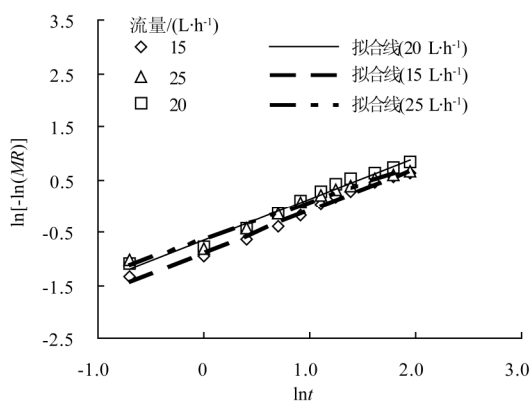
从图 4 可看出，CO₂ 流量对罗非鱼片超临界 CO₂ 干燥曲线的影响不显著；不同 CO₂ 流量下的干燥速率曲线却有较显著的差异，在 0~25 L/h 范围内，CO₂ 流量越大，干燥速率也越大，但是当流量为 20、25 L/h 时，它们的干燥速率没有显著差异；流量越大，恒速干燥阶段越短。这是因为 CO₂ 流量增加，CO₂ 的溶解能力就越大，使得

携带出来的水分就越多，干燥速率就越快，但是当 CO₂ 流量增加到一定程度，再继续增加时，干燥速率反而下降，这可能是因为流速过快，一部分 CO₂ 与鱼片接触不充分，因此，CO₂ 流量不宜过大，以 20 L/h 左右为宜。

2.4 干燥动力学模型的建立

常用来描述薄层干燥的数学模型有指数模型、Page 模型、Modified Page 模型等^[16-22]。本试验通过把干燥过程的水分比曲线线性化，发现 Page 模型适合用于描述罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥动力学，其具体处理如下：

将 Page 模型 ($MR = \exp(-kt^n)$) 进行线性化处理，即将其转换为 $\ln[-\ln(MR)] = \ln k + n \ln t$ 。 k 和 n 均为干燥参数， MR 为水分比， t 干燥时间。对温度、压力和 CO₂ 流量对干燥动力学影响的试验数据，分别以 $\ln[-\ln(MR)]$ 对 $\ln t$ 作图，结果见图 5。

a. 不同干燥温度下 $\ln[-\ln(MR)]$ 与 $\ln t$ 的线性关系b. 不同干燥压力下 $\ln[-\ln(MR)]$ 与 $\ln t$ 的线性关系c. 不同 CO₂ 流量下 $\ln[-\ln(MR)]$ 与 $\ln t$ 的线性关系

注： t 为干燥时间； MR 为水分比； k 为干燥常数； n 为拟合线斜率。

图 5 Page 模型的线性化处理

Fig.5 Linearization of Page model

从图 5 中可以看出, 在试验范围内的各条件下, $\ln[-\ln(MR)]$ 对 $\ln t$ 均呈现出良好的线性化 ($R^2=0.99$), 说明选择 Page 模型来描述罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥动力学是合适的。但是, 从图 5 还可以发现, 温度对干燥动力学的影响较大, 而压力和 CO₂ 流量对干燥动力学的影响相对较小。从图 5a 还可以看出, 3 条直线几乎呈平行的趋势, 说明随着温度的升高, 直线的斜率 n 变化较小, 而截距 $\ln k$ 会发生较大的变化。根据图 5a 3 条直线的回归方程可分别求得 n 和 k 值, 见表 1。

表 1 不同温度下 Page 模型的参数

Table 1 Parameters of Page model in different temperature

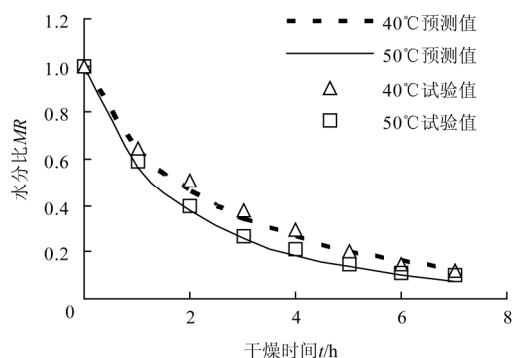
温度 $T/^{\circ}\text{C}$	干燥常数 k	拟合线斜率 n
35	0.4033	0.7244
45	0.5196	0.7898
55	0.7777	0.7922

根据图形的特点和表 1 的数据, 设定: $\ln k=b+aT$ 。对表 1 中的数据进行回归分析, 可以计算出 Page 模型的系数 a 、 b , $\ln k$ 和温度 T 之间呈现出很好的相关性 ($R^2=0.99$), 并求出 k 关于温度 T 的表达式 $k=\exp(0.0233T-1.7165)$ 。因此, 将 k 代入 Page 模型 $MR=\exp(-kt^n)$ 中, n 取 3 个温度下的平均值, 即求得罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥动力学模型

$$MR=\exp[-\exp(0.0233T-1.7165) \times t^{0.7688}]$$

该干燥动力学数学模型是通过部分试验数据和理论推导出来的, 是否符合实际情况还需要进一步试验验证。

分别选择温度 40℃、压力 25 MPa、CO₂ 流量 20 L/h 和温度 50℃、压力 25 MPa、CO₂ 流量 20 L/h 的条件下进行罗非鱼片超临界 CO₂ 干燥试验, 并与模型的预测结果进行比较, 结果见图 6。从图 6 可以看出, 试验数据都围绕在模型的预测曲线的周围, 最大相对误差仅为 4.8%; 说明用该动力学模型能够较好的预测罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥过程。



注: 干燥压力 25 MPa, CO₂ 流量 20 L/h。

图 6 干燥动力学模型的预测和验证

Fig.6 Test and predication of drying dynamic model

3 结 论

试验与数据分析表明:

1) 温度对超临界 CO₂ 干燥过程有显著影响, 而压力和 CO₂ 流量对干燥过程的影响相对较小。

2) 罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥曲线方程符合 Page 模型, 模拟值与试验值的最大相对误差为 4.8%。

以上研究结果为罗非鱼片的超临界 CO₂ 干燥工业化应用提供设计依据。

[参 考 文 献]

- [1] Ismail A A, Ibrahim I A. Impact of supercritical drying and heat treatment on physical properties of titania/silica aerogel monolithic and its applications[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 346(1/2): 200—205.
- [2] Qi Tang, Tao Wang. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2005, 35(1): 91—94.
- [3] Andréanne B, Nataša J, Gerard W H, et al. Supercritical fluid drying of carbohydrates: Selection of suitable excipients and process conditions[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2008, 68(3): 781—794.
- [4] Nataša J, Andréanne B, Gerard W H, et al. Stabilization of IgG by supercritical fluid drying: Optimization of formulation and process parameters[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2008, 68(2): 183—190.
- [5] Nataša J, Andréanne B, Marc S. Stable sugar-based protein formulations by supercritical fluid drying[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 346(1/2): 102—108.
- [6] 梁永煌, 满瑞林, 倪网东, 等. 超临界 CO₂ 萃取干燥技术及其在饱水文物脱水中的研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(3): 437—440.
- [7] Liang Yonghuang, Man Ruilin, Ni Wangdong, et al. Development of supercritical CO₂ extraction drying technology and its application in dehydration of waterlogged archaeological artifacts[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(3): 437—440. (in Chinese with English abstract)
- [8] Brown Z K, Fryer P J, Norton I T, et al. Drying of foods using supercritical carbon dioxide—investigations with carrot[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2008, 9(3): 280—289.
- [9] Khalloufi S, Almeida-Rivera C, Bongers P. Supercritical-CO₂ drying of foodstuffs in packed beds: Experimental validation of a mathematical model and sensitive analysis[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 96(1): 141—150.
- [10] Almeida-Rivera C P, Khalloufi S, Bongers P. Prediction of supercritical carbon dioxide drying of food products in packed beds[J]. Drying Technology, 2010, 28(10): 1157—1163.
- [11] Khalloufi S, Almeida-Rivera C P, Bongers P. Prediction of supercritical-carbon-dioxide drying kinetics of foodstuffs in packed beds [C]// Proceedings of the World Congress of Chemical Engineering, Montreal, Canada, 2009: 1—6.
- [12] Brown Z K, Fryer P J, Norton I T, et al. Drying of agar gels using supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2010, 54(1): 89—95.
- [13] 潘永康, 王喜忠, 刘相东. 现代干燥技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [14] 薛晓丽. 超临界 CO₂ 萃取玫瑰精油的优化工艺研究[J]. 江苏农业科学, 2010(2): 307—309.

- Xue Xiaoli. Process optimization of extracting rose essential oil by supercritical carbon dioxide[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2010(2): 307—309. (in Chinese with English abstract)
- [14] 陆柏益, 鲍建峰, 山琳, 等. 超临界 CO₂ 萃取毛竹笋油的工艺及产品成分[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 312—316. Lu Baiyi, Bao Jianfeng, Shan Lin, et al. Technology for supercritical CO₂ extraction of bamboo shoot oil and components of product[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 312—316. (in Chinese with English abstract)
- [15] 杨庆利, 禹山林, 秦松. 超临界 CO₂ 流体萃取海滨锦葵籽油的工艺条件优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(5): 253—257. Yang Qingli, Yu Shanlin, Qin Song. Optimization of technology for oil extraction from *Kosteletzkya virginica* seeds by supercritical CO₂ fluid[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(5): 253—257. (in Chinese with English abstract)
- [16] 诸爱士, 夏凯. 瓠瓜薄层热风干燥动力学研究[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1): 365—369. Zhu Aishi, Xia Kai. Dynamics of thin layer hot-air drying of *lagenaria leucantha* rusby[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(1): 365—369. (in Chinese with English abstract)
- [17] 黄艳, 黄建立, 郑宝东. 银耳微波真空干燥特性及动力学模型[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4): 362—367. Huang Yan, Huang Jianli, Zheng Baodong. Microwavevacuum drying properties and kinetics model of white fungus[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(4): 362—367. (in Chinese with English abstract)
- [18] 张建军, 王海霞, 马永昌, 等. 辣椒热风干燥特性的研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 298—301. Zhang Jianjun, Wang Haixia, Ma Yongchang, et al. Experimental research on hot-air drying properties of capsicum[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(3): 298—301. (in Chinese with English abstract)
- [19] 郑先哲, 蒋亦元. 苜蓿干燥特性试验研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(1): 159—162. Zheng Xianzhe, Jiang Yiyuan. Experimental study on the drying process characteristics of alfalfa[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(1): 159—162. (in Chinese with English abstract)
- [20] 张茜, 肖红伟, 代建武, 等. 哈密瓜片气体射流冲击干燥特性和干燥模型[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊 1): 382—388. Zhang Qian, Xiao Hongwei, Dai Jianwu, et al. Air impingement drying characteristics and drying model of Hami melon flake [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(Supp.1): 382—388. (in Chinese with English abstract)
- [21] 孟岳成, 王君, 房升, 等. 熟化红薯热风干燥特性及数学模型适用性[J]. 农业工程学报, 2011, 27(7): 387—292. Meng Yuecheng, Wang Jun, Fang Sheng, et al. Drying characteristics and mathematical modeling of hot air drying of cooked sweet potatoes[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(7): 287—292. (in Chinese with English abstract)
- [22] 李汴生, 刘伟涛, 李丹丹, 等. 糖渍加应子的热风干燥特性及其表达模型[J]. 农业工程学报, 2009, 25(11): 330—335. Li Biansheng, Liu Weitao, Li Dandan, et al. Characteristic of hot air drying of candied prunes and representation model [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(11): 330—335. (in Chinese with English abstract)

Dynamics and model for supercritical carbon dioxide drying of tilapia fillet

Liu Shucheng^{1,2}, Zhang Changsong^{1,2}, Zhang Liang^{1,2}, Ji Hongwu^{1,2}, Zhang Chaohua^{1,2},
Hong Pengzhi^{1,2}, Deng Chujin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Processing of Aquatic Products of Guangdong Higher Education Institution, Zhanjiang 524088, China;

2. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: The supercritical CO₂ drying is a new drying technique. In order to master the supercritical CO₂ drying characteristics of tilapia fillet, the influences of the temperature, pressure and CO₂ flow on supercritical CO₂ drying process of tilapia fillet under certain condition were studied and the equations of drying curve were fitted. The results showed that drying temperature (35-55℃) had a significant effect on supercritical CO₂ drying, while pressure (15-35 MPa) and flow of CO₂ (15-35 L/h) had a less effect on supercritical CO₂ drying. The drying process could accurately be described by the Page model. The results can provide some helpful information for industrialization production and control of supercritical CO₂ drying for tilapia fillet.

Key words: drying, dynamics, models, tilapia fillet, supercritical carbon dioxide