

# 基于干燥动力学特性的冷冻干燥过程判别<sup>\*</sup>

崔清亮 郭玉明 郑德聪

(山西农业大学工学院, 太谷 030801)

**【摘要】** 判断冷冻干燥过程的升华干燥结束点和解吸干燥结束点,对冷冻干燥过程的优化控制有重要意义。以富士苹果为试验材料,在JDG-0.2型真空冻干试验机上进行了冷冻干燥动力学特性试验。采用自制的物料水分在线测量系统,实时测量和绘制苹果块在冷冻干燥过程中的含水率及其变化曲线,根据测量数据分析了物料冷冻干燥动力学特性,提出了升华干燥结束点和解吸干燥结束点的判别方法,便于冷冻干燥过程参数的优化控制。

**关键词:** 冷冻干燥 干燥动力学特性 升华 解吸 判别

**中图分类号:** S375; TQ028.6<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)04-0124-04

## Judgment of Freeze-drying Process Based on Drying Dynamical Characteristics

Cui Qingliang Guo Yuming Zheng Decong

(College of Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China)

### Abstract

It is of great significance for optimal controlling the freeze-drying process to determine the end of sublimation drying and desorption. The drying dynamical characteristics test for Fuji apple were carried out using the JDG-0.2 type vacuum freeze-drying machine. Based on the homemade real-time online measurement system, the moisture content of apple blocks was measured, and the changing curve was drawn during the freeze-drying process. According to the measured data, the freeze-drying dynamical characteristics were analyzed, the judgment method for the end of sublimation drying and desorption was proposed. It provides the means for optimal controlling parameters during the freeze-drying process.

**Key words** Freeze-drying, Drying dynamical characteristics, Sublimation, Desorption, Judgment

### 引言

升华干燥和解吸干燥是冷冻干燥的两个主要过程,各过程的作用、机理和工艺操作参数是截然不同的。因此,判别冷冻干燥过程的升华干燥结束点和解吸干燥结束点是很重要的<sup>[1-3]</sup>。

冷冻干燥过程的判别常采用动压测量技术、温度趋近法和称重法。动压测量技术是根据测量单元的压力回升曲线特点来判断升华干燥和解吸干燥的结束点,但受到测量时间、中隔阀启闭速度、样品装载量、冻干室泄漏、真空压力传感器精度、数据采集

与处理速度等条件的限制<sup>[4]</sup>。温度趋近法是通过测量物料内部温度的变化趋势来判别干燥过程,但物料内部温度的动态精确测量难度很大。称重法是在干燥过程中连续或定期地监测物料的质量,根据物料质量变化情况来判断干燥过程,通常与温度趋近法结合使用<sup>[5-6]</sup>。

本文在冷冻干燥试验中,对物料水分变化数据进行全程实时在线监测,根据测量数据分析物料的冷冻干燥动力学特性,得出冷冻干燥过程的判别方法,可直接用于对冷冻干燥过程的实时控制,以保证产品质量、缩短冻干时间和降低冻干能耗。

收稿日期:2009-06-15 修回日期:2009-07-07

\* 国家自然科学基金资助项目(30771242)、山西省科技攻关计划项目(20080311051)和山西农业大学科研启动基金资助项目(XB2008014)

作者简介:崔清亮,教授,主要从事农产品加工新技术及装备研究, E-mail: QLcui@126.com

## 1 试验装置与方法

### 1.1 试验装置

采用 JDG-0.2 型真空冻干试验机, 其结构及组成如图 1 所示, 主要由冻干室、冷阱、真空系统、制冷系统、电气控制设备、计算机监控系统等组成。电加热板和料盘搁板位于干燥仓右部构成冻干室, 电加热板以辐射或传导方式向物料供热, 最高温度可达到 120℃。冷凝管和料盘搁板位于干燥仓左部构成冷阱, 最低温度可达到 -45℃, 既可在冻干时捕获从物料排出的水汽, 也可在升华干燥前对盘装物料进行预冻。真空系统用来抽出干燥仓内的空气和其他不可凝气体, 使干燥仓内建立起冻干过程所需的压力, 仓内压力最低可达到 10 Pa。电气控制设备和计算机监控系统可按照设定的工艺参数或冻干曲线, 进行冻干工艺过程的自动调节与控制, 计算机监控系统可实时采集、显示和存储冻干过程中的冷阱温度、物料温度、加热板温度、压力等参数和绘制冻干曲线。冷冻干燥物料水分在线测量系统<sup>[7]</sup>, 可实时测量和显示物料含水率及其变化曲线, 系统界面如图 2 所示。

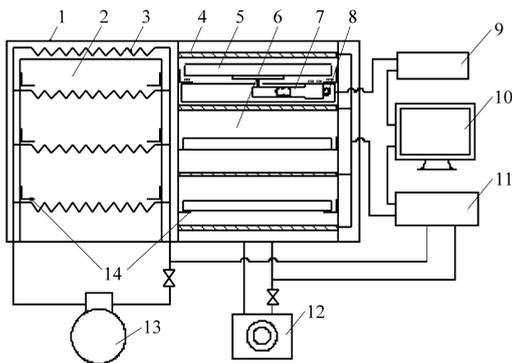


图 1 试验装置结构简图

Fig. 1 Structure diagram of test equipment

1. 干燥仓 2. 冷阱 3. 冷凝管 4. 电加热板 5. 料盘 6. 冻干室 7. 称量传感器 8. 温度传感器 9. 水分测量系统仪器及设备 10. 计算机监控系统 11. 电气控制设备 12. 真空系统 13. 制冷系统 14. 料盘搁板

### 1.2 试验材料与方法

从超市选购外观无机械损伤的富士苹果(山东烟台生产)。去皮后, 切成 20 mm × 20 mm × 10 mm 的方块。按照国家标准 GB/T 5009.3—2003 食品中水分的测定, 测定其初始含水率为 87.35%, 用感量为 0.01 g 的电子天平称得其质量为 96.46 g, 并均匀地摆放在料盘内。开启真空冻干试验机计算机监控系统及制冷系统, 把料盘置入冷阱内, 使苹果块冻结至 -25℃ 左右<sup>[8]</sup> (低于其共晶点 10℃), 并再维持 1 h。开启水分在线测量系统, 把测得的初始含水率

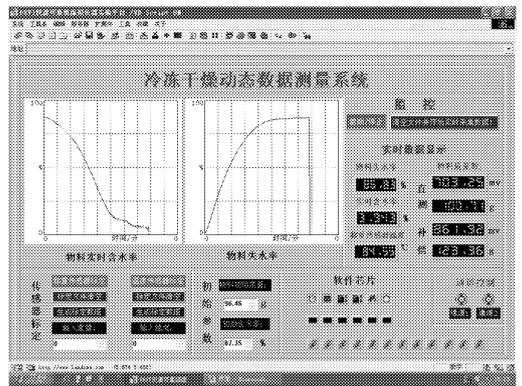


图 2 苹果冷冻干燥动态数据测量系统界面

Fig. 2 System interface of dynamic data measurement for apple freeze-drying

和质量输入到水分在线测量系统。将冻结的苹果块从冷阱移至安装于冻干室内的水分在线测量系统的物料托盘上, 关闭干燥仓仓门, 启动真空系统, 冻干室内压力设定为 70 Pa, 达到设定值后再维持 0.5 h。然后开启加热系统, 升华干燥过程开始, 加热板温度由室温逐渐加热至 70℃。进入解吸干燥过程后, 冻干室内压力调至 30 Pa, 加热板温度调至 90℃。加热板温度调节幅度为 10℃, 时间间隔为 10 min<sup>[9]</sup>。

## 2 数据采集与处理

水分在线测量系统从升华干燥开始采集苹果块含水率变化数据, 采样间隔为 1 min, 并在测量系统界面上自动绘制物料实时含水率随时间变化的动态干燥曲线, 并把相关数据存储在数据文件。

测量系统中物料含水率计算式为<sup>[10]</sup>

$$W_t = \frac{m_t - m_d}{m_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $m_t$ ——物料干燥至  $t$  时刻的质量, g

$m_d$ ——物料试样干燥后的质量, g

干燥速率是指单位时间内, 在单位干燥面积上被干燥物料除去的水分含量, 但由于难以测定干燥介质与被干燥物料的接触面积, 试验中通常用干燥强度  $N$  (%/min) 来表示干燥进行的速度。干燥强度计算公式为<sup>[11-12]</sup>

$$N = \frac{\Delta W_t}{\Delta t} = \frac{W_{t_i} - W_{t_{i-1}}}{t_{i-1} - t_i} \quad (2)$$

式中  $\Delta W_t$ ——物料在  $\Delta t$  时间内含水率变化量, %

$\Delta t$ ——时间间隔, min

测量数据处理中,  $t_i$  时刻的含水率用平均值表示, 由每 10 min 内测量的含水率求平均值计算而得, 干燥强度由式(2)计算而得,  $\Delta t$  取 10 min。

## 3 试验结果与分析

由水分测量系统测量绘制出苹果块含水率随时

间变化的动态干燥曲线,如图3所示。由测量及处理得到的数据分别绘制苹果块干燥强度随时间和含水率变化曲线,如图4、5所示,由图可看出:

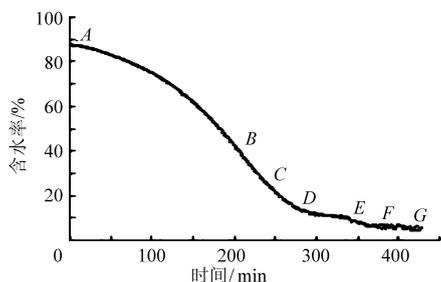


图3 动态干燥曲线

Fig. 3 Curve of dynamic freeze-drying

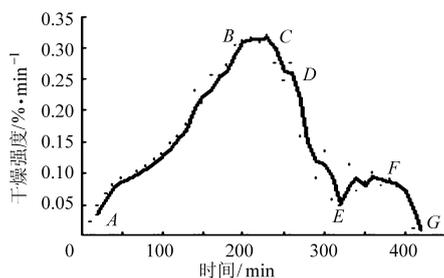


图4 干燥强度随时间变化曲线

Fig. 4 Curve of freeze-drying rate with time

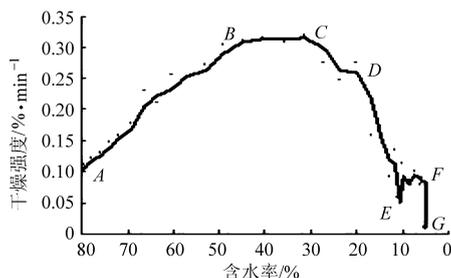


图5 干燥强度随含水率变化曲线

Fig. 5 Curve of freeze-drying rate with moisture content

(1) 苹果块在冷冻干燥全过程,其含水率总体呈逐渐下降趋势。

(2) 干燥过程从A点开始,其含水率迅速下降,干燥强度迅速提高到B点而达到最大值,AB段为加速干燥阶段。

(3) 从B点开始,含水率迅速下降,干燥强度不再提高而维持在最高水平(0.30%/min左右),直至C点,BC段为恒速干燥阶段。

(4) 从C点开始,干燥强度显著下降,直至D点。

(5) D点之后的干燥过程中,苹果块的动态干燥曲线变化趋于平缓,实时含水率趋近于11.00%,干燥强度急剧下降至0.05%/min左右,并持续到E点,耗时大约30min,CDE段为降速干燥阶段,ABCDE段为升华干燥阶段。

(6) 从E点开始,含水率又缓慢下降,干燥强

度小幅度上升至0.08%/min左右,直至F点。

(7) F点之后,苹果块的动态干燥曲线变化又趋于平缓,实时含水率趋近于5.00%,干燥强度急剧下降至0.01%/min左右,并持续到G点,耗时大约30min,EFG段为解吸干燥阶段。至此冷冻干燥全过程结束。

## 4 冷冻干燥过程分析与判别

(1) 物料的升华干燥过程从A点开始。升华从物料外表面开始,冰晶升华后,干燥层呈多孔结构<sup>[1]</sup>,干燥层与冻结层之间有明显的分界面<sup>[13]</sup>。升华干燥开始时,物料干燥层比冻结层薄很多,传热和传质阻力均较小,故物料含水率迅速下降,干燥强度迅速提高,至B点时达到最大值。

(2) 在BC恒速干燥阶段,升华界面不断向内推移,干燥层逐渐变厚,而冻结层逐渐变薄,这一阶段干燥层与冻结层的厚度接近。干燥层的导热系数比冻结层的导热系数小很多,故从干燥层传入的热量逐渐减少,而从冻结层传入的热量逐渐增加。又由于干燥层厚度逐渐增大而导致其传质阻力逐渐增大,使升华速率不再提高而维持在较高水平<sup>[14]</sup>,但持续时间较短(约30min,图4)。

(3) 升华干燥过程进行到C点之后,干燥层厚度进一步增大,冻结层厚度进一步减小,传热和传质阻力均随之增大,导致升华干燥强度迅速下降,直至D点<sup>[14]</sup>。

(4) 干燥过程进行到D点之后,物料内部的冰晶全部升华而消失,干燥强度急剧下降,动态干燥曲线变化趋于平缓,一直持续到E点(由相关试验得知,若不尽早改变干燥工艺参数,这一阶段将会持续更长时间)。这时在物料多孔性结构的基质内,还残留少量的水分(实时含水率接近11.00%),这些水分中的一部分以玻璃体形式存在,另一部分以结合水或吸附水的形式存在。结合水以物理或化学结合的形态存在于物料的组织结构中,物理结合水被吸附于物料的细胞、纤维表皮壁、生物胶体纤维毛细管及极性基团上,化学结合水主要以结晶形态的水分子存在于物料的填料或其化合物中。这些残余水分需通过解吸干燥去除<sup>[1,5]</sup>。D点是动态干燥曲线降速干燥段CDE的一个明显转折点,E点可作为升华干燥结束点。

(5) 从E点开始,冻干室内压力调节至30Pa,加热板温度逐渐调节至90℃,解吸干燥过程开始,物料含水率又缓慢下降,干燥强度小幅度上升至F点。在这一阶段,物料水分中的玻璃体会因温度升高而融化、蒸发,从物料中以扩散和渗透的方式从物

料中逸出。物理结合水吸附能较高,靠蒸发可去除一部分,但主要靠提高物料温度和降低冻干室内的压力,以提供足够的能量和推动力使其以扩散或渗透的方式从物料中解吸脱附而去除<sup>[11]</sup>。

(6) 解吸干燥至  $F$  点之后,动态干燥曲线变化又趋于平缓,干燥强度急剧下降并一直持续到  $G$  点,实时含水率趋近于 5.00%,这部分残余水分是化学结合水。而化学结合水在解吸干燥过程中不能被完全去除,而成为冻干制品中的残留水分<sup>[11]</sup>。 $G$  点可作为解吸干燥(亦即整个干燥过程)的结束点。

## 5 结论

(1) 在物料冷冻干燥过程中,根据水分在线测量系统绘制的动态干燥曲线变化趋势,确定降速干燥曲线段的转折点  $D$ , $D$  点之后约 30 min 到达  $E$  点, $E$  点即为升华干燥结束点。从  $D$  点到  $E$  点所需的确切时间,与物料特性和干燥工艺参数有关,应综合

水分测量系统显示的物料实时含水率(多数果蔬物料为 10.00% 左右)和变化率(可规定为 0.05%/min)来确定。

(2) 在动态干燥曲线上,确定解析干燥曲线段的转折点  $F$ , $F$  点之后约 30 min 到达  $G$  点, $G$  点即为解吸干燥的结束点,亦即整个干燥过程的结束点。从  $F$  点到  $G$  点所需的确切时间,与物料特性和干燥工艺参数有关,应综合水分测量系统显示的物料实时含水率(要达到产品残余水分的要求,通常为 5.00% 以下)及其变化率(可规定为 0.01%/min)来确定。

(3) 本文提出的冷冻干燥过程判别方法,可直接用于装备有水分在线测量系统的冷冻干燥试验和生产的工艺过程控制。但需要预先测定物料初始含水率及测量样品的质量,并在数据采集之前输入水分测量系统,才能由测量系统自动绘制物料动态干燥曲线。

## 参 考 文 献

- 1 华泽钊. 冷冻干燥新技术[M]. 北京:科学出版社,2006.
- 2 贺素艳,李云飞. 冻干工艺中升华结束点和残余水分测量方法简述[J]. 真空与低温,2002,8(3):135~139.  
He Suyan, Li Yunfei. A simple review for measurement methods of residual water content and sublimation end-point during freeze-drying[J]. Vacuum & Cryogenics, 2002, 8(3):135~139. (in Chinese)
- 3 Boss E A, Filho R M, Toledo E C V D. Freeze drying process: real time model and optimization[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 36(43):1475~1485.
- 4 苏树强,丁志华,华泽钊. 冻干过程中升华界面温度测量方法的研究[J]. 工程热物理学报,2004,25(5):852~854.  
Su Shuqiang, Ding Zhihua, Hua Zezhao. Study on the measurement of the product temperature at the moving sublimation interface during the freeze drying process[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(5):852~854. (in Chinese)
- 5 高福成. 冻干食品[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- 6 邹同华,孙颖,苏树强,等. 真空冷冻干燥过程中升华界面温度的动压测量技术[J]. 农业机械学报,2008,39(1):198~201.
- 7 崔清亮,郭玉明,郑德聪. 冷冻干燥物料水分在线测量系统设计与试验[J]. 农业机械学报,2008,39(4):91~96.  
Cui Qingliang, Guo Yuming, Zheng Decong. Design and test of on-line measurement system for the moisture content of the freeze-drying materials[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(4):91~96. (in Chinese)
- 8 崔清亮,郭玉明,程正伟. 冷冻干燥物料共晶点和共熔点的电阻法测量[J]. 农业机械学报,2008,39(5):65~69.  
Cui Qingliang, Guo Yuming, Cheng Zhengwei. Measurement of the eutectic point and melting point of the freeze-drying materials based on electric resistance method[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(5):65~69. (in Chinese)
- 9 赵超,陈建,邱兵,等. 花椒微波干燥特性试验[J]. 农业机械学报,2007,38(3):99~101,98.  
Zhao Chao, Chen Jian, Qiu Bing, et al. Experimental study on microwave drying characteristics of Chinese prickly ash[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(3):99~101,98. (in Chinese)
- 10 王金丽,邓怡国,黄晖. 菠萝叶纤维干燥特性试验研究[J]. 农业工程学报,2005,21(10):151~154.
- 11 潘永康. 现代干燥技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
- 12 施明恒,祝涛,王朝晖. 蜂王浆微波冷冻干燥特性的实验研究[J]. 东南大学学报,1998,28(增刊):1~6.  
Shi Mingheng, Zhu Tao, Wang Zhaohui. Experimental investigation on the drying characteristics of royal jelly in microwave freeze drying[J]. Journal of Southeast University, 1998, 28(Supp.):1~6. (in Chinese)
- 13 Kochs M, Körber Ch, Nunner B. The influence of the freezing process on vapor transport during sublimation in vacuum-freeze-drying[J]. Heat Mass Transfer,1991,27(34):2395~2408.
- 14 崔清亮. 果蔬冷冻干燥工艺参数优化及水分在线监测系统研制[D]. 太谷:山西农业大学,2008.