

文章编号:1673-1689(2010)01-0084-06

脱水米饭冷冻干燥传质模型推导与初步应用

曹平, 屈维丽, 臧鹏

(中国航天员科研训练中心, 北京 100094)

摘要: 通过控制影响传质的压力、温度等环境因素, 研究了冷冻干燥过程中脱水米饭在不同压强(100、60、20 Pa)和温度(60、50、40、30)条件下, 水分升华速率的变化情况, 并建立了相应的传质方程。实验结果表明, 升华速率与干燥时间存在显著的线性关系, 且传质方程与辐射传热型单侧传热单侧传质模式下的实际过程一致。

关键词: 冷冻干燥; 传质方程; 米饭

中图分类号: TS 205.1

文献标识码: A

Development and Application of Mass-Transfer Model for Frozen-Dried Rice

CAO Ping, QU Wei-li, ZANG Peng

(Astronaut Center of China, Beijing 100094, China)

Abstract: In this manuscript, the effect of environmental conditions on the frozen-dried rice was investigated by single factor experiment, then the mass transfer equations describe the application of environmental factors on the sublimation velocity of frozen dried rice was established. It was found that the equation is well consistent with the fact in the frozen drying process.

Key words: frozen drying, mass transfer equation, frozen dried rice

冻干制品是航天食品中重要的产品类型, 如何根据物料特性选择最佳的冷冻干燥工艺, 是确保产品质量的关键^[1-2]。描述冷冻干燥过程的 URIF 模型是目前常用的经典模型, 该模型建立的数学方程描述了水分升华速率随干燥时间的函数关系^[3-4]。由于在应用 URIF 模型指导生产实践时, 该模型假设物料表面温度不变, 然而实际干燥过程中在工程技术上想要维持恒定的物料表面温度是很难做到的, 故该模型在应用中存在着线性关系适用面窄、随机产生误差较大、控制因素难以判断等局限性。作者试图将物料表面温度 T_s 视为干燥时间 t 的函

数, 并根据冷冻干燥试验数据, 推导出描述干燥进程的数学方程, 满足优化干燥工艺的需求。

1 材料与方法

1.1 材料

稻米: 市售东北粳米。

1.2 设备

L G0.2 型冷冻干燥机: 航天科阳公司制造。

1.3 米饭制作工艺流程

稻米^[5-6,7,20] → 淘洗 → 清水室温浸泡 20 ~ 25 min^[8-10] → 调整米水比为 1 : 1.4 ~ 1.6 (即含水率

收稿日期: 2009-04-18

作者简介: 曹平(1975-), 男, 浙江上虞人, 助理研究员, 工学硕士, 主要从事航天食品工程方面的研究。

Email: caoping75@sina.com

58 %~62 %) →常压蒸煮 25 min →保温 10 min →离散^[10,17-18,21]。

1.4 冷冻干燥工艺流程及参数选择

装盘 → -40 速冻^[12-13] 12 h 以上 →冷冻干燥^[11],干燥过程中控制加热板温度为 60、50、40、30,室内压力^[11,15]为 100、60、20 Pa。

辐射和传导是冷冻干燥过程中传热的两种主要方式,辐射传热是上层加热板的辐射能穿过干燥层直接传递热量,传导传热是装料盘吸收热量后通过物料冻结层传递热量。

对于 L G0.2 型冻干试验机,由于装料盘处于悬空状态,没有与下层加热板之间接触,因此上层加热板的辐射是进行热量传递的主要方式。通过试验也验证了上述情况,辐射加热方式和辐射 - 传导混合加热方式下,平均升华速率分别为 0.48 g/min 和 0.49 g/min。因此在本研究中,冷冻干燥方式为单侧传热单侧传质。

2 推导与结果

2.1 数学关系推导

通过试验发现,物料表面温度 T_s 并不恒定。由于加热板辐射到物料表面的热能,不可能完全被升华的冰吸收,因此 T_s 是时间的函数,见图 1。

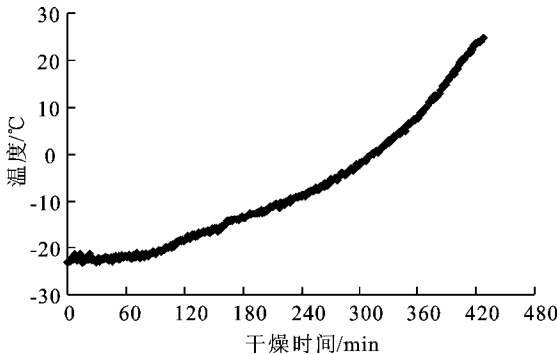


图 1 物料温度与干燥时间的关系

Fig. 1 Relation between temperature and drying time

虽然应用 URIF 模型的前提条件不成立,相应的数学关系也不能描述本研究中的冷冻干燥进程。根据多次重复试验发现,在恒定压力和温度下升华速率与时间之间似乎存在着某种线性方程 $V = -dW/dt$,图 2 反映了典型的试验结果。

根据物料干燥层的传热方程,有

$$Q = \frac{T_s - T_i}{R_h} = \frac{T_s - T_i}{\frac{x_d}{\lambda_d \cdot S}} = \Delta H_s V \quad (1)$$

上式中, Q 为干燥层中的传导传热量, W ; V 为升华速率,kg/s; λ_d 为物料冻结层的导热系数, $W/(m \cdot K)$; S 为物料干燥面积, m ; T_s 为物料干燥

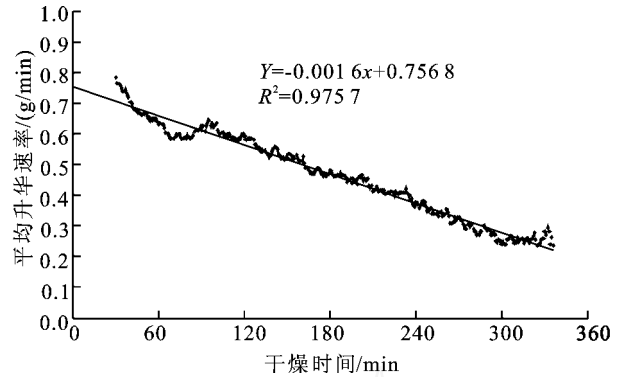


图 2 升华速率与干燥时间的线性关系

Fig. 2 The relation between sublimation velocity and drying time in experiment

层表面温度, K ; T_i 为升华界面温度, K ; x_d 为干燥层厚度, m ; ΔH_s 为升华潜热, $2\,840.0\text{ kJ/kg}$ 。

由式(1)可知, V 与 t 存在线性关系的条件是表达式 $A:(T_s - T_i)/R_h$ 与 t 呈线性关系,其中 $(T_s - T_i)$ 为传热推动力, R_h 为热阻。因为 λ_d 和 S 为常量,所以热阻 R_h 仅与干燥层厚度 x_d 相关,然而 x_d 很难测定,故必须对表达式 A 进行转化。

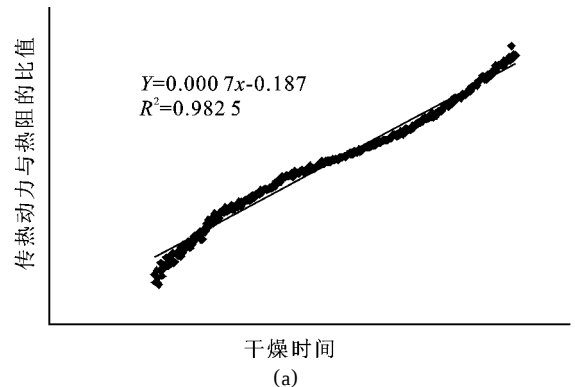
由升华界面的质量守恒定律,得

$$V = -\frac{dW}{dt} = \rho \cdot (m_f - m_d) \cdot S \cdot \frac{dx_d}{dt} \quad (2)$$

上式中, ρ 为物料干基密度, kg/m^3 ; m_f 为冻结层含水率(干基); m_d 为干燥层含水率(干基)。对式(2)进行积分,并根据边界条件($x_d = 0$ 时 $W = W_0$),得

$$W_0 - W = \rho \cdot (m_f - m_d) \cdot S \cdot x_d \quad (3)$$

将式(3)代入式(1)并略去常量,则表达式 A 简化为表达式 $B:(T_s - T_i)/(W_0 - W)$ 。表达式 B 可根据试验数据估算得到,图 3 显示了试验中表达式 B 与干燥时间 t 的关系,回归分析 B 与 t 存在良好的线性关系,因此可推知表达式 A 与干燥时间 t 也存在线性关系,因此图 2 中所显示的升华速率 V 与干燥时间 t 之间的线性关系适用于辐射传热单侧传质的冷冻干燥方式。



干燥时间
(a)

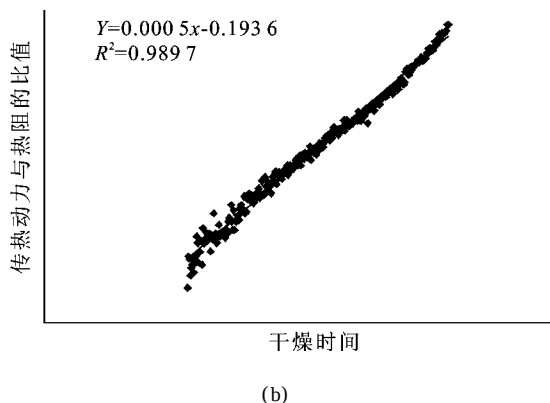


图3 表达式B与干燥时间的试验关系

Fig. 3 Relation between expression B and drying time in experiment

2.2 方程参数推导

通过上述的数学推导可知,在恒定压力和温度下,辐射传热型单侧传热单侧传质的冷冻干燥进程由关系式 $V = -dW/dt$ 通过积分,可得到物料质量 W 与干燥时间 t 的干燥质量方程 $W = a_1 \cdot t^2 + a_2 \cdot t + a_3$ 和速率方程 $V = -2a_1 \cdot t - a_2$ 。

下面推导参数 a_1 、 a_2 、 a_3 的物理意义。

a_3 的推导:

对干燥质量方程取边界条件 $t = 0$ 时 $W = W_0$, 则 $a_3 = W_0$, 即 a_3 表示物料初始质量。

a_2 的推导:

对于升华速率方程 $V = -\frac{dW}{dt} = -2a_1 \cdot t - a_2$, 取边界条件 $t = 0$ 时 $V = V_0$, 则 $a_2 = -V_0$, 即 a_2 表示干燥初始速率。

水分从升华界面到物料表面的过程,有渗透方程

$$V = -\frac{dW}{dt} = \frac{b \cdot S}{x_d} \times (P_{iw} - P_{sw}) = \frac{P_{iw} - P_{sw}}{R_d} \quad (4)$$

上式中, b 为水蒸气在物料干燥层的渗透率, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$; P_{iw} 为升华界面处饱和蒸汽压, Pa ; P_{sw} 为物料表面水蒸气压, Pa 。

水分从物料表面通过干燥室被冷阱捕获的过程,有扩散方程

$$V = -\frac{dW}{dt} = \frac{b \cdot S \cdot \alpha_m}{D} \cdot (P_{sw} - P_{co}) \quad (5)$$

上式中, D 为水蒸气在物料干燥层中的扩散系数, m^2/s ; α_m 为水蒸气从物料干燥层的外表面到冷阱的对流传质系数, m/s ; P_{co} 为冷阱(捕水器)处蒸汽压, Pa 。

联立式(4)和(5),得

$$V = \frac{b \cdot \alpha_m \cdot (P_{iw} - P_{co})}{x_d \alpha_m + D} = -2a_1 t + V_0 \quad (6)$$

取边界条件 $t = 0$ 时 $x_d = 0$, 得

$$V_0 = \frac{b \cdot \alpha_m}{D} \cdot (P_{iw} - P_{co}) \quad (7)$$

a_1 的推导:

根据升华速率方程,取边界条件 $V = 0$ 时 $t = t_d$ (升华干燥时间), 则

$$a_1 = -\frac{a_2}{2t_d} = \frac{V_0}{2t_d} \quad (8)$$

干燥过程中认为 P_{sw} 恒定(与干燥腔压力 P_{ch} 近似相等), 利用文献[5]中描述通过干燥层辐射加热的干燥过程的关系式, 有

$$t_d = \frac{L^2 \rho (m_f - m_d)}{2b(P_{iw} - P_{sw})} \approx \frac{L^2 \rho (m_f - m_d)}{2b(P_{iw} - P_{ch})} \quad (9)$$

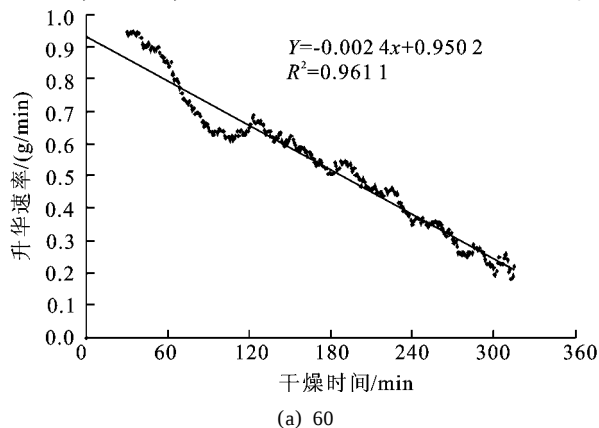
联立式(8)和(9), 得

$$a_1 = \frac{4b^2 \cdot \alpha_m}{DL^2 \rho (m_f - m_d)} \cdot (P_{iw} - P_{co}) \cdot (P_{iw} - P_{ch}) \quad (10)$$

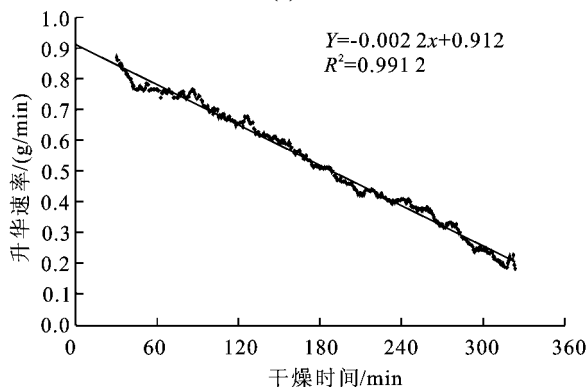
3 分析与讨论

3.1 试验验证

当以加热温度作为变量时,根据冻结米饭质量变化数据计算干燥瞬时平均速率,并与对应干燥时间作图,见图4,可以得到升华速率直线回归方程。



(a) 60



(b) 50

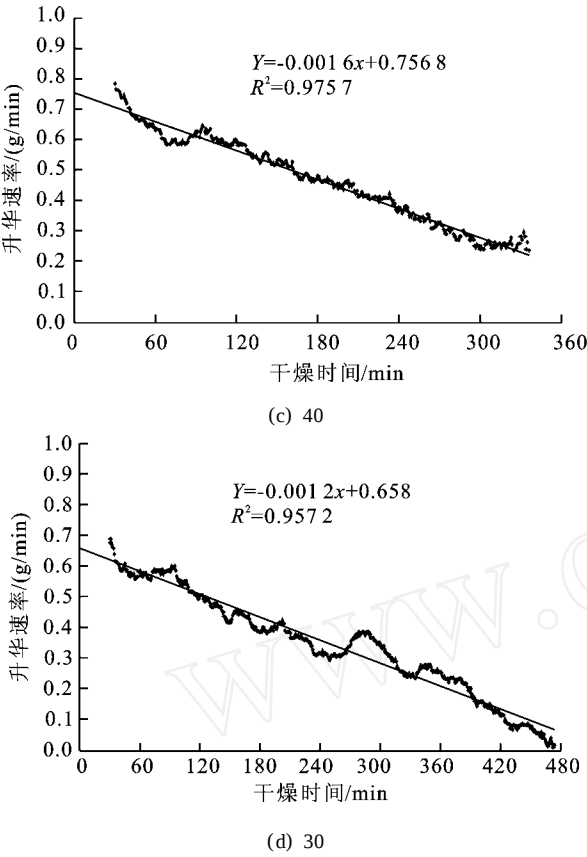


图 4 不同加热条件下的升华速率曲线

Fig. 4 Curve of sublimation velocity in different heating temperature

不同加热条件下的升华速率方程如下：

$T = 60 \quad : V = - 0.0024t + 0.95, R^2 = 0.96$
 $T = 50 \quad : V = - 0.0022t + 0.91, R^2 = 0.99$

$T = 40 \quad : V = - 0.0016t + 0.76, R^2 = 0.98$
 $T = 30 \quad : V = - 0.0012t + 0.66, R^2 = 0.96$

通过速率方程积分后分别代入各自的边界条件,得到相应的干燥质量方程,并与通过试验曲线拟合得到的质量方程进行比较,结果见表 1。

由表 1 可知,通过模型推导得到的干燥质量方程表达式与通过实际试验数据拟合得到的干燥质量方程表达式非常吻合,具有很好的相关性 ($R^2 = 0.993 \sim 0.997$),因此本研究中建立的质量方程能够描述辐射传热单侧传质的冷冻干燥进程。

当以室内压力(或真空度)作为变量时,根据冻结米饭质量变化数据计算干燥瞬时平均速率,并与对应干燥时间作图,见图 5,可以得到升华速率直线回归方程。

不同真空条件下的升华速率方程如下：

$P = 100 \text{ Pa} : V = - 0.0012t + 0.66, R^2 = 0.96$
 $P = 60 \text{ Pa} : V = - 0.0013t + 0.65, R^2 = 0.92$
 $P = 20 \text{ Pa} : V = - 0.0008t + 0.60, R^2 = 0.89$

通过速率方程积分后分别代入各自的边界条件,得到相应的干燥质量方程,并与通过物料质量-时间曲线得到的质量方程进行比较,见表 2。通过速率方程积分得到的干燥质量方程表达式与通过实际试验数据得到的干燥质量方程表达式非常吻合,而且与实际试验数据具有很好的相关性 ($R^2 = 0.995 \sim 0.997$),因此本研究中建立的质量方程能够描述辐射传热单侧传质的冷冻干燥进程。

表 1 温度为变量时的质量方程验证

Tab. 1 Testing for mass equation by variable of temperature

板温	试验模型推导的质量方程	试验数据拟合的质量方程	相关性验证
60	$W = 0.0012t^2 - 0.95t + 296$	$W = 0.0012t^2 - 0.94t + 291$	$R^2 = 0.9927$
50	$W = 0.0011t^2 - 0.91t + 286$	$W = 0.0011t^2 - 0.92t + 286$	$R^2 = 0.9971$
40	$W = 0.0008t^2 - 0.76t + 283$	$W = 0.0008t^2 - 0.77t + 278$	$R^2 = 0.9942$
30	$W = 0.0006t^2 - 0.66t + 294$	$W = 0.0006t^2 - 0.65t + 286$	$R^2 = 0.9967$

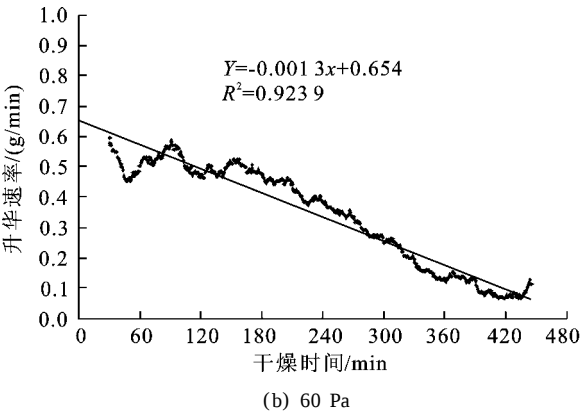
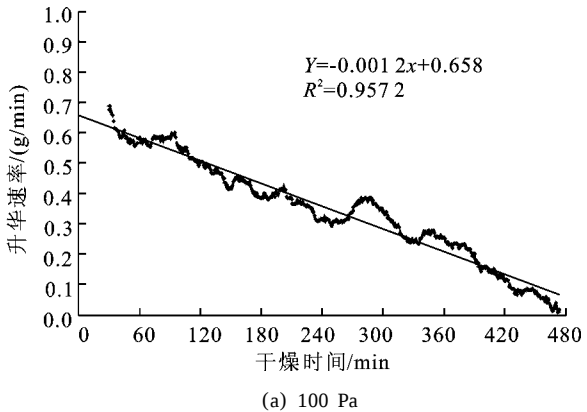


表 2 压力为变量时的质量方程验证

Tab. 2 Testing for mass equation by variable of pressure

真空度	模型推导	试验数据拟合	相关性验证
100 Pa	$W = 0.000\ 6\ t^2 - 0.66\ t + 294$	$W = 0.000\ 6\ t^2 - 0.65\ t + 286$	$R^2 = 0.996\ 7$
60 Pa	$W = 0.000\ 7\ t^2 - 0.65\ t + 275$	$W = 0.000\ 7\ t^2 - 0.68\ t + 271$	$R^2 = 0.995\ 3$
20 Pa	$W = 0.000\ 4\ t^2 - 0.60\ t + 310$	$W = 0.000\ 4\ t^2 - 0.58\ t + 310$	$R^2 = 0.997\ 2$

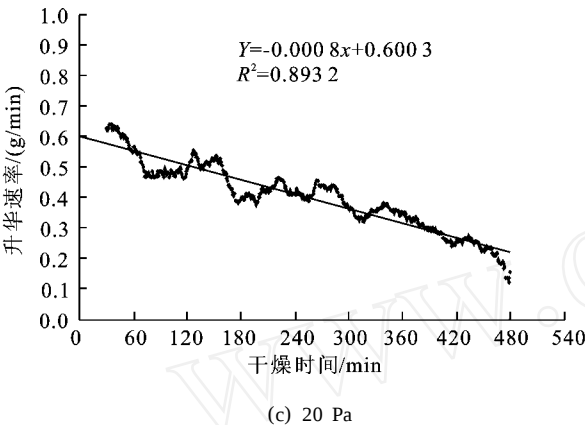


图 5 不同压力条件下的升华速率曲线

Fig. 5 The curve of sublimation velocity in different pressure

3. 2 方程应用

通过本研究建立的数学方程可在两方面指导冷冻干燥进程研究^[19]和工艺优化^[20]应用。

3.2.1 研究 P_{ch} 、 T_s 对 V 的影响 冷冻干燥过程中,由物料表面逸出的水汽经干燥室在冷阱处转变为冰晶,如果该过程顺利,既干燥室至冷阱间的传质阻力可以忽略,则可以认为冷阱压力 $P_w \approx$ 干燥室压力 P_{ch} 。将升华界面的平衡方程(11)带入公式(10),则可以得到公式(12)。

$$P_{iw} - P_{sw} = \frac{\lambda_d}{b \cdot \Delta H_s} \cdot (T_s - T_i) \quad (11)$$

$$a_1 = \frac{4b \cdot \alpha_m \cdot \lambda_d}{\Delta H_s D L^2 \rho (m_f - m_d)} \cdot (P_{iw} - P_{ch}) \cdot (T_s - T_i) \quad (12)$$

公式(12)描述了干燥室压强 P_{ch} 和温度 T_s 对

升华速率的影响关系,结合升华速率公式 $V = -2a_1 t - a_2$,就可以了解 P_{ch} 、 T_s 对升华速率 V 的影响程度。

3.2.2 估算总干燥时间 在大批量生产前,通过预试验确定少量物料冷冻干燥时的质量方程,并计算出相应方程的参数 $\hat{a}_1$ 、 $\hat{a}_2$ 。由公式(8)和(10)可知,在生产条件不变的情况下,质量方程中参数 a_1 与装盘产品的厚度有关, a_2 与物料面积有关,从而可以根据 $\hat{a}_1$ 和 $\hat{a}_2$ 估算大批量生产对应的质量方程的参数 a_1 和 a_2 。

干燥结束时,可认为升华干燥速率 $V = 0$,则可由速率方程推导出干燥时间 $t = a_2 / 2a_1$,进而计算出大批量生产的干燥总时间。

3.3 局限性

在前面的数学推导中,作者建立的质量方程和速率方程可以在恒压、恒温的冻干过程中直接应用。如果对于变压或变温的冻干过程,应分段建立相关的数学方程。

4 结 语

通过试验研究确定,在辐射传热型单侧传热单侧传质的冻干过程中,升华速率与干燥时间存在显著的线性关系。通过该线性关系推导的质量方程和速率方程可用于研究干燥室压力 P_{ch} 和温度 T_s 对升华速率的影响,并估算总干燥时间。由于该数学关系在恒压恒温条件下成立,因此当冷冻干燥的压力或温度变化时,应分段建立质量方程和速率方程。

参考文献(References):

[1] 邹兴华. 银鱼冷冻干燥的工艺[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 5: 17 - 20.
ZOU Xing-hua. The experimental study of freeze drying technology of whitebait[J]. Journal of Food Science and Technology, 2005, 5: 17 - 20. (in Chinese)

[2] 杜卫华. 真空冷冻干燥大蒜粉的工艺. 食品与生物技术学报, 2003, 3: 45 - 49.
DU Wei-hua. The technique for producing freeze-drying garlic powder[J]. Journal of Food Science and Technology, 2003, 3: 45 - 49. (in Chinese)

[3] 徐润琪. 大米品质评价技术的开发研究: 米饭含水率及糊化度对米饭品质的影响[J]. 四川工业学院学报, 2003, 22(1): 45 - 49.
XU Run-qi. Study on developing rice quality evaluating technique[J]. Sichuan University of Science and Technology, 2003, 22(1): 45 - 49. (in Chinese)

- [4] 杨晓蓉,李歆,凌家煜. 不同类别大米糊化特性和直链淀粉含量的差异研究[J]. 中国粮油学报,2001,16(6):37-42.
YANG Xiao-rong,LI Xin,LING Jia-yu. Differences among rice categories in pasting characteristics and amylose content [J]. **Chinese Cereals and Oils Association**,2001,16(6):37-42. (in Chinese)
- [5] 华泽钊. 冷冻干燥新技术[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [6] Oetjen 著. 冷冻干燥[M]. 徐成海 译. 北京:化学工业出版社,2005.
- [7] 熊善柏,赵思明,刘友明,等. 方便米饭的原料适应性与品质特性研究[J]. 粮食与饲料工业,2002(1):41-43.
Xiong Shan-pai,Zhao Si-ming,Liu You-ming,et al. The study of raw material plasticity and quality[J]. **Cereal & Feed Industry**, 2002(1):41-43. (in Chinese)
- [8] 王显伦,许红,顾芯,等. 方便米饭回生抑制研究[J]. 郑州工程学院学报,2002,23(1):43-47.
WANG Xian-lun,XU Hong,GU Xin, et al. Research on anti-retrogradation of instant rice[J]. **Journal of Zhengzhou Grain College**,2002,23(1):43-47. (in Chinese)
- [9] 张晖,毛锦生. 酶法改善方便米饭复水性的研究[J]. 西部粮油科技,2000,25(1):30-32.
ZHANG Hui,MAO Jin-xin. Improving the ratio of rehydration of instant rice by enzyme[J]. **China Western Cereals & Oils Technology**,2000,25(1):30-32. (in Chinese)
- [10] 邓丹雯. 改善方便米饭品质的研究[J]. 四川食品与发酵,2005,41(5):54-57.
DENG Dan-wen. Study on improving quality of instant rice[J]. **Sichuan Food and Fermentation**,2005,41(5):54-57. (in Chinese)
- [11] 彭仕文. 真空度对冻干速率的影响[J]. 真空与低温,1991,10(1):10-12.
PENG Shi-wen. The effect of vacuum on frozen-drying velocity[J]. **Vacuum and Cryogenics**,1991,10(1):10-12. (in Chinese)
- [12] 程远霞,陈素芝,谢秀英. 食品共晶点和共熔点试验研究[J]. 食品工业,2004,(1):49-50.
CHEN Yuan-xia,Chen Su-zhi,Xie Xiu-ying. The experimental study of co-crystal temperature eutectic temperature for freeze-drying food[J]. **The Food Industry**,2004,(1):49-50. (in Chinese)
- [13] 李云飞. 在真空冷冻干燥中冻结温度的测定与分析[J]. 低温工程,1997,(2):12-15.
LI Yun-fei. Measurement and analysis of frozen temperature in vacuum freeze drying[J]. **Cryogenics**,1997,(2):12-15. (in Chinese)
- [14] 齐锡龄. 真空冷冻干燥非稳态热质传递模型的应用[J]. 高校化学工程学报,1997,12(2):28-31.
QI Xi-ling. Application of unsteady state mass and heat transfer model for vacuum freeze drying process[J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**,1997,12(2):28-31. (in Chinese)
- [15] 郑宗和. 冷冻干燥升华过程数学模型传热传质机理[J]. 天津大学学报,1997,30(4):7-9.
ZHENG Zong-he. The mechanism of mass-transfer and heat-transfer in frozen-drying model[J]. **Journal of Tianjin University**,1997,30(4):7-9. (in Chinese)
- [16] 熊善柏. 浸泡处理对方便米饭品质的影响[J]. 食品工业科技,1998,(4):20-23.
XIONG Shan-bai. Effect of soaking treatment on quality of instant rice[J]. **Science and Technology of Food Industry**,1998,(4):20-23. (in Chinese)
- [17] 易金生,罗敏高,刘启阳,等. 方便米饭新工艺的研究[J]. 江西食品工业,2006,(4):35-37.
YI Jing-sheng,Luo Min-gao,LIU Qi-yang, et al. New technology of instant rice[J]. **Jiangxi Food Industry**,2006(4):35-37. (in Chinese)
- [18] 陆启玉. α -方便米的研制[J]. 郑州粮食学院学报,2000,21(3):25-28.
LU Qi-yu. Development of α instant rice[J]. **Journal of Zhengzhou Grain College**,2000,21(3):25-28. (in Chinese)
- [19] 蒋小强,孙小红,李敏,等. 真空冷冻干燥升华干燥时间的实验研究[J]. 制冷与空调,2007(1):79-83.
JIANG Xiao-qiang,SUN Xiao-hong,LI Min, et al. The experimental study of time in vacuum frozen-drying[J]. **Refrigeration & Air Conditioning**,2007(1):79-83. (in Chinese)
- [20] 丁文平,王月慧,丁霄霖,等. 大米淀粉胶凝和回生机理的研究[J]. 粮食与饲料工业,2003,3:11-16.
DING Wen-ping,WANG Yue-hui,DING Xiao-ling, et al. Study on the mechanism of gelatinization and retrogradation of rice starch[J]. **Cereal & Feed Industry**,2003,3:11-16. (in Chinese)
- [21] 陈天鹏,李里特,钱平. 冻干方便米饭品质评价方法及原料适应性的研究[J]. 中国粮油学报,2006,21(6):15-19.
CHEN Tian-peng,LI Li-te,QIAN Ping. Quality evaluation methods and material adaptability for freeze dried instant rice [J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**,2006,21(6):15-19. (in Chinese)
- [22] Hiroshi O. Application of instrument-based multiple texture measurement of cooked milled-rice grain to rice quality evaluation[J]. **JARQ**,2005,39(4):9-12.

(责任编辑:李春雨)