

橙汁冷冻浓缩动力学模型的研究

方婷, 陈锦权^{*}, 唐凌, 王文成

(福建农林大学食品科学学院, 福州 350002)

摘要: 为了降低果汁在冷冻浓缩过程中由于冰晶夹带造成的的损失并提高浓缩速度, 需要获得冷冻浓缩过程中冰晶的增长规律。以橙汁为原料, 采用二级冷冻浓缩方法, 利用冰与水溶液之间的固液相平衡的原理, 将水分从液态转变为固态的冰, 使橙汁的浓度从13°Bx浓缩到34°Bx。该试验中, 测定了橙汁的浓度及其对应的冻结点温度的关系, 结果表明: 在试验范围内, 冻结点与浓度呈线性关系并随浓度的升高而降低。该文还研究了在冰晶中所夹带的可溶性固形物与橙汁浓度的关系, 所获得分配系数 K 表明, 冰晶中所夹带的可溶性固形物随浓度的提高而增加。根据Fick扩散方程式建立了冰晶增长动力学模型, 模型显示冰晶增长速率与冰晶质量成正比, 同时也受到最大冰晶量的抑制, 采用Powell法, 对试验数据回归模型参数、采用龙格—库塔法进行数值积分求得模型解, 计算结果与试验结果吻合, 该模型有助于为建立冰晶增长的质量、热量传递之间的平衡提供一定的理论依据和试验参考, 加深对橙汁冷冻浓缩过程的认识。

关键词: 橙汁, 冷冻浓缩, 悬浮式结晶, 冰晶, 模型

中图分类号: TS27

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-12-0243-06

方婷, 陈锦权, 唐凌, 等. 橙汁冷冻浓缩动力学模型的研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 243—248.

Fang Ting, Chen Jinquan, Tang Ling, et al. Kinetic model of freeze concentration of orange juice[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(12): 243—248.(in Chinese with English abstract)

0 引言

浓缩是液态食品加工中一项重要的操作工序, 其方法有蒸发、反渗透、冷冻浓缩3种方法^[1,2]。在果蔬汁等液态食品浓缩加工中, 蒸发浓缩易造成热敏性成分变性、挥发性成分损失, 失去原有风味和破坏营养成分。从理论上来看, 每蒸发1 kg水, 需要供给蒸发潜热2256 kJ, 而使同量的水结冰则只需要移去333 kJ的热量, 约为蒸发法的1/7。常温、高压下操作的反渗透浓缩是一种没有相变耗能的低能耗处理方法, 目前在发达国家食品加工业中已有应用。反渗透膜浓缩法用于富含糖类、蛋白质、果胶等成分的食品物料时, 存在有浓缩终点低、运行寿命短、操作成本高、低分子成分难以分离等问题^[3]。

冷冻浓缩是利用冰与水溶液之间固液相平衡原理的一种浓缩方法。其操作是把稀溶液降温至水的冰点(凝固点)以下使得部分水冻结成冰晶, 把冰晶分离出去从而得到浓缩液, 浓缩液的浓缩程度可以用浓缩液的可溶性固形物含量(°Bx)表示^[4,5]。荷兰Eindhoven大学Thijssen等在20世纪70年代成功地利用奥斯特瓦尔德成熟效应设置了再结晶过程制造大冰晶, 并建立了冰晶生长与种晶大小及添加量的数学模型, 从此冷冻浓缩技术被应用于工业化生产^[6], 并以Grenco冷冻浓缩设备为代表^[7]。冷冻

浓缩过程的结晶有两种形式: 一种是稀溶液中的水分在冷面形成冰层, 这种方式称为渐进层状结晶(progressive crystallization or layer crystallization); 另一种结冰发生在搅拌的悬浮液中, 通过大量悬浮分散于母液中冰晶的成长、分离而达到浓缩的方式称为悬浮结晶(suspension crystallization)。本试验采用了悬浮式结晶法来进行冷冻浓缩。浓缩时首先将被浓缩物料泵入刮板式热交换器中, 生成部分细微的冰结晶后再送入再结晶罐, 由于奥斯特瓦尔德效应, 小冰晶融化、大冰晶成长, 然后通过洗净塔排除冰晶, 同时用部分冰融解液冲洗、回收冰晶表面附着的浓缩液, 清洗液回流至进料端, 浓缩液则循环至所要求浓度后从结晶罐底部排出, 这一方法已用于速溶咖啡、速溶茶、浓缩橙汁等生产, 浓缩咖啡的有效成分损失小于1%, 浓缩果汁维生素保护得很好。在优化的处理条件下, 冷冻浓缩果汁的质量与新鲜榨出的果汁几乎没有差别。

早在1993年L. Bayindirli 就采用悬浮结晶方式对苹果汁进行冷冻浓缩, 建立了数学模型^[8], 模型表示为

$$\frac{dm_i}{dt} = \beta m_i \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,\max}}\right),$$

该作者认为冰晶生长速度系数

β 是常数, 因此其模型是一阶常微分方程, 采用解析法求得模型得解。而事实上, 无论从理论和实践上来看,

$$\text{系数 } \beta = \frac{\Phi(C_o - C_s)}{\rho_i \left[\frac{1}{k_s} + \frac{\delta}{\alpha}\right]}$$

并不是常数, 因为其中的 k_s 和扩散

系数 α 随着浓度的增加而减少, 液膜厚度 δ 随着果汁浓度的提高而增加, 这意味着系数 β 随着冷冻浓缩的进行因果汁浓度的提高而相应减小, 该模型应该是一阶变系数微分方程。本文作者试图将L. Bayindirli 的常系数模型

收稿日期: 2007-06-08 修订日期: 2008-09-16

基金项目: 国家863项目: 食品非热加工技术与设备(2007AA100405)

作者简介: 方婷(1981—), 女, 福建福州人, 博士, 主要从事农产品加工及贮藏工程研究。福州金山 福建农林大学食品科学学院, 350002。

Email: fangting930@163.com

*通讯作者: 陈锦权(1954—), 男, 广东潮州人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 食品科学与工程、食品安全。福州金山 福建农林大学食品科学学院, 350002。Email: chenjq6613@yahoo.com.cn

改进为更加符合实际情况的变系数模型, 然后采用数值法求得模型的解。并将该模型应用于橙汁的冷冻浓缩。

1 模型的建立

在晶体的生长过程中, 包含着两个基本的步骤: 溶质扩散和溶质在晶体表面上的沉积反应。溶质在晶体表面附近的扩散速率是由在晶体表面附近的固-液相界面间的液膜层所决定的^[8,9]。

晶体生长过程中, 根据 Fick 扩散方程式, 溶质的扩散速率与浓度差成正比, 与扩散面积成正比, 与扩散距离成反比, 可由式 (1) 形式来表达^[10]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\alpha A}{\delta} (C - C_f) \quad (1)$$

式中 A ——晶体表面积; δ ——液膜厚度; α ——比例系数, 也称扩散系数, 代表溶质在溶液中的扩散速率特性; C_f ——固体表面溶液中的溶质浓度; C ——溶液中的溶质浓度; m ——晶体质量; t ——时间。

在晶体表面, 溶质的沉积速率与溶液的过饱和程度成正比^[11], 与表面积成正比, 晶体的增长速率可表示为:

$$\frac{dm}{dt} = k_s A (C_f - C_s) \quad (2)$$

式中 k_s ——比例系数, 代表沉积特性; C_s ——饱和浓度。

由式 (3)、(4) 可得:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{\left[\frac{1}{k_s} + \frac{\delta}{\alpha}\right]} (C - C_s) \quad (3)$$

在果汁的冷冻浓缩进程中, 冰晶的增长可以采用以上晶体增长的理论来描述, 冰晶表面积和冰晶质量之间的关系可表述为:

$$A = \varphi \frac{m_i}{\rho_i} \quad (4)$$

式中 ρ_i ——冰晶密度; φ ——常数。

式 (3) 和 (4) 可合并表述为:

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{\varphi}{\rho_i \left[\frac{1}{k_s} + \frac{\delta}{\alpha}\right]} m_i (C - C_s) \quad (5)$$

在冰晶形成中, 应该将水看成溶质, 溶质逐步结晶。设体系的总质量为 m , 结冰前, 体系中水的总质量为 m_o , 故水 (溶质) 的浓度可以表示为 $C_o = \frac{m_o}{m}$,

在结冰过程中, 体系的总质量仍然为 m , 部分水冻结为冰, 其质量为 m_i , 故冰的浓度可以表示为 $C_i = \frac{m_i}{m}$, 剩下的水质量为 m_w , 水的浓度可以表示为 $C = \frac{m_w}{m}$ 。

结冰前水的质量等于结冰后冰晶的质量与水质量之和, 因此有:

$$m_o = m_w + m_i \quad (6)$$

两边同除以体系的总质量 m

$$\frac{m_o}{m} = \frac{m_w}{m} + \frac{m_i}{m} \quad (7)$$

有

$$C_o = C + C_i \quad (8)$$

在这里 C 和 C_i 可以分别被认为是液态水的浓度和冰的浓度。在总质量相同的同一个体系中, 对水的平衡要求有:

$$C = C_o - C_i \quad (9)$$

由式 (5)、(9), 可得:

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{\Phi(C_o - C_s)}{\rho_i \left(\frac{1}{k_s} + \frac{\delta}{\alpha}\right)} m_i \left\{1 - \left(\frac{C_i}{C_o - C_s}\right)\right\} \quad (10)$$

C_o 和 C_s 可以分别被认为是液态水的初始浓度和平衡浓度, 所谓平衡浓度是指冰晶的质量到了不能够继续增加时液态水的浓度, $(C_o - C_s)$ 表示可得到的最大冰晶浓度, 因此:

$$\frac{C_i}{C_o - C_s} = \frac{m_i}{m_{i,\max}} \quad (11)$$

$m_{i,\max}$ 为最大冰晶质量, 假设

$$\beta = \frac{\Phi(C_o - C_s)}{\rho_i \left[\frac{1}{k_s} + \frac{\delta}{\alpha}\right]} \quad (12)$$

将 β 代入式 (10) 可得^[13]:

$$\frac{dm_i}{dt} = \beta m_i \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,\max}}\right) \quad (13)$$

该方程表示冷冻浓缩时冰晶增长的速度与冰晶的质量成正比, 比例系数是冰晶生长速度常数 β , 但当冰晶的质量逐步接近最大冰晶量的时候, 冰晶的增长速度将逐渐减少。

事实上, 系数 $\beta = \frac{\Phi(C_o - C_s)}{\rho_i \left[\frac{1}{k_s} + \frac{\delta}{\alpha}\right]}$ 并不是常数的, 因为

其中的 k_s 和 α 随着浓度的增加而减少, δ 随着浓度的增加而增加, 这意味着 β 因浓度的增加而相应减少, 本模型应该是一变系数方程。其变系数可以表示为一个常数与一个变数的乘积, 即 $\beta\beta'$, 其中 β' 为变数。为了解决变系数微分方程求解难的问题, 将变数 β' 表示成一个能够随浓度变化的矫正系数, 该系数矫正的变化由初始的 1 到最大冰晶时的 0, 即可以表示为 $\beta' = \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,\max}}\right)^{k'}$, 其中 k' 为待定系数, 矫正系数 β' 变化的幅度取决于 k' 。式 (13) 可以表示为:

$$\frac{dm_i}{dt} = \beta m_i \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,\max}}\right)^{1+k'} \quad (14)$$

若 $k = 1 + k'$, 有

$$\frac{dm_i}{dt} = \beta m_i \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,\max}}\right)^k \quad (15)$$

这是待定系数的一阶常微分方程初值问题, 采用 Powell 法从试验数据回归模型参数 β 和 k , 采用龙格—库塔法进行数值积分, 求得数值解。

2 模型的验证

2.1 材料与方法

2.1.1 原料

红江橙 (产地: 广东廉江), 可溶性固形物含量: 13°Bx 。

2.1.2 试验仪器

柳橙机 (DF-JP103, 深圳市联创实业有限公司); AL807 系列温度控制器 (深圳市亚特克电子有限公司); JJ-1 精密增力电动搅拌机 (上海申胜生物技术有限公司); USB data Acquisition modules (Iotech, Inc. USA); WAY-2S 型数字阿贝折射仪 (上海精密科学仪器有限公司); 制冷压缩机组 (法国泰康)。

2.1.3 试验步骤

1) 柳橙机榨取新鲜红江橙橙汁, 过滤后移入结晶浓缩罐, 一级浓缩的初始浓度为 13°Bx ; 将一级浓缩得到的浓缩汁补充原果汁, 得到初始浓度为 20.8°Bx 的果汁进行二级浓缩, 当一级浓缩到 25°Bx 时, 此时冰晶含量达到最大, 难以继续增长, 需要分离冰晶, 加入原果汁, 进入二级浓缩。

2) 配制 17% 的盐水作为冷媒, 开动制冷机组对冷却罐中的冷媒制冷。

3) 将温度控制器的热电偶插入结晶罐夹层, 控制冷媒温度; 考虑到冻结点的降低, 为了避免过大或过小的传热温度差, 开始时盐水冷媒的温度设定为 -6°C , 每隔 4 h 降低 1°C , 最后降低到 -10°C 。

4) 启动循环泵, 使盐水进入结晶罐的夹层中循环流动。

5) 启动变速电机, 带动刮刀转动, 当筒壁上有冰晶析出时刮刀将冰晶刮下, 悬浮于溶液表面成为种冰。

6) 将筒内溶液中生成的大量冰晶滤出, 得到浓缩橙汁。

2.1.4 果汁浓度、果汁质量、冰晶质量以及冻结点温度的测定方法

随着冷冻浓缩的进行, 原溶液中不断地生成冰晶, 固液两相的质量随着时间的变化而变化, 符合如下两个平衡等式:

总质量平衡

$$m = m_j + m_i \quad (16)$$

可溶性固形物总质量平衡

$$mS_o = m_jS_j + m_iS_i \quad (17)$$

式中 m ——总质量; m_j ——浓缩液质量; m_i ——冰晶质量; S_o ——可溶性固形物初始浓度; S_j ——浓缩液中可溶性固形物浓度; S_i ——冰晶中可溶性固形物浓度。

在冷冻浓缩开始时, 即 $t=0$ 时, 采用称重法测得总质量 m , 采用折射仪测得初始浓度 S_o , 以后每间隔 1 h 用阿贝折射仪测定浓缩液的可溶性固形物浓度 S_j , 同时取出少量冰晶融化后测定其冰晶夹带的可溶性固形物浓度 S_i , 在已知初始浓度 S_o 和总质量 m 的情况下, 剩余的两个未知数液体质量 m_j 和冰晶质量 m_i 可以从平衡方程式 (16) 和

(17) 联立求解得到。从而间接得到各时间间隔的液体质量 m_j 和冰晶质量 m_i 试验值。

在测定浓缩液中可溶性固形物浓度 S_j 的同时, 将热电偶插入浓缩液中, 用 IOTECH 温度记录仪所测到的温度就是冻结温度, 因为此时体系处于冰、液共融状态下, 所测到的温度就是该浓度下的冻结点温度;

2.2 结果与分析

2.2.1 果汁浓度变化与果汁冻结点温度关系的研究

随着冷冻过程的进行, 橙汁溶液中的水分不断被冻结成为冰晶, 溶液中的水分以冰晶的形式从橙汁溶液体系中分离, 因此, 随着时间的推移, 橙汁溶液的浓度不断地提高, 溶液的冻结点温度相应地下降, 本试验的橙汁浓度及其对应的冻结点温度的关系如图 1 所示。

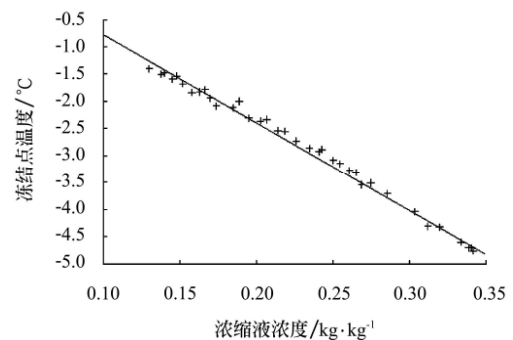


图 1 浓缩液浓度与冻结点温度的关系

Fig.1 Relationship between concentrated liquid concentration and freeze temperature

由图 1 可知, 橙汁浓度在冷冻浓缩过程中不断提高, 相对应的冻结点温度也随之降低, 其关系在本试验范围内基本呈线性。

2.2.2 一级冷冻浓缩仿真结果

总果汁量 $m_o = 6.26 \text{ kg}$ 。初始果汁浓度 $C_o = 13^{\circ}\text{Bx}$, 随着浓缩的进行, 冰晶质量不断增加, 果汁浓度不断提高, 到了一定程度, 达到平衡, 此时冰晶质量为最大冰晶生成量, 该数值可从试验获得, 在本试验中, 其值为 $m_{i,\max} = 3.36 \text{ kg}$ 。

由于在开始时果汁需要到达过冷状态, 才能产生冰核, 并逐步形成冰晶, 计算的初值是 $t=0$ 时, $m_{i,o} = 0.10 \text{ kg}$, 对式 (15) 求解。本文采用龙格-库塔法计算在不同时间内冰晶质量变化的模型值。并求得系数 $\beta = 0.72/\text{hr}$, $k = 1.41$ 。

即冷冻浓缩橙汁冰晶质量生长动力学模型:

$$\frac{dm_i}{dt} = 0.72m_i \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,\max}}\right)^{1.41} \quad (18)$$

将式 (16)、(18) 联立求解, 其结果见图 2。

从图 2 中可以看出, 试验值与计算值基本符合。果汁浓度增长动力学则根据平衡方程式 (16)、(17) 和 (18) 联立求解, 其结果见图 3, 从图中可看出, 试验值和模拟值所描述的曲线图基本上一致。一级浓缩中, 初始橙汁

浓度为 13°Bx , 经过 18 h 的冷冻浓缩, 得到浓度为 26.4°Bx 的浓缩液, 冰融解液浓度为 1.5°Bx 。

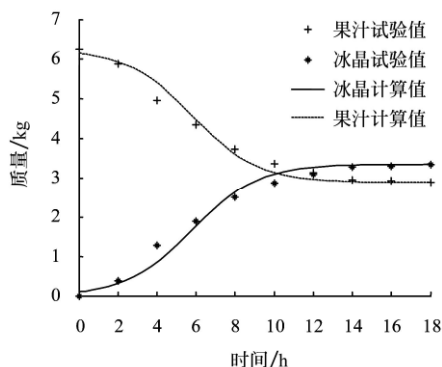


图 2 一级浓缩中仿真和测定的果汁、冰晶质量
Fig.2 Mass of juice and ice crystal simulated and measured in the first stage

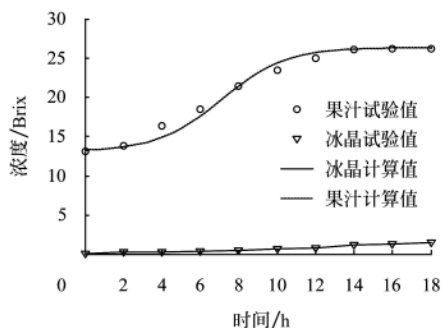


图 3 一级浓缩中仿真和测定的果汁、冰晶浓度
Fig.3 Concentration of juice and ice crystal simulated and measured in the first stage

通过模型参数估算出冰晶的质量变化, 从而也就确定了橙汁体系中冰晶质量的数学模型。根据这一模型在计算机上进行仿真试验, 可以计算出不同时刻所对应的冰晶质量和浓缩液的质量, 最后以图的形式将冰晶质量和浓缩液质量随时间的变化情况表示出来, 作为实际冰晶质量与浓缩液质量变化过程控制的依据。

2.2.3 二级冷冻浓缩仿真结果

二级浓缩中初始果汁质量 $m_o=6.107\text{ kg}$, 初始果汁浓度 $C_o=20.8^{\circ}\text{Bx}$, 试验的最大冰晶质量为 $m_{i,max}=2.50\text{ kg}$,

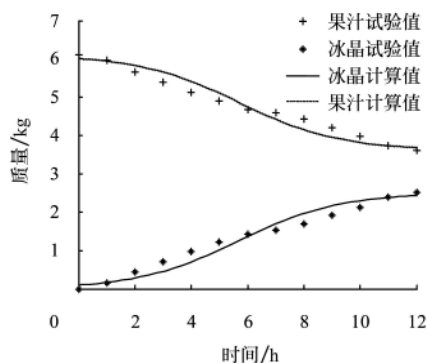


图 4 二级浓缩中仿真和测定的果汁、冰晶质量
Fig.4 Mass of juice and ice crystal simulated and measured in the second stage

同理, 通过对二级浓缩模型参数的模拟, 可以得到 $\beta_2=0.61/\text{h}$, $k_2=1.32$, 结果如图 4 所示, 试验所得的值与模拟的值基本吻合。二级浓缩中, 在一级浓缩得到的浓缩液中, 添加原橙汁 (13°Bx), 得到二级浓缩初始橙汁的浓度为 20.8°Bx , 经过 12h 的冷冻浓缩, 最终可获得 34.2°Bx 的浓缩液, 冰融解液浓度为 1.75°Bx 。

果汁浓度增长动力学则根据平衡方程式, 联立求解, 其结果见图 5, 从图中可看出, 试验值和模拟值所描述的曲线图基本上一致。

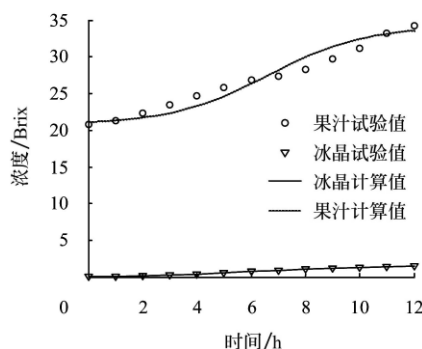


图 5 二级浓缩中仿真和测定的果汁、冰晶浓度
Fig.5 Concentration of juice and ice crystal simulated and measured in the second stage

2.2.4 冰晶中夹带溶质与果汁浓度关系

在多相存在的情况下, 溶质分布于各相之间。通过分布系数 K 可以在体系中描述各相之间的平衡, 果汁中的可溶性固形物分配系数可被定义为:

$$K = \frac{S_i}{S_j} \quad (19)$$

以各点冰晶中夹带的可溶性物质浓度与果汁浓度的比 K 为纵坐标, 以果汁浓度 S_j 为横坐标, 回归得到线性方程 $K=0.0041S_j-0.0824$, 如图 6。该方程表示分配系数随着果汁浓度的增加而增加, 也就是说, 随着果汁浓度的增加, 冰晶中夹带的可溶性物质也会逐步增加。根据 K 可以测算果汁的损失率。

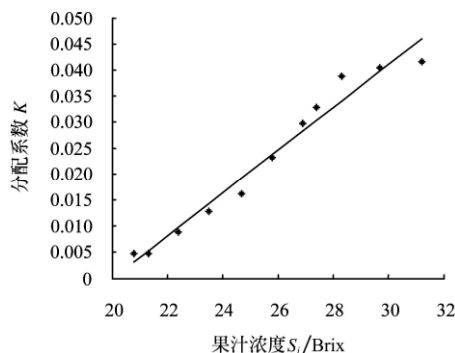


图 6 果汁浓度与分配系数关系
Fig.6 Relationship between the concentration of juice and the balance coefficients

3 讨论

橙汁的浓度在冷冻浓缩过程中不断提高, 冻结点温

度也相应的降低。为了保持相对稳定的浓缩速度, 随着浓缩的进行, 控制盐水冷媒的温度由 -6°C 逐步降低到 -10°C 。也就是说在整个浓缩过程中将冷媒与果汁的温度差控制在 $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ 的范围。

橙汁在一级冷冻浓缩时, 浓缩范围为 $13\sim 27^{\circ}\text{Bx}$, 其模型参数 $\beta=0.72/\text{h}$, $k=1.41$; 而在进行二级冷冻浓缩时, 浓缩范围为 $20.8\sim 34^{\circ}\text{Bx}$, 其模型参数 $\beta=0.62/\text{h}$, $k=1.32$, 一级浓缩 β 大于二级浓缩 β , 说明低浓度时质量传递比高浓度时传递快, 形成冰晶的速度比较快。

模型表明: 冰晶生长速度系数是一个变系数, 冰晶的增长速度与冰晶的质量成正比, 并存在一个最大冰晶量, 在接近最大冰晶量时, 冰晶增长速率接近零。这个结论对指导生产实践具有十分重要的意义。在冷冻浓缩初期, 需要较长的一段时间使冰晶成核, 由于冰晶质量少, 固-液界面小, 冰晶增长速率就低; 在浓缩中期, 由于积累了一定量的冰, 增长速率就高, 结晶强度就大, 根据试验, 冰晶质量增长率较快的阶段是在一、二级浓缩过程的 $100\sim 400\text{ min}$ 之间; 而到了冷冻浓缩后期, 由于冰晶质量已接近最大值, 由于体系中含有大量的冰晶, 冰晶增长受到抑制, 冰晶增长速率趋零; 因此, 在工业应用上, 可以预先加入种冰, 以缩短初期冰晶成核的时间。但到了浓缩后期, 由于体系中积累了大量的冰晶, 果汁的流动性降低, 果汁与冰晶的相对运动减小, 质量传递受阻, 冰晶的增长速度趋向零, 此时应该停止浓缩, 分离冰晶, 果汁进入下一级浓缩。从而可以提高冷冻浓缩的工作效率并节省能源的消耗。图 2、图 3 所模拟的结果以及试验结果都清楚地表明了这个结论。

通过对模型的分析, 可以知道体系中的冰晶质量的多少对产生一定数量和高纯度的冰晶 (不夹带果汁) 是十分重要的。假如体系缺少足够多的冰晶, 而同时又得到足够多的冷量, 这就会使果汁直接结冰, 无法分离出高纯度冰晶, 难以提高果汁的浓缩浓度, 无法实现较理想的冷冻浓缩。

通过分配系数的结果表明, 在低浓度时分配系数小, 说明此时冰晶中果汁的夹带率低, 高浓度时分配系数大说明此时冰晶中果汁的夹带率是较高。但由于在低浓度时排除的冰晶量大于高浓度时排除的冰晶量, 因此总的损失率应该是可以接受的。

比如将图 2 中的各点冰晶中浓度之和与果汁中浓度

$$\text{之和相比, 得到平均分配系数 } K = \frac{\sum S_i}{\sum S_j} = \frac{7}{282} = 0.025,$$

该平均分配系数表示冰晶中夹带的可溶性物质与果汁中的可溶性物质之比为 0.025。这说明采用冷冻浓缩可以达到很好的分离效果, 关键是控制冰晶增长的质量和热量传递之间的平衡。

4 结 论

本试验对橙汁进行二级冷冻浓缩: 随着冷冻浓缩的进行, 浓缩液的可溶性固形物含量提高, 冰晶质量增加, 冰晶增长速率与冰晶质量关系可用模型

$$\frac{dm_i}{dt} = \beta m_i \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,\max}}\right)^k \text{ 表示, 模型表明: 冰晶的增长速}$$

度与冰晶的质量成正比, 并存在一个最大冰晶量, 在接近最大冰晶量时, 冰晶增长速率受到抑制。通过试验值和计算值来拟合浓度、质量与时间的关系方程, 得到橙汁一级浓缩时, $\beta=0.72/\text{h}$, $k=1.41$; 二级浓缩时, $\beta=0.62/\text{h}$, $k=1.32$ 。通过 β 和 k 因浓度的增加而相应减少, 反映出浓度低时传递速度大。

随着冷冻浓缩进行, 溶液的浓度增大, 冰晶所夹带的可溶性固形物也会增多。要使冷冻浓缩达到很好的分离效果, 果汁损失率被控制在一定的范围, 关键是要控制冰晶增长质量和热量传递之间的平衡, 本文所建立的模型为建立冰晶增长的质量、热量传递之间的平衡提供了一定的理论依据和试验参考。

[参 考 文 献]

- [1] 袁惠新, 刘志刚. 浅谈果汁饮料及果汁浓缩技术[J]. 粮油加工与食品机械, 2001, (6): 12—15.
- [2] John Douglas, Ammi Amamath. Freeze concentration: An energy-efficient separation process[J]. Agri Journal, 1989, (1): 16—21.
- [3] 胡小松, 李积宏, 崔雨林. 现代果蔬汁加工工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.
- [4] 杨桂馥, 罗 瑜. 现代饮料生产技术[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1998.
- [5] 冯毅, 谭展机. 冷冻浓缩的原理、现状及实验研究[J]. 广州食品工业科技 1999, 18(4): 63—65.
- [6] 张春娅, 张 军, 王树生, 等. 葡萄酒冷冻浓缩技术的研究及应用[J]. 酿酒科技, 2007, 157(2): 55—58.
- [7] Akyurt M, Zaki G, Habeebullah B. Freezing phenomena in ice-water systems[J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(14): 1773—1789.
- [8] Levent Bayindirli. Mathematical analysis of freeze concentration of apple juice[J]. Journal of Food Engineering, 1993, (19): 95—107.
- [9] 肖旭霖, 李 慧. 苹果汁冷冻浓缩工艺的研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 192—194.
- [10] Steve H. The role of freeze concentration in waste water disposal[J]. Filtration and Separation, 1999, 36(10): 34—35.
- [11] Khusnatidinov N, Petrenko V F. Fast-growth technique for ice single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 163(4): 420—425.
- [12] Martel G J. Influence of dissolved solids on the mechanism of freeze-thaw conditioning[J]. Water Research, 2000, 34(2): 657—662.
- [13] 江 华, 余世援. 低聚木糖溶液冷冻浓缩时冰晶生长动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 23(3): 53—56.
- [14] 小林登史夫. 冷冻粉碎, 冷冻浓缩的现状和食品开发[J]. 食品开发 (日) 1987, 22(12): 34—37.
- [15] 刘 凌. 液体食品的渐进冷冻浓缩[J]. 食品与发酵工业, 1999, 25(4): 31—34.
- [16] 谭展机. 冷冻浓缩在饮料加工中应用的可行性研究[J]. 饮料工业, 2000, 5(5): 1—3.
- [17] Muller M, Sekoulov I. Water reuse by freeze concentration

with falling film reactor[J]. Water Sci Tech, 1992, 26(7&8): 1475—1482.

[18] 刘 凌, 薛 毅, 张 勒. 冷冻浓缩的应用与研究简介[J]. 化学工业与工程, 1999, (6): 151—156.

Kinetic model of freeze concentration of orange juice

Fang Ting, Chen Jinquan^{*}, Tang Ling, Wang Wencheng

(Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: In order to decrease the juice loss during freeze concentration progress of ice crystals and improve the concentration speed, it's essential to obtain the growth law of ice crystals. Orange juice was concentrated from originally 13 to 34 Bx by two-stage freeze concentration which was based on the solid-liquid phase equilibrium. The relationship between orange juice concentration and its freezing temperature was investigated. Experimental results showed there was linear correlation between freezing temperature and concentration. And the freezing point decreased with concentration increasing. It was also researched the connection between soluble solids and concentration of orange juice. The obtained distribution coefficient K indicated that soluble solids in crystals increased with juice concentration raise. According to Fick diffusion equation, The kinetic model of ice crystals growth was developed, which showed that the growth rate of ice was proportional to the mass of ice and was inhibited by the maximal mass of ice. Powell method was adopted to search the parameters of the model and it's solution was obtained with numerical integrition using Runge-Kutta method. The results obtained from the kinetic model were coincident with that of experiments. The established model can provide theoretical basis and reference on equilibrium of heat transfer and ice crystals growth and be helpful to understand the mechanism of freeze concentration of orange juice.

Key words: orange juice, freeze concentration, suspension concentration, ice crystals, model