

基于相场法的液态食品冷冻浓缩冰晶生长数值模拟

陈梅英^{1,4}, 冯力², 欧忠辉³, 林河通⁴, 卓艳云⁴, 陈锦权^{4*}

(1. 福建农林大学管理学院 旅游学院, 福州 350002; 2. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050;
3. 福建师范大学数学与计算机科学学院, 福州 350108; 4. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002)

摘要: 旨在建立冷冻浓缩过程冰晶生长的数理模型, 用以微观上分析冰晶夹带造成液态食品中溶质损失的问题。探讨结晶时间对冰晶形貌的影响。采用国内外描述相变微观结构的相场模型, 将液态食品体系视为水和溶质二元结构, 模拟冰晶生长的演变过程。研究等温结晶情况下, 计算时间对冰晶生长形貌的影响及其对冰晶内部溶质浓度分布的影响。模拟结果表明, 随着时间的延长, 冰晶形貌逐渐变大, 主干变细, 二次分枝乃至三次分枝更加发达; 同时, 冰晶所包含的溶质浓度越大, 各区域的溶质浓度分布也随之改变。由于溶质再分配, 冰晶溶质分布曲线存在着波峰与波谷, 波峰对应着来不及扩散溶质的冰晶尖端, 波谷对应着冰晶固相。结果启示, 在等温情况适当控制结晶时间将有效控制冷冻浓缩过程冰晶的形貌演化, 降低液态食品冷冻浓缩过程的溶质损失。为进一步研究各种因素对冰晶生长的影响提供理论依据, 从而为改进冷冻浓缩工艺、推进其工业化提供技术支持。

关键词: 冷冻; 浓缩; 数值方法; 相场法

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2014.03.030

中图分类号: TS205.7; TS275.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2014)-03-0231-07

陈梅英, 冯力, 欧忠辉, 等. 基于相场法的液态食品冷冻浓缩冰晶生长数值模拟[J]. 农业工程学报, 2014, 30(3): 231—237.

Chen Meiyang, Feng Li, Ou Zhonghui, et al. Numerical simulation of ice crystal growth of liquid food freeze concentration based on phase-field method[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(3): 231—237. (in Chinese with English abstract)

0 引言

液态食品由于体积大, 给贮存和运输带来很大的问题。所以, 常常将液态食品进行浓缩加工。液态食品浓缩的工业化方法主要是真空蒸发浓缩。该工艺设备复杂, 不仅能耗大, 还易造成热敏性成分变性、营养成分损失^[1-3]。冷冻浓缩在低温下操作, 气液界面小, 微生物增殖、溶质的劣化及挥发性芳香成分的损失可控制在极低的水平。该技术在液态食品、葡萄酒、咖啡提取物、牛奶等的浓缩及海水淡化、中药提取液浓缩, 废水处理等方面应用已有研究^[4-8]。另外, 同蒸发浓缩相比, 冷冻浓缩比其能耗少, CO₂ 排放量小, 整体的冰结晶又是很好的蓄冷、降温用冷源, 对于保护环境、促进资源的再利

用都很有意义^[9-10]。但由于冰晶夹带且难以分离, 限制了其推广使用。冰晶是水以晶体状态从溶液中析出的一种典型的凝固组织, 也是非平衡组织结构^[11-13], 在固液相变过程中, 固体与液体之间有着明显的分界面, 涉及到质量、热量及动量传输, 存在着相变和多物理场相互作用及界面动力学耦合毛细作用效应的自由边界问题等的复杂过程, 所以对冷冻浓缩的研究仍以试验为主^[14-19]。目前常用的微观组织模拟方法中, 无论确定性方法^[20], 还是概率方法^[21-22]均需要追踪过程, 由于这些困难, 至今仍未发现从微观上构建冰晶生长特征的数理模型。相场法通过微分方程解释热力学、扩散、驱动力有序化势的系统作用, 引入相场变量作为序参量来区分过冷熔体中的固相和液相, 对描述非平衡状态中的复杂相界面演变过程具有独特的优势, 其方程的解可用来描述该系统固液界面的形态及移动变化, 相场法已成为材料科学研究领域中微观组织模拟的研究热点^[23-27]。相场法用在微观上模拟冰晶生长的过程, 尚处在初步探索阶段^[28-30]。

冷冻浓缩过程冰晶的形成是典型的固液相变过程, 本研究用相场法构建冷冻浓缩过程冰晶生长特征的数理模型, 耦合溶质场, 对冷冻浓缩过程进行模拟, 以期分析冷冻浓缩冰晶夹带的理论

收稿日期: 2013-08-25 修订日期: 2013-12-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31101327); 高等学校博士学科点专项科研基金博导类资助课题(20123515110016); 福建省自然科学基金项目(2011J01002)

作者简介: 陈梅英(1972—), 女, 福建莆田, 副教授, 博士, 主要从事食品工程与旅游食品开发。福州 福建农林大学, 350002。

Email: cmy2816@126.com。

*通信作者: 陈锦权(1954—), 男, 教授, 博士, 博导, 主要从事食品工程研究。福州 福建农林大学, 350002。

Email: chenjq6613@163.com。

因素,为改进液态食品冷冻浓缩工艺提供基础理论和技术支持。为了简化模型,视为忽略潜热释放的等温条件,并将液态食品看作水和溶质的二元结构。

1 构建冰晶生长相场法模型

1.1 相场法控制方程

相场法以金兹堡—朗道相变理论为基础,称其相场变量 $\phi(r, t)$ 为相场。某时刻系统中各点的物理状态对应应在相场中 $\phi(r, t)$ 的值为: $\phi(r, t)=-1$ 或 0 时表示液相, $\phi(r, t)=1$ 时表示固相,在固-液界面上 $\phi(r, t)$ 的值, $0 \sim 1$ 或 $-1 \sim 1$ 之间连续变化的值表示固-液界面上的值,将相场变量 $\phi(r, t)$ 在 $-1 \sim 1$ 或 $0 \sim 1$ 范围的扩散层定义为界面,从而避免了跟踪复杂固液界面的困难。本文借鉴 kim 等提出的 KKS 相场模型^[31],利用自由能密度的形式,建立冰晶生长的相场模型。系统的自由能密度等于固相自由能密度乘以固相的分数,加上液相自由能密度乘以液相的分数,再加上剩余自由能。表示式为:

$$f(c, \phi) = h(\phi)f^S(c_s) + (1-h(\phi))f^L(c_L) + Wg(\phi) \quad (1)$$

式中: f 为自由能密度, J/m^2 ; f^S 固相的自由能密度, J/m^2 , 固相分数为 $h(\phi)$, $h(\phi) = \phi^3(6\phi^2 - 15\phi + 10)$; f^L 为液相的自由能密度, J/m^2 , 液相分数为 $1-h(\phi)$; c 为溶质的摩尔分数; ϕ 为相场变量, $\phi=1$ 时表示固相, $\phi=-1$ 或 0 时表示液相,在固-液界面上 ϕ 的值在 $0 \sim 1$ 或 $-1 \sim 1$ 之间连续变化; $Wg(\phi)$ 为剩余自由能,其中 W 为相场参数, $g(\phi)$ 为剩余自由能函数, $g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$ 。

则相场方程可表示为:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M(\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - f_\phi) \quad (2)$$

式中: M 为相场迁移率参数; ε 为与界面能有关的相场参数; ∇^2 为拉普拉斯算子; f_ϕ 是自由能密度对相场 ϕ 的一阶导数。当利用稀溶液近似时,其表达式为:

$$f(\phi) = \frac{RT}{V_m} h'(\phi) \ln \frac{(1-c_s^e)(1-c_L)}{(1-c_L^e)(1-c_s)} + Wg'(\phi) \quad (3)$$

式中: R 为气体常数,等于 $8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$; T 为温度, K ; V_m 为摩尔体积, L/mol ; c_s^e 为系统平衡时固相的摩尔分数, c_s^e = 固相中溶质的物质的量/(固相中溶质的物质的量+液相中溶质的物质的量); c_L^e 为系统平衡时液相的摩尔分数, c_L^e = 液相中溶质的物质的量/(固相中溶质的物质的量+液相中溶质的物

质的量)^[31]; $h'(\phi)$ 为 $h(\phi)$ 的导函数, $h'(\phi) = 30\phi^2(1-\phi)^2$; $g'(\phi)$ 为 $g(\phi)$ 的导函数, $g'(\phi) = 2\phi(1-\phi)(1-2\phi)$ 。

一般而言,液态食品是多元成分,且冰晶的物理性质是各向异性的,本文视其为水和溶质二元结构,通过与界面能有关的参数 ε , 引入各向异性,其表达式为:

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0(1 + \nu \cos(k\theta)) \quad (4)$$

式中: ν 为各向异性强度系数,表示各向异性强度的大小; k 为各向异性模数,即各向异性方向的次数,表示 k 次对称性; θ 为界面与优先生长方向的夹角,表示为:

$$\tan \theta = \phi_y / \phi_x \quad (5)$$

式中: ϕ_y 、 ϕ_x 分别表示 ϕ 对坐标系 x 、 y 的求导。对式 (2) 引入各向异性,将其离散求解。

1.2 溶质场扩散方程

同相场方程的推导原理一样,利用自由能密度的形式来表达溶质场扩散方程,表达式为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D(\phi)}{f_{cc}} \nabla f_c \right) + \frac{D(\phi)}{f_{cc}} \nabla \cdot \nabla f \quad (6)$$

式中: $D(\phi)$ 为溶质扩散率; f_c 为自由能密度对浓度的一阶导数, f_{cc} 为自由能密度对浓度的二阶导数。界面区域的溶质浓度 c 等于固相的摩尔分数加上液相的摩尔分数,且当固液两相平衡时,界面区域内任意点的固相和液相的化学势相等,表示为:

$$c = h(\phi)c_s + (1-h(\phi))c_L \quad (7)$$

$$\mu^S(c_s(x, t)) = \mu^L(c_L(x, t)) \quad (8)$$

式中: μ^S 表示固相的化学势, μ^L 表示液相的化学势。

2 相场参数的确定及模拟计算

2.1 确定参数

相场迁移率参数 M , 表达式为:

$$M^{-1} = \frac{\varepsilon^2 RT}{\sigma V_m} \frac{1-k^e}{\mu^k m^e} \quad (9)$$

式中: k^e 为平衡常数; σ 为界面能; μ^k 为动力系数; m^e 为液相线斜率。

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{6\lambda}{2.2}} \sigma \quad (10)$$

$$W = \frac{6.6\sigma}{\lambda} \quad (11)$$

式中: λ 为界面厚度, μm 。

2.2 物性参数的取值

本研究将液态食品体系视为水和溶质二元结构,选用质量分数 9.6% 的糖水溶液作为研究对象。计算中使用的物性参数如表 1 所示。

表1 蔗糖水溶液的物性参数

Table 1 Parameters of sucrose solution

物性参数 Physical parameters	9.6%蔗糖水溶液 Sucrose solution
界面能 σ Interfacial energy/(J m ⁻²)	0.0765
熔点温度 T_m Melting temperature/K	273.15
凝固潜热 L_m Latent heat of solidification/(kJ kg ⁻¹)	334.4
液相溶质扩散系数 D_L Solute diffusion coefficient in liquid phase/(m ² s ⁻¹)	0.56×10^{-9}
固相溶质扩散系数 D_s Solute diffusion coefficient in solid phase/(m ² s ⁻¹)	2.5×10^{-11}
平衡常数 k^e Equilibrium constant	0.075
液相线斜率 m^e Liquidus slope	1808 ^[32]

注：液相线斜率 m^e 参照文献公式计算所得^[32]。
Note: m^e was calculated according to reference^[32].

2.3 数值计算

1) 边界条件和初始条件。在计算区域边界时，相场和溶质场的边界条件都采用 Zero-Neumann 绝热边界条件。假设初始时，晶核半径为 R ，则：

$$\begin{cases} x^2 + y^2 \leq R^2, \phi = 1, T = T_m - \Delta T \\ x^2 + y^2 > R^2, \phi = 0, T = T_m - \Delta T \end{cases} \quad (12)$$

式中： x 和 y 分别表示坐标轴的横坐标和纵坐标； ΔT 为过冷度。

2) 数值计算方法。模拟时，时间步长（即计算的时间单位） Δt 受溶质场计算的限制，需满足条件 $\Delta t < (\Delta x)^2 D_L$ ，式中 D_L 为液相中的溶质扩散系数，本文取 $\Delta t = 1.5 \times 10^{-8}$ s。晶体轴生长主轴呈正六

角方向，相场和溶质场的计算网格数取 1400×1400 ，网格尺寸取 $0.1 \mu\text{m}$ ，初始的晶核半径取 $R=10$ 个网格数的球。相场方程采用显示有限差分求解。溶质场方程求解时，为了减少计算量，先计算 (6) 式括号内的溶质通量，再利用其和计算单元内的浓度变化。

2.4 加入扰动

实际冷冻浓缩过程中界面处存在波动变化，本文为了获得模拟结果的可行性，计算时加入随机扰动，表达式为：

$$f\left(\frac{\partial \phi}{\partial t}\right) = \frac{\partial \phi}{\partial t} + 16g(\phi)\chi\varpi \quad (13)$$

式中： $16g(\phi)$ 表示强制扰动在固液界面中出现， χ 为 -1~1 之间的随机数，即 $-1 < \chi < 1$ ， ϖ 为与时间有关的相扰动强度因子。当 $\phi=0.5$ 时，扰动可能出现最大情况，远离界面时，扰动将迅速减小。

3 模拟结果与分析

简化液体食品为水和溶质二元系统，等温结晶条件下，模拟结晶时间分别为 5、10、15 和 20 ms 时冰晶生长的形貌演变，研究模拟结晶时间对冰晶生长的影响。

3.1 冰晶形貌

图 1 是模拟初始温度 $T=253$ K 时，液态食品等温结晶时冰晶形貌的模拟结果。

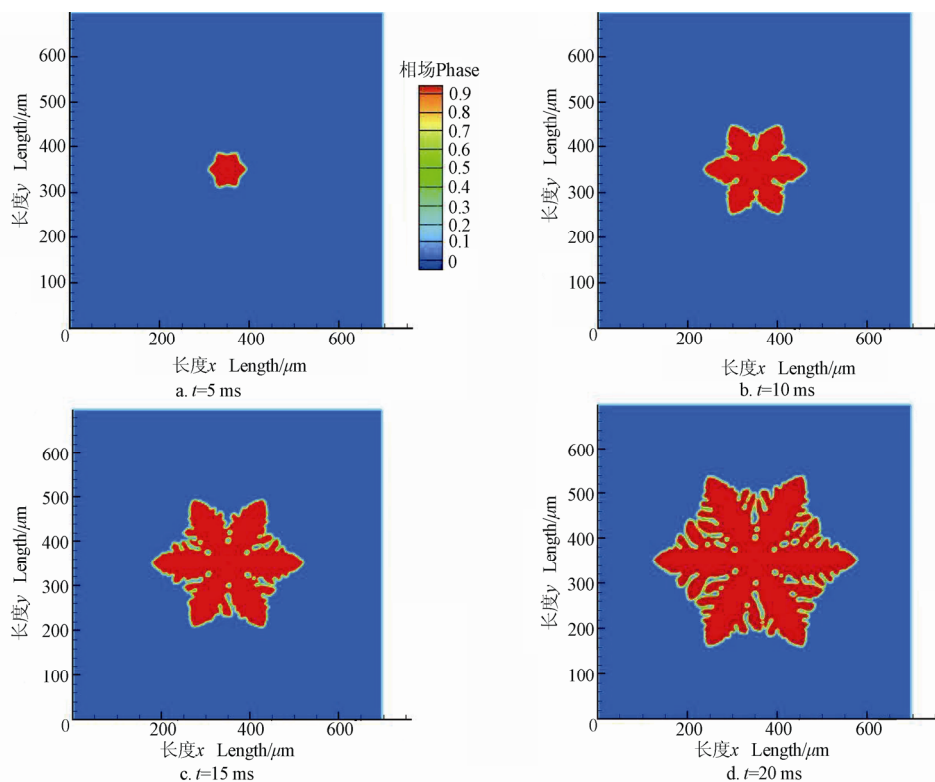
图1 不同结晶模拟时间 t 的冰晶形貌

Fig.1 Evolvement of ice crystal pattern at different crystallized times

可以看出,随着模拟结晶时间的延长,冰晶不断长大,形貌也发生明显变化。当模拟时间 $t=5\text{ ms}$ 时,冰晶是个边缘较为光滑的正六边形(图 1a)。随后,当模拟时间 $t=10\text{ ms}$ 时冰晶形状变大,6 个边的尖端长出分枝,并有二次分枝出现(图 1b)。继续延长结晶时间,当模拟时间 $t=15\text{ ms}$ 时,冰晶的形貌明显变大,6 个分枝变细,继续向外生长,二次分枝比较发达(图 1c)。当结晶时间 $t=20\text{ ms}$ 时,冰晶体形貌进一步变大,分枝进一步变细,沿着 6 个轴方向继续延伸,而且 6 个分枝的二次分枝更加发达(图 1d)。从以上的冰晶形貌演化规律可以看出,随着模拟结晶时间的继续延长,冰晶形貌将不断变化,可呈现分枝

乃至多次分枝。模拟得到的冰晶形貌演化过程与陶乐仁等^[33]在低温显微镜下观察到的冰晶从圆形逐渐演变成树枝状枝晶的试验结果非常吻合。验证了随着冷冻浓缩时间的增加,冰晶中可溶性固形物的夹带率增加,液态食品浓缩液中损失率加大。要减少其损失率,在实际操作过程应把结晶时间控制在合理的范围。

3.2 溶质分布

图 2 是在上述条件下获得的冰晶溶质浓度分布情况的模拟结果,右边的衬度条表示各种对应的浓度值。可以看到溶质的浓度分布情况与冰晶生长形貌一致,反映了冷冻浓缩过程,冰晶在过冷液中不同部位固液界面溶质分布的变化情况。

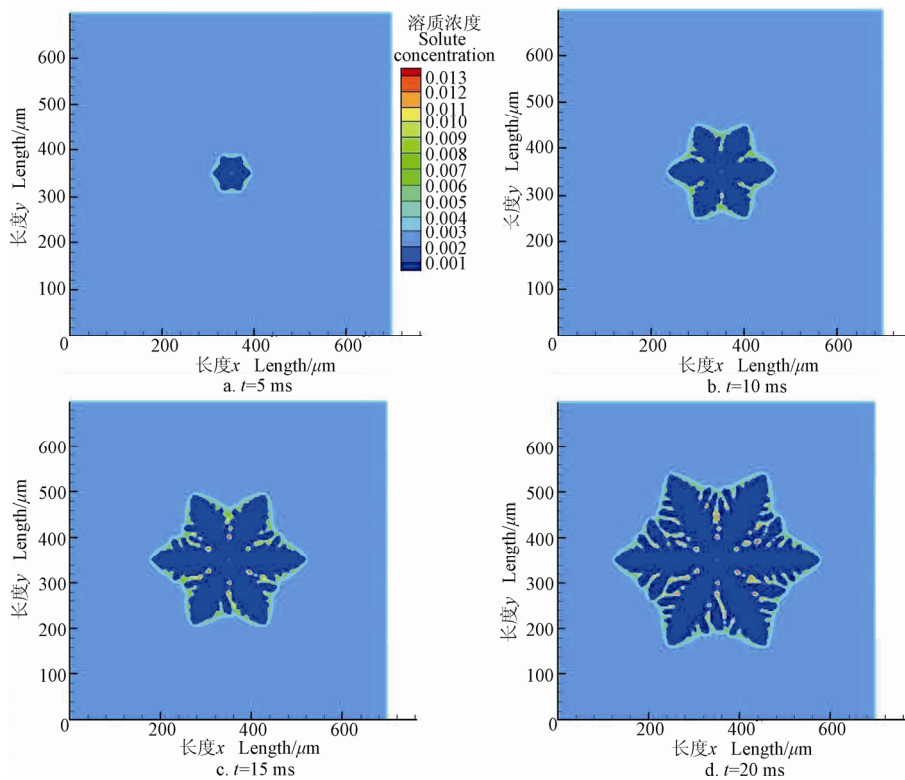


图 2 不同模拟结晶时间 t 的冰晶溶质浓度分布

Fig.2 Distribution of solute concentration of ice crystal at different crystallized times

如图 2a,在结晶初期 $t=5\text{ ms}$,冰晶固相、侧向及尖端固液界面溶质浓度相差不大,摩尔分数约为 0.001~0.002。图 2b 表示,当模拟时间 $t=10\text{ ms}$ 时,沿着冰晶原先的 6 个角方向上生长出二次分枝,分枝和分枝的夹角之间,溶质浓度迅速增大,摩尔分数升高到 0.010 左右。其侧向约为 0.006,冰晶尖端的固液界面摩尔分数约为 0.003,原因是冰晶生长过程中,其尖端的生长速度比侧向快,造成尖端前沿结晶部分溶质的摩尔分数较侧向低,其固相保持在 0.001 左右。到模拟结晶时间为 $t=15、20\text{ ms}$,如图 2c 和图 2d 时,冰晶进一步生长,分枝更加发达,

两晶臂的夹角的摩尔分数高达 0.12 及以上,其侧向的固液界面周围接近 0.009,但枝晶尖端固液界面的摩尔分数基本为 0.0045,固相溶质浓度基本保持不变。这是由于在冰晶主干的侧向,一次臂上长出了二次臂,造成此区域的液相溶质浓度较高,此区域新结晶部分的固相溶质浓度也较高。从图 2 可知,随着模拟结晶时间的增长,溶质浓度分布随之变化。在枝晶尖端的固液界面,枝晶的生长速度较快,这部分结晶的溶质浓度较低。而在枝晶臂的侧向部位,液相溶质浓度富集程度较高,这部分高浓度的溶质不容易扩散到冰晶外部的液相中,导致在该部

分的溶液结晶后, 其溶质浓度更高, 特别是枝晶臂的夹角之间, 溶质很容易被分枝末端的缝隙捕获, 从而被包围在枝晶臂之间, 冰晶所夹带的可溶性固形物增多, 造成冰晶中的溶质夹带增加。所以在冷冻浓缩实际操作中, 应适当控制结晶时间, 太短, 达不到冷冻浓缩目的, 太长, 造成二次分枝及多次分枝发达, 捕获更多的可溶性固形物, 且这些溶质不易扩散而富集, 从而造成溶质损失率较高。

为了进一步分析冰晶内部及其尖端溶质分布情况, 以横坐标轴上各点溶质所对应的摩尔分数, 绘制其曲线图。图3是其他条件相同, 不同模拟结晶时间下冰晶固相、尖端固液界面处浓度的摩尔分数情况的曲线图。

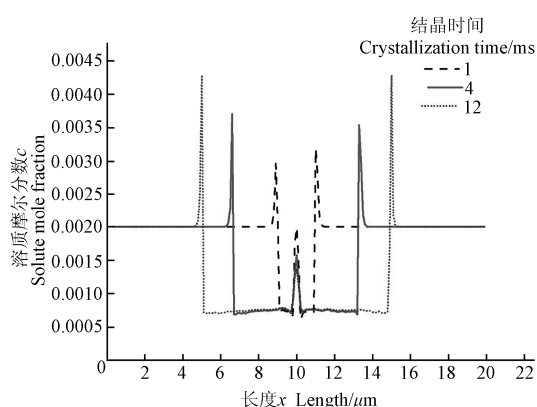


图3 不同模拟结晶时间的冰晶固相及其尖端固液界面处溶质的摩尔分数分布曲线

Fig.3 Concentration distribution curve of solid-liquid interface in ice crystal peak at different crystallized time

可以发现溶质的摩尔分数存在波峰与波谷。波峰对应着冰晶尖端固液界面溶质富集地, 波谷为冰晶固相。以冰晶的中心为对称轴, 摩尔分数呈对称分布, 从图3中可以看出, 每条曲线都有明显不同的摩尔分数取值范围, 且不同模拟结晶时间所得到的分布曲线不一样, 当模拟结晶时间短时, 所获得的冰晶尖端固液界面的最高溶质的摩尔分数比模拟结晶时间长的低, 这是由于模拟结晶时间短, 则冰晶的生长速度较慢, 溶质再分配时往外析出的溶质数量也就相对较少, 所以扩散更容易, 也就更充分; 而随着模拟结晶时间逐渐变长, 溶质再分配时析出的溶质数量迅速增多, 造成太多析出的溶质来不及充分向外界扩散, 从而在尖端及侧向固液界面上富集, 又模拟结晶时间越长, 二次分枝越发达, 捕获溶质, 也造成其固液界面的溶质浓度要比其固相中浓度大很多。在同一模拟时间内, 冰晶溶质的摩尔分数分布也不一样, 以模拟结晶时间 12.0 ms 为例, 由于结晶时的溶质再分配, 固相向界面析出溶质, 所以固相中溶质浓度低, 摩尔分数范围在

0.0010 左右; 冰晶尖端界面上溶质浓度升高, 大约为 0.0045。这进一步说明了在冷冻浓缩实际操作中, 应适当控制结晶时间, 从而达到理想的浓缩效果。

4 结论与讨论

1) 用相场法模拟冷冻浓缩过程冰晶生长的变化情况, 研究模拟结晶时间对冰晶形貌的影响。随着模拟结晶时间的延长, 冰晶不断长大, 形貌也发生明显变化, 主干变细, 二次分枝乃至多次分枝更加发达, 造成可溶性固形物更不易扩散。与试验结果当冷冻浓缩时间的延长到一定时, 冰晶夹带率增加相符合。

2) 探讨模拟结晶时间对冰晶及界面溶质分布的影响。溶质场与相场轮廓一致, 冰晶固相溶质浓度分布随模拟结晶时间变化, 其发生的变化不大。由于冰晶尖端的生长速度大于侧向, 溶质扩散更充分, 其固液界面浓度小于侧向浓度。又由于二次分枝乃至三次分枝的形成, 易捕获溶质, 形成夹角之间的浓度较高。导致在冰晶枝晶臂之间夹角溶质浓度升高最快, 是造成冰晶中的溶质夹带增加的主要原因。所以在冷冻浓缩实际操作中, 为了减少冰晶中的溶质夹带率, 应控制适当的冷冻浓缩时间。绘制不同模拟结晶时间下冰晶固相及尖端固液界面处浓度分布情况的曲线图, 由于溶质再分配造成溶质的分布存在波峰与波谷, 冰晶固相溶质浓度处于波谷位置, 尖端固液界面处的浓度为波峰位置。随着模拟结晶时间的延长, 固液界面的浓度有一定升高。

本文建立冰晶生长的相场模型, 通过耦合溶质场, 以模拟结晶时间为因素, 从微观上探讨该因素对冰晶生长和溶质分布的影响。在模拟冷冻浓缩冰晶结晶时, 忽略潜热释放, 进行等温模拟, 并且视为水和溶质二元成分的模拟。今后需继续探讨降温速率、对流、过冷度等其他影响因素, 进一步考虑潜热释放的影响, 耦合温度场, 进行非等温模拟, 并考虑液态食品的多元结构, 进行多元结构模拟。

[参考文献]

- [1] 魏苑, 张盛贵. 真空浓缩对枸杞营养成分的影响[J]. 食品工业科技, 2011, 32(11): 394—399.
Wei Yuan, Zhang Shenggui. Effects of the nutritional components of Lycium barbarum by vacuum concentration[J]. Transactions of the Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(11): 394—399. (in Chinese with English abstract)
- [2] 李勇, 宋慧, 刘全德, 等. 砀山酥梨浓缩汁生产工艺的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 334—336.
Li Yong, Song Hui, Liu Quande, et al. Study on production technology of concentrated Dangshan crisp pear juice[J]. Food Science, 2008, 29(10): 334—336. (in Chinese with English abstract)

- [3] Nakagawa K, Nagahama H, Shohei M, et al. Usefulness of solute elution from frozen matrix for freeze concentration technique[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88(5/6): 718–724.
- [4] Hernandez E, Raventos M, Auleda J M, et al. Freeze concentration of must in a pilot plant falling film cryoconcentrator[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2010, 11(1): 130–136.
- [5] 肖旭霖, 李慧. 苹液态食品冷冻浓缩工艺的研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 192–194.
Xiao Xulin, Li Hui. Technology for freeze concentration of apple juice[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2006, 22(1): 192–194. (in Chinese with English abstract)
- [6] Petzold G, Niranjana K, Aguilera J M. Vacuum-assisted freeze concentration of sucrose solutions[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 115(3): 357–361.
- [7] Fujioka R, Li P W, Dodbiba G, et al. Application of progressive freeze concentration for desalination[J]. Desalination, 2013, 319(14): 33–37.
- [8] 于涛, 马军, 崔崇威. 高浓度尿素废水冷冻浓缩极限[J]. 化工学报, 2006, 57(12): 2943–2947.
Yu Tao, Ma Jun, Cui Chongwei. Freeze concentration limitation of wastewater with high-concentration urea[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2006, 57(12): 2943–2947. (in Chinese with English abstract)
- [9] 冯毅, 汤乐, 张雷, 等. 液态生物制品低温浓缩工艺综合节能降耗分析[J]. 低温工程, 2008(6): 51–54.
Feng Yi, Tang Le, Zhang Lei, et al. Analysis on energy consumed of low temperature concentration process[J]. Cryogenics, 2008(6): 51–54. (in Chinese with English abstract)
- [10] 文玲, 张旭, 杨德润. 冷冻浓缩污水处理的能耗模型建立及分析[J]. 建筑节能, 2012(10): 63–67.
Wen Ling, Zhang Xu, Yang Derun. Establishment and analysis of energy consumption model for freezing concentration in wastewater treatment[J]. Building Energy Efficiency, 2012(10): 63–67. (in Chinese with English abstract)
- [11] 王海燕. PVA 与研究可视化 DSC 用于玻璃化冻存技术的实验[D]. 广州: 中山大学, 2009.
Wang Haiyan. Experimental Studies on Vitrification Cryopreservation by Using Optical DSC System and Polyvinyl Alcohol as an Additive[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2009. (in Chinese with English abstract)
- [12] 何立群, 张永锋, 罗大为, 等. 生命材料低温保护剂溶液二维降温结晶过程中的分形特征[J]. 自然科学进展, 2002, 12(11): 1167–1171.
He Liqun, Zhang Yongfeng, Luo Dawei, et al. Low temperature protective solution of life material fractal characteristics in the process of two-dimensional cooling crystallization[J]. Progress in Natural Science, 2002, 12(11): 1167–1171. (in Chinese with English abstract)
- [13] 吕福扣, 刘宝林, 李维杰, 等. 纳米低温保护剂溶液冻结和融化过程的显微研究[J]. 低温物理学报, 2013, 35(2): 155–159.
Lü Fukou, Liu Baolin, Li Weijie, et al. A microscopic study on the freezing and thawing of cryoprotectants with nanoparticles[J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2013, 35(2): 155–159. (in Chinese with English abstract)
- [14] Levent B. Mathematical analysis of freeze concentration of apple Juice[J]. Journal of Food Engineering, 1993, 19(1): 95–107.
- [15] 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 Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2008, 24(12): 243–248. (in Chinese with English abstract)
- [16] Auleda J M, Raventos M, Hernández E. Calculation method for designing a multi-plate freeze-concentrator for concentration of fruit juices[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 107(1): 27–35.
- [17] Okawa S, Ito T, Saito A. Effect of crystal orientation on freeze concentration of solutions[J]. International Journal of Refrigeration, 2009, 32(2): 246–252.
- [18] Auleda J M, Raentos M, Sanchez J, et al. Estimation of the freezing point of concentrated fruit juices for application in freeze concentration[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(2): 289–294.
- [19] Auleda J M, Raventos M, Hernandez E. Calculation method for designing a multiplate freeze-concentrator for concentration of fruit juices[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 107(1): 27–35.
- [20] Dustin I, Kurz W. Modeling of cooling curves and microstructures during equiaxed dendritic solidification[J]. Z. Metallkd, 1986, 77(5): 265–273.
- [21] Brown S G R, Bruce N B T. Three-Dimensional simulation cellular automaton model of microstructural evolution during solidification[J]. Journal of Material Science, 1995, 30(5): 1144–1150.
- [22] Ggeger J, Roos Z A. Simulation of grain coarsening in two dimensions by cellular-automaton[J]. Acta Materialia, 2001, 49(4): 623–629.
- [23] Ding H, Spelt P D M, Shu C. Diffuse interface model for incompressible two-phase flows with large density ratios[J]. Journal of Computational Physics, 2007, 226(2): 2078–2095.
- [24] Yang Q Z, Li B Q, Ding Y C. 3D phase field modeling of electrohydrodynamic multiphase flows[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2013, 57(12): 1–9.
- [25] Abdollahi A, Arias I. Phase-field modeling of crack propagation in piezoelectric and ferroelectric materials with different electromechanical crack conditions[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2012, 60(12): 2100–2126.
- [26] Marín-Rubio P, Planas G. Global attractor and omega-limit sets structure for a phase-field model of thermal alloys[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2012, 13(4): 1676–1691.
- [27] Fan J L, Li X Z, Su Y Q, et al. Directional solidification of Ti-49 Al alloy[J]. Applied Physics A, 2011, 105: 239–248.

- [28] 李方方, 刘静, 乐凯. 细胞尺度冰晶生长行为的相场数值模拟[J]. 低温物理学报, 2008, 30(2): 172—175.
Li Fangfang, Liu Jing, Yue Kai. Numerical simulation on ice crystal formulation in cellular level based on phase field theory[J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2008, 30(2): 172—175. (in Chinese with English abstract)
- [29] 陈梅英, 陈永雪, 王文成, 等. 冷冻浓缩过程冰晶生长的相场法模拟[J]. 福建农林大学学报: 自然科学版, 2010, 39(5): 548—551.
Chen Meiyang, Chen Yongxue, Wang Wencheng, et al. Phase-field simulation of the growth mechanism of ice crystals in the process of freeze concentration[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University(Natural Science Edition), 2010, 39(5): 548—551. (in Chinese with English abstract)
- [30] Kim S G, Kim W T, Suzuki T. Phase-field model for binary alloys[J]. Phys Rev E, 1999, 60(6): 71—86.
- [31] 李建国. 凝固原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 171.
- [32] 陶乐仁, 华泽钊. 低温保护剂溶液结晶过程的显微实验研究[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(4): 481—484.
Tao Leren, Hua Zezhao. A microscopic study of the crystallization in cryoprotect agents[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2001, 22(4): 481—484. (in Chinese with English abstract)

Numerical simulation of ice crystal growth of liquid food freeze concentration based on phase-field method

Chen Meiyang^{1,4}, Feng Li², Ou Zhonghui³, Lin Hetong⁴, Zhuo Yanyun⁴, Chen Jinquan^{4*}

1. Management College & Tourism College, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

3. School of Mathematics and Computer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China;

4. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The quality of products produced through freeze concentration is better than that produced through evaporation concentration and has lower energy consumed. But freeze concentration has been limited for industrial production because of the loss of soluble solids caused by ice crystal entrainment. Reducing the ice crystal entrainment and losses is critical for industrial production of freeze concentration. The breakthrough is to control ice crystal growth behavior. In order to develop a freeze concentration process mathematical model for simulating the evolution of ice crystal growth from the microscopic structure, through regarding liquid food as water and solute in binary system, the phase-field model theory was applied, liquid food system was treated as water and solute in binary system. The effects of ice crystal growth and solute concentration distribution over crystallized time were studied. Results showed that the crystallized time could affect the growth of lateral branch. Ice crystal grew gradually when the main branch become thinner and the secondary dendritic arms were well-developed. Solute field and phase field profiles were consistent. The solute concentration of ice crystals contained was greater, and the regional solute concentration distribution also changed. The precipitated solute by crystallization was not completely dissolved into the liquid phase since the solute diffusion velocity was much less than the ice crystal growth rate. The solute concentrated on the ice front of solid liquid interface. The solute concentration distribution was different in different parts of the solid-liquid interface. The solute concentration between crystal branches was the highest since the well-developed lateral dendritic branch captured the portion of the solute. The solute of lateral interface of ice crystals was enriched. The speed in the lateral ice crystals was slower than in the tip of ice crystals, which caused not sufficiently diffusion of the solute in lateral crystals. The solute concentration of ice crystals on cutting-edge solid-liquid interface showed the peaks and troughs by the solute redistribution. The solute concentration peak was formed because the growth rate of ice crystal tips was quickly enough to fully diffuse the solute. The trough corresponded to the ice crystal's solid phase. The simulation results were consistent with the experiment observation. The entrainment rate of ice crystals increased when the freeze concentrated time reached at a certain time. The entrainment rate of ice crystal could be reduced with properly controlling the crystallized time during freeze concentration process. In this study, we ignored the latent heat released and used an isothermal simulation. The simulation system was treated as dual components with water and solute. The influencing factors such as cooling rate, convection, super-cooling degree need to be further investigated. The non-isothermal algorithm and multiple structure of liquid food also need to be considered in the future research.

Key words: freezing; concentration; numerical methods; phase-field method

(责任编辑: 刘丽英)