

基于体积增量表征的冷冻浓缩进程的 数学模型及试验验证

Modeling and experimental verification of freeze concentration
(and freeze desalination) progress based on characterizing the
volumetric increment of materials

丁中祥

秦贯丰

原娇娇

DING Zhong-xiang QIN Frank G F YUAN Jiao-jiao

蒋润花

黄斯珉

邵友元

JIANG Run-hua HUANG Si-min SHAO You-yuan

(东莞理工学院广东省分布式能源系统重点实验室, 广东 东莞 532808)

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Distributed Energy Systems, Dongguan University
of Technology, Dongguan, Guangdong 532808, China)

摘要:建立了基于物料容积变化所关联的溶液结晶率、用于表征冷冻浓缩进程的数学模型。在一台多级冷冻浓缩试验装置上通过溶液冷冻浓缩试验和海水脱盐试验,测量了液柱高度与溶液浓度和溶液结晶率的对应关系,并与模型预测值作了比较和验证且吻合度较高,溶液结晶率误差在 5% 以内。

关键词:悬浮结晶; 冷冻浓缩; 数学模型; 表征; 苹果汁; 海水

Abstract: A mathematical model was established to characterize the freeze concentration process based on the volume increase of materials, which was correlated with the crystallinity of the solution. The relationship between the height of liquid column and the solute concentration was measured on a multi-pass freeze concentrator. The results were compared with the model prediction and were used for model modification and the goodness of fit was high. The crystallization rate error was within 5%.

Keywords: suspension crystallization; freeze concentration; mathematical model; characterization; apple juice; seawater

冷冻浓缩(freeze concentration, FC)是一种基于从稀

溶液中分离出纯冰晶并获得浓缩溶液的方法,且浓缩产品的质量不受影响。与传统的浓缩过程(如蒸发浓缩)不同,冷冻浓缩是在低温条件下去除水分,从而使溶质避免了热致降解和挥发性化合物损失^[1]。除此之外,理论上对于给定的除水条件,冷冻浓缩比蒸发浓缩更具能源效率(水的冷冻潜热为 334 kJ/kg;蒸发潜热为 2 260 kJ/kg),后者是前者的 7 倍^[2]。冷冻浓缩可以用于浓缩果汁^[3-4]、咖啡^[5-6]、红酒^[7]、生物溶液^[8]和海水淡化^[9]等。冷冻浓缩根据结晶方式的不同可分为悬浮结晶冷冻浓缩和渐进式结晶冷冻浓缩两种。悬浮结晶效率较高,但投资和运营成本也高^[10],研究人员一直在寻找其他技术方法来降低成本^[5]。当取浓缩母液为目标产品时,称为冷冻浓缩(FC);当取冰晶并融化为目标产品时,称为冷冻脱盐(freeze desalination, FD),可用于海水淡化。

在悬浮结晶冷冻浓缩试验中,结晶率至关重要,直接影响到最终浓缩液的浓缩比、固溶物得率及晶-液分离效果^[11]。如何有效地监控冷冻浓缩的进程,即如何准确实时、在线测量在密闭的金属容器中进行冷冻浓缩的溶液浓度及其变化、系统的结晶率和晶/液比是冷冻浓缩走向实际应用的一个重要课题。

目前,关于冷冻浓缩进程实时预测结晶率的数学模型很少,不能定量准确地预测试验结果,制约了冷冻浓缩过程的自动化和智能化。且均是在试验过程中通过取样的方法计算结晶率,操作复杂,不易实现。试验拟提出通过测量溶液的体积增加(即液柱高度变化)来表征冷冻浓

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(编号:2016YFD04003032)

作者简介:丁中祥,男,广东工业大学在读硕士研究生。

通信作者:秦贯丰(1960—),男,东莞理工学院教授,博士。

E-mail: qingf@dgut.edu.cn

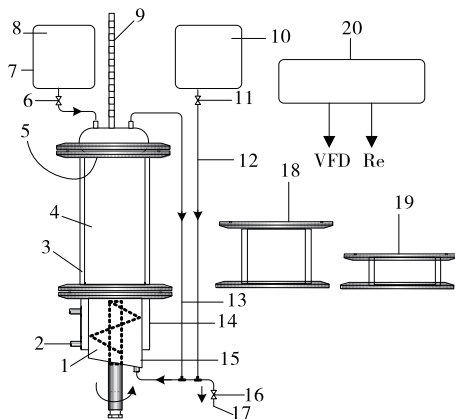
收稿日期:2019-07-02

缩的进程,包括溶液的浓度、系统中晶/液比以及结晶率等参数,以期为实时观察、记录和监控冷冻浓缩的进程提供了一种直接的、有效的方法。

1 试验设备、仪器和方案

1.1 冷冻浓缩系统

研究在实验室多级冷冻浓缩试验装置中完成。其结构和原理也适用于更大规模的冷冻浓缩设备。冷冻浓缩仪由制冷单元、刮面换热器、结晶—洗涤器、测控单元、机械驱动单元以及储箱等组成。系统组成示意图如图 1 所示。



1. 刮面换热器 2. 冷媒 3. 空气夹套 4. 管#1(2.5 L) 5. 网板 6. 洗涤水电磁阀 V3 7. 洗涤水测温传感器 T3(Pt 100 热电阻) 8. 洗涤水箱 9. 液位指示管 10. 原料箱 11. 进料电磁阀 V1 12. 原料进口 13. 外循环 14. 冷媒测温传感器 T1 15. 果汁测温传感器 T2 16. 出料电磁阀 V2 17. 浓缩液 18. 管#2(1.1 L) 19. 管#3(0.5 L) 20. 控制器 & 触摸屏显示器 VFD. 变频器 (MICROMASTER 440, SIEMENS), 测控单元 (CPU 224XP CN AC/DC/RZY, SIEMENS), 触摸屏显示器 (MT4424T, KINCO) Re. 制冷单元(制冷量 0.15 kW, R134a)

图 1 冷冻浓缩仪示意图

Figure 1 Schematic diagram of the FC instrument

制冷单元包括压缩机、蒸发器和冷凝器。制冷剂在刮面换热器圆周夹套(即蒸发器)内蒸发,提供冷量用于溶液的降温 and 冷冻。

刮面换热器采用的是螺旋式刮刀。当溶液温度被降低到冰点或冰点以下时,冰晶开始成核,并在制冷面上形成一层薄薄的冰膜,并以树枝状生长^[12]。然后被螺旋式刮刀刮落与溶液混合形成两相流体(冰浆),在刮刀的挤推下进入结晶器。此外,螺旋式刮刀运行中会使结晶器中的冰浆不停地漂浮旋转,促进了冰晶的奥斯特瓦尔德熟化^[13]。在此期间大量小于临界尺寸的微晶融化,促使大于临界尺寸的冰晶在 2~3 h 内生长变大^[14]。由于冷冻过程的持续、冰晶不断积累并最终将完全填充浓缩器/结晶器。冰床被螺旋式刮刀进一步压缩,在结晶器内形

成多孔且紧密堆积的冰床。

结晶器—洗涤器用于冰晶的形成和冰晶与母液的分离(洗涤)。上行的冰晶被结晶器顶盖下面的多孔板截留,积累在结晶器上部,溶液则穿过多孔板、由顶盖出口由外路回流到刮面换热器的底部,形成一个外循环。在此过程中,由于冰结晶导致体积膨胀,从液位指示管中可以读取溶液体积的增加量。

测控单元一方面可以控制进料、出料和洗涤水电磁阀的开启与关闭,设置刮刀转速等参数;另一方面还可以检测溶液和冷媒温度、负载电流和功率等情况。

机械驱动单元是为制冷、刮刀运行以及外循环等提供驱动力。

储箱包括原料储箱和洗涤水储箱,当结晶器中冰晶充满的同时,水箱中的洗涤水被冷却到 0 °C 用于洗涤分离操作。

研究采用一个有效容积为 3 L、在底部带制冷夹套的圆柱形容器作为冰晶的结晶器。为测量冷冻浓缩过程中体积的增加量,在仪器的上端安装了一根有机玻璃液位指示管,其上通大气,下接洗涤柱,直径 24 mm,高度 50 cm。

1.2 试验仪器

糖度计(用于精准测量海水各级冷冻浓缩前后的浓度值): REFRACTOMETER PAL-1 型,测量范围 0~53 °Bx,仪器基本误差±0.1 °Bx,日本 ATAGO 公司;

电导率仪(用于精确测量海水各级冷冻浓缩前后的电导率值):雷磁 DDS-11A 型,测量范围 0.00~100.0 mS/cm,仪器基本误差 2.0%(FS),上海仪电科学仪器有限公司。

1.3 试验材料及试验方案

试验中选取的苹果汁(汇源果汁集团有限公司)初始浓度为 10.2 °Bx,海水(氯化钠溶液)的初始浓度质量分数为 3.5%;溶液体积 3 L,产冰前和产冰后刮刀转速分别为 200,400 r/min;冷媒温度-16 °C;熟化时间 4 h。待浓缩过程结束,记录液位指示管读数并测量浓缩液的浓度、密度和电导率等参数。

2 数学模型的建立

2.1 冷冻浓缩进程的表征

系统中结晶过程的体积等量关系:

$$V_i + V_{j2} = V_{j1} + \Delta V, \quad (1)$$

式中:

V ——体积, mL;

下标 i 、 j 、1 和 2——分别代表冰晶、果汁、冷冻浓缩前和冷冻浓缩后;

ΔV ——体积增量, mL。

因质量守恒,有:

$$m_i + m_{j2} = m_{j1}, \quad (2)$$

式中:

m ——质量, g。

将密度—体积—质量相关联可得:

$$\frac{m_i}{\rho_i} + \frac{m_{j2}}{\rho_{j2}} = V_{j1} + \Delta V, \quad (3)$$

$$m_i + m_{j2} = \rho_{j1} V_{j1}, \quad (4)$$

式中:

ρ ——密度, g/mL。

联立式(3)和式(4), 制冰量可表示为物料容积增量的函数:

$$m_i = \frac{\rho_i [(\rho_{j2} - \rho_{j1}) V_{j1} + \rho_{j2} \Delta V]}{\rho_{j2} - \rho_i}. \quad (5)$$

浓缩后溶液的浓度可通过式(6)进行推导^[4]:

$$\frac{m_i}{m_{j1}} = 1 - \frac{C_{j1}}{C_{j2}}, \quad (6)$$

式中:

C ——溶液的浓度, °Bx。

将 C_{j2} 与体积增量 ΔV 相关联:

$$C_{j2} = \frac{C_{j1} m_{j1}}{m_{j1} - m_i} = \frac{C_{j1} m_{j1}}{m_{j1} - \frac{\rho_i [(\rho_{j2} - \rho_{j1}) V_{j1} + \rho_{j2} \Delta V]}{\rho_{j2} - \rho_i}}. \quad (7)$$

将结晶率 f 与体积增量 ΔV 相关联:

$$f = \frac{m_i}{m_{j1}} = \frac{\rho_i [(\rho_{j2} - \rho_{j1}) V_{j1} + \rho_{j2} \Delta V]}{(\rho_{j2} - \rho_i) m_{j1}}. \quad (8)$$

2.2 制冰速率

冷冻浓缩本质上是水冷冻(相变)、结晶生长的过程。而水溶液(例如果汁)中的固溶物, 如水溶性的糖类、维生素、果酸等有效的营养成分, 对冰的结晶而言, 是为杂质。对冰晶的生长起到一定的影响作用。根据以往的研究, 总体上起着抑制冰晶生长的作用。并且, 随着浓度的增加, 其抑制作用表现的越加显著^[4]。

假设 Q_1 为系统制冷量, Q_2 为无效制冷量(或不能用于产生冰晶的冷量), 那么, 可用于制冰的冷量实际为 $Q_1 - Q_2$ 。在很短的时间间隔内 (dt), 用于制冰的冷量 $(Q_1 - Q_2)dt$ 与产生少量冰晶 dm_i 所释放的冷冻潜热在数值上相等:

$$(Q_1 - Q_2)dt = \Delta H dm_i, \quad (9)$$

式中:

ΔH ——水的冷冻潜热, 334 kJ/kg。

假设无效制冷量 Q_2 , 起因于固溶物(溶质)对冰晶生长的抑制作用, 造成部分冷量未能用于制冰而散失(于环境)。由于固溶物的增加与冰晶的产生和积累正相关, 假设 Q_2 与冰晶的生成质量 m_i 呈正比, 与系统保温性能 R_s 呈反比:

$$Q_2 = \frac{m_i}{R_s}. \quad (10)$$

式(10)代入式(6)并作移项变形:

$$T \frac{dm_i}{dt} + m_i = R_s Q_1, \quad (11)$$

式中:

T ——温度 ($T = \Delta H R_s$), °C;

Q_1 ——系统制冷量, kW;

R_s ——SSHE 的保温常数, W/(m · K)。

T 、 Q_1 、 R_s 均为常数。

应用拉普拉斯变换与反变换及初始条件 $t = 0$ 时, $m_i = 0$, 可以获得式(11)的解为:

$$m_i = R_s Q_1 (1 - e^{-\frac{t}{\Delta H R_s}}). \quad (12)$$

果汁溶液中, 当作为溶剂的水全部结冰, 则冰晶的重量为原果汁溶液中水的重量, 对于试验中 3 L 的果汁溶液而言, 其浓度为 10.2 °Bx, 根据浓度的定义, 100 g 溶液中含有 10.2 g 的固溶物(溶质)。经称量其重量约为 $m_j = 3114$ g, 故其固溶物重为 $m_s = 10.2 \times 3114/100 = 317.6$ g。水的重量为 $m_w = 3114 - 317.6 = 2796.4$ g。理论上当冷冻时间 t 趋于无穷大时, 全部水分结冰, 即:

$$m_i = \lim_{t \rightarrow \infty} R_s Q_1 (1 - e^{-\frac{t}{\Delta H R_s}}) = R_s Q_1 = 2796.4 \text{ g}. \quad (13)$$

式(13)中, 由于系统制冷量为已知, 即 $Q_1 = 0.15$ kJ/s, 故 $R_s = 18.48$ kg/kW。

由于从常温将果汁冷却到冰点需要经历一段无相变的冷却时间 τ , 将其看作系统的滞后时间, 根据系统能量守恒推导出式(14)。

$$Q_1 = \frac{mc_p \Delta T}{\tau}. \quad (14)$$

式(14)中, $m = 3.114$ kg, $c_p = 4.2$ kJ/(kg · °C), 溶液初始温度 $T_0 = 25$ °C, 果汁冰点温度 $T_1 = -2.6$ °C。因此可根据式(11)推导得 $t = 2407$ s。

则式(9)修正为:

$$m_i = \begin{cases} 0, & (0 \leq t \leq 2407) \\ 2796.4(1 - e^{-\frac{t-2407}{6172}}), & (2407 < t < \infty) \end{cases}. \quad (15)$$

3 试验验证与结果分析

根据数学模型, 冷冻浓缩进程中体积增加量和结晶率与液柱高度的关系曲线以及试验中液柱高度变化如图 2 所示。

3.1 苹果汁

苹果汁三级冷冻浓缩过程中体积的增加量分别为 159.2, 115.3, 105.4 mL; 冰晶质量分别为 1229.5, 1134.0, 908.3 g; 结晶率分别为 35.03%, 32.03%, 24.01%; 浓缩后的浓度分别为 15.7, 23.1, 30.4 °Bx。将试验过程中的结晶

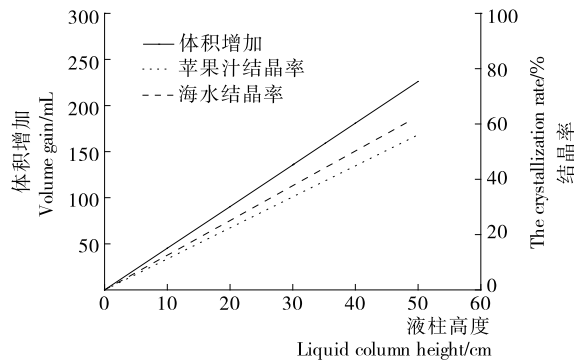


图2 不同液柱高度的体积增加与结晶率

Figure 2 Volume increase and crystallization rate at different liquid column heights

率与模型预测值相比较,如图3所示。其相关试验数据如表1所示。

图4是苹果汁第一级冷冻浓缩过程中液柱高度 h 和冰晶质量 m_i 随时间 t 的变化关系,并对 m_i-t 曲线进行了拟合,得曲线方程 $m_i = 1\,047.47(1 - e^{-\frac{1}{51.81}t})$ 。与式(10)和(11)相比, R_sQ_1 数值存在微小误差。当结晶率达到100%时,理论上 R_sQ_1 数值为2\,796.4 g。由于溶质对冰的阻结晶作用,该模型指出结晶时间要趋于无穷长才能将全部水分100%结冰。这导致在有限时间内部分水分无法结晶。所以当结晶率只有39.48%时,理论上 R_sQ_1 值为1\,104.02;在试验中模拟出 R_sQ_1 数值为1\,047.47。

表1 苹果汁冷冻浓缩结晶率试验数据[†]

Table 1 Experimental data of crystallization rate of freeze concentration of apple juice

冷冻浓 缩级数	$C_1/$ °Bx	$C_2/$ °Bx	$\rho_1/$ (g·mL ⁻¹)	$\rho_2/$ (g·mL ⁻¹)	$m_1/$ g	$\Delta V/$ mL	$m_{ie}/$ g	$m_{im}/$ g	$f_e/$ %	$f_m/$ %
1	10.2	15.7	1.038	1.051 0	3 114	159.2	1 090.9	1 229.5	35.03	39.48
2	15.7	23.1	1.051	1.087 0	3 153	115.3	1 010.1	1 134.0	32.03	35.97
3	23.1	30.4	1.087	1.122 4	3 261	105.4	783.1	908.3	24.01	27.85

[†] 下标 e 和 m 代表试验值和模型预测值。

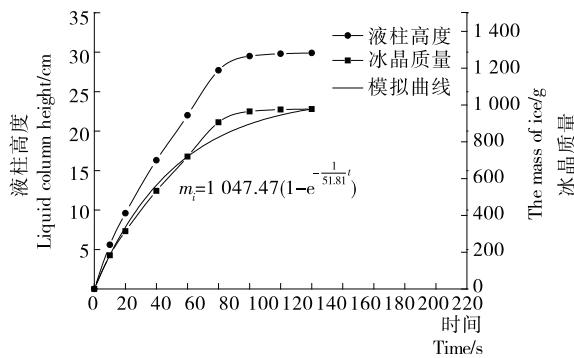


图4 液柱高度和冰晶质量随时间的变化关系

Figure 4 The relationship between the height of liquid column and the mass of ice crystal with time

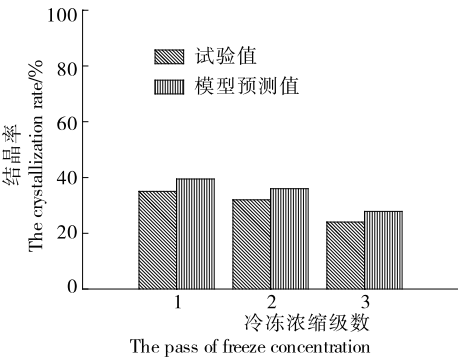


图3 苹果汁冷冻浓缩过程中试验值与模型预测值的结晶率

Figure 3 Crystallization rate of apple juice during freezing concentration process

3.2 海水

海水冷冻浓缩后,通过测量溶液的电导率计算溶液的质量浓度,氯化钠溶液质量浓度与电导率的关系标准曲线如图5所示。

海水三级冷冻浓缩过程中体积的增加量分别为136.6,122.1,90.4 mL;冰晶质量分别为1\,042.3,1\,046.4,961.9 g;结晶率分别为33.96%,33.75%,31.95%;浓缩后氯化钠的质量分数分别为5.3%,8.0%,11.5%。将试验过程中的结晶率与模型预测值相比较,如图6所示。其相关试验数据如表2所示。

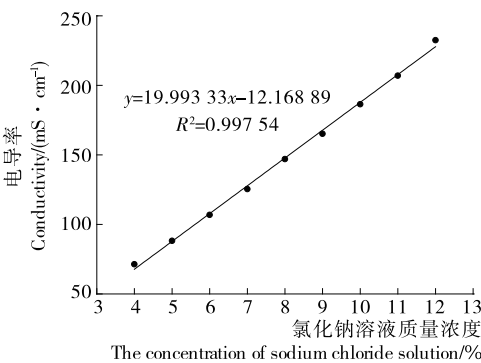


图5 氯化钠溶液质量浓度与电导率的关系标准曲线

Figure 5 Standard curve of the relationship between the mass concentration of sodium chloride solution and the conductivity

表 2 海水冷冻浓缩结晶率试验数据[†]

Table 2 Experimental data of crystallization rate of freeze concentration of seawater

冷冻浓 缩级数	$C_1/$ %	$C_2/$ %	$C_i/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$S/$ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\rho_1/$ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$\rho_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$m_1/$ g	$\Delta V/$ mL	$m_{ie}/$ g	$m_{im}/$ g	$f_e/$ %	$f_m/$ %
1	3.5	5.3	0.96	93.8	1.023 0	1.033 5	3 069	136.6	1 042.3	1 163.8	33.96	37.92
2	5.3	8.0	1.03	147.8	1.033 5	1.053 5	3 101	122.1	1 046.4	1 105.9	33.75	35.67
3	8.0	11.5	1.24	217.8	1.053 5	1.092 6	3 161	90.4	961.9	1 009.8	31.95	30.43

[†] 下标 e 和 m 代表试验值和模型预测值, S 代表电导率。

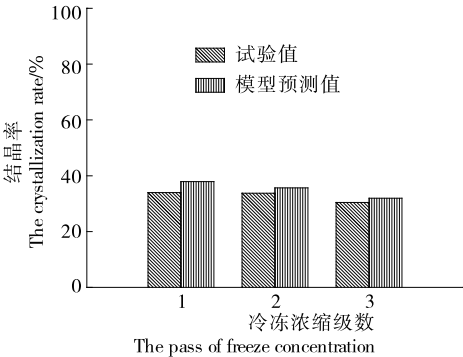


图 6 海水冷冻浓缩过程中试验值与模型预测值的结晶率

Figure 6 Crystallization rate of seawater during freezing concentration process

从图 3 和图 6 中可以看出,苹果汁和海水的结晶率均随冷冻浓缩级数的增加而逐渐降低,可能是溶液中的固溶物作为冰结晶的杂质,随浓度的增加表现出更强的阻结晶作用,抑制了奥斯特瓦尔德熟化。同时,模型预测值均比试验值略高,可能是结晶器受冷收缩后导致液位指示管的高度偏高。

4 结论

试验以苹果汁和海水为例,根据水结晶体积膨胀的特性,建立了结晶率—体积的数学模型,通过体积变化量得出结晶率。试验值与模型预测值吻合度较高,结晶率误差低于 5%,验证了模型预测的可行性。

参考文献

[1] SÁNCHEZ J, RUIZ Y, AULEDA J M, et al. Freeze concentration in the fruit juices industry[J]. Food Science & Technology International, 2009, 15(4): 303-315.
[2] PETZOLD G, MORENO J, LASTRA P, et al. Block freeze concentration assisted by centrifugation applied to blueberry and pineapple juices [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015, 30: 192-197.
[3] HERNÁNDEZ E, RAVENTÓS M, AULEDA J M, et al. Concentration of apple and pear juices in a multi-plate freeze concentrator[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2009, 10(3): 348-355.

[4] DING Zhong-xiang, QIN F G F, YUAN Jiao-jiao, et al. Concentration of apple juice with an intelligent freeze concentrator[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 256: 61-72.
[5] MORENO F L, RAVENTÓS M, HERNÁNDEZ E, et al. Behaviour of falling-film freeze concentration of coffee extract[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 141: 20-26.
[6] ROBLES C M, QUINTANILLA-CARVAJAL M X, MORENO F L, et al. Ice morphology modification and solute recovery improvement by heating and annealing during block freeze-concentration of coffee extracts[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 189: 72-81.
[7] PETZOLD G, ORELLANA P, MORENO J, et al. Vacuum-assisted block freeze concentration applied to wine[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 36: 330-335.
[8] ROESSL U, LEITGEB S, NIDETZKY B. Protein freeze concentration and micro-segregation analysed in a temperature-controlled freeze container [J]. Biotechnology Reports, 2015, 6(C): 108-111.
[9] ZAMBRANO A, RUIZ Y, HERNÁNDEZ E, et al. Freeze desalination by the integration of falling film and block freeze-concentration techniques[J]. Desalination, 2018, 436: 56-62.
[10] MIYAWAKI O, LIU Ling, SHIRAI Y, et al. Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 69(1): 107-113.
[11] RANDALL D G, NATHOO J, LEWIS A E. A case study for treating a reverse osmosis brine using eutectic freeze crystallization: Approaching a zero waste process[J]. Desalination, 2011, 266(1/2/3): 256-262.
[12] QIN F G F, CHEN Xiao-dong, FREE K. Freezing on sub-cooled surfaces, phenomena, modeling and applications[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2009, 52(5): 1 245-1 253.
[13] PRONK P, FERREIRA C A I, WITKAMP G J. A dynamic model of Ostwald ripening in ice suspensions[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275(1): e1 355-e1 361.
[14] QIN F G F, YANG Min-lin, YANG Xiao-xi, et al. Experimental and thermal analysis of washing the packed ice bed in wash columns[J]. Aging Cell, 2010, 8(3): 2 835-2 847.