

# 荔枝汁冷冻浓缩冰晶生长的动力学分析和相场模拟

陈梅英<sup>1,2</sup> 陈锦权<sup>2\*</sup> 陈永雪<sup>3</sup>

(1. 福建农林大学 经济管理学院,福州 350002; 2. 福建农林大学 食品科学学院,福州 350002;  
3. 福建农林大学 计算机信息学院,福州 350002)

**摘要** 针对冷冻浓缩工艺因冰晶夹带造成果汁中可溶性固形物损失的问题,以荔枝汁为研究对象,探讨冷冻浓缩过程冰晶生长的影响因素。在采用冷冻浓缩动力学模型进行分析的基础上,借鉴国内外金属微观结构研究领域的相场模型,模拟冰晶生长的规律。结果表明:冰晶增长速率与冰晶质量成正比,同时也受最大冰晶质量的抑制。相场模拟冷冻时间越长,降温速率越大,冰晶枝状越发达,引起冰晶的夹带率越高,果汁可溶性固形物损失越大。

**关键词** 荔枝; 冷冻浓缩; 冰晶生长; 动力学模型; 相场模拟

中图分类号 TS 275.5 文章编号 1007-4333(2011)02-0138-05 文献标志码 A

## Kinetic model and phase-field of freeze concentration of litchi juice

CHEN Mei-ying<sup>1,2</sup>, CHEN Jin-quan<sup>2\*</sup>, CHEN Yong-xue<sup>3</sup>

(1. College of Economics and Management, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;  
2. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;  
3. College of Computer and Information, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract** In this paper, litchi juice was used to investigate the loss of soluble solid by ice crystal entrainment and the influence on the growing rate of ice crystals during freeze concentration, based on which the mechanism of formation of ice was studied. Based on the analysis of the freeze concentration kinetic model established, authors utilized the phase-field model theory, which has been widely used in the metal microscopic structure field at home and abroad, to stimulate the ice crystal growth. The results showed that the growing rate of ice was proportional to the mass of ice in the juice and was inhibited by the maximum mass of ice crystal. The result also showed that branches were grew out from round ice crystals with the increasing of freezing time and cooling rate; the more the branches, the more ice crystals entrainment, which resulted in the more loss of soluble solid in juices.

**Key words** litchi; freeze concentration; ice crystal growth; kinetic model; phase-field model

冷冻浓缩非热加工技术可以最大限度的保留食品原有的生鲜风味和营养,但由于冰晶夹带率较高,且难以分离,限制了其推广使用。控制冷冻浓缩过程中的冰晶生长行为是降低冰晶夹带率的关键。对冷冻浓缩过程冰晶生长的认识很大程度上仍以试验为基础<sup>[1-2]</sup>,研究溶液浓度、冷冻温度、结晶时间、搅拌速度等对冰晶纯度与溶质损失率的影响。Levent建立了一阶常微分方程冷冻浓缩数学模型,采用解析法求得模型解<sup>[3]</sup>。方婷将 Levent 的常数模型

改进为变系数模型,采用数值法求模型解<sup>[4]</sup>。

结晶过程是一个涉及相变和多物理场相互作用的复杂过程<sup>[5]</sup>,难以直接观察和控制,这使得对冰核生长及冰晶成长机理的研究和数据积累不足。相场模型<sup>[6]</sup>是基于热力学统计原理的分析模型,其基础是 Ginzburg-Landau 方程引入 1 个或 1 组仅在界面区域急剧变化但在空间上仍然保持光滑性的场变量——序参量场描述不同的相(如等于 1 时表示固相,等于 0 时表示液相,其他值时为界面),并与其他

收稿日期: 2010-06-12

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2009J01233)

第一作者: 陈梅英,讲师,博士,主要从事食品工程和食品安全研究, E-mail: cmy2816@126.com

通讯作者: 陈锦权,教授,博士生导师,主要从事食品科学与工程、食品安全研究, E-mail: chenjq6613@yahoo.com.cn

场变量(如溶质场、温度场、应力场等)结合起来描述组织演化问题<sup>[7]</sup>,其界面宽度是场变量变化代表的物理量作用域<sup>[8]</sup>。相场模型避免复杂的相界面跟踪,模拟诸如相核、长大粗化和外场诱发的晶粒组织变化等不同现象<sup>[9]</sup>,是目前凝固组织模拟中最有潜力的方法,近年来成为国内外凝固领域研究的热点<sup>[10-13]</sup>。把相场模型应用到冷冻浓缩上,尚处在探索阶段。

本研究旨在利用冷冻浓缩变系数动力学模型,分析冰晶生长的机制;借鉴金属微观结构研究领域的相场模型,探索冰晶组织的形成规律和控制方法。以期分析影响冷冻浓缩冰晶夹带率的理论因素,为改进果汁冷冻浓缩工艺提供理论和技术支持。

## 1 材料及方法

### 1.1 试验材料

原料。状元红荔枝,产地为福建莆田市,荔枝果汁可溶性固形物初始含量为 16.4 Brix(白利度)。

仪器及设备。USB 数据采集模块,IOtech 公司,美国;法国泰康制冷机组;WAY-2S 型数字阿贝折射仪,上海精密科学仪器有限公司;AL807 系列温度控制器,深圳市亚特克电子有限公司;JJ-1 精密增力电动搅拌器,上海申胜生物技术有限公司;冷冻浓缩机组(包括蒸发器、结晶器、温度采集器、温度控制器),福建农林大学国家蔬菜加工技术研发分中心自制。

### 1.2 冷冻浓缩试验步骤

- 1)将荔枝汁过滤后移入结晶罐中;
- 2)配制质量分数 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;
- 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,得到浓缩荔枝汁。

### 1.3 可溶性固形物含量的测定

- 1)冰晶中可溶性固形物含量。

以结晶罐有冰晶排出开始计时,每 2 h 测 1 次。用冰水(0℃)洗冰晶表面的夹带固形物,甩去夹杂

的水分后,融化冰晶,用阿贝折射仪测定冰晶中可溶性固形物含量。

- 2)浓缩液可溶性固形物含量。

以结晶罐有冰晶排出开始计时,每 2 h 测 1 次。每次测定时取冰晶体生长罐上层(离表面 5 cm 处),中层和下层溶液(离生长罐底层 5 cm 处)各 5 mL,由于测定得到的各层含量差小于 5%,故取 3 层浓度的平均值作为实际溶液含量。用阿贝折射仪测定浓缩液可溶性固形物含量。

本研究中,固形物含量以 Brix(白利度)表示<sup>[14]</sup>。

## 2 结果及分析

浓缩液和冰晶中可溶性固形物含量随冷冻时间的变化见图 1:随着冷冻时间的增加,冰晶不断析出,冰晶析出造成荔枝汁中可溶性固形物含量不断增大。对于同种果汁溶液,在冷冻浓缩过程前期,浓缩速度较快,冰晶夹带较小,浓缩效果较好;后期,浓缩趋势变缓,冰晶夹带变大,浓缩效果也就相应地变差。

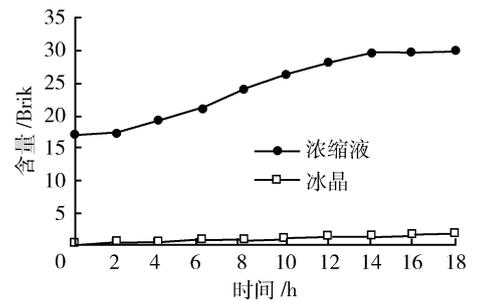


图 1 浓缩液和冰晶中可溶性固形物含量随冷冻时间的变化

Fig. 1 Changes of solute concentrations in solution and ice phase with freezing times

### 2.1 冷冻浓缩过程动力学模型分析

利用冷冻浓缩动力学模型方程<sup>[4]</sup>进行模拟:

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

式中: $m_i$  为冰晶质量,kg; $m_{i,\max}$  为最大冰晶生成量,kg; $t_r$  为冷冻时间,h; $k$  为模型待定系数; $\beta$  为模型变系数, $h^{-1}$ ,变化幅度取决于 $k$ 。冷冻浓缩前,荔枝汁总质量  $m_0 = 6.264$  kg,初始荔枝汁中可溶性固形物含量  $C_0 = 16.4$  Brix。荔枝汁中可溶性固形物含量随着冷冻浓缩的进行而不断变大,一定时间后,冰

晶不再析出,此时的冰晶质量为最大冰晶质量  $m_{i,max}$ ,从试验获得  $m_{i,max} = 3.329 \text{ kg}$ 。取冰核形成冰晶的这一时刻作为冷冻时间的初值  $t_r = 0$ ,测得  $m_{i,0} = 0.100 \text{ kg}$ 。不同时刻获得的荔枝汁和冰晶的质量试验值见图2。采用龙格-库塔法计算不同冷冻时间冰晶质量变化,求得系数  $\beta = 0.59 \text{ h}^{-1}$ ,  $k = 1.3$ 。则冷冻浓缩荔枝汁冰晶质量生长动力学模型方程:

$$\frac{dm_i}{dt_r} = 0.59m_i \left\{ 1 - \left( \frac{m_i}{m_{i,max}} \right)^{1.3} \right\} \quad (1)$$

荔枝汁冷冻浓缩前后总质量平衡:

$$m = m_j + m_i \quad (2)$$

冷冻浓缩前后可溶性固形物总质量平衡:

$$mS_0 = m_jS_j + m_iS_i \quad (3)$$

式中: $m$ 为荔枝汁总质量,kg; $m_j$ 为浓缩液质量,kg; $S_0$ 为可溶性固形物初始含量,Brix; $S_j$ 为浓缩液中可溶性固形物含量,Brix; $S_i$ 为冰晶中可溶性固形物含量,Brix。将式(1)和(2)联立求解得到荔枝汁和冰晶的质量计算值(图2)。

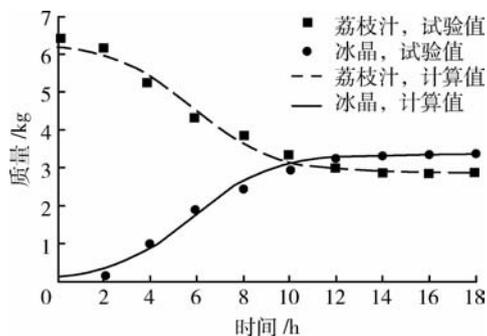


图2 试验和计算得到的荔枝汁浓缩液和冰晶的质量

Fig.2 Masses of litchi frozen concentrated solution and ice crystal obtained from both experiment and calculation

式(1)、(2)、(3)联立求解得到荔枝汁和冰晶中的可溶性固形物含量计算值曲线,与试验获得的荔枝汁和冰晶中的可溶性固形物含量值基本吻合(图3)。随着冷冻时间的增加,冰晶增长速度与冰晶的质量成正比;冰晶中的可溶性固形物含量不断增加,冰晶夹带率增大;存在最大冰晶质量,在接近最大冰晶质量时,冰晶增长速率接近零。

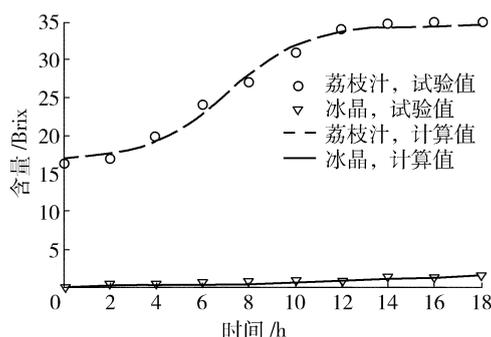


图3 试验和计算得到的荔枝汁浓缩液和冰晶中可溶性固形物的含量

Fig.3 Concentrations of litchi frozen concentrated solution and ice crystal obtained from both experiment and calculation

## 2.2 冷冻浓缩过程相场模型分析

### 2.2.1 相场方程及温度场方程

为方便计算,引入热扩散时间  $\omega^2/D_T$  作为参考时间尺度,其中: $\omega$ 为长度尺度的参考尺度,代表系统的几何尺度; $D_T$ 为液相水的热扩散率。将相场模型方程各参数化为量纲1:如  $x$  为实际长度  $\bar{x}$  与长度尺度  $\omega$  的比值,  $x = \bar{x}/\omega$ ;  $t_m$  为实际冷冻时间  $\bar{t}$  与热扩散时间  $\omega^2/D_T$  的比值,  $t_m = \bar{t}/(\omega^2/D_T)$ 。根据 Wang 等<sup>[15]</sup>的推导,相场方程为:

$$\frac{\varepsilon^2}{m} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \phi(1-\phi) \left[ \phi - \frac{1}{2} + 30\varepsilon \alpha S u \phi(1-\phi) \right] + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \quad (4)$$

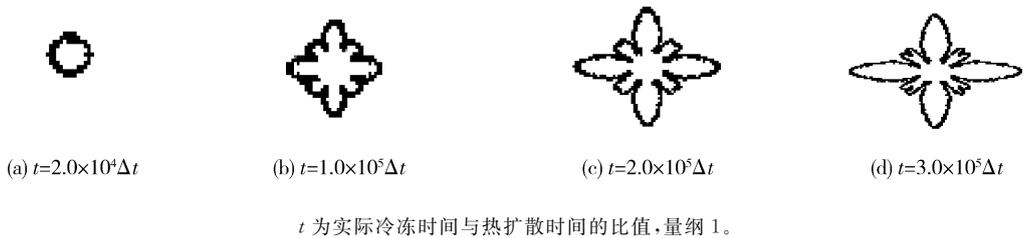
式中: $S$ 为浓缩液降温速率,  $S = \frac{C_p \Delta T}{L}$ ;其中  $C_p$ 为纯水的体积比热,  $\Delta T$ 为该状态与初始状态的温度差。 $\varepsilon$ 为与界面厚度密切相关的系统参量,  $\varepsilon = \frac{\delta}{\omega}$ ;  $\sigma$ 为表面能。 $m$ 反映了表面动力学系数与经典界面动力学特征物理量的关系,  $m = \frac{\mu \sigma T_M}{D_T L} = \frac{\mu d_0 T_M}{D_T}$ ;  $L$ 为体积潜热; $\mu$ 为界面迁移率; $T_M$ 为浓缩液的熔点温度; $d_0$ 为毛细长度的常用表示,  $d_0 = C_p \sigma T_M / L^2$ 。 $\phi$ 为相场变量。 $u$ 为该状态下浓缩液温度和浓缩液的熔点温度之差与浓缩液的熔点温度和过冷荔枝汁的初始温度之差的比值,  $u = \frac{T - T_M}{T_M - T_0}$ ;  $T$ 为该状态下浓缩液温度; $T_0$ 为过冷荔枝汁的初始温度。 $\alpha$ 反映表面能与经典界面动力学特征物理量的关系,

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\omega L^2}{12C_p\sigma T_M} = \frac{\sqrt{2}\omega}{12d_0}$$

温度场方程为：

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{S}h'(\phi)\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 u \tag{5}$$

式中： $h(\phi)$  为势函数， $h(\phi) = \phi^3(10 - 15\phi + 6\phi^2)$ ； $h'(\phi)$  为  $h(\phi)$  的导函数， $h'(\phi) = 30\phi^2(1 - \phi)^2$ 。采取有限差分法，时间方向以向前差商代替微商，空间方向以中心差商代替微商。采用正方形网格进行空间离散，取空间步长  $\Delta x = \Delta y = 0.01$ ，时间步长  $\Delta t = 1.25 \times 10^{-6}$ ，满足稳定性条件<sup>[12]</sup>。



$t$  为实际冷冻时间与热扩散时间的比值，量纲 1。

图 4 不同模拟冷冻时间下冰晶生长过程的形貌演化

Fig. 4 Evolvement of ice crystal pattern at different freezing times

2.2.3 降温速率对冰晶形貌影响的模拟

假设模拟冷冻时间一定，相场模拟得到不同降温速率下的冰晶生长形貌(图 5)。可见：保持  $t = 2.0 \times 10^5 \Delta t$  不变，当浓缩液降温速率  $S=0.2$  时，生长的冰晶小四周较光滑，无侧向分支； $S=0.4$  时，冰晶变大，四周出现分叉现象，有明显的一次臂出现；当  $S=0.6$  时，一次臂加长，冰晶半径加大，且在一次臂尖端出现非常明显的凹陷，形成二次臂。由江本胜高速摄影技术拍摄获得的水结晶的冰晶图像(图 6)<sup>[16]</sup>可以看出，冰晶有分支现象，分支上有一次臂，二次臂，即树枝晶形态，与本研究的相场模拟的冰晶形貌(图 4、图 5)相似。

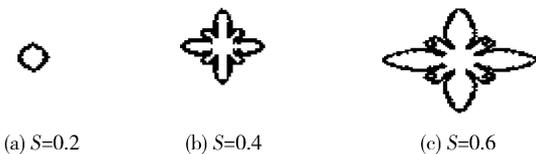


图 5 不同降温速率 S 下冰晶生长过程的形貌演化

Fig. 5 Evolvement of ice crystal pattern under different cooling rates

2.2.2 模拟冷冻时间对冰晶形貌影响的分析

假设降温速率一定，通过相场模拟得到不同模拟冷冻时间冰晶生长形貌的变化(图 4)。可见：当  $t = 2.0 \times 10^4 \Delta t$  时，冰晶小且四周比较光滑；当  $t = 1.0 \times 10^5 \Delta t$ ，冰晶尖端已经出现凹陷分叉现象，分叉产生的分支称为一次臂；当  $t = 2.0 \times 10^5 \Delta t$  时，冰晶尖端明显长大，有明显的凹陷分叉现象，一次臂加长； $t = 3.0 \times 10^5 \Delta t$  时，冰晶尖端继续长大，一次臂继续加长，且在一次臂尖端出现非常明显的凹陷，形成二次臂。

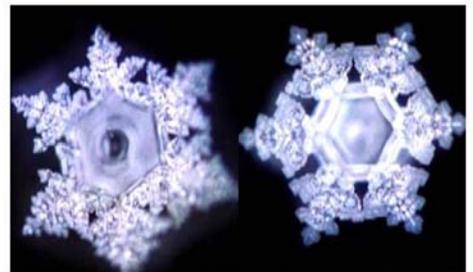


图 6 高速摄影技术拍下的冰晶图像

Fig. 6 Images of water crystallization captured by high-speed photograph

3 讨论及结论

冷冻浓缩动力学模型结果表明：冷冻浓缩过程中，果汁含量增大，冰晶所夹带的可溶性固形物增多。为控制果汁损失率在一定的范围，关键要控制冰晶增长质量和热量传递的平衡；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生成量，这与文献[4]的结果一致。

相场模型结果表明：随着模拟冷冻时间的延长及降温速率的加快，冰晶形貌不断变化，并呈现枝状形态，造成冷冻浓缩过程果汁损失率较高。与冷冻

浓缩动力学模型的模拟结果相吻合。

利用相场模型对冷冻浓缩冰晶生长机制的研究距真实冰晶组织的预测还有很大距离。本文用相场法模拟冰晶生长形貌时,采用各向同性的相场方程,进行有限差分法,在直角坐标系上形成图形;得到的冰晶生长模拟图在模拟时间较大时,为四边形的对称结构,与实际拍摄获得的六角形对称结构存在一定的差异。因为采用有限差分法数值分析,其数学模型的离散过程虽然简单,但所能求解场域的剖分灵活性差,边界适应性也较差。进一步改进的方法应是,采用各向异性的相场方程,有限元法数值分析。有限元法利用场函数分片多项式逼近模式实现离散化过程,通过加权余量法使残差最小化。有限元法的优势在于其网格剖分具有高度的灵活性,在计算中可以根据不同的需要灵活设置不同大小、不同阶数的单元,以提高解的精度。同时,有限元网格可以很好的逼近计算区域边界,应可进一步完善模拟结果。

### 参 考 文 献

- [1] 于涛,马军. 制冷在废水处理与再生领域中的应用研究[J]. 制冷学报,2008,29(4):47-50
- [2] 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
- [3] Levent B. Mathematical analysis of freeze concentration of

- apple juice[J]. Journal of Food Engineering,1993(19):95-107
- [4] 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
- [5] 任杰,张素丽,冷平,等. 不同处理对甜樱桃近生物冰点贮藏效果研究[J]. 中国农业大学学报,2009,14(2):75-80
- [6] Caginalp G, Fife P. Phase-Field methods for interfacial boundaries[J]. Phys Rev B,1986,33(11):7792-7794
- [7] 龙文元,蔡启舟,陈立亮,等. 二元合金等温凝固过程的相场模型[J]. 物理学报,2005,54(1):256-262
- [8] 宗亚平,王明涛,郭巍. 再结晶和外力场下第二相析出的相场法模拟[J]. 物理学报,2009,58(增刊):161-168
- [9] Kim S G, Kim W T, Suzuki T. Phase-field model for binary alloys[J]. Phys Rev E,1999,60(6):7186
- [10] Mullis A M. Quantification of mesh induced anisotropy effects in the phase-field method [J]. Computational Materials Science,2006,36(3):345-353
- [11] 于艳梅. 过冷熔体中枝晶生长的相场法数值模拟[D]. 西安:西北工业大学,2002
- [12] 李方方,刘静,乐凯,等. 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
- [13] 王刚,徐东生,杨锐. Ti-6Al-4V 合金中片层组织形成的相场模拟[J]. 物理学报,2009,58(增刊):343-348
- [14] 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
- [15] Wang S L, Sekerka R F, Wheeler A A, et al. Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification[J]. Physica D,1993,69(10):189-200
- [16] 江本胜. 水知道答案[M]. 海口:南海出版公司,2004

(责任编辑:刘迎春)