

智能控制冷冻浓缩仪的研发及性能分析和测试

丁中祥, 秦贯丰, 原姣姣, 蒋润花, 黄斯珉, 邵友元

(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 523808)

摘要: 以往悬浮结晶冷冻浓缩工艺多采用分立单元设备组合, 系统庞大、操作复杂。本研究对一台多级智能控制的冷冻浓缩仪的原型机进行了测试和验证。该设备采用将刮面换热器、结晶器、洗涤柱三位一体的结构设计, 并配置了一个智能控制单元。基于该设备, 本研究以浓缩苹果汁为例对冷冻浓缩仪的性能参数进行了实验测试。第一级、第二级和第三级冷冻浓缩的浓缩比分别为 1.84、1.40 和 1.32; 结晶率分别为 0.44、0.36 和 0.22; 固溶物在冰晶和母液中的分配系数分别为 0.03、0.04 和 0.11; 固溶物的回收得率分别为 0.99、0.99 和 0.98; 刮面换热器冷却阶段的换热系数分别为 $0.23\pm 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$ 、 $0.11\pm 0.02 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$ 和 $0.22\pm 0.02 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$; 冷冻阶段的换热系数分别为 $0.54\pm 0.03 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$ 、 $0.44\pm 0.02 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$ 和 $0.29\pm 0.01 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$; 产冰速率分别为 $0.90\pm 0.05 \text{ kg/h}$ 、 $0.90\pm 0.05 \text{ kg/h}$ 和 $0.30\pm 0.06 \text{ kg/h}$ 。结果表明该系统简约高效, 并将冷冻浓缩复杂的操作控制交由机器完成。

关键词: 多级冷冻浓缩; 苹果汁; 智能控制; 悬浮结晶; 浓缩比; 产冰速率; 分配系数; 换热系数

文章编号: 1673-9078(2019)08-271-280

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.8.038

Performance Analysis and Test of an Intelligent Controlled Freeze Concentrator

DING Zhong-xiang, Frank G F Qin, YUAN Jiao-jiao, JIANG Run-hua, HUANG Si-min, SHAO You-yuan

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Distributed Energy Systems, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: Combinations of discrete equipment units were often used in suspension crystallization freeze concentration process in the past, and as a result, the system was large and complicated to run. In this study, a multi-stage intelligently controlled freeze concentrator prototype was tested and validated. This prototype adopted a trinity structure, which combined a scraped surface heat exchanger (SSHE), a crystallizer and a washing column and equipped with an intelligent control unit. Based on the equipment, this study used the concentrated apple juice as an example to test the performance parameters of the freeze concentrator. The concentration ratios of the first, second and third stages of freeze concentration were 1.84, 1.40 and 1.32, respectively. The crystallization rates were 0.44, 0.36 and 0.22, respectively. The partition coefficients of solid solutes in ice crystals and mother liquor were 0.03, 0.04 and 0.11, respectively. The recovery of solid solutes were 0.99, 0.99 and 0.98, respectively. The heat transfer coefficients of SSHE at the cooling stage were $0.23\pm 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$, $0.11\pm 0.02 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$ and $0.22\pm 0.02 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$, respectively. The heat transfer coefficients of SSHE at the freezing stage were $0.54\pm 0.03 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$, $0.44\pm 0.02 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$ and $0.29\pm 0.01 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$, respectively. The rates of ice production were $0.90\pm 0.05 \text{ kg/h}$, $0.90\pm 0.05 \text{ kg/h}$ and $0.30\pm 0.06 \text{ kg/h}$, respectively. The results showed that the system is simple and efficient, and the operational control of complex freeze concentration can be completed by the machine.

Key words: multi-pass freeze concentration; apple juice; intelligent control; suspension crystallization; concentration ratio; ice production rate; partition coefficient; heat transfer coefficient

冷冻浓缩是将溶液中的部分水分冷冻、转化为较

收稿日期: 2019-02-24

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD04003032); 国家自然科学基金项目(21376052)

作者简介: 丁中祥(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 冷冻浓缩与共晶点冷冻结晶

通讯作者: 秦贯丰(1960-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学与工程

为纯洁的冰晶, 然后从液相中除去, 使剩余的溶液得以浓缩。常用于浓缩或预浓缩热敏性水溶液, 例如牛奶、新鲜果汁和其他食品溶液或生物溶液。已有研究表明与蒸发浓缩相比, 冷冻浓缩具有热变性小的优点, 可以更好地保持液体食品的原有营养和风味^[1-3], 且冷冻潜热仅为蒸发潜热的六分之一^[4]。

根据水结晶的方式不同, 冷冻浓缩分为渐进式结晶(progressive crystallization, PC)和悬浮式结晶

(suspension crystallization, SC) 两种类型。前者水在冷却表面上冷冻并逐渐形成冰层(冰糕),以及浓缩的液相。该技术的优点是设备成本低,操作管理简单,但冰层传热效果差,传热系数小于 $100 \text{ Wm}^{-2}\cdot\text{k}^{-1}$ [15,6]。此外,冰糕倾向于夹带液囊,导致严重的溶质损失[7,8];后者冰浆在刮面换热器(scraped-surface heat exchanger, SSHE)的冷却表面产生,并具有较高的传热系数,其数值与刮刀速度和浓度相关,在 $200\sim 1000 \text{ Wm}^{-2}\cdot\text{k}^{-1}$ 之间变化,产冰速率可达 40 kg/m^2 [9-12]。但新生的冰晶非常小,必须经过奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)后[13-15],冰晶颗粒才长大,然后被压缩成紧密的冰晶堆积床,再通过洗涤柱(塔)分离和纯化[16]。因为现有技术由分立的单元设备组合而成,工艺和设备都十分复杂,操作和运行成本较高。

本研究采用了将制冰刮面换热器、生长冰晶的结晶器、分离纯化冰晶和母液的洗涤柱三位一体的结构设计,旨在简化冷冻浓缩设备的结构。并配置了一个智能控制单元,把复杂的操作和控制程序智能化。所用的果汁原料为市场销售 1 L 装的“汇源青春版 100%苹果汁”。

1 系统组成和工作原理

整机由制冷单元(由压缩机、蒸发器和冷凝器组成,冷却溶液和洗涤水)、刮面换热器(为冰晶的形成提供刮擦作用,提高换热系数)、结晶器(冰晶的形成和熟化)、洗涤器(置换冰晶中的浓缩液)、测控单元(监测各项参数的变化)和储箱构成。冷冻浓缩的工艺流程如图 1 所示。其中,第一个虚线框中苹果汁经过滤、巴氏杀菌、装箱等,已由果汁厂商完成;第二个虚线框中的步骤:冷却降温、制冰、熟化、生成冰晶堆积床、分离(洗涤),由本课题研发的冷冻浓缩仪完成。

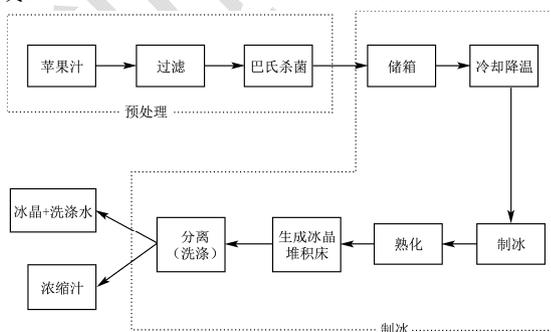


图 1 冷冻浓缩工艺流程图

Fig.1 Flow chart of freeze concentration in this study

1.1 制冷单元

冷冻浓缩仪的制冷单元采用蒸汽压缩式制冷方式,制冷剂为 R134a,通过刮面换热器的圆周夹套、蒸发以冷却位于夹套另一侧的果汁。制冷单元的额定制冷量为 0.15 kW。系统组成简图如图 2 所示。

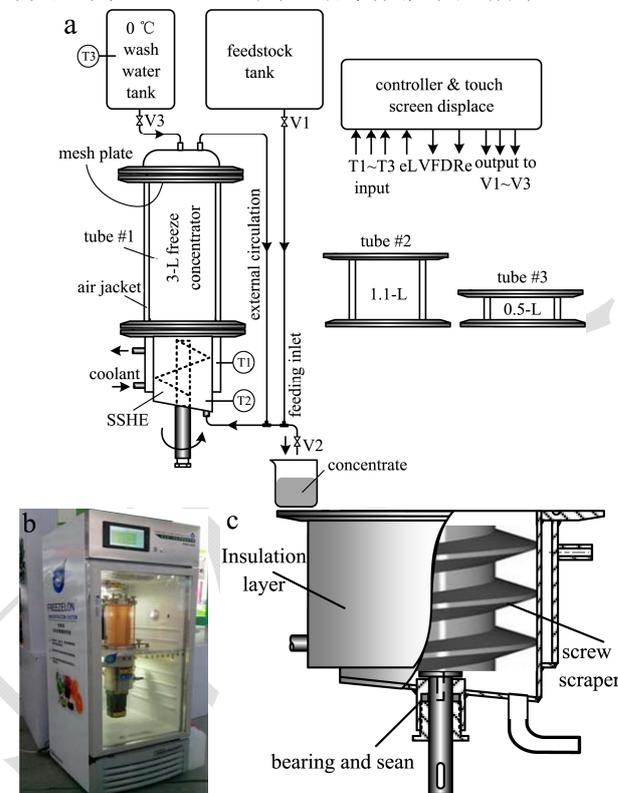


图 2 冷冻浓缩仪

Fig.2 FC instrument

注: a: 冷冻浓缩仪器的示意图; b: 冷冻浓缩仪的照片; c: 刮面换热器解剖图; SSHE: 刮面换热器; T1~T3: 冷媒、果汁和洗涤水的测温传感器(Pt 100 热电阻); V1~V3: 进料、出料和洗涤水的电磁阀; eL: SSHE 负载; 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)。

1.2 刮面换热器、结晶器和洗涤器

刮面换热器采用螺杆式刮刀,不仅为制冷面提供刮擦作用,还为外循环提供驱动力。当果汁冷却或低于其冰点时,首先在制冷面上以枝状晶核形态析出[14]。刮刀将冰晶刮下,与果汁溶液混合,形成冰浆。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,果汁溶液则穿过多孔板,从顶盖出口由外路回流到刮面换热器的底部,形成外循环。由于大多数需要浓缩的液体食品如鲜果汁、牛乳等均含有 85%~90%,甚至更高的水分,在冷冻浓缩过程中要把大量的水分转化为冰晶并除去。但是水分转化为冰晶颗粒后占据相应的体积。例如 10%的溶液冷冻浓

缩到20%的时候,就有50%的水成为冰晶。这时已经完全充满了整个结晶器。并形成孔隙率约为50%的结实的冰晶堆积床。如果需要更高浓度的话,必须从冰床中分离出母液。继续对母液进行冷冻浓缩。因此,冷冻浓缩仪采用多级悬浮结晶方式。待浓缩的溶液(如果汁)的冷冻逐级增浓。第1级结晶器装载量为3 L。冷冻浓缩过程中冰晶的累积,溶液浓度不断升高,最终冰晶充满整个结晶器,并在刮刀的挤压下形成紧密的冰晶堆积床。刮刀的转矩和负载电流也上升,直至达到设定值。到此,冷冻结束,结晶器随即转变为洗涤器,对冰床进行原位洗涤和分离。

此时,阀门V2和V3同时打开,0℃洗涤水从顶部进入洗涤器。由于水比浓缩果汁的比重小,在置换过程中倾向于留在浓缩液的上方;而且,置换过程中当0℃的洗涤水与低于0℃的冰床接触时,少量水在冰晶颗粒的表面立即发生结冰(晶)作用。使得已洗涤的冰床的孔隙率稍低于未经洗涤的冰床的孔隙率,造成已经洗涤的冰床与未经洗涤的冰床的迁移率(mobility ratio)之比小于1;如果此时洗涤前沿的移动速率(置换速率)低于临界速率的话,那么水在冰床的所谓粘性指进效应(viscous fingering,指洗涤水穿透冰床与浓缩果汁混合的隧道效应)可受到抑制,因而水对浓缩果汁的置换表现为水自上而下的活塞流。即理论上水与浓缩果汁之间只有分子扩散混合,没有流动混合。从而产生一个水平的、界限分明的浓度分层,即洗涤前沿^[17,18],如图5(a)所示。

第1级冷冻浓缩(用Tube#1)所产生的浓缩果汁体积在1.25~1.30 L之间变化,这取决于果汁的结晶率及冰床的压缩率,浓度从10°Bx增加到18~20°Bx,增浓近两倍。如果需要更高的浓度,可以使用第2级结晶器(Tube#2),将第1级的浓缩果汁进行第2级冷冻浓缩,如图1所示。并按照相同的步骤,此时获得浓缩物的体积约为0.6~0.7 L,浓度为23~26°Bx。同理,可以继续将第3级结晶器(Tube#3)进行第3次冷冻浓缩,此时获得浓缩物的体积约为0.3~0.35 L,浓度为34~36°Bx。

1.3 测控单元

测控单元由控制器、触摸屏显示器、温度传感器、电磁阀等组成。在结晶器、储箱和制冷夹套内均配置了测温传感器,用来记录冷冻浓缩过程中溶液和制冷剂的温度变化,可将数据实时传到控制器中并记录。螺杆刮刀的转速可以通过触摸屏设定,通过变频器可以在50~250 rpm无级变速。

负载电流和果汁的冰点下降(freezing point

depression, FPD)均被用作过程控制的测量参数。控制器中存有16种常见的液体食品(如苹果汁等)和64种常见的化学品的水溶液(如Na₂SO₄等)的冰点下降数据,因此可以处理多种不同的溶液。

通过触摸屏不仅可以选择溶液的种类,设置原溶液的浓度、刮刀转速以及负载电流和功率,而且可以控制外循环、刮面换热器、制冷器、和储箱的开启或关闭。

1.4 储箱

储箱包括原料箱和洗涤水箱,均位于结晶器的上方。前者用于储存原料,后者用于储存0℃的洗涤水,且含有辅助制冷单元,将洗涤水预冷至0℃备用。

2 系统特性分析

2.1 刮面换热器及结晶器的传热传质机理

溶液的冷冻浓缩是传热驱动的传质过程。只有将水分结晶所释放的潜热不断从液相中通过刮面换热器和制冷单元输运至环境中(传热),水分的结晶才能得以持续进行(传质)。根据Qin等人的研究^[9,14],在制冷面上,溶液相一侧的传热过程可以分为三个阶段,如图3所示。第I阶段,溶液向制冷面传热、降温,期间没有相变发生。第II阶段,当溶液温度低于或等于其冰点时,相变启动,晶核在制冷面上生成、释放相变潜热,溶液温度跃升到相平衡温度—即冰点。这一阶段极其短暂,图中是温度近乎垂直上升的一段。第III阶段为冷冻浓缩阶段,冰晶持续在制冷面上生成并被刮除,图中温度平缓下降。

由于冷媒在夹套中处于沸腾状态,具有很高的换热系数,因此传热阻力来自于溶液一侧。在刮面换热器制冷面上,溶液一侧的分传热系数可以表达为:

$$h_{it} = \begin{cases} \left(\frac{\lambda_l \rho_l c_{pl} n F}{15\pi} \right)^{1/2} & (1) \\ k_i \Delta H + \phi \left(\frac{\lambda_l \rho_l c_{pl} n F}{15\pi} \right)^{1/2} & (2) \end{cases}$$

式中:(1)为冷却阶段 stage I,(2)为冷冻阶段 stage II和III; λ_l 、 ρ_l 和 c_{pl} 分别是溶液的导热系数(J·m⁻¹·°C⁻¹)、密度(kg/m³)和比热(J·kg⁻¹·°C⁻¹); n 和 F 分别是刮刀的转速(r/min)和刀片数; k_i 是过冷表面上冰晶生成的速率常数(kg·m⁻²·°C⁻¹·s⁻¹); ΔH_i 是冰的冷冻潜热,对于水是334.1 kJ/kg; ϕ 是无冰面积与整个刮削面积的比率(0≤ ϕ ≤1)。

冰晶晶核生成的初期,是以随机分布点的方式出现在制冷面上,并沿着制冷面扩展(铺展),如果没有被刮刀刮落的话,最终将覆盖整个制冷面形成一层薄

薄的冰膜。冰膜会继续增厚成为宏观可见的冰糕，就是所谓的层结晶或渐进式结晶冷冻浓缩。在冰晶晶核生成和冰膜扩展期间，是由传热驱动的。冰膜沿制冷面扩展的生长动力学方程可表达为^[19]：

$$\frac{K_1(\kappa\nu\delta) \cdot I_0(-\kappa\nu\delta)}{K_0(\kappa\nu\delta)} + I_1(-\kappa\nu\delta) - \frac{\rho\Delta H}{\pi\lambda\kappa\Delta T_w} = 0 \quad (3)$$

式中： I_0 和 I_1 为第一种修正的贝塞尔函数，下标0、1代表0阶、1阶。 K_0 、 K_1 为第二种修正的贝塞尔函数，下标0、1代表0阶、1阶。 k 是简化处理原始偏微分方程而定义的变量($m^2 \cdot s$)； δ 为冰膜的厚度(m)； ν 为冰膜沿制冷面扩展的横向生长速率($\mu m/s$)； ΔT_w 是过冷度(K)，其中冰膜在过冷的制冷面上的横向生长速度 ν 与冰晶在其上的生成速率 k_i 是相关的。

然而，如果不被刮去的话，该冰膜会继续变厚，形成宏观可见的冰糕，剩余的溶液也会被浓缩。这称为层结晶或渐进式结晶冷冻浓缩。只不过制冷面的传热系数随着时间的推移按 $1/\sqrt{t}$ 的比例下降^[20,21]：

$$\bar{h}_i = 2 \left(\frac{\lambda_i \rho_i c_{pi}}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (4)$$

2.2 浓缩比 r 、分配系数 p 、回收得率 y 和结晶率 f 的数值分析

在本研究中对苹果汁进行了多级冷冻浓缩，果汁浓度(C)在三级的冷冻浓缩中逐渐增加。在每一级冷冻浓缩后，果汁的浓度与冷冻浓缩前的浓度之比为浓缩比 r 。以第1级为例：

$$r = \frac{C_{j1}}{C_{j0}} \quad (5)$$

式中： C_{j0} 是果汁冷冻浓缩前的初始浓度($g/100g$)， C_{j1} 是果汁冷冻浓缩后终了的浓度。下标 j 代表果汁(下同)。

冰晶中固溶物含量(浓度)与浓缩果汁中固溶物含量(浓度)之比称为分配系数 p 。以第1级为例：

$$p = \frac{C_{i1}}{C_{j1}} \quad (6)$$

式中： C_{i1} 为第1级冰晶的固溶物含量，下标 i 代表冰晶(下同)； C_{j1} 为其母液(冷冻浓缩的果汁)浓度。

冰晶质量与原果汁质量之比称为冰的质量分数或果汁结晶率。以第1级为例：

$$f = \frac{M_{i1}}{M_{j0}} \quad (7)$$

即第1级冷冻浓缩的结晶率是第1级冰晶质量与原果汁质量之比；第2级冷冻浓缩的结晶率是第2级冰晶质量与第1级浓缩汁的质量之比，余类推。

冷冻浓缩后需要分离冰晶与母液，冰晶可能会夹

带走部分固溶物造成损失。浓缩汁中固溶物的质量与原汁中固溶物的质量之比为冷冻浓缩固溶物回收得率。以第1级为例：

$$y_1 = \frac{M_{j1}C_{j1}}{M_{j0}C_{j0}} \quad (8)$$

式中： M 代表质量， C 代表固溶物含量或浓度；下标 i 和 j 分别代表冰晶和果汁；下标0(零)代表原汁，1代表冷冻浓缩的第1级；同理用2、3代表第2级和第3级。

对于第1级的冷冻浓缩，原汁、浓缩汁和冰晶的质量平衡可以用以下三个方程式表达：

$$M_{j0} = M_{j1} + M_{i1} \quad (9)$$

果汁和冰晶的溶质的质量平衡：

$$M_{j0}C_{j0} = M_{j1}C_{j1} + M_{i1}C_{i1} \quad (10)$$

$$\text{果汁和冰的分配系数: } p_1 = \frac{C_{i1}}{C_{j1}} \quad (11)$$

当 p 非常小时，例如在本实验的悬浮式结晶中，溶质夹带近似可以忽略不计，以便于计算分析，即 $p \approx 0$ ， $C_i \approx 0$ 。通过求解联立方程式(6)、(7)和(8)可以得到以下方程：

$$\frac{M_{i1}}{M_{j0}} = 1 - \frac{C_{j0}}{C_{j1}} \quad (12)$$

$$y_1 = \frac{M_{j1}C_{j1}}{M_{j0}C_{j0}} = 1 - \frac{M_{i1}C_{i1}}{M_{j0}C_{j0}} = 1 - f_1 p_1 \quad (13)$$

式中： y_1 为第1级冷冻浓缩的回收得率。同理，对于第2、第3级，固溶物得率(y)分别为：

$$y_2 = 1 - f_2 p_2 \quad (14)$$

$$y_3 = 1 - f_3 p_3 \quad (15)$$

方程(12)的意义是把第1级的结晶率(左边)和浓缩比(右边)相关联；并且冷冻浓缩所产生的冰晶的质量可以由果汁溶液的质量及其浓度的变化获得。方程(13)把第1级冷冻浓缩汁的得率与第1级的结晶率和分配系数相关联。同理，方程(14)和(15)将第2级和第3级的得率与结晶率和分配系数相关联。

2.3 系统产冰速率

系统产冰速率代表单位时间内产生冰晶的质量。方程(12)两边同时乘以 (M_{j0}/t) 可以得出第1级冷冻浓缩产冰速率：

$$w = \frac{M_{j0}}{t} \left(1 - \frac{C_{j0}}{C_{j1}} \right) \quad (16)$$

式中 t 为冷冻浓缩开始结晶(结冰)到停止结晶的时间间隔； M_{j0} 为原果汁的质量； C_{j0} 为原果汁浓度， C_{j1} 为冷冻浓缩后的果汁浓度。方程(15)也适用与第2、第3级的产冰速率的计算。

2.4 换热系数 U 的实验测量和表征

在冷冻浓缩过程的最初降温阶段，即实验中看到的第 I 阶段（图 3），果汁溶液从室温下降到冷冻阶段前，液相中没有相变。果汁溶液因降温所释放的显热数值上等于冷媒带走的热量。根据 Qin 等人对刮面换热器的传热分析，这一阶段的传热系数 U_1 为^[22]：

$$U_1 = \frac{c_p M_{j0}}{A t_1} \ln \left(\frac{T_{b1} - T_c}{T_{b2} - T_c} \right) \quad (17)$$

式中： c_p 为果汁的比热容； A 为制冷面积（本研究所用的冷冻浓缩仪 $A=0.0314 \text{ m}^2$ ）； t_1 为果汁从初始室降温至冰点所需的时长（即第 I 阶段的时长）； T_c 为冷媒温度； T_{b1} 、 T_{b2} 分别为果汁开始冷冻结冰时的温度和冷冻结冰的终点温度。

在冷冻浓缩的第 II 和第 III 阶段（即成核及产冰阶段），据方程（12），所产生的冰晶质量 M_{i1} 可以由原果汁溶液的质量 M_{j0} 及其因为结冰而引起的浓度变化获得。质量为 M_{i1} 的水结冰（相变）所释放的潜热为：

$$Q = M_{i1} \Delta H = M_{j0} \left(1 - \frac{C_{j0}}{C_{j1}} \right) \Delta H \quad (18)$$

式中： ΔH 为水结冰所释放的冷冻潜热（kJ/kg）。

另一方面，根据传热的傅立叶定律，冷冻浓缩期间温度为 T_c 的冷媒所带走的热量可以表示为：

$$Q = A U_{III} t_{III} (\bar{T}_b - \bar{T}_c) \quad (19)$$

式中： A 为刮面换热器制冷面积； U_{III} 为第 II（成核）阶段和第 III（冷冻）阶段总换热系数； t_{III} 为冷冻浓缩（制冰）时间（即第 III 阶段的时长）； \bar{T}_b 为果汁温度； \bar{T}_c 冷媒温度。

\bar{T}_c 在冷冻结冰阶段基本上是线性下降，可取这一阶段的平均值。对悬浮结晶冷冻浓缩而言，其溶液（果汁）与冰晶基本处于相平衡状态，即果汁温度是其冰点温度。故有 $T_b = T_f$ 。因能量守恒，冷冻潜热的释放与冷媒带走的热量相等，故第 1 级冷冻浓缩的第 II、第 III 阶段传热系数 U_{III} 可以表示为^[22]：

$$U_{III} = \frac{M_{j0} \Delta H}{A t_{III} (\bar{T}_b - \bar{T}_c)} \left(1 - \frac{C_{j0}}{C_{j1}} \right) = \frac{w \Delta H}{A (\bar{T}_b - \bar{T}_c)} \quad (20)$$

式（20）的意义是使冷冻阶段（第 II 和第 III 阶段）的换热系数用果汁的浓缩比、果汁与冷媒的平均温差及冷冻时间等可测量来表征，使之成为实验可测量。并且把产冰量与换热系数也关联起来。同理，式（20）也适用于第 2、第 3 级冷冻浓缩的成核及产冰阶段的换热系数的测量和计算，只需把第 2、第 3 级相应的冷冻浓缩时间、初始浓度、终止浓度、冰点（平均）温度、冷媒温度、浓缩前果汁质量代入公式即可。

3 实验结果和讨论

3.1 实验测试方法

性能参数的测试方法有：①通过在线测量果汁的冰点计算溶液浓度；②通过采样离线测量溶液浓度（WAY-2S 数字阿贝折射仪，上海申光仪器仪表有限公司）；③在线测量负载电流、功率；④干燥法测冰晶中的固溶物含量（离线）；⑤转速由 PLC 控制面板（触摸屏）设定，并预先经过转速仪（SM6236E，深圳市欣宝瑞仪器有限公司）校正。

3.2 果汁冰点下降和刮面换热器的负载电流

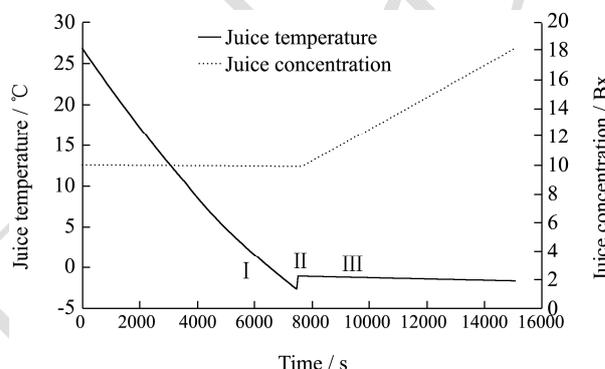


图 3 第 1 级冷冻浓缩过程中温度、浓度随时间的变化

Fig.3 Temperature and concentration changes with time in the first pass of freeze concentration

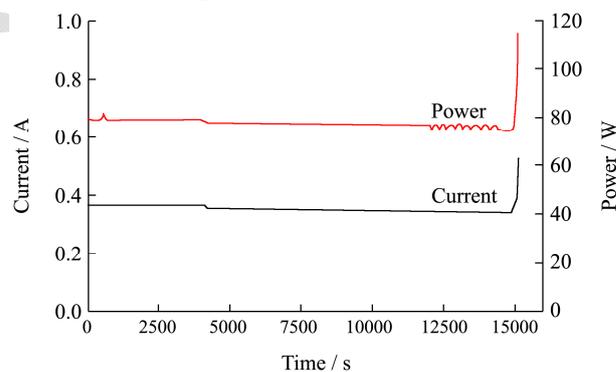


图 4 第 1 级冷冻浓缩负载电流、功率随时间变化

Fig.4 Current and power changes with time in the first pass of freeze concentration

在苹果汁的第一级冷冻浓缩过程中，其温度和浓度随时间的变化如图 3 所示。在第 I 阶段，果汁温度下降，没有相变；第 II 阶段，相变启动的瞬间，只有数秒的时间跨度，相变所释放的冷冻潜热使果汁温度跃升至其相平衡温度（冰点）。第 III 阶段，即冷冻浓缩阶段（产冰期），可以根据果汁的冰点温度计算出果汁浓度，如图 3 中大约 7500 s 后的“浓度-时间”曲线。

随着冰晶的积累和苹果汁浓度的增加，最终冰粒充满结晶器、并在螺旋刮刀的挤推下形成一个多孔且紧密堆积的冰床，此时刮面换热器的负载电流直线上升，如图4所示。负载电流上升与溶液冰点下降成为控制器判断冷冻阶段结束和洗涤阶段开始的判据。

3.3 冰晶与浓缩母液的分离

冰晶与浓缩母液的分离是以 0 °C 的洗涤水在原位通过至上而下的活塞流置换出冰床中的浓缩果汁，这与一般意义上的洗涤有所不同，如图 5a 所示。完成洗涤后获得一个被纯水所饱和的冰床图 5b 和与洗涤水等量的浓缩果汁图 5c。由于冰晶颗粒在被洗涤时轻微的结晶生长作用，使得相邻的冰晶颗粒间因生长而部分融合（或粘合），类似于粉末冶金的烧结作用，所以冰床被取出后，其刚性足以用手握住，如图 5d 所示。用结晶洗涤柱分离冰晶和母液的原理和操作可详见于参考文献^[17,20,23,24]。

渐进式结晶的冰晶是附着在制冷面上的层状冰壳，最终进行固液分离时，比悬浮式结晶工艺的操作方便^[25]。

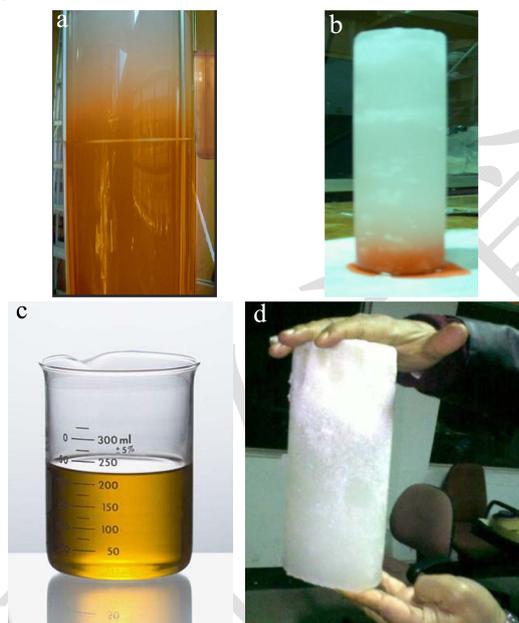


图5 冷冻浓缩产生的冰床及其洗涤

Fig.5 The ice bed and its washing

注：a：洗涤中的冰床；b：洗涤后的冰床；c：第1级（原汁）的浓缩果汁；d：经洗涤的冰床因冰晶的生长而变得结实。

3.4 换热系数 U 和产冰速率 w

表征刮面换热器性能的主要参数指标之一是其换热系数 U ，表征其传质效果的参数指标是产冰速率 w 。其中，刮面换热器的总换热系数分为果汁冷却阶段（第 I 阶段）的换热系数 U_I 和冷冻阶段（即第 II、

第 III 阶段）的换热系数 U_{III} 。

在冷却阶段，通过测量果汁的温度下降以及与冷媒的温差，用称重法测量果汁的质量，设定刮面换热器刮刀转速 $n=60$ r/min，由式（17）可获得刮面换热器第 I 阶段的换热系数。表 1 示出了三组冷却阶段（第 I 阶段）刮面换热器的换热系数 U_I 的测量结果。

在冷冻阶段，通过测量果汁的浓度变化获得产冰量及对应的换热量，从而根据式（16）和式（20）获得产冰速率 w 和换热系数 U_{III} 。表 2 示出了果汁冷冻阶段（第 II,III 阶段）刮面换热器的换热系数 U_{III} 及产冰速率 w 的三组实验测量。从实验数据可见：

（1）刮面换热器的换热系数和产冰能力均随着果汁溶液的浓度增加而呈下降的趋势。虽然如此，与层结晶的换热系数一般小于 $0.1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$ 相比^[5,6]，本实验所采用的悬浮式结晶方式的换热系数是其 3~6 倍。

（2）从表 2 和图 6 的实验数据可知，刮面换热器在果汁冷冻阶段（产冰）的换热系数 U_{III} 比果汁冷却阶段（无相变）的换热系数 U_I 有一个 1.32~2.35 倍率的跃升。

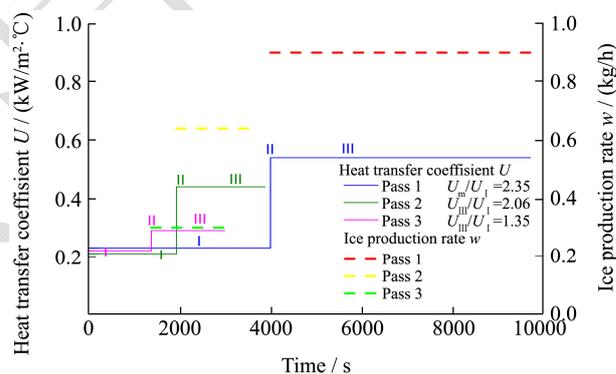


图6 刮面换热器的换热系数 U 和制冰速率 w 在 1、2、3 级冷冻浓缩过程的实验值

Fig.6 The experimental values of the heat transfer coefficient (U) and ice production rate (w) of the SSHE in stage 1, 2 and 3 freeze concentration processes

表面上冰晶层在制冷面的存在对从果汁到冷媒的传热起到热阻作用，但实际上冰晶在制冷面的生成、直接将其释放的相变潜热（结晶潜热）以接触热传导的方式交给了制冷面（数值上潜热比显热大得多）。而且在其刚刚生成的当下、还没形成热阻的时候就被刮落，从而大大增加了从果汁流向冷媒的热通量（heat flux）。这是造成刮面换热器传热性能在产冰后有一个跃升的机理。这一机理已经隐含在用阶跃函数表征的果汁溶液一侧的分传热系数的方程（1）和（2）之中。

综合分析表 1（冷却阶段 I）和表 2（冷冻阶段 II、III）的结果，由图 6 示出了三个阶段（stage I、II、III）

的换热系数 U 和产冰速率 w 的阶跃变化。图中之所以采用区间平均值是因为瞬时的换热系数及产冰速率均无法直接测量。由图可见，在第1级（即原汁）冷冻浓缩时，换热系数（蓝实线 Pass 1）和产冰速率（红虚线 Pass 1）有最大值。随着冷冻浓缩次数的增加，

到第2级（Pass 2）和第3级（Pass 3）冷冻浓缩时，换热系数（实线）和产冰速率（虚线）均逐级递减。反映出随着果汁浓度的增加，固溶物（溶质）作为冰结晶的杂质，对冰晶生长的阻碍作用越加明显。即传质的阻力逐渐制约了传热的进行。

表1 冷却阶段（第I阶段）刮面换热器的换热系数 U_I 的三组实验测量

Table 1 Measurement of the heat transfer coefficient (U_I) of the SSHE in the cooling stage (stage I)

项目	序号	$C_{j0}/^{\circ}\text{Bx}$	M_j/kg	$T_{b1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{b2}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	t_f/s	$U_I/(\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$
①	第1级	10.50	3.12	28.90	-1.10	-4.80	4050	0.22
	第2级	18.60	1.19	29.90	-2.20	-4.60	2097	0.20
	第3级	26.80	0.56	30.20	-3.80	-4.40	1410	0.21
②	第1级	10.50	3.12	29.80	-1.10	-3.90	3798	0.26
	第2级	20.30	1.20	27.80	-2.50	-4.40	1854	0.23
	第3级	27.90	0.56	28.00	-4.10	-4.70	1332	0.21
③	第1级	10.50	3.12	28.50	-1.10	-4.30	4158	0.22
	第2级	19.20	1.20	28.00	-2.30	-4.70	1845	0.22
	第3级	26.70	0.56	29.40	-3.80	-4.10	1398	0.24
第1级平均		10.50±0.00					4002	0.23±0.03
第2级平均		19.40±0.90					1932	0.21±0.02
第3级平均		27.10±0.90					1380	0.22±0.02

注：(1) 制冷面积 $A=0.0314\text{ m}^2$ ；(2) 苹果汁的比热容参考同样浓度的蔗糖溶液 $c_p=3.94\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ ；(3) 刮面换热器转速 60 r/min ；(4) ①, ②, ③代表第1, 2, 3组实验。

表2 果汁冷冻阶段（第II, III阶段）刮面换热器的换热系数 U_{II} 及产冰速率 w 的三组实验测量

Table 2 Heat transfer coefficient (U_{III}) and ice production rate (w) of the SSHE in freezing stage (stage II and III) of the apple juice

项目	序号	$C_{j0}/^{\circ}\text{Bx}$	$C_{j1}/^{\circ}\text{Bx}$	M_j/kg	$\bar{T}_b/^{\circ}\text{C}$	$\bar{T}_c/^{\circ}\text{C}$	M_f/kg	t_{III}/s	$U_{III}/(\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$	$w/(\text{kg}/\text{h})$
①	第1级	10.50	18.60	3.12	-1.70	-6.30	1.36	6042	0.52	0.81
	第2级	18.60	26.80	1.19	-3.04	-6.90	0.36	2475	0.41	0.50
	第3级	26.80	34.50	0.56	-4.89	-7.40	0.12	1755	0.30	0.25
②	第1级	10.50	20.30	3.12	-1.72	-6.50	1.51	5740	0.58	0.95
	第2级	20.30	27.90	1.20	-3.32	-7.7	0.33	1752	0.45	0.67
	第3级	27.90	35.70	0.56	-5.22	-8.1	0.12	1559	0.29	0.28
③	第1级	10.50	19.20	3.12	-1.74	-7.00	1.41	5381	0.54	0.96
	第2级	19.20	26.70	1.20	-3.08	-8.00	0.34	1613	0.45	0.75
	第3级	26.70	36.80	0.56	-5.26	-9.10	0.15	1524	0.27	0.36
第1级平均		10.50±0.00	19.40±0.90				5721	0.54±0.03	0.90±0.05	
第2级平均		19.40±0.90	27.10±0.90				1947	0.44±0.02	0.64±0.11	
第3级平均		27.10±0.90	35.70±1.10				1613	0.29±0.01	0.30±0.06	

注：(1) 冷冻浓缩结晶器容积第1级3L，第2级1.1L，第3级0.5L；(2) 果汁质量 M_j 用称重法测量；(3) 制冷面积 $A=0.0314\text{ m}^2$ 。

3.5 刮刀转速的影响

对刮面换热器进行的传热传质进行分析和建模的时候，如式(1)和式(2)所揭示的那样，在果汁冷却阶段（stage I）刮刀可以直接破坏流动边界层起到强化传热的作用；而在果汁的冷冻阶段

（stage II、III）刮刀可以刮落粘附在制冷面上阻碍传热的冰晶层，同样可以提高传热传质的效果。但是，我们实际上忽略了刮刀与制冷面之间摩擦生热对制冷的抵消作用。而摩擦生热是或多或少客观存在的。考察转速 n 对降温速率、冷冻速率等刮面换热器及结晶器性能参数的影响，实验结果如表3所

示。结果显示在刮刀转速 $n=60$ r/min 的时候, 刮面换热器和结晶器有最好的传热传质效果。尽管更低的转速可能有怎样的效果值得关注, 但是该转速已

经接近实验装置可设定转速的下限, 故进一步降低转速的实验验证有待对设备的改进后实施。

表 3 刮刀转速对刮面换热器性能的影响

Table 3 Effect of the rotational speed of the Scraper on the Performance of SSHE

转速/(r/min)	降温速率 R/(°C/h)	制冷量 Q/kW	$U_I/(kJ \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$	$U_{III}/(kJ \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$	产冰速率 w/(kg/h)	产冰能耗 W/(kW·h/kg)
60	25.30	0.09	0.22	0.52	0.81	0.32
100	17.71	0.06	0.22	0.50	0.76	0.33
125	17.59	0.06	0.21	0.48	0.73	0.33
150	16.83	0.06	0.20	0.48	0.71	0.34
175	16.69	0.06	0.20	0.46	0.69	0.35
200	16.26	0.06	0.21	0.48	0.65	0.37
225	15.66	0.05	0.19	0.41	0.55	0.44
250	15.61	0.05	0.19	0.40	0.58	0.42

表 4 仪器各个部分功耗

Table 4 Energy consumption of all the components of the instrument

用电部件	标称 功耗/kW	实测 功耗/kW	实际功耗 占比/%
主驱动电机	0.12	0.08	67.50
制冷单元	0.15	0.12	82
控制单元 (PLC+显示触摸屏)	0.03	0.03	100
控制阀*	0.05	0.05	100
循环泵	0.01	0.01	100
总计	0.36	0.29	81.40

注: 控制阀门是在冷冻浓缩仪进料和最后洗涤操作的时候启动, 故在冷冻浓缩期间, 功率表所显示的功耗不含控制阀的功耗。

冷冻浓缩仪的其他各部分组件的功耗分布的实验测试数据如表 4 所示。系统中功耗最大的是制冷单元, 其次是刮面换热器的驱动电机。两者的实际功耗都小于其标称功耗, 说明其工作状态正常。其它组件的功耗都比较小, 对整机的功耗影响不大。

3.6 浓缩比 r 、分配系数 p 、回收得率 y 和结晶率 f

在本研究中对苹果汁进行了多级冷冻浓缩, 果汁浓度 (C) 在三级的冷冻浓缩中逐渐增加, 实验数据如表 5 所示。其中浓度、浓缩比、分配系数、结晶率和回收得率之间的数值分析和计算基础已由前文给出。本实验中果汁原始浓度为 $C_0=10.5$ °Bx, 密度 $\rho=1.04098$ kg/L, 实验果汁溶液体积 $V=3.0$ L, 重量 $M_f=3.123$ kg; 比热容查得 $c_p=3.94$ kJ·kg⁻¹·°C⁻¹。

分配系数 p 在很多溶液结晶体系中是常数, 在悬浮式结晶中, 由于夹带的溶质很微量, p 的数值通常很小, 如本研究中检测到的是在 0.0081 至 0.067 之间变化, 对应浓缩汁的固溶物得率在 97%以上, 如表 6 所示。根据 Qin 等^[26]人报道, 冰中的溶质夹带主要是由浓缩的母液粘附在冰表面上引起的 (而非进入晶格或被冰晶包裹)。这一点与渐进式结晶不同, 后者主要是液滴或溶质被包裹在冰层之中。根据 Miyawaki 等^[23]人的研究, 渐进式结晶冷冻浓缩的 p 值与溶液的种类和浓度相关, 较浓稠的溶液导致较大的 p 值。当纯蔗糖溶液浓度为 8%, 溶液流速为 4.79~5.49 m/s, 冰晶生长速率为 7~9 mm/h 时, 分配系数 p 值在 0.25~0.3 之间, 这比 Chen 等人报道的数值略低^[21]。为了减小渐进式结晶的冰晶对母液的夹带所造成的固溶物损失, Gunathilake 和 Miyawaki 探究了融掉部分冰晶、再把融冰回兑至浓缩液中的技术, 使苹果汁从 13.7 °Brix 浓缩至 25.5 °Brix 时, 果汁固溶物回收得率从 63.8%提升到 85%^[27]。Samsuri 等^[8]人提出了一种用螺旋翅片管作为制冷面的渐进式结晶冷冻浓缩方法, 用响应曲面法做了工艺条件优化, 得到的分配系数 p 值在 0.17~0.3 之间, 基本上是 0.2 以上。总体而言, 用悬浮式结晶冷冻浓缩, 并通过结晶-洗涤柱分离冰晶与母液, 相比渐进式结晶冷冻浓缩, 冰晶与母液的分配系数 p 值约小了一个数量级。

从表 5 中可以看出, 浓缩比 r 的值随冷冻浓缩的级数增加而减小, 即浓缩效能随 N 减小。对不同级数的冰浆进行的实验观察表明, 冰晶尺寸随着冷冻浓缩级数的增加而减小, 原因可能是果汁的固溶物作为冰结晶的杂质, 随着浓度的增加表现出更强的阻结晶作用、抑制奥斯特瓦尔德熟化。

表5 果汁浓度和冰晶溶质含量的实验数据,在多级冷冻浓缩过程中浓缩比、分配系数、结晶率、固溶物得率的变化

Table 5 Changes of concentration ratio, partition coefficient, mass fraction of ice and soluble solid recovery yield in multi-pass freeze concentration process

项目	$C_{j0}/(\text{g}/100\text{g})$	$C_{j1}/(\text{g}/100\text{g})$	$C_i/(\text{g}/100\text{g})$	r	p	f	y	Y	X
第1级	10.50	19.40	0.53	1.84	0.03	0.44	0.99		
第2级	19.40	27.10	1.14	1.40	0.04	0.36	0.99	0.95	1-Y=0.05
第3级	26.80	35.70	3.86	1.32	0.11	0.22	0.98		

注: Y: 总得率, 等于各级得率的乘积; X: 总损失。

4 结论

4.1 本研究测试和验证了一台智能控制的冷冻浓缩仪原型机的可行性。该机采用将刮面换热器、结晶器和洗涤柱整合在一起的多级悬浮式结晶模式。结果表明,该冷冻浓缩仪可以对苹果汁进行三级冷冻浓缩。

4.2 与渐进式结晶冷冻浓缩相比,本研究采用的悬浮式结晶冷冻浓缩技术的优点在于固溶物损失小,固溶物在冰晶和母液中的分配系数比前者小至少1个数量级。而制冷制冰的换热系数比渐进式结晶冷冻浓缩的换热系数高3-6倍。本研究所采用的将制冰的刮面换热器、生长冰晶的结晶器、分离纯化冰晶和母液的洗涤器三位一体的构思有望克服设备结构和操作控制均比较复杂的缺点,简化悬浮式结晶冷冻浓缩的设备结构并降低制造成本。而采用智能化的控制单元则是把复杂的操作程序化。仪器的结构、功能和控制模式有可能被用于放大设计,进行中试以上的实验验证。

4.3 苹果汁是最大众化的果汁之一,溶液清澈,胶体较少,适用于本仪器的性能分析及测试。由于一般认为溶液中的胶体会抑制冰晶的结晶生长,对于溶液中胶体较多的浑浊果汁(如橙汁)是否适宜采用本仪器进行冷冻浓缩,我们需要作进一步的深入研究。

参考文献

- [1] Moreno F L, Raventós M, Hernández E, et al. Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 120(1): 158-166
- [2] Miyawaki O, Gunathilake M, Omote C, et al. Progressive freeze-concentration of apple juice and its application to produce a new type apple wine [J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 171: 153-158
- [3] Benedetti S, Prudêncio E S, Nunes G L, et al. Antioxidant properties of tofu whey concentrate by freeze concentration and nanofiltration processes [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 160: 49-55
- [4] Ham F V D. Eutectic freeze crystallization [D]. The Netherlands: Technical University of Delft, 1999
- [5] Qin F G F, Russell A B, Chen X D, et al. Ice fouling on a subcooled metal surface examined by thermo-response and electrical conductivity [J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 59(4): 421-429
- [6] Hasan M, Filimonov R, Chivavava J, et al. Ice growth on the cooling surface in a jacketed and stirred eutectic freeze crystallizer of aqueous Na_2SO_4 solutions [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 175: 512-526.
- [7] Miyawaki O, Omote C, Gunathilake M, et al. Integrated system of progressive freeze-concentration combined with partial ice-melting for yield improvement [J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 184: 38-43
- [8] Samsuri S, Amran N A, Jusoh M. Spiral finned crystallizer for progressive freeze concentration process [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 104: 280-286
- [9] Qin F G F, Chen X D, Russell A B. Heat transfer at the subcooled-scraped surface with/without phase change [J]. *Aiche Journal*, 2010, 49(8): 1947-1955
- [10] Qin F G F. Analysis of the change of active components of fresh apple juice in application of a lab freeze concentrator [C]// *The Food Factor I Barcelona Conference*, Barcelona, 2016
- [11] Abichandani H, Sarma S C, Heldman D R. Hydrodynamics and heat transfer in liquid full scraped surface heat exchangers-a review[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 1986, 9(2): 143-172
- [12] Rao C S, Hartel R W. Scraped surface heat exchangers [J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2006, 46(3): 207-219
- [13] Thijssen H A C. *Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods* [M]. New York: Spicer Arnold, 1974
- [14] Qin F G F, Chen X D, Free K. Freezing on subcooled surfaces, phenomena, modeling and applications [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2009, 52(5): 1245-1253
- [15] 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): e1355-e1361
- [16] Schwartzberg H G. Food Freeze Concentration in Biotechnology and Food Process Engineering [M]. New York: Marcel Dekker, 1990
- [17] Qin F G F, Yang M L, Yang X X, et al. Experimental and thermal analysis of washing the packed ice bed in wash columns [J]. Aging Cell, 2010,8(3):2835-2847
- [18] Qin F G F, Chen X D, Premathilaka S, et al. Experimental study of wash columns used for separating ice from ice-slurry [J]. Desalination, 2008, 218(1): 223-228
- [19] Qin F, Chen X D, Farid M M. Growth kinetics of ice films spreading on a subcooled solid surface [J]. Separation & Purification Technology, 2004, 39(1): 109-121
- [20] 秦贯丰,廖力奋. 洗涤和分离晶体的方法及其设备: CN201010511882.X [P]. 2011-04-06
QIN Guan-feng, LIAO Li-fen. Methods and equipment for washing and separating crystals: CN201010511882.X [P]. 2011-04-06
- [21] Ping C, Xiao D C. A generalized correlation of solute inclusion in ice formed from aqueous solutions and food liquids on sub-cooled surface [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010, 78(2): 312-319
- [22] Qin F G F, Chen X D, Ramachandra S, et al. Heat transfer and power consumption in a scraped-surface heat exchanger while freezing aqueous solutions [J]. Separation & Purification Technology, 2006, 48(2): 150-158
- [23] 秦贯丰,廖力奋.一体式溶液冷冻浓缩设备及其冷冻浓缩方法:CN201710641415.0[P].2017-07-31
QIN Guan-feng, LIAO Li-fen. Integrated solution freeze concentration equipment and its freeze concentration method: CN201710641415.0 [P]. 2017-07-31
- [24] 秦贯丰,廖力奋,黄斯珉,等.一种水溶液连续冷冻浓缩系统及方法:CN201711319078.X[P].2017-12-12
QIN Guan-feng, LIAO Li-fen, HUANG Si-min, et al. Aqueous solution continuous freeze concentration system and method: CN201711319078.X [P]. 2017-12-12
- [25] Miyawaki O, Liu L, Shirai Y, et al. Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 69(1): 107-113
- [26] Qin F G F, Yang X, Yang M. An adhesion model of the axial dispersion in wash columns of packed ice beds [J]. Separation & Purification Technology, 2011, 79(3): 321-328
- [27] Gunathilake M, Dozen M, Shimmura K, et al. An apparatus for partial ice-melting to improve yield in progressive freeze-concentration [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 142(6): 64-69

(上接第 189 页)

- [27] 罗志刚,高群玉,杨连生.甘薯淀粉性质的研究[J].食品科技,2004,2:15-17
LUO Zhi-gang, GAO Qun-yu, YANG Lian-sheng. Study on the properties of sweet potato starch [J]. Food Science and Technology, 2004, 2: 15-17
- [28] 邹静,孟凡玲.浅析影响马铃薯淀粉粘度的主要因素[J].科技创新与应用,2012,24:23
ZOU Jing, MENG Fan-ling. Analysis of the main factors affecting the viscosity of potato starch [J]. Science and Technology Innovation and Application, 2012, 24: 23
- [29] 周世英,吴加根,杨哲峰.淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物性质的研究[J].无锡轻工业学院学报,1992,3:223-228
ZHOU Shi-ying, WU Jia-gen, YANG Zhe-feng. Study on the properties of graft copolymer of starch and acrylamide [J]. Journal of Wuxi Institute of Light Industry, 1992, 3: 223-228
- [30] ZHU Z F, LI M L, JIN E Q. Effect of an allyl pretreatment of starch on the grafting efficiency and properties of allyl starch-g-poly (acrylic acid) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(5): 2822-2829
- [31] 潘松汉,黎国康,王真智,王贞.接枝型聚丙烯酰胺高分子絮凝剂结构和性能的研究[J].精细化工,1991,3:12-15,7
PAN Song-han, LI Guo-kang, WANG Zhen-zhi, WANG Zhen. Study on structure and properties of grafted polyacrylamide polymer flocculant [J]. Fine Chemicals, 1991, 3: 12-15, 7
- [32] 何华雄.一种农药增粘剂的制备及其性能研究[D].上海:上海师范大学,2013
HE Hua-xiong. Preparation and performance of a pesticide tackifier [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2013