

溶 液 浓 缩

本章的学习目的与要求

通过对溶液浓缩一章的学习，了解溶液浓缩的几种基本方法，掌握这些方法的基本原理、工艺计算及所用设备的结构和特点。

浓缩是从溶液中除去部分溶剂的单元操作，是溶质和溶剂部分分离的过程。浓缩方法从原理上可分为平衡浓缩和非平衡浓缩两种方法。平衡浓缩是利用在分配上的某种差异而获得溶质和溶剂分离的方法，本章所介绍的蒸发、结晶和冷冻浓缩即属此法。

蒸发是利用溶质和溶剂挥发度的差异，通过加入热能的方法使溶剂汽化，而溶质则不挥发，从而达到分离的目的。所涉及的平衡是汽—液平衡。

结晶则是利用溶质之间溶解度的差异使溶质从过饱和溶液中析出，从而达到分离的目的。它涉及的平衡是固—液平衡。

冷冻浓缩则是利用稀溶液与固态溶剂在凝固点下的平衡关系，使溶剂从溶液中结晶析出，从而达到分离的目的。它涉及的也是固—液平衡。

本章所涉及的几个单元操作在食品工业中有着广泛的应用，是食品工程上极其重要的单元操作。食品浓缩的目的有如下几个方面：①除去食品中的大量水分，减少包装、储藏和运输费用。②提高制品浓度，增加制品的保藏性。③作为干燥或更完全脱水的预处理过程。④作为结晶操作的预处理过程。

1 蒸发

蒸发是食品工业中应用最广泛的浓缩方法之一。被蒸发的溶液可以是水溶液，也可以是其他溶剂的溶液，食品工业中浓缩的物料大多为水溶液，在以后的讨论中，如果不另加说明蒸发就指水溶液的蒸发。

1.1 蒸发操作及其特点

使含有不挥发溶质的溶液沸腾汽化并移出蒸汽，从而使溶液中溶质浓度提高的单元操作称为蒸发，所采用的设备称为蒸发器。蒸发操作广泛应用于化工、石油化工、制药、食品、造纸、深冷、海水淡化及原子能等工业中。

蒸发操作中的热源常采用新鲜的饱和水蒸气，又称生蒸汽。从溶液中蒸出的蒸汽称为二次蒸汽，以区别于生蒸汽。在操作中一般用冷凝方法将二次蒸汽不断地移出，否则蒸汽与沸腾溶液趋于平衡，使蒸发过程无法进行。若将二次蒸汽直

接冷凝，而不利用其冷凝热的操作称为单效蒸发。若将二次蒸汽引到下一蒸发器作为加热蒸汽，以利用其冷凝热，这种串联蒸发操作称为多效蒸发。

蒸发操作可以在加压、常压或减压下进行，工业上的蒸发操作经常在减压下进行，这种操作称为真空蒸发。真空蒸发的特点在于：①减压下溶液的沸点下降，有利于处理热敏性物料，且可利用低压强的蒸汽或废蒸汽作为热源。②溶液的沸点随所处的压强减小而降低，故对相同压强的加热蒸汽而言，当溶液处于减压时可以提高总传热温差；但与此同时，溶液的粘度加大，所以总传热系数下降。③真空蒸发系统要求有造成减压的装置，使系统的投资费用和操作费用提高。

蒸发过程的实质是传热壁面一侧的蒸汽冷凝与另一侧的溶液沸腾间的传热过程，但又有别于一般传热过程，因为蒸发过程具有以下特点：

(1) 传热性质 传热壁面一侧为加热蒸汽冷凝，另一侧为溶液进行沸腾，故属于壁面两侧流体均有相变化的恒温差的传热过程。

(2) 溶液性质 有些溶液在蒸发过程中有晶体析出、易结垢和生泡沫、高温下易分解或聚合；溶液的粘度在蒸发过程中逐渐增大，腐蚀性逐渐加强等。

(3) 溶液沸点的改变 含有不挥发性溶质的溶液，其蒸汽压较同温度下溶剂（即纯水）的蒸汽压为低，换言之，在相同压强下，溶液的沸点高于纯水的沸点，故当加热蒸汽一定时，蒸发溶液的传热温度差要小于蒸发水的传热温度差。溶液浓度越高这种现象越显著。

(4) 泡沫夹带 二次蒸汽中夹带大量液沫，冷凝前必须设法除去，否则不但损失物料，而且要污染传热设备。

(5) 能源利用 蒸发时产生大量二次蒸汽，如何利用它的潜热，是蒸发操作中要考虑的关键问题之一。

鉴于以上原因，蒸发器的结构必须有别于一般的换热器。

食品多属生物系统的物料，比一般化工上遇到的物料更为复杂多变，在选择和设计蒸发器时，要充分认识这一特征。一般地讲，食品物料的蒸发具有如下几方面的特点：

(1) 热敏性 生物系统物料多由蛋白质、脂肪、糖类、维生素及其他风味物质组成。这些物质在高温下或长时间加热要受到破坏，发生变性、氧化等作用。食品蒸发中应严格控制加热温度和加热时间。在保持食品质量的前提下为提高生产能力常采用高温短时蒸发，尽量减少料液在蒸发器内的平均停留时间。

(2) 腐蚀性 有些食品物料如果汁等是酸性的，它们可能对蒸发设备造成腐

蚀。在设计蒸发器时，应选用合适的耐腐蚀材料。

(3) 粘稠性 许多食品含有蛋白质、多糖、果胶等大分子，粘度较高。随着蒸发的进行，料液浓度和粘度逐渐增高，传热速率也逐渐下降。

(4) 结垢性 食品中的钙、镁等离子在浓缩后可能会沉淀下来，在加热面上形成垢层。蛋白质、糖类、果胶等物质受热过度会产生变性、结块、焦化等现象，也形成垢层。垢层严重影响传热速率。经验证明，提高物料流速可显著减轻污垢的形成。因此，采用强制循环和及时清洗对减轻污垢的形成是有效的。

(5) 泡沫性 某些食品物料沸腾时会形成稳定的泡沫。特别是在真空蒸发液层静压高的场合下更是如此。泡沫的形成与界面张力有关。可以使用表面活性剂以控制泡沫的形成，也可用各种机械装置消除泡沫。

(6) 易挥发组分 不少液体食品的芳香成分和风味成分挥发性比水大。料液蒸发时这些易挥发组分将随蒸汽一同逸出，影响浓缩制品的质量。较完善的方法是采取措施回收蒸汽中的易挥发组分，回收后再掺入制品中。

1.2 单效蒸发

1.2.1 溶液的沸点和温度差损失

一定压力下，溶液的沸点较纯水的高，两者沸点之差，称为溶液的沸点升高。同一种溶液，沸点升高数值随溶液的浓度及蒸发器中溶液液柱高度而变，浓度越高，液柱越高，沸点升高值越大。一般的稀溶液或有机胶体溶液的沸点升高较小，而无机盐溶液沸点升高较大。

设加热蒸汽的温度为 T ，二次蒸汽温度为 T' ，溶液的沸点为 t ，则总温差为：

$$\Delta t_0 = T - T' \quad (11-1)$$

实际传热温差为：

$$\Delta t = T - t \quad (11-2)$$

两者之差称为蒸发器的温度差损失：

$$\Delta = \Delta t_0 - \Delta t = t - T' \quad (11-3)$$

造成温度差损失的原因有 3 个方面：

(1) 因溶液蒸汽压下降而引起的温度差损失 Δ' 溶液含有不挥发的溶质，在相同条件下，其蒸汽压比纯水的低，所以溶液的沸点就比纯水的高，两者之差称为因溶液的蒸汽压下降引起的沸点升高。溶液的沸点升高主要与溶液类别、浓度及操作压强有关，一般由实验测定。表 11-1 为蔗糖溶液在常压下的沸点升高 Δ'_a 。但在食品方面这类数据甚少。一般而言，非电解质溶液的沸点升高远比电解质溶液小，而食品工业所处理的溶液多为高分子的非电解质或胶体溶液，沸点升高较小，可参考糖液的数据。

表 11-1 不同浓度蔗糖溶液在常压下的沸点升高

糖液质量分数/%	$\Delta'_a / ^\circ\text{C}$	糖液质量分数/%	$\Delta'_a / ^\circ\text{C}$
10	0.1	55	2.3
15	0.2	60	3.0
20	0.3	65	3.8
25	0.4	70	5.1
30	0.6	75	7.0
35	0.8	80	9.4
40	1.0	85	13.0
45	1.4	90	19.6
50	1.8	94	30.5

有时蒸发操作在加压或减压下进行，因此必须求出各种浓度的溶液在不同压强下的沸点。当缺乏实验数据时，可以用下面的吉辛柯公式先估算，即：

$$\Delta' = f\Delta'_a \quad (11-4)$$

式中： Δ'_a 为常压下由于溶液蒸汽压下降而引起的沸点升高（即温度差损失）， $^\circ\text{C}$ ； Δ' 为操作压强下由于溶液蒸汽压下降而引起的沸点升高， $^\circ\text{C}$ ； f 为校正系数，无因次。其经验计算式为：

$$f = \frac{0.0162 (T' + 273)^2}{r'} \quad (11-5)$$

式中： T' 为操作压强下二次蒸汽的温度， $^\circ\text{C}$ ； r' 为操作压强下二次蒸汽的汽化潜热， kJ/kg 。

溶液的沸点也可用杜林规则（Duhring's rule）计算，这个规则说明溶液的沸点和相同压强下溶剂沸点间呈线性关系。对于水溶液，只要知道溶液和水在两个

不同压强下的沸点，在直角坐标图上标绘相对应的沸点值即可得到一条直线（称为杜林直线）。则该直线的斜率为：

$$k = \frac{t_A' - t_A}{t_w' - t_w} \quad (11-6)$$

式中： k 为杜林直线的斜率，无因次； t_A ， t_w 分别为某压强下溶液的沸点与纯水的沸点， $^{\circ}\text{C}$ ； t_A' ， t_w' 分别为另一压强下溶液的沸点与纯水的沸点， $^{\circ}\text{C}$ 。

由此可知，对一定浓度的溶液，只要知道它在两个不同压强下的沸点，再查出相应压强下水的沸点，即可绘出该浓度溶液的杜林直线，由此直线就可求得该溶液在其他压强下的沸点。

不同浓度的杜林直线是不平行的，斜率 k 是溶液质量分数 x 的函数。

[例 11-1] 求 50% 糖溶液在 80 kPa 真空度下的沸点。大气压强取 101.3 kPa。

解：蒸发器绝对压强为 $101.3 - 80 = 21.3$ kPa。在 21.3 kPa 下二次蒸汽温度为 61°C ，即 334 K。汽化潜热为 2 352.1 kJ/kg。由表 11-1 查得 $\Delta_a' = 1.8^{\circ}\text{C}$

$$\Delta' = 0.0162 \times 1.8 \times \frac{334^2}{2 \times 352.1} = 1.38 (^{\circ}\text{C})$$

$$t = \Delta' + T' = 1.38 + 61 = 62.38 (^{\circ}\text{C})$$

(2) 由液层静压效应而引起的温度差损失 Δ'' 蒸发器内的沸腾一般是在加热管内沸腾。加热管内溶液液位维持一定，处于不同深度的溶液受到不同的静压强，所以溶液内部的沸点比液面处的沸点高，两者之差即为由液层静压引起的温度差损失。

设液面上方的压强为 p_0 ，溶液液层高度为 h ，溶液密度为 ρ ，则溶液中层的压强，亦即溶液内部的平均压强为：

$$p_m = p_0 + \frac{gh\rho}{2} \quad (11-7)$$

设对应于 p_0 和 p_m 的沸点分别为 t_0 和 t_m ，则由液层静压引起的温度差损失为：

$$\Delta'' = t_m - t_0 \quad (11-8)$$

一般地， t_0 和 t_m 可直接由 p_0 和 p_m 查水的饱和温度。

在高真空度下操作的蒸发器内，由液层静压引起的温度差损失的影响是很显

著的。实际上，底层溶液并不沸腾，而是随着溶液向上方流动至某一高度后才开始沸腾。为减少温度差损失，应避免存在很大的液层静压。膜式蒸发器即具有这样的优点。

由于溶液沸腾时液层内混有气泡，故液层的实际密度较式 (11-7) 采用的纯液体密度要小，因此用式 (11-8) 算出的 Δ'' 值偏大。此外，当溶液在加热管内的循环速度较大时，就会因流动阻力使平均压强增高，式 (11-8) 中并没有考虑这项影响，但可以抵消前述的部分误差。可见，由式 (11-8) 求出的 Δ'' 值仅为估计值。

(3) 由于管路流动阻力而引起的温度差损失 Δ''' 多效蒸发中二次蒸汽由前效经管路送至下效作为加热蒸汽，因管道流动阻力使二次蒸汽的压强稍有降低，温度也相应下降，一般约降 1°C 。例如前效二次蒸汽离开液面时为 95°C ，经管路送到后效时降为 94°C ，致使后效的有效温度差损失 1°C ，这种损失即为因管路流动阻力而引起的温度差损失 Δ''' 。 Δ''' 的计算相当繁琐，一般取效间二次蒸汽温度下降 1°C ，末效或单效蒸发器至冷凝器间下降 $1\sim 1.5^\circ\text{C}$ 。此项温差损失与蒸汽的流速、物性和管道尺寸有关，一般取 $0.5\sim 1.5^\circ\text{C}$ 。

[例 11-2] 用连续真空蒸发器将桃浆从含固形物 11% 浓缩至 40%。蒸发器内真空度为 93.3 kPa，液层深度为 2 m，采用 100°C 蒸汽加热，桃浆的密度为 $1\ 180\ \text{kg}/\text{m}^3$ 。求温度差损失及蒸发器的有效温差。

解：(1) $93.3\ \text{kPa}$ 真空度下，水蒸气的饱和温度为 41.6°C ，在该温度下水的汽化潜热 $r' = 2\ 400\ \text{kJ}/\text{kg}$ ，参考糖液的数据，常压下沸点的升高 Δ_a' 为 1.0°C 。由吉辛柯公式：

$$\Delta' = 0.016\ 2 \times \frac{(41.6 + 273)^2}{2\ 400} \times 1.0 = 0.668\ (\text{C})$$

(2) 液体平均压强：

$$p_m = p_o + \frac{gh\rho}{2} = 101\ 300 - 93\ 300 + \frac{1\ 180 \times 9.81 \times 2}{2} = 19\ 557\ (\text{Pa})$$

查水的物性表： $t_m = 59.6^\circ\text{C}$ ，则：

$$\Delta'' = 59.6 - 41.6 = 18\ (\text{C})$$

(3) 有效温差：

$$\Delta = \Delta' + \Delta'' = 0.668 + 18 = 18.67\ (\text{C})$$

$$\Delta t_0 = 100 - 41.6 = 58.4 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$\Delta t = \Delta t_0 - \Delta = 58.4 - 18.67 = 39.73 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

1.2.2 单效蒸发的计算

对单效蒸发，在确定了操作条件和给定了生产任务后，需计算以下内容：水分蒸发量、加热蒸汽消耗量和传热面积。这些问题可以通过物料衡算、热量衡算和传热速率方程解决。

通常，生产任务中已知的项目有：①原料液流量、组成与温度；②完成液组成；③加热蒸汽的压强或温度；④冷凝器的压强或温度。

1.2.2.1 蒸发器的物料衡算

单效蒸发如图 11-1 所示。一般作溶质衡算，则：

$$Fx_0 = (F - W)x_1$$

整理得：

$$W = F \left(1 - \frac{x_0}{x_1} \right) \quad (11-9)$$

$$\text{或} \quad x_1 = \frac{Fx_0}{F - W} \quad (11-9a)$$

式中： F 为进料量， kg/h ； W 为蒸发量， kg/h ； x_0 为原料液中溶质的质量分数； x_1 为完成液中溶质的质量分数。

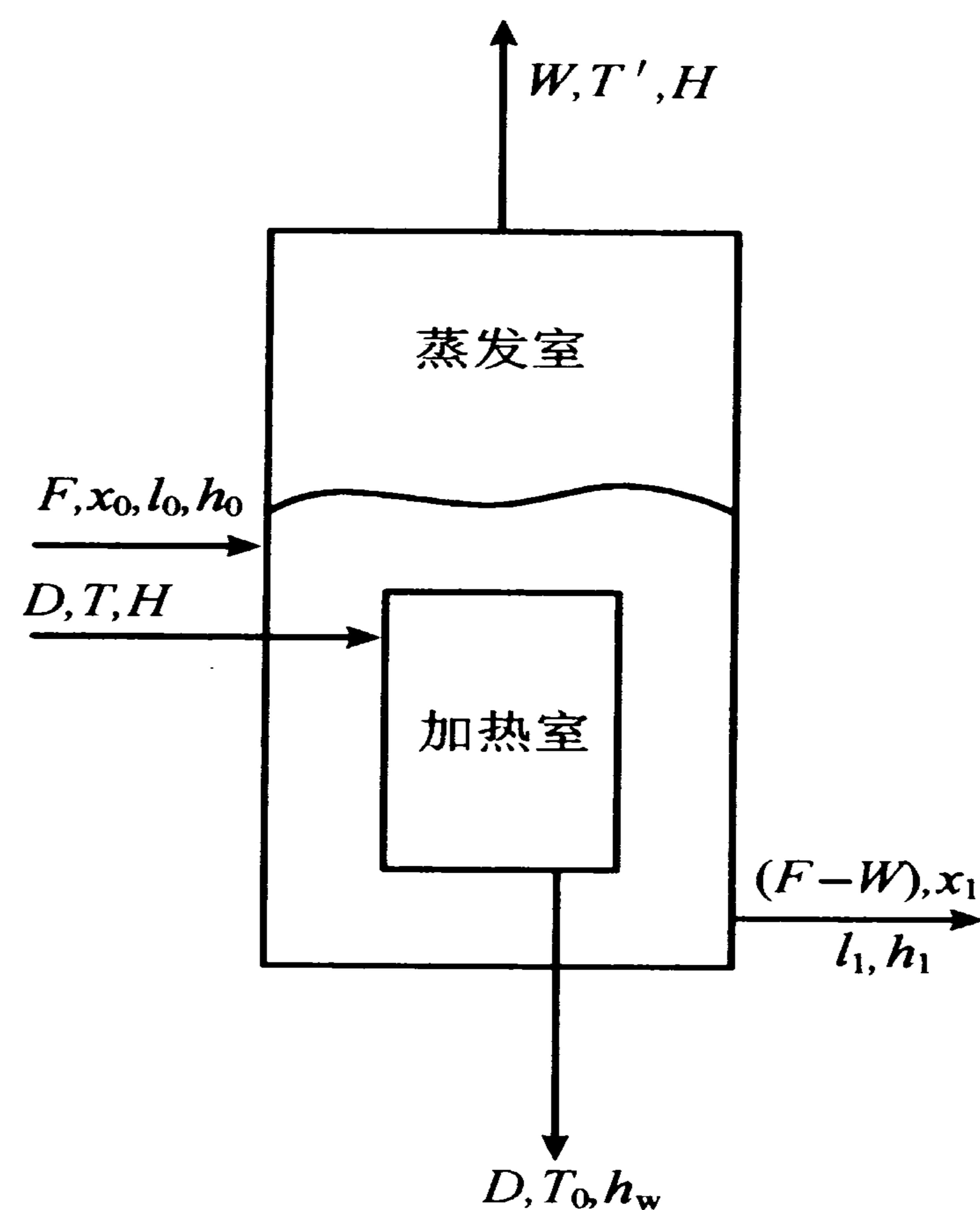


图 11-1 单效蒸发示意图

1.2.2.2 蒸发器的热量衡算

对图 11-1 所示的蒸发器作焓衡算，则：

$$DH + Fh_0 = WH' + (F - W)h_1 + Dh_w + Q_L \quad (11-10)$$

$$Q = D(H - h_w) = WH' + (F - W)h_1 - Fh_0 + Q_L \quad (11-10a)$$

式中： D 为加热蒸汽消耗量， kg/h ； H 为加热蒸汽的焓， kJ/kg ； h_0 为原料液的焓， kJ/kg ； H' 为二次蒸汽的焓， kJ/kg ； h_1 为完成液的焓， kJ/kg ； h_w 为冷凝水的焓， kJ/kg ； Q_L 为蒸发器的热损失， kJ/h ； Q 为蒸发器的热负荷， kJ/h 。

由于食品生产中的溶液大多为有机溶液，稀释热很小，可略去不计，则溶液

的焓可用比热容计算, 取 0°C 的液体为基准, 则有:

$$h_w = c_{pw}T_0; \quad h_0 = c_{p0}t_0, \quad \text{及} \quad h_1 = c_{p1}t_1$$

则式 (11-10a) 为:

$$D(H - c_{pw}T_0) = WH' + (F - W)c_{p1}t_1 - Fc_{p0}t_0 + Q_L \quad (11-10b)$$

式中: T_0 为加热蒸汽冷凝液温度, $^{\circ}\text{C}$; t_0 为原料液的温度, $^{\circ}\text{C}$; t_1 为完成液的温度 (即溶液的沸点), $^{\circ}\text{C}$; c_{pw} 为水的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; c_{p1} 为完成液的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; c_{p0} 为原料液的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

溶液的比热容可由下面经验公式求:

$$c_p = c_{pw}(1 - x) + c_{pB}x \quad (11-11)$$

式中: c_{pB} 为溶质比热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

当 $x < 0.2$ 时, 上式可简化为

$$c_p = c_{pw}(1 - x) \quad (11-11a)$$

则

$$c_{p0} = c_{pw}(1 - x_0) + c_{pB}x_0 = c_{pw} - (c_{pw} - c_{pB})x_0$$

$$c_{p1} = c_{pw}(1 - x_1) + c_{pB}x_1 = c_{pw} - (c_{pw} - c_{pB})x_1$$

联立两式并将式 (11-9a) 中的 x_1 代入得:

$$(F - W)c_{p1} = Fc_{p0} - Wc_{pw} \quad (11-12)$$

代入式 (11-10b) 得:

$$D(H - c_{pw}T) = WH' + (Fc_{p0} - Wc_{pw})t_1 - Fc_{p0}t_0 + Q_L$$

设加热蒸汽的冷凝液在饱和温度下排出, 则:

$H - c_{pw}T = r$ 及 $H' - c_{pw}t_1 \approx r'$, 代入上式整理得:

$$Q = Dr = Fc_{p0}(t_1 - t_0) + Wr' + Q_L \quad (11-13)$$

或

$$D = \frac{Fc_{p0}(t_1 - t_0) + Wr' + Q_L}{r} \quad (11-13a)$$

式中: r 为加热蒸汽的汽化潜热, kJ/kg ; r' 为二次蒸汽的汽化潜热, kJ/kg 。

若原料液在沸点下进料, 即 $t_0 = t_1$, 并忽略蒸发器的热损失, 则上式为:

$$D = \frac{Wr'}{r} \quad (11-14)$$

$$\text{或 } e = \frac{D}{W} = \frac{r'}{r} \quad (11-15)$$

式中： e 为蒸发 1 kg 水时的加热蒸汽消耗量，称为单位蒸汽消耗量，kg/kg。

由于蒸汽的汽化潜热随压强变化不大，即 r' 和 r_1 两者相差很小，故单效蒸发时， $e = D/W = 1$ ，即蒸发 1 kg 的水约需 1 kg 的加热蒸汽。实际上因蒸发器有热量损失等影响， e 值约为 1.1 或稍多一些。

1.2.2.3 传热面积 S_o

蒸发器的传热面积由传热速率公式计算，即

$$Q = S_o K_o \Delta t_m$$

$$\text{或 } S_o = \frac{Q}{K_o \Delta t_m} \quad (11-16)$$

式中： S_o 为蒸发器的传热外表面积， m^2 ； K_o 为基于外表面积的总传热系数， $W/(m^2 \cdot K)$ ； Δt_m 为平均传热温度差， $^{\circ}C$ ； Q 为蒸发器的热负荷，即蒸发器的传热速率， W 。

若加热蒸汽的冷凝水在饱和温度下排出，则 S_o 可根据式 (11-16) 直接算出，否则应分段计算。下面按前者情况进行讨论。

(1) 平均温度差 Δt_m 在蒸发过程中，加热面两侧流体均处于恒温、变相状态下，故

$$\Delta t_m = T - t_1 \quad (11-17)$$

式中 T 为加热蒸汽的温度， $^{\circ}C$ 。

(2) 基于传热外表面积的总传热系数 K_o 。基于传热外表面积的总传热系数 K_o 。按下式计算：

$$K_o = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_i} \frac{d_o}{d_i} + R_{si} \frac{d_o}{d_i} + \frac{b}{\lambda} \frac{d_o}{d_m} + R_{so} + \frac{1}{\alpha_o}} \quad (11-18)$$

式中： α 为对流传热系数， $W/(m^2 \cdot K)$ ； d 为管径， m ； R_s 为垢层热阻， $m^2 \cdot K/W$ ； b 为管壁厚度， m ； λ 为管材的热导率， $W/(m \cdot K)$ ；下标 i 表示管内侧、 o 表示管外侧， m 表示平均。

垢层热阻值可按经验数值计算。管外侧的蒸汽冷凝传热系数可按膜式冷凝传热系数公式计算。管内侧溶液沸腾传热系数则难于精确计算，因它受多方面因素

的控制，如溶液的性质、蒸发器的型式、沸腾传热形式以及操作条件等因素。一般可以参考实验数据或经验数据选择 K 值，但应选与操作条件相近的数值，尽量使选用的 K 值合理。表 11-2 列出不同类型蒸发器的 K 值范围，供选用时参考。

表 11-2 蒸发器的总传热系数 K 值

蒸发器的型式	总传热系数/ [W/(m ² ·K)]	蒸发器的型式	总传热系数/ [W/(m ² ·K)]
水平沉浸加热式	600~2 300	外加热式 (强制循环)	1 200~7 000
标准式 (自然循环)	600~3 000	升膜式	1 200~6 000
标准式 (强制循环)	1 200~6 000	降膜式	1 200~3 500
悬筐式	600~3 000	蛇管式	350~2 300
外加热式 (自然循环)	1 200~6 000		

[例 11-3] 在单效薄膜式蒸发器内，将番茄汁从固形物含量 12% 浓缩到 28%。番茄汁已预热到最高许可温度 60℃ 后进料。采用表压为 70 kPa 的饱和水蒸气加热。设蒸发器传热面积为 0.4 m²，传热系数为 1 500 W/(m²·K)。试近似估算蒸汽消耗量和原料量。

解：根据压强，查得加热蒸汽饱和温度为 114.5℃，汽化潜热为 2 210 kJ/kg，由传热速率公式：

$$Q = S_o K_o \Delta t_m = 1\,500 \times 0.4 \times (114.5 - 60) = 32\,700 \text{ (W)}$$

$$\text{则蒸汽消耗量为：} D = \frac{Q}{r} = \frac{32\,700}{2\,210 \times 10^3} = 0.014\,8 \text{ kg/s} = 53.3 \text{ (kg/h)}$$

查得 60℃ 下水的汽化潜热为 2 340 kJ/kg，则蒸发量为：

$$W = \frac{Q}{r'} = \frac{32\,700}{2\,340 \times 10^3} = 0.014 \text{ kg/s} = 50.3 \text{ (kg/h)}$$

原料液流量为：

$$F = \frac{W}{1 - \frac{x_0}{x_1}} = \frac{50.3}{1 - \frac{12}{28}} = 88 \text{ (kg/h)}$$

(3) 蒸发器的热负荷 Q 若加热蒸汽的冷凝水在饱和温度下排出，且忽略热损失，则蒸发器的热负荷为

$$Q = Dr \tag{11-19}$$

上面算出的传热面积，应视具体情况选用适当的安全系数加以校正。

蒸汽冷凝表面传热系数的值较高，一般为 $10\,000\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 或更高。有两个因素会造成冷凝表面传热系数的下降：一是加热蒸汽中含的少量杂质在加热壁面上形成垢层；二是加热蒸汽中含有不凝性气体，在加热壁面上形成气膜。故应注意排除不凝性气体。

沸腾传热热阻往往是诸热阻中起主要作用的热阻。沸腾表面传热系数在很大程度上取决于传热面上的液速。

食品中热敏有机物质在蒸发时因加热受到破坏，在加热面上形成垢层，成为蒸发过程中的主要热阻。在计算垢层热阻时，若无可靠实验数据，可取垢层厚度为 0.5 mm ，其热导率可取 $1.5\sim 2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

摩根 (Morgan) 等对番茄汁在长管式蒸发器中的浓缩进行研究，将加热面溶液侧的二次热阻并在一起作为总的溶液侧热阻，记为 $1/\alpha_B$ 。而把污垢热阻对时间的变化率作为结垢速率。实验结果见图 11-2。实验得到以下结论：

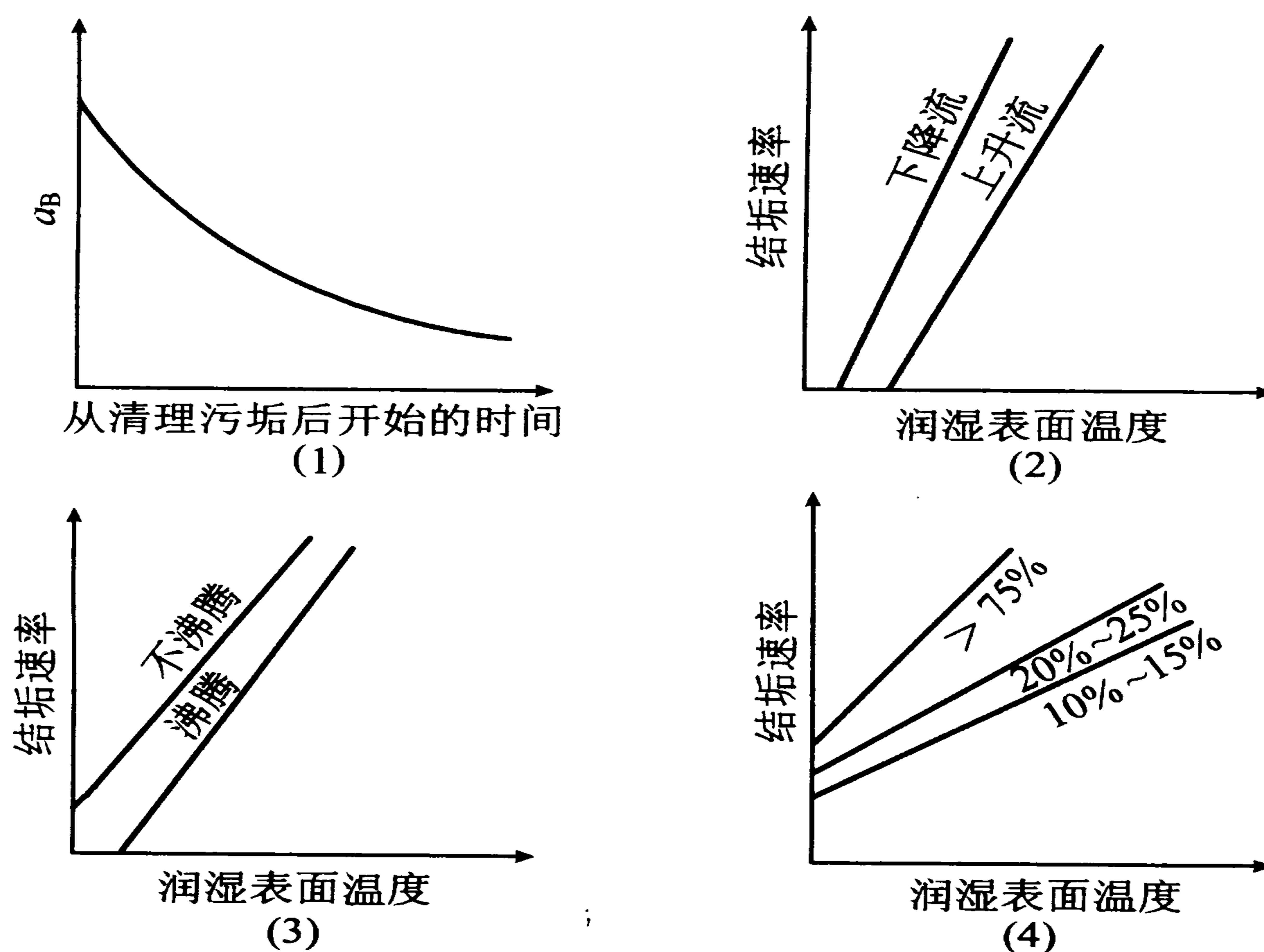


图 11-2 番茄汁浓缩时蒸发器的结垢情况

(1) 传热表面温度对结垢的影响 表面温度越高，结垢速率越快。见图 11-2。

(2) 料液流动方向对结垢的影响 料液下降流动比上升流动易于形成污垢。见图 11-2 (2)。

(3) 料液沸腾状态对结垢的影响 非沸腾状态下的结垢远比沸腾状态为快。由此可以推断,结垢可能出现在料液入口附近,然后逐渐向其他部位展开。见图 11-2 (3)。

(4) 液体中蒸汽比例的影响 传热面上液体中蒸汽所占的比例越高,结垢也越快,特别是当蒸汽质量分数大于 25% 时,结垢非常显著,见图 11-2 (4)。

至于管壁热阻,一般情况下比其他各项热阻均小,计算时可忽略。

1.2.2.4 管内沸腾传热系数 α_i 的关联式

前章中讨论了沸腾传热的一般概念以及传热系数的关联式,下面介绍几种常见蒸发器的管内沸腾传热系数的关联式。

(1) 标准型蒸发器 在标准型蒸发器中,当溶液在加热管进口处的速度较低(在 0.2 m/s 左右)时, α_i 可用下式计算,即:

$$Nu = 0.008 (Re_L)^{0.8} (Pr_L)^{0.6} \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right)^{0.38} \quad (11-20)$$

$$\text{或} \quad \alpha_i = 0.008 \frac{\lambda_L}{d_i} \left(\frac{d_i u_m \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.8} \left(\frac{c_{pL} \mu_L}{\lambda_L} \right)^{0.6} \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right)^{0.38} \quad (11-20a)$$

式中: λ_L 为液体的热导率, $W/(m^2 \cdot K)$; d_i 为加热管的内径, m; u_m 为溶液的平均流速,即溶液在加热管进、出口处速度的对数均值, m/s; ρ_L 为溶液的密度, kg/m^3 ; μ_L 为溶液的粘度, $Pa \cdot s$; c_{pL} 为溶液的比热容, $J/(kg \cdot K)$; σ_w 为水的表面张力, N/m ; σ_L 为溶液的表面张力, N/m 。

式 (11-20) 适用于常压操作,应用于高压或高真度时则误差较大。

(2) 强制循环蒸发器 由于在强制循环蒸发器中,溶液在传热面上的沸腾受抑制,因此可以使用无相变化时管内强制湍流的计算公式,即:

$$\alpha_i = 0.023 \frac{\lambda_L}{d_i} Re_L^{0.8} Pr_L^{0.4} \quad (11-21)$$

与无相变化传热时相比,由于传热面附近溶液的温度较沸点略高,且所产生的气泡促进了湍动,实验也证明其传热系数比按上式求得的结果约大 25%。

(3) 升膜蒸发器

① 热负荷较低(表面蒸发)的情况:

$$\alpha_i = (1.3 + 128d_i) \frac{\lambda_L}{d_i} Re_L^{0.23} Re_V^{0.34} Pr_L^{0.9} \left(\frac{\rho_L}{\rho_V} \right)^{0.25} \left(\frac{\mu_V}{\mu_L} \right) \quad (11-22)$$

式中 Re_V 为气膜雷诺准数，无因次；

$$Re_V = \frac{d_i u_V \rho_V}{\mu_V} = \frac{d_i q}{r \mu_V}$$

Re_L 为液膜雷诺准数，无因次；

$$Re_L = \frac{d_i u_L \rho_L}{\mu_L} = \frac{4W'}{n\pi d_i \mu_L}$$

式中 W' 为单位时间内溶液通过沸腾管的总质量，kg/s； q 为热通量，W/m²。

②热负荷较高（泡核沸腾）的情况：

$$\alpha_i = 0.225 \Phi_s \frac{\lambda_L}{d_i} (Pr_L)^{0.69} (Re_V)^{0.69} \left(\frac{p d_i}{\sigma_L} \right)^{0.31} \left(\frac{\rho_L}{\rho_V} - 1 \right)^{0.23} \quad (11-23)$$

式中 Φ_s 为沸腾管材质的校正系数，其值为

钢、铜	1
不锈钢、铬、镍	0.7
磨光表面	0.4

p 为绝对压强，Pa。

应注意式 (11-22) 及式 (11-23) 中的 Re_L 均按入口的液体质量计算， Re_V 按出口气体的流量计算。

(4) 降膜蒸发器 降膜蒸发器的操作与整个加热面上是否布满液膜有密切关系，因此这种蒸发器的传热系数计算式随液体在单位时间内单位管子周边上流过的质量 M 而变，即：

$$\begin{aligned} \text{当} \quad \frac{M}{\mu_L} \leq 0.61 \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma^3} \right)^{-\frac{1}{11}} \text{时:} \\ \alpha_i = 1.163 \left(\frac{\lambda_L^3 g \rho_L^2}{3 \mu_L^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{M}{\mu_L} \right)^{-\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (11-24)$$

$$\begin{aligned} \text{当} \quad 0.61 \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma^3} \right)^{-\frac{1}{11}} < \frac{M}{\mu_L} \leq 1450 \left(\frac{c_{pL} u_L}{\lambda_L} \right)^{-1.06} \text{时:} \\ \alpha_i = 0.705 \left(\frac{\lambda_L^3 g \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{M}{\mu_L} \right)^{-0.24} \end{aligned} \quad (11-25)$$

$$\text{当} \quad \frac{M}{\mu_L} > 1450 \left(\frac{c_{pL} u_L}{\lambda_L} \right)^{-1.06} \text{时:}$$

$$\alpha_i = 7.69 \times 10^{-3} \left(\frac{\lambda_L^3 g \rho_L}{\mu_L^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{c_{pL} \mu_L}{\lambda_L} \right)^{0.65} \left(\frac{M}{\mu_L} \right)^{0.4} \quad (11-26)$$

式中： α_i 为溶液沸腾传热系数， $W/(m^2 \cdot K)$ ； μ_L 为溶液的粘度， $Pa \cdot s$ ； g 为重力加速度， m/s^2 ； ρ_L 为溶液的密度， kg/m^3 ； σ 为表面张力， N/m ； λ_L 为溶液的热导率， $W/(m \cdot K)$ ； c_{pL} 为溶液的比热容， $J/(kg \cdot K)$ ； M 为单位时间内单位管子周边上流过的溶液质量， $kg/(m \cdot s)$ ，即

$$M = \frac{W'}{\pi d_i n} \quad (11-27)$$

式中 n 为管数。

1.3 多效蒸发

1.3.1 多效蒸发的原理

前已述及，在单效蒸发器中每蒸发 1 kg 的水要消耗比 1 kg 多一些的加热蒸汽。在工业生产中，蒸发大量的水分必须消耗大量的加热蒸汽。为了减少加热蒸汽消耗量，可采用多效蒸发操作。多效蒸发时要求后效的操作压强和溶液的沸点均较前效的为低，因此可引入前效的二次蒸汽作为后效的加热介质，即后效的加热室成为前效二次蒸汽的冷凝器，仅第一效需要消耗生蒸汽，这就是多效蒸发的操作原理。一般多效蒸发装置的末效或后几效总是在真空下操作。由于各效（末效除外）的二次蒸汽都作为下一效蒸发器的加热蒸汽，故提高了生蒸汽的利用率，即提高了经济效益。假若单效蒸发或多效蒸发装置中所蒸发的水量相等，则前者需要的生蒸气量远大于后者。例如，当原料液在沸点下进入蒸发器，并忽略热损失、各种温度差损失以及不同压强下汽化潜热的差别时，则理论上，单效的 $D/W \approx 1$ ，双效的 $D/W \approx 1/2$ ，三效的 $D/W \approx 1/3$ ， \dots ， n 效的 $D/W \approx 1/n$ 。若考虑实际上存在的各种温度差损失和蒸发器的热损失等，则多效蒸发时便达不到上述的经济性。表 11-3 列出最小的 $(D/W)_{\min}$ 值。

表 11-3 单位蒸汽消耗量

效数	单效	双效	三效	四效	五效
$(D/W)_{\min}$	1.1	0.57	0.4	0.3	0.27

1.3.2 多效蒸发的流程

按加料方式不同，常见的多效蒸发操作流程（以三效为例）有以下几种：

(1) 并流（顺流）加料法的蒸发流程 并流加料法是最常见的蒸发操作流程。图 11-3 所示是由 3 个蒸发器组成的三效并流加料的流程。溶液和蒸汽的流向相同，即都由第一效顺序流至末效，故称为并流加料法。生蒸汽通入第一效加热室，蒸发出的二次蒸汽进入第二效的加热室作为加热蒸汽，第二效的二次蒸汽又进入第三效的加热室作为加热蒸汽，第三效（末效）的二次蒸汽则送至冷凝器全部冷凝。原料液进入第一效，浓缩后由底部排出，依次流过后各效时即被连续不断地浓缩，完成液由末效底部取出。并流加料法的优点：①由于后一效蒸发室的压强比前一效的低，故溶液在效间输送不用泵而利用各效间的压力差。②由于后一效溶液的沸点较前一效的低，溶液进入后效时发生闪蒸现象，产生较多二次蒸汽。③高浓度溶液的温度依效序降低对浓缩热敏性食品有利。但是，由于逐效浓度增高，且温度降低，粘度升高，传热系数下降，增加了末效蒸发的困难。

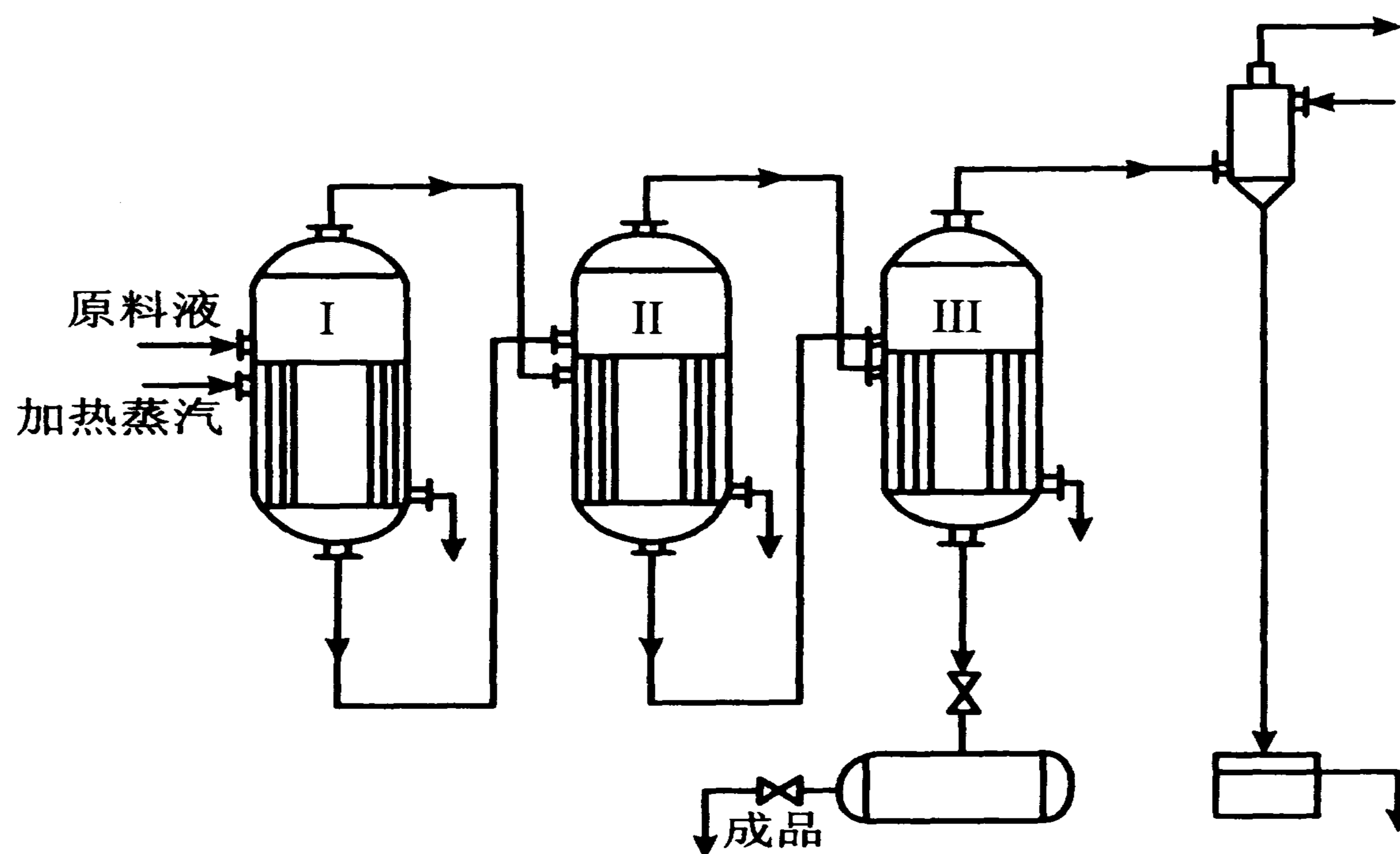


图 11-3 并流多效蒸发流程

(2) 逆流加料法的蒸发流程 图 11-4 为三效逆流加料流程。原料液由末效进入，用泵依次输送至前效，完成液由第一效底部取出。加热蒸汽的流向仍是由第一效顺序至末效。因蒸汽和溶液的流动方向相反，故称为逆流加料法。

逆流加料法蒸发流程的主要优点是溶液的浓度沿着流动方向不断提高，同时温度也逐渐上升，因此各效溶液的粘度较为接近，使各效的传热系数也大致相

同。其缺点是，效间的溶液需用泵输送，能量消耗较大，且因各效的进料温度均低于沸点，与并流加料法相比较，产生的二次蒸汽量也较少。

一般来说，逆流加料法宜于处理粘度随温度和浓度变化较大的溶液，而不宜于处理热敏性的溶液。

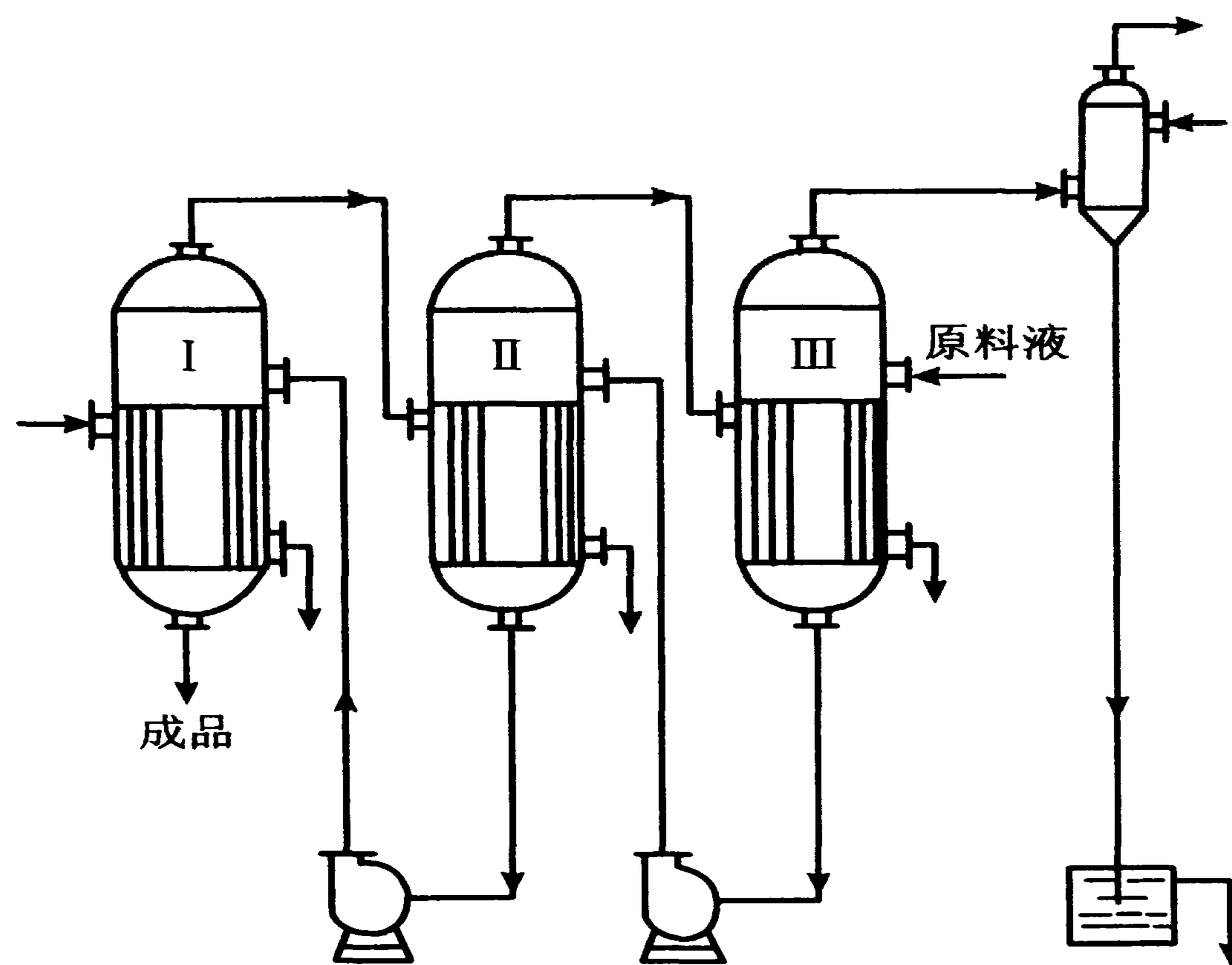


图 11-4 逆流多效蒸发流程

(3) 平流加料法的蒸发流程 如图 11-5 所示，原料液分别加入各效中，完成液也分别由各效排出，加热蒸汽由第一次效依次至末效，称为平流加料法。平流加料法适用于在蒸发操作进行的同时，有晶体析出的溶液。因为有晶体析出，不便于在效间输送。

此外，多效蒸发中，有时将某一效的二次蒸汽引出一部分用做预热蒸发器的进料，或其他加热目的。引出的蒸汽称为额外蒸汽。

1.3.3 多效蒸发的计算

1.3.3.1 基本情况

多效蒸发计算中，已知条件是：原料液的流量、浓度和温度；加热蒸汽（生蒸汽）的压强或温度；冷凝器的真空度或温度；末效完成液的浓度等。需要设计的项目是：生蒸汽的消耗量；各效的蒸发量；各效的传热面积。

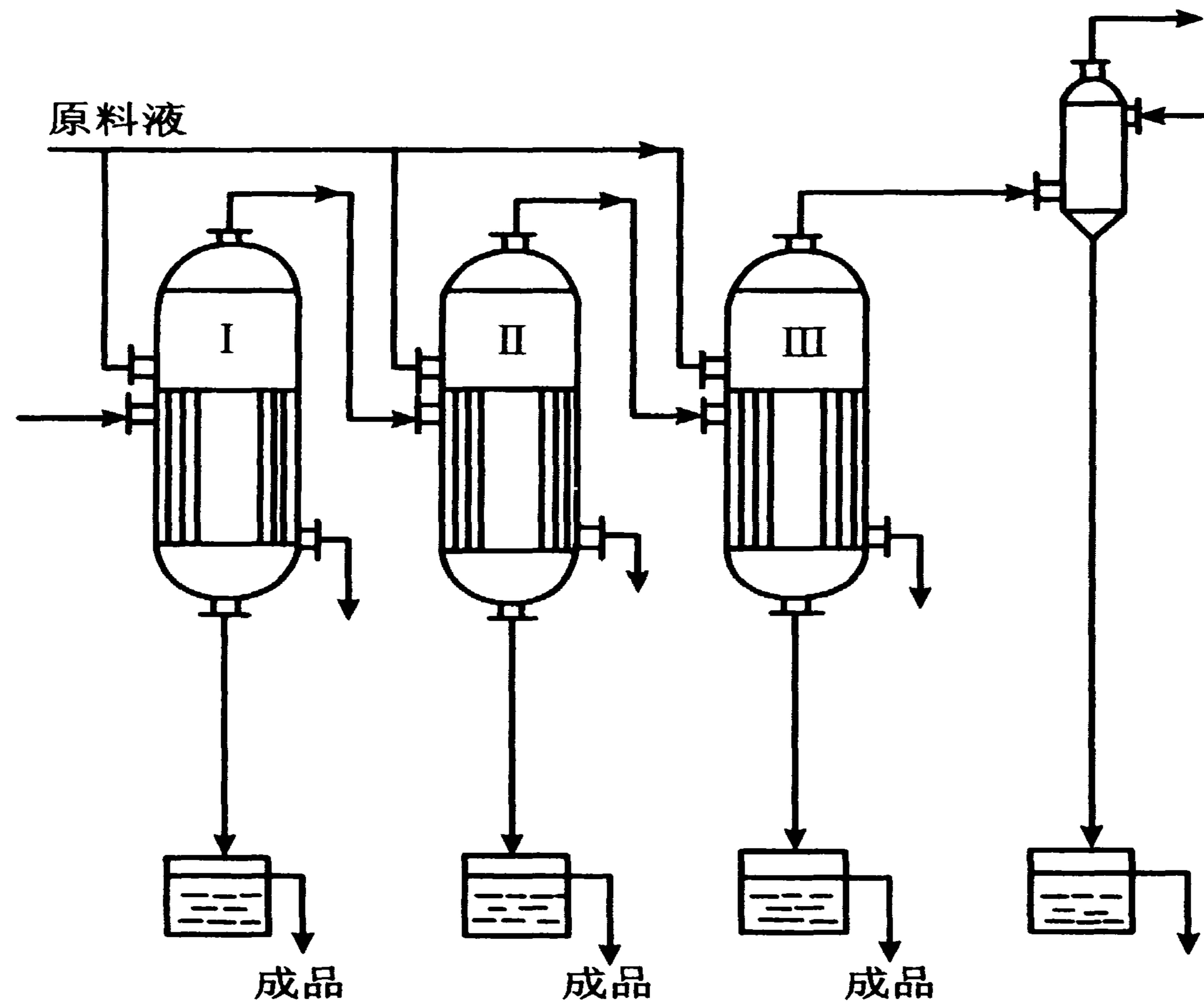


图 11-5 平流多效蒸发流程

解决上述问题的方法仍是采用蒸发系统的物料衡算、焓衡算和传热速率等 3 个基本方程式。多效蒸发中，效数越多，变量（未知量）的数目也就越多。多效蒸发的计算比单效的要复杂的多。若将描述多效蒸发过程的方程用手算联立求解，则是很繁琐和困难的。为此，经常先作一些简化和假定，然后用试差法进行计算。下面对图 11-6 所示的并流蒸发流程予以讨论。

图 11-6 中 W_1, W_2, \dots, W_n 为各效的蒸发量, kg/h; F 为原料液流量, kg/h; W 为总蒸发量, kg/h; x_0, x_1, \dots, x_n 为原料液及各效完成液的质量分数, %; t_0 为原料液的温度, $^{\circ}\text{C}$; t_1, t_2, \dots, t_n 为各效溶液的沸点, $^{\circ}\text{C}$; D_1 为第 1 效加热蒸汽(生蒸汽)消耗量, kg/h; p_1 为生蒸汽的压强, Pa; T_1 为生蒸汽的温度, $^{\circ}\text{C}$; T_1', T_2', \dots, T_n' 为各效二次蒸汽的温度, $^{\circ}\text{C}$; p_n' 为末效蒸发室的压强, Pa; $H_1, H_1', H_2', \dots, H_n'$ 为生蒸汽及各效二次蒸汽的焓, kJ/kg; $h_0, h_1, h_2, \dots, h_n$ 为原料液及各效完成液的焓, kJ/kg; S_1, S_2, \dots, S_n 为各效蒸发器的传热面积, m^2 ; 下标 1, 2, \dots , n 表示效数的序号。

1.3.3.2. 多效蒸发的物料衡算

围绕图 11-6 整个蒸发系统作溶质的衡算，得：

$$Fx_1 = (F - W)x_n$$

或
$$W = \frac{F(x_n - x_0)}{x_n} = F\left(1 - \frac{x_0}{x_n}\right) \quad (11-28)$$

而
$$W = W_1 + W_2 + \cdots + W_n \quad (11-29)$$

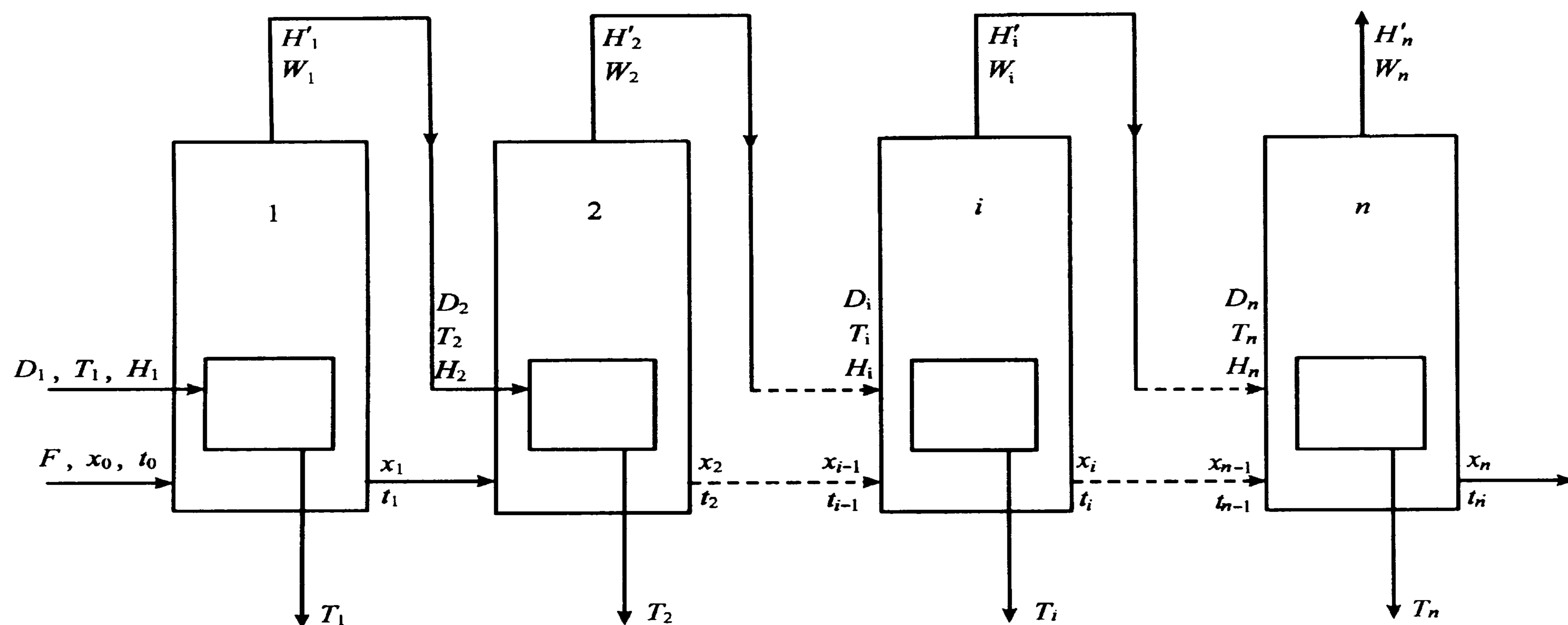


图 11-6 并流加料多效蒸发的物料衡算和焓衡算示意图

对任一效作溶质衡算,得

$$Fx_0 = (F - W_1 - W_2 - \cdots - W_i)x_i \quad (11-30)$$

$$i \geq 2$$

或
$$x_i = \frac{Fx_0}{F - W_1 - W_2 - \cdots - W_i} \quad (11-30a)$$

一般已知原料液和末效完成液的浓度 x_0 及 x_n , 因此只能由式 (11-28) 计算总蒸发量, 而各效蒸发量 W_i 及排出液浓度 x_i 要通过各效的焓衡算与物料衡算才能求得。计算开始时要列焓衡算式尚缺乏必要的的数据, 如各效二次蒸汽压强、溶液沸点、各效温度差损失等, 故各效蒸发量一般先按生产实践数据加以估计。如无实际数据作参考时, 也可按总蒸发量的平均值估计:

$$W_i = \frac{W}{n} \quad (11-31)$$

式中： n 为多效蒸发的效数。

对并流加料，还可按下面关系估算：

$$\text{双效} \quad W_1 : W_2 = 1 : 1.1 \quad (11-32)$$

$$\text{三效} \quad W_1 : W_2 : W_3 = 1 : 1.1 : 1.2 \quad (11-32a)$$

估算出 W_i 后，即可用式 (11-30a) 算出各效排出溶液的浓度。实际上相当于在此处假设了各效蒸发量的数值，式 (11-32) 及式 (11-32a) 只不过是初设值提供条件。

1.3.3.3 多效蒸发的焓衡算

在进行焓衡算之前需要确定各效二次蒸汽压强以及不同部位的温度。

(1) 各效二次蒸汽压强 若暂且忽略各种温度差损失，各效二次蒸汽压强可按下面经验方法估算，即认为蒸汽通过各效的压强降相等：

$$\Delta p_i = \frac{p_1 - p_k}{n} \quad (11-33)$$

式中： p_1 为加热蒸汽压强，Pa 或 kPa； p_k 为冷凝器中蒸汽压强，Pa 或 kPa。

p_1 及 p_k 由设计者根据任务及现场条件等选定，由式 (11-33) 算出 Δp_i 后，即可从 p_1 或 p_k 开始逐效算出各效二次蒸汽压强，从而可以查出相应的二次蒸汽温度 T_i' 。

(2) 各效的各种温度差损失 各效中由于溶液的蒸汽压下降、液层静压强及流动阻力引起的温度差损失 Δ_i' 、 Δ_i'' 及 Δ_i''' 均可按前节 1.2.1 中已介绍的方法进行估算。

(3) 多效系统中各效溶液的沸点及总有效温度差

$$\text{各效沸点:} \quad t_i = T_i' + \Delta_i' + \Delta_i''$$

$$\text{各效有效温度差:} \quad \Delta t_i = T_i - t_i \quad (11-34)$$

$$\text{总有效温度差:} \quad \sum \Delta t = T_1 - T_k - \sum \Delta$$

$$\text{或} \quad \sum \Delta t = T_1 - T_k - (\sum \Delta' + \sum \Delta'' + \sum \Delta''') \quad (11-35)$$

式中 $\sum \Delta t$ 为系统的总有效温度差，℃；

$\sum \Delta$ 为系统的总温度差损失，℃； $\sum \Delta'$ 、 $\sum \Delta''$ 、 $\sum \Delta'''$ 分别为因溶液蒸汽压下降、液层静压强及流动阻力而引起的系统温度差损失，℃；

以上算出的各效二次蒸汽压强 p_i 及溶液沸点 t_i ，都是在一些经验数值或经验公式的基础上获得的。实际上，有些经验数据是为试差法提供初次假设值，以后还要调整。

(4) 多效系统中加热蒸汽消耗量 加热蒸汽消耗量是通过焓衡算求得的。暂且忽略蒸发系统的热损失,参考图 11-6,以 0℃ 的液体为基准,分别对各效作焓衡算。

第一效:

$$Fh_0 + D_1(H_1 - h_w) = (F - W_1)h_1 + W_1H_1' \quad (11-36)$$

若溶液的稀释热可以忽略,此时溶液的焓可用比热容来计算,即:

$$h_0 = c_{p0}t_0$$

及
$$h_1 = c_{p1}t_1$$

式中 c_{p0}, c_{p1} 分别为原料液和第一效中溶液的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

若加热蒸汽冷凝液在饱和温度下排出,则:

$$H_1 - h_w = r_1$$

式中 r_1 为生蒸汽的汽化潜热, kJ/kg 。

这样,式(11-36)可表示为:

$$Fc_{p0}t_0 + D_1r_1 = (F - W_1)c_{p1}t_1 + W_1H_1' \quad (11-36a)$$

与单效蒸发的焓衡算一样,将式中溶液的比热容用原料液的比热容式(11-12)来表示:

$$(F - W_1)c_{p1} = Fc_{p0} - W_1c_{pw} \quad (11-12)$$

且
$$H_1' - c_{pw}t_1 \approx r_1'$$

将以上二式代入式(11-36a),并整理得:

$$Q_1 = D_1r_1 = Fc_{p0}(t_1 - t_0) + W_1r_1' \quad (11-36b)$$

式中 r_1' 为第 1 效中二次蒸汽的汽化潜热, kJ/kg 。

同理,仿照式(11-36b)可对第 2 效,……,第 i 效写出焓衡算式,即:

第二效:

$$Q_2 = D_2r_2 = (Fc_{p0} - W_1c_{pw})(t_2 - t_1) + W_2r_2'$$

式中: $D_2 = W_1, r_2 = r_1'$ 及 $Q_2 = W_1r_1'$

第 i 效

$$Q_i = D_i r_i = (F c_{p0} - W_1 c_{pW} - W_2 c_{pW} - \cdots - W_{i-1} c_{pW})(t_i - t_{i-1}) + W_i r_i' \quad (11-37)$$

式中: $D_i = W_{i-1}$, $r_i = r_{i-1}'$ 及 $Q_i = W_{i-1} r_{i-1}'$
由式(11-37)也可求得第 i 效的蒸发量, 即

$$W_i = D_i \frac{r_i}{r_i'} + (F c_{p0} - W_1 c_{pW} - W_2 c_{pW} - \cdots - W_{i-1} c_{pW}) \frac{t_{i-1} - t_i}{r_i'} \quad (11-37a)$$

上面诸式是在暂且忽略热损失的情况下导出的, 故传热量 $Q_i = D_i r_i$, 即蒸汽放出的热量全部通过间壁传给溶液。如焓衡算中要求计入溶液的稀释热以及蒸发系统的热损失, 但无焓浓数据时, 可将式(11-37a) 等号右侧乘以热损失系数 η_i 。一般可取 η_i 为 0.96 ~ 0.98。

前面的一系列计算是在假设各效蒸发量的基础上进行的, 所以在用焓衡算算出各效蒸发量后, 应该用(式 11-38) 校核各效由焓衡算求得的蒸发量与初设值是否相符。

$$1 - \left(\frac{W_{\min}}{W_{\max}} \right)_i \leq \epsilon_{wi} \quad (11-38)$$

式中: ϵ_{wi} 为相对误差; $W_{\min, i}$, $W_{\max, i}$ 分别为任一效由焓衡算求得的蒸发量与相应的初设值中的较小者与较大者, kg/h。

1.3.3.4 传热面积

各效传热面积用下式计算:

$$S_i = \frac{Q_i}{K_i \Delta t_i} = \frac{Q_i}{K_i (T_i - t_i)} \quad (11-39)$$

为了蒸发器的制造、安装、库存和操作方便, 通常使各效的传热面积相等, 若由式(11-39) 算出各效的传热面积不相等, 或按式(11-40) 计算的相对偏差大于规定值时, 则应调整各效的有效温度差, 重算传热面积。

$$1 - \frac{S_{\min}}{S_{\max}} \leq \epsilon_s \quad (11-40)$$

式中: ϵ_s 为由甲方规定的传热面积间的相对偏差; S_{\min} 为计算出的各效传热面积中的最小者, m^2 ; S_{\max} 为计算出的各效传热面积中的最大者, m^2 。

前面计算的二次蒸汽压强、蒸发器各部位温度等,都是在经验公式(11-32)或(11-32a)的基础上获得的,即先假设各效蒸发量,然后逐项进行计算。多效蒸发计算很复杂,蒸汽压强、溶液沸点、各种温度差损失等等相互牵扯,不借助经验数据用试差法就无法开始计算。若由式(11-39)算出的传热面积不相等则应调整前面所算的各项。由式(11-39)看出,实际上要调整的是 K_i 、 Q_i 及 Δt_i 三项。其中 K_i 由溶液性质、蒸发器结构及溶液运动方式所决定, Q_i 由加热蒸汽用量及其状态所决定,两者可调节的余地不多,可调的是各效有效温度差,即重新分配各效有效温度差,使传热面积相等或相近则是最合适的方法。

1.3.3.5 重新分配各效温度差及重算传热面积

设各效传热面积相等时第一效的有效温度差为 $\Delta t_1'$,则:

$$\Delta t_1' = \frac{Q_1}{SK_1} \quad (11-41)$$

设各效传热面积不相等时,第1效的有效温度为 Δt_1 ,则:

$$\Delta t_1 = \frac{Q_1}{S_1 K_1} \quad (11-41a)$$

比较式(11-41)及式(11-41a),得:

$$\Delta t_1' = \frac{S_1}{S} \Delta t_1$$

同理,对其他各效为:

$$\Delta t_2' = \frac{S_2}{S} \Delta t_2$$

.....

$$\Delta t_n' = \frac{S_n}{S} \Delta t_n \quad (11-42)$$

以上各式相加,得:

$$\sum \Delta t = \Delta t_1' + \Delta t_2' + \cdots + \Delta t_n' = \frac{S_1 \Delta t_1 + S_2 \Delta t_2 + \cdots + S_n \Delta t_n}{S}$$

$$\text{或} \quad S = \frac{S_1 \Delta t_1 + S_2 \Delta t_2 + \cdots + S_n \Delta t_n}{\sum \Delta t} \quad (11-43)$$

由式(11-43)求得传热面积后,即可由式(11-42)重新分配各效的有效温度差。算得的 $\Delta t_i'$ 之和不一定等于 $\sum \Delta t$,这时可对各 Δt 值稍作调整,使各效有效温度差

之和等于 $\sum \Delta t$ 。另外,若算出的传热面积还不相等,应根据第二次算出的有效温度差按式(11-42)和式(11-43)再分配一次。一般重复计算的次数不会太多。

若要求各效传热面积不相等,则应按传热面积总和为最小的原则来分配各效的有效温度差。

1.4 多效蒸发与单效蒸发的比较

1.4.1 温度差损失

若多效和单效蒸发的操作条件相同,即第一效(或单效)的加热蒸汽压强和冷凝器的操作压强各自相同,则多效蒸发的温度差因经过多次的损失,使总温度差损失较单效蒸发时为大。

在多效蒸发的情况下,各项温差损失几乎随效数而成正比例增加,从而使有效温差减小。当效数增加到一定数值后,温差损失的总和有可能等于总温差。这实际上意味着各效传热推动力的完全消失。可见,就温差损失来看,效数应是有限的。例如,将糖汁从 10% 蒸发浓缩到 50%。设加热蒸汽温度为 130℃,沸点为 70℃,二次蒸汽温度为 50℃。单效、双效装置中温度差损失如图 11-7 所示,两种情况均具有相同的操作条件。图形总高度代表加热蒸汽(生蒸汽)温度和冷凝器中蒸汽温度间的总温差(即 $130 - 50 = 80^\circ\text{C}$),阴影部分代表由于各种原因所引起的温度差损失,空白部分代表有效温度差,即传热推动力。在单效蒸发时,总温差为 $130 - 50 = 80^\circ\text{C}$,温差损失为 $70 - 50 = 20^\circ\text{C}$,有效温差为 $130 - 70 = 60^\circ\text{C}$ 。若采用双效蒸发,则第二效的沸点仍为 70℃,二次蒸汽温度仍为 50℃,设第一效的二次蒸汽温度为 100℃,溶液沸点为 110℃,则总温差仍为 $130 - 50 = 80^\circ\text{C}$,而温差损失为 $(70 - 50) + (110 - 100) = 30^\circ\text{C}$,总有效温差为 $(130 - 110) + (100 - 70) = 50^\circ\text{C}$,比单效时低了 10℃。由此可见,多效蒸发较单效蒸发的温度差损失要大,且效数越多,温度差损失也越大。对某些浓溶液的蒸发有可能随着效数的增多,总温度差损失等于或大于总有效温度差,此时蒸发操作就无法进行,因此说多效蒸发的效数应有一定的限制。

在多效蒸发中,末效二次蒸汽温度受真空度的限制不可能无限制降低。而首效的沸点则常受物料热敏性的限制。因此首效的加热蒸汽温度也不可能无限制增高,这样总温差是有一定限制的。由传热学的知识可知,每一效的有效温差不能低于 5~7℃,否则就无法维持在泡核沸腾下操作。实际上,末效的有效温差还应高些。因此,不能无限制地增加效数。实践中常用的多效蒸发是双

效、三效和四效。对热敏性高的物料，由于首效的蒸发温度受到限制，所以很少有超过两效的设备。

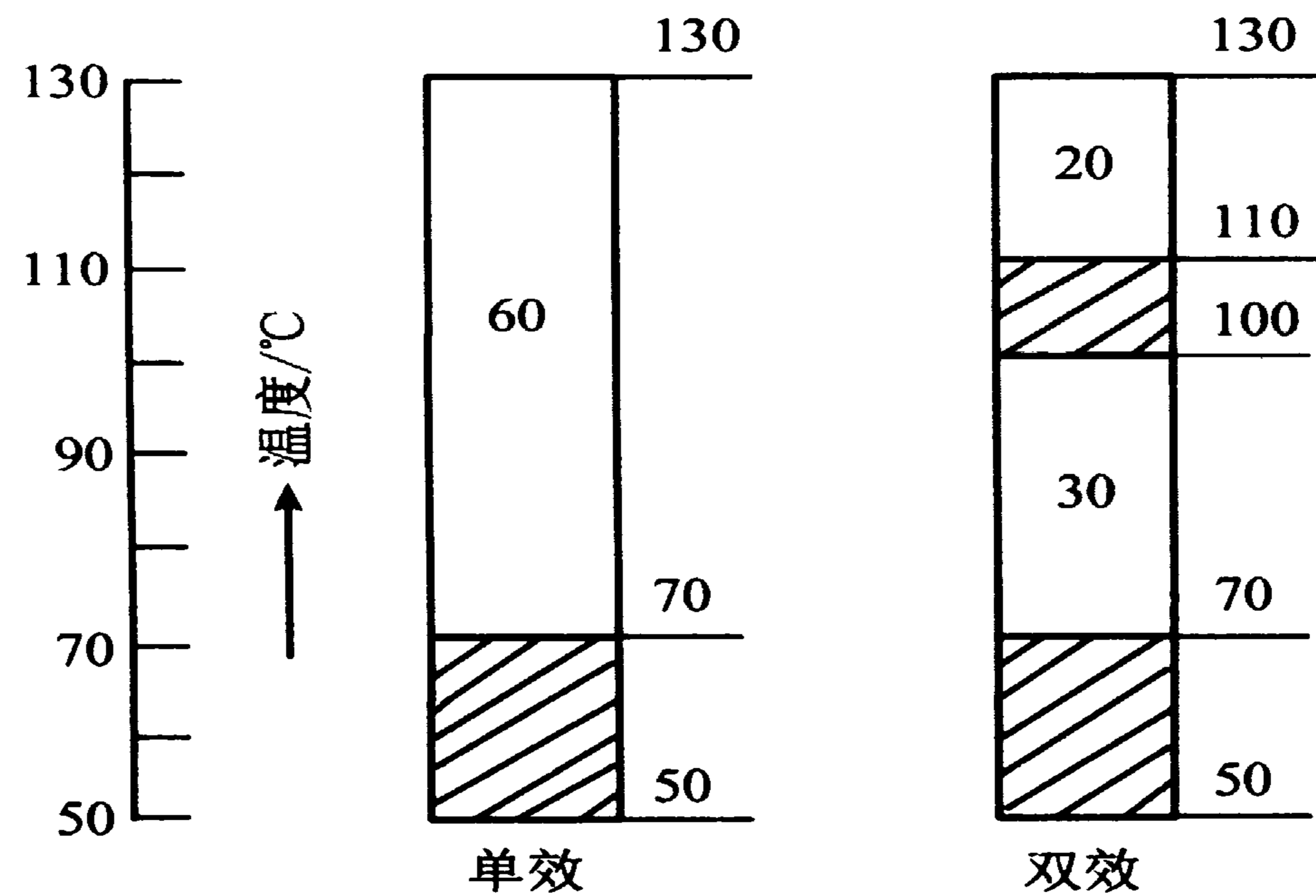


图 11-7 单效、双效蒸发装置中的温度差损失

1.4.2 经济效益与设备投资

前已述及，多效蒸发提高了加热蒸汽的利用率，即经济效益。对于蒸发等量的水分而言，采用多效时所需的加热蒸汽较单效时为少。不同效数的单位蒸汽耗量已列于表 11-3 中。在工业生产中，若需蒸发大量的水分，宜采用多效蒸发。

多效蒸发中，随着效数的增加，单位蒸汽的耗量减小，使操作费用降低；另一方面，效数越多，装置的投资费用也越大。而且，由表 11-3 可看出，随着效数的增加，虽然 $(D/W)_{\min}$ 不断减小，但所节省的蒸汽消耗量也越来越少。例如由单效增至双效可节省的生蒸汽量约为 50%，而由四效增至五效，可节省的生蒸汽量约为 10%。由上面分析可知，多效蒸发的最佳效数要通过经济权衡决定，单位生产能力的总费用为最低时的效数即为最佳效数。

通常工业中的多效蒸发操作的效数并不是很多，对于电解质溶液，例如，NaOH、 NH_4NO_3 等水溶液，由于其沸点升高（即温度差损失）较大，故取 2 或 3 效；对于非电解质溶液，如有机溶液等，其沸点升高较小，所用效数可取 4~6 效；海水淡化的温度差损失为零，故蒸发装置可达 20~30 效之多。

近年来为了节约热能，蒸发设计中有适当增加效数的趋势，但应注意效数是有限制的。

1.5 蒸发设备

1.5.1 蒸发器的结构

蒸发器主要由加热室及分离室组成。按加热室的结构和操作时溶液的流动情况,可将工业中常用的间接加热蒸发器分为循环型(非膜式)和单程型(膜式)两大类。

1.5.1.1 循环型(非膜式)蒸发器

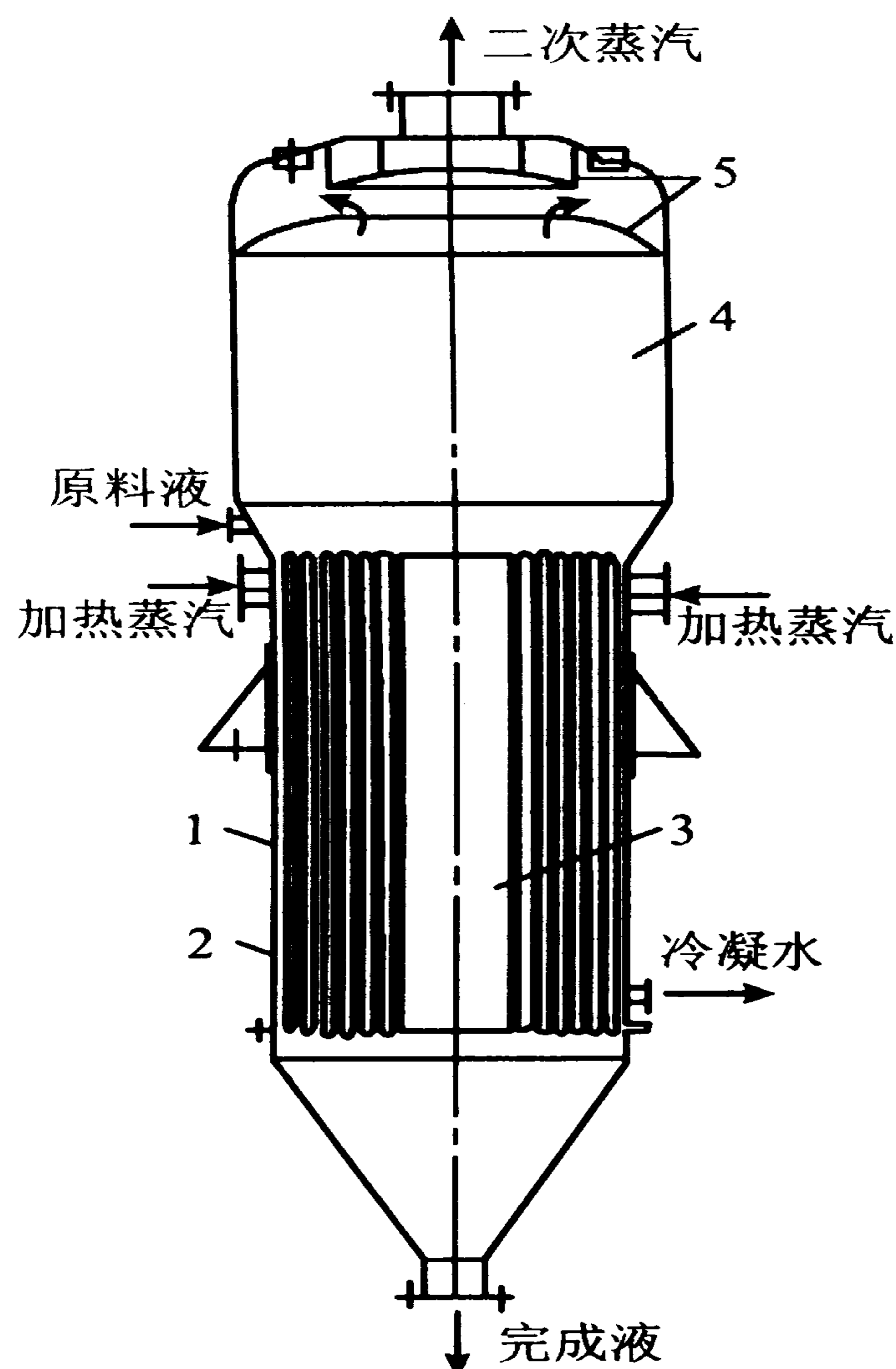
这类蒸发器的特点是溶液在蒸发器内作连续的循环运动,以提高传热效果、缓和溶液结垢情况。由于引起循环运动的原因不同,可分为自然循环和强制循环两种类型。前者是由于溶液在加热室不同位置上的受热程度不同,产生了密度差而引起的循环运动;后者是依靠外加动力迫使溶液沿一个方向作循环流动。

(1) 中央循环管式(或标准式)蒸发器 中央循环管式蒸发器如图 11-8 所示,加热室由垂直管束组成,管束中央有一根直径较粗的管子。细管内单位体积溶液受热面大于粗管的,即前者受热好,溶液汽化得多,因此细管内汽液混合物的密度比粗管内的小,这种密度差促使溶液作沿粗管下降而沿细管上升的连续规则的自然循环运动。粗管称为降液管或中央循环管,细管称为沸腾管或加热管。为了促使溶液有良好的循环,中央循环管截面积一般为加热管总截面积的 40%~100%。管束高度为 1~2 m;加热管直径在 25~75 mm 之间,长径之比为 20~40。

中央循环管蒸发器是从水平加热室、蛇管加热室等蒸发器发展而来的,相对于这些老式蒸发器而言,中央循环管蒸发器具有溶液循环好、传热效率高等优点;同时由于结构紧凑、制造方便、操作可靠,故应用十分广泛,有“标准蒸发器”之称。但实际上由于结构的限制,循环速度一般在 0.4~0.5 m/s 以下;且由于溶液的不断循环,使加热管内的溶液始终接近完成液的浓度,故有溶液粘度大、沸点高等缺点;此外,这种蒸发器的加热室不易清洗。中央循环管式蒸发器适用于处理结垢不严重、腐蚀性较小的溶液。

(2) 悬筐式蒸发器 悬筐式蒸发器的结构如图 11-9 所示,是中央循环管蒸发器的改进。加热蒸汽由中央蒸汽管进入加热室,加热室悬挂在器内,可由顶部取出,便于清洗与更换。包围管束的外壳外壁面与蒸发器外壳内壁面间留有环隙通道,其作用与中央循环管类似,操作时溶液形成沿环隙通道下降而沿加热管上升的不断循环运动。一般环隙截面与加热管总截面积之比大于中央循环管式的,环隙

截面积为沸腾管总截面积的 100%~150%，因此溶液循环速度较高，在 1~1.5 m/s 之间，改善了加热管内结垢情况，并提高了传热速率。悬筐式蒸发器适用于蒸发有晶体析出的溶液。缺点是设备耗材量大、占地面积大、加热管内的溶液滞留量大。



1. 加热室 2. 加热管 3. 中央循环管
4. 分离室 5. 除沫器

图 11-8 中央循环管式蒸发器

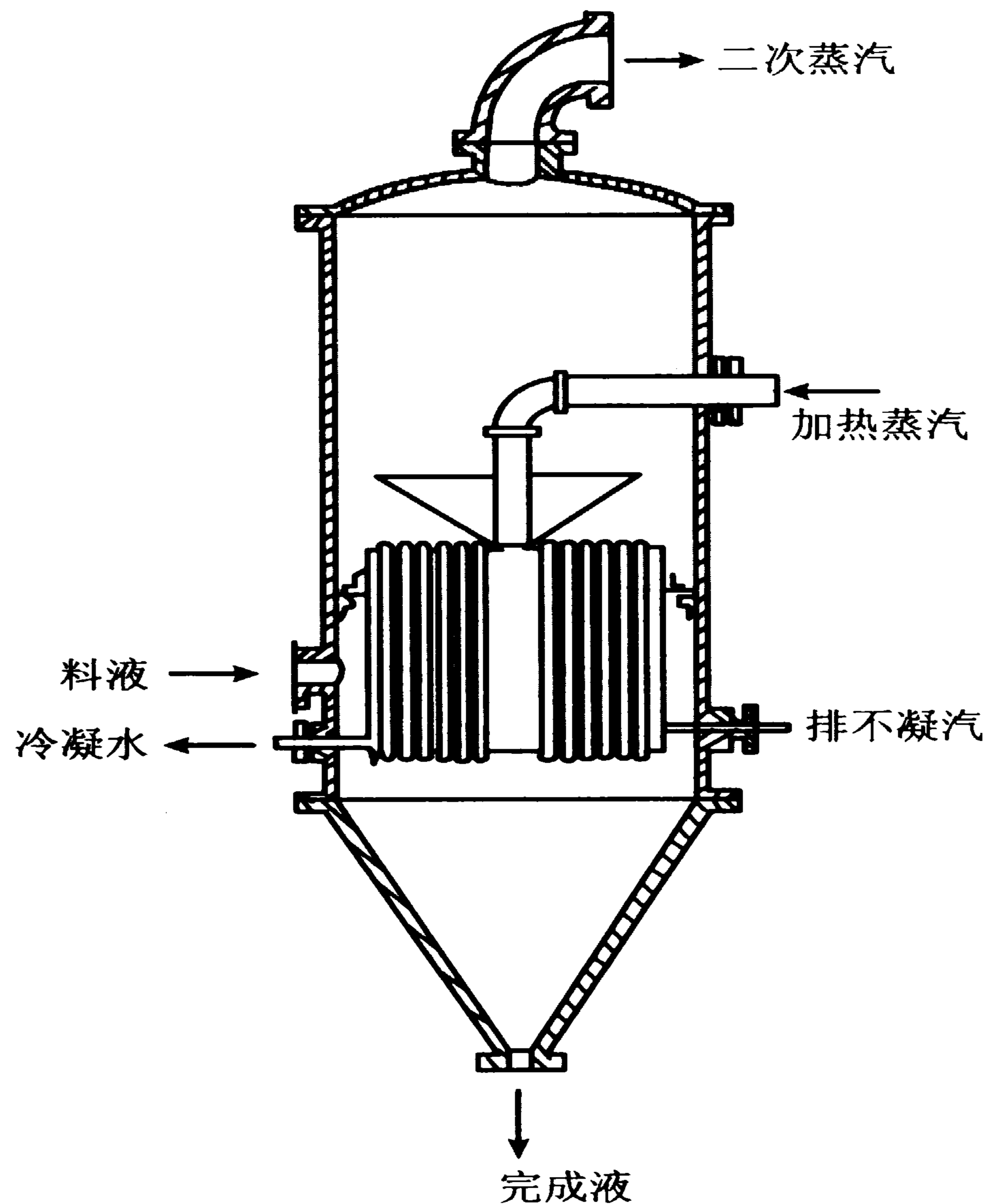
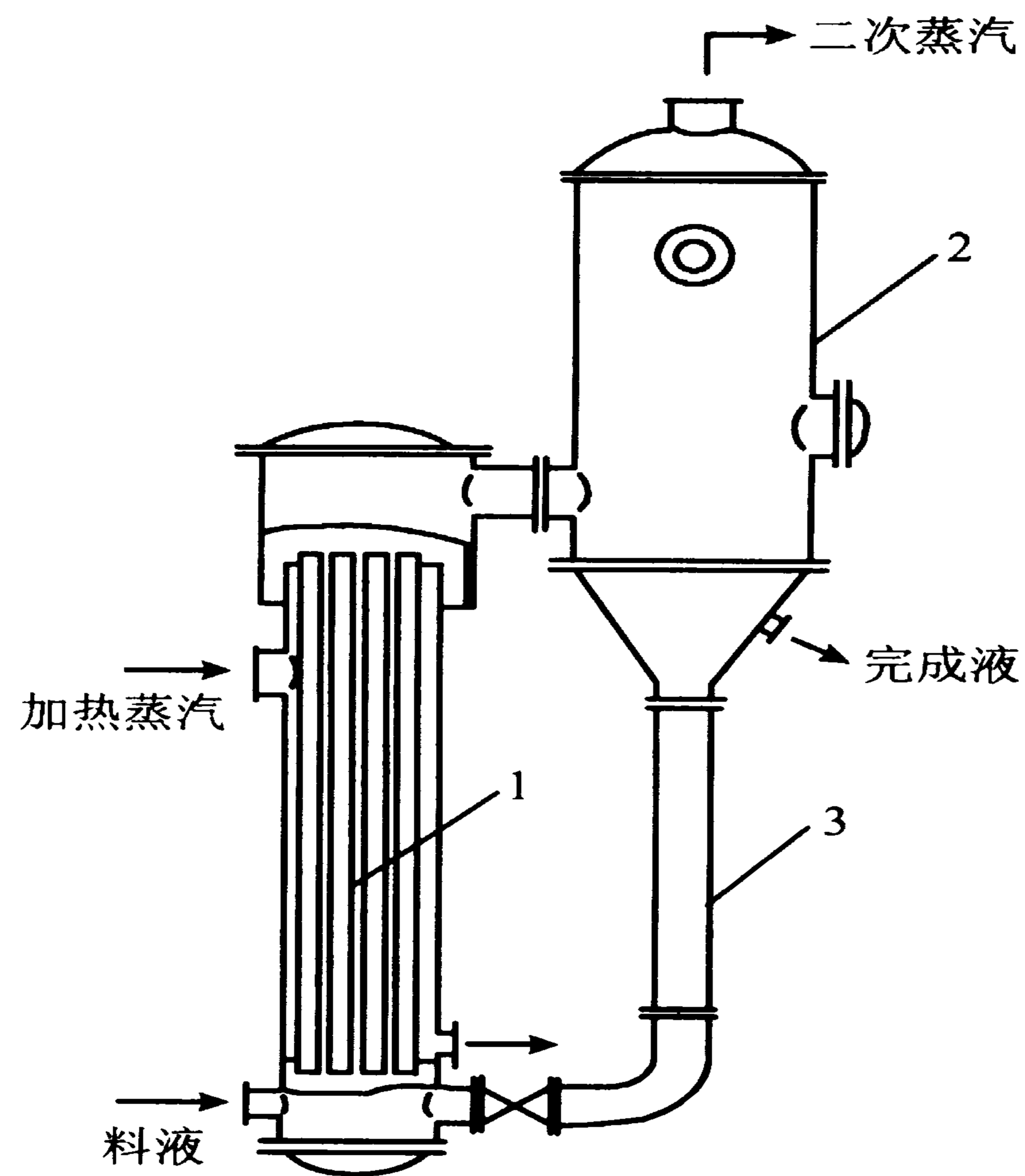


图 11-9 悬筐式蒸发器

(3) 外加热式蒸发器 图 11-10 所示的为外加热式蒸发器，这种蒸发器的加热管较长，其长径之比为 50~100。由于循环管内的溶液未受蒸汽加热，其密度较加热管内的大，因此形成溶液沿循环管下降而沿加热管上升的循环运动，循环速度可达 1.5 m/s。

(4) 强制循环蒸发器 前述各种蒸发器都是由于加热室与循环管内液体间的密度差而产生溶液的自然循环运动，故均属于自然循环型蒸发器，它们的共同不足之处是溶液的循环速度较低，传热效果欠佳。在处理粘度大、易结垢或易结晶的溶液时，可采用图 11-11 所示的强制循环蒸发器。这种蒸发器内的溶液是利用外加动力进行循环的，图 11-11 中表示用泵迫使溶液沿一个方向以 2~5 m/s 的速

度通过加热管。这种蒸发器的缺点是动力消耗大（通常为 $0.4 \sim 0.8 \text{ kW/m}^2$ 传热面），因此使用这种蒸发器时，加热面积受到一定限制。



1. 加热室 2. 分离室 3. 循环管

图 11-10 外加热式蒸发器

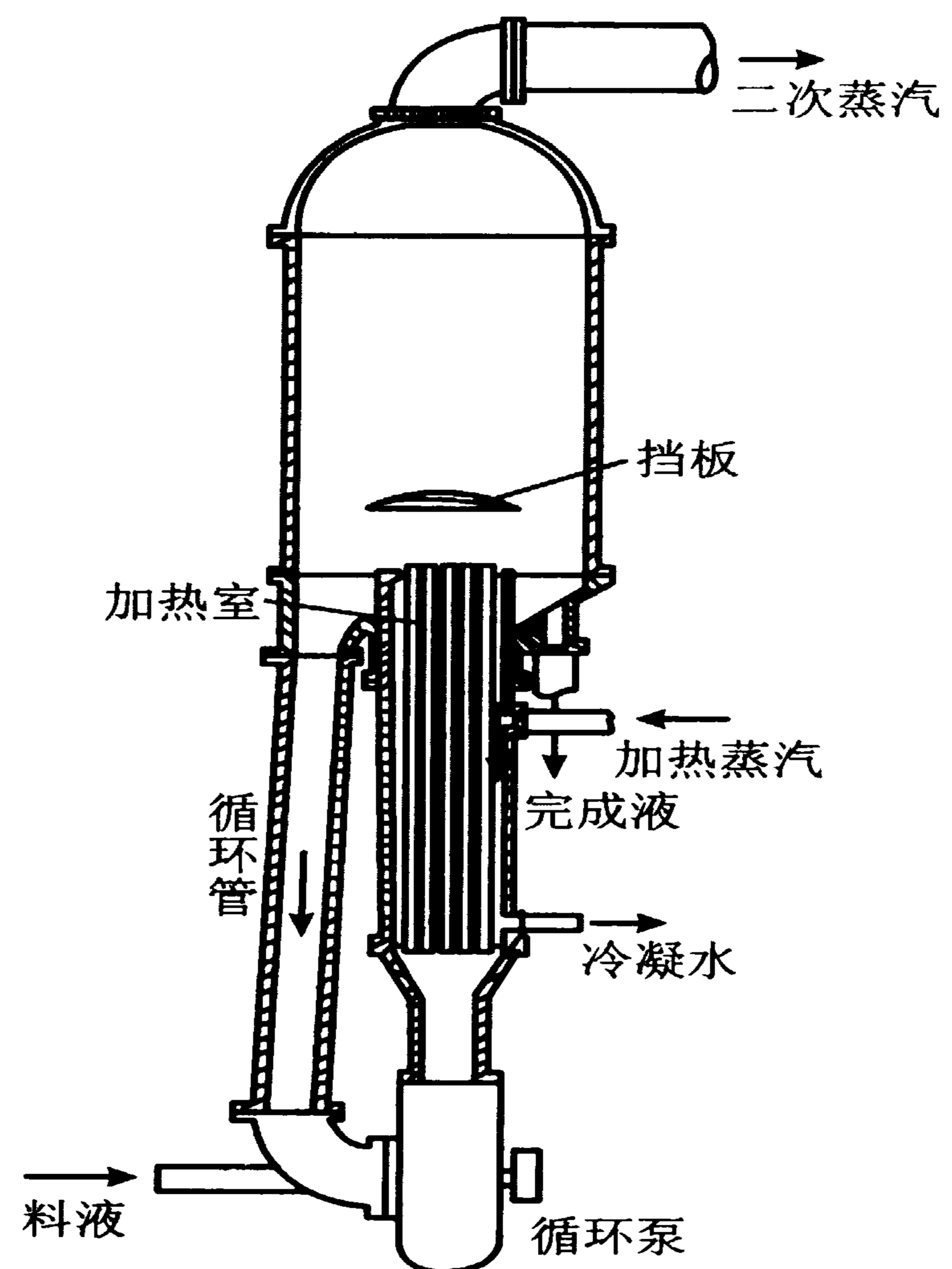


图 11-11 强制循环蒸发器

1.5.1.2 膜式（单程型）蒸发器

上述各种蒸发器的主要缺点是加热室内滞料量大，致使物料在高温下停留时间长，特别不适于处理热敏性物料。在膜式蒸发器内，溶液只通过加热室一次即可浓缩到需要的浓度，停留时间仅为数秒钟。操作过程中溶液沿加热管壁呈传热效果最佳的膜状流动。

(1) 升膜蒸发器 升膜蒸发器的结构如图 11-12 所示，加热室由单根或多根垂直管组成，加热管长径之比为 $50 \sim 100$ ，管径在 $25 \sim 50 \text{ mm}$ 之间。原料液经预热达到沸点或接近沸点后，由加热室底部引入管内，为高速上升的二次蒸汽带动，沿壁面边呈膜状流动边进行蒸发，在加热室顶部可达到所需的浓度，完成液由分离器底部排出。二次蒸汽在加热管内的速度不应小于 10 m/s ，一般为 $20 \sim 50 \text{ m/s}$ ，减压下可高达 $100 \sim 160 \text{ m/s}$ 或更高。

若将常温下的液体直接引入加热室，则在加热室底部必有一部分传热面用来

加热溶液使其达到沸点后才能汽化，溶液在这部分壁面上不能呈膜状流动，而在各种流动状态中，传热效果又以膜状流动效果最好，故溶液应预热到沸点或接近沸点后再接入蒸发器。

这种蒸发器适用于处理蒸发量较大的稀溶液以及热敏性或易生泡的溶液；不适用于处理高粘度、有晶体析出或易结垢的溶液。

(2) 降膜蒸发器 若蒸发浓度或粘度较大的溶液，可采用如图 11-13 所示的降膜蒸发器，它的加热室与升膜蒸发器类似。原料液由加热室顶部加入，经管端的液体分布器均匀地流入加热管内，在溶液本身的重力作用下，溶液沿管内壁呈膜状下流，并进行蒸发。为了使溶液能在壁上均匀布膜，且防止二次蒸汽由加热管顶端直接窜出，加热管顶部必须设置加工良好的液体分布器。图 11-14 所示为 3 种最常用的液体分布器。图 11-14 (a) 的分布器为螺旋形沟槽的圆柱体；图 11-14 (b) 的分布器下端为圆锥体，且底面为凹面，以防止沿锥体斜面下流的液体向中央聚集；图 11-14 (c) 的分布器是将管端周边加工成齿缝形。

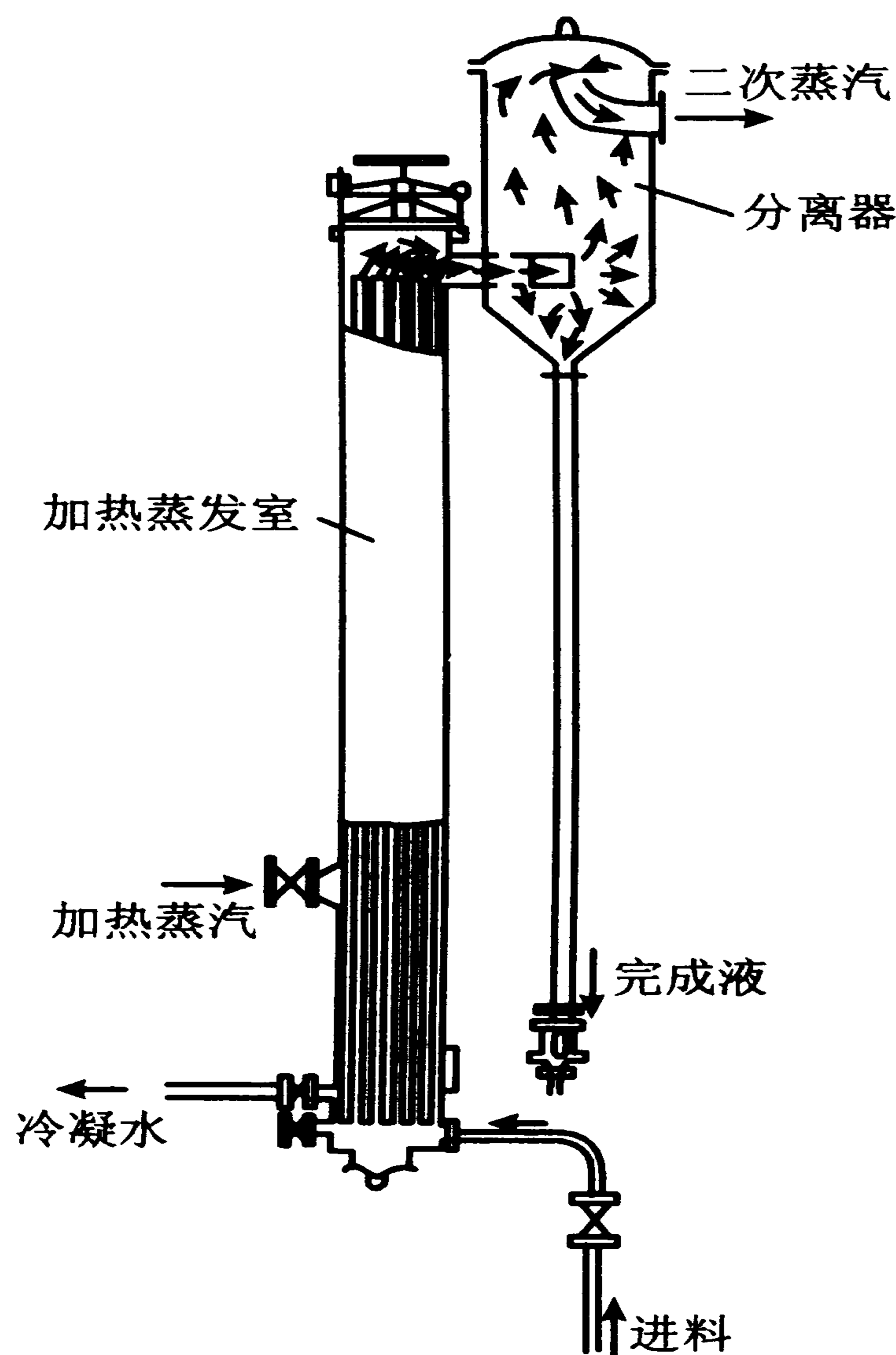


图 11-12 升膜蒸发器

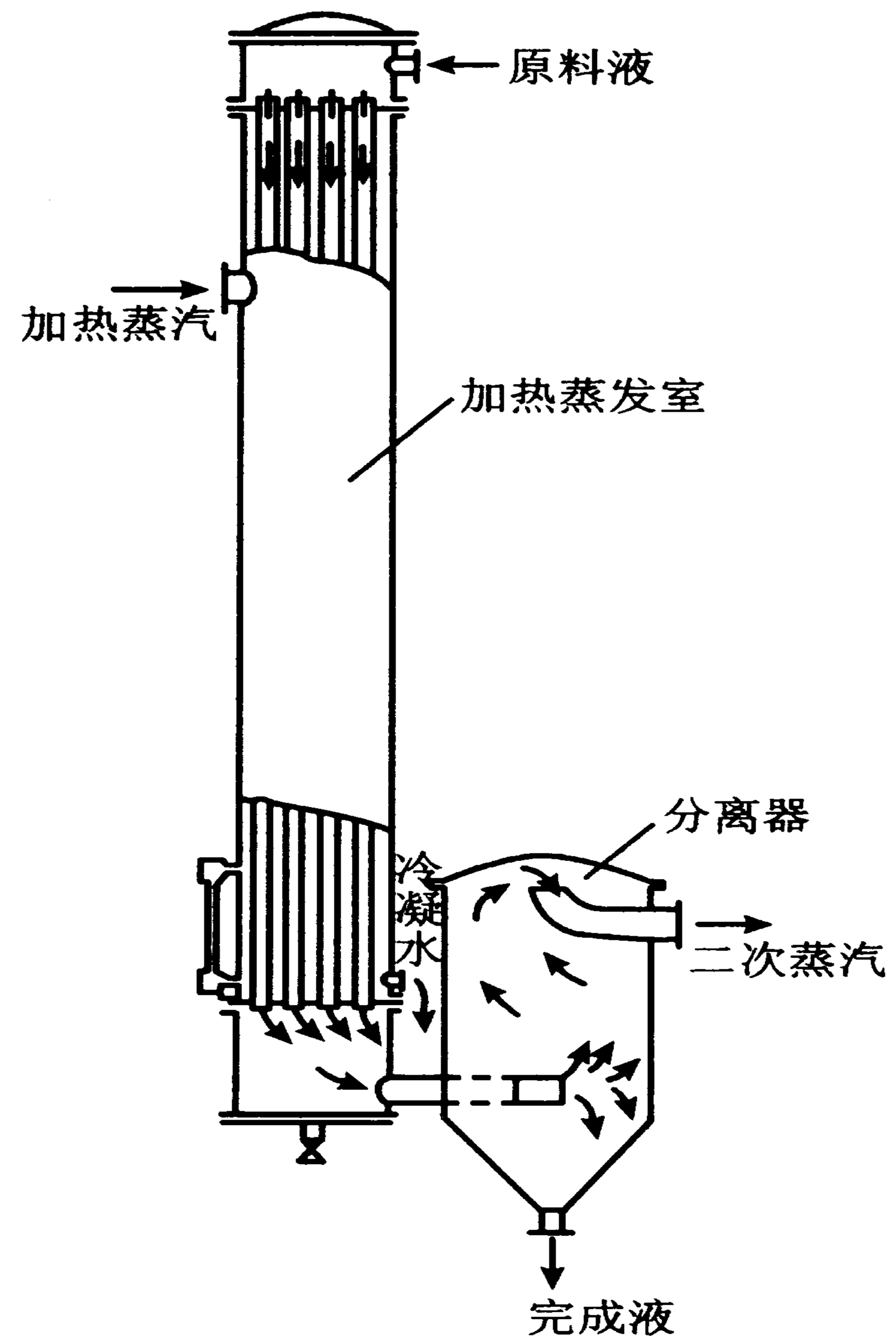


图 11-13 降膜蒸发器

降膜蒸发器也适用于处理热敏性物料，但不适用于处理易结晶、易结垢或粘度特大的溶液。

(3) 升-降膜蒸发器 升-降膜蒸发器是由升膜管束和降膜管束组合而成。蒸发器的底部封头内有一隔板，将加热管束均分为二。原料液在预热器中加热达到或接近沸点后，引入升膜加热管束的底部，汽、液混合物经管束自顶部流入降膜加热管中，然后转入分离器，完成液由分离器底部取出。溶液在升膜和降膜管束内的布膜及操作情况分别与前述的升膜及降膜蒸发器内的情况完全相同。

升-降膜蒸发器一般用于浓缩过程中粘度变化大的溶液；或厂房高度有一定限制的场所。若蒸发过程中溶液的粘度变化大，推荐采用常压操作。

(4) 刮板搅拌薄膜蒸发器 刮板搅拌薄膜蒸发器的结构如图 11-15 所示，加热管是一根垂直的空心圆管，圆管外有夹套，内通加热蒸汽。圆管内装有可以旋转的搅拌叶片，叶片边缘与管内壁的间隙为 $0.25 \sim 1.5 \text{ mm}$ 。原料液沿切线方向进入管内，由于受离心力、重力以及叶片的刮带作用，在管壁上形成旋转下降的薄膜，并不断地被蒸发，完成液由底部排出。

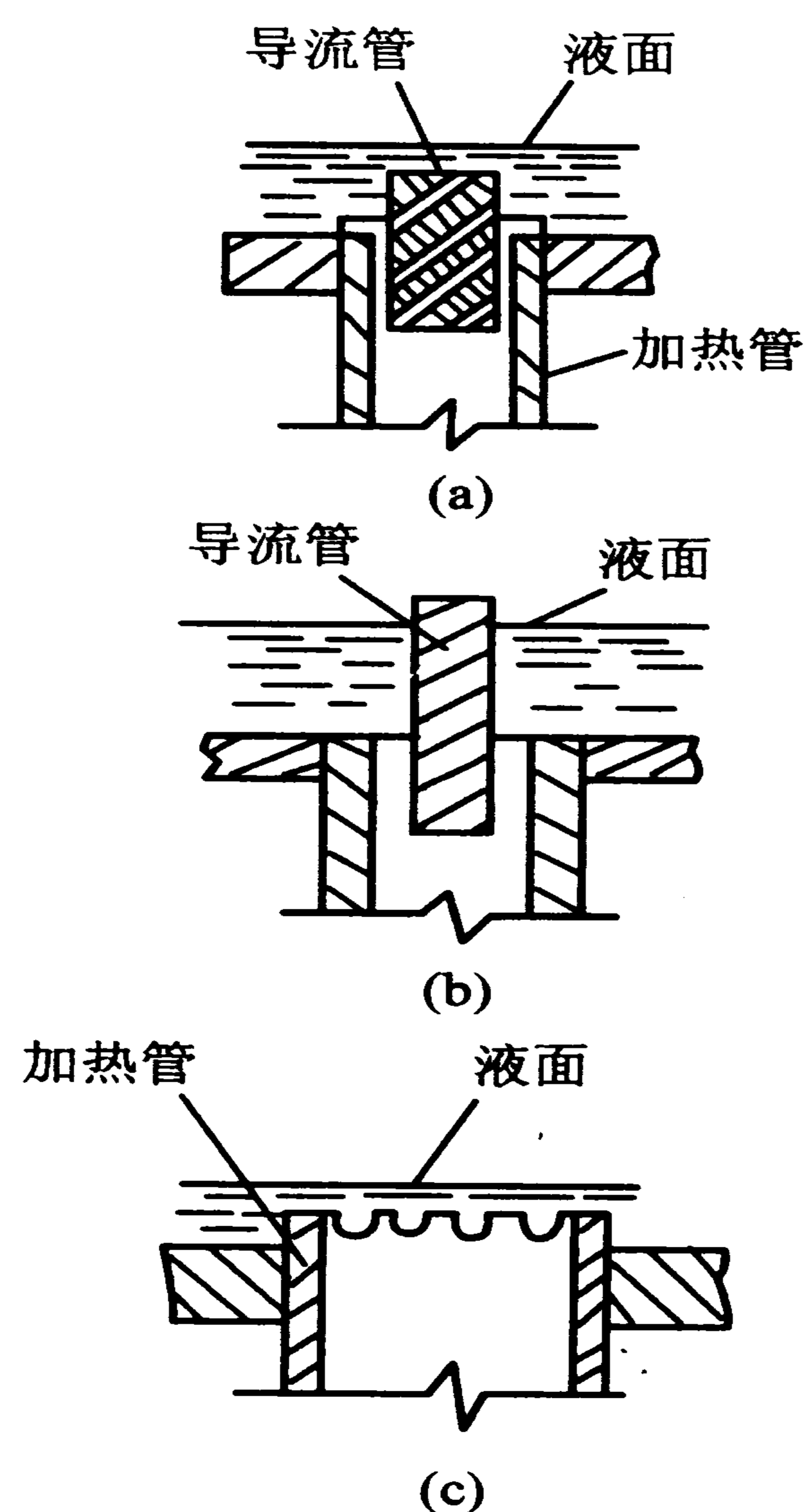


图 11-14 液体分布器

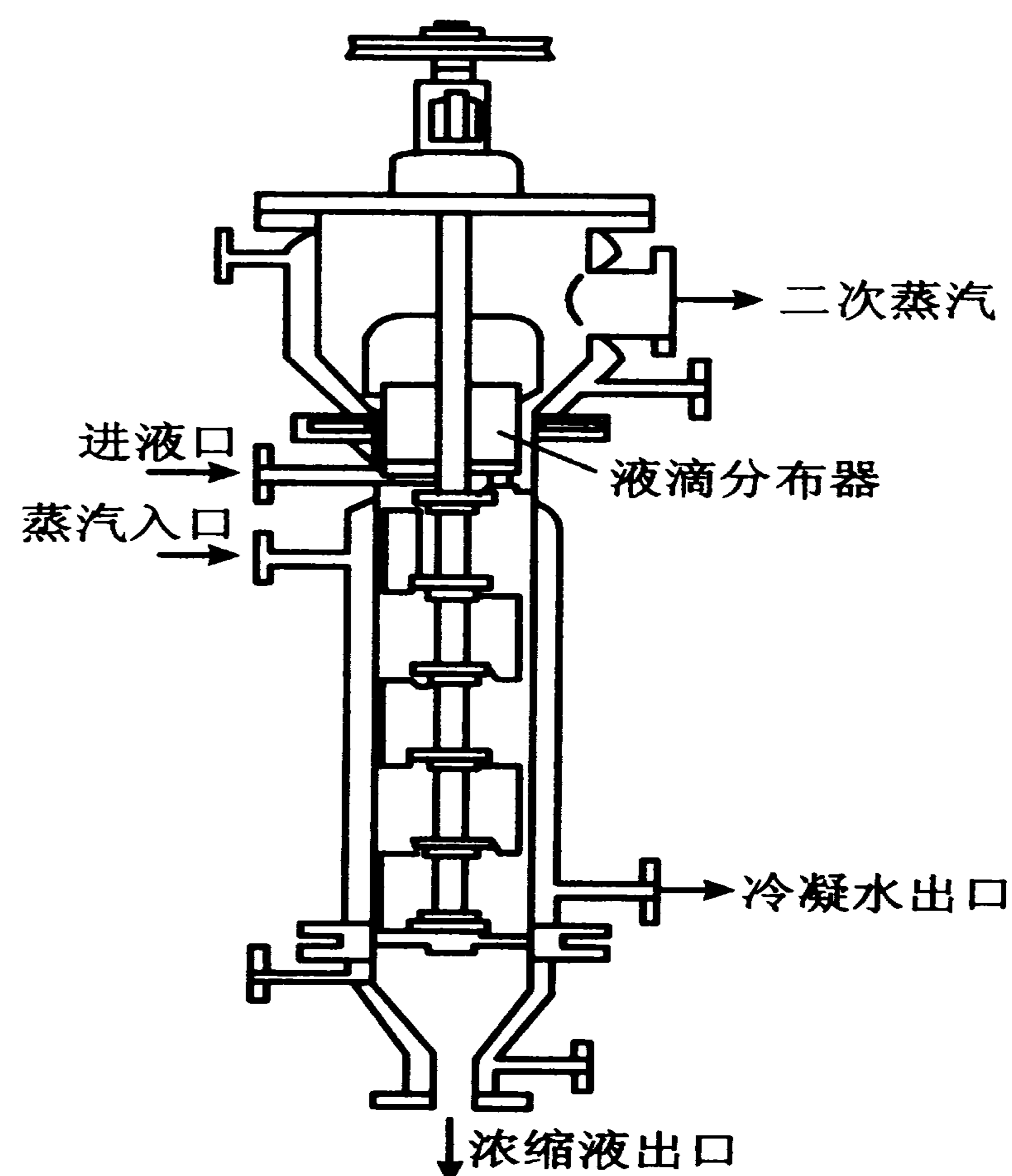


图 11-15 刮板式蒸发器

刮板薄膜蒸发器是利用外加动力成膜的单程蒸发器，故适用于高粘度、易结晶、易结垢或热敏性溶液的蒸发。缺点是结构复杂、动力耗费大（约为 3 kW/m^2 传热面）、传热面积较小（一般为 $3\sim 4 \text{ m}^2/\text{台}$ ），处理能力不大。

1.5.2 蒸发器的选用

设计蒸发器之前，必须根据任务对蒸发器的型式有恰当的选择。一般选型时应考虑以下因素：

(1) 溶液的粘度 蒸发过程中溶液粘度变化的范围是选型首先要考虑的因素，各类蒸发器适用于溶液粘度的范围见表 11-4。

表 11-4 蒸发器的主要性能

蒸发器型式	造价	总传热系数		溶液在管内流速/ (m/s)	停留时间	完成液浓度能否恒定	浓缩比	处理量	对溶液性质的适应性					
		稀溶液	高粘度						稀溶液	高粘度	易生泡沫	易结垢	热敏性	有结晶析出
标准型	最廉	良好	低	0.1~0.5	长	能	良好	一般	适	适	适	尚适	尚适	稍适
悬筐式	较高	较好	低	1~1.5	长	能	良好	一般	适	适	适	尚适	尚适	适
外加热式 (自然循环)	廉	高	良好	0.4~1.5	较长	能	良好	较大	适	尚适	较好	尚适	尚适	稍适
强制循环	高	高	高	2.0~3.5	—	能	良好	大	适	好	好	适	尚适	适
升膜式	廉	高	良好	0.4~1.0	短	较难	高	大	适	尚适	好	尚适	良好	不适
降膜式	廉	良好	高	0.4~1.0	短	尚能	高	大	较适	好	适	不适	良好	不适
刮板式	最高	高	高	—	短	尚能	高	较小	较适	好	较好	不适	良好	不适

(2) 溶液的热稳定性 长时间受热易分解、易聚合以及易结垢的溶液蒸发时，应采用滞料量少、停留时间短的蒸发器。

(3) 有晶体析出的溶液 对蒸发时有晶体析出的溶液应采用外加热式蒸发器或强制循环蒸发器。

(4) 易发泡的溶液 易发泡的溶液在蒸发时会生成大量层层重叠不易破碎的泡沫，充满了整个分离室后即随二次蒸汽排出，不但损失物料，而且污染冷凝器。蒸发这种溶液宜采用外加热式蒸发器、强制循环蒸发器或升膜蒸发器。若将

中央循环管蒸发器和悬筐蒸发器的分离室设计大一些，也可用于这种溶液的蒸发。

(5) 有腐蚀性的溶液 蒸发腐蚀性溶液时，加热管应采用特殊材质制成，或内壁衬以耐腐蚀材料。

(6) 易结垢的溶液 无论蒸发何种溶液，蒸发器长久使用后，传热面上总会有污垢生成。垢层的导热系数小，因此对易结垢的溶液，应考虑选择便于清洗和溶液循环速度大的蒸发器。

(7) 溶液的处理量 溶液的处理量也是选型应考虑的因素。要求传热面大于 10 m^2 时，不宜选用刮板搅拌薄膜蒸发器，要求传热面在 20 m^2 以上时，宜采用多效蒸发操作。

总之，应视具体情况，选用适宜的蒸发器，表 11-4 列出常见蒸发器的一些性能，以供参考。

在食品浓缩中，制品的热敏性和粘度是极为重要的问题。此外，食品中的蛋白质、糖类也容易发生结焦、结垢，从而使传热系数下降。因此除必须考虑清洗问题外，应根据物料的特性确定传热温差。

1.5.3 蒸发器的辅助装置

蒸发器的辅助装置主要包括除沫器、冷凝器和形成真空的装置，各种辅助装置简述于下。

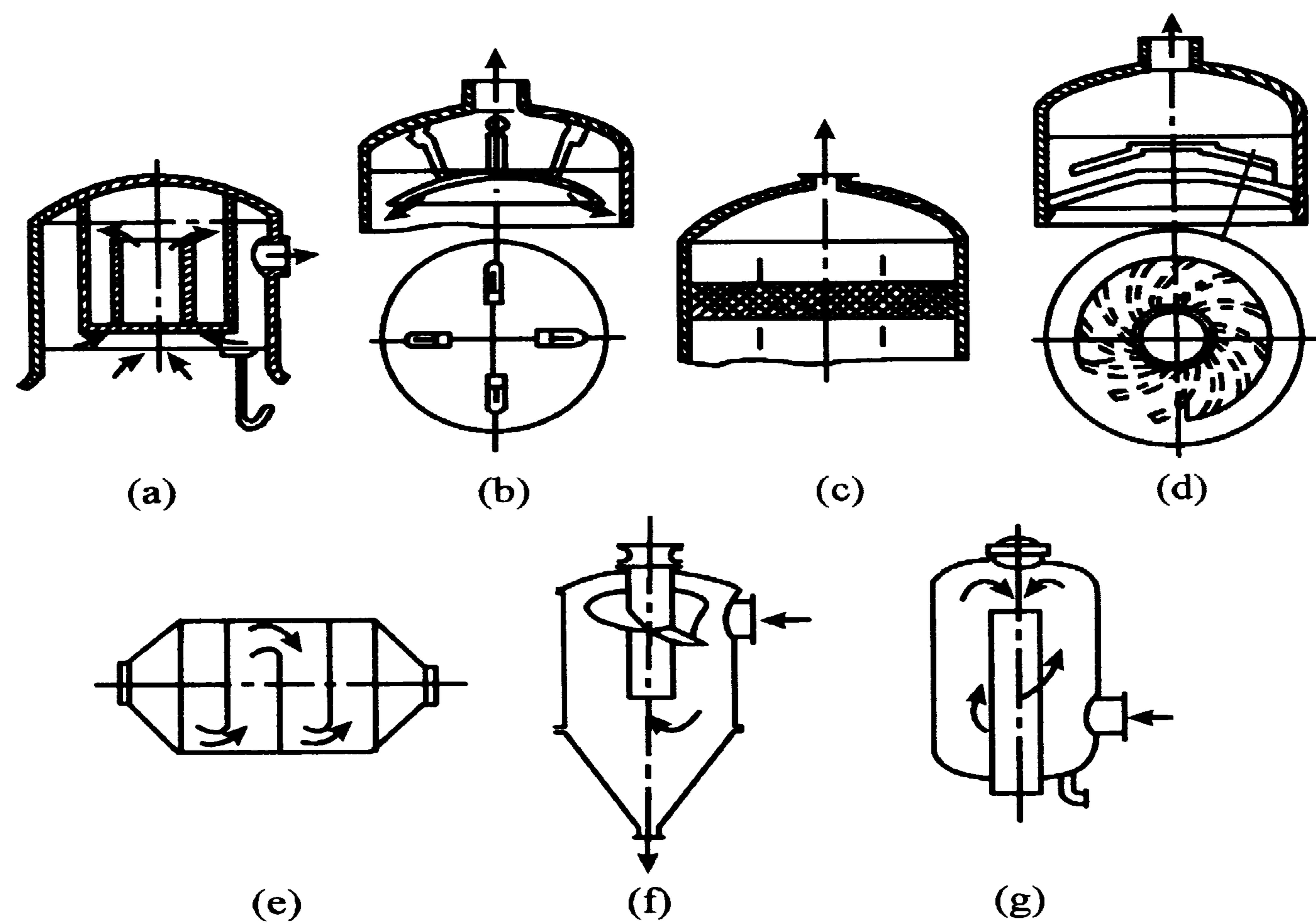
1.5.3.1 除沫器

蒸发操作时，二次蒸汽中夹带着大量的液体，虽然在分离室中进行了分离，但是为了防止损失有用的产品或污染冷凝液体，应设法减少夹带的液沫，因此在蒸汽出口附近设置除沫装置。除沫器的形式很多，图 11-16 所示的为经常采用的形式。图 11-16 中(a)~(d)可直接安装在蒸发器的顶部，后面几种安装在蒸发器外部。

1.5.3.2 冷凝器和真空装置

在蒸发操作中，当二次蒸汽为有价值的产品而需要回收，或会严重污染冷却水时，应采用间壁式冷凝器；否则采用汽、液直接接触的混合式冷凝器，如干式逆流高位混合式冷凝器。

当蒸发器采用减压操作时，无论用哪一种冷凝器，均需要在冷凝器后安装真空装置，不断地抽出冷凝液中的不凝性气体，以维持蒸发操作所需要的真空度。常用的真空装置有喷射泵、往复式真空泵及水环式真空泵等。



(a)折流式除沫器 (b)球形除沫器 (c)金属丝网除沫器
 (d)离心式除沫器 (e)冲击式除沫器 (f)旋风式除沫器
 (g)离心式分离器

图 11-16 除沫器

2 结晶

结晶是从液相或气相生成形状一定、分子（或原子、离子）有规则排列的晶体的现象，即结晶可以从液相或气相中生成，但工业结晶操作主要以液体原料为对象。显然，结晶是新相生成的过程，是利用溶质之间溶解度的差别进行分离纯化的一种扩散分离操作。结晶的形成需在严密控制的操作条件下进行。与其他分离的单元操作相比，结晶过程具有如下特点：①能从杂质含量相当多的溶液或多组分的熔融混合物中产生纯净的晶体。对于许多使用其他方法难以分离的混合物系，例如分子异构体混合物、共沸物系、热敏性物系等，采用结晶分离往往更为有效。②能量消耗少，操作温度低，对设备材质要求不高，一般亦很少有“三废”排放，有利于环境保护。③结晶产品包装、运输、储存或使用都很方便。

本节从结晶的基本原理入手，介绍结晶的形成（成核）和生长动力学，结晶操作及结晶器概况。

2.1 结晶原理

2.1.1 基本概念

2.1.1.1 晶体的性状和几何结构

晶体的性状：晶体是内部结构中质点元（原子、离子、分子）作三维有序规则排列的固态物质。如果晶体成长环境良好，则可形成有规则的多面体外形，称为结晶多面体，该多面体的表面称为晶面。晶体具有自发地成长为结晶多面体的可能性，即晶体经常以平面作为与周围介质的分界面，这种性质称为晶体的自范性。晶体中每一宏观质点的物理性质和化学组成以及每一宏观质点的内部晶格都相同，这种特性称为晶体的均匀性。晶体的这个特性保证了工业生产中晶体产品的高纯度。另一方面，晶体的几何特性及物理效应一般说来常随方向的不同而表现出数量上的差异，这种性质称为各向异性。

晶体的几何结构：构成晶体的微观质点（分子、原子或离子）在晶体所占有的空间中按三维空间点阵规律排列，各质点间有力的作用，使质点得以维持在固定的平衡位置，彼此之间保持一定距离，晶体的这种空间结构称为晶格。晶体按其晶格结构可分为 7 个晶系，如图 11-17 所示，图中虚线为晶轴。对于一种晶体物质，可以属于某一种晶系，亦可能是两种晶系的过渡体。

通常所说的晶系是指晶体的宏观外部形状，它受结晶条件或所处的物理环境（如温度、压强等）的影响比较大，对于同一种物质，即使基本晶系不变，晶形也可能不同，以六方晶体为例，它可以是短粗形、细长形，或带有六角薄片状，甚至呈多棱针状。

2.1.1.2 结晶过程

溶质从溶液中结晶出来，要经历两个步骤。首先要产生被称为晶核的微小晶粒作为结晶的核心，这个过程称为成核。然后晶核长大，成为宏观的晶体，这个过程称为晶体成长。无论是成核过程还是晶体成长过程，都必须以浓度差即溶液的过饱和度作为推动力。溶液过饱和度的大小直接影响成核和晶体成长过程的快慢，而这两个过程的快慢又影响着晶体产品的粒度分布，因此，过饱和度是结晶过程中一个极其重要的参数。

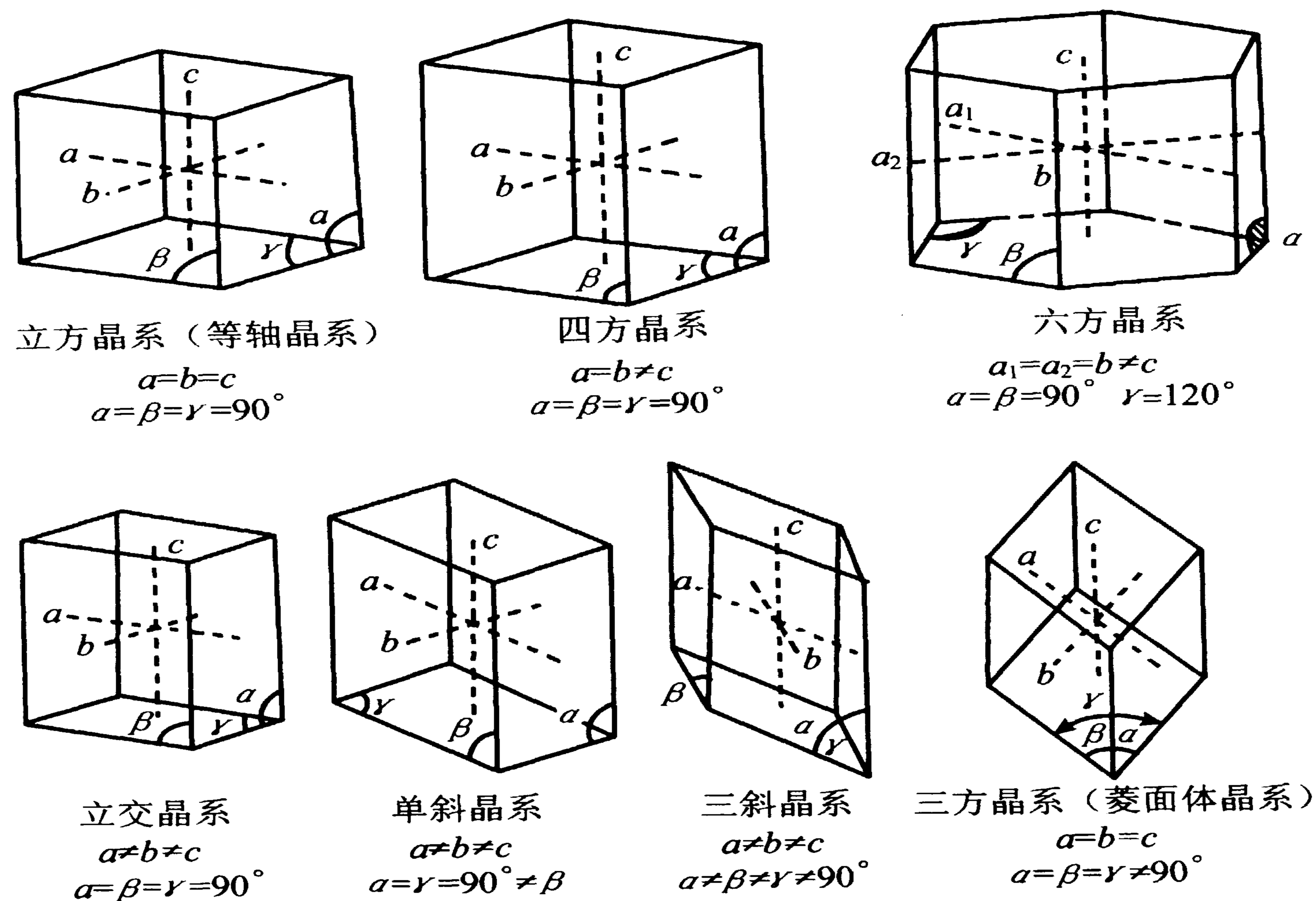


图 11-17 7 种晶系

溶液在结晶器中结晶出来的晶体和剩余的溶液所构成的混悬物称为晶浆，去除悬浮于其中的晶体后剩下的溶液称为母液。结晶过程中，含有杂质的母液会以表面粘附和晶间包藏的方式夹带在固体产品中。工业上，通常在对晶浆进行固液分离以后，再用适当的溶剂对固体进行洗涤，以尽量除去由于粘附和包藏母液所带来的杂质。

2.1.1.3 晶体的粒度分布

粒度分布是晶体产品的一个重要的质量指标，它是指不同粒度的晶体质量（或粒子数目）与粒度的分布关系。通常通过筛分法（或粒度仪）加以测定，一般将筛分结果标绘为筛下（或筛上）累积质量百分率与筛孔尺寸的关系曲线。但更简便的方法是以中间粒度和变异系数来描述粒度分布，此处不作详述，应用时可查阅有关专著。

2.1.1.4 相平衡与溶解度

向恒温溶剂（如水）中加入溶解性固体溶质，溶质在溶剂中发生溶解现象，溶剂中溶质的浓度不断上升。如果固体溶质的加入量与溶剂相比足够多，一定时

间后，溶剂中溶质的浓度不再升高，而此时尚有固体溶质存在，即固体溶解与析出的量相等，净结果是既无溶解也无析出，此时固体与其溶液达到相平衡。这时溶液中的溶质浓度称为该溶质的溶解度或饱和浓度，该溶液称为该溶质的饱和溶液。溶解度（饱和浓度）的单位有多种，在结晶操作中常用单位质量（或体积）溶剂中溶质的质量表示（如 g/100 g）。溶解度是温度的函数，因此，溶质在特定溶剂中的溶解度常用温度—溶解度曲线表示，该曲线又称饱和曲线。

大多数物质的溶解度随温度的升高显著增大，也有一些物质的溶解度对温度的变化不敏感，少数物质（如螺旋霉素）的溶解度随温度升高而显著下降。此外，溶剂的组成（例如，有机溶剂与水的比例、其他组分、pH 和离子强度等）对溶解度亦有显著影响。

物质的溶解度特征对于结晶方法的选择起决定性的作用。对于溶解度随温度变化敏感的物质，适合用变温结晶方法分离；对于溶解度随温度变化缓慢的物质，适合用蒸发结晶法分离等。另外，根据在不同温度下的溶解度数据还可计算出结晶过程的理论产量。

图 11-18 为蔗糖水溶液液—固系统的相图，纵坐标表示物系（蔗糖和水的混合物）的温度，横坐标表示糖液的浓度，则此坐标平面内任一点即表示此物系的一种状态。图中曲线 *AE* 称为冰点曲线，*BE* 称为溶解度曲线，而 *E* 点称为低共熔点。曲线 *AE* 和 *BE* 的上方区域为溶液区域，曲线 *AE* 的下方为冰和溶液两相共存的区域，而 *BE* 的下方则为蔗糖晶体和溶液两相共存的区域。

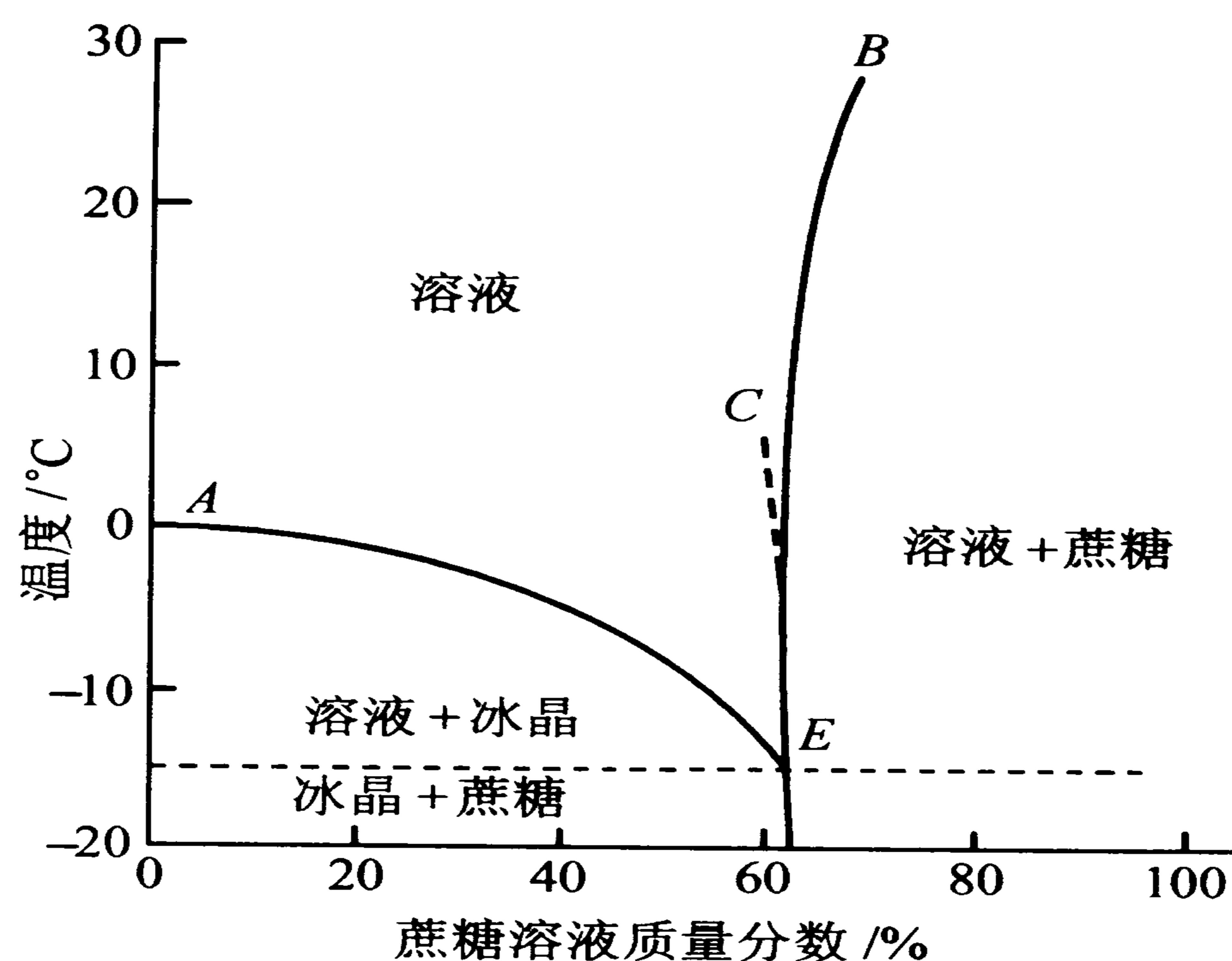


图 11-18 蔗糖溶液的相图

2.1.1.5 过饱和溶液与介稳区

浓度恰好等于溶质的溶解度，即达到固、液相平衡时的溶液称为饱和溶液。溶液含有超过饱和量的溶质，则称为过饱和溶液。同一温度下，过饱和溶液与饱和溶液的浓度差称为过饱和度。溶液的过饱和度是结晶过程的推动力。将一个完全纯净的溶液在不受任何扰动（无搅拌、无震荡）及任何刺激（无超声波等作用）的条件下缓慢降温，就可以得到过饱和溶液。过饱和溶液在热力学上是不稳定的。但是如果不去扰动它，任其保持平静状态，则它可在一个相当长的时间内保持过饱和状态而不变，这状态称之为介稳状态。

溶液的过饱和度与结晶的关系可用图 11-19 表示。图中 AB 线为具有正溶解度特性的溶解度曲线， CD 线表示溶液过饱和且能自发产生晶核的浓度曲线，称为超溶解度曲线。这两条曲线将浓度—温度图分为 3 个区域。 AB 线以下的区域是稳定区，在此区中溶液尚未达到饱和，因此没有结晶的可能。 AB 线以上是过饱和区，此区又分为两部分： AB 线和 CD 线之间的区域称为介稳区，在这个区域内，不会自发地产生晶核，但如果在溶液中加入晶种（在过饱和溶液中人为地加入的小颗粒溶质晶体），这些晶种就会长大； CD 线以上的区域是不稳区，在此区域中，溶液能自发地产生晶核。此外，大量的研究工作证实，一个特定物系只有一条确定的溶解度曲线，但超溶解度曲线的位置却要受很多因素的影响，例如有无搅拌、搅拌强度大小、有无晶种、晶种大小与多寡、冷却速率快慢等，因此应将超溶解度曲线视为一簇曲线。

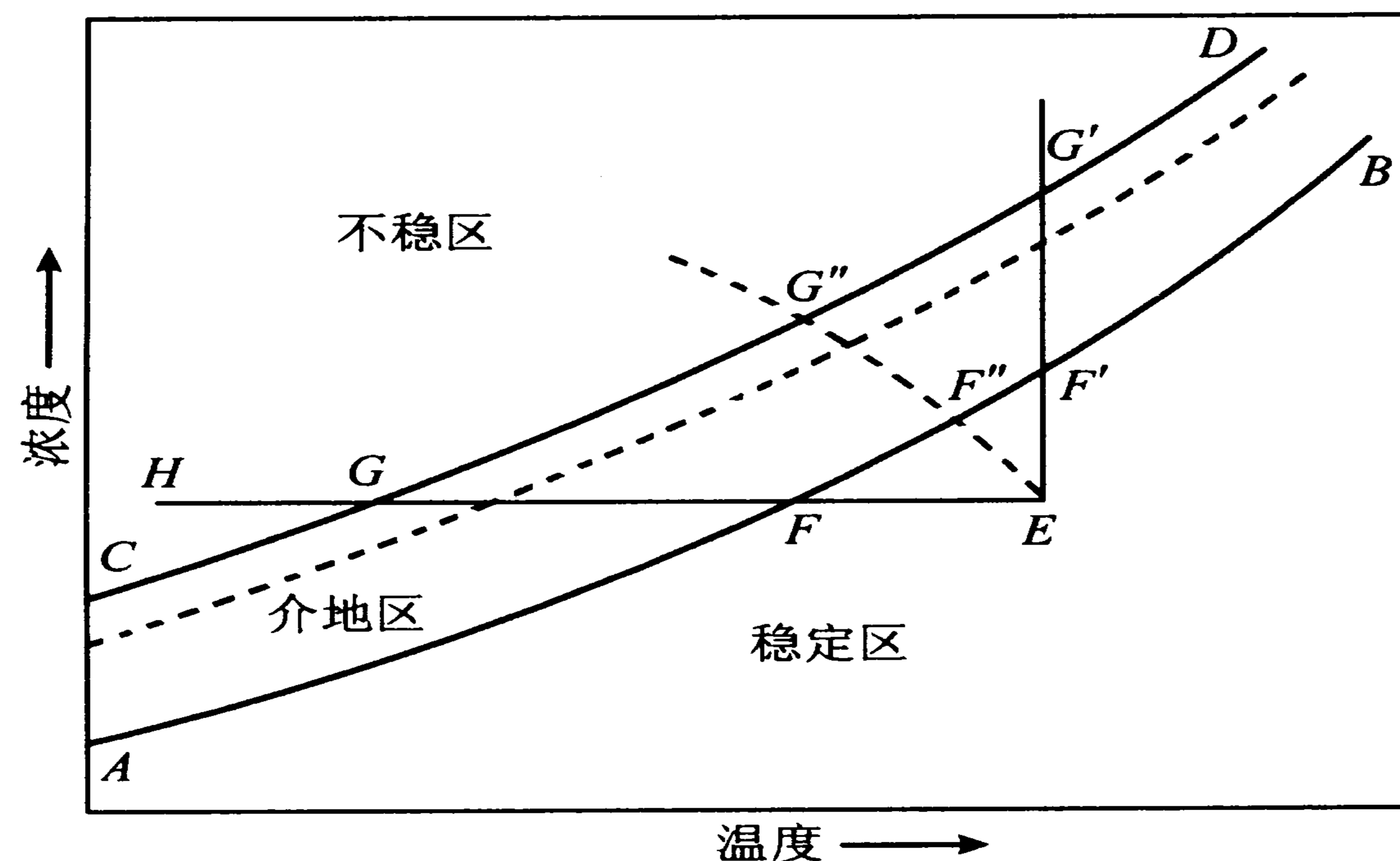


图 11-19 溶液的过饱和与超溶解度曲线

图 11-19 中初始状态为 E 的洁净溶液, 分别通过冷却法、蒸发法或真空绝热蒸发法进行结晶, 所经途径相应为 EFH 、 $EF'G'$ 及 $EF''G''$ 。

2.1.2 结晶过程

2.1.2.1 晶核的形成

晶核是过饱和溶液中新生成的微小晶体粒子, 是晶体成长过程必不可少的核心。在晶核形成之初, 快速运动的溶质质点相互碰撞结合成线体单元, 线体单元增大到一定程度后可称为晶胚。晶胚极不稳定, 有可能继续长大, 也有可能重新分解为小线体或单个质点。当晶胚成长到足够大, 能与溶液建立热力学平衡时就可称之为晶核。晶核的大小粗估为数十纳米至几微米。成核方式可分为初级成核和二次成核两种。

在没有晶体存在的条件下自发产生晶核的过程称为初级成核。初级成核可分为非均相初级成核和均相初级成核。前已述及, 洁净的过饱和溶液进入介稳区时, 还不能自发地产生晶核, 只有进入不稳区后, 溶液才能自发地产生晶核。这种在均相过饱和溶液中自发产生晶核的过程称为均相初级成核。实际上溶液中常常难以避免有外来固体杂质颗粒, 如大气中的灰尘或其他人为引入的固体粒子, 这些杂质粒子对初级成核过程有诱导作用。这种在非均相过饱和溶液中自发产生晶核的过程称为非均相初级成核。

在已有晶体存在的条件下产生晶核的过程称为二次成核。目前人们普遍认为二次成核的机理主要是流体剪应力成核及接触成核。剪应力成核是指过饱和溶液以较大的流速流过正在成长中的晶体表面时, 在流体边界层存在的剪应力能将一些附着于晶体之上的粒子扫落, 而成为新的晶核。接触成核是指当晶体与其他固体物接触时所产生的晶体表面的碎粒成为新的晶核。在结晶器中晶体与搅拌桨、器壁或挡板之间的碰撞, 以及晶体与晶体之间的碰撞都有可能发生这种接触成核。接触成核的几率往往大于剪应力成核。

相对二次成核, 初级成核速率大得多, 而且对过饱和变化非常敏感, 很难将它控制在一定的水平。因此, 除了超细粒子制造外, 一般结晶过程都要尽量避免发生初级成核, 而应以二次成核作为晶核的来源。

晶核的形成速率, 可用下列经验式描述, 即成核速率 dN/dt 为:

$$\frac{dN}{dt} = k_n (c - c_s)^i = B \quad (11-44)$$

式中: N 为晶核数; c , c_s 为溶液中的溶质浓度和溶液的饱和浓度; B 为成核速

率； k_n ， i 均为实验常数。

$(c - c_s)$ 代表溶液的过饱和程度。可见，过饱和程度愈大，成核速率愈快，因而在不稳定区，晶核生成迅速。 k_n 及 i 取决于特定的溶质以及如搅拌等的物理因素。

2.1.2.2 晶体的成长

在过饱和溶液中已有晶体形成或加入晶种后，以过饱和度为推动力，溶质质点会继续一层层地在晶体表面有序排列，晶体将长大，这个过程称为晶体成长。按照扩散学说，晶体成长过程是由下列三个步骤组成的：①待结晶溶质借扩散作用穿过靠近晶体表面的静止液层，从溶液中转移至晶体表面。②到达晶体表面的溶质嵌入晶面，使晶体长大，同时放出结晶热。③放出来的结晶热传导至溶液中。

第一步扩散过程必须有浓度差作为推动力。第二步为表面反应过程，它是溶质质点在晶体空间晶格上排列而组成有规则结构的过程。由于大多数物系的结晶热数值不大，对整个结晶过程的影响可以忽略不计。因此结晶过程的控制步骤一般是扩散过程或表面反应过程，具体为哪一过程主要取决于结晶过程的物理环境。

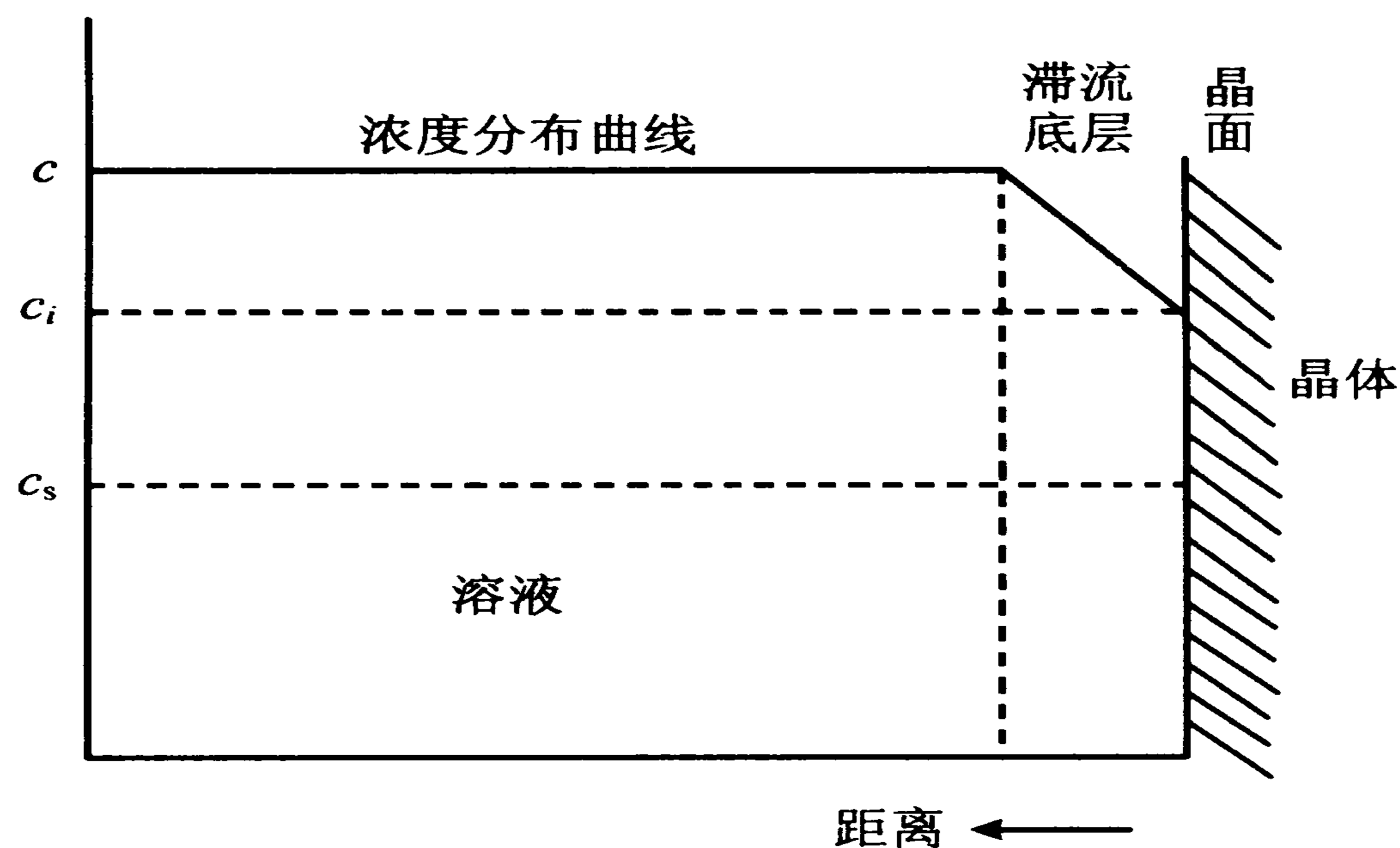


图 11-20 结晶附近的溶质浓度分布

如图 11-20 所示。扩散和表面结晶过程的速率可分别用下述方程式表达：

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_D = k_D A (c - c_i) \quad (11-45)$$

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_R = k_R A (c_i - c_s)^i \quad (11-46)$$

式中：A 为结晶面积，m²；G 结晶质量，kg；t 为时间，s；c 为母液溶质质量浓度，kg/m³；c_i 为晶体表面溶质质量浓度，kg/m³；c_s 为饱和质量浓度，kg/m³；i 为幂指数；D, R 分别为扩散和表面反应的下标；k_D, k_R 为扩散和表面结晶速率常数。

在拟稳态下，上述两式的左端相等，

$$\frac{dG}{dt} = k_0 A (c - c_s)^j \quad (11-47)$$

式中：k₀ 为综合生长速率常数；j 为幂指数。

当过饱和度较低时，式 (11-46) 和 (11-47) 中的幂指数 i = j = 1，则有：

$$\frac{dG}{dt} = k_0 A (c - c_s) \quad (11-47a)$$

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_R} \quad (11-48)$$

考虑结晶器内的结晶生长速率，式 (11-45) 至 (11-47) 中的 G 和 A 可分别用晶浆质量浓度 M (即结晶悬浮密度) 和结晶比表面积 a 代替。以式 (11-47a) 为例，则有：

$$\frac{dM}{dt} = k_0 a (c - c_s) \quad (11-47b)$$

扩散速率常数 k_D 是流速 (u) 的函数，因此，k₀ 也是流速的函数，流速越高，k₀ 值越大。在不同的流速下测定 k₀ 值，然后外插到流速无限大 (1/u = 0)，此时 1/k_D = 0，就可求出表面结晶速率常数 k_R 值。即在流速很高时，扩散的影响可忽略不计，结晶生长为表面反应速率控制，k₀ = k_R。这样求得的 k_R 值虽然不能严格反映表面结晶现象，但此 k_R 值对工业结晶过程的设计是有效的。表面结晶速率是温度的函数，温度越高，k_R 值越大。通过不同操作温度下的动力学实验可测定并回归 k_R 与温度之间的经验关联式，用于结晶过程的设计。

2.1.2.3 ΔL 定律

式 (11-47) 含有晶体表面积 A，而 A 在结晶生长过程中是不断改变的。因此，上述结晶生长速率方程使用很不方便。如果假定结晶生长过程中几何形状保持不变，即晶体在各个方向上的生长速率相同，保持几何相似性，则可用正立方

体的边长表示任何晶体的特性晶体长度，即：

$$l = \frac{6G_c}{\rho_c A_c} \quad (11-49)$$

式中： ρ_c 为晶体密度， kg/m^3 ； G_c 为单晶质量， kg ； A_c 为单晶表面积， m^2 。

如果晶体是边长为 s 的正方体，则：

$$G_c = \rho_c s^3, A_c = 6s^2$$

代入式 (11-49)，有 $l = s$ ，即正立方体的特性长度等于其边长。对于任何形状的晶体，其重量和表面积与特性长度 l 之间的关系为：

$$G_c = \rho_c \varphi_V l^3 \quad (11-50)$$

$$A_c = 6\varphi_A l^2 \quad (11-51)$$

式中 φ_V ， φ_A 为晶体的体积和表面积形状因子。

对于正方体晶体， $\varphi_V = \varphi_A = 1$ ，将式 (11-50) 和 (11-51) 代入式 (11-47) 得：

$$\frac{d}{dt}(\rho_c \varphi_V l^3) = 6\varphi_A l^2 k_0 (c - c_s)^j$$

$$\text{或} \quad \frac{dl}{dt} = \frac{2\varphi_A}{\rho_c \varphi_V} k_0 (c - c_s)^j \quad (11-52)$$

$$\text{所以} \quad \frac{dl}{dt} = U = k_U (c - c_s)^j \quad (11-52a)$$

$$k_U = \frac{2\varphi_A}{\rho_c \varphi_V} k_0 \quad (11-53)$$

式中： U 为结晶的线性生长速率； k_U 为线性生长速率常数。

如果 $j = 1$ ，则：

$$U = k_U (c - c_s) \quad (11-52b)$$

式 (11-52b) 表明，在同一溶液中 ($c - c_s$ 值一定)，对于几何形状相似的晶体，其线性生长速率与晶体粒径无关，这就是 ΔL 定律。

符合 ΔL 法则的不仅仅是不变形的晶体，而且是成长速度与大小无关的晶体。这意味着在上述速率方程中，随着晶体粒度不断增大，传质系数将始终保持不变，这是非常理想的情况。事实上，晶体成长速度和晶体粒度有关。不过在许多情况下，应用 ΔL 法则仍然相当准确，从而大大简化了工业上的计算。因此， ΔL 定律广泛应用于结晶生长速率的测定和结晶器的设计。

2.1.2.4 影响晶体生长的因素

如前所述，晶体成长速度与溶质向晶面的扩散作用和晶面上的晶析作用有关。这两种作用构成了结晶过程的双重阻力。当扩散阻力为控制因素时，增加固体和溶液之间的相对速度（例如加强搅拌）就会促进晶体的成长。参阅图 11-21。

温度对晶体成长也有影响，一般温度高时，可促进表面反应。晶体成长速度与温度的关系参阅图 11-22。

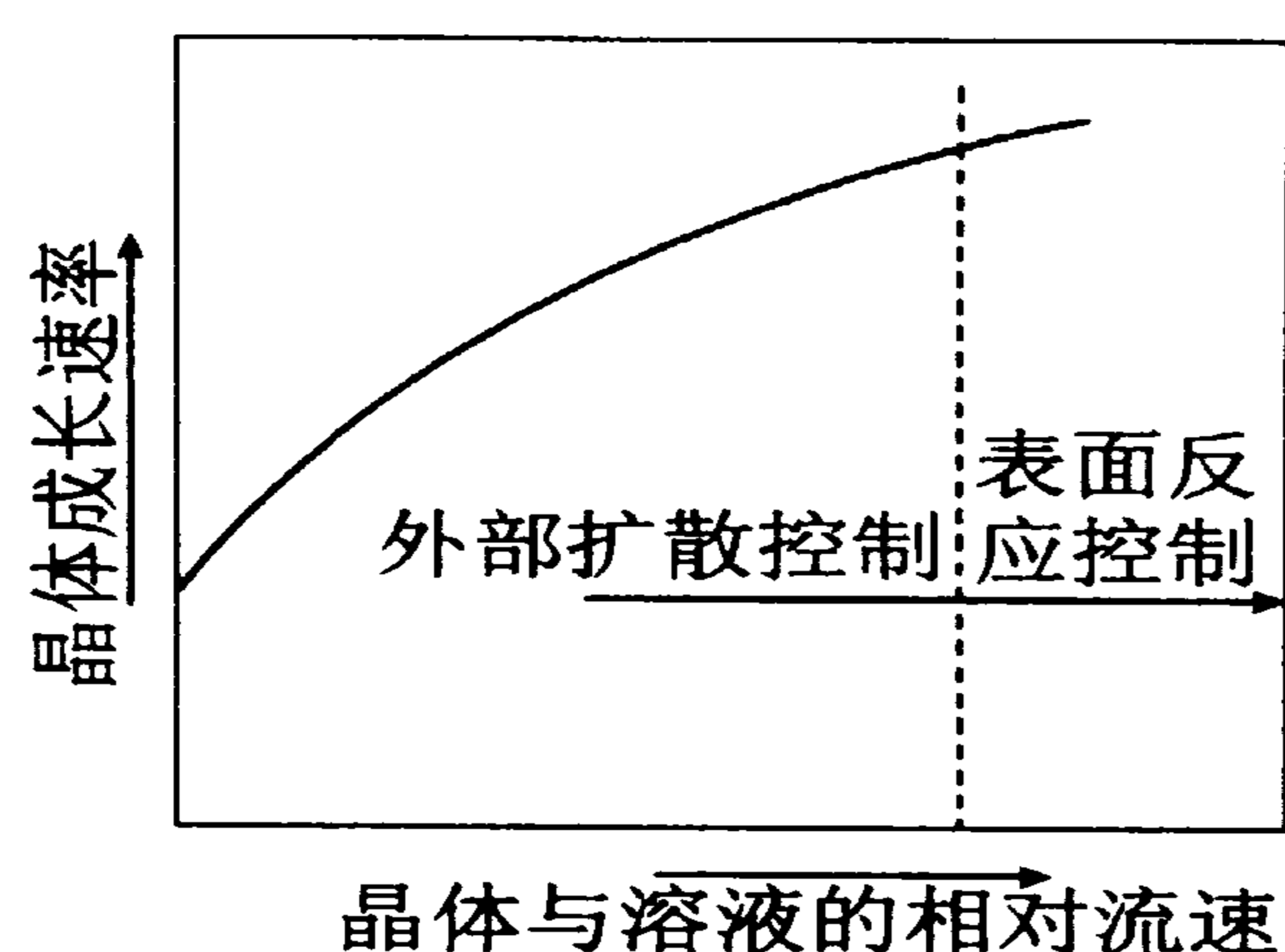


图 11-21 晶体成长与相对流速的关系

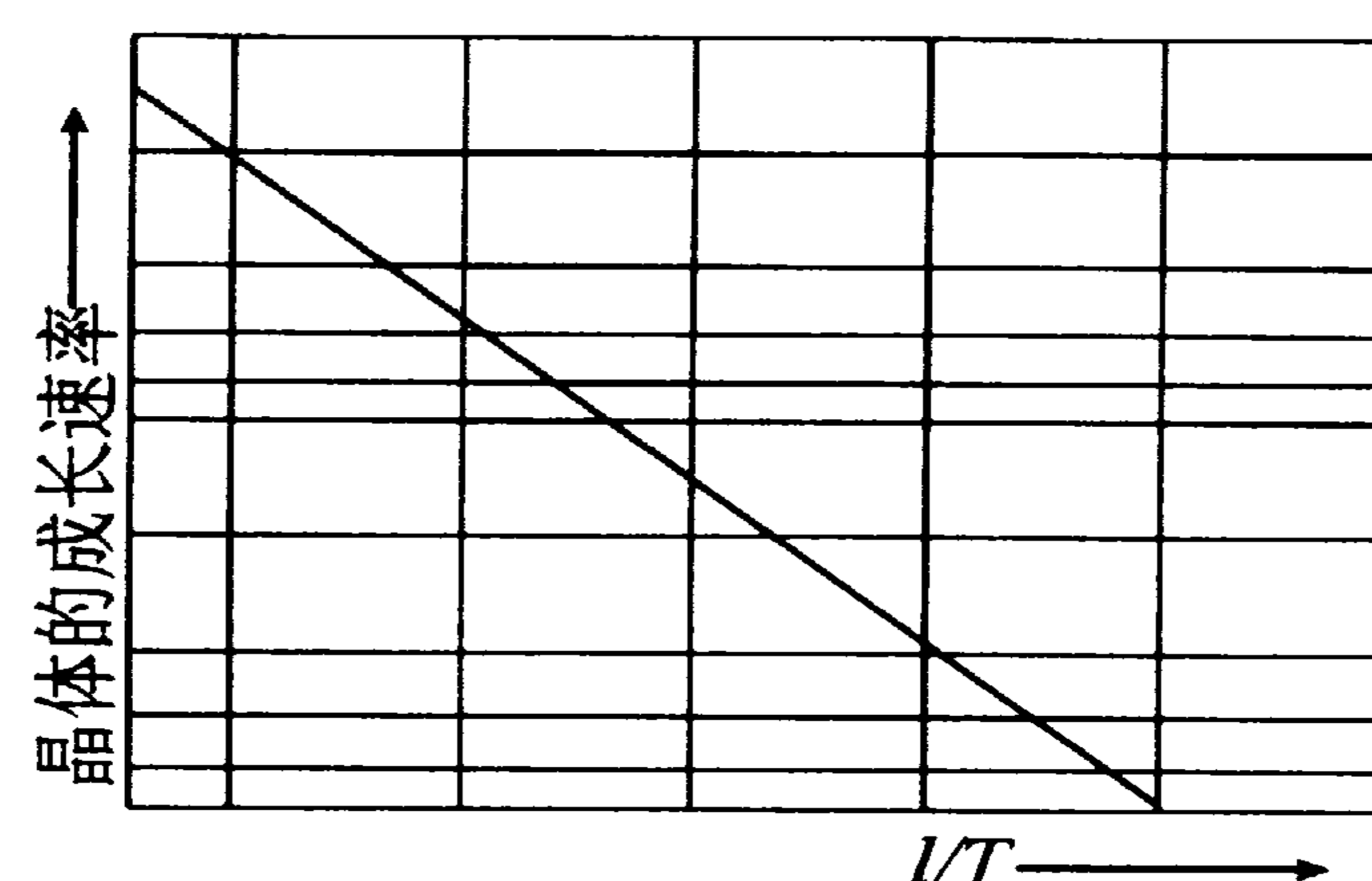


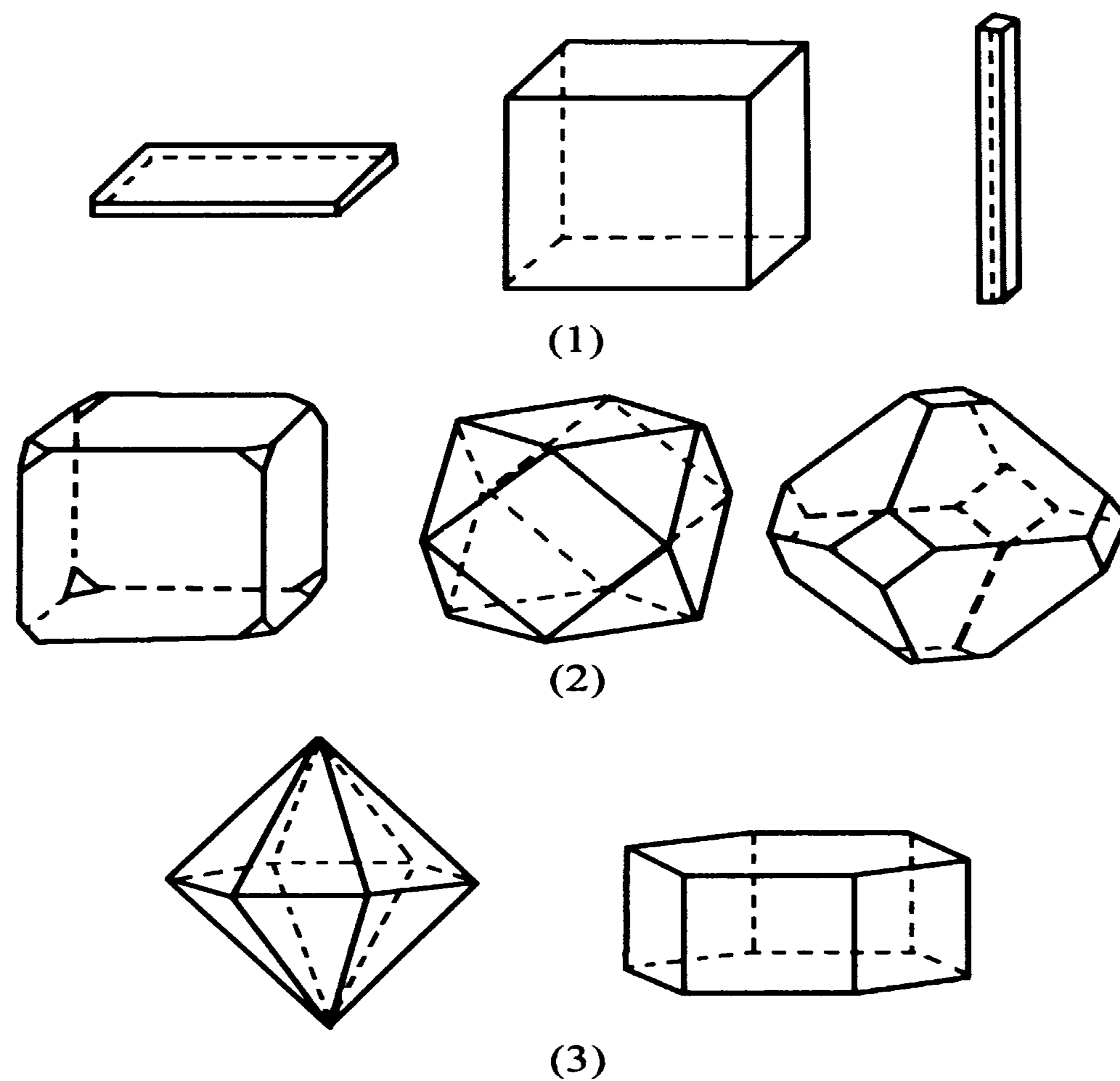
图 11-22 晶体成长与温度的关系

在结晶操作中，晶体成长有时与晶核形成密切相关，最终晶体数量和粒度可利用结晶操作的条件来控制。一般而言，溶液过饱和度低时，晶核形成受抑制，而已形成的晶核则可成长为大晶体；反之，已形成的晶核只能成为小晶体。

晶体的外形与成长条件有关。如前所述，不变形晶体是理想的，这种晶体各晶面成长速度虽不同，但互成相似比。如果各晶面的成长速度不按此相似比进行，则快长晶面必然在晶角处为慢长晶面所重叠而突出，快长晶面就逐渐消失，因而晶形发生变化，见图 11-23。溶液过饱和度高时，晶体成长快速，容易发生晶形变化，晶体易变成针状或树枝状。其原因是由于这种形状有很大的比表面，晶面上所产生的结晶热易于逸散的自发作用所致。

溶液中与晶体共存的物质可能在特定晶面上有吸附作用，一旦被吸附，就会降低该晶面的成长速度。因此，不仅结晶总传质系数要减小，且晶体将成长为异形晶体。具有这种效果的物质称为媒晶剂。在甜菜糖生产中，棉子糖就具有这种作用。如果棉子糖在蔗糖中的含量为 0.5% ~ 1.0%，蔗糖晶形为正方体。如果棉子糖含量超过 2%，所得晶体为板状或针状。严格地说，溶剂本身对

晶体也是杂质，所以同一溶质在不同溶剂中可产生不同的晶形。此外，媒晶作用的极端情形就是结晶被抑制，这时晶体的所有晶面成长速度均减慢以至完全停止生长。



(1)晶体的简单变形 (2)与尿素共存后变形的食盐晶体
(3)从苯胺(左)与环己烷(右)中得到的碘仿晶体

图 11-23 晶体成长中晶形的变化

2.2 结晶方法与设备

2.2.1 结晶方法

溶液结晶是指晶体从溶液中析出的过程。按照结晶过程过饱和度产生的方法可将结晶方法大致分为冷却法、蒸发法和真空冷却结晶法 3 大类。

2.2.1.1 冷却法

冷却法结晶过程基本上不去除溶剂，而是通过冷却降温使溶液变成过饱和。此法适用于溶解度随温度的降低而显著下降的物系。所用设备称为冷却式结

晶器。

2.2.1.2 蒸发法

蒸发结晶是除去一部分溶剂的结晶过程，主要是使溶液在常压或减压下蒸发浓缩而变成过饱和。此法适用于溶解度随温度降低而变化不大或具有逆溶解度特性的物系。利用太阳能晒盐就是最古老而简单的蒸发结晶过程。所用设备称为蒸发式结晶器。

2.2.1.3 真空冷却结晶法

真空冷却结晶是使溶剂在真空下闪急蒸发而使溶液绝热冷却的结晶法。其实质是同时结合蒸发和冷却两种作用来造成溶液过饱和。此法适用于具有正溶解度特性而溶解度随温度的变化率中等的物系。所用设备称为真空式结晶器。

应用各种结晶方法进行结晶操作时，必须考虑如下几个方面的问题：①若冷却或蒸发过快，溶液的过饱和度过高，就会形成过多的晶核，这样得到的是大量的小晶体。若冷却或蒸发速度较慢，溶液处于过饱和度较低的介稳区，此时若加入晶种或采用二次起晶法，则得到的是少量的大晶体。②为保持晶体大小均匀，必须进行充分搅拌。搅拌的作用是使溶液的温度、浓度和流体力学条件保持均匀，这是保持晶体大小均匀的必须操作条件。③在连续式蒸发结晶器中可利用内部水力分级方法保证卸出大小符合要求的晶体。如果采用介稳区加晶种的方法，则必须有控制晶体成长时间的措施，实现晶体粒度控制。④为保持晶体粒度大小均匀，采用冷却法时应力求冷却均匀，尽可能保持过饱和度不变。

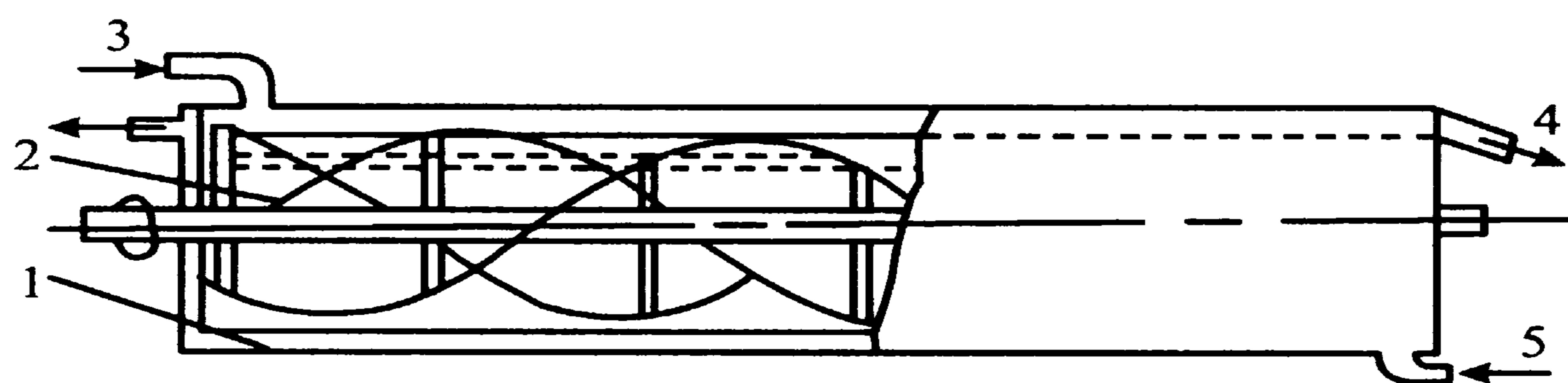
2.2.2 结晶器

2.2.2.1 敞口式冷却结晶器

敞口式结晶槽是最简单的冷却式结晶器。其原理是利用不带搅拌的自然冷却来实现结晶操作。热饱和溶液加入结晶槽后，主要依靠器壁与液面进行散热，所以槽的形状应设计成其表面积与体积具有一定的比值。因为传热系数极低，所以结晶操作所需时间长。结晶槽多用间歇式进行结晶操作，其主要特点是：①控制晶体大小的能力有限，由于冷却缓慢，一般得到的是粗粒制品；②设备投资费用相对较小；③需要较多的劳动力。

搅拌式冷却结晶器可做成如图 11-24 所示的形式，这种称为连续式敞口搅拌结晶槽的设备是一种广泛使用的结晶设备。这种设备的器底为半圆形的敞口长槽，槽表面有冷却水夹套，冷却水的流动方向与溶液前进方向相反，槽内有沿全

长安装的带式搅拌器。为了扫除附在传热面上的晶体，可在搅拌器上装钢丝刷。连续操作时，最好控制溶液恰好在进口处开始形成晶核，晶核悬浮在溶液中，随溶液前进而成长，最后由末端排出。如果上述连续式搅拌结晶槽内不发生返混现象，则液体在器内的停留时间十分均匀，所得晶体也十分均匀。但返混不可避免。减小槽径、增加槽长或降低搅拌速度等都是缓和返混的措施。但搅拌太慢，又会出现产量降低，形成过多晶核以及产生晶体沉淀等现象，所以最好是将结晶槽分成若干节，以保持节间不产生返混。



1. 冷却夹套 2. 搅拌桨 3. 溶液进口
4. 晶体和母液出口 5. 冷却水入口

图 11-24 连续式敞口搅拌结晶槽

2.2.2.2 外循环式结晶器

外部循环式冷却结晶器通过外部热交换器冷却，由于强制循环，溶液高速流过热交换器表面，通过热交换器的溶液温差较小，热交换器表面不易形成晶垢，交换效率较高，可较长时间连续运转。但必须选择合适的循环泵，以避免悬浮晶体的磨损破碎。

2.2.2.3 Howard 结晶器

如图 11-25 所示，Howard 结晶器也是夹套冷却式结晶器，但结晶器主体呈锥形结构。饱和溶液从结晶器下部通入，在向上流动的过程中析出结晶，析出的晶体向下沉降。由于下部流速较高，只有大颗粒晶体能够沉降到底部排出。因此，Howard 结晶器是一种结晶分级型连续结晶器。由于采用夹套冷却，结晶器的容积较小，适用于小规模连续生产。

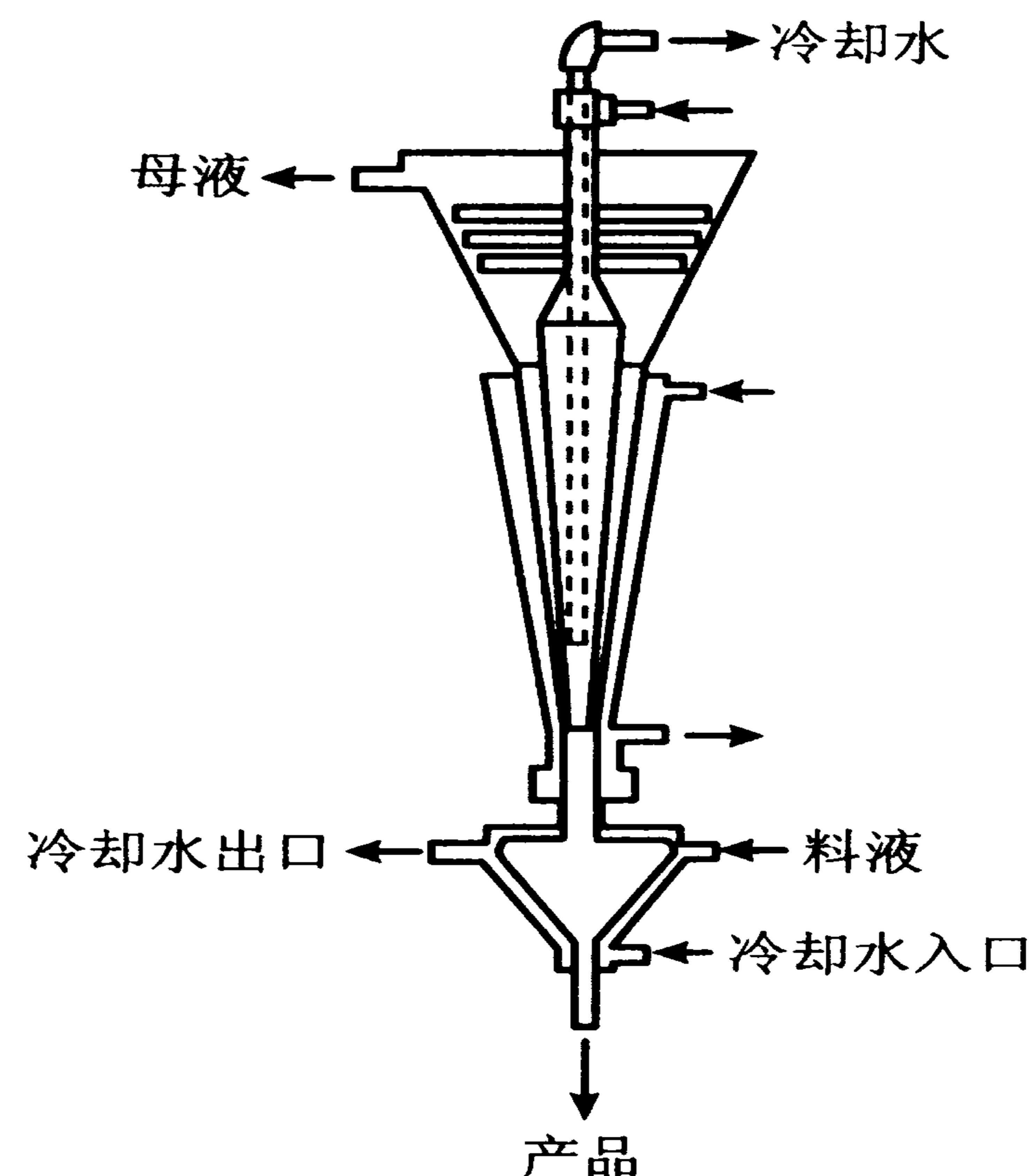
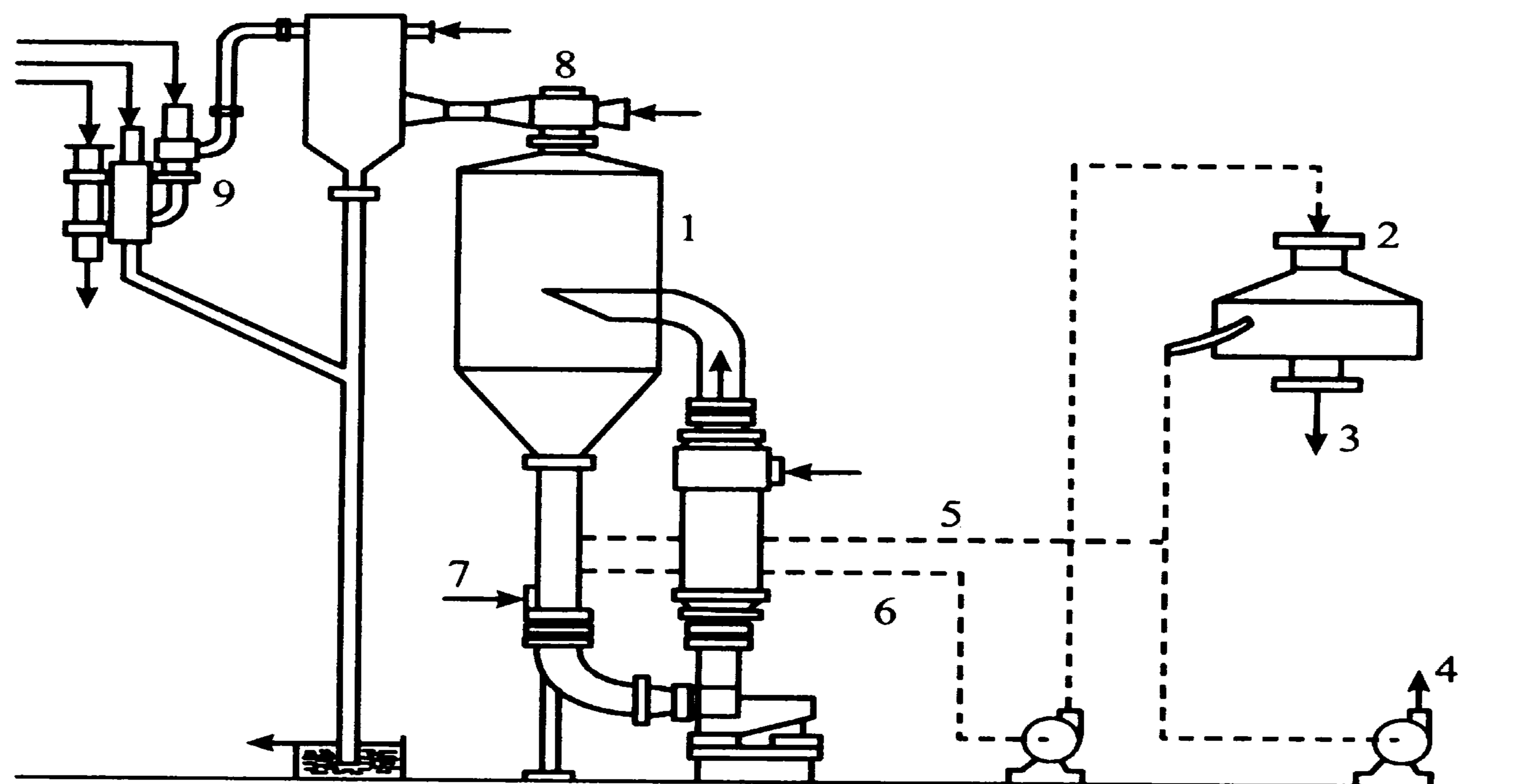


图 11-25 Howard 结晶器

2.2.2.4 真空结晶器

图 11-26 所示为一种近代连续式真空结晶器，该设备带有晶糊分离系统，晶糊循环采用低扬程循环泵，从结晶器锥形底的下降管流出，而后向上流经竖管加热器并返回结晶器。被加热的液流进入位于结晶液面下方附近的切向入口管，使晶糊获得漩流，加速闪蒸，使晶糊与二次蒸汽保持平衡。在这种设备中，晶体的成长时间等于晶糊的体积除以体积流量所得之商。

图 11-26 中，设备的真空由蒸汽喷射器和冷凝器维持。



1. 闪蒸室 2. 离心机 3. 结晶制品出口 4. 母液排出
5. 母液循环 6. 晶糊 7. 料液入口
8. 升压泵 9. 真空系统

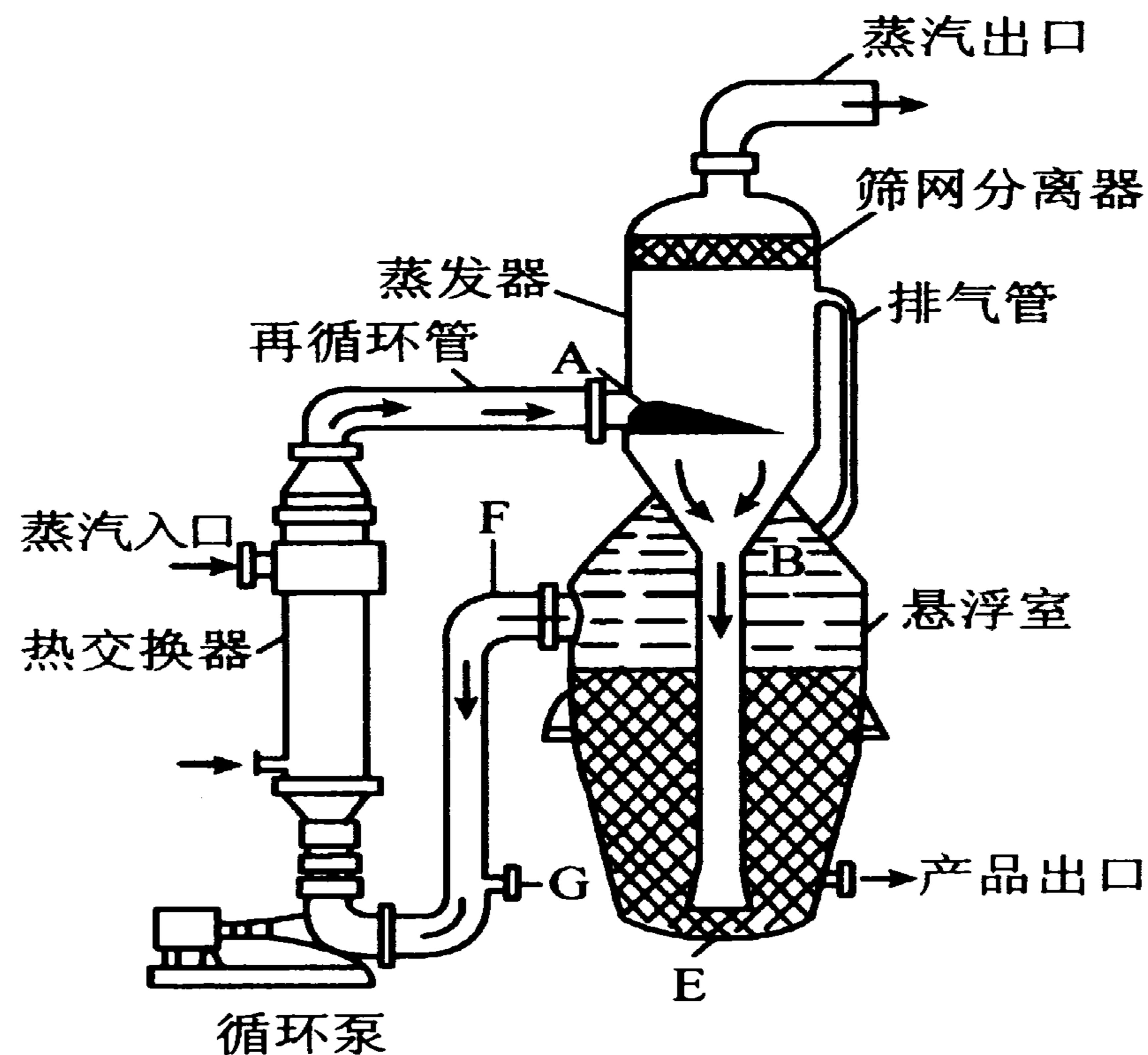
图 11-26 真空结晶器

连续式真空结晶器也可将几效串联起来进行多效操作。

真空结晶器的主要优点是，由于器内进行的是绝热蒸发，故内部不需设置传热面，所以也就不存在传热面结垢和腐蚀等问题，而且结晶器本身的构造简单。

2.2.2.5 Krystal-Oslo 结晶器

蒸发结晶器由结晶器主体、蒸发室和外部加热器构成。图 11-27 是一种常用的 Krystal-Oslo 型常压蒸发结晶器。溶液经外部循环加热后送入蒸发室蒸发浓缩，达到过饱和状态，通过中心导管下降到结晶生长槽中。在结晶生长槽中，流体向上流动的同时结晶不断生长，大颗粒结晶发生沉降，从底部排出产品晶浆。



A. 闪蒸区入口 B. 介稳区入口
E. 床层区入口 F. 循环流出口
G. 结晶母液入口

图 11-27 Krystal-Oslo 结晶器

因此，Krystal-Oslo 结晶器也具备结晶分级能力。

将蒸发室与真空泵相连，可进行真空绝热蒸发。与常压蒸发结晶器相比，真空蒸发结晶器不设加热设备，进料为预热的溶液，蒸发室中发生绝热蒸发。因此，在蒸发浓缩的同时，溶液温度下降，操作效率更高。此外，为使结晶槽内处于常压状态，便于结晶产品的排出和澄清母液的溢流在常压下进行，真空蒸发结晶器设有大气腿。

2.2.2.6 DTB 型结晶器

另一种常用的蒸发结晶器称为 DTB 结晶器，内设导流管和钟罩形挡板，导流管内又设有螺旋桨，驱动流体向上流动进入蒸发室，如图 11-28 所示。在蒸发室内达到过饱和的溶液沿导流管与钟罩形挡板间的环形面积缓慢向下流动。在挡板与器壁之间流体向上流动，其间细小结晶沉积，澄清母液循环加热后从底部返回结晶器。另外，结晶器底部设有淘洗腿，细小结晶在淘洗腿内溶解，而大颗粒结晶作为产品排出回收。若对结晶产品的粒度要求不高，可不设淘洗腿。

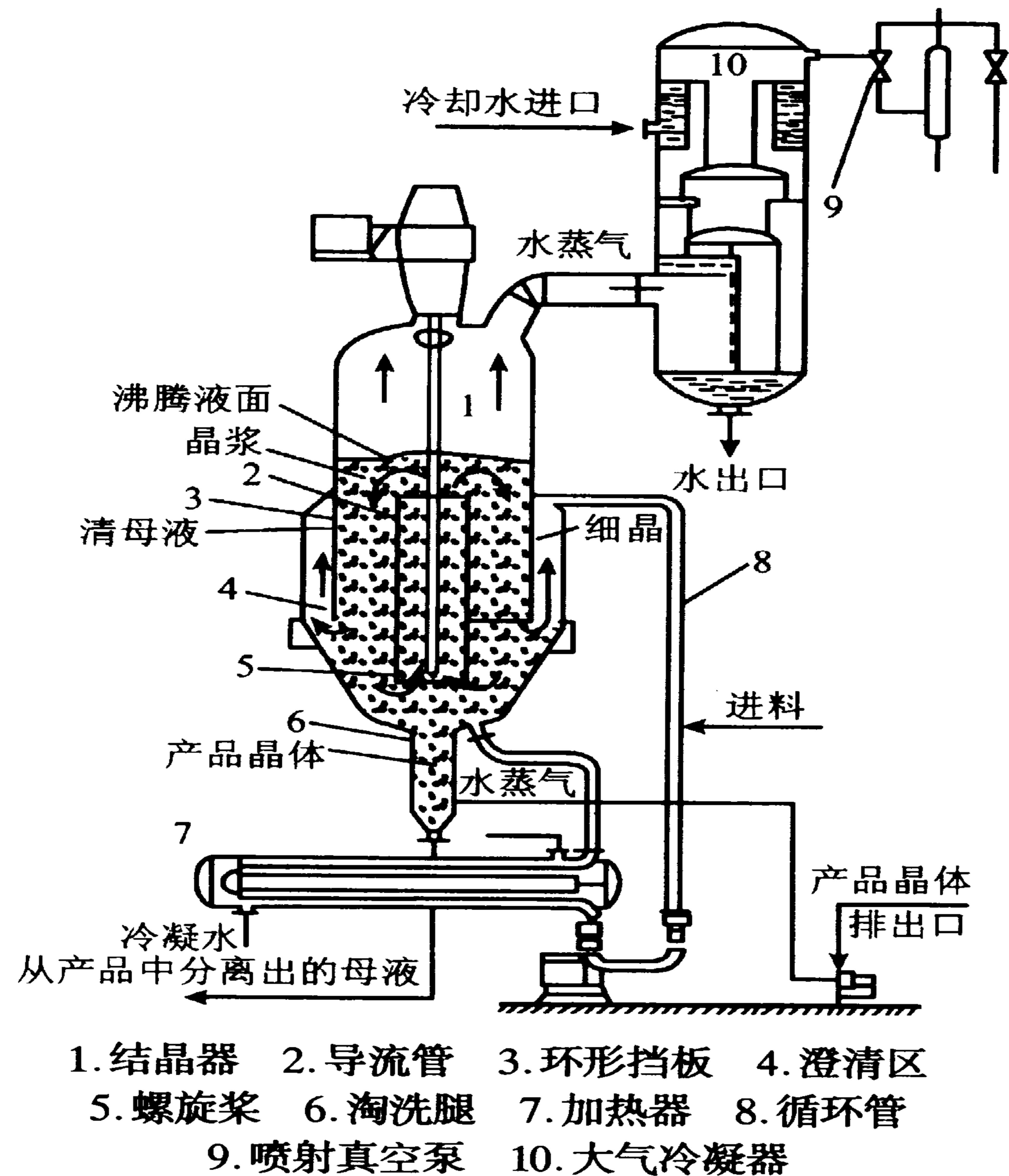


图 11-28 DTB 结晶器

DTB 结晶器的特点是：由于结晶器内设置了导流筒和高效搅拌螺旋桨，形成内循环通道，内循环效率高，过饱和度均匀，并且较低（一般过冷度 $< 1^{\circ}\text{C}$ ）。因此，DTB 结晶器的晶浆密度可达到 30% ~ 40% 的水平，生产强度高，可生产粒度达 600 ~ 1 200 μm 的大颗粒结晶产品。

2.2.2.7 DP 结晶器

DP 结晶器即双螺旋桨结晶器，如图 11-29 所示。DP 结晶器是对 DTB 结晶器的改良，内设两个同轴螺旋桨。其中之一与 DTB 型一样，设在导流管内，驱动流体向上流动，而另一个螺旋桨比前者大一倍，设在导

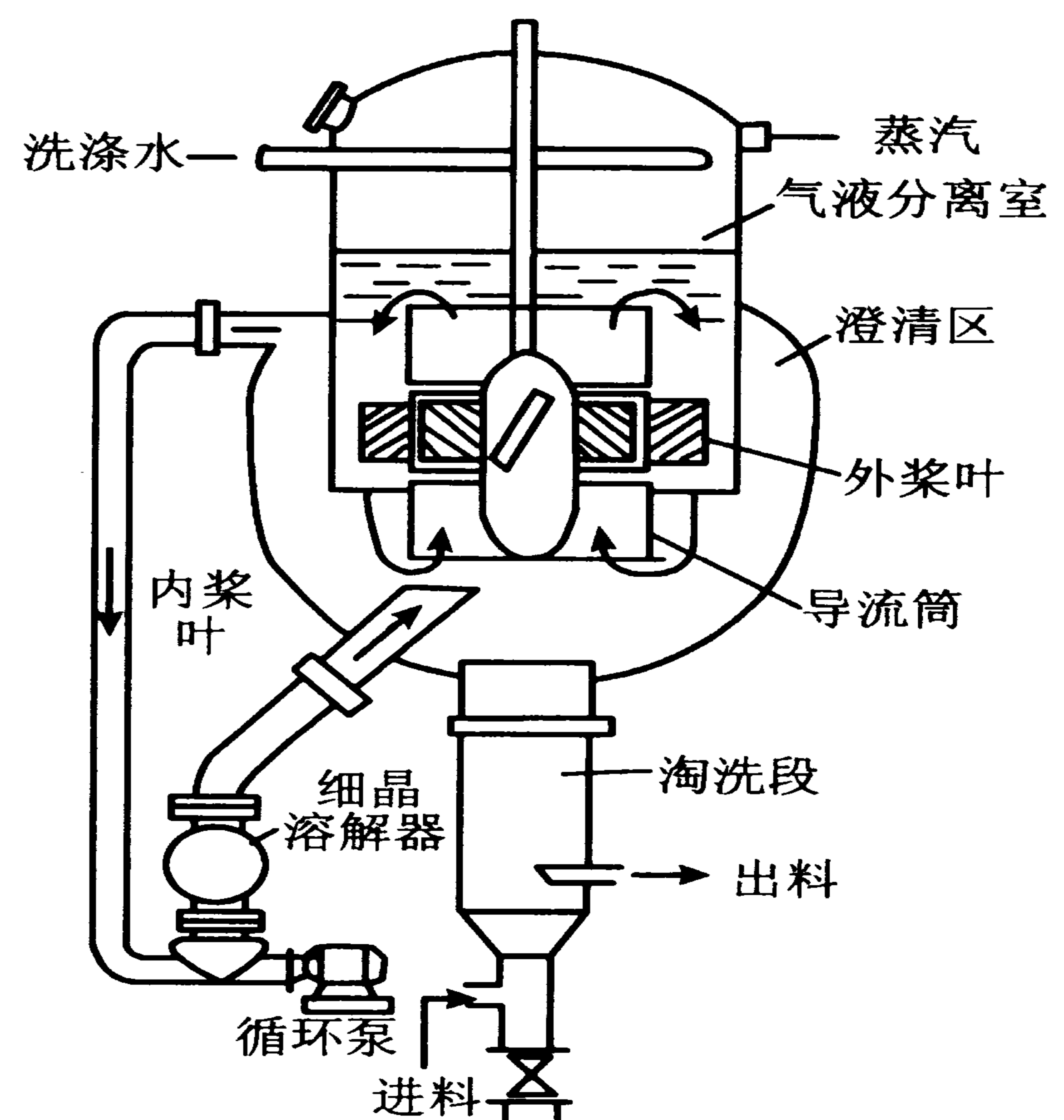


图 11-29 DP 结晶器

流管与钟罩形挡板之间，驱动液体向下流动。由于是双螺旋桨驱动流体内循环，所以在低转数下即可获得较好的搅拌循环效果，功耗较DTB结晶器低，有利于降低结晶的机械破碎。但DP结晶器的缺点是大螺旋桨要求动平衡性能好、精度高，制造复杂。

2.3 结晶操作的基本计算

2.3.1 结晶产量的计算

冷却法、蒸发法及真空冷却法结晶过程产量的计算基础是物料衡算和热量衡算。在结晶操作中，料液的浓度已知。对于大多数物系，结晶过程终了时母液与晶体达到了平衡状态，可由溶解度曲线查得母液浓度。对于结晶过程终了时仍有剩余过饱和度的物系，则需实测母液的终了浓度。当料液浓度及母液终了浓度均为已知时，则可计算结晶过程的产量。

对于不形成溶剂化合物的结晶过程，列溶质的衡算式，得：

$$Wc_1 = G + (W - YW)c_2$$

$$\text{或} \quad G = W [c_1 - (1 - Y)c_2] \quad (11-54)$$

式中： c_1 ， c_2 分别为原料液及母液中溶质的质量分数，kg/kg（溶质比溶液）； G 为结晶产量，kg或kg/h； W 为原料液中溶剂量，kg或kg/h； Y 为溶剂蒸发量，kg/kg。

对于形成溶剂化合物的结晶过程，由于溶剂化合物带出溶剂不再存在于母液中，而该溶剂中原来溶有的溶质也必然全部结晶出来。此时，溶质的衡算式为：

$$Wc_1 = G \left(\frac{1}{R} \right) + (W + Wc_1 - YW - G) \left(\frac{c_2}{1 + c_2} \right)$$

$$\text{解得：} \quad G = \frac{WR [c_1 - c_2 (1 - Y)]}{1 - c_2 (R - 1)} \quad (11-55)$$

式中 R 为溶剂化合物与无溶剂溶质的分子质量之比。

式(11-54)与式(11-55)的溶剂蒸发量 Y 一般不是已知值，须通过热量衡算求出。对于真空绝热冷却结晶过程，此蒸发量决定于溶剂蒸发时需要的汽化热、溶质结晶时放出的结晶热以及溶液绝热冷却时放出的显热。列热量衡算式，得：

$$YW r_s = c_p(t_1 - t_2)(W + Wc_1) + r_{cr}G$$

将式 (11-55) 代入上式并简化得:

$$Y = \frac{r_{cr}R(c_1 - c_2) + c_p(t_1 - t_2)(1 + c_1)[1 - c_2(R - 1)]}{r_s[1 - c_2(R - 1)] - r_{cr}Rc_2} \quad (11-56)$$

式中: r_{cr} 为结晶热, kJ/kg; r_s 为溶剂汽化潜热, kJ/kg; t_1, t_2 为溶液的初始及终了温度, °C; c_p 为溶液的比热容, kJ/(kg·K)。

先用式 (11-56) 求出 Y 值, 然后再把 Y 值代入式 (11-54) 或式 (11-55), 即可求得结晶产量 G 值。

[例 11-4] 用真空冷却法进行醋酸溶液的结晶, 获得水合盐 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。料液是 80°C 的 40% 醋酸钠水溶液, 进料量是 2 000 kg/h。结晶器内绝对压强是 2 064 Pa。溶液的沸点升高可取为 11.5°C。计算每小时结晶产量。

已知数据: 结晶热 $r_{cr} = 144$ kJ/kg, 溶液比热容 $c_p = 3.5$ kJ/(kg·K)

解: 查出 2 064 Pa 下水的汽化热为 $r_s = 2 451.8$ kJ/kg, 水的沸点为 17.5°C。

溶液的平衡温度: $t_2 = 17.5 + 11.5 = 29$ (°C)

溶液的初始质量分数: $c_1 = 40/60 = 0.667$ (kg/kg)

由有关手册查出母液在 29°C 时的质量分数为: $c_2 = 0.54$ (kg/kg)

原料液中的水量: $W = 0.6 \times 2 000 = 1 200$ (kg/h)

摩尔质量之比: $R = 136/82 = 1.66$

将以上数据代入式 (11-56), 得溶剂蒸发量:

$$Y = \frac{144 \times 1.66 \times (0.667 - 0.54)}{2 451.8 \times [1 - 0.54 \times (1.66 - 1)] - 144 \times 1.66 \times 0.54} + \frac{3.5 \times (80 - 29)(1 + 0.667)[1 - 0.54 \times (1.66 - 1)]}{2 451.8 \times [1 - 0.54 \times (1.66 - 1)] - 144 \times 1.66 \times 0.54} = 0.153 \text{ (kg/kg)}$$

将此值代入式 (11-55), 则得结晶产量:

$$G = \frac{1 200 \times 1.66 \times [0.667 - 0.54 \times (1 - 0.153)]}{1 - 0.54 \times (1.66 - 1)} = 648.8 \text{ (kg/h)}$$

2.3.2 晶体粒度分布

结晶是一种颗粒过程, 晶体粒径不是均一的, 有一定的粒度分布。设单位体积中晶体粒度介于 $0 \sim l$ 的晶体累积粒数为 N , 则 N 与 l 之间具有图 11-30 所示

的曲线关系。该曲线的切线斜率称为晶体的粒数密度，用 n 表示：

$$n = \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta l} = \frac{dN}{dl} \quad (11-57)$$

式中 n 为粒度为 l 的晶体的粒数密度，粒数 / (晶浆体积·长度)， $1 / (\text{m}^3 \cdot \text{m})$ 。

从图 11-30 可以看出，不同粒度的晶体粒数密度不同。 n 随着粒度的增大而降低，即结晶生长时间越长， l 值越大， n 值越小。

2.3.3 粒数衡算方程

现在考虑图 11-31 所示的结晶操作过程，对粒度为 l 的晶体的粒数做物料衡算。假设结晶器中的晶浆处于全混状态，晶体粒度分布是连续的，忽略晶体的破碎和消失，则对于粒度为 l ，粒数密度为 n 的晶体，有：

$$\text{输入速率} = F_{\text{in}} \cdot n_{\text{in}}$$

$$\text{输出速率} = F \cdot n$$

$$\text{生长速率} = \frac{\partial(VUn)}{\partial l}$$

$$\text{积累速率} = \frac{\partial(Vn)}{\partial t}$$

因为，输入速率—输出速率 = 积累速率 + 生长速率，所以

$$F_{\text{in}} n_{\text{in}} - F n = \frac{\partial(Vn)}{\partial t} + \frac{\partial(VUn)}{\partial l} \quad (11-58)$$

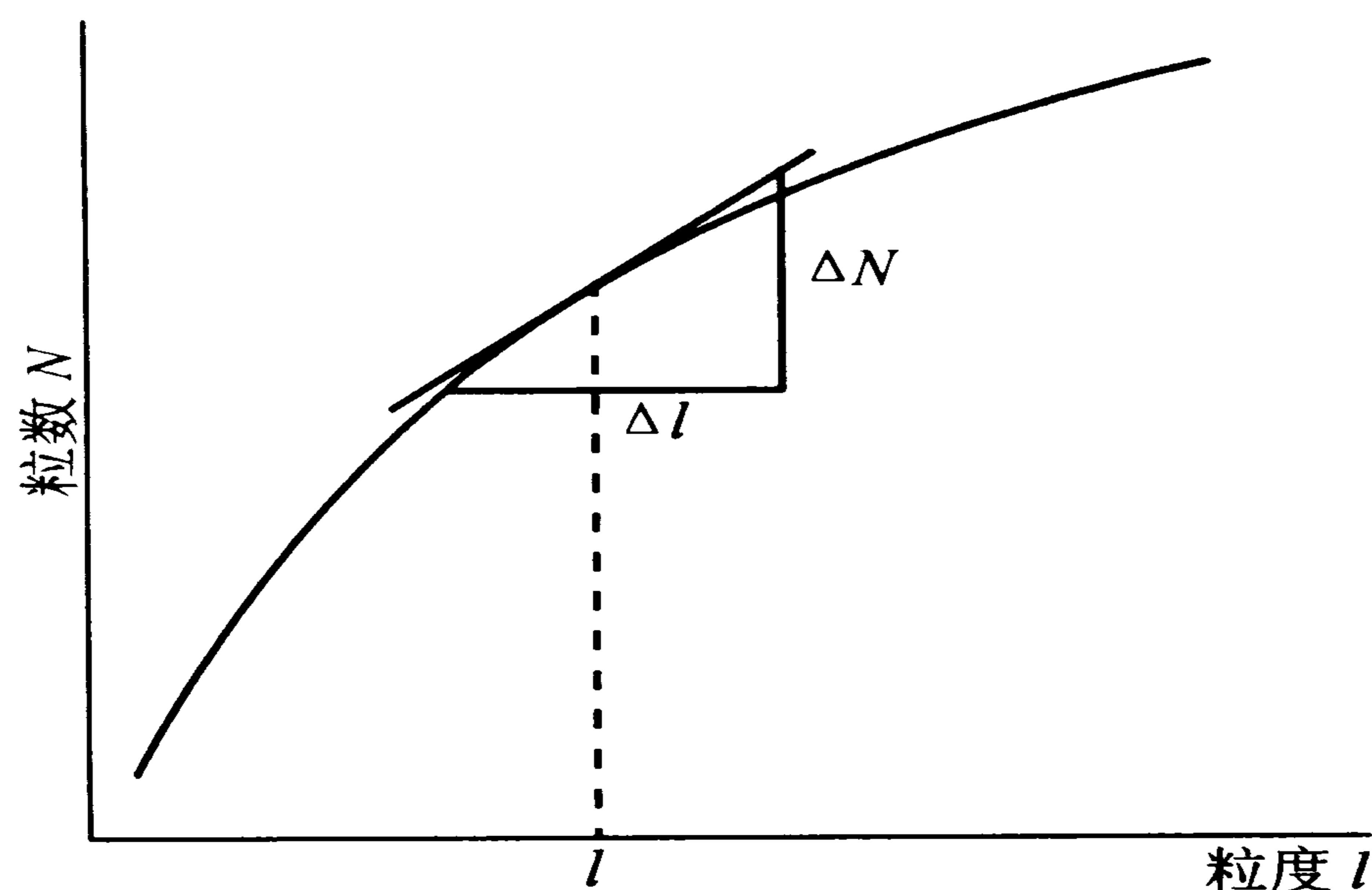


图 11-30 粒数 N 与粒度 l 的关系

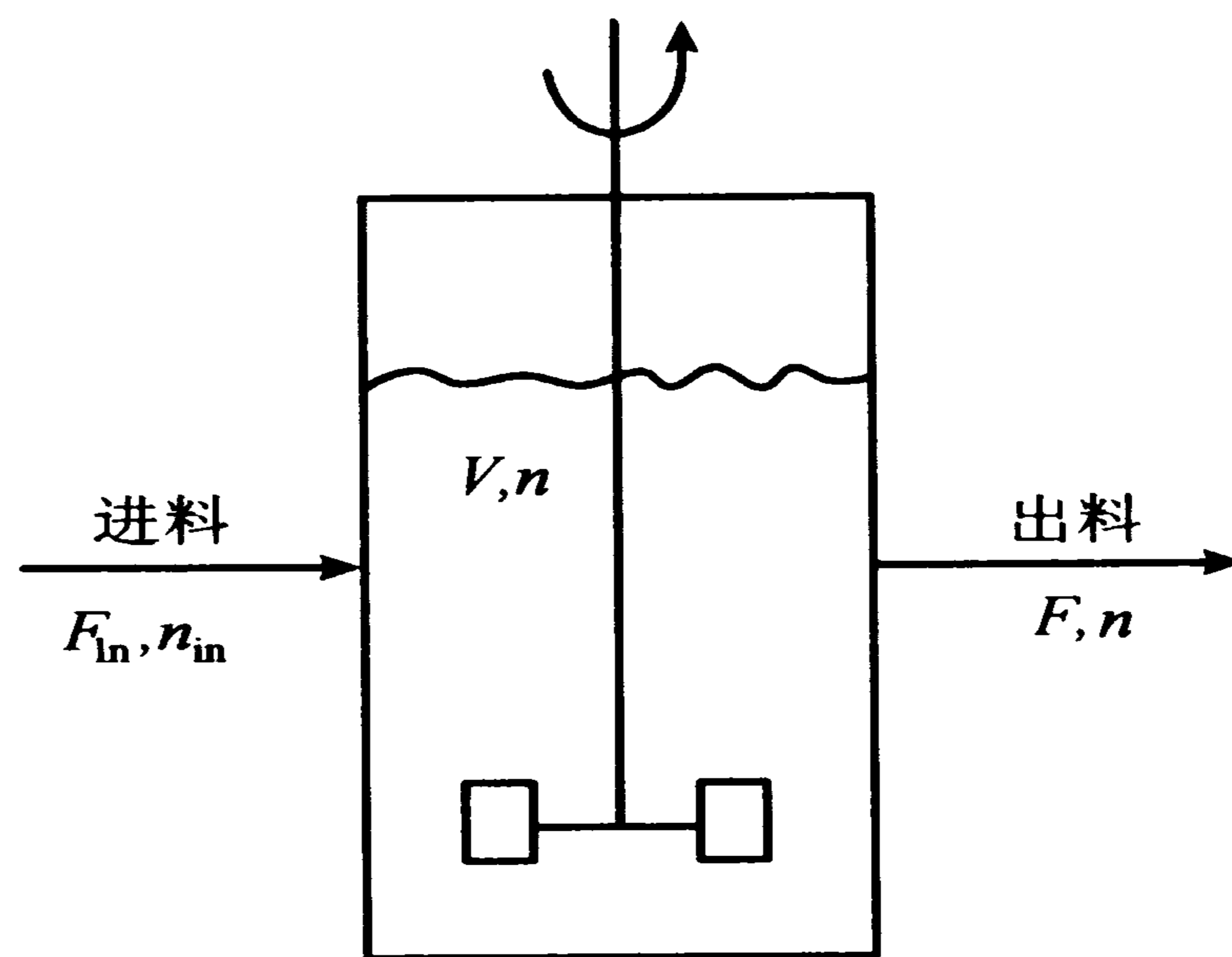


图 11-31 结晶操作示意图

式中： V 为结晶器中的晶浆体积， m^3 ； F_{in} 为进料流量， m^3/s ； F 为出料流量， m^3/s ； n_{in} 为进料中粒度为 l 的晶体的粒数密度， $1/(\text{m}^3 \cdot \text{m})$ ； n 为结晶器中粒度为 l 的晶体的粒数密度， $1/(\text{m}^3 \cdot \text{m})$ ； U 为结晶线性生长速率， m/s 。

式 (11-58) 即为全混槽型结晶器中的粒数衡算方程。下面考察不同的操作形式，以简化式 (11-58)，便于结晶过程分析。

2.3.3.1 连续稳态操作

连续稳态操作条件下式 (11-58) 右侧第一项为零，进料和出料流量相等 ($=F$)， V 为常数。如果料液为无晶体存在的过饱和溶液，则 $n_{\text{in}}=0$ 。设 ΔL 定律成立，则 U 为常数。所以式 (11-58) 简化为：

$$\frac{dn}{dl} + \frac{nF}{UV} = 0 \quad (11-59)$$

设粒度为零的晶体粒数密度为 n^0 ，则式 (11-59) 积分：

$$\int_{n^0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^l -\frac{F}{UV} dl$$

$$\text{得到：} \quad n = n^0 \exp\left(-\frac{Fl}{UV}\right) \quad (11-60)$$

$$\text{因为} \quad n = \frac{dN}{dl} = \frac{dN}{dt} \frac{dt}{dl}$$

$$\text{所以} \quad n^0 = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{dN}{dl} = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{dN}{dt} \frac{dt}{dl} = \frac{B}{U} \quad (11-61)$$

式中 n^0 为成核速率与线性生长速率之比。

式 (11-60) 和式 (11-61) 将 n 与 U 、 B 和 l 连系在一起，因此，通过分析连续稳态操作条件下获得的结晶的粒度分布图 11-30，即可得到 n 与 l 之间的定量关系，利用 $\ln n$ 对 l 作图为一条直线，直线斜率为 $-F/(UV)$ ，外插到 $l=0$ 的纵轴交点为 $\ln n^0$ ，从而可求出结晶线性生长速率 U 和成核速率 B 。因此连续稳态结晶操作是测定结晶动力学的主要方法之一。

【例 11-5】 蔗糖的连续稳态结晶操作的平均停留时间为 2.5 h，晶浆浓度为 $335 \text{ g}/\text{dm}^3$ ，蔗糖结晶密度为 $1.588 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，结晶产品的筛分结果列于表例 11-5 的第 1 和第 2 栏。计算：结晶生长速率和成核速率。

解：各标准筛网直径列表例 11-5 第 3 栏。20 目和 28 目之间的结晶质量分率：

$$\omega = 14\% - 3\% = 11\%$$

平均粒度: $l = \frac{(0.841 + 0.595)}{2} = 0.718 \text{ (mm)}$

粒度差: $\Delta l = 0.841 - 0.595 = 0.246 \text{ (mm)}$

结晶质量:

$$\Delta M = \omega \times 335 \text{ g/dm}^3 = 11\% \times 335 \text{ g/dm}^3 = 36.85 \text{ (g/dm}^3\text{)}$$

结晶体积为:

$$\Delta V = \frac{\Delta M}{\left[1.588 \times \left(\frac{1}{1000}\right)\right]} = 2.32 \times 10^4 \text{ (mm}^3\text{/dm}^3\text{)}$$

设结晶为正立方体, $\varphi = 1$, 则结晶数为:

$$\Delta N = \frac{\Delta V}{l^3} = \frac{2.32 \times 10^4}{0.718^3} = 6.27 \times 10^4 \text{ (1/dm}^3\text{)}$$

粒数密度为:

$$n = \frac{\Delta N}{\Delta l} = \frac{6.27 \times 10^4}{0.246} = 2.55 \times 10^5 \text{ [1/(dm}^3 \cdot \text{mm)]}$$

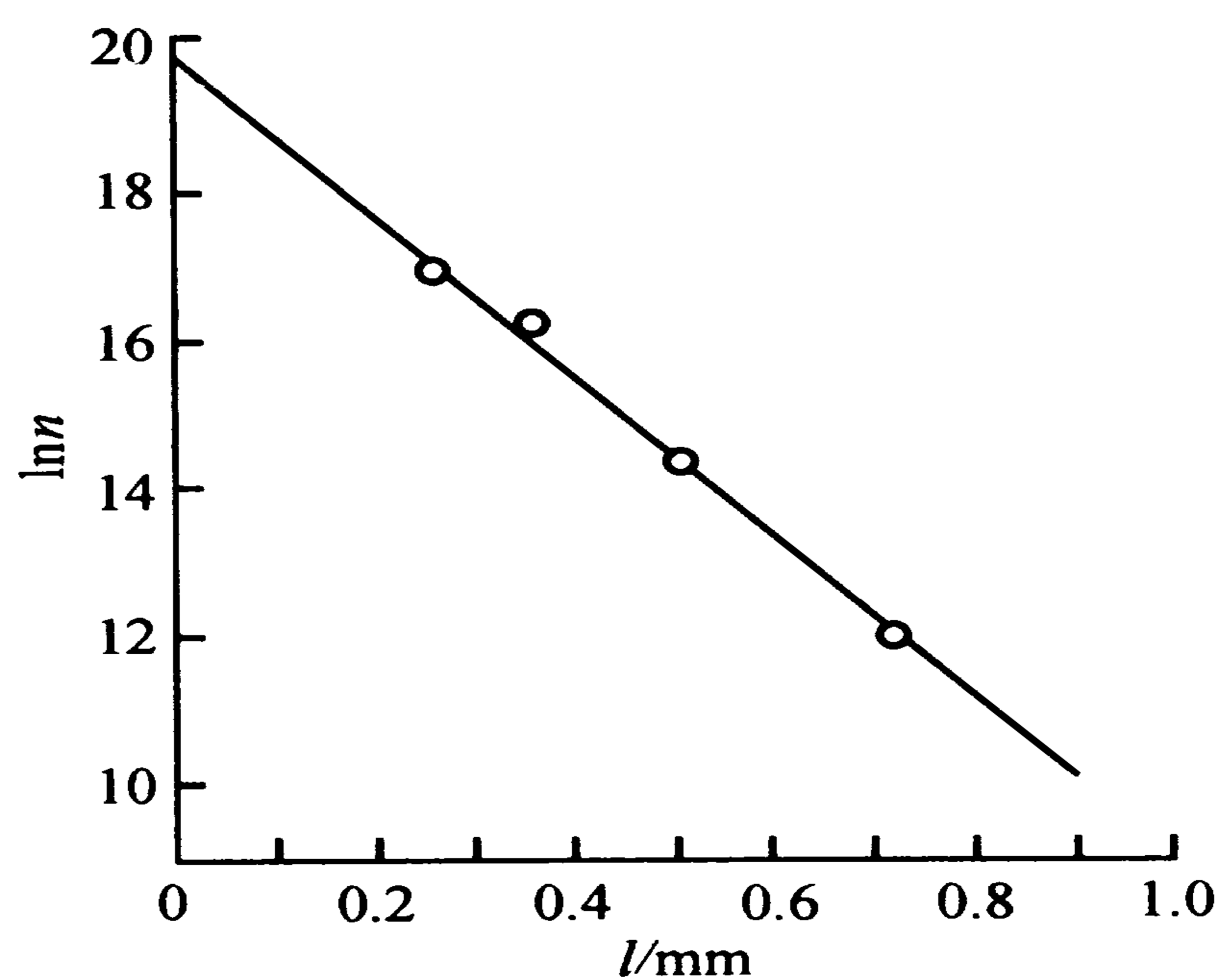
所以: $\ln n = 12.45$

其他筛网之间的结晶平均粒度及粒数密度可按相同的方法算出, 分别列于表例 11-5 的第 4 和第 5 栏。lnn 对 l 作图得一直线 (图例 11-5), 斜率为 -9.9, 所以 lnn 与 l 之间符合式 (11-60), 并且,

$$-\frac{F}{UV} = -9.9$$

因为 $\frac{V}{F} = 2.5 \text{ h}$, 所以:

$$U = -\left(\frac{F}{V}\right) / (-9.9) = 0.040 \text{ (mm/h)}$$



图例 11-5 lnn 与 l 关系图

图例 11-5 的直线在纵轴交点为 $\ln n^0 = 19.6$, 所以利用式 (11-61) 得:

$$B = Un^0 = 0.040e^{19.6} = 1.30 \times 10^7 \text{ [1/(dm}^3 \cdot \text{h)]}$$

表例 11-5 蔗糖结晶的粒度分布及粒度密度

筛网(目)	累计质量分率/%	筛网直径/mm	平均粒度 l /mm	粒数密度 λ/n
+ 20	3	0.841		
			0.718	12.45
+ 28	14	0.595		
			0.51	14.61
+ 35	38	0.425		
			0.36	16.46
+ 48	76	0.295		
			0.25	16.98
+ 65	92	0.205		

2.3.3.2 间歇操作

抗生素和氨基酸等生物产品的产量较小,主要采用间歇式分批结晶操作方式。假设间歇操作过程中晶浆体积不变, ΔL 定律成立,则式(11-58)简化为:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + U \frac{\partial n}{\partial l} = 0 \quad (11-62)$$

显然,粒数密度是时间和粒度的函数,设 $n^0(t)$ 为 $l=0$ 的晶体的粒数密度,则式(11-62)的边界条件为:

$$n = n_0(t), l = 0 \quad (11-62a)$$

工业结晶主要采用添加晶种的操作方法,所以式(11-62)的初始条件为:

$$n = n_s(l), t = 0 \quad (11-62b)$$

式中 $n_s(l)$ 为粒度为 l_s 的晶种的粒数密度。

式(11-62)为偏微分方程,可用 Laplace 变换,转化为常微分方程后求解。通过定期取样分析结晶的粒度分布,可确定结晶动力学参数。与连续稳态结晶操作相比,间歇操作的粒数衡算方程复杂,确定动力学参数需要大量的计算工作。但与连续稳态操作相比,一批间歇操作即可获得足够的动力学数据,确定成核和生长速率与过饱和度之间的关系。

恒温间歇操作过程中由于结晶不断生长,溶质浓度不断下降。因此,必须采用冷却降温或蒸发浓缩的方法,维持一定的溶液过饱和度。工业结晶操作通常在有晶种存在的介稳区内进行,无成核现象。当溶解度曲线和超溶解度曲线确定以后,冷却或蒸发速度必须与结晶的生长速率相协调,使操作过程中过饱和浓度差 Δ_c 保持不变,或至少应使过饱和浓度维持在介稳区内。

3 冷冻浓缩

冷冻浓缩是利用冰与水溶液之间的固液相平衡原理的一种浓缩方法。当溶液中所含溶质浓度低于低共熔浓度时，则冷却结果表现为溶剂（水分）成晶体（冰晶）析出，随着溶剂成晶体析出的同时，余下溶液中的溶质浓度显然就提高了，此即冷冻浓缩的基本原理。冷冻浓缩适用于热敏性食品的浓缩，可防止食品中的芳香物质的挥发损失。

冷冻浓缩的主要缺点是：①冷冻浓缩过程本身不具有杀菌灭酶作用，因此浓缩制品必须冻藏或再加热处理，才能保存；②采用这种方法制品的浓度不仅受低共熔浓度限制也受冰晶与浓缩液分离的难易程度影响，一般而言，浓度越高，粘度也越大，分离也就越困难；③过程中会造成不可避免的溶质损失，且成本高。

3.1 冷冻浓缩操作原理

3.1.1 冷冻浓缩操作中的相平衡

冷冻浓缩操作的相平衡不同于结晶操作中的相平衡。冷冻浓缩的溶液浓度必须低于最低共熔点浓度，且固相为溶剂冰晶与溶液成平衡，而不是溶质固体。

如图 11-32 所示，冰点曲线 DE 中， D 点为纯水点，溶液浓度为 $x = 0$ ， A 点为浓度为 x_1 的溶液，因此可知溶液的冰点 t_1 低于纯水的冰点，即溶液的冰点随着溶液浓度增加而减小。溶液的冰点发生下降现象，是由于溶液中的水分化学势小于纯水的化学势。冰点下降为：

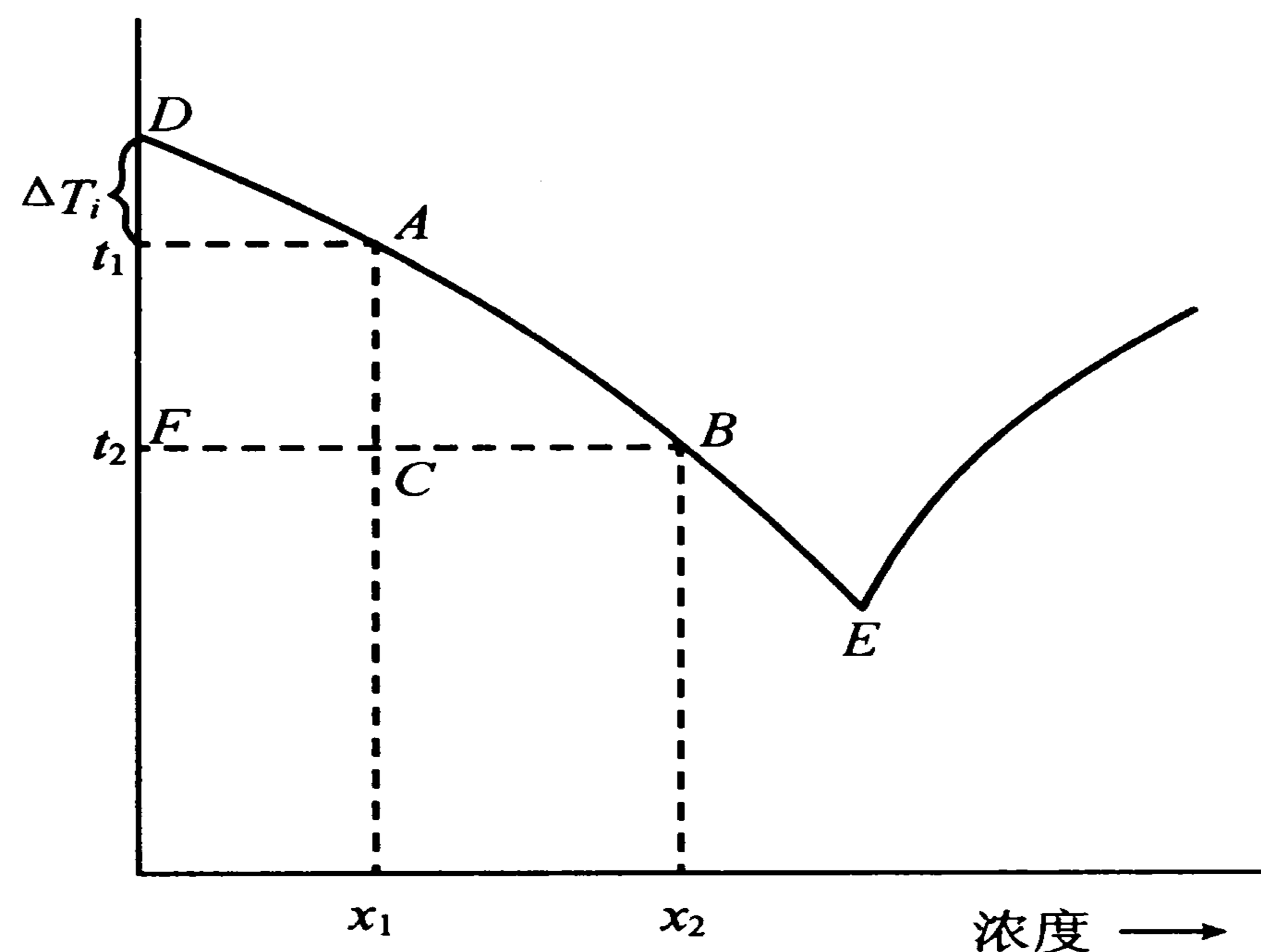


图 11-32 冷冻浓缩过程图示

$$\Delta T_i = \frac{RT_0^2}{r_{cr}} \ln(1 - x_B) \quad (11-63)$$

对于稀溶液有：

$$\Delta T_i = \frac{RT_0^2}{r_{cr}} x_B \quad (11-63a)$$

式中： ΔT_i 为冰点下降，K； R 为气体常数，J/(kg·K)； T_0 为水的温度，K； r_{cr} 为结晶热，J/kg； x_B 为溶液的摩尔分数。

由于一般过程为可逆的等温等压过程，

故， $\frac{r_{cr}}{T_0} = \Delta S$ 结合溶液渗透压的计算式可推得：

$$\frac{\pi}{\Delta T_i} = \Delta S \cdot \rho_0 \quad (11-64)$$

式中： ΔS 为水转化为冰的熵变，J/(kg·K)； ρ_0 为水的密度，kg/m³； $\frac{\pi}{\Delta T_i}$ 为渗透压与冰点下降的比值，约为 1.2×10^6 Pa/K。

如果溶液由 A 点继续冷却到 C 点，温度为 t_2 ，此溶液为过冷溶液，温差 ($t_1 - t_2$) 称为溶液的过冷度。过冷溶液是不稳定状态的溶液，分为互成平衡的两个相，即浓缩液相和冰晶相，图中 B 点为浓缩液，F 点为冰晶，浓缩液浓度为 x_2 ，若原料液的总量为 F ，冰晶量为 G ，浓缩液量为 S ，则由物料的溶质衡算有：

$$(G + S)x_1 = Sx_2$$

$$\text{即 } \frac{G}{S} = \frac{x_2 - x_1}{x_1} = \frac{\overline{BC}}{\overline{FC}} \quad (11-65)$$

上式表示，冰晶量与浓缩液量之比等于线段 BC 与线段 FC 的长度之比，这就是杠杆法则。由此可计算冷冻操作中的冰晶量与浓缩液量。

理论上讲，冷冻浓缩可继续到最低共熔点，但是由于浓缩液的粘度随温度降低愈来愈高，使冰晶与浓缩液很难分离，故冷冻浓缩是有限度的。

图 11-33 所示的是流体食品冻结曲线，利用该曲线可以进行冷冻浓缩计算。如浓度为 11% 的苹果汁冷却至 -7.5°C ，在平衡条件下，得到的浓缩液浓度为 40%，且有 81.5% 的水成为冰晶而析出。

3.1.2 冷冻浓缩中的结晶过程

冷冻浓缩的结晶指的是溶剂结晶，晶体和结晶热必须除去，才能使冷冻浓缩过程继续进行，故可利用一些管式、板式、搅拌夹套式的热交换器和真空结晶器、内冷转鼓式结晶器、带式冷却结晶器等各种设备。

冷冻浓缩时，冰晶要有适当的粒度，因为冰晶粒度与结晶成本有关，也与分离有关。结晶成本随晶体粒度的增大而增加。分离是随晶体粒度愈大愈易分离，而粒度小时，溶质损失增加，故分离费用和溶质损失是随晶体粒度的减小而增加。因此，在生产时，应该确定一个最佳晶体粒度，使结晶和分离成本降低，且使溶质损失减少。这个尺寸取决于结晶的形式和条件，分离器型式及浓缩液价值等因素。

一般冷冻过程的结晶有两种形式：一种是层状冻结，另一种是悬浮冻结。

3.1.2.1 层状冻结

层状冻结也称规则冻结，是一种单向冻结，在管式、板式以及转鼓式、带式设备中进行。晶层依次沉积在先前由同一溶液形成的晶层之上。一般为针状或棒状。层状冻结的特点是：①随着冷冻浓缩的进行，溶液浓度逐渐增加，晶尖处溶液的过冷度逐渐降低，冻结速率或晶尖生长速度也随之降低，晶体直径逐渐增大。②在溶液浓度不变的情况下，晶体平均直径与水分的分子扩散系数及溶液的粘度有关，水分扩散系数越小，粘度愈大，则平均直径愈小。③在平行的晶体之间存在着液层，此液层厚度与浓度有关。当溶液浓度低于20%时，浓度增加，厚度也增加。但当浓度大于20%时，则厚度将保持不变。④水分冻结时，具有排斥溶质析出，保持冰晶纯净的现象，称为溶质脱除作用。这种脱除作用只有在极低的浓度下（例如1%）才明显发生。

3.1.2.2 悬浮冻结

这种冻结是在受搅拌的冰晶悬浮液中进行的。悬浮冻结如果是在连续操作的结晶器内进行，则产生的晶体粒度与溶液浓度、溶液主体过冷度、晶体在结晶器内的停留时间等因素有关。以葡萄糖溶液所作的实验证明：①提高溶液中溶质的

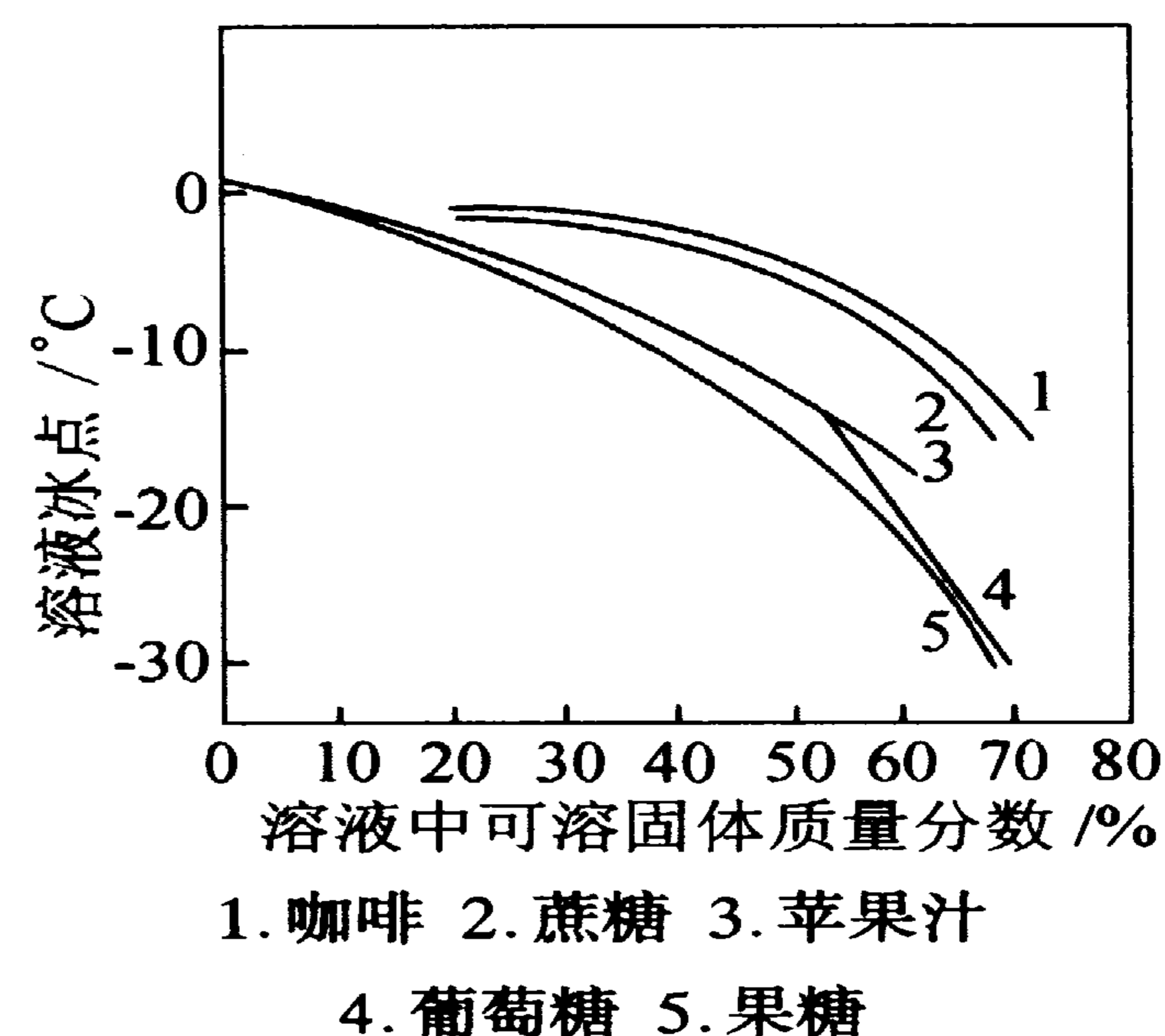


图 11-33 若干食品的冻结曲线

浓度，冰晶的成长速率将降低。参阅图 11-34；②在溶液过冷度的低值范围内，成长速率与溶液主体过冷度成正比；③当晶体尺寸大于 $50\ \mu\text{m}$ 时，成长速率不随晶体的大小而变；④对于连续搅拌结晶槽生产的晶体，当溶液的主体过冷度和溶质浓度不变时，则平均晶体粒度与晶体在结晶器内的停留时间成正比；⑤在连续搅拌结晶槽内，保持一定的结晶生产能力但晶体颗粒含量不同的情况下，晶体平均直径与晶体在器内的平均停留时间的关系是不同的。因此这种关系与加料的冷却方法有密切的联系，如图 11-34 (2) 所示。

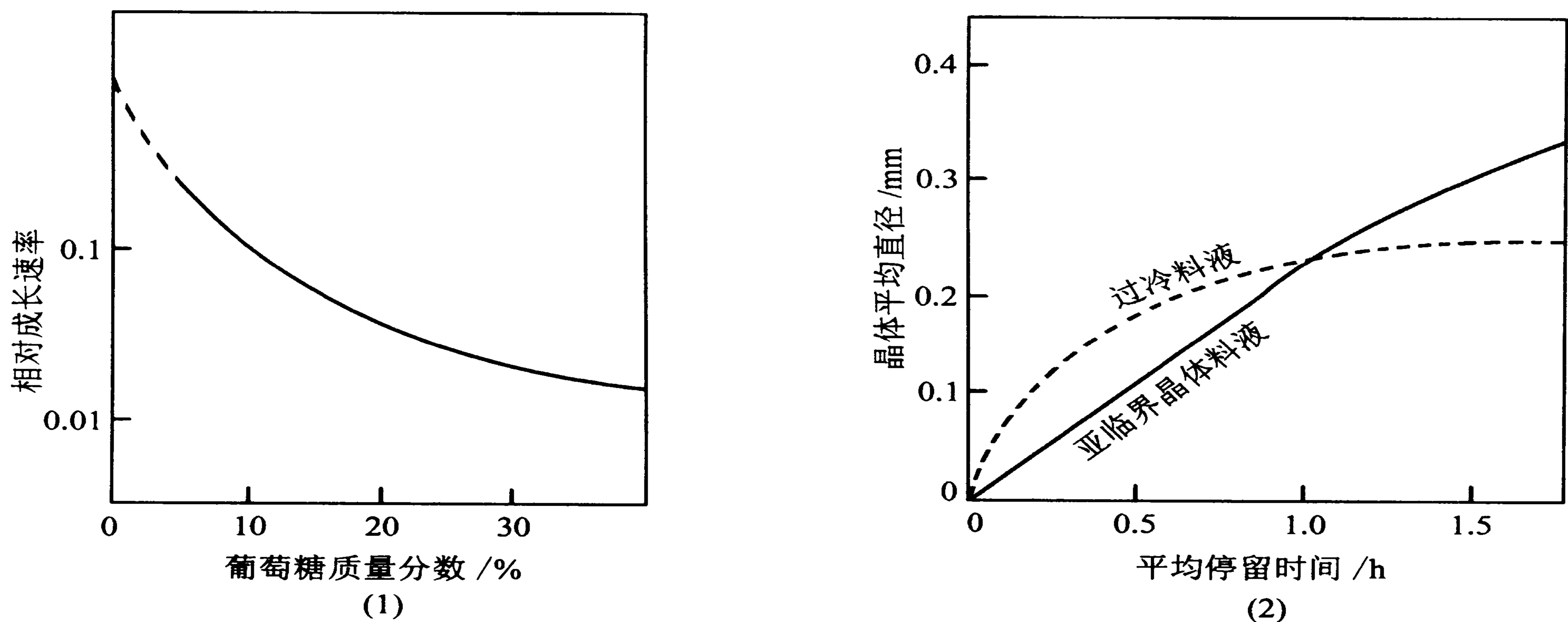


图 11-34 葡萄糖溶液冻结时冰晶的成长

在悬浮冻结过程中晶核形成速率与溶质浓度成正比，并与溶液主体过冷度的平方成正比。由于结晶热一般不可能均匀地从整个悬浮液中除去，所以总存在着局部的点其过冷度大于溶液主体的过冷度。从而在这些局部冷点处，晶核形成就比溶液主体快得多，而晶体成长就要慢一些。因此，提高搅拌速度，使温度均匀化，减少这种冷点的数目，对控制晶核形成过多是有利的。

如同溶质结晶操作一节中所述及的一样，在冰晶晶核形成的情况下，也不是所有冷点所形成的晶核都能保存下来，严格地讲，在一定浓度的溶液中与晶体成平衡的温度（称为平衡温度）与晶体的大小有关，只有当晶体直径相当大时才等于溶液的冰点，小晶体的平衡温度比大晶体低，所以与小晶体成平衡的溶液，过冷度要大些。在一定的溶液过冷度下，与溶液成平衡的晶体直径称为临界直径。对

于各向同性的球形晶体,其平衡温度的降低与晶体直径的关系可参阅图 11-35。

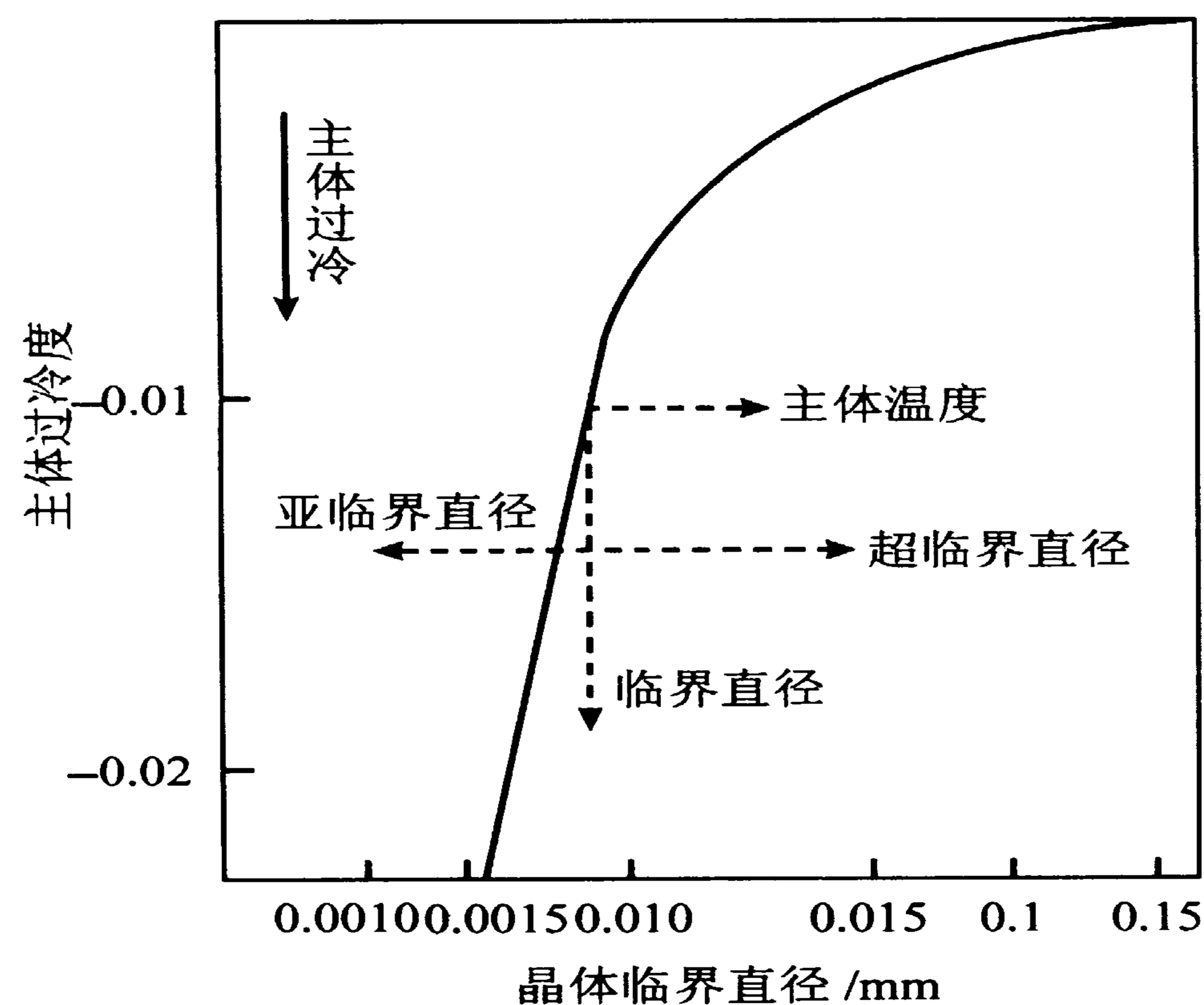


图 11-35 溶液主体过冷度与晶体临界直径的关系

由此可见,在悬浮冻结操作中,如将小晶体悬浮液与大晶体悬浮液混合在一起,混合后的溶液主体温度将介于大、小晶体的平衡温度之间。由于此主体温度高于小晶体的平衡温度,小晶体就溶解;相反大晶体就会长大。而且小晶体(亚临界晶体)的溶解速度和大晶体(超临界晶体)的成长速度都随着晶体本身的尺寸差值的增加而增加。因此,若冷点处所产生的小晶核立即从该处移出并与含大晶核的溶液主体均匀混合,则所有小晶核将溶解。这种以消耗小晶核为代价而使大晶体成长的作用,常为工业悬浮冻结操作所采用。

3.1.3 冰晶—浓缩液的分离

冷冻浓缩在工业上应用的成功与否,关键在于分离的效果。分离的原理主要是悬浮液过滤的原理。分离的操作方式可以是间歇式或连续式。分离设备有压滤机、过滤式离心机、洗涤塔以及由这些设备组合而成的分离装置。

对于冰晶—浓缩液的过滤分离,过滤床层为冰晶床(简称冰床),滤液即为浓缩液。通常浓缩液透过冰床的流动为层流,可引用过滤方程。

由过滤方程可以看出,在所有的分离操作中,生产能力与溶液的粘度成反

比，与冰晶粒度的平方成正比。冷冻浓缩分离操作中应关注的另一个方面是溶质为冰晶所携带而引起的损失。这种损失与许多操作因素有关。

由物料衡算得：

$$F = S + G$$

$$Fx_0 = Sx_2 + G\beta x_2$$

式中： F 为进料量，kg/h； x_0 为进料质量分数； S 为浓缩液量，kg/h； x_2 为浓缩液质量分数； G 为冰晶量，kg/h； β 为单位质量冰量所夹带的浓缩液量。

由于夹带损失的溶质量与制品中溶质量相比甚小，则：

$$Fx_0 \approx Sx_2$$

即
$$\frac{S}{F} = \frac{x_0}{x_2}$$

若溶质损失率为冰晶夹带损失之溶质量与原料液中原有溶质量之比，则：

$$r = \frac{G\beta x_2}{Fx_0} = \beta \frac{x_2}{x_0} \cdot \frac{F-S}{F} = \beta \left(1 - \frac{S}{F}\right) \frac{x_2}{x_0} \approx \beta \left(\frac{x_2}{x_0} - 1\right) \quad (11-66)$$

式中 r 为溶质损失率。

由此可知，随着浓缩比增加，使分离完全增加了困难。

3.2 冷冻浓缩装置

冷冻浓缩操作包括了结晶和分离两个部分，因此冷冻浓缩装置系统主要也由结晶设备和分离设备两部分构成。分述如下：

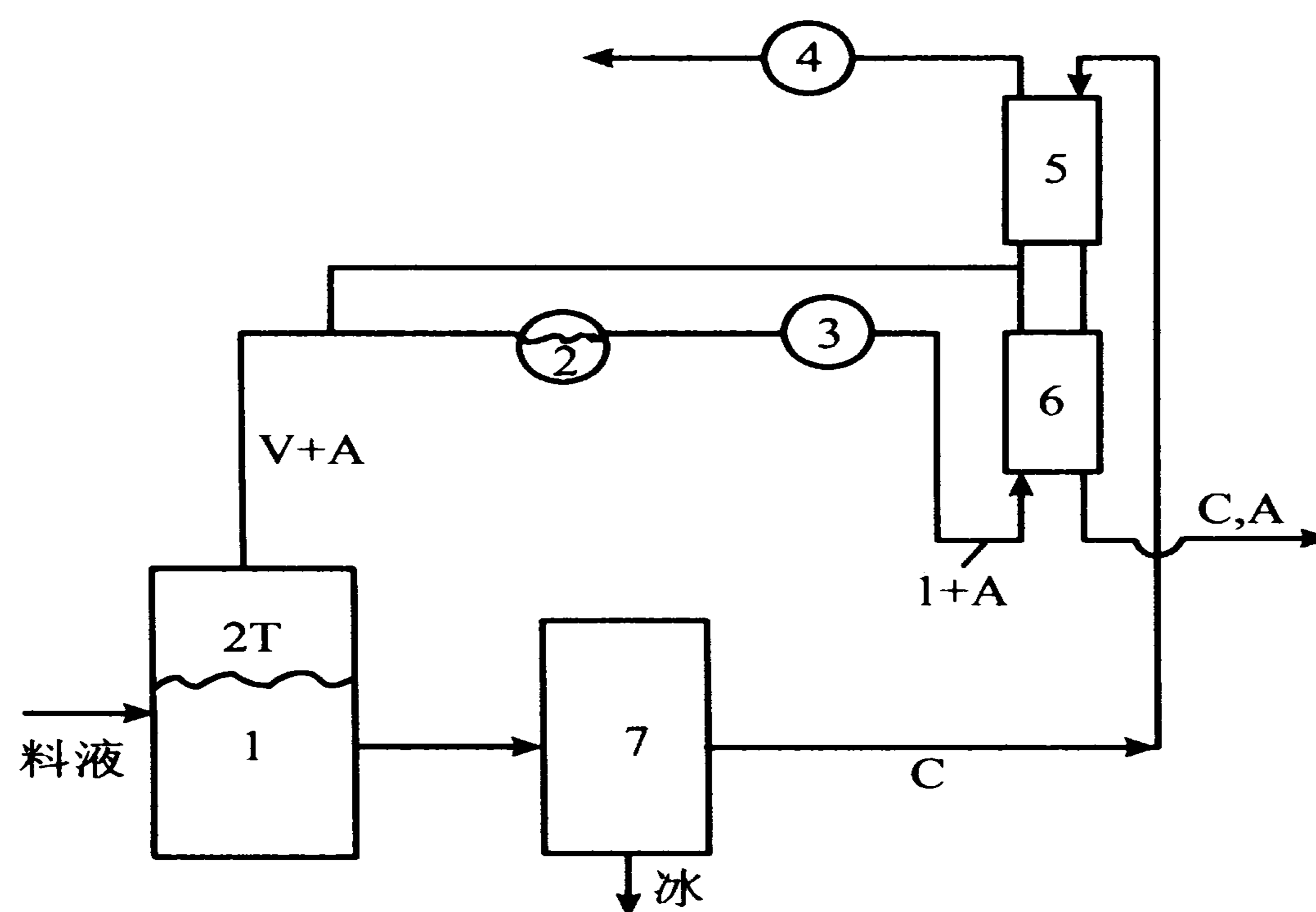
3.2.1 冷冻浓缩的结晶装置

冷冻浓缩用的结晶器有直接冷却式和间接冷却式两种。食品工业上所用的间接冷却式设备又可分为内冷式和外冷式两种。

3.2.1.1 直接冷却式真空冻结器

直接冷却法的优点是不必设置冷却面，但缺点是蒸发掉的部分芳香物质将随同蒸汽或惰性气体一起逸出而损失。直接冷却法冻结装置已被广泛用于海水的脱

盐，但迄今未普遍用于食品的加工，主要是芳香物质的损失问题。但是这种冻结器若与适当的吸收器组合起来可以显著减少芳香物质的损失。图 11-36 为带有芳香物回收的真空冻结装置。料液进入真空冻结器后蒸发冷却，部分水分即转化为冰晶。从冻结器出来的冰晶悬浮液经分离器分离后，浓缩液从吸收器上部进入，并从吸收器下部作为制品排出。另外，从冻结器出来的带芳香物的水蒸气先经冷凝器除去水分后，从下部进入吸收器，并从上部将惰性气体抽出。在吸收器内浓缩液与含芳香物的惰性气体成逆流流动。若冷凝器温度并不过低，为进一步减少芳香物损失，可将离开第一吸收器的部分惰性气体返回冷凝器作再循环使用。



1. 真空结晶器 2. 冷凝器 3. 干式真空泵
4. 湿式真空泵 5. 吸收器 II 6. 吸收器 I
7. 冰晶分离器
V. 水蒸气 A. 芳香物 C. 浓缩液

图 11-36 带有芳香回收的真空结晶装置流程

3.2.1.1 内冷式结晶器

内冷式结晶器可分两种。一种是产生固化或近于固化悬浮液的结晶器，另一种是产生可泵送的浆液结晶器。

第一种结晶器的结晶原理属于层状冻结，由于预期厚度的晶层的固化，晶层可在原地进行洗涤或作为整个板晶或片晶移出后在别处加以分离。此法的优点是，因为部分固化，所以即使稀溶液也可浓缩到 40% 以上，此法还具有洗涤简

单、方便的优点。但目前尚未采用此法进行大规模生产。

第二种结晶器是采用结晶操作和分离操作分开的方法。它是由一个大型内冷却不锈钢转鼓和一个料槽所组成，转鼓在料槽转动，固化晶层由刮刀除去。因冰晶很细，故冰晶和浓缩液分离很困难，此法工业上常用于橙汁的生产。此法的另一种变形是将料液以喷雾的形式喷溅到旋转缓慢的内冷却转鼓式转盘上，并且作为片冰而排出。

冷冻浓缩采用的大多数内冷式结晶器都属于第二种结晶器，即产生可以泵送的悬浮液。在典型的设备中，晶体悬浮液停留时间只有几分钟。由于停留时间短，故晶体粒度小，一般小于 $50\ \mu\text{m}$ 。作为内冷式结晶器，刮板式换热器是第二种结晶器的典型运用之一。

3.2.1.2 外冷式结晶器

外冷式结晶器有下述 3 种主要形式：

第一种形式要求料液先经过外部冷却器作过冷处理，然后此过冷而不含晶体的料液在结晶器内将冷量放出。为了减少冷却器内晶核形成和晶体成长发生变化，避免因此引起液体流动的堵塞，冷却器传热壁的接触液体部分必须高度抛光。使用这种形式的设备，可以制止结晶器内的局部过冷现象。从结晶器出来的液体可利用泵使之在结晶器和换热器之间进行循环，而泵的吸入管线上可装过滤器将晶体截留在结晶器内。

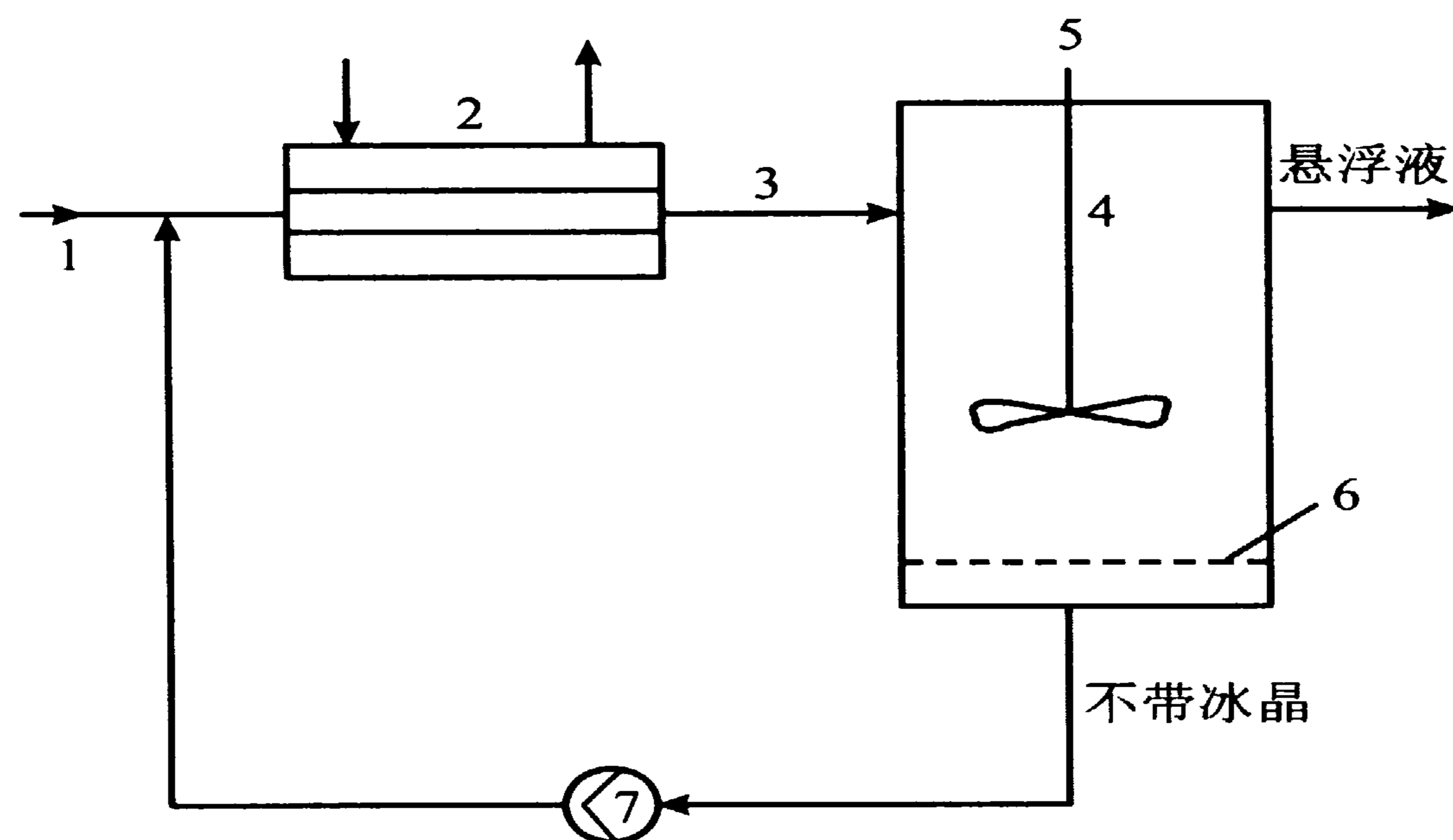
第二种外冷式结晶器的特点是全部悬浮液在结晶器和换热器之间再循环。晶体在换热器中的停留时间比在结晶器中短，故晶体主要是在结晶器内长大。

第三种外冷式结晶器如图 11-37 所示。这种结晶器具有如下特点：①在外部热交换器中生成亚临界晶体；②部分不含晶体的料液在结晶器与换热器之间进行循环。换热器形式为刮板式。因热流大故晶核形成非常剧烈，而且由于浆料在换热器中停留时间甚短，通常只有几秒钟，故所产生的晶体极小。当其进入结晶器后即与结晶器内含大晶体的悬浮液均匀混合，在器内的停留时间至少有 0.5 h，故小晶体溶解，其溶解热就消耗于大晶体成长。

3.2.2 冷冻浓缩分离设备

冷冻浓缩操作的分离设备有压榨机、过滤式离心机和洗涤塔等。

压榨机是将物料置于两个平面间施加压力，使液体从物料中分离出来。一般常用的是水力活塞压榨机和螺旋压榨机。溶质损失决定于被压缩冰饼中夹带的溶液量。



1. 料液 2. 刮板式换热器 3. 带亚临界晶体的料液
4. 结晶器 5. 搅拌器 6. 滤板 7. 循环泵

图 11-37 外部冷却式结晶装置

冰饼经压缩后夹带的液体被紧紧地吸住，以至不能采用洗涤方法将它洗净。但压强高，压缩时间长时，可降低溶液的吸留量。故压榨机分离只适用于浓缩比接近 1 时。

采用离心机分离的方法，可以用洗涤水或用冰融化后的水来洗涤冰饼，因此分离效果比用压榨法好。但洗涤水将稀释浓缩液。溶质损失率决定于晶体的大小和溶液的粘度。即使采用冰饼洗涤，仍可高达 10%。采用离心机有一个严重的缺点，液体因旋转被甩出时，与大量空气密切接触，就使挥发性芳香物的损失严重。

分离操作也可以在洗涤塔内进行。在洗涤塔内，分离比较完全，而且没有稀释现象。因为操作时完全密闭且无顶部空隙，故可完全避免芳香物质的损失。洗涤塔的分离原理主要是利用纯冰溶解的水分来排代晶间残留的浓液，方法可用连续法或间歇法。间歇法只用于管内或板间生成的晶体进行原地洗涤。在连续式洗涤塔中晶体相和液相作逆向移动，进行密切接触。如图 11-38 所示，从结晶器出来的晶体悬浮液从塔的下端进入，浓缩液从同一端经过滤器排出。因冰晶密度比浓缩液小，故冰晶就逐渐上浮到顶端。塔顶设有融化器（加热器）使部分冰晶溶解。融化后的水分即返回下流，与上浮冰晶逆流接触，洗去冰晶间浓缩液。这样晶体就沿着液相溶质浓度逐渐降低的方向移动，因而晶体随浮随洗，残留溶质愈来愈少。

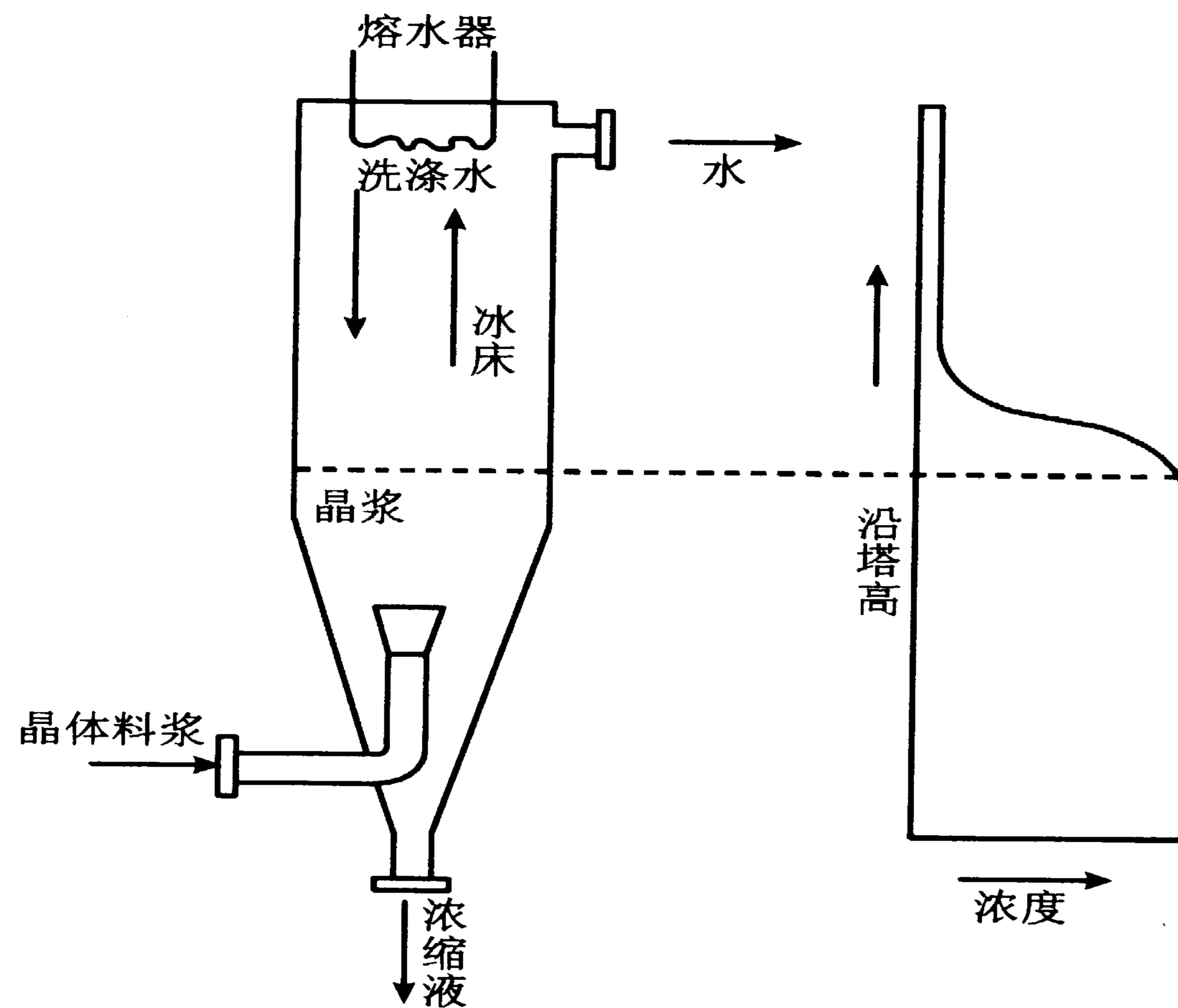


图 11-38 连续洗涤塔工作原理

洗涤塔有几种形式，主要区别在于晶体被迫沿塔移动的推动力的不同。按推动力的不同，洗涤塔可分为浮床式、螺旋推送式和活塞推送式 3 种形式：

浮床洗涤塔：在浮床洗涤塔中，冰晶和液体作逆向相对运动的推动力是晶体和液体之间的密度差。浮床洗涤塔已广泛用于海水脱盐工业的盐水和冰的分离。

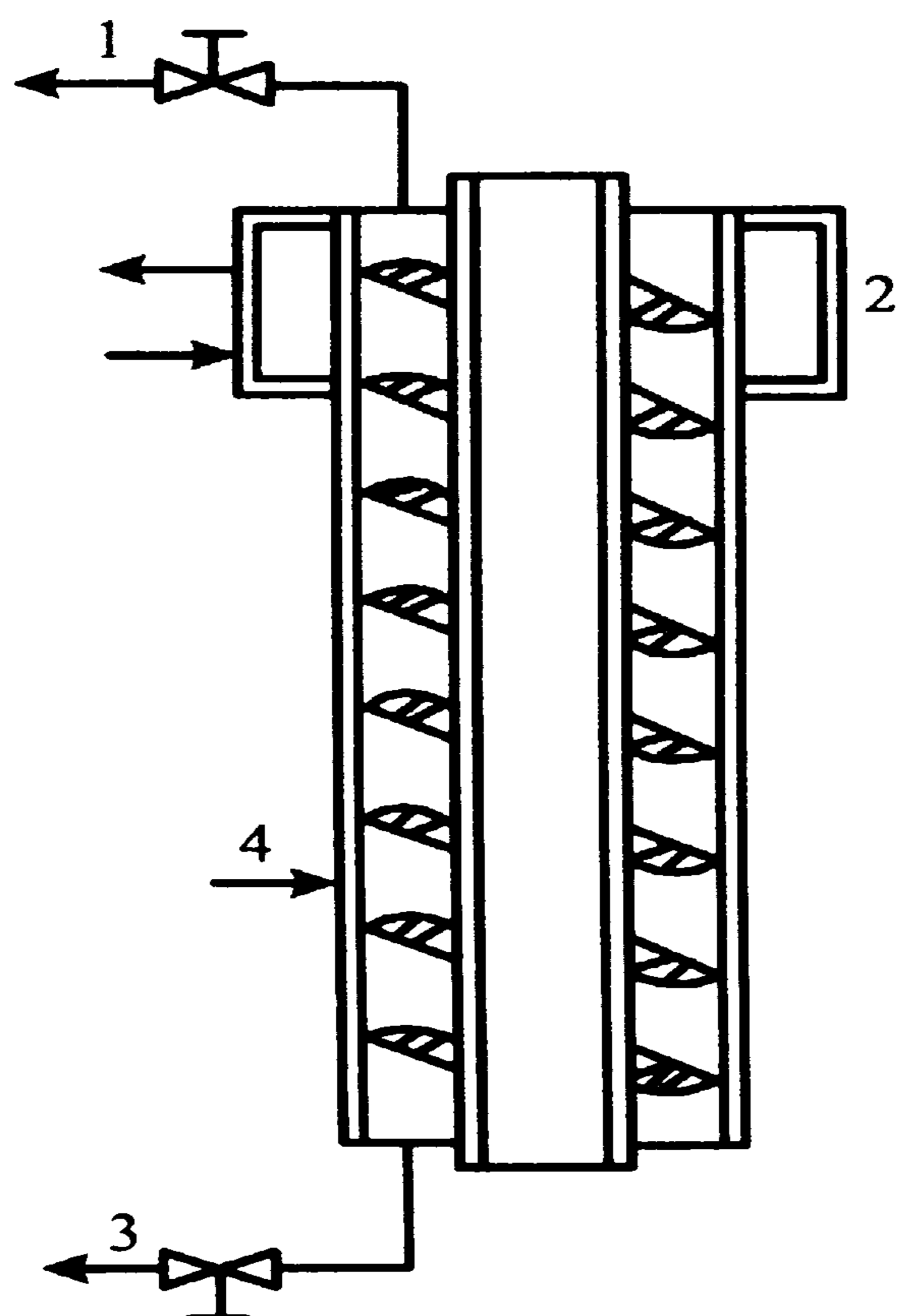
螺旋洗涤塔：螺旋洗涤塔是以螺旋推送为两相相对运动的推动力。如图 11-39 所示，晶体悬浮液进入两同心圆筒的环隙内部，环隙内有螺旋在旋转。螺旋具有棱镜状断面，除了迫使冰晶沿塔体移动外，还有搅动晶体的作用。螺旋洗涤塔以广泛用于有机物系统的分离。

活塞床洗涤塔：这种洗涤塔是以活塞的往复运动迫使冰床移动为推动力，见图 11-40。

晶体悬浮液从塔的下端进入，由于挤压作用使晶体压紧成为结实而多孔的冰床。浓缩液离塔时经过滤器。利用活塞往复运动，冰床被迫移向塔的顶端，同时与洗涤液逆流接触。这种洗涤塔国外已用于液体食品的冷冻浓缩。在活塞床洗涤塔中，浓缩液位于稀释的床层区域和晶体已被洗净的床层区域之间，其距离只有几厘米。浓缩时，如排代稳定，离塔的冰晶融化液中溶质浓度低于 10^{-6} 。浓缩液排代是否完全可根据下式来判断：

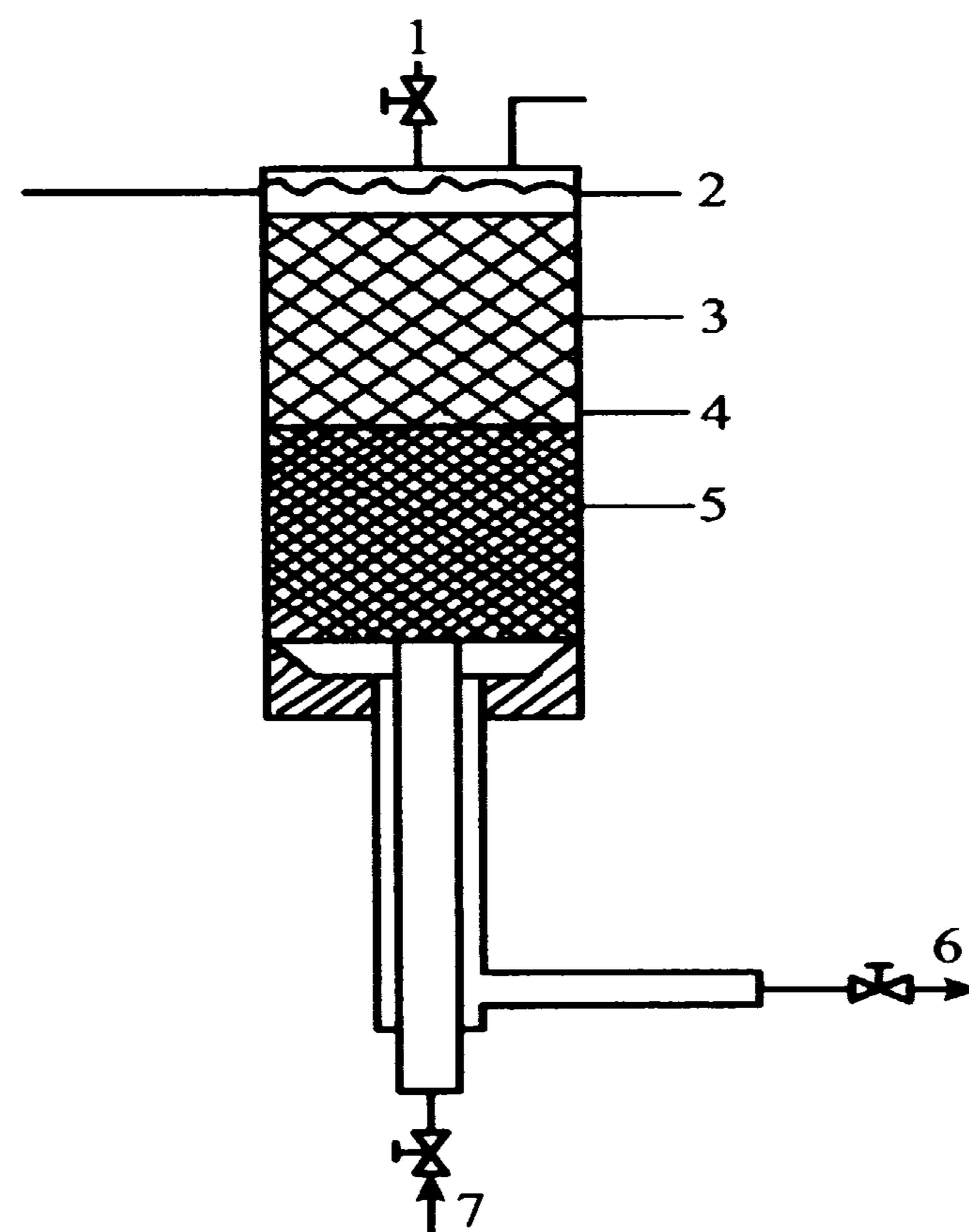
$$\frac{d_p^2}{\mu_L} > 10^{-6}$$

(11-67)



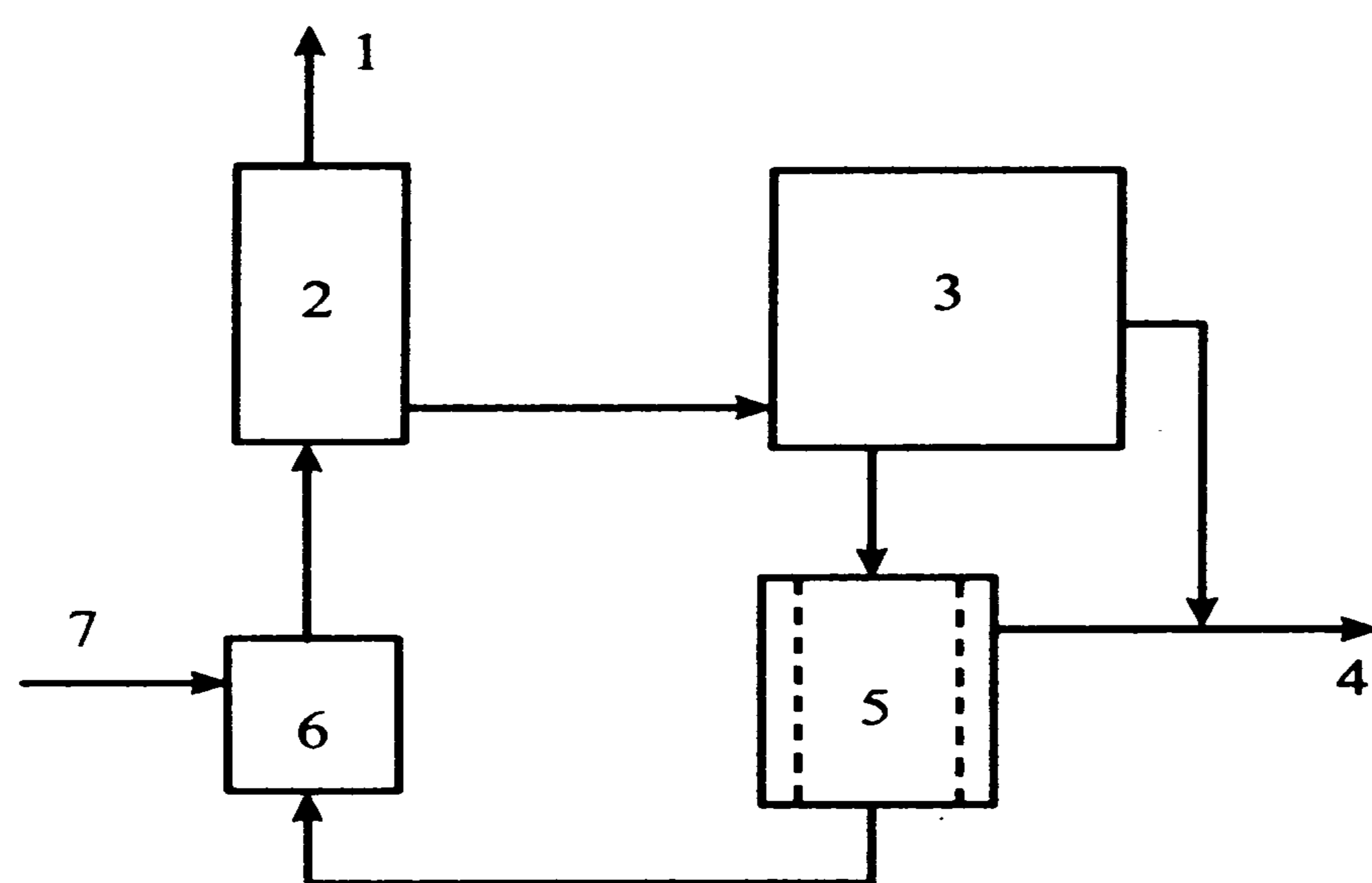
1. 融化水 2. 熔冰器
3. 液缩液 4. 料浆

图 11-39 螺旋洗涤塔示意图



1. 水 2. 熔化器 3. 冰晶在熔水中
4. 洗涤前沿 5. 冰晶在浓缩液中
6. 浓缩液 7. 来自结晶器的悬浮液

图 11-40 活塞洗涤塔示意图



1. 冰 2. 洗涤塔 3. 结晶器 4. 浓缩液
5. 压榨机 6. 混合图型组合器 7. 料液

图 11-41 压榨机和洗涤塔的组合

式中： d_p 为晶体的平均直径，m； μ_L 为被洗涤水排代的液体的粘度，Pa.s。

压榨机和洗涤塔的组合：将压榨机和洗涤塔组合起来作为冷冻浓缩的分离设备是一种最经济的办法。图 11-41 为这种组合的一个典型例子。离开结晶器的晶体悬浮液首先在压榨机中进行部分分离。分离出来还含有大量浓缩液的冰饼在混合器内和料液混合进行稀释后，送入洗涤塔进行完全的分离。在洗涤塔中从混合悬浮液中分出纯冰和液体，液体进入结晶器中和来自压榨机的循环浓缩

液进行混合。压榨机和洗涤塔相结合有如下优点：①可以用比较简单的洗涤法代替复杂的洗涤法，从而降低了成本。②进洗涤塔的粘度由于浓度降低而显著降低，故洗涤塔的生产能力大大提高。③若离开结晶器的晶体悬浮液中的晶体平均直径过小，或液体粘度过高，不能满足判别式 (11-67) 的要求时，采用组合设备仍能获得完全的分离。

[例 11-6] 采用压榨机和洗涤塔组合的设备进行蔗糖液的冷冻浓缩，进入系统的原料液为 1 330 kg/h，其质量分数为 12.5%，要求浓缩液的浓度为 50%，已知离开洗涤塔进入结晶器液体质量分数为 24%，试求浓缩液量和冰晶量。

解：设从洗涤塔排出的冰晶为纯水，夹带的溶质量忽略不计，则溶质衡算：

$$Fx_0 = Sx_2$$

$$\text{浓缩液量: } S = F \frac{x_0}{x_2} = 1\,330 \times \frac{0.125}{0.50} = 333 \text{ (kg/h)}$$

$$\text{冰晶量为: } G = F - S = 1\,330 - 333 = 997 \text{ (kg/h)}$$

习题

1. 试估算固形物含量为 30% 的番茄酱在常压和 95 990 Pa 真空度下蒸发时的沸点升高。番茄酱的沸点升高数据可参考糖溶液。忽略静压引起的沸点升高。大气压强取标准大气压。

2. 上题中若加热管长度为 4 m，则沸点升高又为多少？计算时番茄酱的密度可近似取为 1 000 kg/m³。

3. 在单效真空蒸发器内，每小时将 1 500 kg 牛奶从质量分数 15% 浓缩到 50%。已知进料的平均比热容为 3.90 kJ/(kg·K)，温度为 80℃，加热蒸汽表压 10⁵ Pa，出料温度为 60℃，蒸发器传热系数为 1 160 W/(m²·K) 热损失可取为 5%。试求：①蒸发水量和成品量；②加热蒸汽消耗量；③蒸发器传热面积。

4. 在某次试验研究中，桃浆以 65 kg/h 的流量进入连续真空蒸发器进行浓缩。进料温度为 16℃ 固形物含量为 10.9%。产品排出温度为 40℃，固形物含量为 40%。二次蒸汽在间壁式冷凝器中冷凝，离开冷凝器的冷凝水温度为 38℃。试求：①产品和冷凝水的流量；②采用 121℃ 蒸汽供热时的蒸汽消耗量（热损失不计）；③若冷却水进冷凝器时温度为 21℃，离开时为 29.5℃，求其流量。桃浆进料比热容可取为 3.9 kJ/(kg·K)，冷却水比热容取为 4.187 kJ/(kg·K)。

5. 用某真空蒸发器浓缩含大量蛋白质的食品溶液。当加热管表面洁净时传热系数为 $1\,400\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。当操作一段时间后,形成了厚 0.5 mm 的垢层,问蒸发器的生产能力将发生什么变化?污垢的热导率可取为 $0.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

6. 对某糖类真空蒸发器的传热系数进行实际测定。蒸发器内料液质量分数为 50% ,密度为 $1\,220\text{ kg}/\text{m}^3$ 。加热蒸汽的压强为 $2\times 10^5\text{ Pa}$,分离室内真空度为 80 kPa ,大气压强可取为 $101\,330\text{ Pa}$ 。蒸发器内液层深度为 2.8 m 。沸点进料,经 3 h 试验后得蒸发的水分量为 $2.7\times 10^4\text{ kg}$ 。已知蒸发器传热面积为 100 m^2 。假定热损失为总传热量的 2% ,试求传热系数。

7. 在双效顺流蒸发器中浓缩脱脂牛奶。进料质量分数为 10% ,温度为 55°C 。第一效中沸点为 77°C ,第二效中沸点为 68.5°C 。末效排出浓奶的质量分数为 30% 。假定固形物的比热容为 $2\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。试近似估算离开第一效牛奶的质量分数。(提示:以 100 kg 进料为基准,作第二效的热量衡算)。沸点升高可忽略。

8. 在双效顺流蒸发器内蒸发 $1\text{ t}/\text{h}$,质量分数为 10% 的某溶液。溶液质量分数在第一效内为 15% ,在第二效内为 30% 。第一效内的沸点为 108°C ,第二效内为 75°C 。第二效二次蒸汽的绝对压强为 30 kPa 。设 15% 溶液的比热容为 $3.56\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。问料液由第一效进入第二效时自蒸发的水分量是多少?此水分量占总水分蒸发量的百分之几?

9. 临时需要将 $850\text{ kg}/\text{h}$ 的某种水溶液从 15% 连续浓缩到 35% 。现有一传热面积为 10 m^2 的小型蒸发器可供使用。原料液在沸点下加入蒸发器,估计在操作条件下溶液的各种温度差损失为 18°C 。蒸发室的真空度为 80 kPa 。假设蒸发器的总传热系数为 $1\,000\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,热损失可以忽略。试求加热蒸汽压强。当地大气压为 100 kPa 。忽略溶液的稀释热效应。

10. 乳糖溶液经浓缩至 $80\text{ kg}/100\text{ kgH}_2\text{O}$ 后进入结晶罐。结晶罐内装 $1\,000\text{ kg}$ 浓缩液,料液经冷却后温度从 57.2°C 降至 10°C 。一个结晶乳糖分子带有一个结晶水,相对分子质量为 360.3 。溶液的比热容为 $3.48\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$,溶解热为 $10.5\text{ kJ}/\text{mol}$ 。假定冷却水有 1% 的水分蒸发损失,且热损失为 $12\,500\text{ kJ}$,试计算:①结晶量(无水的及水合的);②冷却过程除去的热量(10°C 下乳糖的溶解度为 $15\text{ kg}/100\text{ kgH}_2\text{O}$)。

11. 如上题,若结晶过程是在连续结晶槽内进行,每小时处理 700 kg 的浓缩乳糖液。设结晶器的传热系数为 $420\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,操作为逆流,冷却水的进口温度为 2°C ,出口温度为 5°C ,试求冷却面积。

思考题

1. 并流加料的多效蒸发装置中，一般各效的总传热系数逐渐减小，而蒸发量却逐渐略有增加，试分析原因。
2. 溶液的哪些性质对确定多效蒸发的效数有影响？并简略分析。

本章重点符号说明

符号	含义	计量单位
A	晶体表面积	m^2
a	比表面积	$1/m$
B	晶核形成速率	$1/s$
b	厚度	mm
c	比热容	$J/(kg \cdot K)$
c	液体中溶质的质量分数	kg/kg
D	加热蒸汽消耗量	kg/h
d	管径	m
e	单位蒸汽消耗量	kg/kg
F	进料量	kg/h
f	校正系数	无因次
G	晶体量	kg
g	重力加速度	m/s^2
H	蒸汽的焓	kJ/kg
h	液体的焓	kJ/kg
K	总传热系数	$W/(m^2 \cdot K)$
k	杜林线的斜率	无因次
k	传质速率常数	
l	长度	m
M	管子单位周边上的质量流量	$kg/(m \cdot s)$
N	晶核数	
n	管数	
n	粒数密度	$1/(m^3 \cdot m)$
p	压强	Pa

续表

符号	含义	计量单位
Q	热负荷	W
R	热阻	$m^2 \cdot K/W$
R	溶剂化合物与无溶剂溶质的分子质量之比	
r	溶质损失率	
r	汽化潜热	kJ/kg
S	传热面积	m^2
S	浓缩液量	kg/h
T	蒸汽温度	$^{\circ}C$
t	液体温度	$^{\circ}C$
t	时间	s
U	晶体线性生长速率	m/s
u	流速	m/s
V	晶浆体积	m^3
W	蒸发量	kg/h
W	溶剂量	kg/h
x	溶液的质量分数	
Y	溶剂蒸发量	kg/kg
希腊字母		
α	对流传热系数	$W/(m^2 \cdot K)$
β	单位质量冰晶夹带的浓缩液量	kg/kg
Δ	有限差值	
Δ	温度差损失	$^{\circ}C$
λ	热导率	$W/(m \cdot K)$
μ	粘度	$Pa \cdot s$
ρ	密度	kg/m^3
σ	表面张力	N/m
Σ	总和	
Φ	沸腾管材质的校正系数	
ϕ	形状因子	
ϵ	相对偏差	
η	热损失系数	
下标		
1、2、3	序号	
0	进料的	
a	常压的	
B	溶质的	
cr	结晶的	

续表

符号	含义	计量单位
D	扩散的	
i	内侧的	
k	冷凝器的	
L	溶液的	
L	热损失的	
m	平均的	
max	最大的	
min	最小的	
o	外侧的	
R	表面反应的	
s	饱和的	
V	蒸汽的	
w	水的	

参考文献

[1] 姚玉英等. 化工原理. 天津: 天津大学出版社, 1999

[2] 孙彦. 生物分离工程. 北京: 化学工业出版社, 1998

[3] 顾其丰. 生物化工原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1997

[4] 高福成. 食品工程原理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998

[5] 王海. 食品工程原理及应用. 北京: 机械工业出版社, 1995

[6] 王静康. 化学工程手册. 北京: 化学工业出版社, 1996