

初始非饱和多孔物料对冷冻干燥影响理论分析

王 维^{1,2}, 陈 墨^{3,4}, 王 威³, 潘艳秋^{*3}, 陈国华⁵

- (1. 大连理工大学 化工机械学院, 辽宁 大连 116024;
2. 大连民族学院 生命科学学院, 辽宁 大连 116600;
3. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024;
4. 大连市第四人民医院 职业卫生科, 辽宁 大连 116001;
5. 香港科技大学 化学与生物分子工程系, 香港 九龙)

摘要: 为提高过程的经济性, 提出了液体物料初始非饱和冷冻干燥的技术思想. 推导了冷冻干燥质、热耦合传递模型, 模型采用了新的吸附-解吸平衡关系, 并考虑了吸湿效应. 控制方程用有限容积法进行数值求解. 待干水溶液中的溶质选用典型的药物赋形剂——甘露醇. 结果表明, 初始非饱和多孔物料能够显著减少干燥时间, 达到强化冷冻干燥的目的. 随初始孔隙率 $\epsilon_0(1-S_0)$ 的不断增大, 干燥时间逐渐缩短; 在物料初始饱和度 S_0 为 0.30~0.35 时, 干燥时间达到最短. 依据干燥过程中饱和度和温度的分布, 分析了物料内部质、热传递机理和干燥速率控制因素. 对有效质量扩散系数 K_s 和有效导热系数 $\lambda + K_T \Delta H$ 的分析显示, 随着冷冻干燥的进行, 物料瞬时孔隙率 $\epsilon_0(1-S)$ 不断增大, 过程将由传质控制逐渐变为传热控制.

关键词: 初始非饱和; 冷冻干燥; 数值模拟; 传热传质; 多孔介质

中图分类号: TQ028.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201401002

0 引言

在药品、食品和生物制品等热敏性物料的脱水过程中, 冷冻干燥的作用不可替代^[1], 但其过程能耗高的问题一直没有得到有效的解决. 冷冻干燥主要由 4 种操作组成: 物料冻结、维持系统真空、升华干燥和蒸汽凝结. 其中升华干燥的能耗占整个过程能耗将近一半^[2]. 因此, 强化升华干燥速率以缩短升华干燥时间是提高冷冻干燥过程经济性的关键所在.

常规的液体冷冻物料一般不存在内部初始孔隙, 因此升华过程仅发生在升华界面^[3]. Pikal 等^[4]认为, 水蒸气在干燥区的迁移是冷冻干燥的主要传递阻力. Livesey 等^[5]在考察干燥室压力对质、热传递的影响时注意到, 仅在干燥开始的很短时间里冷冻干燥过程为传热控制, 在干燥区形成后的很长时间内为传质控制. Wolff 等^[6]在研究

瓶装液体物料真空冷冻干燥动力学时发现, 干燥速率的影响因素是升华的水蒸气在多孔干燥区的扩散系数. Nail 等^[7]发现, 干燥区是升华的水蒸气传递的最大阻力所在, 并取决于冷冻阶段物料所形成的初始孔道大小. 相同的结论也被 Wang 等^[8-9]的理论研究所证实. 为此, 本文提出用初始非饱和的冷冻物料来提高冷冻干燥速率, 即将液体物料制备成具有一定初始孔隙的冷冻物料, 使升华在升华界面和冰冻区同时发生. 本研究的目的包括: 建立初始非饱和多孔物料冷冻干燥的质、热耦合传递模型; 对控制方程进行数值求解, 从理论上验证所提技术思想对冷冻干燥的强化作用; 通过研究有效质量扩散系数和有效导热系数在干燥过程中的变化, 探讨干燥过程的速率控制因素; 考察饱和度和温度的分布, 分析冷冻干燥物料内部的质、热传递机理.

1 数学模型

建立模型的基本假设可见其他文献^[8]. 由于整个干燥过程中物料内部始终保持非饱和状态, 只需一组控制方程来描述这一质、热传递现象^[10].

1.1 物料内部的质、热传递

在非饱和区, 压力梯度和浓度梯度是升华蒸汽移动的驱动力^[11]. 根据 Fourier 定律、Darcy 定律和 Fick 定律, 质流和热流方程如下:

$$\mathbf{j}_v = -\frac{\rho_v}{\mu_v} K \cdot \nabla p - \frac{\varepsilon_v D}{\tau} \cdot \nabla \rho_v \quad (1)$$

$$\mathbf{q} = -\varepsilon_s \lambda_s \cdot \nabla T - \varepsilon_i \lambda_i \cdot \nabla T - \varepsilon_v \lambda_v \cdot \nabla T + \mathbf{j}_v h_v \quad (2)$$

式中: ρ 为密度; μ 为动力黏度; λ 为导热系数; ε 为孔隙率; $\mathbf{j}$ 为质量通量; $\mathbf{q}$ 为热量通量; K 为渗透率; D 为扩散率; τ 为挠曲度; p 为压力; T 为温度; h 为焓; 下标 v、s、i 分别表示蒸汽、固体基质、冰.

将方程(1)和(2)代入通用的质传热传递控制方程^[9]得到冷冻干燥的质、热传递方程:

$$\varepsilon \rho_i \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 K_s \frac{\partial S}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 K_T \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3)$$

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 (\lambda + K_T \Delta H) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 K_s \Delta H \frac{\partial S}{\partial r} \right) \quad (4)$$

式中:

$$\rho = (1 - \varepsilon) \rho_s c_s + \varepsilon S \rho_i c_i + \varepsilon (1 - S) \rho_v c_v +$$

$$\varepsilon (1 - S) \Delta H \frac{\partial \rho_v}{\partial T}$$

$$\lambda = (1 - \varepsilon) \lambda_s + \varepsilon S \lambda_i + \varepsilon (1 - S) \lambda_v$$

$$K_T = \frac{K}{\mu_v} R_v \rho_v^2 + \left[\frac{K}{\mu_v} R_v \rho_v T + \frac{(1 - S) \varepsilon D}{\tau} \right] \frac{\partial \rho_v}{\partial T}$$

$$K_s = \left[\frac{K}{\mu_v} R_v \rho_v T + \frac{(1 - S) \varepsilon D}{\tau} \right] \frac{\partial \rho_v}{\partial S}$$

S 为饱和度; t 为时间; r 为半径; R_v 为水蒸气常数; c 为比热容; ΔH 为相变热.

1.2 初始条件和边界条件

物料的初始温度和饱和度均匀分布:

$$T|_{t=0} = T_0$$

$$S|_{t=0} = S_0$$

在物料中心, 无质流和热流:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

物料表面为辐射传热:

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_p} = \sigma F (T^4|_{r=R_p} - T_{\text{amb}}^4)$$

$$\rho_v|_{r=R_p} = p_{\text{amb}} / (R_v T|_{r=R_p})$$

其中 σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数; F 为角系数; e 为发射系数; R_p 为冻结多孔球半径; 下标 amb 表示环境.

2 数值模拟

2.1 物性参数

选用甘露醇水溶液作为待干物料^[12]. 不同初始饱和度的冷冻物料孔隙率(ε)可由下式得到:

$$\varepsilon = X_0 \rho_s / (X_0 \rho_s + S_0 \rho_i)$$

其中 X_0 为干基湿含量.

由于多孔介质是刚性的, 其固有渗透率保持不变. 但随着干燥过程的进行, 饱和度逐渐降低, 导致瞬时孔隙率不断增大, 渗透率亦随着湿含量的降低而增大. Ergun 方程的渗透率表达式为^[13]

$$K = \varepsilon^3 L^2 / \alpha (1 - \varepsilon)^2$$

其中 α 为一常数. 叶礼友^[14]证明, 颗粒形态(球形或方形)对渗透率的影响甚微. 因此假设物料由边长为 L 的正方体颗粒堆积而成, 其内部形成当量直径为 d 的直孔道^[15]. 考虑固体颗粒表面会吸附有固态湿分, 图1为物料及其内部孔隙结构.

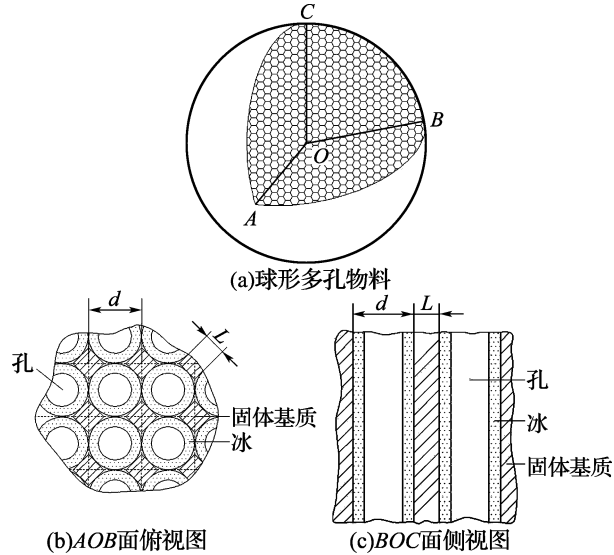


图1 球形多孔物料示意图

Fig.1 Schematic diagram of spherical porous material

干燥过程中渗透率表达式为

$$K = \frac{0.01 \varepsilon^2 (1 - S)^3 d^2}{1 - \varepsilon (1 - S)}$$

其中干燥物料的平均孔径为 d . Hartel^[16]在典型水溶液冷冻实验中发现, 冰晶的平均直径为 $45 \sim 50 \mu\text{m}$; Nakagawa 等^[15]的实验研究表明, 当成核温度为 -7°C 时, 甘露醇冰晶直径约为 $50 \mu\text{m}$. 据

此本研究假设常规饱和冷冻物料的平均孔径为 50 μm ,初始非饱和冷冻物料的平均孔径可以由此得到,如表 1 所示.

表 1 物料尺寸分布
Tab. 1 Size distribution of material

S_0	ϵ_0	R_p/mm	$d/\mu\text{m}$
0.999	0.890 9	1.94	50.017 6
0.90	0.900 6	2.01	51.882 8
0.80	0.910 7	2.08	54.059 5
0.70	0.920 9	2.16	56.626 0
0.60	0.931 5	2.27	59.724 6
0.50	0.942 2	2.40	63.588 5
0.40	0.953 2	2.58	68.631 5
0.30	0.964 5	2.83	75.686 9
0.20	0.976 1	3.22	86.811 9

在冷冻干燥过程中,Knudsen 扩散和分子扩散是其主要传递机理.由于平均孔径远小于分子平均自由程,Knudsen 扩散为水蒸气在多孔介质传递的控制步骤^[17]:

$$D = 97.0 \bar{v} \epsilon \sqrt{T/M_w}$$

其中 M_w 为水蒸气的摩尔质量.

对于吸湿性多孔介质,简单的热力学平衡关系,即 Clapeyron 方程已经不再适用,应该用吸附-解吸平衡关系代替^[3,18].本模拟采用了 Redhead 推荐的多层吸附关系^[19]:

$$\frac{S}{S_{\text{cr}}} = \left[\frac{(2n-1)(p/p_0)}{1-p/p_0} \right]^{1/n}$$

其中 S_{cr} 为干燥要求的饱和度;经验参数 n 在本模拟中取 1;纯组分的饱和蒸汽压 p_0 用 Clapeyron 方程计算^[20]:

$$\ln p_0(T) = 30.952\,6 - \frac{6\,153.1}{T}$$

假设吸附-解吸平衡关系在整个物料范围内适用,同时假设角系数 F 为 1^[21].表 2 为模拟所需的物理参数.

表 2 模拟所需物理参数

Tab. 2 Physical parameters used in simulation

物理量	数据	文献
c_i	$1\,930\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[22]
c_s	$1\,310\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[23]
c_v	$1\,886\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[22]
ΔH	$2.839\times 10^6\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$	[23]
λ_i	$2.22\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[22]
λ_s	$2.64\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[24]
λ_v	$0.022\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[22]
μ_v	$0.011\times(T/273)^{1.5}/(T+961)\text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	[25]
ρ_i	$913\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	[22]
ρ_s	$1\,489\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	[26]
σ	$5.576\times 10^{-8}\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$	[21]

2.2 模拟方法

采用全隐式控制容积法对控制方程(3)、(4)及其相应的初始和边界条件进行离散化,网格节点位于控制容积的几何中心上.离散得到的线性方程组如下:

$$a_p\Phi_p = a_e\Phi_e + a_w\Phi_w + b$$

其中 Φ 代表广义的独立变量 T 和 S ,鉴于源项和系数 a_p 、 a_e 、 a_w 都是 T 和 S 的函数,因此方程需要迭代求解^[27].

本模拟使用三对角矩阵法(TDMA)求解离散方程.迭代的收敛判据表示如下:

$$\sum_l^{n_T} \frac{|T_l^i - T_l^{i-1}|/T_l^i}{n_T} + \sum_l^{n_S} \frac{|S_l^i - S_l^{i-1}|/S_l^i}{n_S} < 10^{-7}$$

其中 l 为节点数; n_T 为计算温度节点数; n_S 为计算饱和度节点数.

3 结果与讨论

表 3 列出了典型操作条件.本模拟实验选用初始饱和度和分别为 0.9、0.6、0.3 和 0.2 四种情况.

表 3 典型操作条件

Tab. 3 Typical operating conditions

物理量	数据
X_0	5
p_{amb}	15 Pa
T_0	238 K
T_{amb}	298 K
S_{cr}	0.03

3.1 传递参数分析

3.1.1 扩散系数 D 图 2 为不同初始饱和度时,扩散系数 D 随温度和瞬时孔隙率的变化. D 随温度的升高而增大,但温度的影响并不明显.当物料的初始饱和度相同时,孔隙空间随干燥的进行而不断增大,蒸汽扩散阻力因此逐渐减小, D 随瞬时孔隙率的增大而增大;当初始饱和度不同时,初始饱和度越小,孔隙空间越大,蒸汽流动和扩散能力越强, D 越大.

3.1.2 渗透率 K 图 3 为不同初始饱和度时,渗透率 K 随温度和瞬时孔隙率的变化.由于 K 仅为饱和度的函数,不随温度变化.干燥过程中 K 随瞬时孔隙率的增大而不断增大,但瞬时孔隙率小于 0.6 时, K 一直很小.

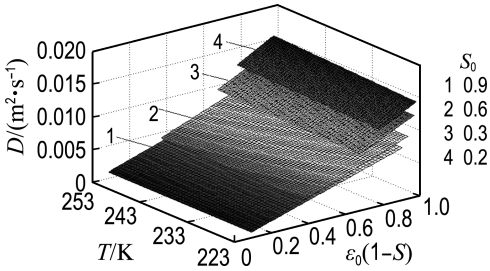


图 2 扩散系数随温度和瞬时孔隙率的变化
Fig. 2 Diffusion coefficient variations with temperature and instantaneous porosity

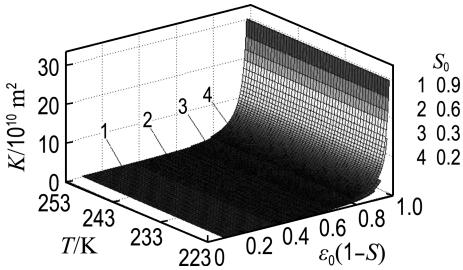


图 3 渗透率随温度和瞬时孔隙率的变化
Fig. 3 Penetration coefficient variations with temperature and instantaneous porosity

3.1.3 有效质量扩散系数 K_s 有效质量扩散系数 K_s 是饱和度和温度的函数. 图 4 为不同初始饱和度时, K_s 随温度和瞬时孔隙率的变化. 温度升高, 蒸汽流动和扩散能力增强, 因此 K_s 随温度的升高而增大. 干燥过程中, 物料内部的孔隙空间不断增大, 传质阻力随之减小, 因此 K_s 随瞬时孔隙率的增大而增大, 特别是当物料瞬时孔隙率大于 0.8 时, K_s 会迅速增大; 当瞬时孔隙率趋近于 0 时, K_s 也会趋近于 0, 说明当冰晶完全充满多孔介质孔隙时, 质量传递也就不存在了.

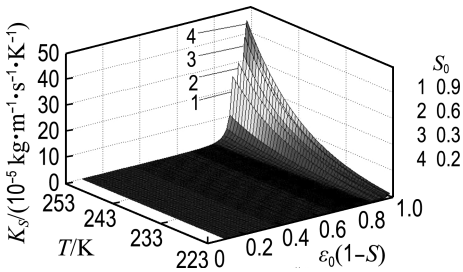


图 4 有效质量扩散系数随温度和瞬时孔隙率的变化
Fig. 4 Effective mass diffusivity variations with temperature and instantaneous porosity

3.1.4 有效导热系数 $\lambda + K_T \Delta H$ 物料的导热及升华蒸汽的流动和扩散都会引起干燥过程中热量的传递. 有效导热系数 $\lambda + K_T \Delta H$ 是饱和度和

温度的函数, 表示各种耦合因素引起的有效导热能力. 图 5 显示出不同初始饱和度时, $\lambda + K_T \Delta H$ 随瞬时孔隙率和温度的变化. 蒸汽的流动和扩散能力随温度的升高而增强, $\lambda + K_T \Delta H$ 随之增大. 当温度低于 243 K 时, 有效导热系数中 λ 占据主导地位, 对于同一初始饱和度物料, $\lambda + K_T \Delta H$ 随瞬时孔隙率的增大而减小; 当温度高于 243 K 时, 有效导热系数中 $K_T \Delta H$ 占据主导地位, 对于不同初始饱和度物料, 初始饱和度越低, $\lambda + K_T \Delta H$ 越大. 当瞬时孔隙率约大于 0.8 时, $\lambda + K_T \Delta H$ 迅速减小, 与 K_s 变化趋势相反. 这表明, 干燥末期, 过程由质量传递控制转化为热量传递控制.

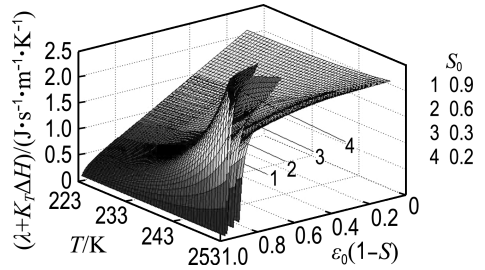


图 5 有效导热系数随温度和瞬时孔隙率的变化
Fig. 5 Effective heat conductivity variations with temperature and instantaneous porosity

3.2 初始孔隙率对干燥过程的影响

图 6 为典型操作条件下不同初始孔隙率物料干燥时间变化. 随着初始饱和度的降低, 物料固有孔隙率的增大, 干燥时间先缩短再延长. 当初始饱和度为 0.30~0.35 时, 干燥时间最短. 通过考察不同初始孔隙率冷冻物料的干燥时间发现, 干燥过程中, 初始非饱和和冷冻物料确实能够显著减少干燥时间, 提高能量利用率, 达到强化冷冻干燥过程的目的.

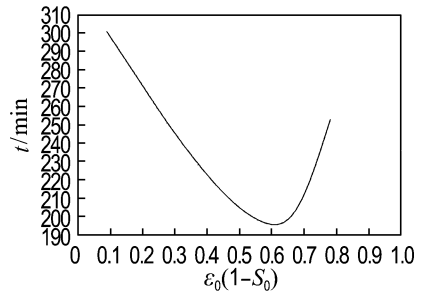


图 6 不同初始孔隙率物料干燥时间变化
Fig. 6 Drying time variations under different initial porosity

由 3.1 中对有效质量扩散系数 K_s 和有效导

热系数 $\lambda + K_T \Delta H$ 的分析表明, 物料冷冻干燥过程中干燥时间先缩短后延长的原因: 一是随着干燥过程中物料瞬时孔隙率的逐渐增大, 干燥过程将由质量传递控制转变为热量传递控制; 二是对于湿含量相同而初始饱和度不同的物料而言, 蒸汽迁移路径随物料孔隙率的增大而变长, 传递阻力亦会增加.

3.3 典型操作条件下的耦合质、热传递

图 7 为初始饱和度分别为 0.9、0.6、0.3、0.2

时, 物料内部温度和饱和度的分布侧形. 干燥初始阶段, 由于冰晶升华需要吸收大量的热量, 导致物料温度迅速降低; 在接下来相当长的一段时间内, 物料吸收的热量主要用于湿分的脱除, 因此温度一直维持在较低水平. 干燥末期, 物料饱和度下降到较低水平, 物料吸收热量不仅用于脱除湿分也用于升高自身温度. 温度最高点在物料表面, 低于物料融化温度.

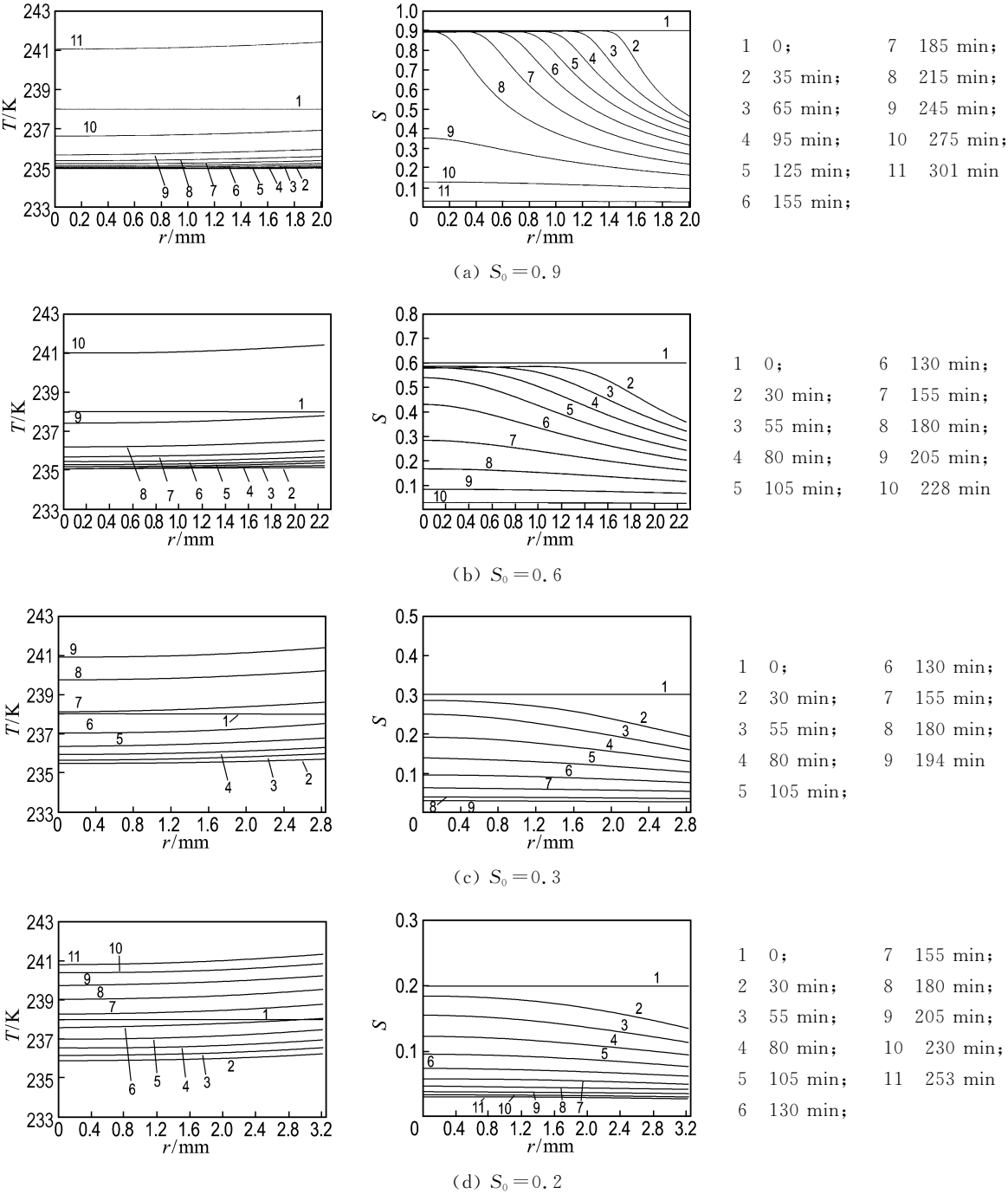


图 7 干燥过程中物料内部温度和饱和度分布侧形图

Fig. 7 Temperature and saturation profiles within materials during drying

由物料内部饱和度分布可以看出, 冷冻干燥过程中升华界面可以自然形成, 并逐渐从物料表面向物料内部退却。升华界面移动后, 由于吸附-解吸平衡关系仍会留有部分湿分。当物料初始饱和度较高时($S_0=0.9$ 和 0.6), 升华仅在升华界面进行; 当升华界面完全移动后, 冰冻区的升华才会发生。而当初始饱和度较低时($S_0=0.3$ 和 0.2), 升华在升华界面和冰冻区同时发生, 且升华界面并不明显。由于蒸汽压力是饱和度和温度的双重函数, 在吸附-解吸平衡关系的约束下, 干燥后期随着饱和度降低, 饱和蒸汽压也随之降低, 导致解吸速率降低。因此干燥后期饱和度随时间变化缓慢。当初始饱和度 S_0 低于 0.3 时, 物料干燥时间又开始延长。这是因为物料初始孔隙率过高会导致其有效导热系数很低, 冷冻干燥过程将变为传热控制。

4 结 论

(1) 初始非饱和多孔物料对冷冻干燥影响的理论考察结果显示, 在相同物料量和湿含量下, 随着初始饱和度降低, 干燥时间先缩短, 并在初始饱和度为 $0.30\sim0.35$ 时最短, 这表明初始非饱和多孔物料确实能够显著减少冷冻干燥时间, 达到强化液体物料冷冻干燥过程的目的。

(2) 对不同温度和瞬时孔隙率下有效质量扩散系数 K_s 和有效导热系数 $\lambda + K_T \Delta H$ 的分析表明, 随着瞬时孔隙率的增大, 前者增大, 有利于升华蒸汽在多孔物料中的迁移; 而后者减小, 环境热量不能有效传递给待干物料。冷冻干燥过程由质量传递控制转变为热量传递控制。

(3) 物料内部温度和饱和度的分布侧形表明, 当初始饱和度较高时($S_0=0.9$ 和 0.6), 升华仅发生在升华界面; 当初始饱和度较低时($S_0=0.3$ 和 0.2), 升华不仅发生在升华界面也发生在冰冻区。升华界面在计算中能够自然形成, 无须人为加入。

参考文献:

- [1] Schwegman J J, Hardwick L M, Akers M J. Practical formulation and process development of freeze-dried products [J]. **Pharmaceutical Development and Technology**, 2005, **10** (2): 151-173.
- [2] Ratti C. Hot air and freeze-drying of high value foods: a review [J]. **Journal of Food Engineering**, 2001, **49**(4): 311-319.
- [3] WANG Zhao-hui, SHI Ming-heng. Numerical

study on sublimation-condensation phenomena during microwave freeze drying [J]. **Chemical Engineering Science**, 1998, **53**(18): 3189-3197.

- [4] Pikal M J, Roy M L, Shah S. Mass and heat transfer in vial freeze-drying of pharmaceuticals: Role of the vial [J]. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 1984, **73**(9): 1224-1237.
- [5] Livesey R G, Rowe T W. A discussion of the effect of chamber pressure on heat and mass transfer in freeze-drying [J]. **Journal of Parenteral Science and Technology**, 1987, **41**(5): 169-171.
- [6] Wolff E, Gibert H, Rodolphe F. Vacuum freeze-drying kinetics and modelling of a liquid in a vial [J]. **Chemical Engineering and Processing**, 1989, **25**(3): 153-158.
- [7] Nail S L, Gatlin L A. Freeze drying: principles and practice [M] // Avis K E, Lieberman H A, Lachman L. **Pharmaceutical Dosage Forms: Parenteral Medications, Vol 2**. New York: Marcel Dekker, 1993: 163-233.
- [8] WANG Wei, CHEN Guo-hua. Heat and mass transfer model of dielectric-material-assisted microwave freeze-drying of skim milk with hygroscopic effect [J]. **Chemical Engineering Science**, 2005, **60**(23): 6542-6550.
- [9] WANG Wei, CHEN Guo-hua, GAO Fu-rong. Effect of dielectric material on microwave freeze drying of skim milk [J]. **Drying Technology**, 2005, **23**(1-2): 317-340.
- [10] WANG Wei, MA Hong-xin, CHEN Guo-hua. A model for drying of porous materials: from generality to specific applications [J]. **Drying Technology**, 2011, **29**(13): 1542-1555.
- [11] Whitaker S. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying [J]. **Advances in Heat Transfer**, 1977, **13**: 119-203.
- [12] Tang X, Pikal M J. Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice [J]. **Pharmaceutical Research**, 2004, **21**(2): 191-200.
- [13] Ergun S. Fluid flow through packed columns [J]. **Chemical Engineering Progress**, 1952, **48**(2): 89-94.
- [14] 叶礼友. 基于 N-S 方程的多孔介质微观渗流数值模拟[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2008.
- YE Li-you. Numerical simulation of microcosmic seepage in porous media based on N-S equation[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2008. (in Chinese)
- [15] Nakagawa K, Hottot B, Vessot S, *et al.* Modeling of freezing step during freeze-drying of drugs in

- vials [J]. **AIChE Journal**, 2007, **53**(5):1362-1372.
- [16] Hartel R M. Phase transitions in ice cream [C] // **Phase/State Transition in Foods: Chemical, Structural, and Rheological Changes**. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [17] Geankoplis C J. **Transport Processes and Unit Operations** [M]. 3rd ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1993.
- [18] WANG Wei, CHEN Guo-hua, Mujumdar A S. Physical interpretation of solids drying: an overview on mathematical modeling research [J]. **Drying Technology**, 2007, **25**(4):659-668.
- [19] Do D D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics** [M]. London: Imperial College Press, 1998.
- [20] Barbosa-Cánovas G V, Vega-Mercado H. **Dehydration of Foods** [M]. New York: Chapman & Hall, 1996.
- [21] Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. **Transport Phenomena** [M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [22] Eckert E R G, Drake R M. **Analysis of Heat and Mass Transfer** [M]. New York: McGraw-Hill, 1972.
- [23] Liley P E. Physical and chemical data [M] // Perry H R, Green D W, Maloney J O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [24] Kakiuchi H, Yamazaki M, Yabe M, *et al.* A study of erythritol as phase change material [C] // **IEA Annex 10-Phase Change Materials and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage, 2nd Workshop**. Paris: IEA, 1998.
- [25] Idelchik I E. **Handbook of Hydraulic Resistance** [M]. 3rd ed. Florida: CRC Press, 1994.
- [26] Lide D R, Milne G W A. **Handbook of Data on Organic Compounds** [M]. 3rd ed. Florida: CRC Press, 1994.
- [27] 王 维, 王璐瑶, 许英梅, 等. 流化床氛围下多孔物料干燥传热传质的数值模拟[J]. **化工学报**, 2012, **63**(4):1044-1049.
- WANG Wei, WANG Lu-yao, XU Ying-mei, *et al.* Numerical simulation on porous material drying with fluidized bed [J]. **CIESC Journal**, 2012, **63**(4):1044-1049. (in Chinese)

Theoretical analysis for freeze-drying of initially unsaturated porous material

WANG Wei^{1,2}, CHEN Mo^{3,4}, WANG Wei³, PAN Yan-qiu^{*3}, CHEN Guo-hua⁵

- (1. School of Chemical Machinery, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
 2. College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China;
 3. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
 4. Department of Occupational Health, Dalian No. 4 People Hospital, Dalian 116001, China;
 5. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract: To improve the process economy, freeze-drying of initially unsaturated frozen material from aqueous solution is put forward in the present investigation. A novel heat and mass transfer model of freeze-drying with hygroscopic effect was derived on the basis of a new adsorption-desorption relationship. The finite-volume method was adopted in solving the governing equations. Mannitol, a typical pharmaceutical excipient, was selected as the solute in aqueous solution to be dried. Experimental results show that the freeze-drying process can be enhanced indeed using the initially unsaturated frozen material, and drying time decreases with increase in the initial porosity, $\epsilon_0(1 - S_0)$. There is the shortest drying time in correspondence with about 0.30-0.35 of initial saturation, S_0 . According to the profiles of temperature and saturation, heat and mass transfer mechanism was discussed and the drying rate-controlling factor was analyzed. Inspection on the effective mass diffusivity, K_s and the effective heat conductivity, $\lambda + K_T \Delta H$ displays that the rate-controlling factor would change from mass transfer to heat transfer with increase in instantaneous porosity, $\epsilon_0(1 - S)$.

Key words: initially unsaturated; freeze-drying; numerical simulation; heat and mass transfer; porous media