

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.06.041

具有初始孔隙的速溶咖啡冷冻干燥试验

王 维¹ 李强强¹ 陈国华² 李恒乐¹ 杨 菁¹ 张 朔¹

(1. 大连理工大学化工机械与安全学院, 大连 116024; 2. 香港理工大学机械工程系, 香港九龙红磡)

摘要: 为了缩短冷冻干燥时间,降低过程能耗,研究了初始非饱和物料干燥技术在速溶咖啡的冷冻干燥工艺中的应用。以速溶咖啡为溶质,制备了具有不同初始饱和度的冷冻咖啡物料样品,并进行了冷冻干燥试验。研究结果表明,相对于传统的咖啡冷冻干燥,初始非饱和咖啡物料能够显著强化冷冻干燥过程。干燥产品 SEM 形貌显示,初始非饱和物料的干燥产品具有疏松的球状孔隙空间,孔隙之间连通性好,有利于水蒸气的迁移。在干燥室压力 11 ~ 33 Pa 条件下,压力对冷冻干燥过程几乎没有影响,提高环境温度有利于缩短冷冻干燥时间,组合加热能够进一步强化冷冻干燥过程。当温度超过 45℃ 时,饱和物料会发生崩塌,而非饱和物料则能够保持稳定的结构。饱和咖啡物料的冷冻干燥过程经历升速、恒速和降速 3 个阶段,非饱和物料则始终处于降速阶段。

关键词: 速溶咖啡; 冷冻干燥; 初始孔隙; 试验

中图分类号: TS201.1; TQ028.6*3 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2018)06-0347-07

Experiment on Freeze-drying of Instant Coffee with Initial Porosity

WANG Wei¹ LI Qiangqiang¹ CHEN Guohua² LI Hengle¹ YANG Jing¹ ZHANG Shuo¹

(1. School of Chemical Machinery and Safety, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

2. Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract: In order to decrease the freeze-drying time and reduce the process energy consumption, frozen coffee materials with prefabricated porosity were prepared and freeze-dried to explore its influence on freeze-drying experimentally. Instant coffee was selected as the solute in aqueous solution. Results showed that freeze-drying can be remarkably enhanced with the initially unsaturated frozen material compared with the traditionally saturated one. SEM images of dried products revealed that the initial unsaturated material had the spherical and uniformed porous structure, which was favorable to migration of sublimated vapor and improvement of the drying rate. Chamber pressure, which was ranged from 11 Pa to 33 Pa, had little effect on the freeze-drying process and increasing ambient temperature can be beneficial to the freeze-drying process. Combined heating can significantly reduce the drying time further. When the temperature was above 45℃, the saturated material was found to collapse causing the failure of freeze-drying. In contrast, the unsaturated one can bear higher operation temperature resulting in a relatively high drying efficiency. The conventionally saturated material experiences the raising rate stage, constant rate stage and falling rate stage during freeze-drying, while the unsaturated material was always in the falling rate stage throughout the process. Freeze-drying of initially unsaturated material would impose significant effect on the traditional freeze-drying process of agricultural products.

Key words: instant coffee; freeze-drying; initial porosity; experiment

0 引言

咖啡全球年产量约 826 万 t^[1],是最流行而且交易最广泛的农产品之一^[2]。速溶咖啡是咖啡豆在

烘焙、研磨和萃取后经过干燥得到的。干燥方法主要包括喷雾干燥和冷冻干燥。喷雾干燥具有处理量大、干燥时间短的优点,但其过高的操作温度使咖啡中热敏性成分受到破坏^[3]。冷冻干燥因其低温低

收稿日期: 2018-02-08 修回日期: 2018-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676042)和辽宁省自然科学基金项目(201602167)

作者简介: 王维(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事多孔介质传递过程研究,E-mail: dwwang@dlut.edu.cn

压的操作环境,咖啡内部的芳香性物质和有效成分得到了很好的保留,干燥产品的质量很高^[4-5]。因此,冷冻干燥技术广泛应用于高档咖啡的生产中。但是,冷冻干燥过程时间长、能耗高的问题始终存在^[6-8]。冷冻干燥一般由物料冻结、维系真空、升华/解析干燥和蒸气冷凝4个子过程组成。其中升华/解析的能耗约占整个过程能耗的一半^[9]。因此,缩短冷冻干燥时间、降低过程能耗成为冷冻干燥研究领域的一个重要方向。

冷冻干燥过程是一个典型的质、热耦合传递过程^[10-11]。提高干燥室温度和降低操作压力是强化干燥过程的基本手段。但是,干燥室温度的提高受到物料本身物性的影响,在一些物料中过高的温度会导致冷冻干燥过程中的崩塌^[12];干燥室压力则会同时影响干燥过程的传热和传质,降低干燥室压力虽然会强化冷冻干燥过程的传质,但同时也会降低物料导热系数从而降低传热性能^[13]。采用叔丁醇-水作为共溶剂进行冷冻干燥能够在一定程度上强化冷冻干燥过程^[14-15],但是产品中叔丁醇的残留问题一直存在^[16]。微波干燥方式能够实现物料的整体加热,可显著加快冷冻干燥过程,缩短干燥时间。但是,通常物料的微波损耗因子都较低^[17],在干燥过程中必须有介电介质的辅助才能实现快速加热,但增加了操作过程的复杂性,降低了冷冻干燥过程的经济性。

传统的液态物料冷冻干燥过程是将料液直接冷冻成型,其内部孔隙是饱和的。因此,冰晶的升华只能在升华界面进行,水蒸气传质阻力很大^[18-19]。部分自然形成的物料,比如蔬菜、水果和木材等,内部具有初始孔隙。物料的初始孔隙可以减小水蒸气迁移过程的阻力,提高冷冻干燥效率。如果将待干料液制成具有一定孔隙的非饱和和冷冻物料,干燥速率可望有很大提高。

在课题组以前研究成果的基础上^[20-22],本文采用速溶咖啡作为溶质,制备初始非饱和的冷冻物料,进行冷冻干燥试验来进一步验证非饱和物料强化冷冻干燥工艺的可行性;基于SEM形貌分析,考察多孔固体骨架的连接性以及孔隙空间的大小和连通性;研究温度、压力和组合加热对冷冻干燥过程的影响;最后分析冷冻干燥过程中出现的崩塌现象。

1 试验装置

采用自行搭建的多功能冷冻干燥装置,如图1所示。该装置由4个子系统组成:冷冻系统、控温系统、真空系统和数据采集系统。装置的工艺流程说明参见文献^[20]。

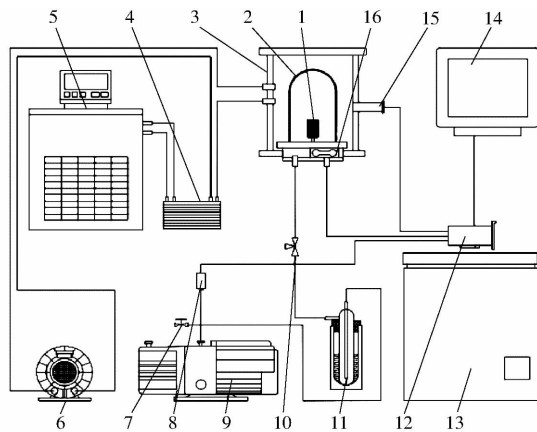


图1 试验装置流程图

Fig. 1 Flow diagram of experimental apparatus

1. 样品组件
2. 干燥室
3. 保温罩
4. 换热器
5. 水浴循环器
6. 环形风机
7. 调节阀
8. 压力传感器
9. 真空泵
10. 三通阀
11. 冷阱
12. 数据采集卡
13. 深冷冰柜
14. 计算机
15. 温度传感器
16. 称量传感器

2 试验方法

2.1 试验材料与仪器

待干料液的溶质为纯速溶咖啡(雀巢),由咖啡豆直接提取而来,未添加任何糖或植脂末等添加剂。溶剂为去离子水(大连理工大学)。液氮购自中国科学院大连化学物理研究所。

试验主要仪器包括:电子天平(瑞士Mettler公司),磁力搅拌器(大龙兴创实验仪器(北京)有限公司),水分测定仪(瑞士Mettler公司),Quanta450型扫描电镜(美国FEI公司)。

2.2 样品制备

将40 g的速溶咖啡和60 g的去离子水混合,放置在电磁搅拌器上搅拌成均匀的待干料液,其初始干基含水率约为150%。待干料液分为两部分处理:一部分参照文献^[20]的方法,制备成初始非饱和和物料,然后装入模具中;另一部分直接注入模具中,制成初始饱和和样品。本试验制备了初始饱和(初始饱和度 $S_0 = 1.0$)和初始非饱和(初始饱和度 $S_0 = 0.2$)的两种速溶咖啡冷冻样品。样品初始质量1.6 g,样品直径14.8 mm。将两种样品放入到深冷冰柜中(-48°C)进行冷冻固化,形成待干物料,冷冻时间6 h。

2.3 试验步骤

(1)试验开始前,预热干燥室,将操作压力和温度调节并稳定至预设值。本试验的典型操作条件是干燥室压力22 Pa,干燥室环境温度 35°C 。

(2)干燥室预热完成后,将样品组件快速放入干燥室,开启数据采集系统。干燥过程中,数据采集系统实时记录和显示样品的质量、干燥室压力和

环境温度。

(3)当样品质量没有明显变化时,干燥过程结束,取出样品并测量残余含水率。试验操作步骤和数据处理方法详见文献[20]。

3 结果与讨论

3.1 初始饱和度对冷冻干燥过程的影响

典型操作条件下,两种物料冷冻干燥过程测定的曲线如图 2 所示。从图中可以看出,饱和物料的干燥时间约为 16 500 s,非饱和物料的干燥时间为 11 000 s,节省时间大约为 33.3%。这表明,非饱和物料对冷冻干燥过程的强化效果十分明显。在速溶咖啡的常规冷冻干燥过程中,由于冰晶升华形成的孔道比较小,水蒸气在干燥过程的迁移阻力较大。在这种情况下,非饱和物料技术则呈现出很大的优势,预制的孔隙能够很大程度减小水蒸气的迁移阻力,从而显著提高冷冻干燥的效率。在课题组以前冷冻干燥头孢曲松钠水溶液试验中,最大强化效果仅为 21.3%。而咖啡物料溶液的冷冻干燥具有更大的强化效果。这是由于咖啡的固体基质具有较高的机械强度,因此能够制备出初始饱和度比较低的物料。此外,非饱和物料的咖啡干燥产品残余含水率为 0.66%,远低于饱和物料的 4.38%。而较低的残余含水率产品具有更长的存贮时间。

3.2 干燥产品的形貌特征

为了对两种咖啡物料冷冻干燥过程的升华机理深入探究,本试验对两种干燥产品做了 SEM(扫描电子显微镜)形貌分析,以考察其内部的结构及孔

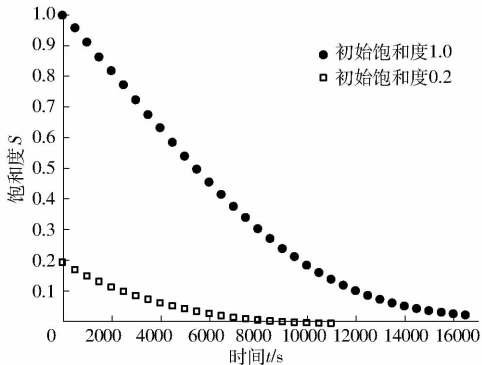


图 2 不同初始饱和度物料冷冻干燥曲线

Fig. 2 Drying curves of materials with different saturations

隙特征,结果如图 3 所示。

比较图 3a 和图 3d 可以看出,初始饱和的咖啡物料干燥产品孔隙结构致密,整体呈不规则形状。这是由于饱和物料的冷冻是一个缓慢的自然结晶过程^[20]。在此过程中,溶液内部组分具有不均匀性,这就使得晶核的形成呈现随意性,不同部位水的结晶速度不同,因此形成的冰晶大小和形状各异。随着结晶过程的进行,冰晶不断长大,并且挤压溶质,最终形成致密无定型的骨架。与饱和物料结构不同,非饱和物料内部则是松散均匀的球状多孔结构,如图 3d 所示。这种结构是物料制备过程中液氮的强制发泡和结晶作用的结果。由于受物料表面张力和液氮气化作用的影响,液态物料膨胀发泡成了蓬松的球状多孔结构。同时,溶液中大部分水分在液氮低温下迅速结晶,这就避免了溶液结晶过程的随意性,使得结构均匀有序。在干燥过程中,物料内部的预制孔隙为水蒸气的快速迁移提供了便捷的通

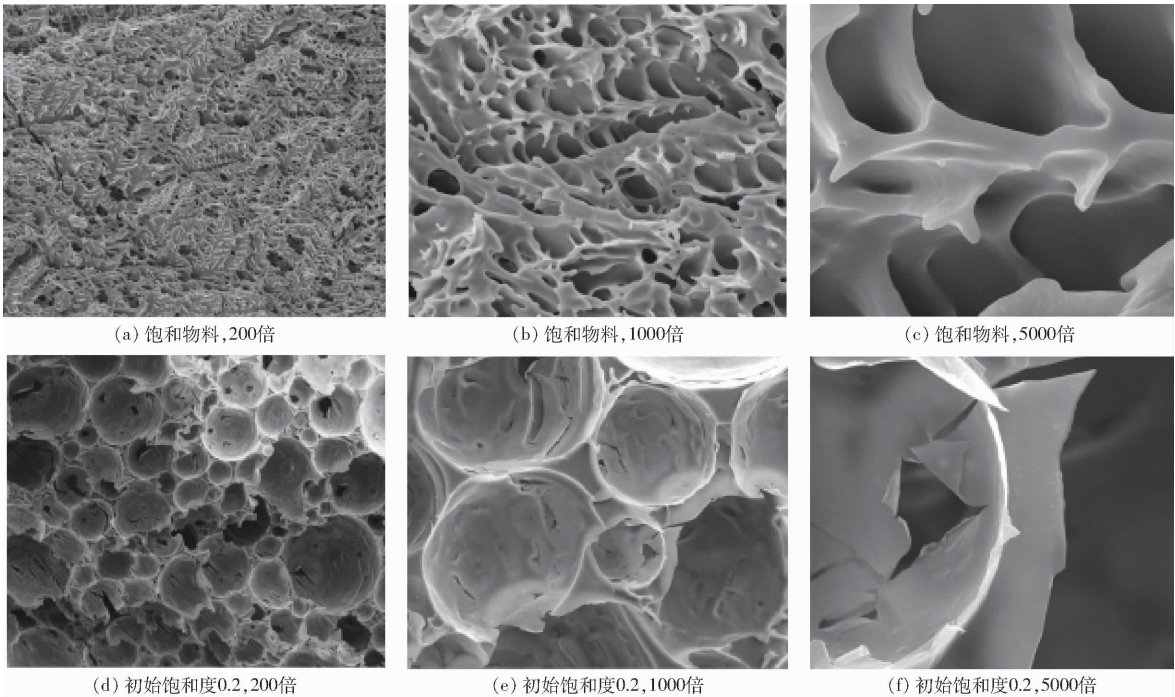


图 3 两种物料干燥产品不同放大倍数的电镜图片

Fig. 3 SEM images of two different dried products at different magnifications

道,显著减小了传质阻力。

对比图 3b、图 3e,饱和物料的孔隙之间连接紧密,并且相邻孔隙之间都由较厚的溶质层隔开,水蒸气只能通过冰晶升华形成的通道迁移,迁移通道错综复杂,传质阻力较大。而对于非饱和物料,水蒸气不仅可以在孔隙中迁移,还可以通过壁面连通处以及孔隙之间的空间进行迁移,传质效率显著提高。进一步观察图 3c、图 3f 可以看到,饱和物料的壁面截面粗厚;对比之下,非饱和物料的壁面则非常纤薄。这使得非饱和物料在解析干燥阶段的效率更高,干燥产品能够达到更低残余含水率要求。

3.3 操作条件对冷冻干燥过程的影响

为考察温度对两种物料冷冻干燥过程的影响,本试验制备了相同质量(1.6 g)和初始干基含水率(150%)的两种物料,并在相同的操作压力(22 Pa)、不同的温度(25、35、45℃)下分别进行了冷冻干燥试验,干燥曲线如图 4、5 所示。

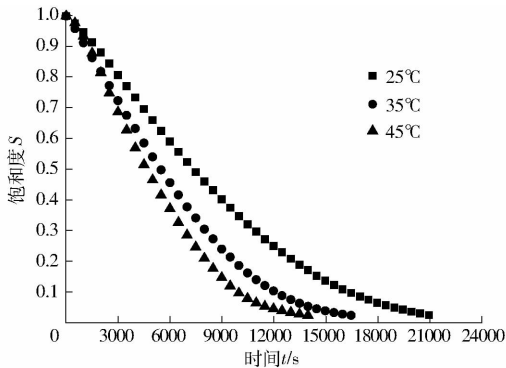


图 4 操作温度对饱和物料干燥过程的影响
Fig. 4 Effects of temperature on drying of initially saturated material

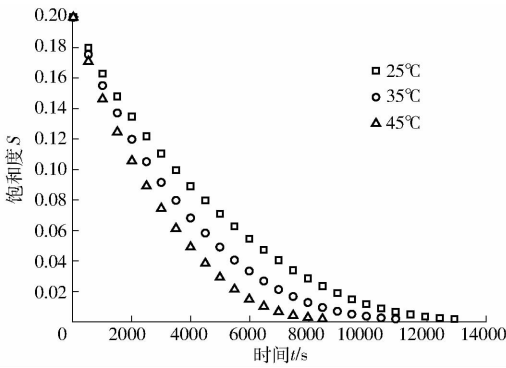


图 5 操作温度对非饱和物料干燥过程的影响
Fig. 5 Effects of temperature on drying of initially unsaturated material

从图 4、5 可看出,两种物料冷冻干燥时间都随着温度升高而缩短。由此可见,在一定温度范围内,适当提高干燥室温度是强化冷冻干燥过程的有效途径。从 35℃ 到 45℃,饱和物料和非饱和物料的干燥时间分别缩短了 15.2% 和 22.7%。在 45℃ 条件下,

非饱和物料比饱和物料节省时间 39.3%,这进一步验证了非饱和物料能够强化冷冻干燥。

为考察压力对两种物料冷冻干燥过程的影响,本试验制备了与上节相同的两种物料,在相同操作温度(35℃)和不同压力(11、22、33 Pa)下进行了冷冻干燥试验,干燥曲线如图 6、7 所示。

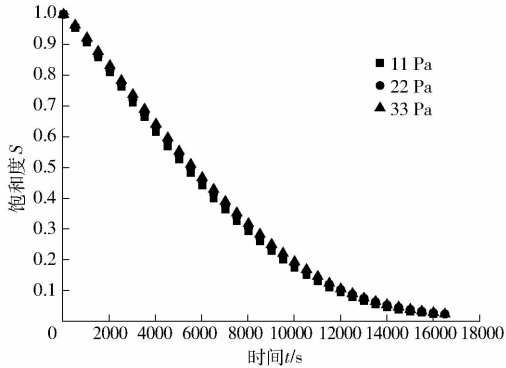


图 6 操作压力对饱和物料干燥过程的影响
Fig. 6 Effects of pressure on drying of initially saturated material

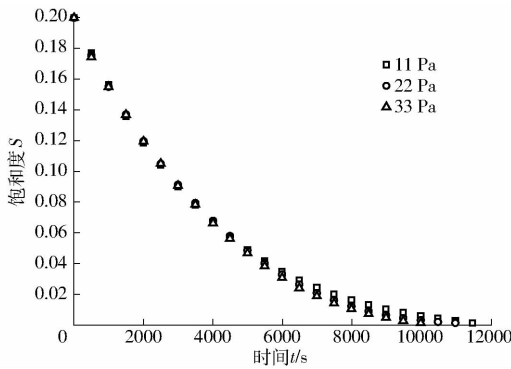


图 7 操作压力对非饱和物料干燥过程的影响
Fig. 7 Effects of pressure on drying of initially unsaturated material

从图 6、7 中可知,在本试验中,压力对饱和物料的冷冻干燥过程几乎没有影响,而升高压力能够小幅缩短非饱和物料冷冻干燥时间。对于饱和物料来说,由于其物料内部没有初始孔隙,其冷冻干燥过程受传热和传质的双重控制。压力的升高在减小了水蒸气迁移压差的同时,也提高了物料的有效导热系数^[13]。在此试验中,压力对传热和传质的影响相互抵消,这就造成了压力对饱和物料干燥过程几乎没有影响。而非饱和物料内部存在着初始孔隙,干燥过程受传热的控制^[21]。压力对传热系数的影响大于对传质系数影响,这可能是导致图 7 所示结果的主要原因。

上述研究结果已经表明,升高温度对于强化两种物料冷冻干燥过程的效果十分明显,而压力的影响可以忽略不计。为进一步强化过程的传热,本部分试验探索了辐射和传导组合加热方式对整个干燥

过程的影响。依然采用与上节相同的两种物料,辐射温度 35℃,干燥室压力 22 Pa,加热板温度与辐射温度相同,试验结果如图 8、9 所示。

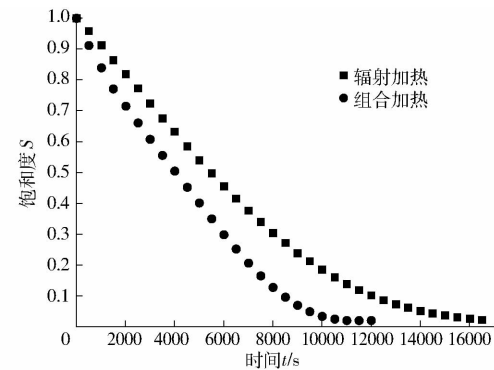


图 8 组合加热对饱和物料干燥过程的影响
Fig.8 Effects of combined heating on drying of initially saturated material

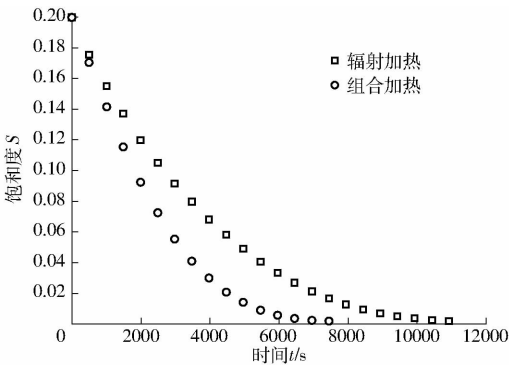


图 9 组合加热对非饱和物料干燥过程的影响
Fig.9 Effects of combined heating on drying of initially unsaturated material

从图 8、9 可以看出,在组合加热条件下,饱和物料和非饱和物料的干燥时间分别为 12 000 s 和 7 500 s。相对于单纯的辐射加热,两种物料的组合加热干燥时间分别缩短了 27.3% 和 31.8%。非饱和物料比饱和物料节省时间 37.5%,说明组合加热能够有效提高冷冻干燥速率。

3.4 冷冻干燥过程的干燥速率分析

冷冻干燥是一个复杂的质热耦合传递过程。在冷冻干燥的研究中,干燥速率能够更直观地反映物料的干燥特性。但是,由于目前对干燥机理的研究尚不充分,很难通过数学关系式来表达此过程。因此,对干燥速率的研究主要通过试验测定干燥速率曲线的形式来进行^[23]。在冷冻干燥过程中,干燥速率不仅取决于干燥条件以及干燥器的形式,还与物料本身的结构和性质有关。

对相同压力不同温度下的干燥曲线进行数据处理,得到两种物料的干燥速率曲线。为了便于对比分析,对饱和度 S 进行了归一化处理,定义横坐标参数为相对饱和度 S/S_0 , 纵坐标为干燥速率 $-d(S/S_0)/dt$ 。将干燥速率对相对饱和度作图得到

干燥速率曲线,如图 10、11 所示。

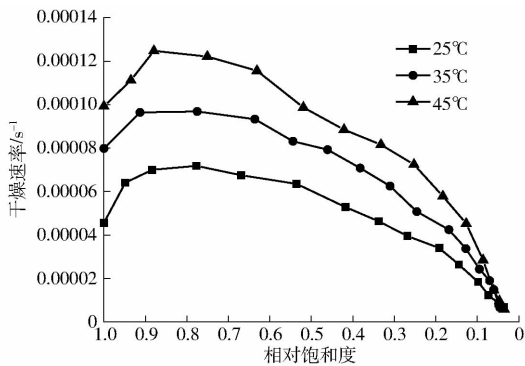


图 10 不同温度下饱和物料干燥速率曲线
Fig.10 Drying rate curves of initially saturated material at different temperatures

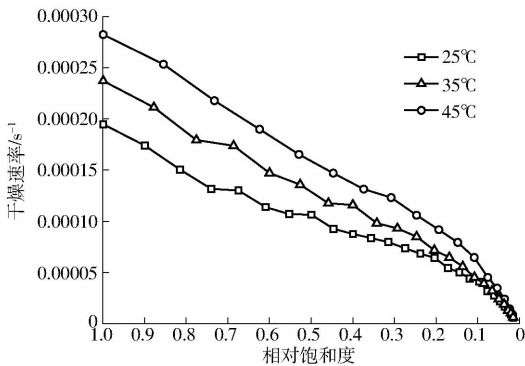


图 11 不同温度下非饱和物料干燥速率曲线
Fig.11 Drying rate curves of initially unsaturated material at different temperatures

从图 10 可以看出,对于饱和物料冷冻干燥过程,其干燥速率曲线主要分为 3 个阶段:升速阶段、恒速阶段和降速阶段。在冷冻干燥的初期,物料处于不稳定干燥过程,此过程表现为升速干燥阶段。在此过程中,由于内部的冰晶没有升华的空间,外部传入的热量只能用于升华界面处的冰晶升华,剩余的热量则被物料吸收转变为其内部显热。因此,初期冰晶的升华速率比较低。当物料温度达到平衡状态时,冰晶升华速率达到最高,物料干燥进入恒速干燥阶段。在实际干燥过程中,升速阶段的时间一般很短,常将其作为恒速阶段的一部分。在恒速干燥阶段,外界传入的热量全部用于冰晶的升华,冰晶升华所需的热量与外部传入的热量达到动态的平衡状态。因此,冰晶的升华速率基本处于稳定的状态。恒速干燥阶段是物料干燥过程干燥速率最高的阶段。随着干燥过程的进行,升华界面向内部不断迁移,干燥过程的传热阻力以及水蒸气的迁移阻力都逐渐增加,干燥过程便进入了降速阶段,干燥速率不断减小。一般来说,可以将降速干燥阶段分为第 1 降速阶段和第 2 降速阶段。从图 10 可以看出,在第 1 降速阶段中,干燥速率曲线呈现直线下降,随后进入第 2 降速阶段呈现上凸的下降曲线。这是由于在

初始阶段是升华干燥阶段,此时冰晶逐渐减少,干燥速率急剧下降。当进入解析干燥阶段后,物料中的结合水仍处于饱和状态,因此干燥速率下降减缓,呈现上凸形状。

从图 11 可以看出,对于非饱和物料,其干燥过程始终处于降速干燥阶段。这是因为非饱和物料的内部具有预制的孔隙,物料发生了整体的升华,外部传入的热量可以全部用于冰晶的升华过程,并且水蒸气的迁移阻力小,因此物料的升华速率快。对比图 10、11 可以看出,非饱和物料的干燥速率明显高于饱和物料,并且两种物料的干燥速率都随着操作温度的升高而升高。

3.5 冷冻干燥过程崩塌现象分析

对于饱和与非饱和两种物料,适当提高操作温度有利于冷冻干燥过程。但是,过高的操作温度会使物料在冷冻干燥过程中发生内部融化以致崩塌现象^[24-25]。因此,进一步提高操作温度以探索两种物料在冷冻干燥过程中的适应性和稳定性。

本试验制备了相同质量(1.6 g)和相同初始干基含水率(150%)的饱和与非饱和两种物料,在相同的压力(22 Pa)和不同的温度下进行了冷冻干燥试验。基于上文的试验结果,在原来最高温度(45℃)的基础上,增加 10℃,直至发生崩塌为止。两种不同物料在 55℃ 下的试验效果如图 12 所示。

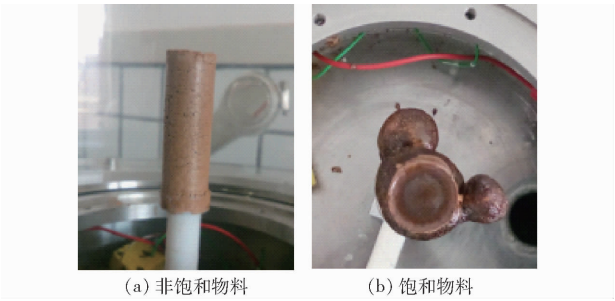


图 12 55℃ 时非饱和物料与饱和物料干燥结果
Fig. 12 Drying effect of unsaturated material and saturated material at 55℃

从图 12 可以看出,当操作温度达到 55℃ 时,饱和物料发生崩塌,最终导致干燥的失败;而非饱和物料则始终保持其初始结构。这说明非饱和物料在冷冻干燥过程中具有更好的稳定性和适应性。

对于饱和物料的冷冻干燥过程,其内部没有初始的孔隙,因此,冰晶升华只发生在升华界面上。随着干燥室环境温度的上升,饱和物料内部冰晶升华越来越快。当外界进入物料内部的热量与物料内部冰晶升华所需的热量达到动态平衡时,物料的升华速率达到最大。在 55℃ 的操作温度下,外界传入的热量已超过冰晶升华所需,剩余的热量会被物料基质和内部冰晶吸收,致使部分冰晶发生升华或融化。

同时,由于饱和物料内部没有初始孔隙,水蒸气无法迁移出来,导致物料内部的蒸汽压力增加。此时物料骨架已失去其原有强度,在内外压差的作用下,物料干燥过程发生崩塌现象。咖啡物料的粘度比较高,不容易断裂。因此在物料崩塌过程中会鼓泡。

而非饱和物料的内部具有疏松均匀的预制孔隙结构,并且孔隙之间的连通性比较好。在冷冻干燥过程中,随着外界环境热量强度的不断增加,内部冰晶升华加速,升华后的水蒸气能够在预制的孔隙中及时迁移出去,避免了内部冰晶的融化水蒸气积聚,有利于冰晶的持续升华。因此,相对于饱和物料来说,非饱和物料在冷冻干燥过程中具有更稳定的结构和更宽的操作温度区间。

为了进一步探究操作温度对初始饱和咖啡物料冷冻干燥过程的影响,本试验在 55℃ 的操作温度基础上,以 5℃ 的温差降低操作温度,得到的试验效果如图 13 所示。由图 13 可以看出,随着操作温度的降低,物料发生崩塌的程度越来越小。如前所述,在 45℃ 的操作温度下,物料没有发生崩塌。另外,物料的崩塌位置基本都会发生在物料底部。这说明物料在冷冻干燥过程中,底部托盘的导热作用对干燥过程有较大的影响。

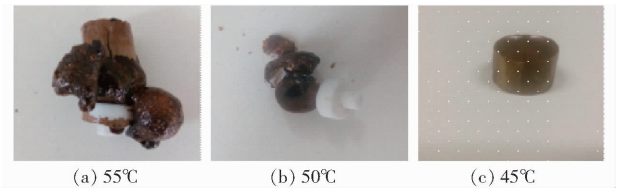


图 13 不同温度下初始饱和物料干燥产品实物图
Fig. 13 Dried products pictures of initially saturated material at different temperatures

4 结论

- (1) 速溶咖啡的非饱和冷冻干燥试验进一步验证了初始非饱和物料冷冻干燥工艺的可行性。
- (2) 物料内部结构的 SEM 形貌表征表明,非饱和物料内部具有疏松多孔的球状结构,减小了水蒸气的迁移阻力,强化了冷冻干燥过程。
- (3) 压力对两种咖啡物料冷冻干燥过程的影响甚微,适当提高干燥室温度可以强化冷冻干燥过程,组合加热可以进一步强化冷冻干燥过程。
- (4) 饱和咖啡物料的干燥过程经历升速、匀速和降速 3 个阶段,而非饱和咖啡物料始终处于降速阶段,并且非饱和咖啡物料干燥速率高于饱和物料。
- (5) 非饱和咖啡物料骨架在较高的干燥温度下具有更好的稳定性和适应性,因此,非饱和咖啡物料的冷冻干燥试验能够在更宽泛的温度区间内进行。

参 考 文 献

- 1 BURMESTER K, PIETSCH A, EGGERS R. A basic investigation on instant coffee production by vacuum belt drying [J] //11th International Congress on Engineering and Food, 2011: 1344 – 1352.
- 2 ISHWARYA S P, ANANDHARAMAKRISHNAN C. Spray-freeze-drying approach for soluble coffee processing and its effect on quality characteristics [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 149:171 – 180.
- 3 KESHANI S, WAN R W D, NOUROUZI M M, et al. Spray drying: an overview on wall deposition, process and modeling [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 146:152 – 162.
- 4 高若婉, 李丽, 梅树立, 等. 基于遗传算法的苦瓜片真空冷冻干燥工艺优化 [J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(增刊): 401 – 406. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2017s061&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2017.S0.061.
GAO Ruowan, LI Li, MEI Shuli, et al. Optimization of vacuum freeze-drying process of bitter melon slices using genetic algorithm [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(Supp.):401 – 406. (in Chinese)
- 5 WANG W, CHEN G H. Freeze drying with dielectric-material-assisted microwave heating [J]. AIChE Journal, 2007, 53(12): 3077 – 3088.
- 6 WANG W, CHEN G H. Theoretical study on microwave freeze-drying of an aqueous pharmaceutical excipient with the aid of dielectric material [J]. Drying Technology, 2005, 23(9):2147 – 2168.
- 7 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.
- 8 FISSORE D, PISANO R, BARRESI A A. Applying quality-by-design to develop a coffee freeze-drying process [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123(2):179 – 187.
- 9 RATTI C. Hot air and freeze-drying of high value foods: a review [J]. Journal of Food Engineering, 2001, 49(4):311 – 319.
- 10 NAIL S L, JIANG S, CHONGPRASERT S, et al. Fundamentals of freeze-drying [M] //NAIL S L, AKERS M J. Development and manufacture of protein pharmaceuticals. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002: 281 – 361.
- 11 任广跃, 张伟, 张乐道, 等. 多孔介质常压冷冻干燥质热耦合传递数值模拟 [J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(3):214 – 220. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160330&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.03.030.
REN Guangyue, ZHANG Wei, ZHANG Ledao, et al. Numerical simulation of mass and heat transfer of porous media during atmospheric freeze drying [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(3):214 – 220. (in Chinese)
- 12 PIKAL M J, Freeze drying [M] //SWARBRICK J. Encyclopedia of pharmaceutical technology. New York: Marcel Dekker, 2002:1299 – 1326.
- 13 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 Science, 1984, 73(9):1224 – 1237.
- 14 KASRAIAN K, DELUCA P P. The effect of tertiary butyl alcohol on the resistance of the dry product layer during primary drying [J]. Pharmaceutical Research, 1995, 12(4):491 – 495.
- 15 TEAGARDEN D L, BAKER D S. Practical aspects of lyophilization using non-aqueous co-solvent systems [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2002, 15(2):115 – 133.
- 16 王志宣, 邓英杰, 张晓鹏, 等. 共溶剂冻干法制备环糊精包合物中叔丁醇残留量影响因素考察 [J]. 药学学报, 2007, 42(3):314 – 317.
WANG Zhixuan, DENG Yingjie, ZHANG Xiaopeng, et al. Factors influencing the content of residual tert-butyl alcohol in cyclodextrin complex prepared by lyophilization cosolvent system [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2007, 42(3):314 – 317. (in Chinese)
- 17 WANG W, CHEN G H. 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.
- 18 PIKAL M J, SHAH S, SENIOR D, et al. Physical chemistry of freeze-drying: measurement of sublimation rates for frozen aqueous solutions by a micro-balance technique [J]. Journal of Pharmaceutical Science, 1983, 72(6):635 – 650.
- 19 WANG W, CHEN G H, GAO F R. Effect of dielectric material on microwave freeze-drying of skim milk [J]. Drying Technology, 2005, 23(1 – 2):317 – 340.
- 20 赵延强, 王维, 潘艳秋, 等. 具有初始孔隙的多孔物料冷冻干燥 [J]. 化工学报, 2015, 66(2):504 – 511.
ZHAO Yanqiang, WANG Wei, PAN Yanqiu, et al. Freeze-drying of porous frozen material with initial porosity [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2015, 66(2):504 – 511. (in Chinese)
- 21 WANG W, HU D P, PAN Y Q, et al. Freeze-drying of aqueous solution frozen with prebuilt pores [J]. AIChE Journal, 2015, 61(6):2048 – 2057.
- 22 李恒乐, 王维, 李强强, 等. 具有预制孔隙多孔物料的冷冻干燥 [J]. 化工学报, 2016, 67(7):2857 – 2863.
LI Hengle, WANG Wei, LI Qiangqiang, et al. Freeze-drying of porous frozen material with prefabricated porosity [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2016, 67(7):2857 – 2863. (in Chinese)
- 23 潘艳秋, 贺高红. 化工原理:下册[M]. 2版. 北京:高等教育出版社, 2009:278 – 338.
- 24 TANG X, PIKAL M J. Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice [J]. Pharmaceutical Research, 2004, 21(2):191 – 200.
- 25 左建国, 李维仲, 翁林崇. 冷冻干燥参数对塌陷温度的影响分析 [J]. 农业机械学报, 2011, 42(2):126 – 129.
ZUO Jianguo, LI Weizhong, WENG Lindong. Effect of freeze-drying factors on collapse temperature [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(2):126 – 129. (in Chinese)