

## 冷冻干燥

又称升华干燥。将含水物料冷冻到冰点以下，使水转变为冰，然后在较高真空下将冰转变为蒸气而除去的干燥方法。物料可先在冷冻装置内冷冻，再进行干燥。但也可直接在干燥室内经迅速抽成真空而冷冻。升华生成的水蒸气借冷凝器除去。升华过程中所需的汽化热量，一般用热辐射供给。

### 目录

#### 1 概述

#### 2 原理

- [冻结](#)
- [升华](#)
- [再干燥](#)

#### 3 特点

#### 4 技术优势

#### 5 基础理论

#### 6 生产工艺

- [保持预冻温度](#)
- [关注升华吸热](#)
- [自动化控制](#)

#### 7 食品

- [干燥技术小史](#)
- [冷冻干燥法奥妙](#)
- [冷冻干燥法实用](#)
- [冷冻干燥法优点](#)

## 1 概述

冷冻干燥是利用冰晶升华的原理，在高度真空的环境下，将已冻结了的食品物料的水分不经过冰的融化直接从冰固体升华为蒸汽，一般真空干燥物料中的水分是在液态下转化为汽态而将食品干制，故冷冻干燥又称为冷冻升华干燥[1]。

其主要优点是：（1）干燥后的物料保



博医康生产型真空冷冻干燥机 LY0-2

持原来的化学组成和物理性质（如多孔结构、胶体性质等）；（2）热量消耗比其他干燥方法少。缺点是费用较高，不能广泛采用。用于干燥抗生素、蔬菜 and 水果等。

含水的生物样品，经过冷冻固定，在低温高真空的条件下使样品中的水分由冰直接升华达到干燥的目的，在干燥的过程中不受表面张力的作用，样品不变形。

真空冷冻干燥技术是将湿物料或溶液在较低的温度（ $-10^{\circ}\text{C}\sim-50^{\circ}\text{C}$ ）下冻结成固态，然后在真空（ $1.3\sim 13$  帕）下使其中的水分不经液态直接升华成气态，最终使物料脱水的干燥技术。中国是原料药生产大国，因此该技术应用前景十分广阔。但是，应当引起注意的是，真空冷冻干燥技术在我国推广得非常迅速，相比之下，其基础理论研究相对滞后、薄弱，专业技术人员也不多。并且，与气流干燥、喷雾干燥等其他干燥技术相比，真空冷冻干燥设备投资大，能源消耗及药品生产成本较高，从而限制了该技术的进一步发展。因此，切实加强基础理论研究，在确保药品质量的同时，实现节能降耗、降低生产成本，已经成为真空冷冻干燥技术领域当前面临的最主要的问题。

## 2 原理

由物理学可知，水有三相， $0$  点为三相共点， $0A$  为冰的融解点。根据压力减小、沸点下降的原理，只要压力在三相点压力之下（图中压力为  $646.5\text{Pa}$  以下，温度  $0^{\circ}\text{C}$  以下），物料中的水分则可从水不经过液相而直接升华为水汽。根据这个原理，就可以先将食品的湿原料冻结至冰点之下，使原料中的水分变为固态冰，然后在适当的真空环境下，将冰直接转化为蒸汽而除去，再用真空系统中的水汽凝结器将水蒸汽冷凝，从而使物料得到干燥。这种利用真空冷冻获得干燥的方法，是水的物态变化和移动的过程，这个过程发生在低温低压下，因此，冷冻干燥的基本原理是在低温低压下传热传质的机理[2]。

冷冻干燥不同于普通的加热干燥，物料中的水分基本上在  $0^{\circ}\text{C}$  以下的冰冻的固体表面升华而进行干燥，物质本身则剩留在冻结时的冰架子中，因此，干燥后

的产品体积不变、疏松多孔。冰在升华时需要热量，必须对物料进行适当加热，并使加热板与物料升华表面形成一定温度梯度，以利于传热的顺利进行。

制品的冷冻干燥过程包括冻结、升华和再干燥 3 个阶段。

## 冻结

先将欲冻干物料用适宜冷却设备冷却至  $2^{\circ}\text{C}$  左右，然后置于冷至约  $-40^{\circ}\text{C}$  ( $1.33\text{Pa}$ ) 冻干箱内。关闭干燥箱，迅速通入制冷剂(氟里昂、氨)，使物料冷冻，并保捧攀邸 h 或更长时间，以克服溶液的过冷现象，使制品完全冻结，即可进行升华。



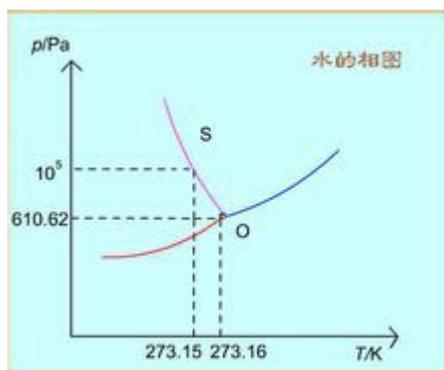
中试冻干机 Pilot2-4L 博医康

## 升华

制品的升华是在高度真空下进行的，在压力降低过程中，必须保持箱内物品的冰冻状态，以防溢出容器。待箱内压力降至一定程度后，再打开罗茨真空泵(或真空扩散泵)，压力降到  $1.33\text{Pa}$ ， $-60^{\circ}\text{C}$  以下时，冰即开始升华，升华的水蒸气在冷凝器内结成冰晶。为保证冰的升华，应开启加热系统，将搁板加热，不断供给冰升华所需的热量。

## 再干燥

在升华阶段内，冰大量升华，此时制品的温度不宜超过最低共熔点，以防产品中产生僵块或产品外观上的缺损，在此阶段内搁板温度通常控制在  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  之间。制品的再干燥阶段所除去的水分为结合水分，此时固体表面的水蒸气压呈不同程度的降低，干燥速度明显下降。在保证产品质量的前提下，在此阶段内应适当提高搁板温度，以利于水分的蒸发，一般是将搁板加热至  $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，实际操作应按制品的冻干曲线(事先经多次实验绘制的温度、时间、真空度曲线)进行，直至制品温度与搁板温度重合达到干燥为止。



水的相图

### 3 特点

冷冻干燥的食品与其他干燥方法比较有许多优点，主要为：

(1) 最大限度地保存食品的色、香、味，如蔬菜的**天然色素**保持不变，各种芳香物质的损失可减少到最低限度；**冷冻干燥对保存含蛋白质食品要比普通冷冻保存的好。**

(2) 对热敏性物质特别适合，可以使热敏性的物料干燥后保留热敏成分；能保存食品中的各级营养成分，尤其对维生素 C，能保存 90%以上。



中试冻干机 Pilot3-6H 博医康

(3) 在真空和低温下操作，微生物的生长和酶作用受到抑制

(4) 脱水彻底，干制品重量轻，体积小，贮藏时占地面积少，运输方便；各种冷冻干燥的蔬菜经压块，重量减轻显著。由于体积减小，相应地包装费用也少得多。

(5) 复水快，食用方便。因为被干燥物料含有的水分是在冻结状态下直接蒸发的，故在干燥过程中，水汽不带动可溶性物质移向物料表面，不会在物料表面沉积盐类，即在物料表面不会形成硬质薄皮，亦不存在因中心水分移向物料表面时对细胞或纤维产生的张力，不会使物料干燥后因收缩引起变形，故极易吸水恢复原状。

(6) 因在真空下操作，氧气极少，因此，一些易氧化的物质（如油脂类）得到保护。

(7) 冷冻干燥法能排除 95%~99%以上的水分，产品能长期保存而不变质。

### 4 技术优势

由于真空冷冻干燥在**低温、低压**下进行，而且水分直接升华，因此赋予产品许多特殊的性能。如真空冷冻干燥技术对热敏性物料亦能脱水比较彻底，且经干燥的药品十分稳定，便于长时间贮存。由于物料的干燥在冻结状态下完成，与其他干燥方法相比，物料的**物理结构**和**分子结构**变化极小，其组织结构和外观形态被较好地保存。在真空冷冻干燥过程中，物料不存在**表面硬化**问题，且其内部形成**多孔**的海绵状，因而具有优异的**复水性**，可在短时间内恢复干燥前的状态。由于干燥过程是在很低的温度下进行，而且基本隔绝了空气，因此有效地抑制了**热敏性物质**发生**生物、化学或物理**变化，并较好地保存了**原料**中的**活性物质**，以及保持了原料的**色泽**。

## 5 基础理论

我国真空冷冻干燥设备趋于完善，但与发达国家相比，该技术基础理论的研究显得滞后和薄弱，阻碍了技术应用水平的提高。因此，研究的重点正向这方面转移。研究的焦点集中在真空冷冻干燥的物性参数及其影响因素、过程参数、过程机理和模型、过程优化控制等的研究。

中试冻干机 Pilot2-4LD 博医康

真空冷冻干燥技术的基本参数包括物性参数和过程参数，它们是实现真空冷冻干燥过程的基础。这些数据的缺乏会使干燥过程难以实现针对原料的优化，不能充分发挥系统效率。物性参数指物料的导热系数、传递系数等。这方面的研究内容包括物性参数数据的测定及测定方法，以及环境条件压强、温度、相对湿度和物料颗粒取向等对物性参数的影响。过程参数包括冷冻、供热和物料形态等有关参数。对冷冻过程的研究意在为系统找到最优冷冻曲线。供热过程的研究则集中在两方面：一是对原料载体的改良；二是加热方式(传热方式和供热热源)的选择。确定恰当的物料形态也是重要的研究内容，它包括原料的颗粒形态和料层厚度等。



从热量传递和质量传递入手研究真空冷冻干燥的机理，并建立相应的数学模型，有助于找出过程的影响因素，预测时间、温度及蒸气压强的分布状况。研究主要限于均质液相，并提出了一些数学模型，如冰前沿均匀退却模型、升华模型、吸附-升华模型等。这些模型虽然对真空冷冻干燥的过程作了不同程度的描述，但在实际应用中仍然存在许多限制条件。过程优化控制是建立在上述数学模型的基础上的。控制方案又有准稳态模型和非稳态模型之分。

## 6 生产工艺

由于生物制品和药品的冻干工艺比较复杂，为保证冻干产品的质量和节能，在生产过程中需要严格控制预冻温度、升华吸热等，使冻干过程各阶段按照预先制订的工艺路线工作。

### 保持预冻温度

在真空冷冻干燥过程中，需要先对被干燥的药品进行预冻，然后在真空状态下，使水分直接由冰变为气而使药品干燥。在整个升华阶段，药品必须保持在冻结状态，否则就不能得到性状良好的产品。在药品预冻阶段，要严格控制预冻温度（通常比药品的共熔点低几度）。如果预冻温度不够低，则药品可能没有完全冻结，在抽真空升华时会膨胀起泡；若预冻温度太低，不仅会增加不必要的能量消耗，而且对于某些生物药品，会降低其冻干后的成活率。

## 关注升华吸热

在干燥升华阶段，物料需要吸收热量（每克冰完全升华成水蒸气约吸收 2.8 千焦耳的热量）。如果不对药品进行加热或热量不足，则在水分在升华时会吸收药品本身的热量而使药品的温度降低，致使药品的蒸气压降低，于是引起升华速度的降低，整个干燥的时间就会延长，生产率下降；如果对药品加热过多，药品的升华速率固然会提高，但在抵消了药品升华所吸收的热量之后，多余的热量会使冻结药品本身的温度上升，使药品可能出现局部甚至全部熔化，引起药品的干缩起泡现象，整个干燥就会失败。



中试冻干机 Pilot1-2LD 博医康

## 自动化控制

为了获得良好的冻干药品，一般在冻干时应根据每种冻干机的性能和药品的特点，在经过试验的基础上制订出一条冻干曲线，然后控制机器，使冻干过程各阶段的温度变化符合预先制订的冻干曲线。真空冷冻干燥的生产过程控制可借助于计算机来控制生产系统按照预先设定的冻干曲线工作。如计算机对链霉素硫酸盐的冻干过程控制可分为两个阶段：第一阶段，在低于熔点的温度下，将水分从冷冻的物料内升华，约有 98%~99% 的水分均在此时被除去。第二阶段，将物料温度逐渐升到或略高于室温，经此阶段水分可以减少到低于 0.5%。此过程预冻温度为  $-40^{\circ}\text{C}$  左右，时间约两小时。冻干药品的干燥升华阶段，物料温度约为  $-30^{\circ}\text{C} \sim -35^{\circ}\text{C}$ ，绝对压强约为 4~7 帕。链霉素的最终干燥温度可升至  $40^{\circ}\text{C}$ ，总干燥时间约 18 小时。采用计算机自动化控制系统，有助于保证药品符合质量要求。

## 7 食品

食品冻干机 LYO-20E 博医康

## 干燥技术小史

二次世界大战以后，军队和政府开始广泛地进行有关脱水食品的实验。当时，人们对于脱水食品的味道和营养就有了更大的期望，大家都指望有一种更好的方法，使食品保存得更长久一些，同时，人们对食用方便性也有了更高的要求，既要保存原味、质地，又要保留营养成分，但是，人们的要求又与科学技术所能达到的水平有一定的距离，因而人工防腐剂及化学剂的用量日益增高。



与此同时，也有科学家致力于高科技的研究和开发，从而使冷冻法的可行性进一步提高，然而这些努力在当时也险些被中断；原因是 Del Monte 食品罐头

厂曾经在一项大规模研究中企图证明冷冻食品的营养和美味不如罐头食品，不过，这项研究由 Del Monte 自己半途而废了，因为研究结果显示，冷冻食品，特别是水果和蔬菜要比罐头食品所具有的营养和美味强得多。

事实上，食用冷冻食物在某些情况下甚至优于食用新鲜食物的营养成份，举例来说，一个普通的消费者在买了玉米后，如果经过了四、五天才把它们吃掉，在这期间，某些糖份已经转化成了淀粉，一些营养成份在这过程中已经消失了。

但是，如果植物在收割后，便很快地被清洗、剥皮，在三到四个小时之内就冷冻起来，植物的营养成份就不会损失，同时，由于经过了清洗的步骤，从而可控制病原微生物的活动。冷冻食品也因而愈来愈受到人们的欢迎，并使得这项技术研究不断地深入发展。



食品冻干机 LYO-5E 博医康

## 冷冻干燥法奥妙

把冷冻过的植物置于真空状态下，使之充分脱水，从而完成植物从冷冻状态到脱水防腐状态的转换，这就是冷冻干燥法的原理。

在进行冷冻干燥的真空环境下，水只能以固体（冰）或气体（蒸气）的形式存在，而不能以液体形式存在，所以可以防止植物溶解在水中而发生溃烂。植物中的冰在真空环境下变成蒸气，因而使冷冻干燥室的气压变大。如果不能很好地处理蒸气，与冷冻干燥室相连的真空机会被水充满，从而破坏冷冻干燥室的真空状态。当此种破坏达到一定程度时，植物就会被软化，呈现出空气干燥后的状态——皱缩、溃烂和发黑。

但是，如果能将冷冻板控制在华氏零下 25 度以下，这个问题就能迎刃而解。水蒸气会自然地流向这些温度较低的冷冻板，并在板上凝结成冰。经由此方式，我们就能减少冷冻干燥室里的水蒸气，从而保证整个冷冻干燥过程在适当的真空状态下进行。

小心地增加温度也是这个生产过程中重要的一环，一旦热量提供太多、太快，就会有过量的水蒸气蒸发到冷冻干燥室中，而如果冷冻系统不能及时凝结水蒸气，过剩的水蒸气就会加升室内的气压，降低真空状态，这时植物就会变软。

值得注意的是，在一般的冷冻干燥过程中，植物的外层会构成一个绝缘层，阻止其内部水份的蒸发，也就是说植物是由外向内进行脱水，亦意味着在适当温度下，要花更多的时间来干燥植物内部。实际上，一般的冷冻干燥有 80% 的时间是被用来除去植物内部最后 20% 的水份，举例来说，冷冻干燥一个草莓一般要花 14 到 16 小时。

## 冷冻干燥法实用

那么，究竟是什么使冷冻干燥法既有效又实用呢？为什么冷冻干燥法是最好的脱水方法？简单地说，冷冻干燥法是对植物最具柔性的处理方法。

由于是在温度相对很低的状态下进行干燥的，因此，植物中的大多数营养成分会被完整无缺地保留下来。低温可以避免植物中的糖份被烤焦，出现我们所熟悉的那种加工过的味道。低温还能使成品保留原有的自然风味和芳香，由于整个过程进行于真空室内，所以在低温中就可将冰转化为蒸气，也因此不会被破坏植物的营养成分。

冷冻干燥后的成品不会产生任何收缩，一个经过冷冻干燥的草莓，无论在外形或体积上，都与新鲜草莓相差无几。一个被彻底冷冻干燥的植物在显微镜下会呈现出蜂窝状外表。细胞在释放水份后，保留下了营养纤维和固状物，这样它的整个构造就得到了完好地保存，也使植物易于再次快速水化。亦即水份将极易再次进入植物的细胞内，充斥其空间，此意味着一旦暴露在空气中，就很容易吸收潮气，因此冷冻干燥植物必须用密封袋来保存。冷冻干燥过的豌豆和玉米在汤中只需 3 分钟就能再次水化，而风干的豌豆和玉米则需要 10 分钟。另外，冷冻干燥法也无需再加防腐剂和添加剂，是一种天然的浓缩制造过程。

## 冷冻干燥法优点

1. 保留完好的营养成分（如蛋白质、维生素、植物营养素等）。
2. 保留食品原有外形、色泽和构造。
3. 加水后，能快速、完全的复原。
4. 常温下能长久储存，而且不需添加任何防腐剂。
5. 冷冻干燥加工过的食物重量轻，易于携带和运输，且运费较低。
6. 使食品更浓缩。