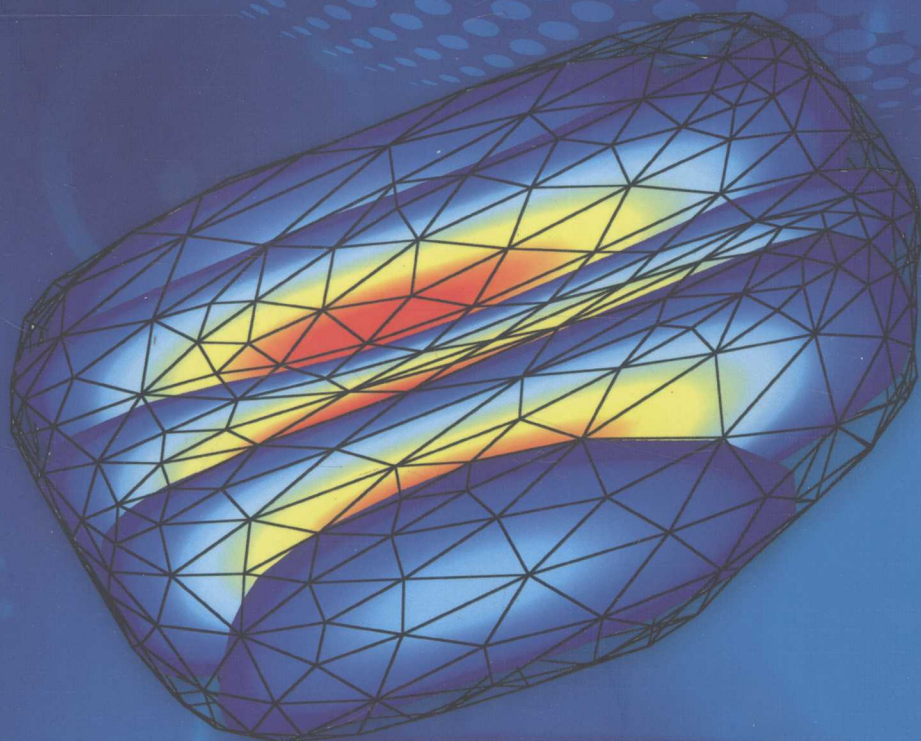
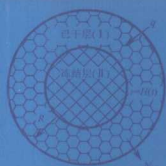




真空科学技术丛书

真空干燥技术

徐成海 编著



化学工业出版社



真空科学技术丛书

真空干燥技术

徐成海 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面系统地介绍了真空干燥技术及设备的有关知识,内容包括真空干燥原理,低温真空干燥技术与设备,真空冷冻干燥技术与设备,食品、生物材料、药品等特种真空干燥工艺。特别是展望了发展中的真空干燥技术:真空射流干燥、真空临界低温干燥、高频真空干燥、真空-过热蒸汽干燥和造粒、真空连续复合管束干燥等。本书是编者多年科研、教学和生产实践经验的总结,内容丰富,深入浅出。

图书在版编目(CIP)数据

真空干燥技术/徐成海编著. —北京:化学工业出版社, 2011.12

真空科学技术丛书

ISBN 978-7-122-12779-2

I. 真… II. 徐… III. 真空干燥 IV. TQ028.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 228975 号

责任编辑:戴燕红

文字编辑:刘砚哲

责任校对:战河红

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张19 $\frac{3}{4}$ 字数485千字 2012年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:85.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2012—10 号

丛书序

真空科学技术是现代科学技术中应用最为广泛的高技术之一。制备超纯材料需要超高真空技术，太阳能薄膜电池及芯片制作需要清洁真空技术，航天器空间环境地面模拟设备需要大型真空容器技术。真空科学技术已渗透到人们的教学、科研、生产过程、经济活动以及日常生活中的方方面面，人们普遍认识到了真空科学技术的重要性。

真空科学技术是一门涉及多学科、多专业的综合性应用技术，它吸收了众多科学技术领域的基础理论和最新成果，使自己不断地进步和发展。真空科学技术的应用标志着国家科学和工业现代化的水平，大力发展真空科学技术是振兴民族工业，实现国家现代化的基本出发点。

多年来，党和国家政府非常重视发展真空科学技术。大学设立了真空科学技术专业，培养高层次真空专业人才；兴办真空企业，设计、制造真空产品；成立真空科学技术研究所开发新技术，提高真空应用水平；建立了相当规模和水平的真空教学、科研和生产体系；独立自主地生产出各种真空产品，满足了各行业的需求，推动了社会主义经济的发展。

在取得丰硕的物质成果和经济效益的同时，真空科技人员积累了宝贵的理论认知和实践经验。在和真空科学技术摸、爬、滚、打的漫长岁月中，一大批人以毕生的精力，辛勤的劳动亲身经历了多少次失败的痛苦和成功的喜悦。通过深刻的思考与精心的整理换得了大量的实践经验，这些付出了昂贵代价得来的知识是书本上难以学到的。经历了半个世纪沧桑岁月，当年风华正茂的真空科技工作者均年事已高，霜染鬓须，退居二线。唯一的希望是将自己积累的知识、技能、经验、教训通过文字载体传承给新一代的后来人，使他们能够在前人搭建的较高平台上工作。基于这一考虑，在兰州物理研究所支持下，我们聚集在一起，成立了《真空科学技术丛书》编写委员会，由全国高等院校、科研院所及企业中长期从事真空科学技术研制工作的工程技术人员组成。编写一套《真空科学技术丛书》，系统的、完整的从真空科学技术的基本理论出发，重点叙述应用技术及应用的典型例证。这套丛书分专业、分学科门类编写，强调系统性、理论性和实用性，避免重复性。这套丛书的出版是我

国真空科学技术工作者大力合作的成果，汇集了我国真空科学技术发展的经验，希望这套丛书对 21 世纪我国真空科学技术的进步和发展起到推动作用，为实施科教兴国战略做出贡献。

这套丛书像流水一样持续不断，是不封闭的系列丛书，只要有相关著作就可以陆续纳入这套丛书出版。《丛书》可供大专院校师生，科学研究人员，工业、企业技术人员参考。

这套丛书成立了编写委员会，设主编、副主编及参编人员、技术编辑等，由化学工业出版社出版发行。部分真空界企业提供了资助，作者、审稿者、编辑等付出了辛勤劳动，在此一并表示衷心感谢。

达道安

2012 年 03 月 22 日

前言

2004年1月由化学工业出版社出版了徐成海、张世伟、关奎之主编的《真空干燥》一书，该书的交稿日期是2003年1月。经过近几年的发展，真空干燥技术又有了很多新的进步，出现了新设备、新工艺、新的应用领域。因此本书的内容是在《真空干燥》基础上编写的。故命名为《真空干燥技术》。

本书除真空干燥原理部分内容与《真空干燥》书中有类似之处外，其他部分内容都是全新的。这些内容绝大部分是编者教学和科研工作经验的积累，硕士和博士研究生辛勤劳动的结晶，具有自主独立的知识产权。还有部分内容选用了近几年来在国内外各种杂志上公开发表的文章，在参考文献中写出了这些作者的名字和发表期刊名称。也有少量内容选自公开出版的新书籍中，例如：Tadusz Kudra, Arun s. Mujumdar 著，李占勇译的《先进干燥技术》一书。因此，本书是近几年来真空干燥技术领域里，具有新颖性、先进性和实用性的图书。本书的编写方式通俗易懂，利于读者自学，有些实验研究内容按照作者的思维顺序全文引用，一方面是尊重作者的原意，另一方面容易实现启发读者的创新意识，开拓研究新技术的能力。在这里对参加过本书工作的张志军、刘军、彭润玲、王德喜、赵雨霞等博士和硕士表示感谢，对文中引用到的文献的作者表示谢意。

本书适用于从事真空干燥设备设计和制造的工程技术人员，应用真空干燥技术开发新产品、研究新工艺的研究人员，应用真空干燥设备生产生物制品、医药产品、食品、化工产品、纳米材料等用户使用。也适合于过程装备与控制专业等大专院校的本科生阅读。还可用于工程热物理、化工机械、医药、食品、化工、材料等专业的硕士和博士研究生选修课教材或论文工作中的参考书。

由于编者水平有限，书中不足之处在所难免，欢迎批评指正。

徐成海

2012年4月

目录

第 1 章 真空干燥原理

1

1.1 真空环境的特性	1
1.1.1 热分子压力效应	2
1.1.2 热流逸现象	3
1.1.3 气体分子密度的涨落	3
1.1.4 稀薄气体传输现象的特点	4
1.2 湿气体的性质	4
1.3 湿物料的性质	9
1.3.1 物料的湿含量	10
1.3.2 物料的分类	10
1.3.3 物料和水分的结合形式	10
1.3.4 湿物料的结构特性和力学性质	11
1.3.5 真空干燥应力	12
1.4 低压下的传热	13
1.4.1 气体的导热	13
1.4.2 气体的比热容	18
1.4.3 热辐射	21
1.4.4 辐射传热	22
1.4.5 微波加热	26
1.4.6 红外线加热	31
1.5 低压下的传质	32
1.5.1 气体中的扩散	32
1.5.2 固体中的质量传递	35
1.5.3 相际传质	39
1.5.4 传质系数	44
1.6 真空干燥的力学特性	48
1.6.1 真空干燥的热力学过程	48
1.6.2 真空干燥静力学	49

1.6.3 真空干燥动力学·····	50
1.7 真空干燥的特点和设备的分类 ·····	51
1.7.1 真空干燥的特点·····	51
1.7.2 真空干燥设备的分类·····	52

第2章 低温真空干燥技术与设备

53

2.1 塔型连续式真空干燥 ·····	53
2.1.1 塔型连续式真空干燥设备的结构·····	53
2.1.2 节能环保的玉米真空干燥·····	58
2.1.3 玉米真空干燥特性实验·····	59
2.1.4 塔型连续式玉米真空干燥生产实验·····	61
2.1.5 塔型连续式真空干燥的理论研究·····	63
2.2 微波真空干燥 ·····	93
2.2.1 微波真空干燥的特点·····	93
2.2.2 微波真空干燥设备·····	99
2.2.3 微波真空干燥工艺·····	104
2.2.4 微波真空干燥过程的模拟·····	114
2.2.5 微波真空干燥技术的发展·····	119
2.2.6 微波真空干燥设备的使用·····	123
2.3 带式真空干燥的新技术 ·····	124
2.3.1 带式真空干燥设备的研究进展·····	124
2.3.2 带式真空干燥设备的设计·····	129
2.3.3 香蕉粉的带式真空干燥实验研究·····	133
2.3.4 苦瓜浆带式真空干燥的实验研究·····	142
2.3.5 带式真空干燥工艺过程的数学模型·····	150

第3章 冷冻真空干燥技术

158

3.1 冷冻真空干燥理论研究的动态 ·····	158
3.1.1 螺旋藻细胞冷冻过程微尺度传热传质·····	158
3.1.2 生物组织冻结过程中的应力分析·····	164
3.1.3 干燥过程传热传质理论研究现状·····	168
3.1.4 微波冷冻干燥理论研究的新进展·····	175
3.1.5 冻干过程传热传质理论研究发展趋势·····	183
3.2 冷冻真空干燥设备 ·····	186
3.2.1 冷冻真空干燥设备的主要性能指标·····	186
3.2.2 实验用小型冷冻真空干燥机·····	186

3.2.3	医药用冷冻真空干燥设备	195
3.2.4	食品用冷冻真空干燥设备	206
3.2.5	微波冷冻真空干燥设备	213
3.3	生物材料的冷冻真空干燥	213
3.3.1	人脐带血全血冷冻真空干燥	213
3.3.2	猪丹毒弱毒苗冷冻真空干燥实验	217
3.3.3	几种常见细菌的冷冻真空干燥保藏	219
3.3.4	心脏瓣膜的冷冻真空干燥	222
3.3.5	海参的冷冻真空干燥	224
3.4	药品的冷冻真空干燥	226
3.4.1	药品冷冻真空干燥的一般工艺	227
3.4.2	生物药品的冷冻真空干燥	230
3.4.3	冻干法制备微粉化辛伐他汀	234
3.4.4	甘露醇冷冻真空干燥特性实验	236
3.4.5	苦苣粉针剂的冷冻真空干燥	239
3.5	食品的冷冻真空干燥	240
3.5.1	鸡蛋粉的冷冻真空干燥	241
3.5.2	山楂粉的冷冻真空干燥	244
3.5.3	香蕉粉的冷冻真空干燥实验	249
3.5.4	库尔勒香梨的冷冻真空干燥实验	251
3.5.5	魔芋胶冷冻真空干燥实验研究	262
3.6	冷冻真空干燥法制备超细微粉材料	264
3.6.1	冻干法制备纳米氧化铝陶瓷粉	265
3.6.2	冻干法制备氧化铜纳米粉体	268
3.6.3	冻干法制备氢氧化铜纳米粉	271
3.6.4	冷冻干燥法制备氢氧化镍粉体	273
3.6.5	冷冻干燥法制备银纳米粉体	277
3.7	冷冻真空干燥过程的经济性分析	278
3.7.1	冻干过程经济性评价指标	278
3.7.2	冷冻干燥操作条件对过程经济性的影响	278
3.7.3	冷冻干燥过程的优化	281
3.7.4	典型物料冻干经济性分析结果	281

第4章 发展中的真空干燥技术

284

4.1	真空射流干燥	284
4.1.1	真空射流干燥原理	284
4.1.2	真空射流干燥的应用	286

4.2 真空临界低温干燥	287
4.2.1 真空临界低温干燥设备与工艺	288
4.2.2 真空临界干燥红枣	288
4.2.3 真空临界低温干燥猕猴桃	289
4.2.4 真空临界低温干燥苦瓜	289
4.2.5 真空临界低温干燥与冷冻干燥对比	289
4.3 高频真空干燥	290
4.3.1 高频加热的特点	290
4.3.2 高频真空干燥的特点	290
4.3.3 木材高频真空干燥装置	291
4.3.4 木材高频真空干燥特性	291
4.4 真空-过热蒸气干燥和造粒	292
4.4.1 真空过热蒸气干燥木材的原理	292
4.4.2 木材真空过热蒸气干燥过程	293
4.4.3 生产运行结果	294
4.4.4 真空过热蒸气干燥和造粒	294
4.5 真空连续复合管束干燥	296
4.5.1 真空连续复合管束干燥设备的结构特点	297
4.5.2 高湿物料在干燥室内的干燥过程	298

第1章

真空干燥原理

真空干燥是在低于1个标准大气压（标准状态下每立方厘米中气体分子数为 2.687×10^{19} 个）的环境条件下，去除物料中所含水分的过程。任何干燥过程都离不开被干燥物料、物料与周围环境之间、环境本身的传热传质特性。真空干燥与常压干燥一样，基本原理都是传热传质理论。所不同的是在真空干燥过程中，被干燥物料的周围环境为密闭的低压空间。

1.1 真空环境的特性

真空是指在给定空间内，气体分子密度低于该地区大气压下的气体分子密度的气体状态。真空状态下气体的稀薄程度称为真空度。真空度是用压力测量的，国际单位制中压力的单位是帕斯卡（Pa），1Pa的压力就是1平方米面积上作用1牛顿的力，即 $1\text{Pa}=1\text{N}/\text{m}^2$ 。1标准大气压（1atm）近似等于 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

在各种文献中压力的单位除了用Pa之外，还有用Torr（托），bar（巴）， kgf/cm^2 等单位表示的，均为非法定单位，其换算关系见表1-1。

表 1-1 几种压力单位换算

单位	帕斯卡	巴	标准大气压	托	千克力/厘米 ²	磅力/英寸 ²
符号	Pa	bar	atm	Torr	kgf/cm^2	lbf/in^2
Pa	1	10^{-5}	9.869×10^{-6}	7.501×10^{-3}	1.020×10^{-5}	1.450×10^{-4}
bar	10^5	1	9.869×10^{-1}	7.501×10^2	1.020	1.450×10^1
atm	1.013×10^5	1.013	1	7.600×10^2	1.033	1.470×10^1
Torr	1.333×10^2	1.333×10^{-3}	1.316×10^{-3}	1	1.360×10^{-3}	1.934×10^{-2}
kgf/cm^2	9.800×10^4	9.800×10^{-1}	9.700×10^{-1}	7.400×10^2	1	1.422×10^1
lbf/in^2	6.900×10^3	6.900×10^{-2}	6.800×10^{-2}	5.200×10^1	7.000×10^{-2}	1

在真空度较低（压力高于100Pa）的情况下，化工行业常用真空度的百分数 δ 作为测量单位，它与压力Pa为单位的换算关系如式(1-1)和式(1-2)所示。

$$\delta = \frac{1 \times 10^5 \text{Pa} - p}{1 \times 10^5 \text{Pa}} \times 100\% \quad (1-1)$$

$$p = 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times (1 - \delta) \quad (1-2)$$

p 与 δ 的对照值见表 1-2。

表 1-2 真空度百分数 δ 与压力 p 对照值

真空度的百分数 $\delta/\%$	压力 p/Pa	真空压力表读数 $1 \times 10^5/\text{Pa}$	真空度的百分数 $\delta/\%$	压力 p/Pa	真空压力表读数 $1 \times 10^5/\text{Pa}$
0	100000	0	85	15000	85000
10	90000	10000	90	10000	90000
20	80000	20000	95	5000	95000
30	70000	30000	96	4000	96000
40	60000	40000	97	3000	97000
50	50000	50000	98	2000	98000
60	40000	60000	99	1000	99000
70	30000	70000	99.5	500	99500
80	20000	80000	100	0	100000

在一定容积内, 压力与该容积内所含气体分子数成正比。一个标准大气压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 气体分子密度为 $2.687 \times 10^{25} \text{ 个}/\text{m}^3$ 。真空状态下的气体分子密度可用下式求得。

$$x = \frac{2.687 \times 10^{25}}{1.013 \times 10^5} y = 2.6 \times 10^{20} y \quad (1-3)$$

式中, x 为 y 压力下的气体分子密度, y 的单位为 Pa 。

真空状态下的气体称为稀薄气体。气体的稀薄程度不仅与压力有关, 还与盛装气体容器的定型尺度有关, 通常用无量纲数 Kn 表示。

$$Kn = \lambda_m / L \quad (1-4)$$

式中, Kn 称为克努森数; λ_m 为气体分子平均自由程; L 是容器的定型尺寸。通常稀薄气体是指 $Kn > 1$ 的情况。由此可知, 稀薄气体的概念是相对的, 容器定型尺度越小, 可以被看作稀薄气体的压力值越高。例如, 大气压下气体分子平均自由程为 $7 \times 10^{-6} \text{ cm}$, 多孔材料的孔隙为 10^{-5} cm , 只要压力稍低于大气压力, 材料孔隙中的气体就可以看成是稀薄气体; 而当压力降到 1.33 Pa 时, 气体分子平均自由程为 0.5 cm , 在直径为 1 m 的容器内还算不上稀薄气体, 只有当压力低到 $6.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时, 才能看作稀薄气体。

稀薄气体有许多特性。

1.1.1 热分子压力效应

在常压下, 容器中各点气体的压力总是相同的, 当不同地点暂时出现温差时, 相应地也就出现了密度差。对于稀薄气体, 当容器内不同地点出现温度差时, 相应的点就会出现压力差。这种现象可以借助图 1-1 予以说明。

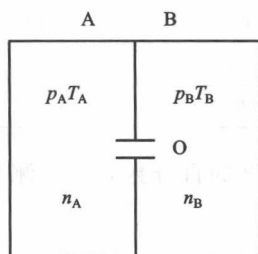


图 1-1 热分子压力效应

设一容器被隔为 A、B 两个部分, 隔板上有一通孔 O, 将两部分连通起来。假设容器中两部分充以同一种气体, 其压力和温度分别为 p_A 、 T_A 和 p_B 、 T_B 。达到平衡时通孔 O 没有明显的气体流动。由于气体分子的热运动, 单位时间内通过孔 O 从 A 侧移向 B 侧的分子数必然等于由 B 侧向 A 侧移动的分子数。两侧气体达到平衡时的条件可以表示为 $n_A w_A = n_B w_B$, 其中 n 及 w 分别是气体分子密度及算术平均速率。根据理想气体状态方程

$$n = p / kT \quad (1-5)$$

式中, k 称为玻尔兹曼常数。

算术平均速率可表示为

$$w = \sqrt{8kT/\pi m} \quad (1-6)$$

式中, m 是一个分子的质量。

将上述两式代入平衡条件 $n_A w_A = n_B w_B$, 则

$$\frac{p_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{p_B}{\sqrt{T_B}} \quad \text{或} \quad \frac{p_A}{p_B} = \frac{\sqrt{T_A}}{\sqrt{T_B}} \quad (1-7)$$

式(1-7)表明容器中两部分压力与温度的平方根成正比。这种现象称为热分子压力效应。它表明:在真空容器中,若各处温度不同,将会导致压力不同。这就提醒我们,在真空干燥容器上开设测压点时,应该注意温度的影响。在真空系统中,通常是用规管在室温条件下测量其压力,如果真空室中有液氮温度(78K),则真空室中气体的压力只有测压点的50%。造成热分子压力效应的原因是稀薄气体中气体分子独立转移,互不碰撞之故。

1.1.2 热流逸现象

热流逸现象是一种特殊装置中因温度差而引起的气体定向的永久流动。如图1-2所示。

一容器被分割为A、B两部分,在隔板上留有许许多个直径为 d 的微孔,容器中充入某种气体,其压力较低,符合 $\lambda_m > d$ 的条件,即对于微孔来说可以看作是稀薄气体。如果保持两侧的温度不相等,且 $T_A > T_B$,则由热分子压力效应可知 $p_A > p_B$,达到平衡时两者符合式(1-7)中的关系。如果用一直径为 D 的管子从外部将两侧连接起来,且 $D > \lambda_m$,则在外管中将会出现从高温侧到低温侧的质量流。只要两侧气体的温度不变,这种流动就会永久持续下去。因此,低温侧气体将不断通过微孔移向高温侧。

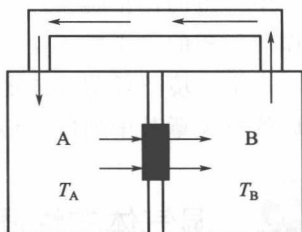


图1-2 热流逸现象

在热流逸现象中,单位时间内气体的循环流动质量,应是通过微孔因气体分子运动由一侧移向另一侧的气体质量之差,即

$$M = \frac{Am}{4} (n_B w_B - n_A w_A)$$

将式(1-5)和式(1-6)代入上式,则

$$M = \frac{1}{4} Am \left(\frac{p_B}{k T_B} \sqrt{\frac{8k T_B}{\pi m}} - \frac{p_A}{k T_A} \sqrt{\frac{8k T_A}{\pi m}} \right)$$

式中, A 是全部微孔面积的总和。如果连通管直径 D 较大,可以近似认为 $p_A = p_B = p$,则上式可简化为

$$M = Ap \sqrt{m/2\pi k} (1/\sqrt{T_B} - 1/\sqrt{T_A}) \quad (1-8)$$

由此可知,流量 M 同系统的压力 p 成正比,且两侧温差越大则流量越大。

1.1.3 气体分子密度的涨落

气体分子密度是随时间和地点而改变的。这种变化是在其平均值附近上下波动,故称涨落现象。分子密度涨落现象对于任何状态下的气体都是存在的,对于稀薄气体显得更为突

出。实际计算表明, 气体分子密度涨落程度与气体的压力和温度有关, 在真空干燥领域里, 气体分子密度的涨落完全可以忽略。

1.1.4 稀薄气体传输现象的特点

稀薄气体分子密度小, 分子平均自由程大, 分子之间的碰撞概率小, 分子间的动量交换和能量交换都与常压气体不同, 这便决定了稀薄气体传输现象具有它自己的特点。

在稀薄气体中会出现扩散现象, 但因气体分子间很少碰撞, 扩散气体的分子不再走曲折的道路, 而是以分子的速度直接射入另一种气体, 扩散过程将进行得很快, 扩散系数的大小与分子平均自由程无关, 而是取决于分子的运动速度及容器的定型尺寸。

稀薄气体也可以通过分子的运动传输热量, 其机理同常压下大不相同。常压下的气体是通过气体分子的多次碰撞将热量从高温地点传到低温地点, 因而气体中存在着连续的温度梯度。在稀薄气体中, 气体分子碰撞的机会很少, 气体分子在同热壁面相碰而获得能量之后, 径直飞向冷壁面, 并通过碰撞将一部分能量传给冷壁面。在这种情况下, 气体中已不存在连续的温度梯度, 因而通常的热导率的概念及与之有关的傅立叶定律都不适用了。

稀薄气体属于不连续介质, 当它同固体壁面间发生相对运动 (气体在管道内的流动) 时, 气体不紧贴在壁面上, 而是以一定的速度沿壁面滑动, 称滑移现象。气体同壁面之间的速度突变造成了摩擦作用, 称为“外摩擦”。气体越稀薄则内摩擦力越小, 而外摩擦在流动阻力中所占的比重越大。这种外摩擦力是因气体分子同壁面的碰撞而产生的, 且同滑移速度和作用面积的大小成正比。

真空环境下稀薄气体还有一些特性, 例如稀薄气体的流动特性、传热特性等, 将分别在以后的有关章节中加以叙述。

1.2 湿气体的性质

在干燥过程中, 物料里的水分将汽化, 变成蒸汽进入周围环境的气相中形成湿气体。设蒸汽为理论气体, 则应符合理想气体状态方程

$$p_w V_w = \frac{m_w}{M_w} RT \quad \text{或} \quad p_w V_{mw} = RT \quad (1-9)$$

式中, p_w 、 V_w 、 T 分别为蒸气压、体积和温度; R 为气体常数; M_w 、 m_w 分别为蒸汽的相对分子质量和质量; V_{mw} 为气体的摩尔体积。

在低压下水的相变过程与常压下大体相同, 但相变时的具体温度不同。例如在 10^3 Pa 压力下, 固态冰转化为液态水的温度略高于 0°C , 而液态水转化为蒸汽的温度约为 6.3°C , 可见降低压力后冰点变化不大, 而沸点却大大降低了。可以想象, 当压力降低到某一值时, 沸点即与冰点重合, 固态冰就可以不经液态而直接转化为气态, 这时的压力称为三相点压力, 相应的温度为三相点温度。水的三相点压力 $p_0 = 610.5 \text{ Pa}$, 三相点温度 $T_0 = 0.0098^\circ\text{C}$ 。在压力低于三相点压力时, 固态冰直接转化为气态, 称为升华。在升华时所吸收的热称为升华热。

图 1-3 为纯水的相图。图中以压力为纵坐标, 曲线 AB 、 AC 、 AD 把平面划分为三个区域, 对应于水的三种不同的集聚态。曲线 AC 称为熔 (融) 化曲线, 线上冰水共

存,是冰水两相的平衡状态,它不能无限向上延伸,只能到 $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ 和 -20°C 左右的状态。再升高压力会产生不同结构的冰,相图复杂。曲线 AD 称为蒸发(汽化)曲线或冷凝曲线。线上水汽共存,是水汽两相的平衡状态。 AD 线上的 D 点是临界点,该点为 $2.18 \times 10^7 \text{ Pa}$, 温度 374°C , 在此点上液态水不存在。曲线 AB 称为升华或凝聚曲线。线上冰汽共存,是冰汽两相的平衡状态。从理论上讲。 AB 线可以延伸到绝对零度。真空冷冻干燥最基本的原理就在 AB 线上,故又称冷却升华干燥。 AB 线也是固态冰的蒸气压曲线,它表明不同温度冰的蒸气压。由曲线可知,冰的蒸气压随温度降低而降低,具体数据见表 1-3。

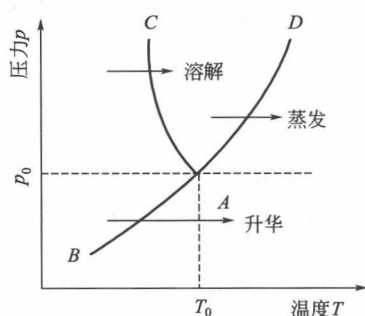


图 1-3 纯水的相平衡图

表 1-3 不同温度下冰和水的饱和蒸气压

温度/ $^\circ\text{C}$	-90	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10
压力/ Pa	9.3×10^{-3}	5.3×10^{-2}	0.3	1.1	3.93	12.9	39.6	103.5	260.0
温度/ $^\circ\text{C}$	0	+10	+20	+30	+40	+50	+60	+70	+80
压力/ Pa	610.2	1.22×10^2	2.33×10^3	4.23×10^3	7.36×10^3	1.23×10^4	1.99×10^4	3.11×10^4	4.77×10^4

温度和压力都能影响真空冷冻干燥的效率。提高真空度的办法对加速干燥过程、提高干燥效率的影响是有限的。在压强较低时,为把真空度提高一个数量级,消耗的功率将会增加很大,设备也更复杂。如果维持一定的压强向系统输入必要的升华热,使升华过程持续进行,这种方法则是现实合理的。所以在真空冷冻干燥中一般采用向系统供应热量的方法。

一般物料中都含有大量的水分,同时还含有其他成分,结构很复杂。由于物料中的水分与纯水既有相同之处,也有不同之处,而真空干燥都是去除物料中的水分,因此要研究物料中的水分是必要的。

有些化工过程中,被干燥物料内不但含有水分,还含有其他溶剂。这时,要用到 Clausius-Clapeyron 方程,该方程关联了等压状态下蒸气压-温度曲线的斜率和蒸发潜热的关系。

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta H_{mw}^0}{T(V_{mw} - V_{ml})} \quad (1-10)$$

式中, V_{mw} 、 V_{ml} 分别为饱和蒸汽和饱和液体的摩尔体积, m^3/mol ; ΔH_{mw}^0 为摩尔蒸发潜热, J/kg ; p_s 为饱和蒸气压, Pa 。

由于液体的摩尔体积比蒸汽的小得多,可忽略 V_{ml} , 并将式(1-9)中的 V_{mw} 代入上式,可得

$$d \ln p_s = \frac{\Delta H_{mw}^0}{RT^2} dT \quad (1-11)$$

在较窄的温度范围内,可假设 ΔH_{mw}^0 为常量,则式(1-11)可积分为

$$\ln p_s = \frac{\Delta H_{mw}^0}{RT} + \text{常量} \quad (1-12)$$

可用此式求取已知温度 T 时,对应的饱和蒸汽压 p_s 。

根据物质的已知蒸气压,可求得某种物质的未知蒸汽压。

$$\ln p_w = \frac{M_w \Delta H_{mw}^0}{M_R \Delta H_{mR}^0} \ln p_{mR}^0 + \text{常量} \quad (1-13)$$

式中, p_R^0 为已知蒸气压, Pa; M_R 为已知气体相对分子质量, g/mol; ΔH_{mR}^0 为已知蒸气压气体的摩尔蒸发潜热, J/kg。

Antoine 蒸气压方程是一种经验公式:

$$\ln p_s = 133.3 \left(A - \frac{B}{T_s + C} \right) \quad (1-14)$$

式中, p_s 为饱和蒸气压, Pa; T_s 为饱和温度, K; A 、 B 、 C 为与物质有关的常数。表 1-4 列出了几种纯液体的常数值。

表 1-4 几种纯液体的 Antoine 方程常数值

常数	水(H ₂ O)	丙酮(C ₃ H ₆ O)	乙醇(C ₂ H ₆ O)	苯(C ₆ H ₆)
A	18.3036	16.6513	18.9119	15.9008
B	3816.44	2928.20	6022.18	3490.89
C	-46.44	-85.15	-28.25	-98.59

真空中湿气体的性质与常压下基本相同,主要有:

(1) 绝对湿度 y

每千克干空气中含有蒸汽的质量,称为空气的绝对湿度或湿度,又称湿含量。单位为 kg 水蒸汽/kg 干空气,可表示为

$$y = \frac{m_A}{m_g} \quad (1-15)$$

$$y = \frac{M_A}{M_g} \times \frac{p_A}{p_g} \quad (1-16)$$

式中, p_A 、 p_g 、 m_A 、 m_g 、 M_A 、 M_g 分别为蒸汽或干空气的压力、质量和相对分子质量。

由于表压 $p = p_A + p_g$, 所以

$$y = \frac{M_A}{M_g} \times \frac{p_A}{p - p_A} \quad (1-17)$$

将水相对分子质量 $M_A = 18.016$ 和空气相对分子质量 $M_g = 28.96$, 代入上式得

$$y = 0.622 \frac{p_A}{p - p_A} \quad (1-18)$$

当水蒸气分压达到给定温度下的饱和蒸气压 p_s 时,则有

$$y_s = 0.622 \frac{p_s}{p - p_s} \quad (1-19)$$

此时湿空气中含有水汽量最多,真空干燥时需及时抽走,否则干燥将无法进行。通常真空干燥是在 $y < y_s$ 的情况下运行。

(2) 相对湿度 ϕ

湿空气的实际蒸气压与相同温度下的饱和蒸气压之比,称为相对湿度。

$$\phi = p_A / p_s \quad (1-20)$$

由于 p_s 随着温度升高而增大,故当 p_A 一定时,相对湿度随温度升高而减小。当湿空气中 $p_A = p_s$ 时, $\phi = 1$ 。

(3) 湿气体的比容 v_h

湿空气的比容是在一定压力下, 1kg 干空气及其挟带的水蒸气量 (kg) 所占有的体积。

根据气体状态方程, 在标准状态下 ($p=101.33\text{kPa}$, $T=273\text{K}$, 1mol 气体的体积为 22.4L), 可以导出干空气的比容为

$$v_g = \frac{V}{m_g} = \frac{RT}{PM_g} = \frac{22.4}{273} \times \frac{t_g + 273}{1 \times 29} \quad (1-21)$$

水蒸气的比容为

$$v_A = \frac{V}{m_A} = \frac{RT}{PM_A} = \frac{22.4}{273} \times \frac{t_g + 273}{1 \times 18} \quad (1-22)$$

湿空气的比容为

$$v_h = v_g + v_A \quad (1-23)$$

将式(1-21) 和式(1-22) 代入式(1-23) 中, 可得

$$v_h = (0.773 + 1.244y) \frac{t_g + 273}{273} \quad (1-24)$$

饱和湿空气的比容为

$$v_{hs} = (0.773 + 1.244y_s) \frac{t_g + 273}{273} \quad (1-25)$$

由式(1-21) 及式(1-22) 可知, 当湿空气的总压不等于 101.33kPa 时, 则将式(1-23) 或式(1-25) 所计算出的 v_h 值除以工作压力, 可得该压力下的湿比容。干空气和湿空气的总体积为

$$V = m_g v_h \quad (1-26)$$

(4) 湿空气的密度 ρ_h

湿空气的密度是单位体积的湿空气所对应的质量, 必须注意: ρ_h 不等于 $1/v_h$, 而是

$$\left. \begin{aligned} \rho_h &= (1+y)/v_h \\ \text{或采用 } \rho_h &= 3.479(p-A) \end{aligned} \right\} \quad (1-27)$$

式中, p 为大气压强, kPa; A 为与露点有关的变量, 其值见表 1-5。

表 1-5 A 的取值

露点/℃	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
A	0.231	0.267	0.308	0.353	0.405	0.464	0.531	0.605	0.688	0.781	0.885	1.001
露点/℃	24	26	28	30	32	34	36	38	40			
A	1.129	1.273	1.432	1.607	1.801	2.014	2.250	2.509	2.794			

(5) 湿空气的比热容 c_h

湿空气的比热容又称湿热或湿比热容, 是 1kg 干空气和其中含有的水蒸气组成的混合湿空气的比热容, 故有

$$c_h = c_g + c_A y \quad (1-28)$$

在常压和 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 由于可近似地把 c_g 和 c_A 视为常数, 其值分为 $1.01\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 和 $1.88\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 因此, 湿空气的比热容仅随湿度 y 而变

$$c_h = 1.01 + 1.88y \quad (1-29)$$