

干燥过程物料内部水分无损检测技术

祝树森¹, 张绪坤^{1,*}, 黄俭花¹, 余蓉¹, 徐刚², 徐建国²

(1.南昌航空大学航空制造工程学院, 江西南昌 330063; 2.江西省科学院, 江西南昌 330029)

摘要:干燥过程物料含水量以及物料内部水分分布是物料干燥的重要特性,也是影响物料干燥过程的主要因素。干燥过程物料内部水分含量、水分的分布以及水分流动性的检测有助于真实反映干燥过程中物料内部的传质现象,并且为干燥工艺的优化和物料干燥数学模型的建立提供依据。文章综述了目前测定物料干燥过程中物料内部水分常用的无损检测方法,通过对各种测定方法的比较得出磁共振成像技术是一种比较理想的测量干燥过程物料内部水分的方法。

关键词:磁共振成像,干燥,综述,水分分布

Material internal moisture nondestructive testing technology during drying process

ZHU Shu-sen¹, ZHANG Xu-kun^{1,*}, HUANG Jian-hua¹, YU Rong¹, XU Gang², XU Jian-guo²

(1.School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2.Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330039, China)

Abstract: Moisture content and moisture distribution of the materials is not only the important drying characteristics, but also the main factors of influence during material drying. The testing of drying materials internal moisture content, study on distribution and mobility of water helps to truly reflect mass-transfer phenomenon of material interior during drying process. And for drying technology optimization of improvement and the establishing of materials drying mathematical model provides the basis. This paper reviewed common NDT (nondestructive testing) methods which were applied to the measurement of materials internal moisture in drying process. Through comparing various measurement methods and drawing the conclusion, magnetic resonance imaging technology was an ideal measuring material internal water method in drying process.

Key words: magnetic resonance imaging; drying; reviews; moisture distribution

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)08-0409-04

干燥是一个高耗能的工艺过程,在许多工业生产中干燥耗能高达 12%,占全部生产费用的 60%~70%,因此,干燥所面临的问题就是既要保证产品质量又要减少能量的消耗^[1]。由于物料的种类繁多,各自的干燥特性不尽相同,而且没有一个普遍适用的干燥理论,多数干燥数学模型只适用于特定的物料和设备。因此,为了提高干燥效率、降低能耗、提高干燥产品质量,对物料的干燥特性研究是有必要的。如对物料中的水分分布、物料的干燥速度、升温规律、内部结构变化及物料的状态等随外界条件变化的规律研究^[2]。含水率是物料物理性质中重要的物理参数,其大小不仅几乎与物料所有性质密切相关,且是物料干燥过程参数控制与调整的主要依据^[3]。对物料中的水分,尤其是水分分布的研究是理解干燥现象的重点^[4]。干燥过程可分为三个阶段:物料的预热阶段、恒速干燥阶段和降速干燥阶段。在前两个阶段,传质阻力主要存在于气相侧,即为外部条件

控制干燥,这两个阶段的干燥速率主要取决于空气温度与物料表面温度的差值、热空气的速度和湿度等^[5]。当物料的尺寸较大,或物料内的湿分扩散率较低时,即为内部条件干燥的过程,这时降速干燥阶段湿分扩散是控制干燥速率的主要因素,可用 Fick 扩散定律描述的模型来计算扩散速率^[6]。但是 Fick 扩散定律模型并不能适应于所有物料。因此通过实测干燥过程中物料内部含水率、水分状态分布及迁移规律,不仅可以为物料的干燥工艺优化提供依据,而且为新型干燥技术的开发提供理论基础。

1 测定物料内部含水量以及水分分布的方法

干燥物料内部水分的检测主要包括物料内部的水分含量和物料内部水分状态分布。对干燥物料中水分的最早研究仅仅是测定物料中的水分总含量,应用广泛的有烘干称重法、化学干燥法(用湿分吸附剂吸收水分)、卡尔-费休法(化学滴定法)、DSC (Differential Scanning Calorimetry 差示扫描量热)、DMA (Dynamic Thermomechanical Analysis 动态机械分析)等测定方法。但物料作为非均匀的复合体系,这些方法不能提供关于物料水分的完整信息(如结合水的物理状态和干燥过程的迁移等)^[7],而且测定过程

收稿日期:2011-05-09 * 通讯联系人

作者简介:祝树森(1986-),男,在读硕士,研究方向:机电一体化技术。

基金项目:国家自然科学基金(31060231)。

中的加热会导致一系列诸如蛋白质变性、淀粉糊化、汁液外流等变化,影响测试结果的准确度。另外,还存在对样品有损测量,不能实现原位测量等缺点。

传统的物料内部水分分布的研究方法是切片法,这种方法精度差(切片时受高温和环境影响水分损失造成误差),具有破坏性,不能实现原位测量。近年来,各种无损水分含量及分布状态测量方法被广泛应用。文献上检测干燥过程物料水分含量和水分分布的无损检测方法主要有近红外光谱法、电阻率成像法(Electrical Resistivity Tomography, ERT)、计算机断层成像法(Computed Tomography, 简称 CT)以及磁共振成像(Magnetic Resonance Imaging, 简称 MRI)技术测水分等。

1.1 近红外光谱法

利用近红外具有的吸收特性,近红外线被吸收的量正比于光程中产生光吸收的分子数目的原理来测量水分方法,即为近红外光谱测定法。其测量水分具有快速准确、无接触、无损伤原位、连续测量的优点。

近红外线照射物料,根据郎伯比尔定律,近红外线通过水分时被有选择的吸收,透射后的近红外线强度如下列公式:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho l} \quad \text{式(1)}$$

式中: I_0 和 I 分别表示近红外线透射物料前和后的强度, μ 为质量衰减系数, ρ 为近红外线照射区域物料的平均密度, l 为近红外线照射方向穿透尺寸。

由式(1)可以得到 ρ 的表达式:

$$\rho = \frac{1}{\mu l} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{式(2)}$$

其中, μ 为摩尔吸收系数。它与吸收物质的性质及入射光的波长 λ 有关。同一照射区域 μ 和 l 为常数,因此 ρ 与 $\ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$ 成正比,近红外线照射物料时,除水分外,被测样品的其他物质对红外线也会吸收和散射,为减少误差影响因素,通常采用参比技术。

一般用最易被水分吸收的波长为 $1.94 \mu\text{m}$ 的红外射线作为测量波长,同时用几乎不被水分吸收的 $1.81 \mu\text{m}$ 波长作为参比^[8]。根据被测物料对这两种波长的能量吸收量,便可判断物料被照射区域的含水量。该方法只能作表面测量,难以测得物料内部水分的分布和水分的状态,而且测量精度受物料形状、大小和密度影响大。此方法通常被用在操作线上做在线测量,目前广泛用于砂子、织物、谷物、食品和纸的湿含量测量。

1.2 电阻率成像法(ERT)

ERT 方法基于阵列电探的思想,通过一次性布极、自动变换电极距,实现多尺度断面数据的采集。借助于二维或三维反演软件完成视电阻率→真电阻率→地质断面影像之间的转化,提供了丰富的地质空间信息^[9],作为一种新兴的地电学勘探方法,在地球物理学中得到广泛的运用和发展。近年来 ERT 被应用于树木内阻检测的尝试,并取得一定效果。

物料的电阻率是湿含量的函数,通过在树干某

一截面布置一圈电极,并利用一个二维迭代有限元反演算法进行反演,经过反演计算获得树干各截面上电阻率的空间分布图像,由得到的平面分布图上反映出树木内水分含量的空间分布和动态变化特征。

电导率成像法的结构简单、成本低,但不足在于:a.其测量精度受到电极几何形状、物料的形状和状态、温度以及电极和物料间的接触电阻的影响。b.由于树干中含有一定量的无机矿物成分,因而具有一定的导电性,所以此法测量精度不高。c.ERT 测量法不能测出整个物料水分的分布状态,对于较大的物料如木材只能做有限个层面的电导率分布图像。对于干燥过程中树干水分的变化只能粗略的估计。d.受物料的形状和状态影响很大,已经应用于木材、粮食等的湿含量测量。

1.3 计算机断层成像法(CT)

CT 的信息载体是 X 射线,所以又称为 X 射线计算机断层成像(X-CT)。首先通过 X 线射束从各个方向对被探测的断面进行扫描,利用现代计算机技术对检测器获得的各个方向投影数据进行分析 and 处理,然后重建断层影像,并获得断面内相应点的 CT 值。常规 X 射线成像虽然影像信息丰富,但成像慢、影像信息重叠,CT 的影像对比度较高,最突出的优点是可实现断层成像,有选择地对物料某一切面进行观察分析,因为 X 射线通过不同物质时的衰减值不同,通过切面扫描图我们可以分出不同的物质。综合观察相邻断面的影像,可获得不完全连续的准三维结构信息,得到物料内部的水分梯度分布。

通过图片分析,发现物料某点的含水率与相应 CT 图片上点的 CT 值之间、CT 图片上的点的 RGB 值与其 CT 值之间都有着显著的线性相关性^[10],从而我们可以通过某点的 CT 值或 RGB 值得到该点的含水率,进而通过 CT 图片得到物料内部水分的分布。

CT 测量水分的方法是一种准确、快速、无损的测量物料含水率及含水梯度分布的方法。但相对于 MRI 技术测水分有一定的不足之处:a.信息载体 X 射线具有辐射作用,引起生物效应对测量结果的影响。b.CT 成像一般为横断面成像,单参数成像,成像含信息量少,不能提供物料干燥过程中试样的生化信息(物料内部水分的状态、迁移等),三维成像层面厚度约是 MRI 的一半。c.CT 成像的扫描时间和重建时间均比 MRI 成像长,而且 CT 对水的显示不如 MRI 明显。

1.4 MRI 技术测水分

MRI 技术主要有两个学科分支:磁共振成像(MRI)和磁共振波谱分析(Magnetic Resonance Spectroscopy, 简称 MRS)。MRI 基本原理是将人体置于特殊的磁场中,用无线电射频脉冲激发人体内氢原子核,引起氢原子核共振,并吸收能量。在停止射频脉冲后,氢原子核按特定频率发出射电信号(磁共振信号),并将吸收的能量释放出来,被体外的接受器收录,经电子计算机处理获得图像。MRS 是将磁共振信号,经傅立叶公式转换成频率(波谱)作为定量检测的方法。

MRI 诞生于 1973 年,它是一种无损测量技术,成像速度快,可以用于获取多种物质的内部结构图像,MRI 为多参数成像,现在的低磁场 MRI 在水质子成像时一般只作三参数成像,即自旋质子密度 ρ 成像、纵向弛豫时间 T_1 -加权 ρ 成像、横向弛豫时间成像 T_2 -加权 ρ 成像^[11]。而且 MRI 可以对物料任意层面(横断面,矢状面,冠状面)或任意斜面直接成像,还可以三维成像,为物料内部水分梯度分布的直观观察提供了可能。

MRS 是基于化学位移理论发展起来的主要用于测定物质的化学成分和分子结构,核磁共振谱峰的面积正比于相应的质子数,这不仅应用于结构分析中,同样用于定量分析^[12]。用核磁共振定量分析最大的优点就是不需要引进任何校正因子绘制工作曲线,核磁共振可以用于多组分混合物的分析、元素的分析、有机物中活泼氢及重氢试剂的分析^[13]。由于 MRS 谱信号对分子可流动性非常敏感可用来进行食品结构的微动力学研究,MRS 可以得到充分详实的实验数据,从而有针对性的找到提高食品质量的途径和方法^[14]。因此,MRS 为干燥过程中物料内部水分的定量测量以及水分的状态及移动提供了有效的方法。

由于 MRI 技术可获取的信息丰富,受到了国内外学者的重视,Sally G Hardin g 等^[15]利用磁共振技术测量木板干燥过程中的水分分布,证明了在含有纤维素的木板干燥过程中,磁共振可以提供有用的可视化和定量的水分分布数据。Bertram 等^[16]利用低场强的 NMR 研究了猪肉中水分的分布与流动性,发现与额外的肌原纤维蛋白水分子数目相关的 NMR 数据和膜完整性的阻抗特性是有联系的,并且纵肌的收缩与横肌缩水是肌原纤维蛋白中水分逸出的主要动力。Prabal.K.Ghosh 等^[18]利用自旋回波序列磁共振成像技术获得小麦种子干燥过程中的水分分布图像,通过分析利用该图像研究了干燥动力学,建立数学模型为谷物的干燥提供理论基础。而 Lodi 等^[19]利用磁共振对大豆和杏仁面包储存过程中水分分布和移动进行研究,得出水分的均匀分布和流动在阻碍大豆和杏仁面包的变质过程中发挥着基础作用的结论。王喜明等^[33]利用磁共振分析仪检测樟子松木材在 120℃ 高温干燥过程中,含水率不同阶段,试件中水分的横向弛豫时间 T_2 的变化情况,通过对水分 T_2 的个参数分析,初步确定高温干燥过程中水分的移动及分布情况。姜晓文^[20]将 7 份 0.89 体积约为 1cm^3 的肉丁(含水量为 72%)放入卤素水分测定仪 105℃ 烘干至含水量分别为 70.5%, 68.9%, 65%, 60%, 53.3%, 30%, 然后放入检测管中 32℃ 水浴 10min 进行磁共振检测。结果显示:随着烘干程度的增大,通过横向弛豫时间 T_2 和质子密度关系图明显看出磁共振横向弛豫时间 T_2 谱线总积分面积减少,即水分含量的减少,通过统计分析,横向弛豫总积分面积与猪肉中水分质量的关系式为 $Y = 116744X - 8300.1$,线性相关系数 $R^2 = 0.9936$ 。水分质量与 NMR 横向弛豫时间的积分面积之间得出了较高的相关系

数,从而表明 NMR 检测的猪肉中的氢质子绝大部分是猪肉水分中的氢质子。因此,磁共振是一种比较准确测定水分含量的方法。

MRI 技术测量水分具有以下优点:a.测量迅速,准确,一般不受物料形状和大小的限制的。b.MRI 多参数成像,提供丰富的信息:如氢核质子密度 ρ 、 T_1 、 T_2 、水分子状态及流动特性、MRS 等。c.任意层面成像,实现横断面、冠状面、矢状面、任意斜位多个方向成像,可以获得物料不同层面含水量、物料总的含水量和干燥过程物料内部水分分布。

2 结论与展望

上面讨论的 4 种无损测量水分的方法都能测出干燥过程物料内部水分的含水量。近红外光谱法以及 CT 法测水分是利用光的特性测量物料内部水分含量,电阻率成像法和 MRI 分别利用电和磁的特性研究物料内部水分。

近红外光谱法是表面测量技术,不能揭示干燥过程物料内部水分状态及分布,且受物料形状、状态和大小影响较大;电阻率成像法不能实现每一层面的水分分布图,只能粗略估计水分的分布情况,而且受电极几何形状、物料的形状影响较大,测量精确度较差;CT 法测量虽然能测出干燥过程物料内部水分分布,但与 MRI 相比,CT 成像一般为横断面成像,单参数成像,成像含信息量少,不能提供物料干燥过程中试样的生化信息(物料内部水分的状态、迁移等),三维成像层面厚度约是 MRI 的一半,CT 成像的扫描时间和重建时间均比 MRI 长,以及 CT 对水的显示不如 MRI 明显。因此,磁共振成像技术是一种比较理想的测量干燥过程物料内部水分的方法。但是,MRI 技术的缺点是设备昂贵,成本高。目前,MRI 主要应用于研究木材干燥过程物料内部水分分布及传递规律。可以预测的是:随着经济的快速发展,设备成本降低,MRI 技术将在其它物料水分分布研究中得到广泛的应用。

参考文献

- [1] 张绪坤.热泵干燥热力学分析及典型物料干燥性能研究[D].北京:中国农业大学,2005.
- [2] 徐之平,赵贤良.物料的干燥特性研究[J].上海机械学院学报,1994,16(3):45-52.
- [3] 李贤军,蔡智勇,傅峰,等.干燥过程中木材内部含水率检测的 X 射线扫描方法[J].林业科学,2010,46(2):122-127.
- [4] Prabal K G, Digvir S J. A magnetic resonance imaging study of wheat drying kinetics[J]. BIOSYST EMS ENGINEERING, 2007, 97:189-190.
- [5] 杨昭,李思远,寇晓红,等.白菜种子热泵干燥过程研究[J].太阳能学报,2008,29(5):586-591.
- [6] 潘永康,王喜忠.现代干燥技术[M].北京:化学工业出版社,1998:59-62.
- [7] Christopher J Clarka, Janet S MacFallb. Quantitative magnetic resonance imaging of 'Fuyu' persimmon fruit during development and ripening [J]. Magnetic Resonance Imaging,

(下转第 415 页)

参考文献

- [1] 姚磊. 合理药用指南[M]. 北京: 人民军医出版社, 2002: 31.
- [2] 汪学军, 张慧, 滕大为. 牛磺酸制备工艺的研究[J]. 化学工程师, 1999(6): 12-13.
- [3] 王瑞芳, 张凌晶, 翁玲, 等. 天然牛磺酸提取新工艺研究[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 111-113.
- [4] 陈榕, 李和生. 超声提取牡蛎中氨基酸的工艺条件研究[J]. 食品科技, 2006(2): 41-43.
- [5] Lima L, P Matus, B Drujan. Taurine-induced regeneration of goldfish retina in culture may involve a calcium-mediated mechanism[J]. Journal of Neurochemistry, 1993, 60(6): 2153-2158.
- [6] 姚思宇, 赵鹏, 李彬, 等. 天然牛磺酸对高铅动物模型铅含量的影响[J]. 中国临床康复, 2005, 31(9): 158-159.
- [7] 高颖. 牛磺酸对砷中毒小鼠肝脏 GSH 保护作用[J]. 中国公共卫生, 2008, 24(12): 1472.
- [8] 王丽娟, 徐超. 牛磺酸对大鼠局灶性脑缺血再灌注损伤的保护[J]. 中华老年心脑血管病杂志, 2010, 12(3): 266-268.
- [9] 马超, 彭乐, 王元祥, 等. 牛磺酸对婴幼儿体外循环肺损伤的保护作用[J]. 临床和实验医学杂志, 2010, 16(9): 1213-1215.
- [10] 马超, 赵春玉, 王元祥, 等. 牛磺酸对婴幼儿体外循环术下血浆降钙素原的影响及意义[J]. 中国当代医药, 2010, 24(17): 9-13.
- [11] 殷娉娉, 曹俊. 牛磺酸、SB-203580 对烧伤后心肌细胞 cTnT、TNF α 的影响[J]. 山东医药, 2010, 50(8): 1-12.
- [12] 中红霞, 王蕾, 赵娜, 等. 牛磺酸对化疗荷瘤小鼠增效减毒作用的研究[J]. 现代生物医学进展, 2008, 8(4): 640-642.
- [13] 余杰, 唐武. 牛磺酸对力竭运动小鼠抗疲劳效果及其机理研究[J]. 汕头大学学报, 2008, 23(4): 30-34.
- [14] 刘建成, 刘梅, 冯颖, 等. 牛磺酸对不同年龄大鼠睾丸组织抗氧化能力的影响[J]. 江苏农业科学, 2009(1): 203-205.
- [15] 杨建成, 吴高峰, 吕秋凤, 等. 牛磺酸对小鼠的镇痛作用

(上接第 411 页)

2003, 21: 679-685.

- [8] Masoud Taghizadeh, Aoife Gowen, Colm P O'Donnell. Prediction of white button mushroom (*Agaricus bisporus*) moisture content using hyperspectral imaging[J]. Sens Instrument Food Qual, 2009(3): 219-226.
- [9] 傅良魁. 电法勘探教程[M]. 北京: 地质出版社, 1983: 33-98.
- [10] Par Wiberg. X-Ray CT-scanning of wood during drying[D]. Lulea tekniska universitet, 2001: 15-22.
- [11] 沮栋林. 核磁共振成像学[M]. 北京: 北京高等教育出版社, 2004: 46-49.
- [12] Ernst R, Bodenhausen G, Wokaun A. 一维和二维核磁共振学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 6-12.
- [13] 王东云. NMR 技术及其应用研究进展[J]. 博士专家论坛, 2008, 27: 353-354.
- [14] 万娟. NMR 技术及其在食品加工中的应用[J]. 食品与药品, 2006, 8(11): 17-19.
- [15] Sally G Harding, David Wessman, Stig Stenstrom, et al. Water

研究[J]. 动物医学进展, 2010, 31(11): 71-73.

- [16] 浦践一, 赵琪, 门秀丽, 等. 牛磺酸对大鼠肢体骨骼肌缺血再灌注后内质网应激反应的影响[J]. 中日友好医院学报, 2010, 24(4): 223-225.
- [17] 陈艳辉, 李超柱, 黎丹戎, 等. 动物蛋白酶酶解制备广西产牡蛎肉抗肿瘤活性肽的实验研究[J]. 食品工业科技, 2010, 33(8): 167-169.
- [18] 周敏华, 章超桦, 曾少葵, 等. 酶解牡蛎肉制备高 F 值寡肽的研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(7): 751-755.
- [19] 冯晓梅, 韩志谦, 赵志强, 等. 牡蛎活性肽的制备及其理化性质的初步研究[J]. 中国海洋药物, 2006(4): 22-25.
- [20] 张辉. 太平洋牡蛎 (*Crassostrea gigas* Thunberg) 中氨基酸和寡肽的提取[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005: 60-61.
- [21] 汪秋宽, 宋琳琳, 徐玲, 等. 牡蛎抗氧化活性肽的酶解工艺研究[J]. 大连水产学院学报, 2009, 24(2): 95-99.
- [22] 周先果. 牡蛎活性肽的提取及活性初步研究[D]. 南宁: 文本医科大学, 2009.
- [23] 郭玉华, 曾名勇, 刘尊英, 等. 牡蛎食品的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(3): 91-94.
- [24] 梁盈, 黄大川, 石松林, 等. 牡蛎低分子活性肽对人肺腺癌 A549 细胞形态与超微结构变化的影响[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2006, 45(5): 177-179.
- [25] 张辉, 雷丹青, 周先果. 牡蛎不同提取方法中糖原含量的比较[J]. 中国药业, 2009, 18(5): 5-6.
- [26] 胡雪琼, 吴红棉, 刘芷筠, 等. 近江牡蛎糖胺聚糖的酶解提取及其抗肿瘤活性研究[J]. 科学研究, 2009, 30(7): 3-6.
- [27] 陈艳辉, 李超柱, 吴磊, 等. 广西产牡蛎多糖的制备和抗肿瘤活性初步研究[J]. 中国现代医学杂志, 2010, 20(7): 167-169.
- [28] 李志. 牡蛎多糖的分离纯化及生物学活性研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2009.
- [29] 李江滨, 侯敢, 赖银璇. 牡蛎多糖抑制流感病毒增殖的实验研究[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(6): 1346-1347.
- [30] 黄传贵, 李勇, 赵金华. 牡蛎多糖的分离和纯化[J]. 华西药理学杂志, 2009, 24(4): 439.

transport during the drying of cardboard studied by NMR imaging and diffusion techniques[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 5269-5281.

- [16] Bertram, Schafer A, Rosenfold k, et al. Physical changes of significance for early post modern water distribution in poreine[J]. Meat Science, 2004, 66(4): 915-924.
- [17] Prabal K Ghosh, Digvir S Jayas, Marco L Gruwel. A magnetic resonance imaging study of wheat drying kinetics[J]. Biosystems Engineering, 2007, 97: 189-199.
- [18] Alessia Lodi, Amir M Abduljalil, Yael Vodovotz. Characterization of water distribution in bread during storage using magnetic resonance imaging[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2007, 25: 1449-1458.
- [19] 王喜明. 樟子松材浸渍热压强化与干燥-第十二次全国木材干燥学研究会论文集[C]. 北京: 中国化工学会化学工程专业委员会干燥技术专组, 2009: 184-194.
- [20] 姜晓文. 肌肉水分分布、抗氧化性与生鲜猪肉持水性的关系[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2009.