

## 核磁共振技术在分析木材微波干燥过程中水分移动的应用

周方赞, 陈博文, 苗平\*

(南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

**摘要:** 在马尾松木材微波干燥水分迁移试验中, 利用核磁共振技术测量微波干燥过程中  $T_2$  弛豫时间和 MRI 成像图, 以及各干燥阶段温度和压力分布, 分析了水分含量变化和迁移动力。结果表明, 木材含水率在纤维饱和点以上时, 水分移动的主要驱动力应该是温度引起的水蒸汽压力梯度, 它使木材中水分以蒸汽的形式排出, 相对来说含水率梯度则影响较小, 干燥过程呈现等速干燥。在纤维饱和点以下时, 微波干燥过程水分移动的主要驱动力为水蒸汽压力梯度, 木材内含水率浓度梯度对水分移动也具有一定的影响。

**关键词:** 微波干燥; 核磁共振; 水分迁移

中图分类号: S782.31

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2015)01-0045-05

### Analysis of the moisture movement during microwave drying of lumber using NMR technology

ZHOU Fangyun, CHEN Bowen, MIAO Ping

(College of Material Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

**Abstract:** In order to analyze the moisture changes and migration, the nuclear magnetic resonance (NMR) technology was used to measure  $T_2$  relaxation time, MRI imaging figure, the drying temperature, and the pressure distribution in the process of microwave drying of lumber. Results showed that when the moisture content was above FSP, the active force of moisture movement was the water vapor pressure gradient caused by the temperature gradient rather than the moisture content gradient, which made the water loss as evaporation. When the moisture content was below FSP, the main driving force of water movement was the water vapor pressure gradient and the water content gradient also showed the effect on water movement in lumber.

**Key words:** microwave drying; nuclear magnetic resonance; moisture movement

微波干燥作为一种高新技术相比于常规干燥更加节能高效, 但微波干燥在木材行业应用较少, 研究的深度和广度还不够, 因此, 开展马尾松木材微波干燥过程中水分迁移的研究是微波干燥工艺的重要理论基础。目前, 关于微波干燥中木材水分迁移动力的研究尚存在不同的说法, 本实验利用核磁共振成像技术 (简称 MRI) 能够让人更加直观的观测水分迁移的微观过程。通过对得到的弛豫时间  $T_2$  与幅度的关系曲线可以间接反映物料中水分的含量、状态和移动方式<sup>[1]</sup>。国外学者 Araujo<sup>[2]</sup>采用核磁共振的 2 种新技术——弛豫谱和弛豫选择成像, 对云杉的心边材、初期腐朽心材、应压木和幼龄材中的水分状态进行了详细说明, 表明了  $T_2$  是一个很

好的评价指标, 并对结合水的水分密度图进一步地加以分析。之后 Julia<sup>[3]</sup>等人利用核磁共振技术中的弛豫选择和弛豫谱研究了木材中水分的改变。Meder<sup>[4]</sup>等利用核磁共振微观成像技术对含水率在纤维饱和点以上的辐射松边材水分的迁移进行了研究。目前, 核磁共振技术在木材领域的研究日益受到重视, 但国内对于核磁共振的研究还在起步阶段, 研究资料较少, 只有王喜明等<sup>[5]</sup>对此开展了研究, 主要分析木材吸湿性与弛豫时间关系。本文通过核磁共振技术分析马尾松木材微波干燥过程水分迁移的规律。

收稿日期: 2014-09-05

基金项目: 2013 大学生实践创新训练计划项目省级指导项目资助。

作者简介: 周方赞, 硕士。

\* 通信作者: 苗平, 博士, 副教授。E-mail: miaoping2000@126.com

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

南京地区马尾松 (*Pinus Massoniana* Lamb.) 生材, 约为 25 年生, 直径 22 cm 左右, 长 4 m 的原木。试验前统一锯解成 1000 mm × 80 mm × 45 mm 的板材, 从中选取表面无结疤、裂纹、腐朽等缺陷的板材备用, 试验时所用试件规格为: 250 mm × 80 mm × 35 mm, 试件端头部位用硅胶密封。

### 1.2 试验设备

微波干燥设备: NJL2-3 型, 功率在 0~1 kW; 核磁共振成像分析仪: NMI-20 型; 红外非接触式表面温度测定仪: 测温范围: -32~420℃; 双铂铑热电偶、烘干箱、电子天平、锡箔纸等。

### 1.3 试验方法

主要研究了 35 mm 厚木材在微波干燥过程中的横向弛豫特性、各干燥阶段的 MRI 成像图以及温度分布。通过横向弛豫特性说明干燥过程中水分存在状态和迁移规律, 通过 MRI 成像图说明干燥过程中水分分布, 并结合温度分布说明微波干燥过程中水分迁移的动力, 为干燥工艺的制定提供理论依据。

**1.3.1 试验条件选择** 正式试验前先确定辐射条件, 将 12 块试件分成 4 组, 每组试件的辐射时间分别为 1、2、3 和 4 min, 每组 3 块试件对应的辐射间隔时间分别为 1、2 和 3 min, 试件全部干燥到含水率 10% 左右。结果发现试件辐射时间为 3 min 时, 试件在干燥未结束时出现碳化。因此, 试验时试件选择 1 min 和 2 min 的辐射时间; 间隔时间选择 1~2 min 2 个水平对比。2 min 间隔时间主要是考虑到大于这个时间干燥耗时长且效率低。此外, 为模拟生产中的大试件微波干燥, 试验中用硅胶进行封闭处理, 并采用最大微波功率。综合考虑, 对于 35 mm 厚板材统一选用辐射 2 min 间隔 1 min 的微波干燥方式。

**1.3.2 试验具体过程** 首先选取 4 块 35 mm 试件, 取自同一板材。其中一块作为素材不进行干燥, 另外 3 块采用辐射 2 min 间隔 1 min 的微波干燥方式分别干燥到含水率 50%, 30% 和 10% 左右, 在干燥过程中测量各层温度, 即在试件厚度方向上钻取 1 mm 的孔, 采用热电偶测量干燥过程中内部各层温度分布, 红外测温仪测量表面温度。为防止微波场对热电偶的影响, 测量时将热电偶暴露在外部分用锡箔纸包好。再通过饱和蒸汽压力-温度对照表得出各阶段蒸汽压力。从素材和完成干燥的试件上沿长度方向分别制取长 7 mm 的试件和长 10 mm 的试

件, 将 10 mm 的试件利用分层切片法和烘干法测量干燥各阶段的水分, 将 7 mm 的试件沿厚度方向上截 NMR 试件, 称取 NMR 试件重量之后, 依次放入核磁共振仪采用 90 脉冲进行 CPMG 序列扫描, 得到木材内水分的  $T_2$  弛豫信号; 同时依据 MRI 技术获得试件厚度方向水分分布图像, 研究不同厚度和不同干燥阶段木材厚度方向上水分变化规律。将测得的  $T_2$  弛豫时间、MRI 成像图、温度和蒸汽压力综合分析, 得出马尾松木材微波干燥过程中的水分迁移规律和水分驱动力。

## 2 结果与分析

马尾松木材微波干燥过程水分迁移试验中主要利用低场核磁共振技术测量  $T_2$  弛豫时间和 MRI 成像图。 $T_2$  越大表明水分与木材结合强度越低, 水分越容易排出, 各  $T_2$  所对应的峰个数反映了木材中的水分存在状态, 峰的总积分面积则表示各状态水分的总信号强度, 即木材中的相对含氢量大小。在 MRI 成像图中, 用色彩差异表示信号强度差异, 颜色越深, 说明水分数量越多<sup>[6]</sup>。

### 2.1 微波干燥木材横向弛豫特性

下列横向弛豫特性图形中, 横坐标为  $T_2$  弛豫时间, 纵坐标是信号幅度。 $T_2$  弛豫时间大小用毫秒 (ms) 表示, 不同状态水的  $T_2$  值不同, 信号幅度单位用 a.u 表示, 它只是一个相对值。木材中含氢量越多, 信号幅度越大, 水分含量越多, 此信号受到树种、温度等条件, 不同树种或不同温度时含水率相同的木材测得的信号幅度会不同<sup>[7]</sup>。

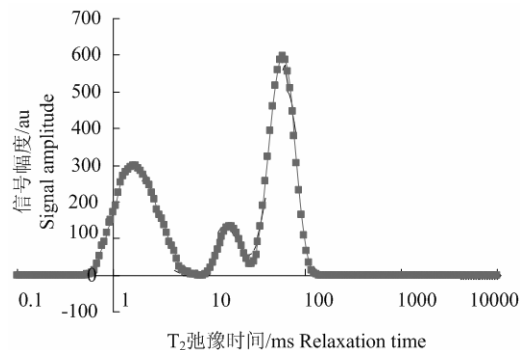


图 1 素材的弛豫时间

Figure 1 Transverse relaxation time of untreated specimens

图 1 中表示了素材的横向弛豫时间, 可以看出在初含水率 80% 左右的试件沿着厚度方向均存在 3 个峰, 即存在 3 种状态的水。一般说来,  $T_2$  弛豫时间为 0.1~10 ms 为吸着水, 10 ms 以上为自由水,

图中说明存在 2 种状态的自由水,分别为 10~40 ms 的自由水状态 1 和 40~100 ms 的自由水状态 2。自由水状态 1 出现的原因可能是试件初含水率均在 FSP 以上,吸着水处于饱和状态,1~10 ms 的吸着水和 40~100 ms 的自由水的  $T_2$  值较大,水分与木材的结合强度较弱容易移动,可是由于在自然状态下内部水分向表面的蒸发速度小于边部,导致自由水仍留在内部,部分 40~100 ms 自由水状态转化成 10~40 ms 的自由水状态,其处于非稳定状态,容易发生变化,并随着含水率的增大相连程度增大,有相互转化和分离的趋势,即两种自由水所表现出来的状态不同,但是性质是一样的。

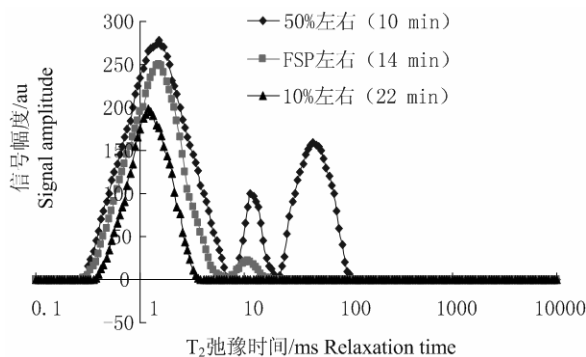


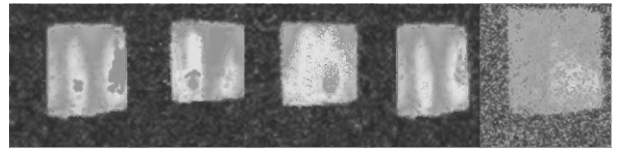
图 2 试件各微波干燥阶段弛豫时间

Figure 2 The relaxation time at microwave drying stages of specimen

图 2 表示了在同一微波干燥方式下,初含水率在 80% 左右的规格试件干燥到 3 个含水率阶段所耗的时间以及横向弛豫时间变化。图中干燥到含水率 50% 时,此时主要是自由水的蒸发,含水率快速下降。当试件干燥到 FSP 左右时,自由水基本蒸发完毕,吸着水开始下降,由于吸着水  $T_2$  弛豫时间要比自由水小,它与木材的结合强度要比自由水大,所以干燥到 10% 左右时的含水率下降速度慢。试件干燥到纤维饱和点左右需要 14 min,此时自由水的蒸发 2.85%/min,从纤维饱和点干燥到 10% 左右需要 8 min,此时吸着水蒸发速度为 2%/min。自由水的干燥速度是吸着水的 1.4 倍左右。这是由于自由水  $T_2$  弛豫时间比吸着水大,与木材的结合强度低。

图 4 是试件各个干燥阶段水分分布 MRI 图。35 mm 厚木材在干燥过程中,没有出现明显的内高外低的含水率梯度。在 a 阶段出现中间层水分高于表层和芯层情况,这可能是由于木材接受能量高,导致木材内部水分迁移速度大于表面的蒸发速度,但木材较厚,干燥时间短,不易形成明显的含水率梯度。

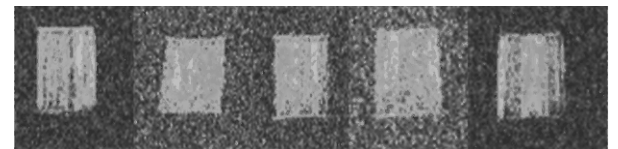
综上所述,厚板材在微波干燥过程中,其整个横断面上,木材中内高外低的含水率梯度不是很明显,厚木材中甚至在干燥过程中还出现木材芯层含水率低于外层的情况,因此,在微波干燥过程中,含水率梯度并不是木材内部水分迁移的主要驱动力。



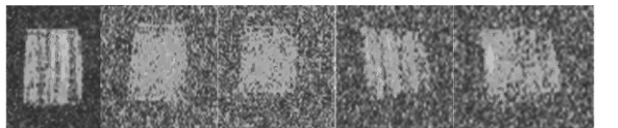
1 层 the 1<sup>st</sup> layer,66.6%; 2 层 the 2<sup>nd</sup> layer, 69%; 3 层 the 3<sup>rd</sup> layer,77%, 4 层 the 4<sup>th</sup> layer,70%; 5 层 the 5<sup>th</sup> layer, 64%

图 3 素材的水分分布情况

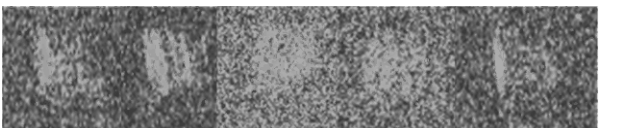
Figure 3 The water distribution in the material



1 层 the 1<sup>st</sup> layer,46%; 2 层 the 2<sup>nd</sup> layer, 55.3%; 3 层 the 3<sup>rd</sup> layer,53%, 4 层 the 4<sup>th</sup> layer, 57%; 5 层 the 5<sup>th</sup> layer, 52.7%; (a) 含水率 moisture content, 46.25%



1 层 the 1<sup>st</sup> layer, 27%; 2 层 the 2<sup>nd</sup> layer, 33%; 3 层 the 3<sup>rd</sup> layer, 30%, 4 层 the 4<sup>th</sup> layer,32%; 5 层 the 5<sup>th</sup> layer, 27%; (b) 含水率 moisture content,28.5%



1 层 the 1<sup>st</sup> layer, 12.3%; 2 层 the 2<sup>nd</sup> layer, 12.7%; 3 层 the 3<sup>rd</sup> layer, 14%, 4 层 the 4<sup>th</sup> layer, 13.7%; 5 层 the 5<sup>th</sup> layer, 12%; (c) 含水率 moisture content,12%

图 4 试件各干燥阶段各层 MRI 图像

Figure 4 Layers of MRI images of specimen at different microwave drying stages

## 2.2 微波干燥过程木材内水分分布

在上述微波干燥的各个阶段,将试件放入核磁共振仪,在横断面上选择 5 个层面来研究其水分分布,结果如图 3 和图 4 所示,图中括号内为利用分层切片法测得的各层含水率。

图 3 中不同颜色代表水分含量不同,各颜色所代表的含水率大小为:红色大于黄色大于绿色。从素材各层含水率大小来看,素材的水分分布总体呈现内高外低的含水率梯度。

表 1 试件蒸汽压力分布随时间变化

Table 1 The changes of specimen steam pressure distribution over time

时间/min Time	表层温度 (1 和 5 层) /°C Surface temperature (the 1 <sup>st</sup> and 5 <sup>th</sup> layers)	表层压力/MPa Surface press (the 1 <sup>st</sup> and 5 <sup>th</sup> layers)	中间层温度 (2 和 4 层) /°C Interlayer temperature (the 2 <sup>nd</sup> and 4 <sup>th</sup> layers)
0	11.0	0.000	13.0
2	98.4	0.000	90.8
4	123.5	0.125	128.5
6	124.0	0.135	136.5
8	117.0	0.080	129.4
10	118.6	0.090	129.5
12	118.0	0.085	128.5
14	117.0	0.080	127.3
16	119.4	0.095	130.0
18	124.4	0.130	138.5
20	128.0	0.155	142.7
22	132.0	0.190	145.0
24	139.0	0.250	152.0

时间/min Time	中间层压力 (2、4 层) /MPa Interlayer temperature (the 2 <sup>nd</sup> and 4 <sup>th</sup> layers)	芯层温度 (3 层) /°C Core temperature (the 3 <sup>rd</sup> layer)	芯层压力 (3 层) /MPa Core press (the 3 <sup>rd</sup> layer)
0	0.000	11.7	0.00
2	0.000	83.0	0.00
4	0.160	136.5	0.23
6	0.230	156.0	0.46
8	0.170	150.0	0.38
10	0.170	151.0	0.39
12	0.160	149.3	0.37
14	0.150	146.0	0.33
16	0.175	148.0	0.36
18	0.195	151.0	0.39
20	0.220	155.1	0.44
22	0.320	156.0	0.46
24	0.400	160.0	0.52

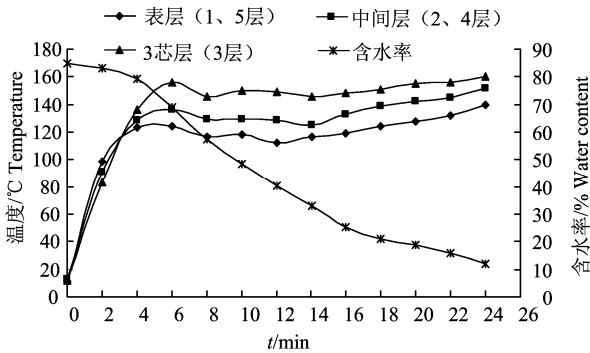


图 5 温度分布和含水率的关系

Figure 5 The relationship between temperature distribution and moisture content

2.3 微波干燥过程木材内部温度和压力的分布

图 5 是试件干燥过程中温度和含水率变化。微波干燥过程中温度分布可以分为：升温段、恒温段和后期升温 3 个阶段；含水率分布可分为：预热阶

段、等速干燥阶段、减速干燥阶段。可以看出，试件在前期升温段内高外低的温度场并不明显，甚至还出现了内低外高的现象，其原因可能是试件较厚而微波的穿透是需要一些时间的。所以板材厚度越大初期升温的时间越长，含水率预热阶段越长且下降缓慢。

恒温阶段试件依然保持内高外低的温度场。从含水率变化可知此时主要是自由水的蒸发，含水率等速下降。后期升温阶段，内高外低的温度场继续存在，各层温度均有所上升，但温度梯度变小，从含水率变化可知，后期升温阶段是从纤维饱和点以下开始，主要是吸着水的减少，含水率下降缓慢。由饱和蒸汽压力-温度对照表得出干燥过程中试件内部蒸汽压力如表 1 所示。

表 1 中，试件在 0~4 min 为升温阶段，此时各层压力很小，内外蒸汽压力梯度也很小，根据温度

与含水率的关系可知此时处于预热阶段, 含水率下降慢。当试件干燥到 6 min 时, 各层的蒸汽压力达到一个极大值, 此时到达恒温阶段, 蒸汽压力梯度达到最大值, 该最大值很快就下降, 其原因可能是由于细胞腔内压力迅速上升, 使纹孔膜出现破裂, 改善了木材的渗透性, 导致压力出现小幅度下降。在恒温阶段, 主要是木材自由水的减少, 蒸汽压力梯度比升温段大, 而且在这个阶段内的蒸汽压力梯度基本稳定, 所以自由水很快减少并基本保持等速变化。试件干燥 18 min 左右, 各层温度和蒸汽压力上升, 但总的蒸汽压力梯度反而减小, 此时在后期升温段, 含水率在纤维饱和点以下干燥, 呈现缓慢降低趋势。

### 3 结论

木材含水率在纤维饱和点以上时进行微波干燥时, 水分移动的主动动力应该是温度引起的水蒸汽压力梯度, 它使木材中水分以液态水和蒸汽的形式排出, 相对来讲含水率梯度影响较小; 在纤维饱和点以下时, 微波干燥过程水分的主要迁移动力为水蒸汽分压梯度, 木材内含水率浓度梯度对水分移动也具有一定的影响。

### 参考文献:

- [1] 李然, 陈珊珊, 俞捷, 等. 应用低场核磁共振技术测定茶叶[J]. 茶叶科学, 2010, 30(6): 440-444.
- [2] Araujo C D, MacKay A L. Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: application to white spruce[J]. Wood Sci Technol, 1992, 26: 101-113.
- [3] Julia C, McDonald P J, Gardiner B A. A study of water exchange in wood by means of 2D NMR relaxation correlation and exchange [J]. Holz für Schung, 2010, 64: 259-266.
- [4] Meder R, Codd S L, Franich R A. Observation of anisotropic water movement in Pinus radiata D. Don sapwood above fiber saturation using magnetic resonance micro-imaging [J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2003, 61: 231-236.
- [5] 马大燕, 王喜明, 张明辉. 核磁共振研究木材吸着过程中水分吸附机理[J]. 波普学杂志, 2011, 28(1): 135-141.
- [6] 王东云. 核磁共振技术及应用研究进展[J]. 科技信息: 博士专家论坛, 2010(4): 353-354.
- [7] 孙丙虎. 不同干燥方法的木材水分迁移与横向弛豫特性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2012: 6.