

基于薄层干燥模型的碱式碳酸镁纳米花干燥动力学研究

何昌斌, 王宝和

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要 在不同干燥介质温度和不同物料床层厚度下, 对碱式碳酸镁纳米花进行干燥动力学实验, 得到其干燥曲线和干燥速率曲线。采用薄层干燥模型对所得干燥动力学实验数据进行数学处理, 得到碱式碳酸镁纳米花的干燥方程为 $M_R = \exp[-(kt)^n]$, 干燥速率方程为 $-\frac{dM_R}{dt} = knM_R(-\ln M_R)^{\frac{n-1}{n}}$, 干燥速率常数 $k = A \exp\left[\frac{-E_v(1+C_L L)}{RT}\right]$, 干燥时间指数 $n=1.738$, 界面蒸发活化能 $E_v=16.521\text{kJ/mol}$, 指前因子 $A=7.214\text{min}^{-1}$, 经验常数 $C_L=29.900\text{m}^{-1}$ 。

关键词 薄层干燥 干燥速率 碱式碳酸镁 干燥动力学

Drying Kinetics of Basic Magnesium Carbonate Nanoflowers Based on Thin-layer Drying Model

HE Chang-bin, WANG Bao-he

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract Drying kinetics experiments of basic magnesium carbonate nanoflowers were performed, and the drying curves, the drying rate curves were obtained at different drying medium temperatures and different material bed-layer thicknesses, respectively. The experimental data of drying kinetics for basic magnesium carbonate nanoflowers were treated with thin-layer drying models, then the drying kinetics equation and parameters were obtained including the drying

equation $M_R = \exp[-(kt)^n]$, the drying rate equation $-\frac{dM_R}{dt} = knM_R(-\ln M_R)^{\frac{n-1}{n}}$, the drying rate

constant $k = A \exp\left[\frac{-E_v(1+C_L L)}{RT}\right]$, the drying time index $n=1.738$, the activation energy of

interface evaporation $E_v=16.521\text{kJ/mol}$, the pre-exponential factor $A=7.214\text{min}^{-1}$ and the

experiential constant $C_L=29.900\text{m}^{-1}$.

Keywords thin-layer drying; drying rate; basic magnesium carbonate; drying kinetics

引 言

碱式碳酸镁是一种重要的无机盐产品, 因其良好的填充性及分散性, 可用作橡胶制品的优良填充剂和增强剂; 它还可以做油漆和涂料以及牙膏、化妆品、医药等工业的添加剂; 它亦是制备高纯度镁砂或氧化镁的前驱物^[1,2]。目前, 工业上制备碱式碳酸镁主要有菱镁矿碳化法、硫酸镁纯碱法、卤水纯碱法等, 而实验室研究主要集中在高质量纳米级碱式碳酸镁的制备方法上。目前, 纳米级碱式碳酸镁多采用液相法制备得到。干燥是液相法制备纳米级碱式碳酸镁的必要步骤, 因此, 进行干燥过程的研究, 尤其是干燥动力学的研究对认知干燥机理及强化干燥过程极为重要。邹积琴等对碱式碳酸镁纳米花的干燥动力学进行了初步研究。

1 实验部分

以六水氯化镁和尿素为原料,先采用均匀沉淀法制备出碱式碳酸镁纳米花滤饼^[4],再进行干燥动力学实验。

1.1 不同干燥介质温度下的干燥曲线和干燥速率曲线测定

将得到的碱式碳酸镁纳米花滤饼制成厚度约 4mm,直径约 35mm 的样品,将其在干燥介质温度分别为 80、100、120、140、160℃下,放入文献[3]的图 1 所示干燥动力学实验装置中,每间隔一定的时间读取样品的质量,直到样品质量恒定为止。根据样品质量随时间的变化规律,就可以得到不同干燥介质温度下碱式碳酸镁纳米花的干燥曲线和干燥速率曲线。

1.2 不同物料床层厚度下的干燥曲线和干燥速率曲线测定

将得到的碱式碳酸镁纳米花滤饼分别制成床层厚度为 4、5、6、7mm,直径为 35mm 的样品,同样放入文献[3]的图 1 所示干燥动力学实验装置中,在干燥介质温度为 120℃下,每间隔一定的时间读取样品的质量,直到样品质量恒定为止。根据样品质量随时间的变化规律,就可以得到不同物料床层厚度下碱式碳酸镁纳米花的干燥曲线和干燥速率曲线。

2 结果与讨论

2.1 碱式碳酸镁纳米花滤饼的初始含水量

不同干燥介质温度下和不同物料床层厚度下各实验样品的初始水含量(湿基质量百分数)如表 1 和表 2 所示。可见,采用均匀沉淀法合成出的碱式碳酸镁纳米花沉淀经真空抽滤后,水含量很高,可达 75%~83%,平均约为 79%。

表 1 不同干燥介质温度下各实验样品的初始水含量

$T/^\circ\text{C}$	80	100	120	140	160
$w_0/\%$	75.4	77.0	75.8	81.3	82.8

表 2 不同物料床层厚度下各实验样品的初始水含量

L/m	0.004	0.005	0.006	0.007
$w_0/\%$	79.3	78.0	78.3	80.6

2.2 碱式碳酸镁纳米花的干燥动力学曲线

(1) 不同干燥介质温度下的干燥动力学曲线

图 1 和图 2 分别是在物料床层厚度为 4mm 和干燥介质温度为 80、100、120、140、160℃时,碱式碳酸镁纳米花的干燥曲线和干燥速率曲线。从图 1 可见,干燥介质(热空气)的温度越高,干燥时间越短,干燥曲线的斜率越大。由图 2 可见,随着干燥介质温度的提高,碱式碳酸镁纳米花的干燥速率增大。

(2) 不同物料床层厚度下的干燥动力学曲线

图 3 和图 4 分别是在干燥介质温度为 120℃下,物料床层厚度为 4、5、6、7mm 时,碱式碳酸镁纳米花的干燥曲线和干燥速率曲线。从图 3 可见,在其他条件相同的情况下,随着物料床层厚度的减薄,干燥时间缩短,干燥曲线的斜率增大。由图 4 可见,随着物料床层厚度的减薄,碱式碳酸镁纳米花的干燥速率增大。

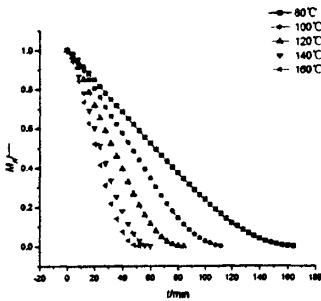


图 1 不同温度下碱式碳酸镁纳米花的干燥曲线

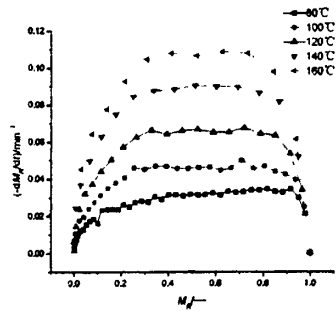


图 2 不同温度下碱式碳酸镁纳米花的干燥速率曲线

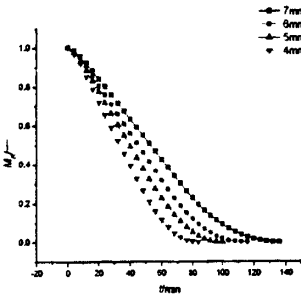


图 3 不同床层厚度下碱式碳酸镁纳米花的干燥曲线图

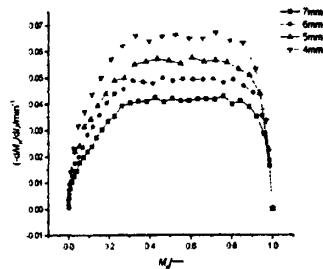


图 4 不同床层厚度下碱式碳酸镁纳米花的干燥速率曲线图

将图 1 与图 3，图 2 与图 4 进行比较后，可以发现干燥介质温度和物料床层厚度对碱式碳酸镁纳米花的干燥曲线和干燥速率曲线的影响规律相似。

2.3 碱式碳酸镁纳米花的干燥方程及干燥速率方程

采用常用的薄层干燥方程（参见文献[6]中的表 3），分别对图 1 和图 3 进行模拟，结果如表 3 所示。由表 3 可见，Page 模型、修正 Page 模型（I）及修正 Page 模型（II）的水分比相关系数平方的平均值 R_T^2 及 R_L^2 都较高，且均方差的平均值 $RMSE_T$ 及 $RMSE_L$ 都很小。因此，综合模型的复杂程度及其精度等因素考虑，选择修正 Page 模型（I）即方程式（1）作为碱式碳酸镁纳米花的干燥方程，并由此得到碱式碳酸镁纳米花的干燥速率方程（2）。

表 3 不同温度 T 和床层厚度 L 下的模拟结果

模型名称	R_T^2	$RMSE_T$	R_L^2	$RMSE_L$
单项扩散模型	0.952	0.078	0.952	0.079
两项扩散模型	0.993	0.027	0.992	0.031
Lewis 模型	0.965	0.093	0.967	0.097
Page 模型	0.995	0.025	0.996	0.022
修正 Page 模型 (I)	0.995	0.025	0.996	0.022
修正 Page 模型 (II)	0.996	0.021	0.997	0.019
Wang 经验模 型	0.993	0.031	0.991	0.037

$$M_R = \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

$$-\frac{dM_R}{dt} = knM_R(-\ln M_R)^{\frac{n-1}{n}} \quad (2)$$

2.4 碱式碳酸镁纳米花干燥动力学参数的确定

将式 (1) 等号两边取对数可得到式 (3)。

$$\ln[-\ln M_R] = n \ln k + n \ln t \quad (3)$$

由式 (3) 可见, $\ln(-\ln M_R) \sim \ln t$ 为线性关系, 由斜率和截距可求出在不同干燥介质温度以及不同床层厚度下的 n 和 k 值, 其结果如表 4 和表 5 所示。由表 4 和表 5 可见, 干燥介质温度和床层厚度对 n 值的影响不大, 因此, 本文取其平均值 $n = 1.738$ 。

表 4 不同干燥介质温度下的 k 值及 n 值

T / K	353	373	393	413	433
k	0.013	0.018	0.025	0.034	0.041
n	1.582	1.720	1.763	1.763	1.775

表 5 不同物料床层厚度下的 k 值及 n 值

L / m	0.004	0.005	0.006	0.007
k	0.025	0.021	0.019	0.016
n	1.763	1.767	1.769	1.742

由表 4 和表 5 可以看出, 碱式碳酸镁纳米花的 k 不仅与干燥介质温度 T 有关, 还与物料床层厚度 L 有关, 并且厚度 L 与温度 T 对 k 的影响关系类似, 如式 (4) ~ (6) 所示^[5,6]。

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

$$E_a = E_v + E_d \quad (5)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = A \exp\left(\frac{-(E_v + E_d)}{RT}\right) = A \exp\left[\frac{-E_v(1 + C_L L)}{RT}\right] \quad (6)$$

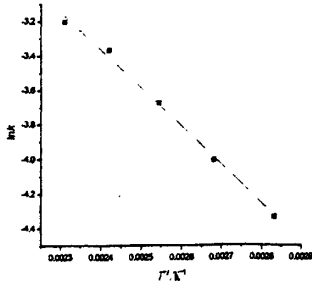
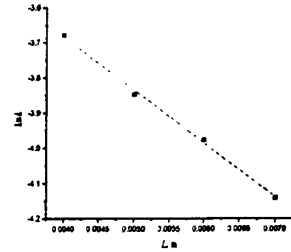
将式 (6) 等号两边取对数, 可以得到式 (7)。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_v}{RT}(1 + C_L L) \quad (7)$$

由式 (7) 可知, 当床层厚度不变 (4mm) 时, C_L 为常数, $\ln k$ 与 $1/T$ 为线性关系, 其线性关系曲线如图 5 所示, 其截距为 $\ln A$, 从而得到指前因子 $A = 7.214 \text{ min}^{-1}$ 。

当干燥介质温度不变 (120℃)、床层厚度改变时, E_v 为常数 (与床层厚度无关), 式 (7) 变为式 (8), 则 $\ln k \sim L$ 为线性关系, 如图 6 所示, 从而得到 $E_v = 16.521 \text{ kJ/mol}$, $C_L = 29.900 \text{ m}^{-1}$ 。

$$\ln k = \left(\ln A - \frac{E_v}{RT}\right) - \frac{E_v C_L L}{RT} \quad (8)$$

图5 $\ln k \sim 1/T$ 的关系曲线图6 $\ln k \sim L$ 的关系曲线

2.5 干燥方程和干燥速率方程预测值与实验值的比较

将上述得到的指前因子 $A=7.214$, 界面蒸发活化能 $E_v=16.521$, 经验常数 $C_L=29.900$, 代入方程式(6)中可以得到干燥速率常数 k 的关系式, 再将干燥时间指数 $n=1.738$ 和干燥速率常数 k 的关系式(6)代入方程式(1)和(2)后, 就得到了得到碱式碳酸镁纳米花的干燥方程和干燥速率方程, 其预测值与实验值比较的结果(即误差值 δ_{M_R} 和 $\delta_{-dM_R/dt}$)如表6和表7所示。从表6和表7可以看出, 预测值与实验结果吻合得比较好。

表6 不同干燥介质温度下的平均误差 δ_{M_R} 和 $\delta_{-dM_R/dt}$

T / K	353	373	393	413	433
$\delta_{M_R} / \%$	13.9	14.1	19.2	23.2	14.7
$\delta_{-dM_R/dt} / \%$	23.3	21.7	17.3	15.5	24.5

注: 水分比平均误差 $\delta_{M_R} = \frac{\sum_{i=1}^m \left| \frac{(M_R)_c - (M_R)_e}{(M_R)_e} \right|}{m} \times 100\%$, 干燥速率平均误差

$$\delta_{-dM_R/dt} = \frac{\sum_{i=1}^m \left| \frac{\left(\frac{-dM_R}{dt} \right)_c - \left(\frac{-dM_R}{dt} \right)_e}{\left(\frac{-dM_R}{dt} \right)_e} \right|}{m} \times 100\%$$

下标 c 为预测值, 下标 e 为实验值, m 为某一干燥介质温度(表

7 为某一物料床层厚度)下的实验数据个数。

表7 不同床层厚度下的平均误差 δ_{M_R} 和 $\delta_{-dM_R/dt}$

L / m	0.004	0.00	0.006	0.007
	5			
$\delta_{M_R} / \%$	19.2	12.1	14.0	12.0
$\delta_{-dM_R/dt} / \%$	17.3	17.2	15.2	16.0

3 结论

(1) 采用均匀沉淀法合成出的碱式碳酸镁纳米花沉淀经真空抽滤后, 含水量很高, 平均可达 79%。

(2) 碱式碳酸镁纳米花的干燥动力学实验结果表明,干燥介质温度越高,物料床层厚度越薄,干燥时间越短,干燥速率越高。

(3) 采用薄层干燥模型模拟得到碱式碳酸镁纳米花的干燥方程为 $M_R = \exp[-(k\tau)^n]$, 干燥速率方程为 $-\frac{dM_R}{dt} = knM_R(-\ln M_R)^{\frac{n-1}{n}}$, 预测值与实验值吻合得比较好。

(4) 干燥速率常数为 $k = A \exp\left[-\frac{E_a(1+C_L L)}{RT}\right]$, 干燥时间指数 $n=1.738$, 界面蒸发活化能 $E_v=16.521\text{kJ/mol}$, 指前因子 $A=7.214\text{min}^{-1}$, 经验常数 $C_L=29.900\text{m}^{-1}$ 。

符号说明

A —指前因子/ min^{-1} ;

C_L —经验常数/ m^{-1} ;

$-dM_R/dt$ —干燥速率/ min^{-1} ;

E_a —表观活化能, kJ/mol ;

E_d —扩散活化能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

E_v —界面蒸发活化能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

k —干燥速率常数/ min^{-1} ;

L —物料床层厚度/ m ;

M_R —水分比, $M_R=(X-X_f)/(X_0-X_f)$;

n —干燥时间指数;

R —气体常数/ $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$;

R_L^2 —不同床层厚度下水分比的线性相关系数的平方;

R_T^2 —不同干燥介质温度下水分比线性相关系数的平方;

$RMSE_L$ —不同物料床层厚度下水分比的均方差;

$RMSE_T$ —不同干燥介质温度下水分比的均方差;

T —干燥介质温度/ K (或 $^{\circ}\text{C}$);

X —任意时间湿物料的干基湿含量/ $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$;

X_0 —湿物料的初始干基湿含量/ $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$;

X_f —干燥产品的最终干基湿含量/ $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$;

t —干燥时间/ min 。

参考文献

- [1] Kohei Mitsuhashi, Naoki Tagami, Katsuyuki Tanabe, et al. Synthesis and properties of a microtube photocatalyst with photoactive inner surface and inert outer surface[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 185: 133-139.
- [2] Takahiro Ohkubo, Sei Suzuki, Kohei Mitsuhashi, et al. Preparation of petaloid microspheres of basic magnesium carbonate[J]. Langmuir, 2007, 23: 5872-5874.
- [3] 邹积琴, 王宝和. 碱式碳酸镁纳米花的干燥动力学研究[J]. 干燥技术与设备, 2008, 6(4): 194-198.
- [4] 王宝和, 于才洲, 景殿策. 一种制备碱式碳酸镁三维纳米花结构的方法[P]. 中国专利: 200710011472.7, 2007.10.24.
- [5] 穆小玲, 王宝和. 碱式氯化镁纳米棒的干燥动力学研究[J]. 干燥技术与设备, 2009, 7(4): 159-163.
- [6] 王宝和. 相变动力学和热分析动力学在干燥动力学研究中的应用的可能性[J]. 干燥技术与设备, 2009, 7(3): 103-109.

作者简介: 何昌斌(1986—), 男, 在读硕士研究生, 现主要从事碱式碳酸镁等镁系功能性微纳米材料的制备及干燥动力学研究。电话: 15940978227, E-mail: hechangbin0375@gmail.com