

文章编号: 2095—0411 (2014) 02 - 0053 - 05

微波干燥硫酸钙晶须的研究^{*}

张锁龙, 刘 科

(常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213016)

摘要: 硫酸钙晶须是一种正在被广泛应用的添加组分, 发挥着日益突出的作用。干燥是制备硫酸钙晶须工艺中的重要步骤。为了探究微波干燥方式对硫酸钙晶须干燥的可行性, 首先阐述了微波干燥原理, 并且通过以二水硫酸钙晶须为原料的实验, 获得在多种主要影响因素条件下半水硫酸钙晶须的实验结果。优化干燥的实验条件为: 硫酸钙晶须 100g、微波干燥时间 25min、微波功率 700W, 此条件下硫酸钙晶须的相对脱水率达到 97%; 对样品进行 XRD 检测, 其成分全部为半水硫酸钙晶须, 与样品在 120℃ 常规电加热干燥下所得样品成分相同, 而微波干燥时间仅为其的加热干 1/5。同时, 通过材料性能测试实验, 证明微波处理的硫酸钙晶须性能得到增强。

关键词: 硫酸钙晶须; 结晶水; 微波干燥; 电加热干燥; 功能性

中图分类号: TM 924.76; O 784

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.02.013

Microwave Drying of Calcium Sulfate Whisker

ZHANG Suo-long, LIU Ke

(School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Calcium sulfate whisker is a widely used additive composition and it plays an increasingly prominent role. The drying of calcium sulfate whiskers is an important step in the preparation process. To explore the microwave drying on the feasibility of drying calcium sulfate whisker, this paper firstly expounds the principles of microwave drying and through the experiment of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw material and under the main factors in a variety of conditions, the experimental results of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ are obtained, and the optimum are obtained as follows: the weight of calcium sulfate whisker is 100g, microwave drying time is 25min, the microwave power is 700W. Under this condition, the relative dehydration rate is 97%; all of the sample components are $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ by XRD and has the same constitution with conventional electric heating at 120℃. Compared with the conventional electrical drying process, the microwave drying time is only 1/5 of conventional electrical drying's. At the same time, the microwave treatment increased the properties of the calcium sulfate whisker by material performance test.

Key words: calcium sulfate whisker; crystal water; microwave drying; electric heating and drying; functional

微波是指波长范围为 0.001~1m、频率范围为 0.3~300GHz、具有穿透能力的电磁波^[1]。由于微波频率比一般的无线电波频率高, 也称之为

“超高频电磁波”。微波作为一种电磁波, 也具有波粒二象性。微波的基本性质通常为穿透、反射、吸收 3 个特性。为了规范使用微波频率, 目前微波加

* 收稿日期: 2013 - 05 - 29。

作者简介: 张锁龙 (1964—), 男, 江苏常州人, 教授, 主要从事强化传热与阻垢技术方面研究。

热所采用的常用频率为 915MHz 和 2 450MHz, 其对应的波长分别为 330mm 和 122mm, 微波 2 450MHz 频率已经合法应用于民用加热设备上。

微波加热是将微波作为加热能源, 通过微波辐射, 与物质分子之间发生相互作用并被吸收, 由于能量耗损而产生的一种热效应。微波是由微波发生器(磁控管)接受电源功率而产生的, 通过波导输送到微波加热器, 物料在微波场的作用下被加热。微波加热的基本原理^[2]可通过极性水分子在交变电场中的极性转化来阐释, 装置如图 1 所示。

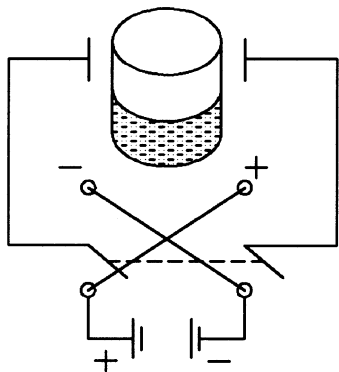


图 1 水在微波场中被加热的理想装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the ideal water heating in a microwave field

图 1 所示的理想实验装置中, 电池通过一个换向开关与电容器的两个极板相连接, 在极板之间放置一杯水。首先把图 1 中的开关向下, 电池就开始向电容器充电, 左极板带正电, 右极板带负电, 这样在极板之间建立起了电场。在这个外电场的作用下, 由于电荷异性相吸, 杯中水分子就开始沿着外电场取向, 即带正电的氢原子一端趋向于负极板, 而带负电的氧原子一端趋向于正极板, 从而形成整齐有次序的排列, 出现宏观的极化。然后再把开关合向上方, 板间会迅速建立起场强强度相同, 但方向相反的外电场。若快速的上下扳动开关, 水分子就不断的改变自己的方向而迅速摆动, 但由于分子的热运动与相邻分子之间的相互作用, 上述分子随外电场的变化而摆动的规则运动受到了阻碍和干扰, 产生了类似于“摩擦”的效应, 结果有一部分能量转化为分子的杂乱热运动的能量, 使分子运动加剧, 水的温度升高, 这就是介质加热的基本原理。图 1 是一个理想的实验装置, 实际上微波加热并不是如此。微波加热是通过微波发生器(磁控管)产生一个与上述原理相同的交替变化的外电场, 通过微波场与介质分子的相互作用迅速加热。

1 硫酸钙晶须及其干燥

硫酸钙晶须(Calcium Sulfate Whisker, 简称 CSW)是以天然生石膏为原料制备的纤维状单晶体, 包括半水硫酸钙晶须、无水硫酸钙晶须及无水死烧硫酸钙晶须 3 种。CSW 由于其特殊的单晶体结构, 因而具有耐高温、韧性好、强度高、易进行表面处理、与聚合物亲和能力强等优点, 而且 CSW 价格低廉具有较高的性价比, 因而具有较强的市场竞争力和应用前景^[3-4]。

硫酸钙晶须的制备方法目前主要为水压热法和常压酸化法。人工合成的硫酸钙晶须为二水硫酸钙晶须, 具有自由水和结晶水, 其实用价值不高, 需经过处理来获得半水、无水及无水死烧硫酸钙晶须来提高其实用价值。处理二水硫酸钙晶须的常规方法为煅烧, 在不同的煅烧温度和时间下, 可以获得不同的产物。东北大学韩跃新等^[5]人研究了不同晶须产物所需要的煅烧条件, 在温度 110~120℃ 下获得半水硫酸钙晶须, 随着煅烧温度的升高, 半水硫酸钙晶须逐渐失去结晶水变为无水硫酸钙晶须, 而获得稳定的无水死烧硫酸钙晶须需要在 600℃ 下煅烧 4h。这种煅烧工艺生产周期长, 高温条件相对苛刻, 生产成本较高是目前硫酸钙晶须生产中存在的一个现实问题。

微波干燥是一种不同于传统加热原理的干燥方式。传统加热方式是热量由外部热源传到材料表面由外及内的传导方式, 而微波加热是材料在微波场中由于介质损耗而引起的体加热。由于传导方式的不同, 使得微波加热具有加热速度快、加热均匀、加热时间短的显著优点^[6]。目前, 微波干燥技术和微波干燥设备已在轻工业、化学工业及农产品加工等方面得到了广泛应用。因而探究微波干燥硫酸钙晶须干燥的可行性, 具有一定的研究价值。

2 干燥实验过程

2.1 实验原料及设备

本实验以二水硫酸钙晶须为原料, 取自湖南永州, 其主要性能见表 1。将原料经 300 目的标准筛过筛, 获得粒晶约为 0.035mm 晶须备用。

采用 FA2004 型电子天平计量(最小分度 0.1mg), 由 ZK-82B 型真空干燥箱进行恒温处理和热风干燥。微波干燥实验采用自制微波转筒干燥设备, 装置如图 2, 转筒材料采用有机玻璃, 转筒

容积为 2 600mm³。微波工作频率为 2 450MHz, 微波功率可连续调节。

表 1 硫酸钙晶须的主要性能

晶须组成	密度/ (g/cm ³)	长度/ μm	直径/ μm	熔点/ ℃	拉伸强 度/GPa	莫氏 硬度
CaSO ₄	2.69	100~200	1~4	1 450	20.5	3~4

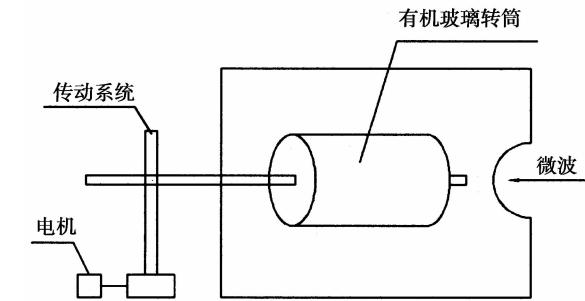


图 2 微波干燥实验装置示意图
Fig. 2 Microwave drying experimental setup

2.2 实验方法

首先将原料放置于干燥箱中, 调整温度 110℃, 在该温度条件下恒温处理 15min, 除去二水硫酸钙晶须所含自由水^[7], 避免自由水分对脱水率计算结果产生影响。随后准确称量 (m_1) 处理过的原料为一份样品添加进有机玻璃转筒中 (转速 5r/min) 或者鼓风干燥箱中, 加热一段时间后, 用密封袋封存并记录, 冷却至室温, 随后称量干燥后的质量 m_2 。

物料干燥效果以失重率 α 来表示, 计算方法^[8]为:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中: m_1 —初始原料样品质量, m_2 —干燥后的样品质量。

通过计算可知, 二水硫酸钙晶须转为半水硫酸钙晶须的理论失重率为 15.7%, 式 (2) 为硫酸钙晶须的相对脱水率 β 的计算方法:

$$\beta = \frac{\alpha}{15.7\%} \times 100\% \tag{2}$$

2.3 实验结果及讨论

本实验采用自制微波转筒干燥装置, 可以使物料随着转筒的转动做随机运动, 使得物料可以占据微波场中不同位置, 吸收相同的微波能, 达到微波干燥均匀性的效果。采用此种转动方式, 可消去水平转动装置中物料厚度这一主要因素的影响^[8]。

2.3.1 微波功率对干燥效果 (β) 影响

当样品质量为 100g, 微波干燥时间 25min 的条件下, 在不同的功率下进行试验, 实验结果如图 3 所示。

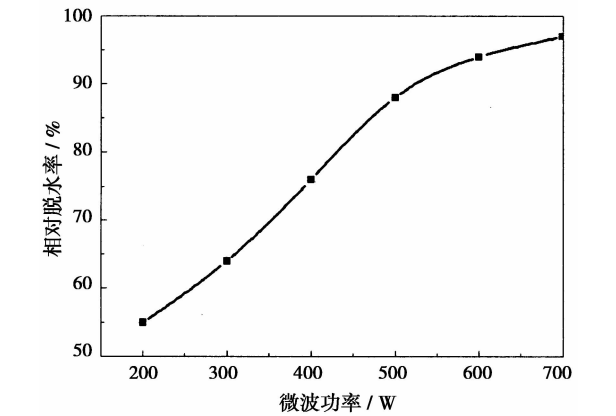


图 3 微波功率对相对脱水率的影响
Fig. 3 The curve of the microwave power's influence on relative dehydration rate

由图 3 可见, 物料的相对脱水率随着微波功率的增加而逐渐增大, 当微波功率达到 700W 时, 硫酸钙晶须的相对脱水率可以达到 97.95%, 此时二水硫酸钙晶须经过脱水, 已经基本全部变为半水硫酸钙晶须。将 700W 条件下样品送检 XRD, 所得产物为半水硫酸钙晶须, 结果如图 4。

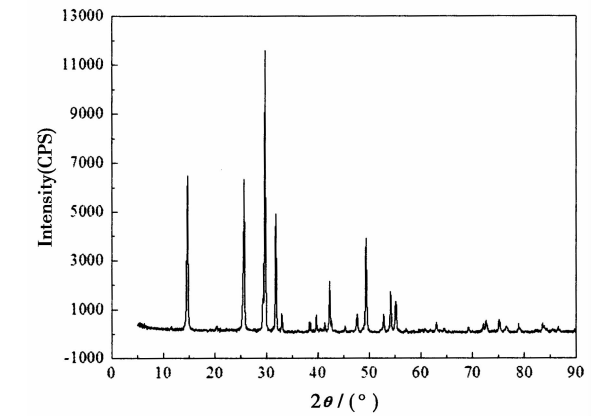


图 4 实验结果的 XRD 衍射图
Fig. 4 XRD picture of the experimental result

2.3.2 微波干燥时间对相对脱水率影响

由图 4 可知, 硫酸钙晶须在微波功率 700W, 干燥时间 25min 条件下, 可得到半水硫酸钙晶须。进而在该功率条件下, 取样品质量为 100g, 分别考察了微波干燥时间对硫酸钙晶须相对脱水率的影响, 实验结果如图 5 所示。

2.3.3 常规电加热干燥结果

将样品放入干燥箱中, 在相同温度下进行干

燥。由文献 [9] 可知, 硫酸钙晶须在 120℃ 可以失去结晶水转变为半水硫酸钙晶须, 故本实验的干燥温度设定为 120℃, 干燥时间分别设定为 20、40、60、80、100、120min, 记录失重量, 由式 (2) 计算相对脱水率。由实验结果绘制的相对脱水率—干燥时间曲线如图 6 所示。

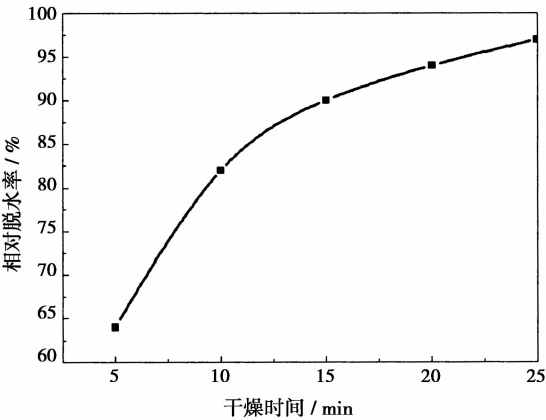


图 5 微波干燥时间对相对脱水率的影响

Fig. 5 The curve of microwave drying time on the relative dehydration rate

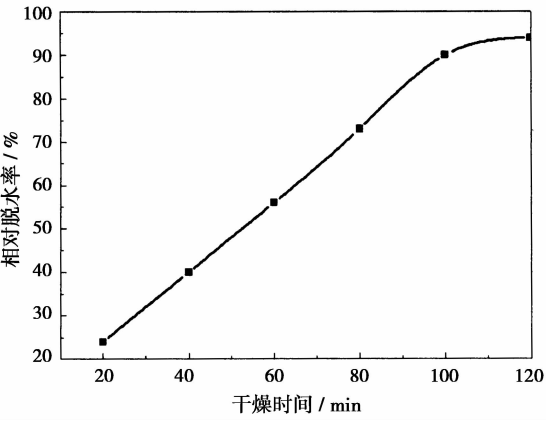


图 6 相对脱水率随干燥时间变化曲线

Fig. 6 The curve of relative dehydration rate on drying time

由图 6 可见, 硫酸钙晶须的相对脱水率随着干燥时间的增加而增大。干燥时间为 120min 的条件下, 二水硫酸钙晶须的脱水率达到了 94%。对比图 5 和图 6 可以看出, 对于相同质量的二水硫酸钙晶须, 获得半水硫酸钙晶须, 微波干燥所需要的时间短。在微波功率 700W, 25min 的条件下, 二水硫酸钙晶须的相对脱水率就达到了 97%, 在达到与常规电加热相对脱水率基本相同水平下, 微波干燥时间仅为电加热干燥的 1/5。

2.3.4 微波干燥样品 SEM 检测结果

将原料和微波功率 700W, 25min 条件下干燥的样品送检 SEM, 所得结果表明二者的表面存在

差异, 如图 7 和图 8。

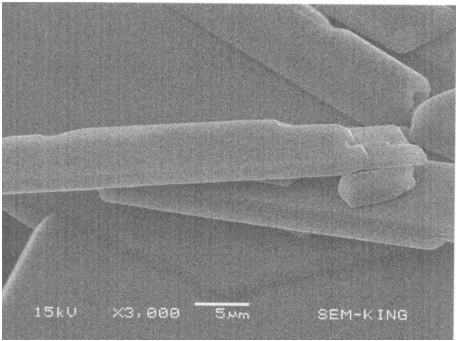


图 7 原料的 SEM 检测结果

Fig. 7 Raw material detection result of SEM

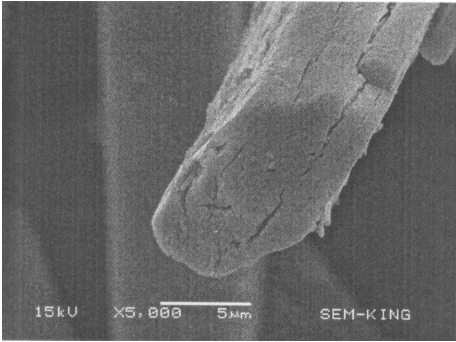


图 8 微波干燥样品的 SEM 检测结果

Fig. 8 The microwave drying sample detection result of SEM

由 SEM 结果可以看出, 原料和微波处理后的样品成分, 其表面具有很大的差异。未处理的原料表面光滑, 而在一定功率条件下处理的样品, 表面开始出现崩裂和断层。实验所得样品和实验原料表面存在的差异性, 是由于在磁场微波作用下, 微波本身的选择加热特性, 硫酸钙晶须内部的水分吸收热量温度高于表层温度, 形成温度梯度。同时, 由于水分扩散的压力梯度与温度梯度相一致, 使得水分能快速扩散到表面挥发掉。由于水本身是一种强极性分子, 在微波干燥的过程中首先受热汽化产生大量水蒸气, 水蒸气受热膨胀扩散导致的表面粗糙爆裂^[10]。

微波处理硫酸钙晶须表面的粗糙、不平滑表现出分形特征, 它对颗粒物在环境中的吸附、扩散和催化过程具有重要影响。影响分形特征的主要参数为表面分形维数 D_s , 其几何意义为颗粒物表面的空间填充能力。若 D_s 值越大, 表示颗粒表面越粗糙, 它的空间填充能力就越强^[11]。微波处理的硫酸钙晶须其表面裂纹、粗糙使得其分形维数较原料有了明显增大, 极大增强了空间填充能力。硫酸钙晶须作为复合材料中的增强组元, 晶须的表面粗糙可以增大晶须的表面积, 材料的粘连能力增强, 使

得硫酸钙晶须作为添加组元更好地发挥在添加材料中的应用效果^[12]。

2.3.5 微波干燥样品实验性能测试

选用聚乙烯这种通用塑料作为实验对象, 测试力学性能的改变情况。聚乙烯属于软而韧的聚合物, 除抗张强度和高温弯曲强度, 其他的力学性能较差, 如强度不高和耐环境开裂能力差等, 这些因素限制了聚乙烯的广泛运用。将聚乙烯和润滑剂、改性剂在高速混合机下得到的混合物, 通过造料机造料后, 采用 ATSM 规定方法测定产品的力学性能^[13], 添加硫酸钙晶须的聚乙烯复合材料的拉伸强度和冲击强度均有明显提高, 改性过的复合材料弯曲强度缓慢提高。

3 结 论

(1) 实验结果表明, 利用微波干燥硫酸钙晶须是可行的。微波干燥硫酸钙晶须的效果与微波功率、干燥时间、物料厚度等因素有关。微波干燥本身独特的加热方式和干燥机理, 为硫酸钙晶须干燥提供了一条新途径。从生产效率上来比较, 微波干燥硫酸钙晶须比传统电加热干燥具有高效性, 更能满足硫酸钙晶须的生产需求。

(2) 通过系统实验, 得到微波干燥二水硫酸钙晶须转变为半水硫酸钙晶须的优化条件为: 物料质量 100g, 转筒转速 5r/min, 微波干燥时间 25min, 微波功率 700W, 该条件下二水硫酸钙晶须的相对脱水率达到 97.95%。

(3) 微波处理所得的晶须表面粗糙, 使得硫酸

钙晶须在复合材料中的吸附性增强, 同时增加了晶须的空间填充能力, 更好地实现硫酸钙晶须的功能性。

参考文献:

[1] 郭胜利, 张宝林. 微波干燥技术的应用进展 [J]. 河南化工, 2002 (4): 1 - 3.

[2] 祝圣远, 王国恒. 微波干燥原理及其应用 [J]. 工业炉, 2003, 25 (3): 42 - 45.

[3] 王晓丽, 韩跃新, 王泽红, 等. 硫酸钙晶须的研究进展 [J]. 有色矿冶, 2005, 21 (增刊): 77 - 87.

[4] 师存杰, 张兴儒, 郭祖鹏, 等. 硫酸钙晶须的制备及其应用进展 [J]. 当代化工, 2010, 39 (4): 436 - 438.

[5] 王宇斌, 汪潇, 杨留栓, 等. 低温煅烧硫酸钙晶须的水化性能 [J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2010, 31 (4): 5 - 8.

[6] 杨洲, 段洁利. 微波干燥及其发展 [J]. 粮油加工与食品机械, 2000 (3): 5 - 8.

[7] 李胜利, 张志宏, 靳治良, 等. 硫酸钙晶须的制备 [J]. 盐湖研究, 2004, 12 (4): 53 - 56.

[8] 韩跃新. 石膏的应用及其深加工研究 [J]. 矿产保护与利用, 1998, 1 (2): 10 - 13.

[9] 王瑞芳, 李占勇. 水平转盘与转鼓微波干燥均匀性的实验研究 [J]. 天津科技大学学报, 2009, 24 (4): 58 - 61.

[10] 章熙民, 任泽霁. 传热学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.

[11] Mandelbrot B B. The fractal geometry of nature [M]. San Francisco: W H Freeman, 1982.

[12] 张爱民, 徐僖. 微波技术在聚合物加工中的应用 [J]. 塑料工业, 1998 (5): 55 - 56.

[13] 刘珍如. 一种硫酸钙晶须改性高密度聚乙烯复合材料及其制备方法: 中国, 102241846 [P]. 2011 - 11 - 16.