

微波技术在云南煤系高岭岩脱硅实验中的应用

赵志曼¹, 程赫明¹, 袁波², 刘天宁¹, 唐琼¹, 龙英¹

(1. 昆明理工大学建筑工程学院, 云南 昆明 650224; 2. 云南大学测试中心, 云南 昆明 650092)

摘要:利用微波辐照技术对云南峨山煤系高岭岩进行了脱硅实验,结果表明:与传统脱硅技术相比,利用微波技术能够有效地加快煤系高岭岩的烧结速率、降低能耗和节约时间;经微波处理的煤系高岭岩的 Al_2O_3/SiO_2 值可由 0.498 提高到 3.10 以上,因此可作为理想的铝资源加以利用;利用微波技术对煤系高岭岩进行脱硅处理,烧结时间、细度、脱硅反应时间和液固比是影响脱硅效率的重要因素。

关键词:微波辐照; 脱硅实验; 烧结速率; 铝资源

中图分类号:TD984 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)03-0014-04

从云南煤炭工业可持续发展和环境保护考虑,课题组对云南省峨山地区塔甸煤矿的煤系高岭岩进行了测试分析,发现该煤系高岭岩属硬质高岭矿石,该矿呈灰-灰黑色,以块状结构为主,其粒径为 10.00~80.00mm 左右,有明显的层理,无吸水膨胀性。在扫描电镜下,烧结后的峨山煤系高岭岩为典型的板状晶体,其化学成分为 SiO_2 55.19%、 Al_2O_3 27.51%、 Fe_2O_3 2.79%、 CaO 0.47%、 MgO 0.64%,固定碳为 25.50、可燃值为 37.61、烧失量为 14.30,高岭石含量达 68.7% 以上^[1-2]。

课题组利用微波技术对峨山煤系高岭岩进行了脱硅实验研究。结果表明:经微波处理的煤系高岭岩的 Al_2O_3/SiO_2 值可由 0.498 提高到 3.10 以上;而且随原料中 Al_2O_3/SiO_2 值的提高,脱硅率也相应提高。因此,利用微波技术处理峨山煤系高岭岩能够生产出作为理想的铝资源加以利用的软质高岭岩。

1 微波辐照煤系高岭岩脱硅实验

1.1 原材料及设备

原料为云南省峨山地区塔甸煤矿的陈煤系高岭岩,细度分别为 230 目和 400 目;NaOH,化学分析纯;热煤,自制。

主要设备有 NJ-160 型水泥净浆搅拌机和 1.10kW、2450MHz 微波炉。

1.2 实验方法和实验结果

通过设定不同的微波烧结时间、细度、脱硅反应时间和液固比测定煤系高岭岩的脱硅效果。

首先将不同细度的煤系高岭岩和热煤进行充分搅拌后放在频率为 2450MHz 功率为 1.10kW 的微波炉中,然后按不同的辐照时间进行烧结;待样品冷却后将样品从微波炉中取出,再利用微波炉按不同的脱硅反应时间对 15% 的 NaOH 溶液和经微波处

(Bengbu College, Bengbu, Jiangsu, China)

Abstract: Organic montmorillonite was prepared with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB). The samples of organo-modified montmorillonite were characterized by fourier transform infrared spectra (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD) and thermogravimetric/differential scanning calorimetry (TG-DSC), the results showed that the d_{001} value is increased to 2.250nm. Epoxy/clay was prepared by intercalation method. When the dosage of organic montmorillonite is 5%, the impact strength and fracture intensity of the epoxy are significantly increased, and when the dosage of organic montmorillonite is 3%, the heat distortion temperature of epoxy can increase 6.1°C.

Key words: Montmorillonite; Organo-modification; Characterization

收稿日期:2008-09-26

基金项目:云南省自然科学基金项目(2005E0021M);昆明理工大学人才培养基金项目(2008-715)

作者简介:赵志曼(1962-),女,博士,教授,主要从事环保建材研究。

表1 煤系高岭岩在不同条件下的脱硅率

烧结时间 /min	液固比 /ml · g ⁻¹	脱硅率/%					
		3min		4min		5min	
		230目	400目	230目	400目	230目	400目
8	20	5.59	13.63	6.45	15.26	7.92	16.24
8	30	6.02	14.78	6.86	16.29	8.72	16.67
10	20	6.53	25.92	7.06	26.89	9.78	29.24
10	30	7.19	25.84	7.96	28.04	10.67	30.12
12	20	7.86	38.32	8.34	40.08	11.29	43.64
12	30	8.34	41.06	9.12	45.88	13.25	48.20
14	20	9.06	53.98	10.36	55.68	15.49	60.12
14	30	9.45	53.87	11.22	56.93	16.78	62.37
16	20	7.72	43.98	8.89	45.28	12.69	46.24
16	30	7.69	45.31	9.38	47.63	14.29	48.03

理的煤系高岭土样品混合物进行加热,液固比分别为20ml/g和30ml/g,实验结果如表1所示。

2 分析与讨论

煤系高岭岩的烧结过程需要吸收大量的热(见图1)^[3],峨山煤系高岭岩在加热到560~760℃过程中,参与晶格配位以羟基(-OH)的形式脱出,出现一个显著强烈而尖锐的吸热谷,在脱去结构水后,矿物的晶体结构大都遭到破坏。当继续加热到950~1000℃时,煤系高岭岩会发生相变,析出新的晶相(γ -Al₂O₃),因而产生强烈的放热效应,在图1上表现为明显狭窄而尖锐的放热峰。

煤系高岭岩的成岩是在温度、压力的作用下形成的,由于经受了成矿作用,又进一步重结晶有序化,内部结构紧密堆积;但结晶空间受限制,因而自形程度较差,破坏晶格结构需要较大的能量^[4]。采用传统加热方法时,热量不能有效地从煤系高岭岩表面传递到内部破坏其晶格结构,致使烧结过程效率低、能耗高、时间长,甚至产生“自熄”现象。由于微波可以直接在煤系高岭岩内部产生热量,因而能够有效地加快煤系高岭岩的烧结速率、降低能耗和节约时间。

微波虽然加热速度快,但有很强的选择性。由于煤系高岭岩的集合体是由吸收微波、部分地吸收微波和不吸收微波的矿物组成。所以,一般说来,在微波作用下不同矿物和化合物在一定的时间内所能达到的温度明显不同,煤系高岭岩中矿物及化合物在微波辐照下的升温速度如表2所示。单质元素基本都能被微波加热,其中碳的升温速度最快;一些矿

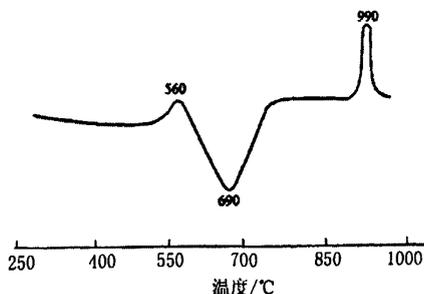


图1 峨山煤系高岭岩差热曲线图

表2 煤系高岭岩中各矿物和化合物的微波辐照升温速度表^[5]

化合物	化学组成	温度/K	时间/s	$\Delta T/\Delta t$
无定形碳 (1.00 μ m)	C	1556	60	21.00
氧化铝	Al ₂ O ₃	430	150	0.88
氧化钙	CaO	449	150	1.01
二氧化硅	SiO ₂	346	150	0.32
氧化镁	MgO	362	150	0.43
氧化铁	Fe ₂ O ₃	407	270	0.40
氧化亚铜	Cu ₂ O	1395	120	6.87
二氧化锰	MnO ₂	1378	100	10.80
黄铁矿	FeS ₂	1292	405	2.45

物及化合物也能很好地吸收微波,它们可以在很短的时间内被加热到较高的温度;而硅酸盐、某些含氧盐和氧化物则不能或只能部分地吸收微波,加热到较低的温度,如煤系高岭岩中的SiO₂和Al₂O₃。因此,这使得用微波辐照硅酸盐类矿物产品,其烧成率极低。为此,课题组利用微波选择性加热的特点,掺

加自制热煤来间接加热煤系高岭岩中的 SiO_2 和 Al_2O_3 等不接受微波的矿物成分。

在微波作用下,由于煤系高岭岩中碳和热煤的热作用,会引起煤系高岭岩各成分发生化学变化,如 SiO_2 在 8min 左右时由 $\alpha\text{-SiO}_2$ 向 $\beta\text{-SiO}_2$ 转变,同时体积发生急剧膨胀;在 12min 左右析出新的晶相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶质 SiO_2 。

试验表明:在微波炉中,当其频率为 2450MHz、功率为 1.10kW、反应时间为 2.00min 时,煤系高岭岩脱除物理吸附水和部分有机质,其晶体结构不发生变化;当反应增加到 5.00min 时,煤系高岭岩内发生脱羟反应,导致无定型的偏高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 生成,由于反应温度较低,颗粒内的固定碳不能完全燃烧;当反应时间达到 8.00min 时,煤系高岭岩已基本完成脱羟反应,由于反应温度比较高,颗粒内的有机质和固定碳也已完全脱除,煤系高岭岩已具有一定的白度;当反应时间达到 12.00min 时,煤系高岭岩中的高岭石开始分解形成晶态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及非晶质 SiO_2 。在整个实验中,关键问题是控制好微波辐照时间,使化学性质稳定的煤系高岭土中的 SiO_2 转变成易于与碱反应的非晶质 SiO_2 ,并使其中的铝保持惰性,这样才能借助碱的作用脱硅留铝。在微波辐照过程中,偏高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 大部分 Al_2O_3 与 SiO_2 松弛结合,而后随着微波辐照时间的延长继续分解为非晶质的 Al_2O_3 和 SiO_2 ^[4,6],此时 Al_2O_3 与 SiO_2 都易与碱反应。随着时间继续延长, Al_2O_3 转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,它在常温下不易与碱作用;当时间延长至 16.00min 时, Al_2O_3 和 SiO_2 重新结合成莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$),脱硅率降低。从图 2 可看到,反应时间达到 14.00min 时,脱硅效果最好;当反应时间达到 16.00min 时,大量铝硅尖晶石 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) 和似莫来石 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 转变成莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$),莫来石发育长大,液相填充孔隙,块体逐渐趋于致密化。

在脱硅反应中,由于 NaOH 溶液属于吸收微波的极性溶液,所以利用微波技术也大大减少了脱硅反应时间。

从图 2 还可以看到,煤系高岭岩的细度对脱硅率也有较大的影响。细度越细,煤系高岭岩脱硅效率越高。图 3 则表明,随着脱硅反应时间的增加,脱硅效率也略有提高。另外,由于 NaOH 溶液的极性作用,液固比越高则脱硅效果越好(见表 1)。

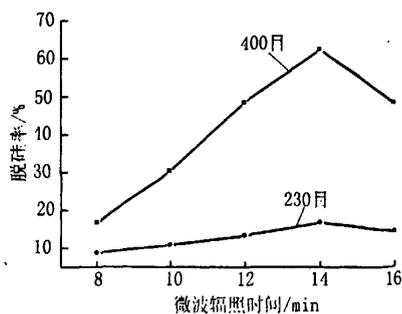


图 2 微波辐照时间及细度对脱硅率的影响

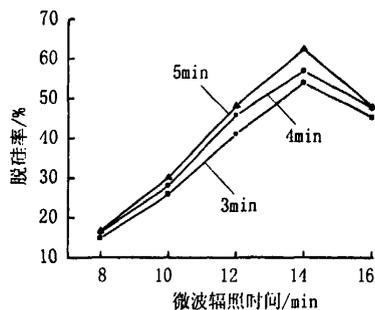


图 3 脱硅反应时间对脱硅效率的影响

3 结 论

1. 与传统脱硅技术相比,利用微波技术能够有效地加快煤系高岭岩的烧结速率、降低能耗和节约时间。

2. 经微波处理的煤系高岭岩的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 值可由 0.498 提高到 3.10 以上,因此可作为理想的铝资源加以利用。

3. 利用微波技术对煤系高岭岩进行脱硅处理时,除了烧结时间为主要影响因素外,细度、脱硅反应时间和液固比也是不容忽视的重要因素。

参考文献:

- [1] 赵志曼,程赫明,袁波,等. 关于微波辐照云南煤系高岭岩铁质存在形式的探讨[J]. 矿产综合利用,2009(1):45~48.
- [2] 赵志曼,何天淳,程赫明. 微波辐照技术在煤矸石建筑墙地砖研制中的应用[J]. 矿冶工程,2003(4):45~47.
- [3] 赵志曼. 微波辐照煤矸石陶瓷砖应用基础研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2006.
- [4] 薛茹君,朱克亮. 煤系高岭岩脱硅技术[J]. 非金属矿,2000(6):9~11.
- [5] 金钦汉,等. 微波化学[M]. 北京:科学出版社,1999.

改性累托石吸附处理含镉废水实验研究

牟淑杰

(辽宁石油化工大学职业技术学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:采用硫酸和高分子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵对累托石进行改性,并将改性累托石吸附处理模拟含镉废水。结果表明:废水 pH 值为 6,改性累托石用量为 1.2g/L,吸附时间为 90min,反应温度为 25℃时,镉的去除率可达 98% 以上。改性累托石对镉的吸附符合 Langmuir 模型。该方法具有处理效果好,操作简单等优点。

关键词:改性累托石; 吸附; 含镉废水

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)03-0017-04

镉是一种毒性很大的重金属,它通过食物链富集,具有稳定、积累和不易消除的特点,可对人体产生慢性中毒,主要积累在肝、肾和骨骼之中,使肾脏等器官发生病变。含镉废水主要来源于冶炼、电镀、纺织和印染等行业排放的废水。常用于处理含镉废水的方法有化学沉淀法、离子交换法、电解法、凝聚法和氧化还原法等,这些方法耗资大而且可能造成二次污染^[1]。累托石具有很强的吸附性能,作为一种价廉易得的矿物材料在水处理领域得到越来越广泛的研究和应用。本文将天然累托石经改性处理

后,制备出具有较强吸附性能的改性累托石,并探讨了影响改性累托石吸附镉的各种因素和吸附机理。

1 材料及方法

1.1 材料

材料:累托石^[2]取自湖北钟祥,其化学成分见表 1。

表 1 累托石的主要化学成分/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
43.8	34.2	1.6	0.4	3.8

[6]袁树来. 中国煤系高岭岩(土)及加工利用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社,2001.

Application of Microwave Radiation Technology in Silicon Removal from Coal-series Kaolinite in Yunnan

ZHAO Zhi-man¹, CHEN He-ming¹, YUAN Bo², LIU Tian-ning¹, TANG Qiong¹, LONG Ying¹

(1. Kunming University of science and Technology, Kunming, Yunnan, China;

2. Yunnan University, Kunming, Yunnan, China)

Abstract:The experimental research on application of microwave radiation technology in silicon removal from Yunnan E'shan coal series kaolinite is briefly introduced in this paper. The results showed that, compared with conventional silicon removal technology, the microwave radiation technology can greatly speed up sintering speed, reducing energy consumption and shortening sintering time. As a result of microwave treatment, the value of Al₂O₃/SiO₂ of coal series kaolinite can be increased from 0.498 to 3.10, thus, this coal series kaolinite can be used as ideal aluminum resources. During the process of silicon removal treatment of coal series kaolinite by microwave technology, the sintering time, fineness, reaction time of silicon removal and the solid - to - liquid ratio are important factors influencing efficiency of silicon removal.

Key words:Microwave radiation; Silicon removal; Sintering speed; Aluminum resources

收稿日期:2008-11-26

作者简介:牟淑杰(1975-),女,讲师,硕士,主要从事电气自动化教学与研究。