

试验与研究

煤矸石焙烧相变特征、 深加工工艺及在绝热材料中的应用前景

毕舒¹, 谢先德²

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

[摘要] 文章对煤矸石焙烧相变特征规律, 通过热分析、X 衍射分析进行研究, 阐述了煤矸石在焙烧过程中的物相变化过程, 并开发出一种深加工工艺方法, 重点研究了以焙烧煤矸石为原料, 通过水热合成法制备 4A 分子筛的工艺路线, 并以 4A 分子筛的晶体结构特点结合偏高岭石的微结构特征为依据, 探讨其在绝热材料中的应用性能和前景。

[关键词] 煤矸石; 焙烧相变特征; 4A 分子筛合成; 绝热材料

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2016)20-0001-02

Tonstein Calcined Phase Change Characteristics, Processing Technology and the Application Foreground of Insulation

Bi Shu¹, Xie Xiande²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In the paper, the coal gangue calcined phase change rule, through the thermal analysis, X-ray diffraction analysis research, the paper expounds the coal gangue in the phase change process in the process of roasting, and developed a deep processing method, mainly study the calcined coal gangue as raw material, the preparation of 4 a molecular sieves by hydrothermal synthesis method processing route, and crystal structure characteristics of 4 a molecular sieve combined with slant on the basis of the microstructure characteristics of kaolinite, discusses its application in the insulation performance and prospects.

Keywords: tonstein; roasting phase change characteristic; 4 A molecular sieves synthesis; thermal insulation material

绝热材料是节能减排中的关键材料, 其性能的好坏决定了节能的高低。对于工业领域的节能减排, 绝热材料的综合性能应该由导热系数、耐火度、产品成本等因素决定。为此, 笔者选用来源广、储量大的煤矸石, 来探讨其作为绝热材料的可能性。

煤矸石是煤层之间的夹层, 主要成分是高岭石, 属于一种硬质高岭土, 其化学成分、矿物成分上以高岭石为主, 部分接近于高岭石的理论成分。由于富含有机质, 因而外观呈黑褐色, 因此在工业应用中, 往往要经过焙烧才能得到更广泛的用途。在实际生产中可将原矿用雷蒙机粉碎至 325 目, 采用合理的氧化—还原多段焙烧工艺, 成为偏高岭石, 再经深加工处理可用于塑料、保温领域, 作为功能材料^[1-2,4]。而其应用性能的好坏, 和焙烧工艺紧密联系, 本文将对煤矸石焙烧后相变特征加以研究, 并阐述这些特征在深加工中的应用实例。

1 差热分析

本论文中所做热谱分析, 试验条件如下: 样品重 100 mg, 升温速度 20 /分, Pt-PtRh 热电偶, 走纸速度 120 mm/h。热谱分析曲线见图 1。

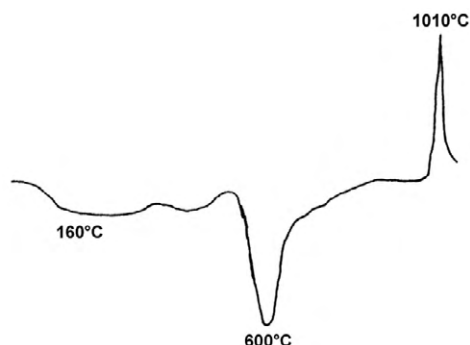


图1 煤矸石差热分析曲线
Fig.1 DTA curves for tonstein

差热曲线表明, 在 400~700 温度区间, 产生一宽而深的吸热谷, 是由于高岭石迅速析出结构水造成的, 当结构水脱去后, 高岭石的晶体结构就大部分被破坏了; 升温至 950~1050 时, 产生尖锐而对称的放热峰, 是由于高岭石发生相变, 形成新的矿物相, 产生一个快速而强烈的放热效应所造成的。从差热曲线的特征可以看出煤矸石的粘土矿物成分以高岭石为主。斯米卡兹—克

[收稿日期] 2016-09-20

[作者简介] 毕舒(1967-), 男, 理学博士, 华南理工大学副研究员, 主要研究领域为纳米材料。

洛斯(W.Smykiz-Klooss, 1974)据高岭石脱羟谷的温度划分了高岭石有序度如下:

- (1) < 530 为极无序高岭石, 其谷宽而低, 强度较好;
- (2) 530~550 为稍无序高岭石;
- (3) 575~590 为完全有序高岭石。

本研究区的煤矸石的脱羟(OH)温度 600 , 因而证明其有序度高。

2 X 射线粉末衍射分析

将新汶汶南矿的煤矸石焙烧, 并据高岭石加热相变的理论数据确定温度范围为 500~1200 , 每次加热一个样品, 分别在 500~1200 , 每隔 100 制一个样, 保温 2 小时, 然后将成样品进行 X 射线衍射分析, 结果见图 2。

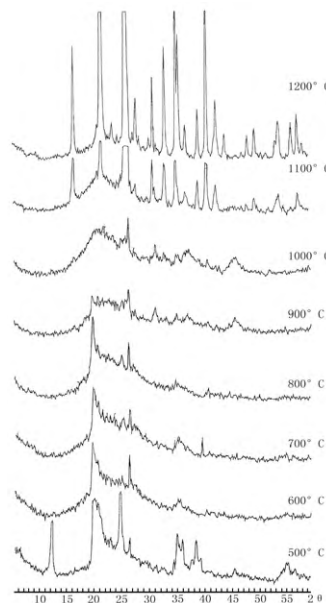
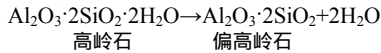


图2 煤矸石差热分析曲线
Fig.2 XRD patterns of tonstein

分析数据表明^[3],煤矸石在加热过程中随着温度升高,矿物相发生明显变化,原有物相陆续分解消失,随之形成新矿物相,未焙烧时煤矸石的矿物组成为高岭石及少量石英、长石。升温至500 矿物相不变,升温至600 时,属于高岭石的(001)峰消失,(hkl)峰明显减弱,但在20=19°~24°范围内的衍射峰却很清晰,并残留原样中石英、长石的谱线,说明高岭石已开始分解并向偏高岭石转化,这与差热分析的结果是一致的,在差热曲线上出现一个吸热效应。700~900 矿物的相变与600 时相似,1000 时矿物相发生根本变化,开始出现莫来石的特征衍射峰,1200 时莫来石的衍射峰几乎全部出现,且强度增大。据实验结果,笔者对煤矸石在加热过程中的变化规律作如下探讨。

(1)600 时高岭石脱失结构水并开始分解,生成偏高岭石,反应式如下:

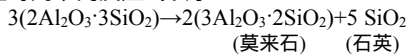


偏高岭石是接近高岭石晶体结构的矿物,可归为半晶质矿物,因此在X射线图谱中可残留高岭石谱线。笔者认为高岭石的结晶度不同,残留的谱线亦不同,通常结晶差的高岭石在20 为19°~24°间出现浑圆形的扩散衍射峰,但本区煤矸石样品中除了出现浑圆形衍射外,还保留较强的4.46Å的衍射峰,说明高岭石在加热分解为偏高岭石的过程中衍射峰是逐步消失的,先消失的是底面(001)反射,(hkl)衍射峰则分解较慢。

(2)700~900 无明显相变。

(3)从差热曲线分析,本区的煤矸石在950~1050 时有一相变放热峰,因而在X衍射谱线中应出现新矿物的谱线,但实际衍射证明,此新矿物的谱线仍不清晰,仅残留石英、长石的谱线。早期的文献认为这个放热反应是形成一种尖晶石型的化合物,即r-Al₂O₃,有些作者归因于莫来石的形成,直至本世纪50年代末至60年代,美国学者G.W.Brindley(1959)等通过研究,才指出历来被称为γ-Al₂O₃者,实为硅尖晶石(2Al₂O₃·3SiO₂),并指出硅铝尖晶石和γ-Al₂O₃的X射线很相似,不作仔细测易误认为γ-Al₂O₃。后来,A.K.Chakraborty(1978)等进一步作了解释,认为硅铝尖晶石和莫来石的成分相同,都由Al₂O₃和SiO₂组成,因此也易误认为莫来石。姚林波等学者认为偏高岭石—莫来石转变过程的中间相为Al-Si尖晶石和准莫来石^[1]。

(4)本次实验表明,莫来石开始晶出的温度在1000~1200 之间,1100~1200 是形成莫来石的主要温度区间。莫来石的形成过程可用下列反应式表示:



3 深加工工艺

煤矸石的深加工工艺主要有超微细、焙烧、化学处理等方法^[1-2]。过程如下:

(1)粉碎:对于煤矸石的后续加工处理,需要先对块状矿石进行破碎,一般采用干法机械粉碎至325目。

(2)超细磨粉:传统的加工工艺直接利用325目粉为原料,采用梭式窑、隧道窑、导焰窑、滚道窑等进行煅烧,能耗高,由于传热不均匀,导致产品性能不佳。在本次研究中,将325目粉在我们自行开发的超细旋流磨中进行超微细化处理,成品经激光粒度仪分析-2μm > 90%,产量为1.5 t/h,能耗为110 KVA/h。

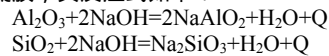
(3)焙烧:由于煤矸石均含有机炭,色黑,用常规的氧化法除炭效果不佳,成本又高。最经济简便的方法是焙烧。但其色泽与焙烧工艺有密切关系,通常在单一气氛下焙烧难以获得高白度产品,我们在研究中采用合理的氧化—还原多段焙烧工艺,焙烧温度一般控制在850 以下,为了增加白度,在焙烧时可加入一定量助剂的方法(0.5%~2.0%),最终获得了白度高达90°以上的高岭石泥岩产品。经超细磨粉后的粉体在焙烧过程中,恒温段保温时间由传统工艺的两小时缩短为30分钟,大大降低了能耗。

焙烧温度为600~850 时,高岭石仅脱失羟基结构水产生偏高岭石。经X射线衍射分析,证实它属非晶质或半晶质,但仍保留一定的结构特征,此时高岭石的晶体结构可能仅仅是Al-O(OH)八面体片受到破坏,而Si-O四面体片的结构未发生变化,故保持原有的晶形。八面体片的破坏主要表现在(OH)的位置可成为吸附活化中心,于是提高了高岭土内部纳米孔洞对气体分子的吸附性能,可用于保温领域的绝热材料制备。

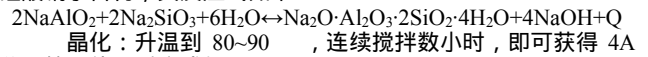
(4)化学合成:偏高岭石的进一步应用可通过化学合成4A分子筛^[1],分子筛是一种具有微孔结构的架状硅酸盐,它在石油、化学、冶金及电子工艺方面有广泛的用途,而由于其纳米孔的存在,也是制备绝热材料的最佳原料之一。煤矸石的化学组成接近高岭石的理论值(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O),4A分子筛的化学组成中Al₂O₃·SiO₂亦为1:2,在合成工艺中无须补充铝,只须添加碱,即可合成4A分子筛,故在经济上十分可取。现以水热合成法为

例,简述其工艺流程:

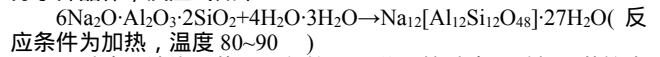
胶化:据偏高岭石中Al₂O₃的含量,配制一定量浓度的NaOH溶液,将配好的碱液与计量的偏高岭石粉置于自制的带特殊装置的反应釜中,连续搅拌半小时,偏高岭石分解,生成无定形凝胶,其反应式如下:



反应过程中生成的NaAlO₂与Na₂SiO₃可进一步合成胶状的铝硅酸钠水合物,其反应式如下:



晶化:升温到80~90 ,连续搅拌数小时,即可获得4A分子筛晶体,反应式如下:



过滤、洗涤:将已晶化的4A分子筛过滤,反复用蒸馏水冲洗,直至pH≈9为止。

烘干:将洗涤后获得的4A分子筛,置于回转式干燥机中,在80~100 温度下进行干燥脱水,即获得白色粉状4A分子筛原粉。

以上合成的4A分子筛通过X衍射分析,其结果如图3。

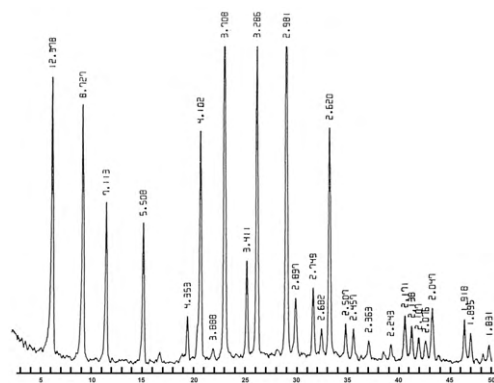


图3 4A分子筛X射线粉末衍射分析图
Fig.3 XRD patterns of 4A molecular sieve

图3表明,其谱线特征是:在20 为5°~45°之间分别出现两组强峰和一组弱峰。第一组峰位于20 为5°~17°之间,由d=12.38 Å、8.73 Å、7.11 Å和5.51 Å等四个强峰组成;第二组峰位于20 为21°~31°之间,由d=4.1 Å、3.71 Å、3.41 Å、3.92 Å和2.98 Å等五个主要强峰组成;第三组为弱峰,位于20 为41°~45°之间,由d=2.17 Å、2.14 Å、2.11 Å、2.08 Å和2.05 Å等五个峰组成,与标准4A分子筛的谱线特征基本一致。本工艺合成的4A分子筛为1~2 μm大小的立方体晶粒,晶形完整,粒径也较均匀。产品主要工艺性能经测试结果如下:白度为91°,钙离子交换量360 mgCaCO₃/g,粒度指标为-5 μm=100%, -2 μm > 97%; pH为9.0。

4 在绝热材料中的应用

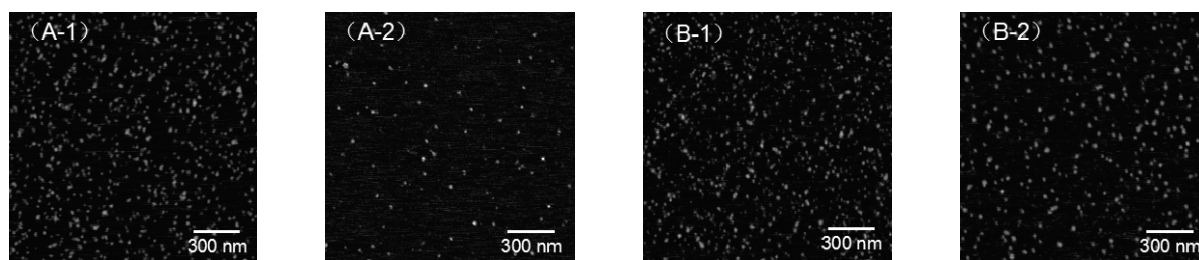
煤矸石煅烧得到的偏高岭石属于非晶体,在晶体到非晶体的相变过程中,生成了很多的纳米-亚微米结构的孔洞,宏观上形成了许多纳米孔堆积的松散多孔结构,这种结构的出现,可以有效阻断传热过程中的对流、传导;同时,偏高岭石具有显著的红外反射特征,因此,可以阻挡一部分热辐射的传导。

4A分子筛过去主要作为气体分离、催化等用途,九十年代曾用于生产无磷洗涤剂,代替STPP,21世纪开始少量应用在塑料中^[6-8]。由于4A分子筛本身结构中就具有纳米级的笼状孔洞,对气体具有过滤和吸附特性,因而可以阻断传热过程中的对流传热。而且在制作弧形绝热材料配料过程中,加入4A分子筛的配方与不加4A分子筛的配方比较,有4A分子筛的配方混料更均匀,成型更容易,这也表明4A分子筛具有固体分散剂的特征。

5 结论

- (1)煤矸石的脱羟(OH)温度600 ,因而证明其有序度高。
- (2)高岭石在加热分解为偏高岭石的过程中衍射峰是逐步消失的,先消失的是底面(001)反射,(hkl)衍射峰则分解较慢。这是笔者在此次实验中发现的,前人尚无正式报导过。
- (3)煤矸石的深加工工艺包括超微细和改性(包覆、接枝、乳液聚合)、化学处理等方法。而焙烧工艺是关键,并且要先超细再焙烧,可大大降低能耗。
- (4)合成工艺及装置是控制4A分子筛粒度的关键。

(下转第14页)



(A-1)BSA 吸附形貌图；(A-2)BSA 解吸附形貌图；(B-1)溶菌酶吸附形貌图；(B-2)溶菌酶解吸附形貌图

图6 SDBS对溶菌酶和BSA解吸附对比图

Fig.6 The comparison of desorption degree of BSA and lysozyme with SDBS

3 讨论

本文利用原子力显微镜为表征仪器,讨论了SDBS对蛋白质(BSA和溶菌酶)在云母上解吸附行为的影响,经过对比吸附及解吸附前后蛋白质数量的变化,得出如下结果,SDBS可以导致BSA及溶菌酶从云母表面解吸,其解吸附程度随解吸附时间及SDBS溶液浓度的增加而增大。溶菌酶比BSA更容易吸附在云母表面,其解吸附较BSA更难发生。

参考文献

- [1]Brash J L and Horbett T A . Proteins at interfaces-an overview . In Proteins at interfaces , Fundamentals and Applications[J] . Washington , DC : ACS , 1995 : 1-23 .
- [2]Norde W , Lyklema J . The adsorption of human plasma albumin and bovine pancreas ribonuclease at negatively charged polystyrene surfaces : III . Electrophoresis[J] . Journal of Colloid & Interface Science , 1978 , 66(2) : 277-284 .
- [3]谭帼馨, 崔英德, 肖楚民. 牛血清白蛋白在 NVP/HEMA 无规共聚物水凝胶上的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(3): 199-204 .
- [4]Cuyper P A , Hermens W T , Hemker H C . Ellipsometry as a tool to study protein films at liquid-solid interfaces[J] . Analytical Biochemistry , 1978 , 84(1) : 56-67 .
- [5]Proust J E , Baszkin A , Perez E , et al . Bovine submaxillary mucin (BSM) adsorption at solid/ liquid interfaces and surface forces[J] . Colloids & Surfaces , 1984 , 10(84) : 43-52 .
- [6]Afshar-Rad T , Bailey A I , Luckham P F , et al . Forces between proteins and model polypeptides adsorbed on mica surfaces[J] . Biochimica Et Biophysica Acta , 1987 , 915(1) : 101-111 .
- [7]Claesson P M , Herder P , Stenius P , et al . An ESCA and AES study of ion-exchange on the basal plane of mica[J] . Journal of Colloid & Interface Science , 1986 , 109(1) : 31-39 .
- [8]Engel M F M , Mierlo C P M V , Visser A J W G . Kinetic and Structural Characterization of Adsorption-induced Unfolding of Bovine α -Lactalbumin

[J] . Journal of Biological Chemistry , 2002 , 277(13) : 10922-10930 .

[9]Servagent S , Revault M , Quiquampoix H . Conformational Changes of Bovine Serum Albumin Induced by Adsorption on Different Clay Surfaces : FTIR Analysis[J] . Journal of Colloid and Interface Science , 2000 , 221(2) : 273-283 .

[10]Bezanilla M , Manne S , Laney D E , et al . Adsorption of DNA to Mica , Silylated Mica , and Minerals : Characterization by Atomic Force Microscopy[J] . Langmuir , 1995 , 11(2) : 655-659 .

[11]Ramsden J J , Roush D J , Gill D S , et al . Protein Adsorption Kinetics Drastically Altered by Repositioning a Single Charge[J] . Journal of the American Chemical Society , 2002 , 117(117) : 8511-8516 .

[12]Su T J , Lu J R , Thomas R K , et al . The Adsorption of Lysozyme at the Silica-Water Interface : A Neutron Reflection Study[J] . Journal of Colloid & Interface Science , 1998 , 203(2) : 419-429 .

[13]Wang H D , Niu C H , Yang Q , et al . Study on protein conformation and adsorption behaviors in nanodiamond particle-protein complexes [J] . Nanotechnology , 2011 , 22(14) : 1296-1323 .

[14]江波, 胡庆红. 十二烷基苯磺酸钠共振瑞利散射法测定蛋白质[J]. 分析实验室, 2002, 21(3): 27-30 .

[15]Ross P D , Subramanian S . Thermodynamics of protein association reactions : forces contributing to stability[J] . Discuss Faraday Soc , 1981 , 20(11) : 3096-3102 .

[16]于泳, 应佩青, 靳刚. 牛血清白蛋白在亲水硅片表面吸附的原子力显微成像[J]. 电子显微学报, 2003, 22(1): 26-29 .

[17]梁彦秋, 孙鹏, 邓斌, 等. 十二烷基苯磺酸钠与牛血清白蛋白的相互作用[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(1): 23-26 .

[18]王欢, 王晓玲. 光谱法研究十二烷基苯磺酸钠与牛血清白蛋白的相互作用[J]. 日用化学工业, 2012, 42(1): 6-9 .

[19]孙鹏, 梁彦秋, 张立华, 等. 阴离子型表面活性剂与牛血清白蛋白结合反应的比较研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(2): 131-134 .

(本文文献格式: 姚圣圣, 张迎迎, 杨涛. 蛋白质在云母上吸附/解吸附的原子力显微镜研究[J]. 广东化工, 2016, 43(20) :12-14)

(上接第2页)

(5)煤矸石煅烧产品具有纳米-亚微米孔结构,可以用于绝热材料,阻断热传导中的对流、传导,也可以阻断部分辐射热传导。

(6)4A 分子筛具有纳米笼状多孔结构,可以阻断对流传热,在配料成型工艺中,具有固体分散剂的特征,具有优异的加工性能。

参考文献

- [1]Hailong Yang , Wen Ni , Deping Chen , et al . Mechanism of low thermal conductivity of xonotlite-silica aerogel nanoporous super insulation material [J] . Journal of University of Science and Technology Beijing , 2008 , 15(5) : 649-653 .
- [2]张铨昌, 杨华蕊, 韩成. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 科学出版社, 1986 .
- [3]傅师汉. 非金属矿产品应用指南[M]. 中国建筑工业出版社, 1986 .
- [4]Young R A , Hewat A W . Verification of The Triclinic Crystal Structure of

Kaolinite[J] . Clays and Clay Mineral , 1988 , 36(2) : 225-232 .

[5]Badding J V . High-pressure synthesis , characterization , and tuning of solid state materials[J] . Annu Rev of Mater Sci , 1998 , 28 : 631-58 .

[6]Torquato S . Statistical description of microstructures[J] . Annu Rev Mater Res , 2002 , 32 : 77-111 .

[7]Chokshi A H , Mukherjee A K . Superplasticity in advanced materials [J] . Mater Sci Eng R , 1993 , 10 : 237-274 .

[8]Cerpa A , Garcia-Gonzalez M T , et al . Mineral-content and particle-size effects on the colloidal properties of concentrated lateritic suspensions [J] . Clays and Clay Minerals , 1999 , 47 : 515-521 .

[9]Valiev R Z . Ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation[J] . Ann Chim , 1996 , 21 : 369-378 .

(本文文献格式: 毕舒, 谢先德. 煤矸石煅烧相变特征、深加工工艺及在绝热材料中的应用前景[J]. 广东化工, 2016, 43(20) :1-2)