

纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆粉煤灰空心微珠复合粉体的制备及表征

王 静¹, 王彩丽¹, 王怀法¹, 杨润全¹, 高国元¹, 郑水林²

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:为了解决粉煤灰空心微珠白度不高的问题,以粉煤灰空心微珠煅烧样为原料,以 NaOH 和 MgSO_4 为包覆剂,采用非均匀形核法制备了一种纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆粉煤灰空心微珠复合粉体材料;采用白度仪、粒度仪、比表面积仪、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对复合粉体进行表征;研究不同工艺条件对复合粉体白度的影响。结果表明:当包覆量($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与粉煤灰空心微珠质量之比)为50%,包覆剂双加,反应温度为80℃时,空心微珠白度由27.1%提高至51.2%,粒径 D_{98} 由60.81 μm 增大至66.72 μm ,比表面积由4.512 m^2/g 增大到31.697 m^2/g 。XRD、SEM测试结果表明:空心微珠表面包覆了纳米片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。该复合粉体有望应用在塑料填料和污水处理领域。

关键词: 粉煤灰空心微珠; 纳米氢氧化镁; 白度; 非均匀形核

中图分类号: TQ320.4

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2018)02-0007-05

The composite powders were characterized by the whiteness analyzer, particle size analyzer, specific surface area analyzer, X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The effect of different factors on the whiteness of the composite powders was studied. The results show that the whiteness increases from 27.1% to 51.2%, the particle size of D_{98} increases from 60.81 μm to 66.72 μm , the specific surface area increases from 4.512 m^2/g to 31.697 m^2/g when the coating amount is 50%, the coating agents are dropped at the same time and the reaction temperature is 80℃. XRD and SEM show that the surface of fly-ash cenospheres is coated with nano-lamellar $\text{Mg}(\text{OH})_2$. The composite powder is expected to be used in the field of filling plastics and sewage treatment.

Keywords: fly-ash cenospheres; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particle; whiteness; heterogeneous nucleation

· 颗粒制备 ·

Preparation and characterization of composite powders of fly-ash cenospheres coated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles

WANG Jing¹, WANG Caili¹, WANG Huafu¹,
YANG Runquan¹, GAO Guoyuan¹, ZHENG Shuilin²

(1. College of Mining Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to solve the problem of low whiteness of fly-ash cenospheres, the paper takes calcined fly-ash cenospheres as raw materials, NaOH and MgSO_4 as the coating agents, composite powder of fly-ash cenospheres coated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nano-particles was prepared with heterogeneous nucleation method.

收稿日期: 2017-09-04, 修回日期: 2017-12-12。

第一作者简介: 王静(1992—),女,硕士研究生,研究方向为矿物材料。
E-mail: 694480990@qq.com。

通信作者简介: 王彩丽(1984—),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为矿物材料。E-mail: 229478584@qq.com。

粉煤灰广泛应用于生产建材^[1]、建筑工程^[2]、光催化^[3]、农业^[4]、污水处理^[5]等领域中,但其储藏、处理已成为世界性的难题^[6]。Shi等^[7]将粉煤灰应用在水处理中,认为粉煤灰在废水中主要起吸附作用,伴随着接触絮凝、中和沉淀与过滤截留等协同作用。近年来,研究者将超细粉煤灰作为填料应用在塑料中,实现了粉煤灰的高附加值利用^[8]。Du等^[9]将粉煤灰填充于聚氨酯硬质泡沫中,认为粉煤灰的主要成分具有一定的阻燃性,与阻燃剂有协同作用。事实上从粉煤灰中提取的空心微珠具有多种超越其本身的优异性能,可用于聚合物的填料以及污水处理领域,但仍存在以下缺陷: 1)表面光滑,与聚合物基体的相容性较差; 2)硬度大(莫氏硬度5~7),填充塑料时对加工设备及磨具的磨损极为严重; 3)不适合填充浅色塑料^[10]; 4)应用于水处理时用量大,吸附效果不理想^[11]。

国内外学者根据日本学者 Okubo 提出的“粒子设计”理念,对粉煤灰表面进行了改性研究。Yang等^[10]通过在粉煤灰表面包覆 CaCO_3 提高了白度,降低了磨损,改善了空心微珠与聚丙烯的结合界面; Wang等^[12]通过在粉煤灰表面包覆 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$,既提高了白度,增大了比表面积,又改善了粉煤灰与聚合物结合界面;

Yu 等^[13]将经过酸处理的粉煤灰应用在矿井废水中,去除了重金属离子。然而,这些改性粒子的阻燃性较差,并且在水处理应用中有限。如何对粉煤灰空心微珠进行表面改性,在解决其存在问题的同时赋予其阻燃和脱除重金属离子的性能,具有重要的意义和价值。

纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 白度高、硬度小、阻燃、抑烟^[14],填充聚合物时提高其阻燃性,并且具有酸碱缓冲性^[15],活性大,在水处理领域可以高效去除废水中多种重金属离子,但其制备成本高,填充聚合物分散性差,在水处理领域过滤比较困难。根据“粒子设计”的思想,设想在微米级粉煤灰空心微珠的表面包覆纳米级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,不仅能解决空心微珠和纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 自身的问题,还能提高复合材料的阻燃性和脱除废水中重金属离子。故此,本文中以粉煤灰空心微珠煅烧样为原料,以 NaOH 和 MgSO_4 为包覆剂,采用非均匀形核法制备了一种纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆粉煤灰空心微珠复合粉体材料,研究不同工艺条件对复合粉体白度的影响,并对复合粉体进行表征。

1 实验

1.1 原料准备

粉煤灰空心微珠(由上海格瑞亚纳米材料有限公司提供),白度为 13.7%,粒径为 $D_{97}=60.53\ \mu\text{m}$, $D_{98}=62.74\ \mu\text{m}$,比表面积为 $5.801\ \text{m}^2/\text{g}$,主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO ,质量分数分别为 54.7%、29.78%、4.06%、1.25%、3.30%,烧失量为 3.26%。空心微珠经煅烧后,白度为 27.1%,故以经过煅烧的粉煤灰空心微珠为原料。 NaOH (由天津市恒兴化学试剂制造有限公司提供),分析纯; MgSO_4 (由天津市鼎盛鑫化工有限公司提供),分析纯;盐酸(由天津市恒兴化学试剂制造有限公司提供),质量分数为 38.46%。

1.2 复合粉体材料表征

采用 723P 型分光光度计测空心微珠化学成分;用 DN-B 型白度仪、BT-1500 型离心沉降式粒度分析仪、JW-BK 型静态氮吸附仪、MiniFlex600 型 X-射线衍射(XRD)仪和 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分别测定复合粉体的白度、粒度、比表面积、晶相物质和微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合粉体材料的制备工艺条件探究

2.1.1 包覆量的影响

固定粉煤灰空心微珠和 MgSO_4 固液比(空心微珠和 MgSO_4 的总质量与水的质量之比)为 1:10, NaOH

浓度为 $0.25\ \text{mol/L}$,反应时间为 30 min,室温, $\text{pH}=7$,中速搅拌,常温下陈化 30 min 条件不变,考察包覆量($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与粉煤灰空心微珠质量之比)对复合粉体白度的影响,见图 1。

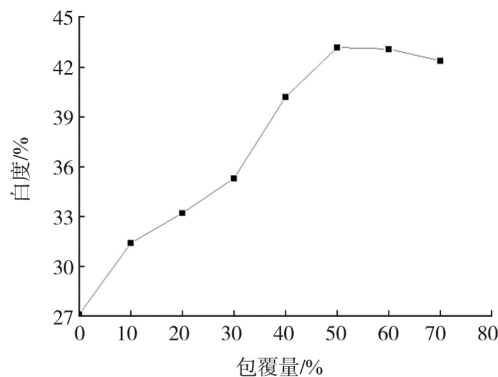


图 1 包覆量对复合粉体白度的影响

Fig. 1 Effect of coating amount on whiteness of composite powder

由图 1 可知,随着煅烧样包覆量的增加,复合粉体白度值稳步增大。当煅烧样的包覆量为 50%,白度值达到最大;随着包覆量继续增加,白度值有减小趋势,可能是由于悬浮液中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量过高,引起包覆层过厚,微粒之间作用力不足以对抗搅拌剪切力从空心微珠表面脱落而引起的。此外,若包覆量过大,也会引起悬浮液中游离的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量增加,在经济效益上不合算。故最佳包覆量为 50%。

2.1.2 加药方式的影响

固定粉煤灰空心微珠的固液比为 1:10,包覆量为 50%, NaOH 的浓度为 $0.25\ \text{mol/L}$, MgSO_4 的浓度为 $0.833\ \text{mol/L}$,室温,反应时间 30 min, $\text{pH}=7$,中速搅拌,常温下陈化 30 min 条件不变,图 2 为包覆剂加药方式对复合粉体白度的影响。

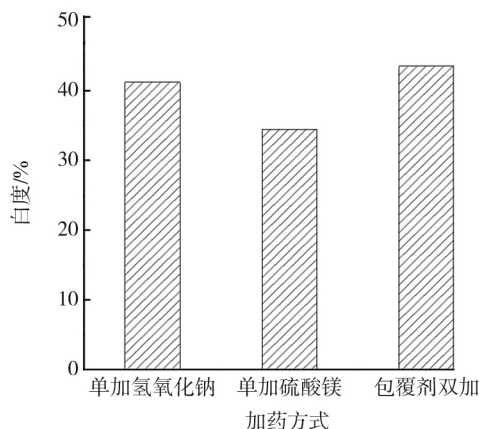


图 2 加药方式对复合粉体白度的影响

Fig. 2 Effect of dropping order on whiteness of composite powders

由图2可以看出,向空心微珠悬浮液中同时添加 NaOH 和 MgSO_4 溶液,比单加任何一种包覆剂白度值都有明显的提高。单加时,包覆剂在悬浮液中不能快速分散,造成单种包覆剂局部浓度过高,引起晶体生长速率快,连生体和二次成核数量增加,容易使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀游离在悬浮液中,而不会包覆在空心微珠表面上^[16]。

若单独滴加 MgSO_4 ,则悬浮液中 NaOH 浓度过高,在强碱性环境下,会严重侵蚀空心微珠表面, Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等杂质离子与 OH^- 相结合生成其他沉淀,此外也增加了溶液的过饱和度,这种结果导致成核过程极快,生成粒度极小、形状不规则的晶核,会因为表面能大而团聚成大颗粒^[17],不利于生成粒度均匀细小的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,因此与空心微珠表面结合不牢固,在继续搅拌中因剪切力作用而脱落,造成包覆效果不佳。故最佳的加药方式为包覆剂并流双加。

2.1.3 反应温度的影响

确定 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆量为 50%,粉煤灰空心微珠固液比 1:10,包覆剂以 7 mL/min 速度同时滴加, NaOH 浓度为 0.25 mol/L, MgSO_4 浓度为 0.15 mol/L,反应时间 30 min,pH=7,中速搅拌,常温陈化 30 min 条件不变,图3为反应温度对复合粉体白度的影响。

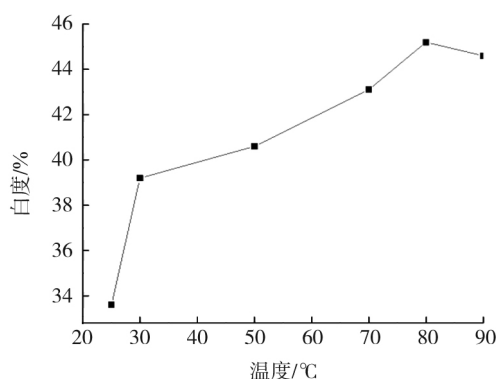


图3 反应温度对复合粉体白度的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on whiteness of composite powder

由图3可知,随着反应温度的提高,复合粉体白度值持续增大,在 90 °C 时有所减小。因为随着温度升高,溶液中离子运动速度加快,促使化学反应速率加快,容易产生过饱和度,成核速率极快,诱导期极短,但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒在空心微珠表面的生长速度相对缓慢,最终粒子的粒度、比表面积和形貌会因成核速率的不同而不同^[18]。

低温下,离子活化能较小,包覆在空心微珠表面的晶体颗粒较大,晶型不完整,晶体边缘不规则,比表面能大,易发生团聚现象,包覆效果不佳,而反应温度升高时,溶液中布朗运动剧烈,增加了粒子间碰撞概率,提高了反应速率^[19],使溶液中在短期内生成大量沉

淀,使得过饱和度增大和成核位能减小,根据 Volmer 关系,成核速率增大,从而有利于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶型更完善的生长,表面更平滑,极性也随之减小;当反应温度过高时,空心微珠表面过冷度减小,相变的驱动力减小^[20],晶体形核过程受阻,因而反应温度不能过高。故选择最佳反应温度为 80 °C。

2.2 样品表征

2.2.1 XRD 表征

图4为包覆 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 前后粉煤灰空心微珠的 XRD 谱图。曲线 a 为粉煤灰空心微珠煅烧样的 XRD 图,表明空心微珠中的主要晶相物质为莫来石和石英^[10];曲线 b 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 XRD 图,表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 从左至右晶面依次为 (001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)、(103)、(201),其中 101 面的峰最强最尖锐,则晶面生长最完善;曲线 c 为复合粉体的 XRD 图,表明复合粉体中同时含有空心微珠和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征峰,且与同条件下制备所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征峰的相对强弱完全一致,说明包覆层为晶形完整的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

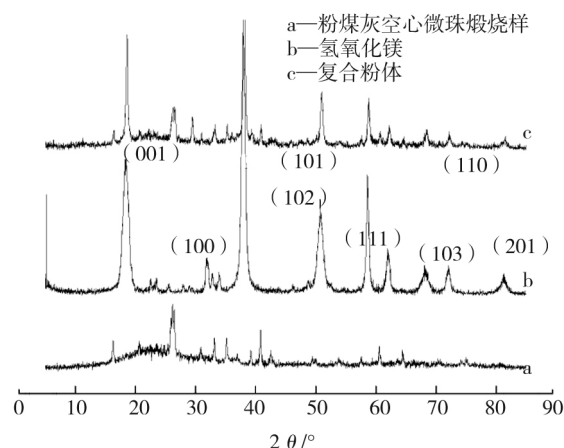


图4 包覆氢氧化镁前后粉煤灰空心微珠的 XRD 图

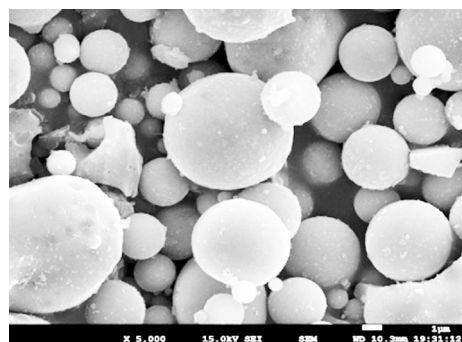
Fig. 4 XRD patterns of fly ash cenospheres before and after coated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$

2.2.2 形貌表征

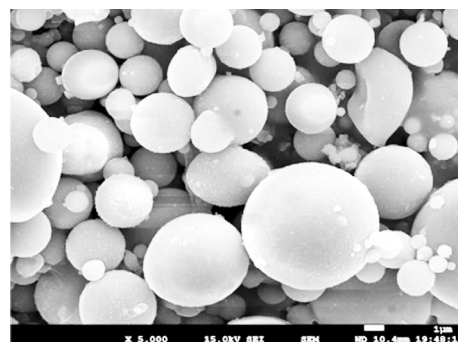
图5为包覆 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 前后粉煤灰空心微珠的 SEM 图像。图5a为粉煤灰空心微珠原样,由图可知,粉煤灰空心微珠基本为规则球状,表面较光滑,粘附极少量的微型颗粒,粒度大小不均一,且含有一些不规则的块状物。根据原样的化学成分检测分析可知,这些块状物为未燃尽的碳,这些碳以孤立碳、表面碳和核心碳^[21]3种形式存在,经过 815 °C 高温煅烧预处理后,残留的孤立碳和表面碳基本得以燃烧。图5b为粉煤灰空心微珠煅烧样,由图可知,球形结构不变,高温煅烧没有破坏其物理结构,表面微型颗粒和混合的不规则块状物基本消失,表明除去了大量未燃烧的

碳。图 5c 为在最佳工艺条件下制备的复合粉体,由图可知,微珠表面完全被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 覆盖,表面变得非常

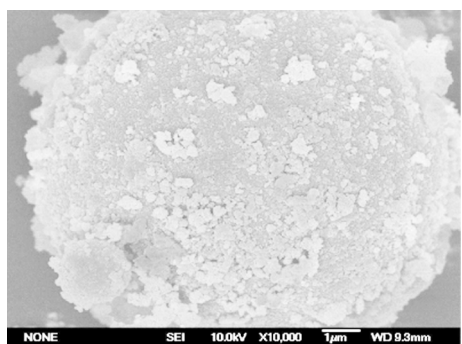
粗糙。由图 5d 可知,微珠表面 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 呈薄片状,直径大约 100 nm,表面活性增大。



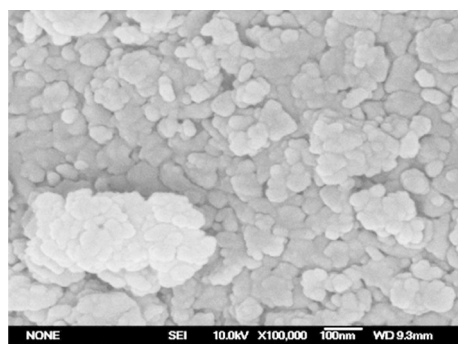
a 粉煤灰空心微珠原样(5×10^3 倍)



b 粉煤灰空心微珠煅烧样(5×10^3 倍)



c 最佳条件制备复合粉体(10^4 倍)



d 最佳条件制备复合粉体(10^5 倍)

图 5 包覆氢氧化镁前后粉煤灰空心微珠的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of fly ash cenospheres before and after coated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$

2.2.3 粒度、白度、比表面积表征

表 1 为包覆氢氧化镁前后粉煤灰空心微珠的白度、粒度及比表面积值。从表 1 可以看出,经过煅烧后的空心微珠白度增大,粒度和比表面积均减小,这是由于除去了大量碳颗粒,使表面更光滑,结合图 5b、5d 可知,在最佳工艺条件下进行化学沉淀反应,空心微珠表面包覆了纳米级薄片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,粒度变大,表面粗糙度变大,比表面积增大 7 倍。

表 1 包覆氢氧化镁前后粉煤灰空心微珠的白度、粒度及比表面积值

Tab. 1 Whiteness, particle size and specific surface area of fly ash cenospheres before and after coated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$

样品	粒径/ μm	白度/%	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
粉煤灰	D_{97}	60.53	5.801
空心微珠	D_{98}	62.74	
空心微珠	D_{97}	58.74	4.512
煅烧样	D_{98}	60.81	
复合粉体	D_{97}	61.88	31.697
	D_{98}	66.72	

3 结论

1)对制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉煤灰空心微珠复合粉体的工艺条件探究,确定了最佳的制备条件:煅烧样包覆量为 50%,包覆剂并流双加,反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

2)XRD 谱图、SEM 图像结果表明,粉煤灰空心微珠表面包覆了纳米级薄片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,表面变得粗糙,表面活性增大。

3)白度、粒度、比表面积结果表明,粉煤灰空心微珠原矿进行煅烧预处理后,粒度和比表面积减小,白度从 13.7%增大至 27.1%。煅烧样在最佳工艺条件下改性后,复合粉体的白度从 27.1%增大至 51.2%,比表面积和粒度均显著增大。

粉煤灰空心微珠经过煅烧后,在其表面包覆纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,解决了微珠作填料时硬度高、白度低和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用于填料不易分散、用于水处理时用量大的缺陷。该核壳结构复合粉体将有望应用于塑料阻燃填料和水处理等领域。

(下转第 59 页)

- carbon black used in conductive coatings[J]. *Polymer Composites*, 2014, 37(4):1078–1084.
- [23] SUN D L, WANG F, HONG R Y, et al. Preparation of carbon black via arc discharge plasma enhanced by thermal pyrolysis[J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 61:21–31.
- [24] LIU X Y, HONG R Y, FENG W, et al. Synthesis of structure controlled carbon nanomaterials by ac arc plasma process[J]. *Powder Technology*, 2014, 256:158–165.
- [25] SUN D L, HONG R Y, WANG F, et al. Synthesis and modification of carbon nanomaterials via ac arc and dielectric barrier discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283:9–20.
- [26] YUAN J J, HONG R Y, WANG Y Q et al. Low-temperature plasma preparation and application of carbon black nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253 (7) :107–120.
- [27] WANG F, SUN D L, HONG R Y, et al. Preparation of carbon nanoparticles by plasma arc discharge under fluidized dynamic equilibrium[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18(6):1–14.
- [28] SUN D L, HONG R Y, LIU J Y, et al. Preparation of carbon nanomaterials using two-group arc discharge plasma[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 217–230.
- [29] WANG F, HONG R Y. Continuous preparation of structure-controlled carbon nanoparticle via arc plasma and the reinforcement of polymeric composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1098–1111.
- [30] 张浩, 李晓东, 张云卿, 等. 氮气气氛下旋转滑动弧重整甲烷制氢实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(4):787–790.
- [31] ZHANG H B, CAO T F, CHENG Y. Preparation of few-layer graphene nanosheets by radio-frequency induction thermal plasma[J]. *Carbon*, 2015, 86:38–45.
- [32] 张浩, 朱凤森, 李晓东, 等. 旋转滑动弧氩等离子体裂解甲烷制氢[J]. *燃烧化学学报*, 2016, 44(2):192–200.

(上接第 10 页)

参考文献(Reference) :

- [1] ALBITAR M, ALI M S M, VISINTIN P. Experimental study on fly ash and lead smelter slag-based geopolymer concrete columns [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 141: 104–112.
- [2] MOHAMMADINIA A, ARULRAJAH A, HORPIBULSUK S, et al. Effect of fly ash on properties of crushed brick and reclaimed asphalt in pavement base/subbase applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 547–556.
- [3] YANG L, GAO Y N, WANG F Z, et al. Enhanced photocatalytic performance of cementitious material with TiO₂-Ag modified fly ash micro-aggregates[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2): 357–364.
- [4] SHAHEEN S M, HOODA P S, TSADILIAS C D. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 145: 249–267.
- [5] VISA M, ISAC L, DUTA A. Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(17): 6345–6352.
- [6] YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 141: 105–121.
- [7] 石建稳, 陈少华, 王淑梅, 等. 粉煤灰改性及其在水处理中的应用进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(3): 326–334.
- [8] DER MERWE E M, PRINSLOO L C, MATHEBUULA C L, et al. Surface and bulk characterization of an ultrafine South African coal fly ash with reference to polymer applications[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 73–83.
- [9] 杜峰, 项尚林, 方显力, 等. 粉煤灰对聚氨酯硬质泡沫性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2014, 41(4): 15–17.
- [10] YANG Y F, GAI G S, CAI Z F, et al. Surface modification of purified fly ash and application in polymer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1/2/3): 276–282.
- [11] 李方文, 魏先勋, 马淞江, 等. 粉煤灰改性吸附材料的研究[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(6): 25–28.
- [12] WANG C L, WANG D, ZHENG S L. Preparation of aluminum silicate/fly ash particles composite and its application in filling polyamide 6[J]. *Materials Letters*, 2013, 111: 208–210.
- [13] 于鑫, 刘心悦, 程建光, 等. 粉煤灰对矿井水中重金属离子的吸附研究[J]. *煤矿环境保护*, 1998, 12(4): 17–20.
- [14] FANG H X, ZHOU T, CHEN X P, et al. Controlled preparation and characterization of nano-sized hexagonal Mg(OH)₂ flame retardant [J]. *Particuology*, 2014, 14: 51–56.
- [15] 杜皓明, 欧志阳. 绿色水处理剂氢氧化镁应用的研究进展[J]. *广东化工*, 2007, 34(8): 45–47.
- [16] 李晓波, 周康根, 陈一恒. CaZrO₃ 包覆 Ni 超细复合粉体的制备及其抗氧化性研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(6): 900–903.
- [17] 关云山, 王成玲, 戴杰, 等. 不同形貌氢氧化镁的化学合成及影响因素[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(6):1–4.
- [18] 张月, 王晓, 崔永珠, 等. 氢氧化镁阻燃颜料的制备工艺[J]. *大连工业大学学报*, 2016, 35(2): 123–125.
- [19] 王彩丽, 郑水林. 粉煤灰空心微珠表面包覆硅酸铝的工艺研究 [C]// 中国非金属矿工业协会. 第二届全国非金属矿表面改性技术专题研讨会论文集, 北京:2007: 87–91.
- [20] 李桂金, 白志民, 马忠诚, 等. 镍铁氧体 / 粉煤灰空心微珠复合粉体的制备及电磁性能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(2): 231–236.
- [21] 王命. 煤粉灰改性增白的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.