

粉煤灰表面改性的研究*

吕 瑶 姣 张 季 爽

(湖南大学环境工程系, 化学化工系, 长沙 410082)

摘要 本文利用 H-NA, H-R 等六种不同的表面活性剂, 采用干法和湿法的活化工艺, 对粉煤灰的表面进行改性研究。试验表明, 活化粉煤灰表面的羟基数目减少, 增加了活化剂的相应基团, 它在有机介质中的分散性明显好转。用活化粉煤灰作聚氯乙烯和橡胶的填料, 制成试样。测试结果表明, 与未活化的粉煤灰相比, 各种性能均明显改善, 除橡胶磨耗减量质量有待进一步提高外, 其余各项指标均达到和超过有关标准。因此, 这是利用再生资源, 降低复合材料成本, 保护环境的一种新途径。

关键词 粉煤灰, 表面改性, 复合材料。

粉煤灰是数量巨大的固体废物, 我国每年排放近五千万吨, 仅 20% 左右的粉煤灰得到了利用, 而且主要用于建材工业。其余的则堆积或直接排放。这不仅占用大量土地, 而且严重地污染环境。粉煤灰的主要成分是硅、铝的氧化物(其重量百分含量一般在 70—80%), 具有良好的分散性、耐磨性、耐热性及物化稳定性。是复合材料填充剂的潜在资源。但是, 粉煤灰是无机极性物质, 它与有机组分不相容, 两者间缺乏化学键力, 因而限制了它的使用。特别是在高分散度和超细微化的情况下, 复合材料各组分间产生强烈的界面效应, 高超的表面 Gibbs 函数使得各组分间不相容和不稳定的程

度加剧, 从而严重影响材料的性能。如能用化学键力将复合材料各组分键合起来, 必将显著提高材料的性能。利用表面改性的方法可同时解决上述两个难题。本文对粉煤灰的表面改性进行了初步研究。并用活化粉煤灰制成复合材料。为强化材料, 降低成本, 充分利用粉煤灰资源开辟了新的途径。

一、实 验

1. 试样和试剂

使用株洲电厂磨细至 300 目的粉煤灰, 其组成如表 1。

活化剂有 H-NA 型、G-R 型和 H-R 型, 自

表 1 株洲电厂粉煤灰化学成分

成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	烧失量
含量 (Wt%)	40—60	23—30	3—5	1.5—2.5	1.15	1.2	0.5—1	微量	8—15

己合成; 树脂酸, 为试剂; 南大-42、南大-73, 为江苏省江宁县偶联剂化工厂产。

2. 活化

H-NA 型、G-R 型和树脂酸采用湿法活化。用正交设计的实验方法确定其活化条件为: 常温下水和粉煤灰以 3:1 的重量比形成混合液, 一次或分批加入定量的活化剂, 在充分搅拌下反应 30 分钟。其余三种用干法, 即选择合

适的溶剂将活化剂完全溶解并稀释, 用喷雾法将其均匀地喷洒在粉煤灰中, 充分搅拌后在选定的温度下活化反应 1—2 小时。

3. 主要仪器和设备

粉煤灰与有机物混合体系粘度用 NDJ-2G 型旋转粘度计(上海天平仪器厂)测定。IR 和

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1991 年 10 月 30 日

TDA 分析由湖南大学测试中心进行。活化粉煤灰作 PVC 填料实验及其性能测试由长沙塑料厂质检科进行。活化粉煤灰作橡胶制品及性能测试由湖南省橡胶制品质量监督检验站进行。

二、结果与讨论

1. IR 和 TDA 分析

IR 结果表明,粉煤灰经活化剂改性后,表面的羟基数目明显减少,增加了与各种活化剂相应的有机基团的吸收峰,有 Si-O-C 和 Al-O-C 键存在,表明有机基团确实与表面的羟基反应而键合在粉煤灰表面上。各种活化的粉煤灰在 TDA 分析中都有热分解峰出现。

2. 活化剂最佳用量

为找出活化剂的最佳用量,测定了各种活化粉煤灰与液体石蜡混合体系的粘度,并作成图。其曲线拐点处的活化剂用量即为最佳用量。实验测得各活化剂最佳用量分别为: H-NA 型 8.7%, G-R 型 1%, H-R 型 0.8%, 树脂酸 0.7%,

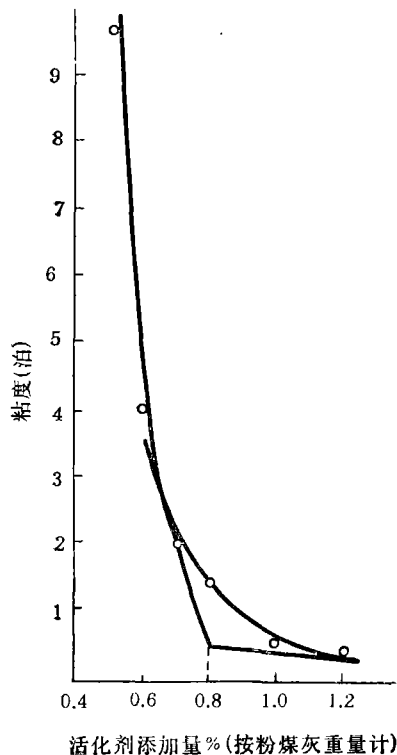


图1 粉煤灰-液体石蜡混合体系粘度与 H-R 添加量的关系
(粉煤灰/液体石蜡 = 0.9(W))

南大-42 和南大-73 为 0.6%。图 1 为粉煤灰-液体石蜡混合体系粘度与 H-R 型活化剂添加量的关系。从图中可以看出,随着活化剂用量的增加,混合体系粘度先是急剧下降,然后曲线经过一个拐点后,体系粘度随活化剂用量的增加变化不大。这是因为,开始随活化剂用量的添加,粉煤灰颗粒表面逐渐被活化剂分子覆盖,其表面逐渐由亲水性向亲油性过渡,引起体系粘度急剧下降,当活化剂加到一定量时(曲线的拐点处),粉煤灰表面已基本被活化剂所饱和,再增加活化剂用量,对体系粘度影响不大。因此,拐点处的活化剂用量为最佳用量。

3. 活化粉煤灰在有机介质中的分散性

图 2 绘出了未活化粉煤灰和三种活化粉煤灰与液体石蜡混合体系粘度的变化曲线。未活化的粉煤灰表面是亲水的,在有机介质中不易分散,它和有机介质混合体系的粘度随着其含量的增加而急剧增大。改性后的粉煤灰表面呈亲油性,在有机介质中易分散,其混合体系的粘度随粉煤灰含量增加而上升的趋势大为减缓,其中以 H-R 型活化剂活化的粉煤灰尤为突出。

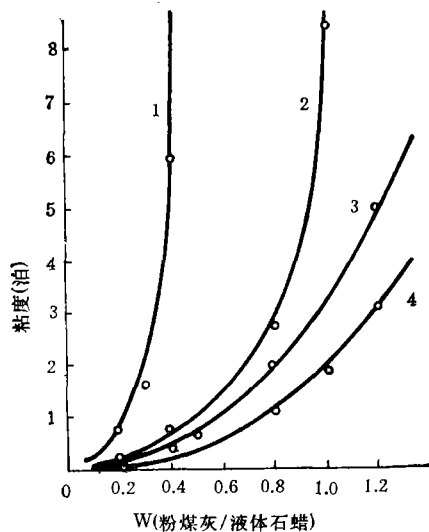


图2 不同粉煤灰在液体石蜡中的分散效果
1.未活化 2.树脂酸 3.H-NA 4.H-R

4. 活化粉煤灰填充的聚氯乙烯

用活化粉煤灰代替现行的轻质碳酸钙作软聚氯乙烯的填料,其配方如表 2,性能如表 3。

由表 3 看出,若保持原有的(轻质碳酸钙)

表 2 聚氯乙烯薄膜的配方

PVC	DOP	浆 PbSt	浆 BaSt	填 料
100	45	6	6	变量

表 3 PVC 薄膜试片物理机械性能试验结果

试 样			经 1% H-G 改性处理				经 0.7% H-NA 改性处理			
			填充 15 份		填充 10 份		填充 10 份		填充 15 份	
项 目	单位	指标	纵	横	纵	横	纵	横	纵	横
抗张强度	N/cm ²	≥1300	1467.5	1100.4	1728.2	1401.2	1677.2	1337.5	1504.7	1096.4
相对伸长率	%	≥200	242	226	278	257	270	270	232	242
热 耗	%	≤5	0.9		0.72		0.66		1.45	
直角撕裂强度	N/cm	≥350	424.6	481.4	578.2	570	512.7	558	377.3	404.2

表 4 橡胶试样性能测试结果

试 样		未活化粉煤灰		H-NA 活化粉煤灰		H-R 活化粉煤灰	
实验条件	室温(℃)	25		23.5		23.5	
	相对湿度(%)	55		70		70	
实验项目	时间(min)						
	指标*	35	45	35	45	35	45
硬度(邵尔)		60	60	57	57	57	57
300% 定伸应力(mPa)		2.47	2.43	2.72	2.55	3.42	3.11
扯断伸长率(%)	≥450	530	520	640	640	640	630
扯断永久变形(%)		17	19	27	26	35	32
密度(g/cm ³)		1.30		1.26		1.27	
拉伸强度(mPa)	≥14.70	6.76	6.25	15.38	14.57	17.74	16.18
磨耗减量(cm ³ /1.61km)	≤1.5		3.14		2.45		2.02

* 橡胶行业部颁标准指标

填充量(10 份),各项性能均达质量要求。若在原填充量的基础上增加 50% (填充 15 份),除横向抗张强度外,其余也符合要求。

5. 活化粉煤灰填充的橡胶制品

用活化粉煤灰等量代替现行的活化碳酸钙作橡胶(烟片胶)的填料,制样测试其性能,结果如表 4。

三、结 论

活化剂含有多种官能团,它能与粉煤灰表面上的羟基反应,形成 Si-O-C 和 Al-O-C 键,

牢固地结合在表面上,显著降低表面 Gibbs 函数,增强复合材料的稳定性和相容性。活化剂中还含有双键、胺基和异氰酸基等官能团,能与橡胶、树脂和塑料等有机成分反应,用化学键把无机和有机组分牢牢地化合为一个整体,既能增加无机组分的用量,又能提高复合材料性能,是强化材料、降低成本、利用再生资源和保护环境的有效途径。

致谢 环境工程系 90 届毕业生郑文先、曾玉凤、李林平参加了部分实验工作。

(下转第 66 页)

表 2 样品回收试验结果

编号	样品来源	样品原含量(μg)		加入氮量(μg)		测得氮量(μg)		回收率(%)	
		NO_3^--N	NO_2^--N	NO_3^--N	NO_2^--N	NO_3^--N	NO_2^--N	NO_3^--N	NO_2^--N
1#	山泉水	0.078	0.011	0.10	0.010	0.185	0.022	107	110
				0.20	0.020	0.287	0.032	105	105
2#	小溪水	0.40	0.036	0.40	0.04	0.82	0.077	105	103
				0.80	0.08	1.19	0.119	99	104
3#	井水	0.91	0.097	1.0	0.10	1.90	0.192	99	95
				2.0	0.20	2.97	0.312	103	107

表 3 方法的精密度考查

编号	样品来源	测定结果的个别值 $x_i(\text{mg/L})$				平均值 $\bar{x}$		标准差 s		相对标准差 $cv\%$	
		NO_3^--N		NO_2^--N		NO_3^--N	NO_2^--N	NO_3^--N	NO_2^--N	NO_3^--N	NO_2^--N
1#	山泉水	0.073	0.081	0.010	0.011	0.078	0.011	0.00367	0.00074	4.70	6.76
		0.083	0.078	0.012	0.011						
		0.074	0.081	0.011	0.012						
		0.075	0.079	0.012	0.012						
2#	小溪水	0.39	0.40	0.036	0.035	0.40	0.036	0.0128	0.0016	3.20	4.45
		0.41	0.38	0.038	0.036						
		0.40	0.41	0.038	0.037						
		0.41	0.38	0.034	0.034						
3#	井水	0.92	0.91	0.094	0.097	0.91	0.097	0.0183	0.00288	2.01	2.97
		0.94	0.90	0.100	0.096						
		0.91	0.88	0.098	0.100						
		0.93	0.91	0.092	0.099						

(以 μg 计) $\text{Cl}^-(2)$, $\text{F}^-(2.5)$, $\text{MnO}_4^-(2)$ 也无影响。超过此量呈正干扰。卤素离子可用硫酸银予以除去。

10. 样品分析

取水样 100ml, 加适量硫酸银溶液(按测得的 Cl^- 含量)混匀后置暗处澄清。如需同时除去悬浮物则加入 2ml 氢氧化铝悬浮液, 之后再加入硫酸银溶液, 混匀, 放置澄清。将上清液通过 732 型阳离子交换树脂柱(柱高 6—8cm, 柱径 1.4cm, 流速 1—2ml/min)。弃去最初流出

的 20ml 后, 准确吸取适量流出液(体积不超过 2.5ml) 于 10 ml 容量瓶中, 按实验方法测定 NO_3^--N 和 NO_2^--N 。所得结果见表 2 和 3。

参 考 文 献

- 1 周天泽等. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1983, 15: 213
- 2 Marczenko *Crit. Z. Rev. Anal. Chem.* 1981. 11. 227
- 3 马钦科 Z 著; 郑用熙等译. 元素的分光光度测定. 北京: 地质出版社, 1983: 341
- 4 同 3. 第 339 页
- 5 国家环保局. 《水和废水监测分析方法》(第三版) 北京: 中国环境科学出版社, 1989, 第 261—262 页
- 6 沈钟, 邵长生等. 化学学报. 1991, 49(5): 446
- 7 章文贡, 陈田安, 陈文定. 中国塑料. 1988, 2(1): 23
- 8 杨俊华. 塑料科技. 1990, (6): 38
- 9 方宏庄. 重庆环境科学. 1990, 12(2): 44
- 10 吕瑶姣, 张季爽. 塑料科技. 1991, (3): 15
- 11 王振成. 固体废物处理及利用. 西安: 西安交通大学出

(上接第 47 页)

参 考 文 献

well as the operation conditions of the pond.

Key words: waste water, stabilization pond, anaerobic, biodegradation, benthic deposit.

Synthesis of 1-Hydroxypyrene and Its Identification.

Ma Jiang zhao (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp.27-30

A procedure for the preparation of 1-hydroxypyrene from pyrene was described. Its mass spectrum, nuclear magnetic resonance, infrared, ultraviolet and fluorescence spectra were determined. The results show that the compound thus prepared is a very pure product.

Key words: 1-hydroxypyrene, pyrene.

Research on Leaching Dynamics of Dimethypo in Soils.

Li Deping, Jin wei (Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008) *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp.31-34

With reference to OECD-Chemicals Testing Guidelines, laboratory experiments were carried out to examine the leaching dynamics of dimethypo in soils. The results suggest that dimethypo possesses a strong tendency of leaching. Thus, most of the pesticide can leach through the soil columns. With the continuous addition of leaching water, all the pesticide in soil columns can leach out. Soil properties did not show great influence on leaching, while flow rate and temperature exerted remarkable effect on leaching dynamics of dimethypo.

Key words: dimethypo, leaching test, dynamics.

Study on the Degradation of Hydrazine Hydrate in River Water.

Sun Hong et al. (Environmental Protection Monitoring Station of Benxi 118000): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 35-39

Laboratory studies and monitoring practice in a river demonstrate that the degradation of hydrazine hydrate can be described by the first-order reaction dynamics. Its degradation rate was found to be dependent on water temperature, microorganism, concentration of dissolved oxygen, pH and other conditions. The effect of temperature on the degradation rate could be expressed with the formula: $K_T = K_{20} \theta^{(T-20)}$. Calculation with computer shows that when $\text{pH} \approx 6$, then $K_{20} = 0.028 \text{ 1/h}$ and $\theta = 1.045$, when $\text{pH} \approx 8$, then $K_{20} = 0.021 \text{ 1/h}$, $\theta = 1.036$. The degradation coefficient of hydrazine hydrate measured in the experiment carried out in the river was equal to 0.3001/h.

Key words: hydrazine hydrate, degradation, first-order reaction dynamics

Oxidation Dephenolization of Waste Water Catalyzed by Horseradish Peroxidase

Hu Longxing et al. (Shanghai University of Technology 200072): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 40-44

The results of the study on oxidation dephenolization of waste water catalyzed by horseradish peroxidase show that for the treatment of waste waters containing only one of the three phenols (phenol, o-chlorophenol and o-aminophenol), the highest phenol removal efficiency can be reached at pH values around 7. It was also found that at low (4°C) and high (40°C) temperatures, the removal efficiencies reduced

by about 10%, and in the treatment of waste water containing more than one phenols, there existed synergistic effect among various phenols resulting in phenol removal efficiencies as high as 95%.

Key words: phenols, waste water treatment, horseradish peroxidase.

A Study on Modification of the Surface of Coal Ash.

Lü Yaojiao, Zhang Jishuang (Hunan University 410082): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4) 1992, pp.45-47

The modification of the surface of coal ash was achieved by treating the ash with six kinds of surfactants including H-NA, H-R through dry or wet processes of activation. Experiment results indicate that the number of hydroxyl group on the ash surface decreased while corresponding groups of activator increased resulting in the improvement of its property of dispersion in organic medium. The properties of processed PVC and rubber samples with the activated coal ash as filler were greatly improved compared with those products with untreated ash as filler. All the technical targets of the new products, except for the decrease of abrasive wear of rubber, which needs to be further improved, reached or surpass the relevant standards. No doubt, this is a new path for making use of the regenerated resource with the advantages of lowering the cost of composite material and protecting the environment.

Key words: coal ash, surface modification, composite material.

Taxonomic System for Environmental Science.

Wang Huijun, Chen Jingsheng (Center of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 48-51

A new and more reasonable taxonomic standard for environmental science is introduced based on the systematic analysis of the synthetic, integrate and inter-disciplinary character of the science and the forms and extent of the synthesis and integration. According to the new standard, environmental science can be regarded as an organic entirety composed of three levels of interrelated discipline groups.

Key words: taxonomic system, environmental science.

Application of Enzyme Immunoassay in Pesticide Analysis

Li Zhixiang, et al. (Institute of Agro-environmental Protection Tian Jing 300191): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 51-55

This paper introduces briefly the technique of Enzyme Immunoassay and its application in pesticide analysis. The basic types, principles, procedures of development and the prospect of future application and further advancement of Enzyme Immunoassay were discussed.

Key words: pesticides, enzyme immunoassay.

Application of Micronucleus Test in Vicia Faba Root Tips in the Rapid Detection of Mutagenic Environmental Pollutants.

Ruan Cuicai, Liang Yu-an, Liu Jinling et al. (Guangxi Cancer Institute, Nanning 530027): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1992, pp. 56-59

Micronucleus test in *vicia faba* root tips was performed for