

粉煤灰表面无机改性及填充尼龙 6 性能

姚国鑫, 王彩丽, 王斌, 秋颖, 王志学, 杨润全

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 通过非均匀形核法在粉煤灰表面包覆纳米氢氧化镁对其进行了无机改性, 探究了不同氢氧化镁包覆量 ($m_{\text{Mg}(\text{OH})_2}/m_{\text{粉煤灰}}$) 对复合粉体包覆效果的影响。采用 SEM、XRD、FTIR、TG 对复合粉体的结构、表面官能团、形貌和稳定性进行了表征。将复合粉体填充尼龙 6 制备了尼龙 6 复合材料, 并对复合材料的力学性能、热变形温度、熔融指数、阻燃性能进行了测试。结果表明, 当包覆量为 70% 时, 粉煤灰表面包覆了形貌规整、尺寸均匀的纳米氢氧化镁, 复合粉体比表面积从 $1.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $56.62 \text{ m}^2/\text{g}$ 。尼龙 6 复合材料的力学性能和阻燃性能都较纯尼龙 6 都有所提高。粉煤灰基复合粉体可以代替纯氢氧化镁填充尼龙 6, 并且可以解决粉煤灰和纯氢氧化镁单独作填料时相容性和分散性差的问题。

关键词: 粉煤灰; 氢氧化镁; 尼龙 6; 阻燃性能; 力学性能

doi:10.12476/kczhly.202209060573

中图分类号: TD984 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0026-07

引用格式: 姚国鑫, 王彩丽, 王斌, 等. 粉煤灰表面无机改性及填充尼龙 6 性能[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 26-32.

YAO Guoxin, WANG Caili, WANG Bin, et al. Surface inorganic modification of fly ash and its properties in filling nylon 6[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 26-32.

粉煤灰是煤炭经过高温燃烧产生的固体废弃物之一。我国的煤炭消费量和随之产生的固体废弃物总量均居世界首位, 其中粉煤灰约占 67%~90%^[1]。粉煤灰已然成为我国最大的单一固体污染源, 因其含有多种有害微量元素且易形成扬尘, 如果任由随意堆放、粗放利用将造成严重的大气、土壤和水体污染^[2]。出于环境保护和提高资源综合利用率的目的, 粉煤灰的高值化利用研究是十分必要的^[3]。

近年来, 由于粉煤灰来源广泛、流动性好、无毒且刚性较大, 因此常被用作无机填料来增强聚合物的力学性能、降低成本^[4]。但粉煤灰表面光滑粗糙度低、比表面积小且硬度较大 (莫氏硬度 5~7), 单独作填料时与聚合物相容性差且加工时对设备磨损严重。为了解决以上问题, 进一步提

高粉煤灰综合利用率, 一些学者对粉煤灰进行了表面包覆改性研究。YANG 等^[5]通过在粉煤灰表面包覆碳酸钙进行无机改性, 提高了其表面粗糙度、降低了加工磨耗、改善了粉煤灰和聚合物基体的相容性; WANG 等^[6]采用硅酸铝对粉煤灰进行无机改性, 增大了复合粉体的比表面积, 改善了填料和基体的界面结合度。以上研究为粉煤灰表面改性填充聚合物提供了经验。纳米氢氧化镁由于无卤, 阻燃、硬度低、白度高而被用来填充聚合物。课题组前期等通过在粉煤灰表面包覆氢氧化镁增大了其表面粗糙度, 降低了磨耗, 但不同氢氧化镁包覆量对粉煤灰基复合粉体的结构、表面官能团和形貌以及复合粉体填充尼龙 6 性能尚未探明清楚, 基于此, 以粉煤灰为载体, 采用非均匀形核法, 在其表面成功包覆纳米氢氧化镁

收稿日期: 2022-09-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51804214)

作者简介: 姚国鑫 (1997-), 男, 硕士, 研究方向为矿物材料。

通信作者: 王彩丽 (1984-), 女, 副教授, 研究方向为矿物材料。

对其进行无机改性，并将复合粉体填充到尼龙6中，对复合材料的力学性能和阻燃性能进行探究。

1 实验

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 实验原料

粉煤灰，化学成分质量分数分别为： SiO_2 (51.85%)、 Al_2O_3 (37.06%)、 Fe_2O_3 (2.37%)、 Ti_2O (1.32%)、 CaO (3.04%)、 MgO (1.13%)、 K_2O (1.36%)、 Na_2O (.691%)；尼龙6(牌号YH800)；NaOH，分析纯； MgCl_2 ，分析纯。

1.1.2 实验仪器

发射扫描电子显微镜 (TESCAN MIRA4 型)；X 射线衍射仪 (MiniFlex600 型)；傅里叶变换红外光谱仪 (TENSOR27 型)；热重分析仪 (HCT-1 型)；热变形试验机 (ZWK1000 型)、摆锤式冲击试验机 (ZBC8500 型)、电子万能试验机 (C43.50 型)、熔融指数仪 (ZRZ2452 型)；极限氧指数测试仪 (XWR-2046 型)。

1.2 复合粉体及尼龙6复合材料制备方法

粉煤灰在马弗炉中 $815\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后按 1:5 固液比配置浆料；配置一定浓度的 MgCl_2 溶液 and NaOH 溶液，分别按照 5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70% 包覆量匀速滴加至粉煤灰浆料中， $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热；滴加完毕，调节 pH 值至 10，继续反应 90 min 后，陈化、过滤、干燥、打散，获得不同包覆量的复合粉体，分别记作复合粉体 1~8；将尼龙 6 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱里干燥 24 h，然后分别将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、粉煤灰、复合粉体 8 以 5% 的质量分数与尼龙 6 在双螺杆挤出机上共混，喂料速度为 15 r/min。混合挤出造粒后在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱里干燥 24 h 后在微型注塑机上进行注塑，得到测试用样条。

1.3 样品表征与性能测试

采用发射扫描电子显微镜观察复合粉体的微观形貌和尼龙 6 复合材料断面形貌；采用 X 射线衍射仪测试粉煤灰及复合粉体的物相组成；采用傅里叶变换红外光谱仪测试粉煤灰及复合粉体表面官能团；采用热重分析仪测试复合粉体稳定性。

根据 GB/T 1634.1—2004，在热变形试验机上以 $120\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的升温速率，0.45 MPa 的负荷测试热变形温度；根据 GB/T 1040—92，分别以 50、

2 mm/min 的速度在电子万能试验机上测试拉伸强度和弯曲强度；根据 GB/T 1043—93 标准，在摆锤式冲击试验机上测试冲击韧性 (缺口为 2 mm)；根据 GB/T 3682—2000 标准， $240\text{ }^\circ\text{C}$ 下在熔融指数仪上测试熔融指数；根据 GB/T 2406—80 标准，在极限氧指数测试仪上测试极限氧指数。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰及其复合粉体的表征

2.1.1 粉煤灰及其复合粉体的 XRD

图 1 为粉煤灰和不同包覆量复合粉体的 X 射线衍射图。图 1(a)~(i) 依次为粉煤灰、复合粉体 1~8。使用 Jade 软件进行物相分析，从曲线 a 可以看出粉煤灰经煅烧后的主要晶相物质为莫来石 ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{1.2})\text{O}_{9.6}$)，卡片号：NO.79~1276；石英 (SiO_2)，卡片号：NO.86~2333，其中莫来石的特征峰十分显著，说明莫来石结晶度很高。此外，图谱中还含有微弱赤铁矿的衍射峰，说明粉煤灰中含有少量赤铁矿^[7]。对比曲线 a~e 发现，当包覆量低于 30% 时，未出现新的特征峰，且粉煤灰特征峰的位置没有发生偏移，说明包覆后粉煤灰的主要晶相成分没有发生变化。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征峰没有出现，可能是溶液中的 NaOH 与粉煤灰中的 Si、Al、O 等元素反应生成硅铝酸盐，导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 较难生成。当包覆量大于等于 40% 时，曲线 f、g、h、i 在 $2\theta=18.5^\circ$ 、 38.2° 、 50.9° 、 58.8° 出现大量显著而尖锐的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征峰，这与文献报道的结果相一致^[8]。从左到右晶面依次为 (01)、(101)、(102)、(110)，其中 (101) 晶面峰形最尖锐，说明此方向晶面完整，结晶度高，粉煤灰表面成功包覆了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

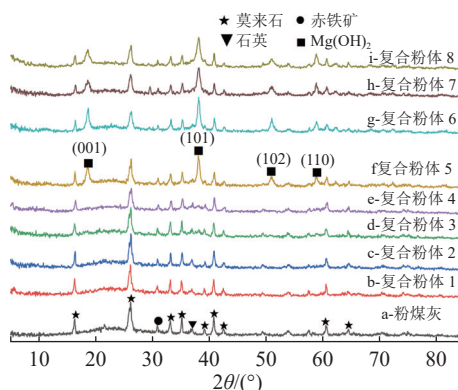


图1 粉煤灰、复合粉体 1~8 的 XRD
Fig.1 XRD of fly ash, composite 1~8

2.1.2 粉煤灰及其复合粉体的 FTIR

采用 FTIR 对粉煤灰及复合粉体 1~8 进行表征, 结果见图 2。图 2 中曲线 a~i 分别是粉煤灰、复合粉体 1~8 的 FTIR。曲线 a 中波数 3 447 和 1 636 cm^{-1} 处分别为粉煤灰中 O-H 的伸缩振动和弯曲振动特征吸收峰, 说明粉煤灰中含有大量的 Si-OH; 波数 1 073 cm^{-1} 和 559 cm^{-1} 处分别是 Si-O-Si 非对称伸缩振动和 Si-O 弯曲振动特征吸收峰^[9]。波数 3 696 cm^{-1} 处为 O-H 反对称伸缩振动特征吸收峰, 对比曲线 b 到 i 可以看出随着包覆量的增加, 峰强逐渐增大, 当包覆量达到 40% 及以上时, 峰变得锐而窄, 是典型的氢氧键, 说明粉煤灰表面包覆了较多的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。波数 1 423 cm^{-1} 处为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中 O-H 的弯曲振动峰, 且峰强随着包覆量的增大逐渐增强, 当包覆量低于 30% 时几乎看不到此峰的存在, 这可能是因为当包覆量较低时, 溶液中 Mg^{2+} , OH 浓度较低, 形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 物质的量较少, 这与图 1 表征结果相对应。波数 559 cm^{-1} 处的峰强则随着包覆量的增加逐渐减弱, 表明 Si-O 发生断裂, 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间形成 Si-O-Mg-OH。

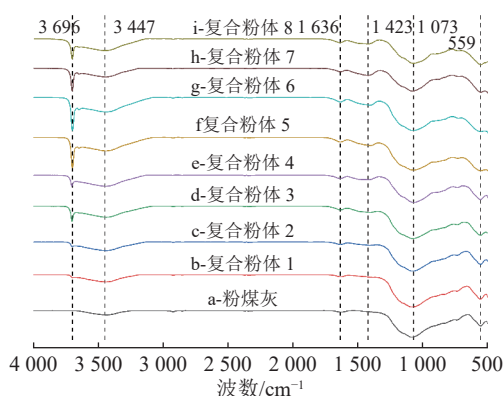


图 2 粉煤灰、复合粉体 1、2、3、4、5、6、7、8 的红外图谱

Fig.2 FTIR of fly ash, composite 1,2,3,4,5,6,7 and 8

2.1.3 粉煤灰及其复合粉体的 SEM

图 3(a) 和 (b) 为粉煤灰煅烧后的扫描电镜图, 由图可看出粉煤灰经过 815 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后球形度未发生较大变化, 平均粒径 1.2~2.0 μm 左右。在微珠表面可以看到有棒状物裸露, 结合图 1 分析可知为莫来石, 这说明粉煤灰经高温煅烧后非晶态物质减少, 结晶度变高。图 3(c) 为 5% 包覆量的复合粉体形貌图, 部分微珠表面不均匀地包覆了粒子, 粗糙度变大, 大多数微珠依旧表面光

滑, 说明当包覆量较低时 (5%), 粉煤灰表面不能均匀包覆 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。图 3(d) 为 10% 包覆量的复合粉体形貌图, 由图可看出在包覆量增大后, 微珠表面包覆的物质增多, 但出现了沉淀聚集现象, 这是因为反应过程中溶液浓度分布不均匀, 部分离子还未接触到粉煤灰就发生反应生成沉淀, 在沉淀浓度较高的地方就形成了团聚。图 3(e)、(f)、(g) 分别为 20%、30%、40% 包覆量的复合粉体形貌图, 可以看出随着包覆量的提高, 游离的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 逐渐减少。图 3(g) 包覆量为 40% 时出现

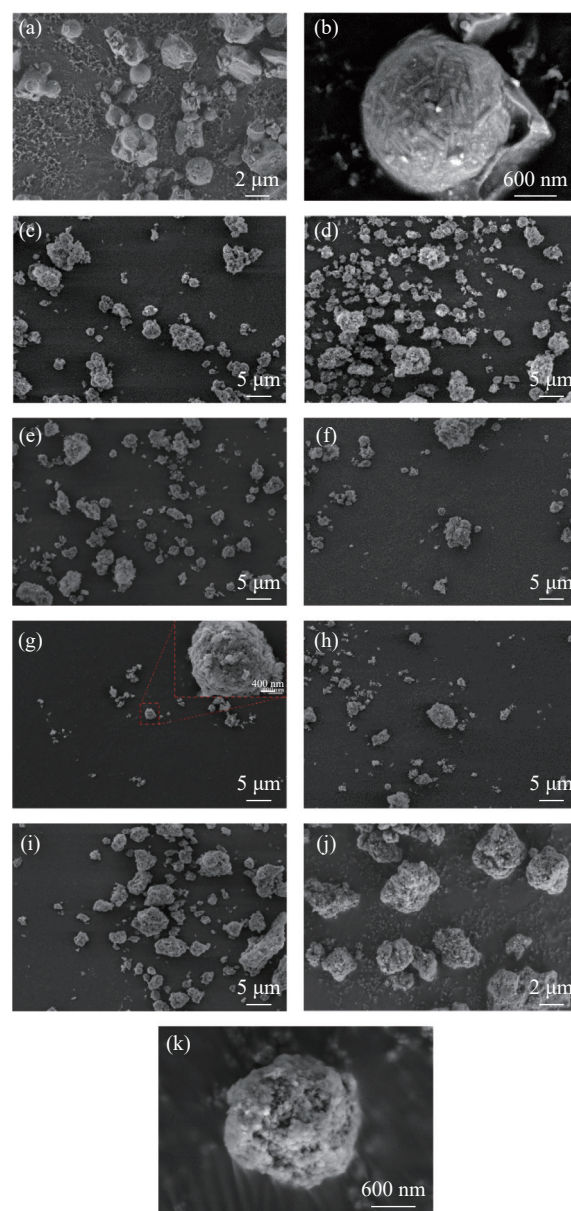


图 3 粉煤灰 (a) (b)、复合粉体 1(c)、2(d)、3(e)、4(f)、5(g)、6(h)、7(i)、8(j) (k) 扫描电镜

Fig.3 SEM of fly ash (a) (b), composite 1 (c), 2 (d), 3 (e), 4 (f), 5 (g), 6 (h), 7 (i) and 8 (j) (k)

了球状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。图 3(h)、(i)、(j)、(k) 分别为 50%、60%、70% 包覆量的复合粉体形貌图，原本清晰可见的球形微珠逐渐变成了表面不规则的多面体，这是因为随着包覆量的提高，包裹在粉煤灰表面的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 增加，包覆面积增加，包覆层增厚，且出现多层包覆现象，随着搅拌的进行，外包覆层由于与基体结合力较小，容易散落在溶液中，形成不均匀聚集。此外，由于包覆层没有形成连续平滑的膜层，复合粉体表面变得更粗糙，有利于解决粉煤灰做填料时表面光滑，不易与基体结合的问题。包覆后粉煤灰比表面积由 $1.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $56.62 \text{ m}^2/\text{g}$ ，提高了复合粉体与聚合物的结合度。

由以上分析可知，当包覆量为 40%~70% 时，粉煤灰表面皆能成功负载纳米氢氧化镁，但通过 SEM 观察微观形貌发现，包覆量为 70% 时，包覆最完全，形貌较佳，所以选择 70% 包覆量的复合粉体 8 进行后续实验。

2.1.4 复合粉体的热稳定性

为了探究复合粉体的热稳定性，对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和复合粉体 8 进行热重测试，其结果见图 4。图 4(a) 为两种粉体的 TG 曲线，由图 4(a) 可知， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 330~420 °C 范围内出现了大幅度失重，这是因为随着温度的升高， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 达到分解温度，生成大量结晶水和 MgO ，结晶水气化蒸发，致使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 快速失重约 24.4%。420 °C 以后分解速度平缓，直到 600~700 °C 出现小幅度失重。这是因为在分解后期随着温度上升， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面的 MgO 晶核聚集并缓慢生长，导致 MgO 膜厚度增加，阻碍了生成的水在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的蒸发，使得这一过程分解缓慢；当温度达到 700 °C 以后， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量变化趋于稳定，接近稳定恒重，这表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 已分解为稳定不燃的 MgO ，且质量分数约占原 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 65.1%，有助于在作阻燃剂时促进成炭。复合粉体 8 的失重温度范围和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的大致相同，这说明主要是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组分发生了分解。对比两条曲线发现，在相同温度下复合粉体 8 的失重率要略大于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，表明复合粉体 8 中粉煤灰促进了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组分的分解。图 4(b) 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和复合粉体 8 的 DTG 曲线，由图 4 可知， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 394.1 °C 时分解速率最快，复合粉体 8 在 362.4 °C

分解速率达到峰值。相比之下，复合粉体 8 作为阻燃剂时能提前介入，防止火势的进一步发展蔓延。

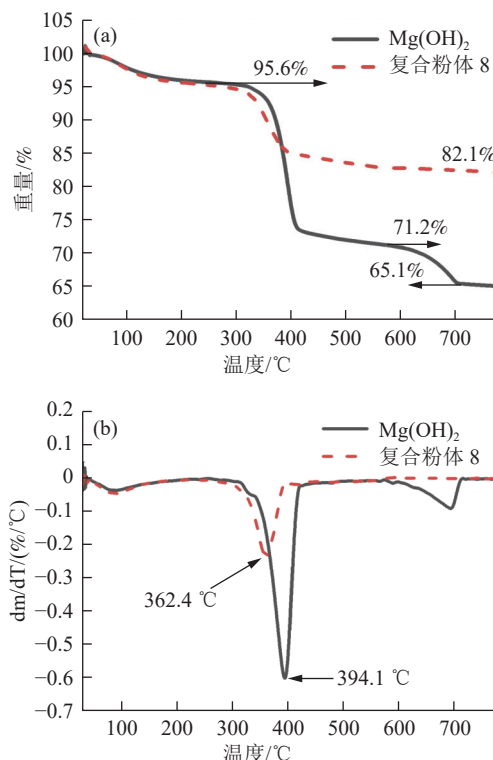


图4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和复合粉体 8 的 TG-DTG 曲线
Fig.4 TG-DTG curves of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and composite 8

2.2 复合粉体填充尼龙6性能研究

2.2.1 复合粉体填充尼龙6力学和阻燃性能

将复合粉体 8 按照 5% 质量分数与尼龙 6 在双螺杆挤出机中共混注塑，制备尼龙 6 复合材料，同理制备得到纯尼龙 6、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /尼龙 6、粉煤灰/尼龙 6 样品。对以上样品进行缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量、热变形温度、熔融指数、极限氧指数测试，测试结果见表 1。由表 1 可知，纯尼龙 6 缺口冲击强度为 9.7 kJ/m^2 ，填充 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后，复合材料缺口冲击强度为 4.34 kJ/m^2 ，比纯尼龙 6 降低 5.36 kJ/m^2 ，填充粉煤灰后，缺口冲击强度降低 3.68 kJ/m^2 ，然而复合粉体 8 作填料时，复合材料的缺口冲击强度为 11.08 kJ/m^2 ，较前三者都有提高。上述结果表明当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或粉煤灰单独填充尼龙 6 时，由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在基体中分散性较差，易团聚，从而形成应力集中点，粉煤灰在聚合物中相容性较差，都会导致填充后的复合材料韧性变差，反而当复合粉体 8 进行填充时，在克服以上两个缺点的基

础上提高了复合材料的韧性。当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、粉煤灰、复合粉体 8 分别填充尼龙 6 时, 复合材料的拉伸强度都高于纯尼龙 6, 这说明刚性粒子填充尼龙 6 时, 在复合材料中可以充当物理交联点的角色, 分担来自外界的拉伸应力, 提高基体承受外界载荷的能力^[10]。此外, 当复合粉体 8 作填料时, 复合材料的弯曲强度和弯曲模量要略低于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和粉煤灰单独作填料时的性能指标, 但是三种不同的填料对尼龙 6 复合材料的弯曲强度和弯曲模量的影响趋势是一致的, 即两种指标都要优于纯尼龙 6, 这说明三种填料均能提高复合材料的刚性, 改善其力学性能。以上分析表明, 复合粉体 8 填充尼龙 6, 不会劣化基体材料的力学性能, 而且可以在一定程度上改善 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和粉煤灰作填料时分散性和相容性较差的情况。由表 1 还可知, 纯尼龙 6 热变形温度为 120.2 °C, 填充 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、粉煤灰及复合粉体 8 后, 热变形温度分别提高了 29.2、46.9、32.5 °C。高分子材料的热变形温度主要受到分子链间的相对运动影响, 当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、粉煤灰、复合粉体 8 作填料时, 会对尼龙 6 分子链起到约束作用, 使复合材料内部摩擦力增大, 填料粒子附近的尼龙 6 分子运动受到阻碍, 从而提高复合材料的热变形温度, 改善其耐热性能, 拓展其在电子、汽车等领域的应用^[11]。

表 1 纯尼龙 6 及其复合材料的力学和阻燃性能
Table 1 Mechanical and flame retardant properties of pure nylon 6 and its composites

样品	纯尼龙 6	粉煤灰填充尼龙 6	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充尼龙 6	复合粉体 8 填充尼龙 6
缺口冲击强度/(kJ/m ²)	9.70	6.02	4.34	6.05
拉伸强度/MPa	61.1	69.2	73.1	71.3
弯曲强度/MPa	83.3	110.2	107.4	90.8
弯曲模量/MPa	2 452	2 735	2 725	2 467
热变形温度/°C	120.2	167.1	149.4	152.7
极限氧指数/%	21.0	22.8	22.4	24.6
熔融指数/(g/min)	2.54	1.88	1.53	2.43

为了研究尼龙 6 复合材料的加工流动性, 对制得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /尼龙 6、粉煤灰/尼龙 6、复合粉体 8/尼龙 6、纯尼龙 6 进行熔融指数测试。由表 1 可知, 纯尼龙 6 的熔融指数为 2.54 g/min, 填充 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、粉煤灰以及复合粉体后, 其熔融指数分别为 1.53、1.88、2.43 g/min, 这表明三种填

料均对尼龙 6 分子链的流动有一定的阻碍作用, 使复合材料体系的黏度提高, 降低材料流动性, 有助于熔体的挤出加工和快速成型。

为了探究尼龙 6 复合材料的阻燃性能, 对纯尼龙 6、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /尼龙 6、粉煤灰/尼龙 6、复合粉体 8/尼龙 6 进行极限氧指数测试。由表 1 可知, 与纯尼龙 6 相比, 其余三种复合材料的极限氧指数分别提高 1.4%、1.8%、3.6%, 这表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、粉煤灰、复合粉体 8 单独作填料时都可以改善尼龙 6 复合材料的阻燃性能, 但相比之下复合粉体 8/尼龙 6 的阻燃效果较佳。

综上所述, 复合粉体 8 可以代替 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充尼龙 6, 且不会劣化基体力学性能, 使粉煤灰和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 单独填充尼龙 6 时磨耗大、分散性和加工性差的情况得到改善。

2.2.2 复合粉体填充尼龙 6 拉伸断面 SEM

为了探究复合粉体 8 作填料时增强尼龙 6 机理, 对纯尼龙 6、粉煤灰/尼龙 6、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /尼龙 6、复合粉体 8/尼龙 6 复合材料的拉伸断面进行 SEM 表征。结果见图 5, 图 5(a) 为纯尼龙 6 拉伸断面图, 纯尼龙 6 的拉伸断裂面较粗糙, 裂纹呈层状分布, 间接表明纯尼龙 6 发生韧性断裂; 图 5(b) 为粉煤灰填充尼龙 6 后拉伸断面 SEM 图, 经过粉煤灰填充后的复合材料拉伸断面裂纹变得细小, 断面形貌粗糙度降低, 还可以观察到裸露在表面的煅烧粉煤灰颗粒和颗粒被拔出后留下的孔洞。由于粉煤灰与基体尼龙 6 界面间黏结力很弱, 相容性较差, 降低了尼龙 6 分子链排列的有序性, 当复合材料受到外界拉力时, 容易发生脆性断裂。图 5(c) 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充尼龙 6 后拉伸断面 SEM 图, 经过 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充后的复合材料的拉伸断面粗糙度很大, 并伴有条状撕裂, 说明复合粉体发生了塑性断裂。此外, 断面处还有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的絮状团聚, 表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在尼龙 6 基体中没有均匀分散。图 5(d) 为复合粉体 8 填充尼龙 6 后拉伸断面 SEM 图, 经过复合粉体 8 填充后的复合材料拉伸断面存在带状分布的褶皱裂纹, 这表明复合材料受力发生了塑性撕裂, 均匀分布的褶皱裂纹在材料受力发生形变时可以起到柔性缓冲层的作用, 并引发银纹效应, 分散和传递来自外界的能量载荷和拉伸应力, 从而使复合材料的韧性得到增强。此外, 复合粉体 8 的比表面积较 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

有大幅提高,增强了填料颗粒和聚合物之间的相互作用,从而增强了尼龙6力学性能。

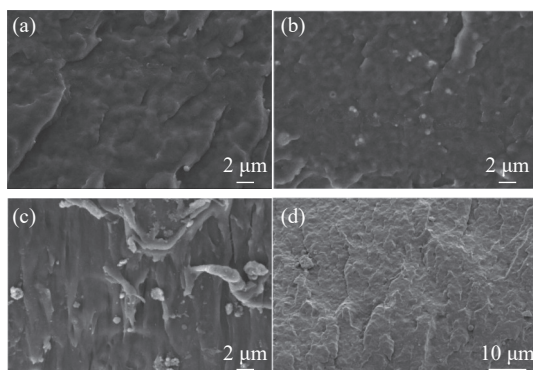


图5 纯尼龙6(a)、粉煤灰/尼龙6(b)、Mg(OH)₂/尼龙6(c)、复合粉体8/尼龙6(d)的拉伸断面SEM

Fig.5 SEM of tensile section of pure nylon 6 (a), fly ash/nylon6 (b), Mg(OH)₂/nylon 6 (c), composite 8/nylon 6 (d)

3 结 论

(1) 随着包覆量的增加,粉煤灰表面逐渐包覆了形貌良好,粒径均匀的纳米氢氧化镁,当包覆量为70%时,包覆效果较佳,比表面积从1.72 m²/g增大到56.62 m²/g。

(2) 复合粉体8填充尼龙6后,复合材料的冲击强度、拉伸强度、弯曲模量、弯曲强度、热变形温度、极限氧指数较纯尼龙6分别提高1.38 kJ/m²、10.2 MPa、15 MPa、7.5 MPa、32.5 °C、3.6%。Mg(OH)₂单独填充尼龙6时易团聚,加工流动性差的情况得到了改善。

(3) 复合粉体的峰值分解温度较Mg(OH)₂降低31.7 °C,有利于提前介入,阻止火势进一步蔓延。

参考文献:

- [1] 王建新,李晶,赵仕宝,等.中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J].硅酸盐通报,2018(12):3833-3841.
WANG J X, LI J, ZHAO S B, et al. Research progress and prospect of resource utilization of fly ash in China[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018(12):3833-3841.
- [2] 王腾飞,张金山,李侠,等.碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展[J].矿产综合利用,2019(1):16-21.
WANG T F, ZHANG J S, LI X, et al. Research progress of extracting alumina in alkali method from high- alumina coal fly

ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):16-21.

[3] 胡锐,程飞飞,岑对对,等.矿物功能材料的发展现状、问题及趋势[J].矿产综合利用,2019(3):1-6.

HU R, CHENG F F, CEN D D, et al. Development situation, problems and trends of mineral functional materials[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):1-6.

[4] 魏雅娟,王群英,李小江.不同种类粉煤灰对丁苯橡胶补强性能的对比研究[J].矿产综合利用,2019(1):88-91.

WEI Y J, WANG Q Y, LI X J. Study on performance of styrene butadiene rubber reinforced by different type fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):88-91.

[5] 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(1-3):276-282.

[6] 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.

[7] 李沛伦,胡真,王成行,等.酸改性粉煤灰的制备及其降解选矿废水COD研究[J].矿产综合利用,2019(2):103-108.

LI P L, HU Z, WANG C X, et al. Experimental study on preparation of acid modified fly ash and its degradation of COD in mineral processing wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):103-108.

[8] JIN D L, GU X Y, YU X J, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal Mg(OH)₂ nano-flake as a flame retardant[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008(3):962-965.

[9] WANG C L, WANG D, YANG R Q, et al. Preparation and electrical properties of wollastonite coated with antimony-doped tin oxide nanoparticles[J]. *Powder Technology*, 2019(342):397-403.

[10] LIANG J Z. Tensile and flexural properties of polypropylene composites filled with highly effective flameretardant magnesium hydroxide[J]. *Polymer Testing*, 2017(60):110-116.

[11] 赵青,刘姗姗,徐斌,等.聚乙烯/尼龙6/氯化钙复合材料的制备与性能[J].塑料工业,2017(9):103-105+151.

ZHAO Q, LIU S S, XU B, et al. Preparation and properties of PE/PA6 /CaCl₂ composites[J]. *China Plastics Industry*, 2017(9):103-105+151.

Surface Inorganic Modification of Fly Ash and its Properties in Filling Nylon 6

YAO Guoxin, WANG Caili, WANG Bin, QIU Ying, WANG Zhixue, YANG Runquan
(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: Nano magnesium hydroxide was coated on the surface of fly ash by non-uniform nucleation method to carry out inorganic modification. The influence of different magnesium hydroxide coating amount ($m_{\text{Mg(OH)}_2}/m_{\text{fly ash}}$) on the coating effect of composite powder was investigated. The structure, surface functional groups, morphology and stability of the composite powder were characterized by SEM, XRD, FTIR and TG. Nylon 6 composite was prepared by filling nylon 6 with composite powder. The mechanical properties, thermal deformation temperature, melt index and flame retardancy of the composite were tested. The results show when the coating content is 70%, the surface of fly ash is coated with nano magnesium hydroxide with regular morphology and uniform size, and the specific surface area of the composite powder increases from 1.72 m²/g to 56.62 m²/g. The mechanical properties and flame retardancy of nylon 6 composites are better than those of pure nylon 6. Fly ash-based composite powder can replace pure magnesium hydroxide to fill nylon 6, and solve the problem of poor compatibility and dispersion when fly ash and pure magnesium hydroxide are used as fillers alone.

Keywords: fly ash; magnesium hydroxide; Nylon 6; flame retardancy; mechanical properties

////////////////////////////////////
(上接第 10 页)

Fluoride Removal by Calcium-aluminum-cerium Ternary Composite: Adsorption Performances and Mechanism

LIU Yuqiu, GAO Zihang, ZHOU Hui, ZHANG Yongkui, WANG Yabo
(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract: Fluoride-containing industrial wastewater poses great threat to environmental safety and human health. In this study, calcium-aluminum-cerium ternary composite (CAC) was synthesized by co-precipitation method, and characterized by XRD, FTIR, N₂ adsorption, SEM, etc.. The performances and mechanisms of F⁻ adsorption by CAC were thoroughly investigated. Experimental results showed that weakly acidic environment (pH 5.0) was favorable for F⁻ removal by CAC adsorption. F⁻ adsorption by CAC was a spontaneous and endothermic process, which could be well described by the Langmuir model. The maximum adsorption capacity was calculated to be 56.28 mg/g, while the adsorption equilibrium reached at about 12 h. The pseudo-second-order kinetic model fitted the adsorption kinetic well. F⁻ adsorption was remarkably affected by the co-existing CO₃²⁻ and HCO₃⁻, while Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ influenced F⁻ adsorption little. Electrostatic attraction and ion exchange were considered to be the main adsorption mechanisms.

Keywords: ternary composite; rare earth; fluoride ion; adsorption; wastewater