

硅烷偶联剂改性粉煤灰的制备及表征

冉 岚¹ 刘少友²

(1.河南建筑职业技术学院,郑州 450064;2.湖南文理学院,常德 415000)

摘 要 利用硅烷偶联剂对粉煤灰表面进行接枝改性,使其与粉煤灰发生羟基化反应。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪等分析手段对改性前后粉煤灰进行表征。结果表明:改性粉煤灰的傅里叶红外光谱图中出现了新的特征峰,扫描电子显微镜观察到呈球形的改性粉煤灰表面被呈蠕虫状的硅烷偶联剂完全包覆。这些都说明硅烷偶联剂在粉煤灰表面发生了很好的化学键合,硅烷偶联剂成功接枝在粉煤灰表面。

关键词 硅烷偶联剂,粉煤灰,改性

Preparation and characterization of modified fly ash by silane coplin agent

Ran Lan¹ Liu Shaoyou²

(1.Henan Technical College of Construction,Zhengzhou 450064;
2.Hunan University of Arts and Science,Changde 415000)

Abstract Graft modification of fly ash surface by silane coupling agent,which was hydroxylated with fly ash. The fly ash before and after modification was characterized by SEM and FT-IR spectroscopy.The results showed that a new characteristic peak appeared in the infrared spectrum of the modified fly ash,and the surface of spherical fly ash was completely covered by worm-like silane coupling agent.This phenomenon showed that silane coupling agent was bound on the surface of fly ash,and silane coupling agent had been successfully grafted on the surface of fly ash.

Key words silane coplin agent,fly ash,modification

2016 年 12 月,一场严重雾霾席卷京津冀、山西、陕西、河南等 11 个省市地区,100 多座城市受到重度污染,使居民的生活和健康受到严重影响,而雾霾产生的原因之一就是燃煤企业排放的废弃物。粉煤灰又称“飞灰”,是燃煤企业固体排放物中的主要成分,也是我国排量较大的工业废渣之一。截止到 2017 年底全国粉煤灰产生量达到 6.68 亿 t,同比增长 4.7%,产量居世界第一。我国是个产煤大国,以煤炭为电力生产基本燃料。随着国家发展的需要,我国正在改变电力能源结构,虽然火电在能源结构中的比重会降低,但电力需求保持不断增长,因此以燃煤作为电力工业燃料的现状仍然会持续一段时间。预计未来我国粉煤灰的产量还会保持增长的趋势,到 2024 年产量将达到 9.25 亿 t。2017 年我国粉煤灰销售量虽然达到 5.17 亿 t,综合利用率达到 75.37%,但是仍有 1.17 亿 t 的粉煤需要堆放,加上历年堆存的粉煤灰,形势非常严峻^[1-2]。

我国粉煤灰利用率较低,主要是因为其表面活

性基团较少。目前粉煤灰主要用于填充料,因此如何提高粉煤灰的活性、拓宽其利用率成为研究的热点。本研究利用硅烷偶联剂对粉煤灰表面进行接枝改性,傅里叶变换红外光谱仪和扫描电子显微镜表征结果证实硅烷偶联剂与粉煤灰发生了接枝反应,从而为改性粉煤灰的工业化生产提供实验依据。

1 实验部分

1.1 原料

粉煤灰 I 级,工业级,郑州自备电厂;硅烷偶联剂 KH-570(密度 $\approx 1\text{g/cm}^3$),南京优普化工有限公司;盐酸,分析纯,贵州鑫黔化工有限公司;乙醇,天津市福晨化学试剂厂,化学纯;去离子水,实验室自制。

1.2 硅烷偶联剂改性粉煤灰的制备

将去离子水与乙醇按体积比 1:3 配制成溶液 40mL,滴入少量 HCl 溶液调节 pH=3~4,按照粉煤灰与硅烷偶联剂的不同配比将硅烷偶联剂分别加

入配制的 40mL 溶液中,于 80℃ 左右回流 2h;然后按相应比例加入粉煤灰,快速搅拌加热至 85℃ 恒温 30min,过滤后在烘箱中恒温 80℃ 烘干,研磨之后得到改性粉煤灰。按照表 1 所列配方,分别制备硅烷偶联剂与粉煤灰配比不同的改性粉煤灰样品。

表 1 改性粉煤灰样品制备配方

编号	$m(\text{粉煤灰}):$ $m(\text{KH-570})$	KH-570 体积分数/%	粉煤灰 实际质量/g
A	1:0	—	—
B	1:2	2.5	0.5
C	1:1	2.5	1

1.3 分析测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国 PE 公司)分析改性前后粉煤灰的结构。测试条件:将改性前和改性后的粉煤灰分别在 100℃ 干燥箱中干燥,然后取干燥后的粉煤灰与溴化钾颗粒混合均匀再压片检测。采用扫描电子显微镜(SEM,日本株式会社日立高新技术那珂事业所)分析改性前后粉煤灰的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1(a)为未改性粉煤灰的 FT-IR 谱图。由图看出:未改性粉煤灰在 1045cm^{-1} 附近有一个宽峰,改性后发生了峰的偏移,峰偏移至 1119cm^{-1} 处,此处为 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动; 3711cm^{-1} 附近应为 $\equiv\text{SiOH}$ 基团的峰值; 471cm^{-1} 附近的峰对应 Si—O—Si 键的弯曲振动。

图 1(b)为粉煤灰与硅烷偶联剂质量比为 1:2 的改性粉煤灰;图 1(c)为粉煤灰与硅烷偶联剂质量比 1:1 的改性粉煤灰。从图 1(b)和图 1(c)均可以看出,在 1722cm^{-1} 附近出现了新的特征峰,为 C=O 的伸缩振动吸收峰,表明硅烷偶联剂接枝到粉煤灰表面。由图 1(c)可以明显看出:在 2957cm^{-1} 附近也出现了新的特征峰,该峰由烷烃的 C—H 键伸缩振动导致,表明粉煤灰表面存在长链烷基;在 $3420\sim 3554\text{cm}^{-1}$ 区间出现一些杂峰,原因可能是溴化钾中的水分没有完全烘干。而图 1(b)中 2957cm^{-1} 附近未出现新的特征峰,可能是由于粉煤灰的添加量过少,FT-IR 谱图没有表现出来。总体来看,图 1(a)—图 1(c)中, 3711cm^{-1} 附近的峰强度逐渐减弱,可以认为硅烷偶联剂通过与羟基的缩合反应接枝到粉煤灰表面^[3-6]。

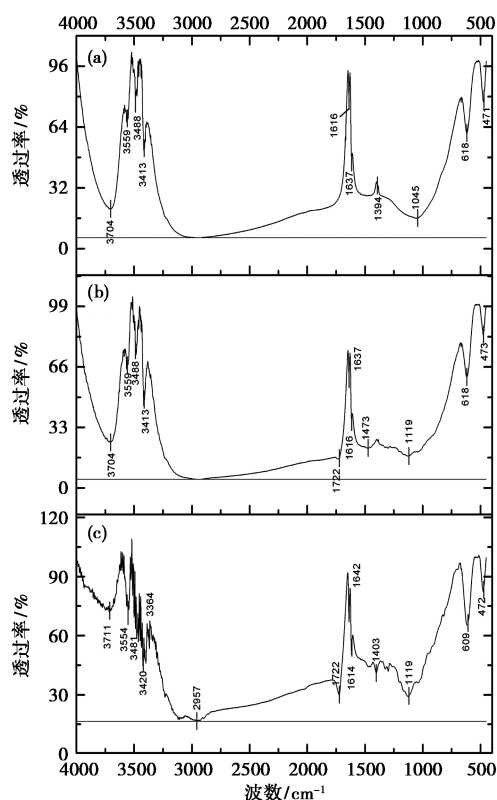


图 1 改性前后粉煤灰的 FT-IR 谱图

[(a)未改性粉煤灰;(b)粉煤灰与硅烷偶联剂质量比为 1:2 的改性粉煤灰;(c)粉煤灰与硅烷偶联剂质量比为 1:1 的改性粉煤灰]

2.2 SEM 分析

粉煤灰是一种大小不等、形状不规则的粒状体,部分呈球体。这是因为煤在高温状态下处于熔融状态,煤经过不断的燃烧后,其剩余物质多由多孔玻璃体构成,这些物质遇冷收缩成颗粒,随着孔隙率降低,圆度不断提高,最后形成球状粉煤灰颗粒。

图 2 为改性前后粉煤灰的 SEM 图。由图 2(a)可以看出,未改性粉煤灰颗粒呈球体,大颗粒上附着小颗粒,无论球体大小,其表面均不光滑。由图 2(b)明显看出,未改性粉煤灰球体表面附着一些不规则的物质,且大部分为无色半透明物质,也有少量的黑色物质,可能是没有燃烧完全的煤和富铁颗粒^[7-8]。由图 2(c)和图 2(d)可以看出,经过硅烷偶联剂改性的粉煤灰形貌与未改性粉煤灰形貌截然不同。从图 2(c)可以看出,粉煤灰颗粒为空心球体,并且改性后的粉煤灰表面明显被某些物质均匀包覆。图 2(d)为放大 8000 倍的改性粉煤灰球体形貌。从图可以看出,这些物质呈蠕虫状紧密地附着在粉煤灰球体表面,说明硅烷偶联剂中的烷氧基与粉煤灰表面的羟基发生化学反应,并以化学键连接在粉煤灰表面形成一层偶联剂单分子层^[9]。

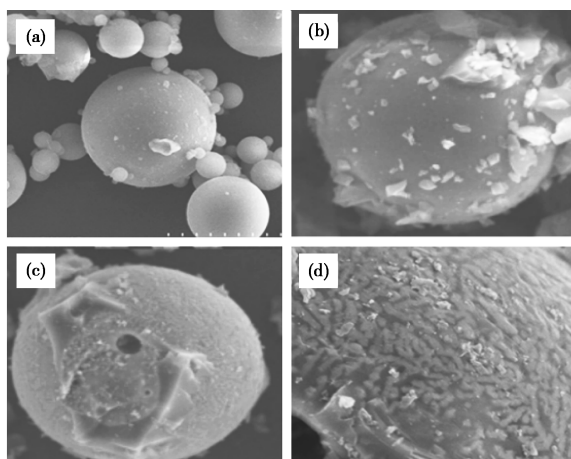


图2 改性前后粉煤灰的SEM图

[(a)未改性粉煤灰($\times 5000$);(b)未改性粉煤灰($\times 5500$);
(c)改性后粉煤灰($\times 5500$);(d)改性后粉煤灰($\times 8000$)]

3 结论

工业级粉煤灰由于活性较低,导致粉煤灰的利用率低,其应用也受到一定限制。采用硅烷偶联剂与粉煤灰发生羟基化反应提高了粉煤灰的活性。通过对比改性前后粉煤灰的 FT-IR 谱图可以看出:改性粉煤灰在 1722cm^{-1} 附近出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,在 2957cm^{-1} 附近出现 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,表明硅烷偶联剂与粉煤灰发生了接枝反应;通过对比

改性前后粉煤灰的 SEM 图发现,改性粉煤灰颗粒表面被硅烷偶联剂紧密包覆,从而提高了粉煤灰的活性。

参考文献

- [1] 刘新杰,王昊,刘丽丽.粉煤灰资源开发利用及产业发展[J].无机盐工业,2018,50(5):12-14.
- [2] 2018—2024 年中国粉煤灰行业专项调研及投资前景调查研究分析报告[R/OL]. [2018-11-20]. <http://www.chinabaogao.com/hua-gong/201811/11203QG32018.html>.
- [3] 杨子立,刘红光,顾锡慧,等.粉煤灰的改性及在含油废水处理中的应用[J].工业水处理,2011,31(12):57-60.
- [4] 王丽洁,刁建志,李龙,等.硅烷偶联剂对粉煤灰的表面改性研究[J].化工新型材料,2015,43(11):176-178.
- [5] 王宝玉,张苏明,兰玉顺,等.KH-570 表面改性超细 SiO_2 的研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2010,37(5):30-34.
- [6] 张鸿波,韩春龙.改性粉煤灰的药剂选择及改性机理的研究[J].表面技术,2007,36(4):31-33.
- [7] 彭敏.粉煤灰的形貌-组成分析及其应用[D].湖南:湘潭大学,2004:20-21.
- [8] 刘义刚.改性粉煤灰性质及其封堵油层大孔道效果[J].海洋石油,2010,30(3):47-52.
- [9] 付东升,杨阳,闵小建,等.粉煤灰改性聚氨酯技术及其应用[J].塑料科技,2013,41(2):107-111.

收稿日期:2018-03-05

修稿日期:2019-03-15

(上接第 274 页)

- [10] Lytuong Tran, Wu Pingxiao. Highly enhanced adsorption for the removal of $\text{Hg}(\text{II})$ from aqueous solution by mercaptoethylamine/mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 445: 348-356.
- [11] 李红玲,董斌,韩延安,等.钛酸酯偶联剂的偶联机理及研究进展[J].表面技术,2012,41(4):99-102.
- [12] 周世一,林金辉,雷景新.铝酸酯偶联剂表面改性微晶白云母/PVC 复合材料的制备及力学性能[J].高分子材料科学与工程,2012,28(3):153-160.
- [13] 吴铁力,韦藤幼,潘远凤,等.活性白土的硬脂酸表面改性及其表征[J].非金属矿,2011,34(4):32-34.
- [14] Zhou Shouyong, Xue Ailian, Zhao Yijiang, et al. Competitive adsorption of Hg^{2+} , Pb^{2+} and Co^{2+} ions on polyacrylamide/attapulgite[J]. Desalination, 2011, 270(1/2/3): 269-274.
- [15] Wang Xiaohuan, Wang Chuanyi. Chitosan-poly(vinyl alcohol)/attapulgite nanocomposites for copper(II) ions removal: pH dependence and adsorption mechanisms[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,

2016, 500: 186-194.

- [16] 姚超,李锦春,丁永红.纳米凹凸棒石表面硅烷偶联剂改性研究[J].非金属矿,2007,30(6):1-3.
- [17] Xue Ailian, Zhou Shouyong, Zhao Yijiang, et al. Effective NH_2 -grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194: 7-14.
- [18] Suárez Barrios M, Flores González L V, Vicente Rodríguez M A, et al. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties[J]. Applied Clay Science, 1995, 10(3): 247-258.
- [19] Jeon C, Höll W H. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal[J]. Water Research, 2003, 37(19): 4770-4780.
- [20] Zhao Yijiang, Chen Yan, Li Meisheng. Adsorption of Hg^{2+} from aqueous solution onto polyacrylamide/attapulgite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3): 640-646.

收稿日期:2018-03-07

修稿日期:2019-03-27