

特约来稿

微生物球磨制备微粉化粉煤灰及其对天然橡胶补强性能的研究

孟子毅¹, 刘永明², 蒯荣¹, 雷乾杰¹, 付旭东¹, 张荣¹, 胡圣飞¹, 刘清亭^{1*}

(1. 湖北工业大学 材料与化学工程学院/绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068; 2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要:先将粉煤灰进行微生物腐蚀处理, 然后通过球磨工艺制备微粉化粉煤灰, 球磨20 min即可将粉煤灰的平均粒径由约1 250 nm高效减小至约194 nm, 比相同条件下直接球磨得到的粉煤灰平均粒径(504 nm)大幅减小。微生物改性粉煤灰即使经过球磨后其表面仍附着有亲水亲油性的生物膜, 这有利于提高其与有机材料界面相容性。微粉化粉煤灰/炭黑并用的天然橡胶(NR)复合材料的拉伸强度可达24.6 MPa, 与单纯炭黑补强的NR复合材料相当。扫描电子显微镜照片显示经微生物和球磨处理的微粉化粉煤灰与NR的相容性大幅改善。

关键词:粉煤灰; 微生物; 腐蚀; 球磨; 微粉化; 天然橡胶; 补强

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)12-0883-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.12.0883



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

火力发电是当前国内最主要的发电方式^[1]。作为火力发电厂燃煤产生的主要工业废弃物, 粉煤灰每年的排放量约有750亿t, 但其利用率仅为40%左右。大量粉煤灰排放到环境中会导致水和土壤污染, 破坏生态循环, 进而造成严重的环境问题^[2-3]。粉煤灰属硅铝酸盐无机材料, 由实心或空心的玻璃微珠、多孔玻璃体以及少量石英、莫来石等晶体构成。粉煤灰中玻璃体含量越大, 其化学活性越高, 其多用于建筑建材、废水吸附、沸石合成、农业等领域^[4-5]。粉煤灰也可作为填料用于聚合物材料, 全部或部分代替炭黑用作橡胶补强剂, 在保持胶料物理性能的同时明显降低生产成本; 粉煤灰还具有抑烟和阻燃性能, 在塑料材料中也有应用和推广。提高粉煤灰的利用率可以带来巨大的经济效益^[6-7]。

粉煤灰和其他无机材料一样, 用作聚合物填料时会有相容性较差的问题, 以致达不到预期的效果。为解决此问题, 需要对粉煤灰进行改性处理, 以改善其与有机材料的相容性^[8-9]。目前主要的粉煤灰改性方法包括物理法(掺杂、超细化、高能涂覆)和化学法(偶联剂和表面活性剂改性及聚合物包覆)等^[10], 其中较为常用的方法是将粉煤灰进行超细化处理, 即以球磨工艺极大地减小粉煤灰粒径来改善其与聚合物的相容性。但球磨法存在着能耗高、噪声大等问题, 并且在较短的时间内粒径减小有限, 需要连续球磨24 h以上才能达到理想的改性效果^[11-14]。采用化学法对粉煤灰进行改性则存在适用面有限、成本较高、有机试剂有毒性、大量的废水废气排放对环境不友好等缺点^[1, 15]。因此需要一种新型绿色的工艺方

基金项目: 绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金项目(201906A07)

作者简介: 孟子毅(1997—), 男, 甘肃兰州人, 湖北工业大学在读硕士研究生, 主要从事无机矿物材料、橡胶、质子交换膜等的研究。

***通信联系人** (liuqt@hbut.edu.cn)

引用本文: 孟子毅, 刘永明, 蒯荣, 等. 微生物球磨制备微粉化粉煤灰及其对天然橡胶补强性能的研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(12): 883-890.

Citation: MENG Ziyi, LIU Yongming, KUAI Rong, et al. Micronized fly ash prepared through microbialization and ball milling and its reinforcement to NR[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(12): 883-890.

法,其既可以有效改性粉煤灰,又不会对环境造成危害。

本工作提出一种新型的改性工艺,即利用腐蚀性微生物与球磨相结合的方法来对粉煤灰进行改性。具体方法是利用硫酸盐还原菌(SRB)和异化铁还原菌(DIRB)的腐蚀作用,将三价铁离子(Fe^{3+})还原为可溶性的二价铁离子(Fe^{2+})、将硫酸根(SO_4^{2-})还原为硫离子(S^{2-})^[16-18],如此粉煤灰由于元素缺失导致结构出现孔洞,从而获得具有更多孔洞结构的粉煤灰;随后再通过短暂地球磨,将多孔的粉煤灰进一步磨碎,制备出细颗粒粉煤灰。此外,微生物会附着在粉煤灰表面,生成一层亲水亲油性的生物膜,更有利于其与有机相的结合,以此提高聚合物复合材料的力学性能。

1 实验

1.1 主要原材料

粉煤灰,化学组成(以质量分数计)为二氧化硅 47.85%, 三氧化二铝 41.67%, 氧化镁 0.27%, 氧化钙 3.28%, 三氧化二铁 3.11%, 三氧化硫 0.53%, 其他 3.19%,取自山西省中电神头发电有限责任公司灰库;乳酸钠、酵母浸汁液、抗坏血酸、七水硫酸镁、磷酸氢二钾、氯化钠、硫酸亚铁铵,国药集团化学试剂有限公司产品;天然橡胶(NR),牌号SCR-WF,耿马县大湾江橡胶有限责任公司产品;炭黑N774、氧化锌、硬脂酸,莱茵化学(青岛)有限公司产品;防老剂4010NA、防老剂RD、促进剂MBTS和促进剂CBS,市售品;去离子水,实验室自制。

1.2 试样制备

1.2.1 微粉化粉煤灰的制备

本工作使用的菌种为革兰氏阴性菌,其中SRB为脱硫球菌属,DIRB为希瓦氏菌属。

预配制质量浓度为 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乳酸钠溶液、 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酵母浸汁液、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的七水合硫酸镁和 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸氢二钾溶液。分别取10 mL上述预配液、10 g 氯化钠和0.2 g硫酸亚铁铵加入到1 L玻璃瓶装的

培养基中,再加入200 mL的SRB液、10 mL的DIRB液和50 g的粉煤灰,用蒸馏水将培养基补满至1 L并摇匀、振荡、密封后放入37 °C恒温箱中培养14 d;培养后的培养基抽滤后在60 °C下干燥,得到微生物粉煤灰;将微生物粉煤灰置于行星式球磨机中,在 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下分别球磨5, 10, 15, 20, 25, 30 min,得到微粉化粉煤灰。

1.2.2 粉煤灰/NR复合材料的制备

粉煤灰/NR复合材料的配方如表1所示,微粉化粉煤灰球磨时间为20 min。

表1 微粉化粉煤灰/NR复合材料的配方
Tab. 1 Formulations of micronized fly ash/NR composites

组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
粉煤灰	0	0	30	0	0	0	0
微粉化粉煤灰	0	0	0	30	10	15	20
炭黑N774	0	30	0	0	20	15	10

注:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4010NA 1,防老剂RD 1,硫黄 2,促进剂MBTS 1.5,促进剂CBS 1.5。

将NR在青岛亚东机械集团有限公司生产的XK-160型开炼机上于60 °C下塑炼3 min,然后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂,薄通1次;再加入补强体系,薄通3次;最后加入硫黄,薄通3次,出片,混炼胶停放24 h。混炼胶采用成都航发液压工程有限公司生产的YJ46型液压硫化机进行硫化,硫化条件为 $160 \text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.3 测试分析

1.3.1 光学显微镜分析

采用德国徕卡显微系统公司生产的DM2500型热台偏光显微镜观察微生物改性粉煤灰过程的提取样。

1.3.2 X射线光电子能谱(XPS)分析

采用日本UIVAC-PHI仪器公司生产的PHI 5000 Versa Probe III型XPS仪测试粉煤灰中铁、硫元素变化。

1.3.3 接触角测试

采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的JC2000D型接触角测试仪测试粉煤灰改性前后的亲水性和亲油性接触角,验证其亲水性和亲油(液

体石蜡)性。

1.3.4 粒径测试

采用美国布鲁克海文仪器公司生产的Zetaplus型Zeta电位及粒径测试仪进行粉煤灰粒径测试,使用激光粒度测试模式,以去离子水为溶剂,通过颗粒衍射光或散射光的空间分布分析颗粒粒径。

1.3.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用日本日立公司生产的SU8010型场发射SEM对粉煤灰形貌及粉煤灰/NR复合材料断面进行观察,观察前试样喷金处理,其中复合材料在液氮中脆断。

1.3.6 BET多分子层吸附分析

采用美国麦克默瑞提克仪器公司生产的ASAP2020 plus型全自动比表面积吸附分析仪测试粉煤灰改性前后氮气吸附-脱附曲线及孔体积累计量。

1.3.7 硫化特性

采用中国台湾高铁检测仪器有限公司生产的MH-3000A型无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性,测试温度为160℃,测试时间为400 s。

1.3.8 拉伸性能

采用维邦设备仪器有限公司生产的WBE-9000B型橡胶拉伸试验机按照相应国家标准测试硫化胶的拉伸性能,选用I型裁刀,将试样置于25℃烘箱中调节24 h后测试。

1.3.9 动态力学性能

采用美国TA公司生产的Q800型动态力学分析仪测试硫化胶的动态力学性能,测试条件:剪切模式,频率 1 Hz,应变 1%,升温速率 3℃·min⁻¹,温度范围 -50~120℃。

2 结果与讨论

2.1 微生物粉煤灰的表征

2.1.1 微生物腐蚀粉煤灰机理

微生物腐蚀改性粉煤灰的光学显微镜图谱及其作用机理如图1所示。

粉煤灰内有腐蚀性微生物所需的营养物质,因此微生物会自然地附着在粉煤灰表面,并形成

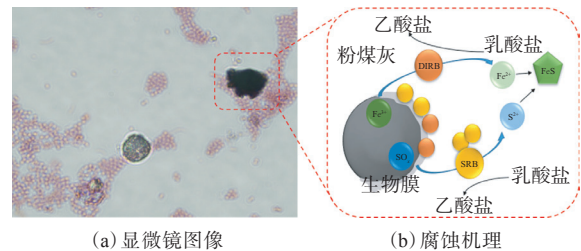


图1 微生物腐蚀改性粉煤灰的光学显微镜图像及其机理

Fig. 1 Optical microscope image and mechanism of microbial corrosion modified fly ash

一层生物膜^[19]。如图1(a)所示,在光学显微镜下,经革兰氏染色处理后,微生物呈红色,说明该微生物为革兰氏阴性菌,并可清晰地观察到微生物附着于粉煤灰表面。通过微生物代谢作用[如图1(b)所示],电子转移到粉煤灰中的Fe³⁺及硫氧化物(SO_x)中,形成Fe²⁺和S²⁻并溶解在水中,后者又会形成新的硫化亚铁纳米沉淀物^[17,20],这个过程可以促使粉煤灰形成多孔表面。随着腐蚀过程的持续进行,多孔粉煤灰表面出现坍塌,促使粉煤灰以更小的颗粒单独存在。

2.1.2 XPS分析

微生物改性前后粉煤灰XPS谱的变化情况如图2所示。

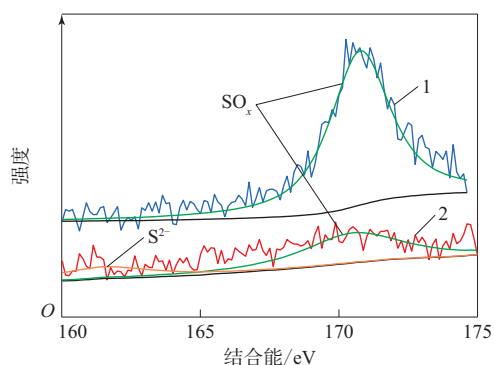
从图2(a)可以看出:未处理粉煤灰的XPS谱中,SO_x峰以170.5 eV为中心;微生物粉煤灰的XPS谱在161.5 eV处出现了S²⁻峰,而SO_x峰减小,这证实了SRB的分解代谢功能。

从图2(b)可以看出,Fe元素的特征峰可以分成Fe²⁺(710.5 eV)和Fe³⁺(713.5 eV)两种状态的特征峰,粉煤灰改性前后的XPS谱中均出现Fe³⁺特征峰,而微生物粉煤灰还出现了Fe²⁺特征峰,表明DIRB在代谢过程中产生了Fe²⁺^[21-22]。

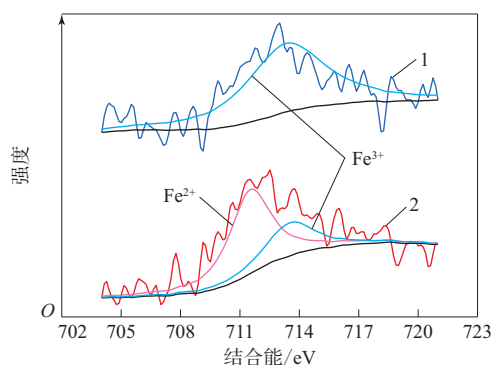
此外,从图2(a)和(b)可以观察到微生物粉煤灰的SO_x和Fe元素的峰强度显著降低,这也与腐蚀微生物的分解代谢作用有关。

2.1.3 接触角分析

本研究通过接触角测试验证微生物膜附着在粉煤灰表面的亲水性和亲油性变化情况。粉煤灰和微生物粉煤灰的亲水接触角和亲油接触角如图3所示。



(a) S元素2p轨道



(b) Fe元素2p轨道

1—粉煤灰; 2—微生物粉煤灰。

图2 粉煤灰和微生物粉煤灰的XPS谱
Fig. 2 XPS spectra of fly ash and microbial fly ash

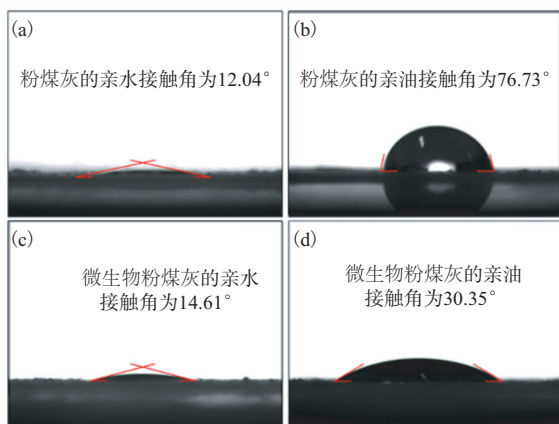


图3 粉煤灰和微生物粉煤灰的亲水接触角和亲油接触角

Fig. 3 Hydrophilic contact angles and lipophilic contact angles of fly ash and microbial fly ash

由于粉煤灰表面含有大量的羟基,因此粉煤灰与水的接触角为 12.04° ,与液体石蜡的接触角为 76.73° ,呈现亲水疏油性。在微生物改性过程中,微生物首先会附着于粉煤灰表面并进行繁殖,一

些与形成生物膜相关的基因表达被激活,分泌出大量的胞外聚合物来聚集微生物,由此形成一层具有亲水亲油性的生物膜,从而使得粉煤灰的亲油接触角减小至 30.35° ,亲水接触角变化不大^[23]。

2.2 微粉化粉煤灰的表征

2.2.1 粒径分析

球磨时间对粉煤灰和微粉化粉煤灰粒径的影响如图4所示。

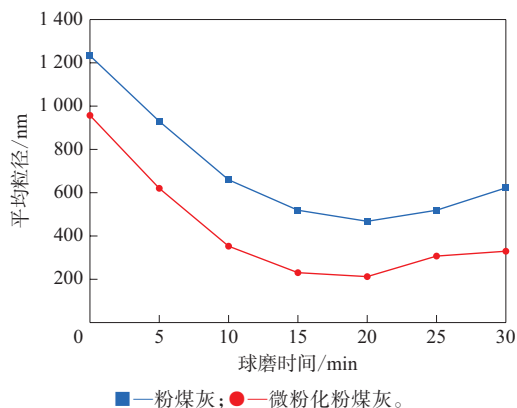


图4 球磨时间对粉煤灰和微粉化粉煤灰粒径的影响
Fig. 4 Effect of ball milling time on particle sizes of fly ash and micronized fly ash

从图4可以看出,粉煤灰的平均粒径约为 $1\,233\text{ nm}$,微生物粉煤灰的平均粒径可减小至约 970 nm ,经球磨处理 20 min 的微生物粉煤灰的平均粒径减小至约 194 nm 。这是因为在微生物腐蚀粉煤灰的过程中,会有 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子析出,导致刚性的粉煤灰表面被破坏而崩塌,产生多孔结构,使得粉煤灰结构破碎,粒径减小;因为具有多孔结构的粉煤灰表面刚性结构已被破坏,当受到球磨碰撞时更容易破碎,所以在随后的球磨作用下粉煤灰的粒径大幅减小。若不经微生物腐蚀,只使用球磨工艺在相同条件下处理粉煤灰,其平均粒径仅能减小至约 504 nm ,继续延长球磨时间也无法达到微粉化粉煤灰约 194 nm 的平均粒径。

此外,随着球磨时间继续延长,粉煤灰的平均粒径有略微增大,这可能是因为球磨时间过长,粉煤灰的粒径过小而导致表面能过高,使得细颗粒粉煤灰倾向于重新团聚在一起^[12]。

粉煤灰、微生物粉煤灰和微粉化粉煤灰的SEM照片如图5所示。

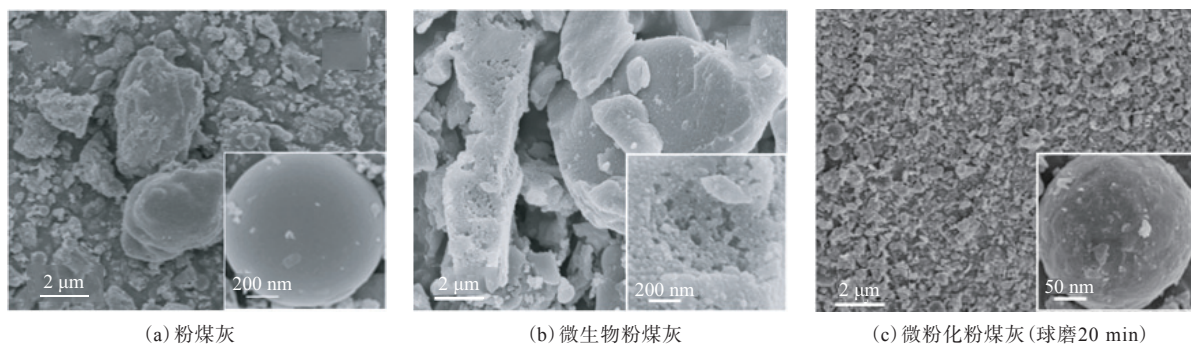


图5 粉煤灰、微生物粉煤灰和微粉化粉煤灰的SEM照片

Fig. 5 SEM photos of fly ash, microbial fly ash and micronized fly ash

从图5可以看出:未经改性处理的粉煤灰主要由大量不规则颗粒及少量球体状颗粒构成,表面较为光滑;经过腐蚀性微生物改性后的微生物粉煤灰颗粒虽然仍较大,但表面较为粗糙,出现大量的孔洞结构,也可观察到细碎小颗粒;经过20 min球磨处理后的微粉化粉煤灰的粒径大幅度减小,其多为不规则颗粒,表面较为粗糙,这是由于经过微生物腐蚀后产生孔洞结构的粉煤灰更容易被高能球磨破碎,从而得到小粒径的粉煤灰。

2.2.2 BET多分子层吸附及孔径分析

粉煤灰、微生物粉煤灰和微粉化粉煤灰的BET多分子层吸附及孔径分析结果如图6和表2所示。

从图6和表2可以看出:经球磨处理20 min后,微粉化粉煤灰的氮气吸附量及滞回环明显减小,BET比表面积为最小值($5.11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),累计孔体积也最小,表明多孔的粉煤灰更容易被破碎,形成碎颗粒,相比原始粉煤灰粒径大幅减小;随着球磨时间继续延长,粉煤灰出现团聚,滞回环增大,累计孔体积增大,这是由于粉煤灰在球磨过程中构型改变,小颗粒倾向于团聚在一起^[24-25]。

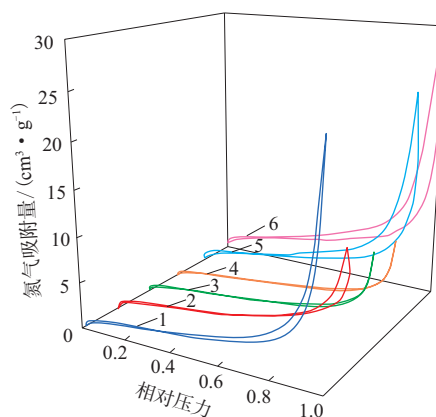
2.3 微粉化粉煤灰/NR复合材料的性能

2.3.1 硫化特性

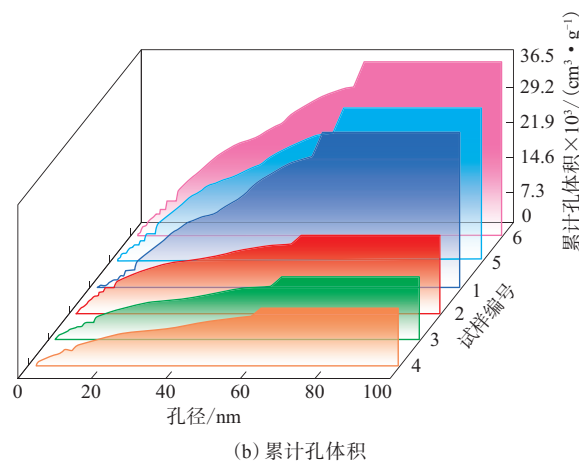
微粉化粉煤灰/NR复合材料的硫化曲线如图7所示。

从图7可以看出:与粉煤灰复合材料相比,微粉化粉煤灰复合材料的硫化速率加快,这是因为微粉化粉煤灰的孔洞结构增多,有利于橡胶分子链穿插;粉煤灰粒径减小,其可提供更多与橡胶的

结合点,在高温条件下能够迅速参与到橡胶交联



(a) 氮气吸附-脱附曲线



(b) 累计孔体积

1—粉煤灰;2—微生物粉煤灰;微粉化粉煤灰球磨时间/min:3—10,4—20,5—25,6—30。

图6 粉煤灰、微生物粉煤灰和微粉化粉煤灰的BET多分子层吸附及孔径分析结果

Fig. 6 Results of BET multi molecular layer absorption and bore size analysis of fly ash, microbial fly ash and micronized fly ash

表2 粉煤灰、微生物粉煤灰和微粉化粉煤灰的比表面积

Tab. 2 Specific surface areas of fly ash, microbial fly ash and micronized fly ash $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

项 目	BET比表面积	朗缪尔比表面积
粉煤灰	6.57	41.48
微生物粉煤灰	6.45	42.99
微粉化粉煤灰		
球磨10 min	5.49	26.18
球磨20 min	5.11	24.11
球磨25 min	8.19	48.66
球磨30 min	9.90	61.22

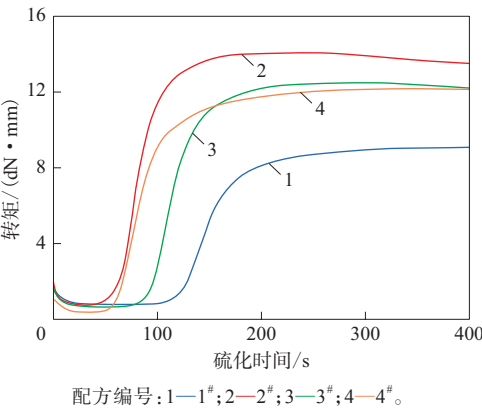


图7 微粉化粉煤灰/NR复合材料的硫化曲线

Fig. 7 Curing curves of micronized fly ash/NR composites 过程中^[26]。

2.3.2 拉伸性能

微粉化粉煤灰/NR复合材料的拉伸性能如图8所示。

从图8可以看出,4[#]配方复合材料的拉伸强

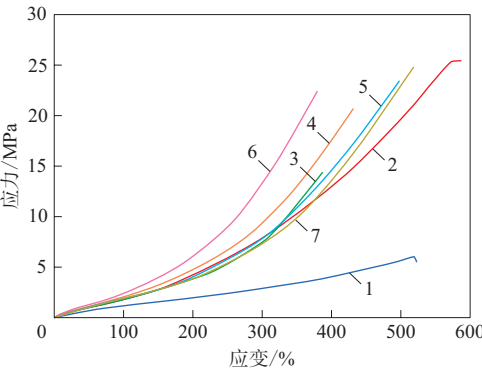
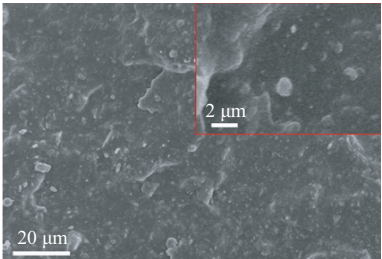


图8 微粉化粉煤灰/NR复合材料的拉伸性能

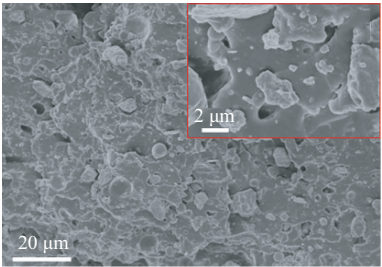
Fig. 8 Tensile properties of micronized fly ash/NR composites

度可以达到20.7 MPa,与3[#]配方复合材料的14.1 MPa相比有明显提高。这是由于微粉化粉煤灰的粒径减小,比表面积增大,使其更容易分散到橡胶分子的网络结构中,对橡胶分子链运动起到一定的限制作用;此外,微粉化粉煤灰表面有生物膜附着,可改善其与橡胶的相容性,使得橡胶分子链固定于粉煤灰表面,有利于分散施加的应力,从而增大力学性能。SEM照片(如图9所示)显示的结果与之相对应:粉煤灰在橡胶基体中独立分布且边缘较为清晰;微粉化粉煤灰可以嵌入到橡胶内部,与之粘连,表明微粉化粉煤灰与橡胶的相容性较好。

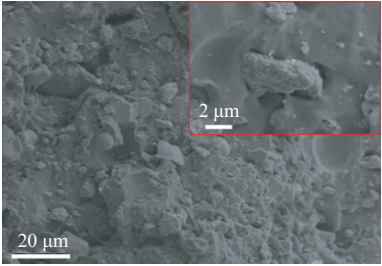
从图8和9还可以看出,微粉化粉煤灰对NR的补强效果与炭黑相比还有一定差距,因此将微粉



(a) 2[#]配方



(b) 3[#]配方



(c) 4[#]配方

图9 微粉化粉煤灰/NR复合材料的SEM照片

Fig. 9 SEM photos of micronized fly ash/NR composites

化粉煤灰和炭黑按一定比例并用补强NR,当微粉化粉煤灰/炭黑N774并用比为20/10时,复合材料的拉伸强度可以达到24.6 MPa,十分接近炭黑补强NR的复合材料,这是因为炭黑与微粉化粉煤灰很好地发挥了大小粒径补强的协同作用,有效提高了复合材料的拉伸性能。微粉化粉煤灰/炭黑并用还可降低复合材料的成本。

2.3.3 动态力学性能

微粉化粉煤灰/NR复合材料的动态力学性能如图10所示, $\tan\delta$ 为损耗因子。

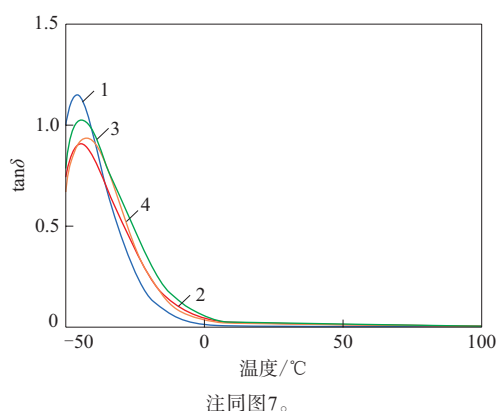


图10 微粉化粉煤灰/NR复合材料的动态力学性能
Fig. 10 Dynamic mechanical properties of micronized fly ash/NR composites

从图10可以看出,微粉化粉煤灰/NR复合材料的玻璃化温度较粉煤灰/NR复合材料有所提高,这是因为微粉化粉煤灰粒径减小以及表面生物膜具有亲油性,使得微粉化粉煤灰在橡胶基体中分散性提升,自聚减少,因此复合材料的 $\tan\delta$ 减小,玻璃化温度升高。

3 结论

将粉煤灰经微生物腐蚀后再进行球磨,可以使大粒径粉煤灰更好地实现粉体化,该方法与传统粉煤灰改性方法相比可以有效节约能源,降低污染,兼具物理法和化学法的优势,是一种绿色环保高效的改性方法。

将微粉化粉煤灰用于NR胶料中可以有效提高NR胶料的物理性能,部分代替炭黑用于NR胶料,所得胶料的物理性能与纯炭黑补强的NR胶料接

近,且可降低制备成本,具有很好的经济价值。

参考文献:

- [1] MURADOV N Z, VEZIROĞLU T N. "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33 (23): 6804-6839.
- [2] 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.
- [3] 张晓芳,刘吉超,邓涛. 粉煤灰微珠填料在钢丝液压胶管外胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (5): 290-292.
ZHANG X F, LIU J C, DENG T. Application of fly ash microsphere filler in outer layer rubber of wire hydraulic hose[J]. China Rubber Industry, 2016, 63 (5): 290-292.
- [4] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36 (3): 327-363.
- [5] 宋乔. 热塑性塑料/粉煤灰复合材料力学性能研究进展[J]. 塑料科技, 2021, 49 (12): 109-112.
SONG Q. Research Progress on mechanical properties of thermoplastics/fly ash composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49 (12): 109-112.
- [6] NGUYEN T A, NGUYEN Q T. Study on synergies of fly ash with multiwall carbon nanotubes in manufacturing fire retardant epoxy nanocomposite[J]. Journal of Chemistry, 2020: 1-9. DOI: 10.1155/2020/6062128.
- [7] SONG Y, ZONG X, SHAN X Y, et al. Synergistic effect of fly ash on hydroxymethylated lignin-containing flame retardant polypropylene: Flame retardancy and thermal stability[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020. DOI: 10.1002/pat.5155.
- [8] 秦露露. 脂肪酸的表面性能及其在无机填料表面改性的应用研究[D]. 西安: 西北大学, 2014.
- [9] 高美玲, 谭鹏程, 金石, 等. 粉煤灰表面设计改性及功能化研究进展[J]. 再生资源与循环经济, 2018, 11 (3): 37-39.
GAO M L, TAN P C, JIN S, et al. The research progress of functional design on the surface modification of the fly ash particles[J]. Recyclable Resources and Cycular Economy, 2018, 11 (3): 37-39.
- [10] 张友南, 刘永明, 熊紫薇, 等. 复配偶联剂改性粉煤灰及其对氯丁橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (5): 343-348.
ZHANG Y N, LIU Y M, XIONG Z W, et al. Modification of fly ash by complex coupling agents and its effect on properties of CR[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (5): 343-348.
- [11] PAUL K T, SATPATHY S K, MANNA I, et al. Preparation and characterization of nano structured materials from fly ash: A waste from thermal power stations, by high energy ball milling[J].

- Nanoscale Research Letters, 2007, 2 (8) : 397–404.
- [12] LI M G, SUN C J, GAU S H, et al. Effects of wet ball milling on lead stabilization and particle size variation in municipal solid waste incinerator fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174 (1–3) : 586–91.
- [13] PATIL A G, ANANDHAN S. Ball milling of class-F indian fly ash obtained from a thermal power station[J]. International Journal of Energy Engineering, 2012, 2 (2) : 57–62.
- [14] BAHETI V, MILITKY J, MISHRA R, et al. Thermomechanical properties of glass fabric/epoxy composites filled with fly ash[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 85 : 268–276.
- [15] 浙江大学南通技术转移中心. 易分散的纳米蒙脱土及其高性能纳米复合材料[J]. 乙醛醋酸化工, 2020 (3) : 48.
Nantong Technology Transfer Center of Zhejiang University. Easily dispersed nano-montmorillonite and its high performance nanocomposites[J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2020 (3) : 48.
- [16] CHEN T H, WANG J, ZHOU Y F, et al. Synthetic effect between iron oxide and sulfate mineral on the anaerobic transformation of organic substance[J]. Bioresour Technology, 2014, 151 : 1–5.
- [17] HAMILTON W A. Sulphate reducing bacteria and anaerobic corrosion[J]. Annual Reviews of Microbiology, 1985, 39 : 195–217.
- [18] KING R A, MILLER J D. Corrosion by the sulphate-reducing bacteria[J]. Nature, 1971, 233 : 491–492.
- [19] DUFRÈNE Y F. Sticky microbes: Forces in microbial cell adhesion[J]. Trends Microbiol, 2015, 23 (6) : 376–382.
- [20] DENG X, DOHMAE N, KAKSONEN A, et al. Biogenic iron sulfide nanoparticles to enable extracellular electron uptake in sulfate-reducing bacteria[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59 (15) : 5995–5999.
- [21] SHAO D D, REN X M, WEN J, et al. Immobilization of uranium by biomaterial stabilized FeS nanoparticles: Effects of stabilizer and enrichment mechanism[J]. Journal of Hazard Materials, 2016, 302 : 1–9.
- [22] KE S, LIN P, ZENG X, et al. Tuning of dielectric and ferroelectric properties in single phase BiFeO₃ ceramics with controlled Fe²⁺/Fe³⁺ ratio[J]. Ceramic International, 2014, 40 (4) : 5263–5268.
- [23] JIA Y, ZHANG H, KHANAL S K, et al. Understanding the role of extracellular polymeric substances on ciprofloxacin adsorption in aerobic sludge, anaerobic sludge, and sulfate-reducing bacteria sludge systems[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (11) : 6476–6486.
- [24] AGARWAL A K, KADU M S, PANDHURNEKAR C P, et al. BET and freundlich isotherm studies for the adsorption of nickel ions onto coal fly ash[J]. Asian Journal of Water, Environment and Pollution, 2016, 13 : 49–53.
- [25] 张陶忠, 陈晓龙, 郝晓宇, 等. 矿物填料填充PP复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50 (4) : 19–22.
ZHANG T Z, CHEN X L, HAO X Y, et al. Preparation and properties of PP composites filled with mineral fillers[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50 (4) : 19–22.
- [26] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999.

收稿日期: 2022-06-24

Micronized Fly Ash Prepared through Microbiolization and Ball Milling and Its Reinforcement to NR

MENG Ziyi¹, LIU Yongming², KUAI Rong¹, LEI Qianjie¹, FU Xudong¹, ZHANG Rong¹,
HU Shengfei¹, LIU Qingting¹

(1. Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In the first step, the fly ash was subjected to microbial corrosion treatment, and then the micronized fly ash was prepared by ball-milling process. After 20 min of ball milling, the average particle size of the fly ash was effectively reduced from about 1 250 nm to 194 nm, which was significantly smaller than that of the fly ash (about 504 nm) obtained by direct ball milling under the same conditions. More importantly, there were still hydrophilic and lipophilic biofilms on the surface of the microbial modified fly ash even after ball milling, which was beneficial to improve the interface compatibility of the fly ash and organic materials. The tensile strength of natural rubber (NR) composites with micronized fly ash/carbon black blend could reach 24.6 MPa, which was equivalent to that of NR composite reinforced by carbon black alone. The scanning electron microscope analysis also confirmed that the compatibility of the micronized fly ash after microbiolization and ball milling treatment with NR was greatly improved.

Key words: fly ash; microbiolization; corrosion; ball milling; micronization; NR; reinforcement