

文章编号: 1674-9669(2013)04-0041-06

# 多孔电气石滤球的制备与性能研究

李 敏<sup>a</sup>, 陈火平<sup>a</sup>, 甘 宇<sup>b</sup>, 王 平<sup>b</sup>

(江西理工大学, a.冶金与化学工程学院; b.材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘 要:**以电气石粉为主要原料,采用高温烧结法制备了粒径 30 mm 左右的轻质通孔电气石滤球.采用阿基米德称重法测试了滤球的气孔率和密度,通过微控电子万能试验机测试了滤球的抗压强度,采用热重分析、X 射线衍射分析、扫描电镜等方法对滤球中电气石材料的化学结构、热稳定性及表观形貌进行表征.结果表明:掺杂量不大于 50 %,烧结温度在 700~750 °C 范围内,电气石滤球的结构和性能稳定,密度在 1.0~1.5 g/cm<sup>3</sup> 之间,随烧结温度的升高滤球的气孔率增大,抗压强度增加.

**关键词:**多孔;电气石;滤球;烧结

**中图分类号:**TB39 **文献标志码:**A

## Preparation and properties of porous tourmaline filter balls

LI Min<sup>a</sup>, CHEN Huo-ping<sup>a</sup>, GAN Yu<sup>b</sup>, Wang Ping<sup>b</sup>

(a. School of Metallurgy and Chemical Engineering; b. School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Taking tourmaline flour as the main material, the light and porous tourmaline filtration balls with average grain size about 30 mm was obtained by using high-temperature sintering. The porosity and density of filter balls were measured by Archimedes weighting method. Compression strength was done by Micro control electronic universal testing machine. The chemical structure and thermal stability of tourmaline material, as well as its apparent morphology were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction and SEM. The results indicate that the porous tourmaline balls have stable structure and performance with doping amounts less than 50 %, and sintering temperature between 500~750 °C. Porosity and compression strength of filter balls increase when the temperature of sintering rises with the density between 1.0~1.5 g/cm<sup>3</sup>.

**Key words:** porous; tourmaline; filter balls; sintering

## 0 前 言

随着我国工业和经济的快速发展,水资源的缺乏及河流水体的污染现象也越来越严重,这已经直接威胁人类的生命健康和整个生态系统的稳定性<sup>[1-2]</sup>,尤其是来自于工业废水排放导致的重金属污染,已成为水处理工程领域急需解决的重点问题<sup>[3-4]</sup>.生物法在解决

废水的减量化和无害化方面具有明显的优势,其中生物滤料是生物法中一种重要的技术手段,它既是废水的过滤吸附介质,也是生物膜生长的载体,是影响水处理质量的关键因素.电气石具有良好的压电、热释电特性<sup>[5-7]</sup>,存在永久性自发电极<sup>[8-9]</sup>,能改变水体的氧化还原电位<sup>[10-12]</sup>,调节溶液 pH 值趋向中性<sup>[13]</sup>,这些独特的性质使其在废水处理工程领域具有广阔的应用前景<sup>[14-17]</sup>.本文在保留电气石优良的功能特性的基础上,将电气石粉与一定的功能助剂混合,采用烧结法

收稿日期: 2013-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(41062002);江西理工大学校级项目资助(jxxj12024)

作者简介: 李 敏(1972- ),女,工程师,主要从事化工工艺设计及环保新材料方面的研究, E-mail: gzhou@126.com.

制备具有网状通孔的疏松滤球。通过对不同工艺条件下制备的滤球进行性能表征，确定合适的烧结工艺参数。

1 实验部分

1.1 主要实验材料

电气石粉(0.074 mm),江西某地;硅藻土,工业原料,吉林省临江市美诗顿粉体材料有限公司;水玻璃,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;无机发泡剂 FP-1,工业原料,国药集团化学试剂有限公司;有机发泡剂 FP-2,工业原料,国药集团化学试剂有限公司;碳酸氢钠,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸,化学纯,汕头西陇化工厂。

1.2 制备工艺

制作前先将物料按一定的配比称取骨料和辅料并在干基状态下充分混合均匀,其中骨料占总体质量的 50 %,发泡剂占总体质量的 2 %~4 %,黏结剂占总体质量的 25 %~45 %。继而加入约相当于固体粉料重量 5 %的去离子水并再次拌匀(最好堆放 24 h);将已备好的潮湿状混合料在适当压力下压制成药 Φ3.0 cm 的圆形球体。进而烘干、预烧和焙烧,其中焙烧的温度设为 700~850 ℃,其工艺流程如图 1。通过实验确定最佳工艺技术条件,包括原料配比、烧制温度和保温时间等。

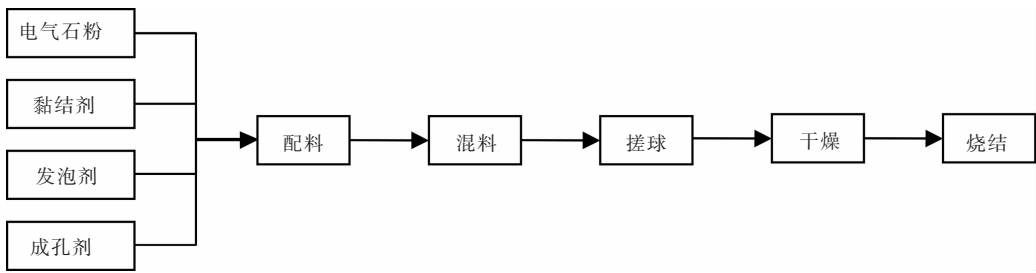


图 1 多孔电气石滤球制备工艺流程

1.3 性能表征

①球体的气孔率及密度采用阿基米德静力称重法进行测定;②利用美国 PE 公司的 PYRISOIA-MOND 热重分析仪研究物质受热所引起的物理及化学变化;③利用荷兰 Xpert 型 X 射线衍射仪判断烧结温度对材料结构是否造成了破坏;④利用 ST-2000 型扫描电子显微镜分析滤球中孔的形态及直径,以及孔的分布等;⑤利用微控电子万能实验机对电气石滤球进行抗压强度试验。

2 实验结果与分析

2.1 烧结温度的影响

2.1.1 成孔形貌

电气石滤球按表 1 所示的工艺配方于 700~850 ℃的条件下在马弗炉中进行烧结,然后对电气石滤球进行剖分,其成孔形貌分别如图 2。

从图 2 的电气石成孔形貌来看,成孔剂在烧结过

表 1 电气石滤球配料工艺配方 /%

| 组成 | 骨料 | FP-1 | 水玻璃 | 填料 | 成孔剂 |
|----|----|------|-----|----|-----|
| 比率 | 50 | 2    | 40  | 7  | 1   |

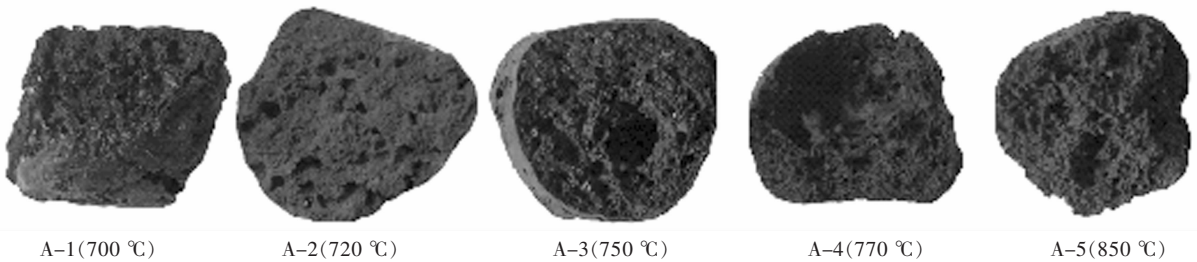


图 2 不同烧结温度下的电气石滤球成孔形貌

程中对制造球内大孔有显著的作用,FB-1 对球内疏松细孔或通孔有明显作用.温度升高球内大孔形状保留不好,易合并使球体材料塌陷形成空洞.温度升高对球内细孔的影响主要集中在孔道的互通互连上,而温度过高,尤其是接近制备原材料的相转变温度时,熔融态的物质反而会封闭细孔,在球内形成盲孔.

2.1.2 气孔率及密度

根据阿基米德原理,用液体静力称重法对电气石滤球的基本物性进行测试,所得气孔率及球密度如表 2 所示.

表 2 电气石滤球的气孔率及密度测定

| 序号  | 气孔率 /% | 球密度 /(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|-----|--------|----------------------------|
| A-1 | 42.5   | 1.505                      |
| A-2 | 45.2   | 1.421                      |
| A-3 | 53.4   | 1.168                      |
| A-4 | 55.1   | 1.098                      |
| A-5 | 48.2   | 0.855                      |

实验数据显示,随着烧结温度的升高,滤球的气孔率有增加的趋势,球的密度略有减轻,比电气石原矿的密度降低 60 %以上.从表 2 也可看出,当烧结温度达到 850 ℃时,球的气孔率下降,但球密度也下降了,说明高温让滤球中的复合材料熔融,封闭了一部分孔道,使球的气孔率实测值下降,密度也下降了.由实验结果可知,改变复合材料中的填料比例及烧结的温度,能在滤球中形成闭孔孔道,通过这个办法可以得到不同密度的滤球.

2.1.3 抗压强度

在微控电子万能实验机上对电气石滤球进行抗压强度试验,考察不同烧结温度条件下滤球抗压强度的变化,如表 3 所示.

表 3 不同烧结温度对滤球的抗压强度的影响

| 试样编号 | 温度 /℃ | 抗压强度 /kPa |
|------|-------|-----------|
| A-1  | 700   | 0.18      |
| A-2  | 720   | 0.31      |
| A-3  | 750   | 0.43      |
| A-4  | 770   | 0.50      |
| A-5  | 850   | 0.18      |

单因素验证性实验表明,按照表 1 的配方进行烧结,当温度低于 650 ℃时,球体的强度很差,且在水中浸泡后部分球体出现破裂散开现象,说明黏结剂和骨料的黏合性不好,原因是 650 ℃的锻烧温度尚没有达到制备原材料的最佳结晶熔点,在锻烧过程中黏结剂熔融固化不完全,导致胶结不牢固,所以在水中浸泡片刻会出现破裂散开的现象.随着烧结温度的升高,球体抗压强度逐渐增大,但 850 ℃烧结温度下球

体的抗压强度反而下降,是因为此温度过高,已超过滤球制备原材料的相转变温度,电气石发生了部分分解,内部结构塌陷,强度降低.

2.2 热重分析

对电气石滤球进行热重分析与失重分析,实验中采用氮气保护,流速 20 mL/s,升温速率 20 ℃/min.测试结果显示,电气石滤球的 TG 在低于相转变温度前变化非常小,仅有 1 %左右,这与滤球的制备材料相吻合,烧结后的电气石滤球成分均为无机化合物,在烧结过程中,滤球中电气石的物理性能几乎不变.对电气石原矿粉末进行热重分析,所得 TG 测试结果如图 3 所示.

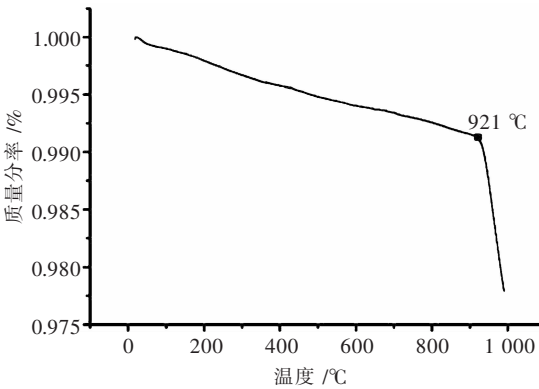
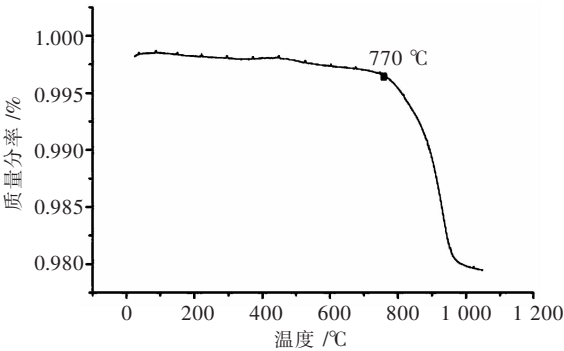
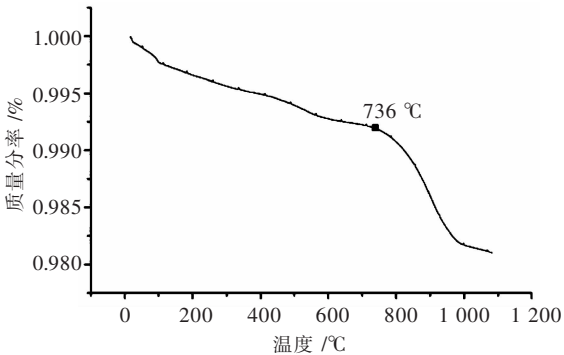


图 3 电气石原矿粉末的 TG 图

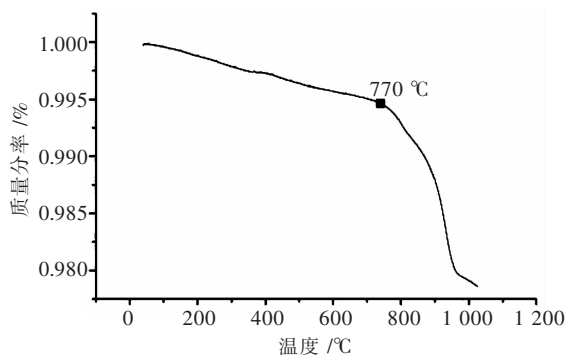
实验中采用不同烧结温度条件下所制得电气石滤球的 TG 数据如图 4 所示.



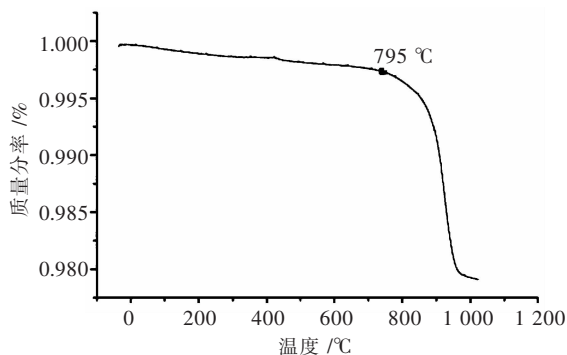
(a)烧结温度为 720 ℃



(b) 烧结温度为 750 ℃



(c) 烧结温度为 770 °C



(d) 烧结温度为 850 °C

图 4 不同烧结温度下电气石滤球的 TG 图

不同烧结温度条件下电气石滤球的 TG 图显示, 采用表 1 的配方制备电气石滤球低于 800 °C 进行烧结对电气石的结构是不会有太大影响的, 由图 4(d) 可知滤球的相转变温度为 795 °C, 比 850 °C 的实际烧结温度低, 因此烧结温度过高使铁电气石中的  $\text{Fe}^{2+}$  变成  $\text{Fe}^{3+}$ , 电气石的部分晶格已遭到破坏, 电气石滤

球的外观呈明显的红棕色, 如图 2.

### 2.3 X 射线衍射测试

本实验中的 XRD 图谱收集了  $2\theta$  ( $\theta$  为衍射布拉格角) 范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$  的衍射峰. 电气石原矿的 X 射线衍射测试如图 5, 结果显示江西某地的电气石主要成分与标准谱图库中的铁电气石的 XRD

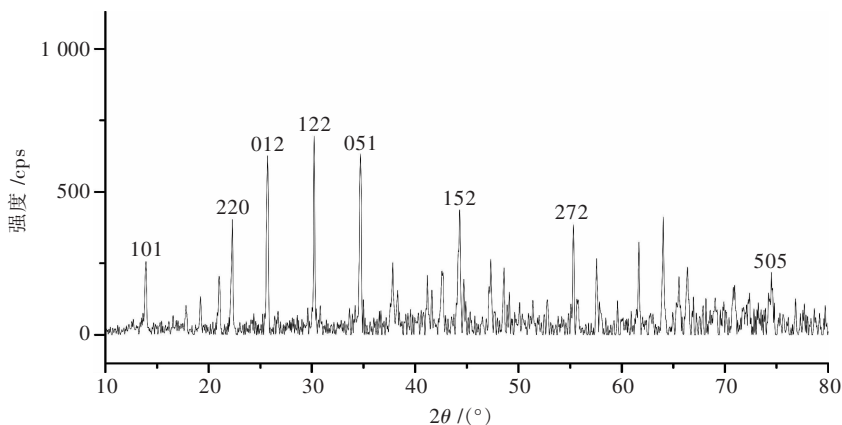


图 5 电气石原矿的 XRD 图

图基本吻合, 说明该电气石属于铁电气石 (或黑电气石).

对不同烧结温度的电气石滤球进行 X 射线衍射分析所得结果如图 6 所示.

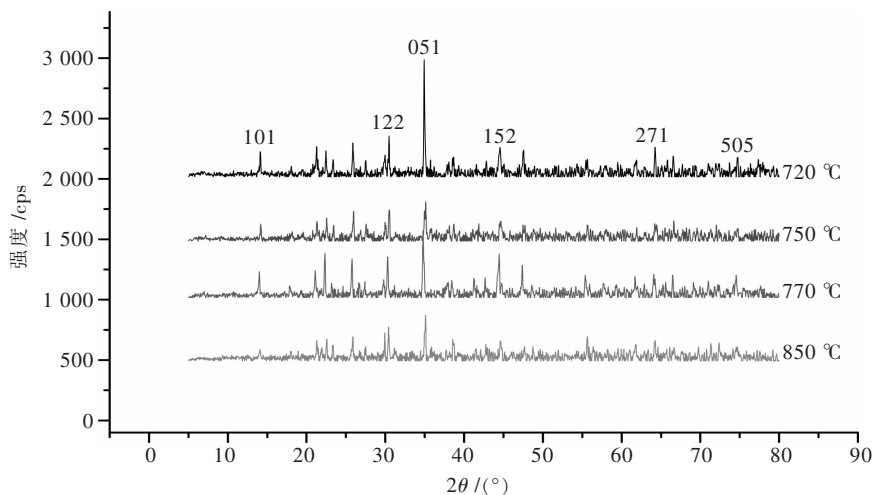


图 6 不同烧结温度下电气石滤球的 XRD 图

比较不同烧结温度下电气石滤球的 XRD 图可知,所有检测结果显示送检材料均是电气石,在 700~850 ℃条件下烧结温度未改变电气石结构,滤球的 XRD 图谱能与铁镁电气石标准谱图基本重合,说明滤球中电气石主要成分的结构和性能基本没有变化.

2.4 扫描电镜测试

对电气石原矿进行扫描电镜检测如图 7,电气石具有不规则片状颗粒结构,具有较大的比表面积,由于电气石天然具有的自发电极性,电气石颗粒对带电离子具有较好的吸附性能.

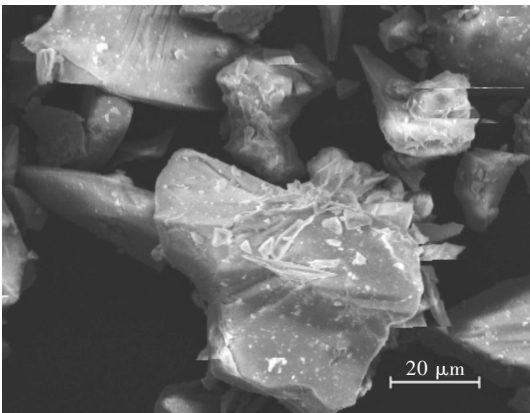


图 7 电气石原矿的 SEM 图片

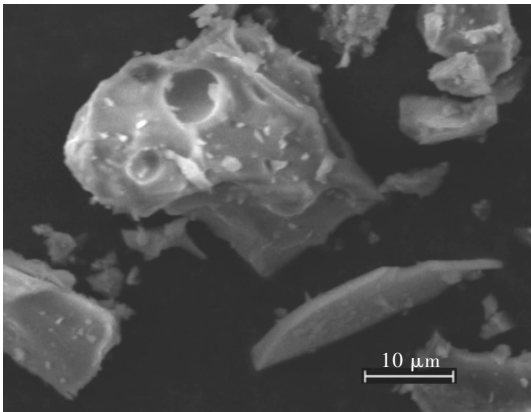
对不同烧结温度制备的电气石滤球取样进行电镜扫描所得结果如图 8 所示.

由图 8 可知,烧结温度在 770 ℃以下的球体内电气石颗粒的结构不但没有受到破坏,还因发泡剂在高温烧结释放气体的过程中在颗粒的表面获得较多的曲面,进一步增大了电气石颗粒的表面积.在 850 ℃烧结的 SEM 图片显示电气石颗粒表面存在密集的微孔洞,说明电气石颗粒出现了部分分解,这与 XRD 分析测试的结果相吻合,说明电气石滤球的烧结温度不宜超过 770 ℃.

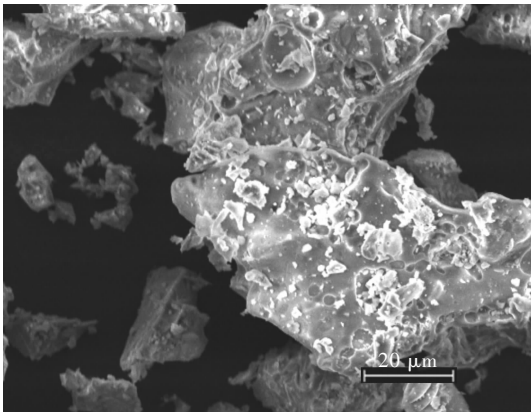
3 结 论

(1)以 50 %左右的电气石粉为骨料,配以一定比例的低温烧结剂、成孔剂和发泡剂,采用烧结法能制备具有一定抗压强度的轻质、网状通孔的电气石滤球.

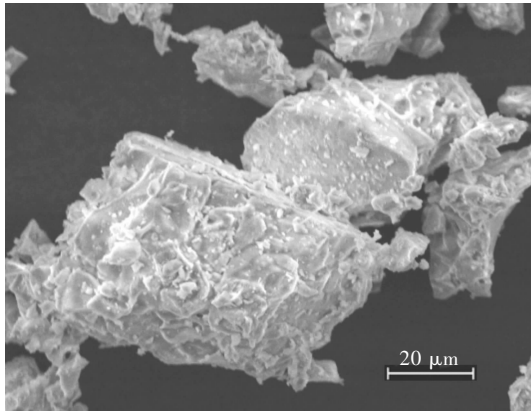
(2)电气石滤球的烧结温度控制在 700~750 ℃内,温度过低滤球的强度低,温度过高会使电气石结构破坏并分解.烧结温度不同电气石滤球的气孔率和密度也略有不同.



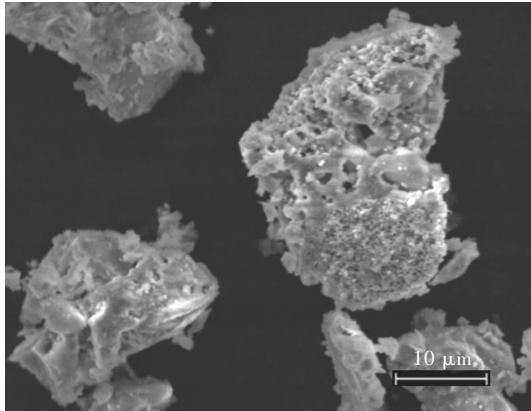
(a)烧结温度为 720 ℃



(b)烧结温度为 750 ℃



(c)烧结温度为 770 ℃



(d)烧结温度为 850 ℃

图 8 不同烧结温度下电气石滤球的 SEM

(3)经热重仪、XRD 和 SEM 对电气石滤球进行结构测试与表征,在合适的烧结温度条件下,多孔滤球中电气石的结构与性能得以保留,且在电气石颗粒表面形成了许多因高温烧结气体释放而留下的细小的曲面,有效地增加了电气石颗粒的比表面积。

#### 参考文献:

- [1] 姚志通,叶 瑛,夏枚生,等.电气石在水产养殖水处理中的应用[J]. 渔业现代化, 2007,34(5):18-19.
- [2] 王翠苹,王宝琳,刘婧婷,等.新型材料电气石对酸性溶液中镉离子的吸附[J]. 科学通报,2012,57(21):1992-1999.
- [3] Asci Y, Nurbas M, SagAcIkel Y .Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant[J]. Environ Manage,2010,91(3):724-731.
- [4] 崔新伟,王莎莎,陈 萍,等.电气石在环境领域中的研究现状及制膜探索[J]. 广州化工,2010(2):89-91.
- [5] 王 平,田晓莹,黄 新,等.含电气石热释电功能瓷膜对水 pH 的影响[J]. 硅酸盐通报,2009,28(3): 484-490.
- [6] 黄雪飞,张宝林,李晓利,等.电气石研究进展及其找矿意义[J].黄金科学技术,2012,20(3):56-65.
- [7] 李文龙,张占平,齐育红,等.电气石矿物材料的特性[J].功能材料, 2007,38(9):3545-3548.
- [8] Nakamura T, Kubo T. The tourmaline group crystals reaction with water[J]. J. Ferroelectrics, 1992,137:13-31.
- [9] 李 珍,王雪琴.电气石的自发极化性研究[J].矿物岩石地球化学通报,2005(4):76-78.
- [10] 王 平,李学帅,周小美,等.Mg-Fe 电气石氧化/还原热处理[J]. 材料热处理学报, 2010,31(12):8-13.
- [11] HE Deng-liang, YIN Guang-fu, DONG Fa-qin, et al. Adsorption of Lead (II), Copper (II) on tourmaline from Altai mine in China, Sinkiang[J]. Acta Geologica Sinica, 2012,86(2):423-429.
- [12] 程 源.电气石处理重金属离子废水实验研究[J].武汉理工大学学报, 2012,34(5):91-95.
- [13] 冀志江,金宗哲,梁金生,等.电气石对水体 pH 值的影响[J].中国环境科学,2002,22(6):515-519.
- [14] Ji Z J, Jin Z Z, Liang J S, et al. Observation of electric dipole on polar crystalline tourmaline granules[J]. J Synthetic Crystals, 2002(3):503-508.
- [15] 唐云志,王 平,许 亮,等.电气石复合材料合成及在养殖水处理中的应用[J]. 江西有色金属, 2009,23(4):44-47.
- [16] 张淑云.国内外水处理技术信息[J].工业水处理,2009,29(6):91-92.
- [17] 钱伯章.电气石水处理新技术受青睐[J].水处理技术,2010(1):105-105.