

不同种类粉煤灰对丁苯橡胶补强性能的对比研究

魏雅娟^{1,2}, 王群英¹, 李小江¹, 陈仕国¹, 张军³

(1. 华电电力科学研究院新技术研发中心资源利用研究所, 浙江 杭州 310030;

2. 浙江大学能源工程学院, 浙江 杭州 310027;

3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210000)

摘要: 采用两种化学组成相对含量不同, 矿物组成和微观形貌差异明显的粉煤灰: 即普通粉煤灰(PC 灰) 和固硫灰(CFB 灰) 补强丁苯橡胶, 并对复合材料的各项性能进行了研究。试验结果表明: CFB 灰补强丁苯橡胶复合材料的 100% 定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度性能优于 PC 灰。由于絮状 CFB 灰表面疏松多孔, 相较光滑密实的球形 PC 灰, 其与丁苯橡胶存在更多交联点, 有利于提升复合材料性能。复合材料硬度随粉煤灰添加量的增加而提高。经硅烷偶联剂活化后粉煤灰具有更好的补强效果。

关键词: 粉煤灰; 固硫灰; 丁苯橡胶; 补强性能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.019

中图分类号: TD989; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532(2019)01-0088-05

粉煤灰是燃煤发电企业排放的主要固体废弃物之一, 主要成分为硅铝酸盐矿物^[1-2], 长期以来主要用作建材制品、道路工程、大坝工程等^[3]。近年来由于建材市场萎缩, 粉煤灰的综合利用率也明显下降。堆场的粉煤灰不仅占用土地资源, 而且污染环境^[4], 开发大量消纳粉煤灰的资源化利用新途径显得尤为重要。

由于发电厂燃煤煤质各异以及机组的工况不同, 所产粉煤灰也有差异。煤粉炉机组采用炉外石灰石-石膏湿法脱硫, 产生的粉煤灰(PC 灰) 烧失量低、钙含量低; 循环流化床机组采取炉内添加石灰石粉方法脱硫, 产生的粉煤灰烧失量高、钙含量高、硫含量高, 此类粉煤灰特称为固硫灰(CFB 灰)^[5]。粉煤灰具有密度小、力学强度高、等特点, 为了开发粉煤灰综合利用新途径, 近年来研究工作者对粉煤灰于填充橡胶材料的性能进行了大量研究^[6-10], 结果表明: 粉煤灰中的 SiO₂ 在橡胶中起增量补强作用, 可替代黏土、白炭黑; Al₂O₃ 和 CaO 在橡胶中起增量作用, 可替代特种碳

酸钙; SO₃ 起加硫作用等, 在应用中具有明显的技术优势和经济优势。目前, 不同种类粉煤灰对填充效果的影响对比鲜见报道。本文探讨不同种类的粉煤灰, 即 PC 灰及 CFB 灰补强丁苯橡胶的性能影响, 为工业上粉煤灰在橡胶补强方面应用及产业化提供理论依据。

1 试验

1.1 主要原料及试剂

选取西北地区煤粉炉机组排放的 PC 灰和循环流化床机组排放的 CFB 灰为原料, 两者的粒度为 II 级灰(粉煤灰中粒径以下 45 μm 颗粒含量高于 75%)。丁苯橡胶、硬脂酸、硅烷偶联剂、氧化锌、硫磺、促进剂 CZ、防老剂 4010NA 均为市售品。

1.2 仪器及设备

采用日本理学 Smart lab 3 X 射线衍射仪测试粉煤灰样品的矿物组成; 采用日本理学 RIX 2100X- 射线荧光光谱仪测试化学组成; 采用日本电子 JEOL-6510 扫描电镜观察微观形貌。其他主

收稿日期: 2017-09-29; 改回日期: 2017-12-29

基金项目: 浙江省“钱江人才计划”项目(QJD1602034)

作者简介: 魏雅娟(1984-), 女, 工程师、博士, 研究方向为煤炭高效燃烧及燃煤电站固废综合利用。

要设备：开放式炼胶机；平板硫化机；电子万能试验机；硫化仪。

1.3 丁苯橡胶复合材料的制备工艺

首选考察 PC 灰和 CFB 灰原灰补强丁苯橡胶性能的影响，粉煤灰的填充量分别为 20、40、50、60、80 phr；然后分别采用粉煤灰质量 1% 的硬脂酸 (SA)、硅烷偶联剂 (KH550) 活化粉煤灰，并测试活化后的粉煤灰对丁苯橡胶性能影响。

复合材料的制备：(1) 将 PC 灰 (CFB 灰) 及丁苯橡胶生胶、添加剂等原料按比例称量；(2) 将生胶塑炼后与硫磺在开炼机上混合均匀，并加入氧化锌、硬脂酸、促进剂和防老剂混合开炼，得到丁苯橡胶母炼胶；(3) 加入粉煤灰，使其在母炼胶中初步分散后，进行 2~3 次薄通打包，确保粉煤灰与母炼胶均匀混合后从开炼机上取出在室温下冷却待用；(4) 复合材料经平板硫化机于 150 °C 下硫化 10 min，然后进行各项性能测试。

活化粉煤灰丁苯橡胶复合材料的制备：分别(1)以硬脂酸 (SA) 为活化剂，将其与粉煤灰一起放入高速混合机中进行充分的混合；或者(2)以硅烷偶联剂 KH550，作为活性剂，先将 KH550 与无水乙醇按 1:1 (质量比) 制成混合液，再多次逐滴加入粉煤灰中高速混合。混合均匀后，倒出活化粉煤灰重复上述复合材料制备过程，并进行性能测试。

1.4 性能测试方法

通过硫化曲线分析丁苯橡胶硫化胶的硫化特点。

拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度按照 GB/T 528-2009 标准进行测试，拉伸速度为 500 mm/min。硬度采用邵氏 A 硬度计，按 GB/T 6031-1998 标准进行测试。各项测试都是进行三次，取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰的理化性质差异

2.1.1 粉煤灰的化学组成

表 1 粉煤灰样品的化学组成 /%

Table 1 Chemical composition of fly ash samples

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	MnO	TiO ₂
PC 灰	43.84	28.78	6.74	5.35	1.28	1.48	0.81	0.61	0.08	1.12
CFB 灰	33.37	29.17	3.16	16.66	0.793	0.76	0.36	7.69	-	-

从表 1 可以看出，两种粉煤灰中的化学组成相同，但是含量有明显的区别：PC 灰以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主，总量高达 72.5 %；CFB 灰中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量为 62.5 %，较前者低 10 %。而 CFB 灰中 CaO 含量高达 16.66 %，远超过前者，属于碱性灰。经检测，PC 灰的烧失量为 2.58，CFB 灰的烧失量为 6.37。

2.1.2 粉煤灰样品的矿物组成及微观形貌

采用 XRD 对粉煤灰样品矿物组成进行检测，测试条件为：Cu 靶，管压 40 kV、管电流 40 mA，扫描范围 2θ=5~90°，扫描步长为 0.02 S。结果见图 1。

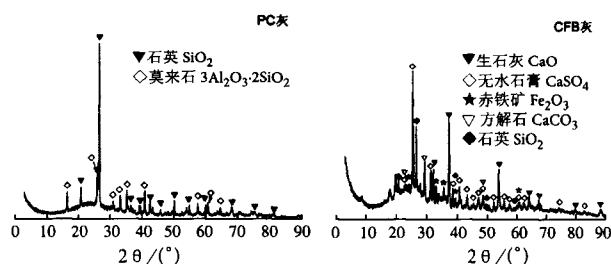


图 1 PC 灰和 CFB 灰的 XRD

Fig. 1 XRD of PC ash and CFB ash

图 1 显示，PC 灰和 CFB 灰的 XRD 谱图在 2θ=20~30°都出现了“馒头峰”，表面其中都有部分非晶态玻璃体的存在；谱图中的其他峰表明两者结晶矿物组成有明显差别：PC 灰中晶体矿物主要有石英和莫来石；CFB 灰中的主要晶体矿物

种类相对较多,有石英、赤铁矿和含钙化合物,包括生石灰、无水石膏、方解石。这是由于 PC 灰是经过 1400℃ 左右的高温燃烧产生的,大部分矿物已经熔融呈非晶态;而循环流化床的温度一般在 900℃,CFB 灰中大部分矿物还未开始熔融^[5]。

两种粉煤灰的微观形貌见图 2。从图中可以,PC 灰、CFB 灰的表观形貌存在明显的差异。PC 灰呈熔融态圆球颗粒状,表面光滑或颗粒表面粘附有细小的晶体;CFB 灰呈不规则、疏松絮状,表面具有较多孔隙。

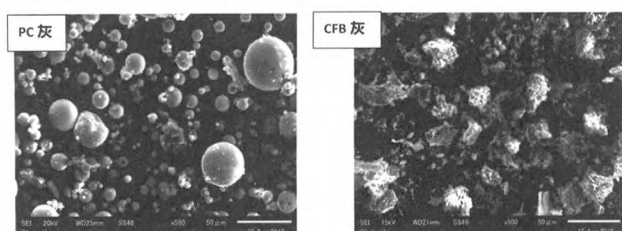


图 2 PC 灰和 CFB 灰的 SEM 图片
Fig. 2 SEM of of PC ash and CFB ash

2.2.1 未处理粉煤灰对丁苯橡胶复合材料性能的影响

(1) 未处理粉煤灰对丁苯橡胶硫化特性的影响

未处理 PC 灰 /CFB 灰填充丁苯橡胶复合材料在 150℃ 的硫化特性分别见表 2 和表 3。

表 2 PC 灰填充丁苯橡胶复合材料的硫化特性

Table 2 Cure characteristics of SBR composites filled with PC ash

PC 灰填充量 /phr	最大扭矩 Mm/N·m	最小转矩 Mn/N·m	Mm-Mn	焦烧时间 T10/s	正硫化时 T90/s
0	0.85	0.08	0.77	646	1307
20	1.06	0.08	0.98	414	1038
40	1.58	0.13	1.45	351	811
50	2.15	0.14	2.01	358	876
60	2.69	0.19	2.50	286	859
80	5.08	0.50	4.58	229	915

表 3 CFB 灰填充丁苯橡胶复合材料的硫化特性

Table 3 Cure characteristics of SBR composites filled with CFB ash

CFB 灰填充量 /phr	最大扭矩 Mm/N·m	最小转矩 Mn/N·m	Mm-Mn	焦烧时间 T10/s	正硫化时 T90/s
0	0.85	0.08	0.77	646	1307
20	1.30	0.13	1.17	352	695
40	1.58	0.17	1.41	403	963
50	2.51	0.19	2.32	347	1027
60	2.88	0.27	2.61	255	926
80	5.42	0.83	4.59	237	850

Mm-Mn 反映丁苯橡胶复合材料的交联密度。

从表 2、3 中可以看出,相同添加量情况下,CFB

灰填充丁苯橡胶复合材料的交联密度高于 PC 灰填充的,这是由于 CFB 灰的表面疏松多孔,其与天然橡胶的交联点明显多于密实球形的 PC 灰。Mm 随着 PC 灰 /CFB 灰填充量的增加而增大,即弹性模量增大^[6]。而且与纯丁苯橡胶相比,添加 PC 灰或者 CFB 灰的丁苯橡胶硫化胶焦烧时间和正硫化时间都缩短,表明添加粉煤灰促进丁苯橡胶的硫化。

(2) 未处理粉煤灰对丁苯橡胶复合材料力学性能的影响

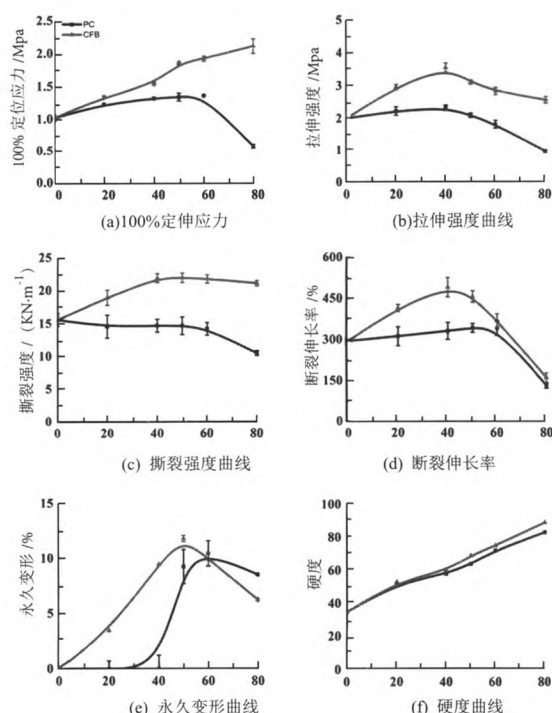


图 3 PC 灰 /CFB 灰对丁苯橡胶复合材料的物理机械性能影响曲线

Fig. 3 Physical and mechanical properties of SBR composites filled with PC ash and CFB ash

由图 3 可知,PC 灰与 CFB 灰填充的丁苯橡胶硫化胶力学性能差异比较明显,从整体上看,CFB 灰补强丁苯橡胶硫化胶效果优于 PC 灰补强的。图 (a) ~ (e) 可以看出:CFB 灰补强的硫化胶 100% 定伸应力随着填充量增加而上升;拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率都随填充量增加而上升后下降。PC 灰补强的硫化胶 100% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都随填充量增加而略有上升后下降。图 3(e) 显示加 PC 灰和 CFB 灰的橡胶,永久变形在

12.5%之内，永久形变越低，产品在外力作用后，就容易恢复到初始状态。添加PC灰的丁苯橡胶硫化胶弹性优于添加CFB灰的。图3(f)硫化胶硬度随PC灰/CFB灰添加量的增加而提高。

2.2.2 活化粉煤灰对丁苯橡胶复合材料力学性能的影响

粉煤灰属于无机惰性填料，为了改善其与丁苯橡胶之间的相容性和浸润性，促进粉煤灰与橡胶基体的联系，使用偶联剂活化粉煤灰，考察表面活化对复合材料性能的影响。

表4 活化PC灰补强丁苯橡胶复合材料性能(填充量50phr)
Table 4 Performance of SBR composites filled with modified PC ash (in 50 phr)

	未处理	硅烷偶联剂活化	硬脂酸活化
100% 定伸应力 /MPa	1.34 ± 0.02	1.56 ± 0.02	1.38 ± 0.03
拉伸强度 /MPa	2.10 ± 0.06	2.30 ± 0.16	2.16 ± 0.11
撕裂强度 /($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	14.67 ± 0.73	16.63 ± 1.11	15.96 ± 0.63
硬度(Shore A)	64	66	65

表5 活化CFB灰补强丁苯橡胶复合材料性能(填充量50phr)
Table 5 Performance of SBR composites filled with modified CFB ash (in 50 phr)

	未处理	硅烷偶联剂活化	硬脂酸活化
100% 定伸应力 /MPa	1.85 ± 0.06	2.16 ± 0.02	1.64 ± 0.04
拉伸强度 /MPa	3.01 ± 0.24	3.27 ± 0.21	2.57 ± 0.01
撕裂强度 /($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	19.75 ± 1.34	24.14 ± 2.34	21.63 ± 0.92
硬度(Shore A)	69	69	69

从表4、5中可以看出，硅烷偶联剂活化的PC灰及CFB灰补强效果优于硬脂酸活化的。这是由于两种活化剂的作用机理不同，硬脂酸涂覆PC灰/CFB灰表层，使粉煤灰粒子能较好且稳定地分散于橡胶中。而经过硅烷偶联剂处理的PC灰/CFB灰，表面形成了一层聚硅氧烷膜，使得PC灰/CFB灰与丁苯橡胶间形成了化学偶联层，增强了两者界面的粘结作用力，使得复合材料的力学性能略有提升。

3 结 论

(1) 不同种类的粉煤灰：普通粉煤灰(PC)灰与循环流化床固硫灰(CFB)灰，在化学组成相对含量、矿物组成和微观形貌有明显的差别。

(2) CFB灰补强丁苯橡胶复合材料的100%定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度性能优于PC灰。由于絮状CFB灰表面疏松多孔，相较光滑密实的球形PC灰，其与丁苯橡胶存在更多交联点，有利于提升复合材料性能。

(3) 经硅烷偶联剂活化的粉煤灰补强丁苯橡胶时，复合材料的100%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、硬度都明显优于硬脂酸活化粉煤灰的补强效果。补强丁苯橡胶，可以作为粉煤灰，尤其是CFB灰的综合利用新途径。

参考文献：

- [1] 韩怀强，蒋挺大. 粉煤灰利用技术[M]. 北京：化学工业出版社，2001. 30-35.
- [2] Wei Yajuan, Wang Qunying, Ninomiya Yoshihoko. et al. Effect of magnesium additives on PM2.5 reduction during pulverized coal combustion[J]. Fuel Processing Technology. 2013(105):188-94.
- [3] 杨红彩，郑水林. 粉煤灰的性质及综合利用现状与展望[J]. 中国非金属矿工业导刊，2003(4): 38-40.42.
- [4] 尹连庆，宏哲. 燃煤电厂粉煤灰放射性污染影响及其控制管理技术研究[J]. 电力环境保护，2007,23(1): 55-57.
- [5] 黄叶，钱觉时，王智，等. 循环流化床锅炉固硫灰与煤粉锅炉粉煤灰的比较研究[J]. 粉煤灰综合利用，2009(3): 7-9,13.
- [6] 张顺成，王胜春，曾武. 我国粉煤灰高值应用及研究进展[J]. 化工技术与开发，2010,39(9): 26-28,15.
- [7] 许逵，陈静，潘荣楷，等. 三种煤系粉体对天然橡胶补强性能的对比研究[J]. 弹性体，2013,23(4): 20-22.
- [8] 任瑞晨，庞鹤，李彩霞，等. 粉煤灰作橡胶补强填料研究[J]. 中国非金属矿工业导刊，2013(5), 17-20.
- [9] 钱运华，金叶玲. 改性粉煤灰填充橡胶的研究[J]. 矿产综合利用，2014(6): 44-47.
- [10] 王继虎，徐善中，唐志君，等. 粉煤灰/硅橡胶复合材料的性能研究[J]. 高分子通报，2013(3): 78-82.

(下转 77 页)

Mineralogical Properties of Electrolytic Manganese Slag from Guizhou

Cai Qiguo¹, Wang Haifeng^{1,2}, Wang Jiawei^{1,2}, Zhao Pingyuan¹, Zhang Tian²

(1.College of Materials and Metallurgy, Guizhou University,

.Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Energy Saving, Guiyang, Guizhou, China 2.Engineering Technology and Research Center of Manganese Material for Battery, Tongren, Guizhou,China)

Abstract: Electrolytic manganese anode slag is the anode generated waste in electrolytic manganese production process. Because electrolytic manganese slags have a lot of manganese metal and Pb, It is a certain recovery of high value of dangerous waste. This study comprehensively analyses the chemical composition, formation mechanism and micro structure from Zunyi, Guizhou by MLA, SRD and SEM. The theoretical basis and suggestions were put forward for the recycling of electrolytic manganese and the environmental treatment of waste residue .

Keywords: Electrolytic manganese slag; Mineralogical analysis; Recycle and re-use

////////////////////////////////////
(上接 91 页)

Study on Performance of Styrene Butadiene Rubber Reinforced by Different Type Fly Ash

Wei Yajuan^{1,2}, Wang Qunying¹, Li Xiaojian¹, Chen Shiguo¹, Zhang Jun³

(1. Resource Utilization Institution, Advanced Technology R&D Center, Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou, Zhejiang,China; 2. College of energy engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang,China; 3. College of Materials Science And Engineering, Nanjing TECH University, Nanjing, Jiangsu, China)

Abstract: Two typical samples, normal fly ash (PC ash) and circulating fluid bed ash (CFB ash) respectively, with different chemical compositions, mineral components and micro-structures, were used to filled Styrene Butadiene Rubber (SBR) , and properties of SBR composites were investigated. The results showed that: CFB ash has a better reinforcing effect than that of PC ash. There are many porous in the surface of CFB ash, hence it has more cross-linking points with SBR compare to that of PC ash. It is beneficial to improve the properties, such as 100% modulus, tensile strength, elongation at break and tearing strength of CFB/SBR composites. Hardness reinforced of SBR composites were increased with fly ash addition. Silane coupling agent modified fly ash has better reinforcement effect than original ash.

Keywords: Fly ash; CFB; Styrene Butadiene Rubber (SBR); Reinforcing performance