

用伊利石高岭石质煤矸石试制橡胶填料

王万军, 张术根, 孙振家, 刘纯波

(中南大学 地学与环境工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用金竹山煤矿煤矸石研制橡胶填料。采用沉降分离法可去除以石英为主的大部分杂质。漂白提纯的优化参数为: 浆浓度为 40%, 硫酸浓度为 20%, 在 95 °C 反应 1.5 h, 漂洗至 pH \geq 5。酸浸后, 浆浓度为 40%, 往每吨土中加次氯酸钠 12 L, 在 50 °C 条件下反应 4 h; 每吨土中加入双氧水 12 L, 在 50 °C 条件下反应 2 h; 按 5 % 比例加入保险粉, pH= 3, 在 45 °C 反应 1 h 后漂洗, 然后烘干。超细粉磨至粒度小于 4.6 μ m。将超细粉体置于马弗炉中, 于 850 °C 煅烧 3 h, 产品白度达到 76, 能满足填料要求。应用试验结果表明, 粉体在 EPDM 橡胶中达到半补强炭黑的充填效果。

关键词: 煤矸石; 伊利石; 高岭石; 填料

中图分类号: P619. 23⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2004)05-0769-05

Producing of Rubbers Filler with Illite-kaolinite Coal Gangue

WANG Wan-jun, ZHANG Shu-gen, SUN Zhen-jia, LIU Chun-bo

(College of Geoscience and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The rubbers filler was produced with the coal gangue in Jinzhushan coal mine. The most of impurities mainly quartz can be separated from the powder by the method of precipitation separation. The optimum bleaching parameters are as follows. First, the value of pH isn't below 5 after the reaction lasts 1.5 h under the conditions of the pulp density 40%, and sulphuric acid concentration 20% at 95 °C. Second, the reaction lasts 4 h under the conditions of pulp density 40% and adding sodium hypochlorite 12 L per ton of powder at 50 °C. Third, the reaction lasts 2 h under the conditions of adding oxydol 12 L per ton of powder 50 °C. Finally, the reaction lasts 1 h under the conditions of vat powder 5%, pH= 3, at 45 °C. It is bleached clean and dried. Then the powder is grinded to less than 4.6 μ m, and is calcined for 3 h in the muffle furnace at 850 °C. The powder's whiteness is 76 and it can be used as filler. Application shows that the reinforcing effect of the powders is similar to that of semi-reinforcing carbon black as rubbers filler in EPDM.

Key words: coal gangue; illite; kaolinite; rubbers filler

煤矸石是与煤层伴生的一种含碳量较低的岩石。其矿物成分主要由粘土矿物(高岭石、伊利石)、石英、方解石、英铁矿、金刚石及碳质组成。经过煅烧以及表面改性处理,煤矸石可满足新材料、新工艺

和新技术的需要。到目前为止,已广泛用于制砖、发电、路面基材、煤矸石肥料,或制备净水剂、分子筛、填料等^[1-4]。利用煤矸石生产的硅铝炭黑以及改性煤矸石粉等新型填料具有补强效果好等优点,可取

收稿日期: 2003-12-18

基金项目: 中国非金属矿工业(集团)总公司计划项目(中非地勘[2001]53)

作者简介: 王万军(1964-),男,河南洛阳人,博士研究生,从事矿物及其材料研究

论文联系人: 王万军,男,博士研究生;电话: 13875984395(手机);E-mail: wwj304@163.net

代橡胶制品中的轻钙、陶土、白炭黑、炭黑等填充剂,广泛用于汽车垫带、外胎油皮胶、胶鞋、胶辊、三角带等橡胶制品中^[5-9]。将伊利石表面改性后作橡塑填料,其性能优于超细活性轻质碳酸钙,达到并超过了炭黑的填充效果^[10]。人们用多种矿物的合理组合作为复合填料以增强某些特殊功能^[11,12],但较少研究以伊利石、高岭石和少量石英为组分的复合粉体填料的性能。在此,作者以金竹山煤矿煤矸石为例探讨伊利石高岭石质煤矸石试制复合型粉体填料的工艺。

矿物。

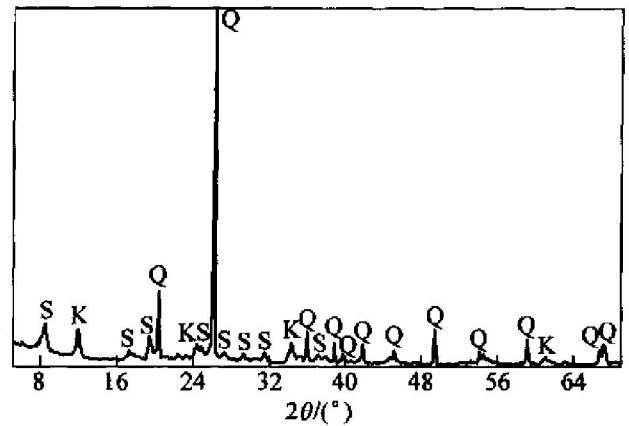


图 1 煤矸石 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of gangue

1 煤矸石资源特性

1.1 煤矸石的化学成分

金竹山煤矿煤矸石的化学成分如表 1 所示。

表 1 煤矸石的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of coal gangue

coal gangue						w / %
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
60.88	22.91	0.98	0.83	2.10	0.86	0.41
K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失	C _总	SO ₂	
2.25	0.42	0.04	8.35	2.02	0.17	

从化学组成看,主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃,铁主要以亚铁形式存在。Fe, MgO, CaO 和 TiO₂ 含量等都较低,具有一定的深加工利用价值。

1.2 煤矸石的矿物组成特征

煤矸石产出时为灰黑色薄板状夹矸。根据现场观察、光学显微镜、扫描电子显微镜观察和 X 射线衍射(XRD)分析,金竹山煤矸石的矿物组成及相对含量如表 2 所示。

表 2 煤矸石中主要矿物的相对含量

Table 2 Contents of main minerals of coal gangue

coal gangue							w / %
煤	石英	高岭石	伊利石	方解石	黄铁矿	菱铁矿	其他矿物
2	37	35	20	≤3	1~2	≤1	绿泥石 ≤1, 有长石

从表 2 可知,金竹山煤矸石以石英、高岭石和伊利石为主要组成矿物,累计含量占 90% 以上。煤矸石 X-射线衍射图谱如图 1 所示。可见,图中只显示出石英、高岭石和伊利石的衍射峰,表明三者为主要

2 制备伊利石高岭石质煅烧粉体填料

在目前技术和经济条件下,由煤矸石开发的化工产品大多是利用了煤矸石中的黏土矿物。因而,首先要对煤矸石精选提纯,除去石英等杂质。考虑该煤矸石中黏土矿物主要为伊利石和高岭石,二者分离较困难,其应用方向受到了极大限制。该类煤矸石适宜于制作填料,在此,对提纯、漂白、超细与煅烧等工艺进行研究。

2.1 煤矸石精选提纯

根据石英的粒度特征,将原料磨至 75 μm,采用沉降分离法可去除以石英为主的大部分杂质。用六偏磷酸钠作分散剂,用碳酸钠调 pH 值。用强力电动搅拌机进行搅拌。原土经提纯后的 XRD 分析结果如图 2 所示。与图 1 进行对比可见,沉降分离后伊

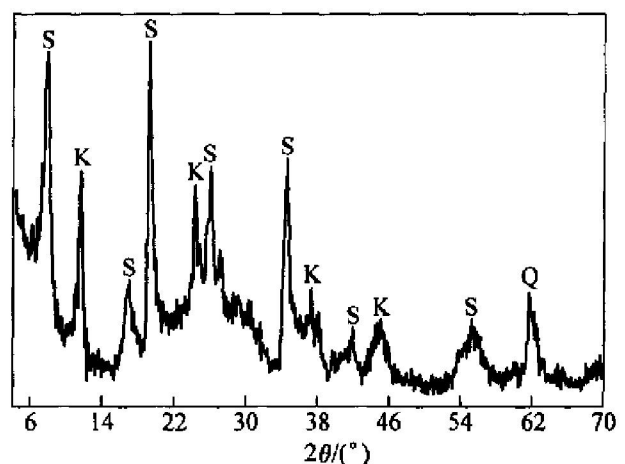


图 2 煤矸石提纯后的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of purified gangue

伊利石和高岭石的含量大为增加,仅含少量石英,在图上只能看到微弱的石英衍射峰。说明沉降提纯后获得了伊利石高岭石质煤矸石粉体。

2.2 化学漂白

煤矸石煅烧粉体用作陶瓷、造纸和高档化工填料时,要求其具有很高的白度和亮度。煤矸石经沉降分离后,其中仍有含量较高的着色有机物和铁、钛杂质,因而其自然白度很低。采用常规选矿方法,因矿物粒度极细和矿物与杂质紧密共生,难以分离,必须用酸浸或氧化-还原漂白方法除杂提纯^[13-15]。

伊利石高岭石复合型煤矸石化学提纯可用酸浸法、氧化还原漂白法和酸浸+氧化还原漂白法,3种方法的漂白效果如表3所示。

表3 3种漂白方法的增白效果

Table 3 Effects of three kinds of bleaching method on improving whiteness

提纯土煅烧	氧化还原漂白	酸浸漂白	酸浸+氧化还原漂白	白度
45.55	49.96	71.6	76.3	

注:测试仪器为WSD-III型白度仪。

可见,仅用氧化还原漂白其效果不明显,难以提高白度,不能满足工业要求;用酸浸效果较好,白度可达70以上;而用酸浸+氧化还原漂白可以大幅度提高白度。因此,试验时选用“酸浸+氧化还原联合漂白法”。其优化参数为:浆浓度40%,20%的硫酸在95℃反应1.5h,漂洗至pH≥5。酸浸后,浆浓度为40%,往每吨土中加次氯酸钠12L,在50℃时反应4h;往每吨土中加入双氧水12L,在50℃时反应2h;加入硫酸调至pH=3,按5‰比例加入保险粉,在45℃反应1h后漂洗,然后烘干。其煅烧粉体的主要化学成分如表4所示。

表4 煅烧粉体的主要化学成分

Table 4 Chemical composition of calcined powder w/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Loss	C
71.00	21.99	1.32	0.036	1.16	0.71	0.11

可见,与原矿相比,Fe₂O₃含量由2.93%下降到1.32%,除铁效果明显。

2.3 超细与煅烧

超细和煅烧相结合是生产高档填料必不可少的

工艺。超细可大幅度增加填料的表面积,增强填料的填充功能。在周期式搅拌球磨机中细磨3h,烘干后粉碎。采用JL-1155型激光粒度分布测试仪分析粉体的粒度,其结果如表5所示。可见,伊利石高岭石质煅烧粉体的粒度小于4.6μm,累积90%的粉体粒径为2.08μm。

表5 煅烧粉体的粒度质量累积分布表

Table 5 Cumulative distribution of granularity mass of calcined powder

粒径/μm	0.19	0.50	0.90	1.00	2.00
质量累积分布/%	10.00	26.41	50.00	56.03	88.76
粒径/μm	2.08	3.00	3.34	4.60	
质量累积分布/%	90.00	95.79	97.00	100.00	

煤矸石中由于含有碳及有机物。当粘土受到煅烧时,这些有机物被分解氧化而挥发,黏土白度会显著提高。试验时将超细粉体在850℃煅烧3h,煅烧粉体白度可达到76以上。

煅烧不但能除掉有机污染,提高煅烧粉体的纯度和白度,而且作为一项专门处理工艺,煅烧还起到改善煅烧粉体性能的作用。经上述温度煅烧处理后,高岭石的晶体结构被完全破坏,层片剥离程度显著增高,微孔和裂纹增多,粒度明显减小,直径与厚度之比明显增大。煅烧后高岭土具有活性强、白度高、孔隙率高、电绝缘性能好、密度小、散射力和遮盖力强等一系列优良性能,用于造纸、高档油漆涂料、油墨、功能性塑料、橡胶及塑料电缆、陶瓷釉料等行业中^[16]。与高岭石类似,伊利石煅烧后反应活性增强,而且天然粒度细,分散性好,可作塑料、橡胶、造纸、油漆等的填充剂,其效果达到或优于半补强炭黑的水平^[17,18]。因此,伊利石高岭石质煅烧粉体可以作为功能性填料,是一种新型的填充剂,具有极大的开发利用价值。由于资源丰富,价格较便宜,是一种较好的填充剂。

另外,混合粉体中片状的伊利石、高岭石与粒状的石英,它们的工艺物理化学性能具有相似性、互补性,能够提高填料的堆砌效果,即在以片状为主的矿物填料中掺入颗粒状填料,可使薄片之间距离撑开,有利于树脂充填,使矿物填料达到最佳的增强效果。

因此,该种粉体适宜于做填料。

3 应用试验

将伊利石高岭石质煤矸石煅烧粉体的填充料,填充在 EPDM 橡胶(三元乙丙橡胶)中并测量其性能。

粉体经表面改性后,增强了与橡胶基体的相容性、结合力,而且还使其分散性、填充量提高,从而达到改善橡胶机械物理性能、降低成本的目的^[19]。因此,需对煅烧粉体进行改性。选用硅烷偶联剂 KH-550 为表面活性剂对填料进行表面活化处理,硅烷偶联剂在填料中的用量为 0.5%。制样的基本配方为: $m_{\text{EPDM 橡胶}} : m_{\text{氧化锌}} : m_{\text{硫磺}} : m_{\text{促进剂TT}} : m_{\text{促进剂DM}} : m_{\text{操作油}} : m_{\text{填料}} = 100 : 5 : 15 : 1.0 : 0.5 : 5.0 : 60$ 。

改性煅烧粉体填充 EPDM 橡胶的性能测试结果如表 6 所示。

表 6 改性煅烧粉体填充 EPDM 橡胶的性能

Table 6 Experiment results of surface modified calcined powder as filler in EPDM

300% 定伸应力	500% 定伸应力	拉伸强度	扯断伸长率
/MPa	/MPa	/MPa	/%
8.87	14.72	16.22	560
扯断永久变形/%	硬度(邵尔 A)	弹性/%	撕裂强度/kN
70	70	67	49.6

实验结果表明,填料粒度小,分散性良好,易于分散均匀且工艺稳定性好。伊利石高岭石质煤矸石煅烧复合粉体作为一种新型的橡胶充填剂,其加工技术难度较小、处理成本较低、分散性能优良,并能达到半补强炭黑水平的充填效果,在橡胶充填剂应用中具有推广应用价值。

4 结 论

a. 金竹山煤矿煤矸石中的主要矿物为石英、伊利石和高岭石,经沉降提纯可去除大部分的石英,得到伊利石高岭石质粉体。该粉体经漂白、超细和煅烧后,粉体的粒度小于 4.6 μm ,累积 90% 的粉体其粒径为 2.08 μm ,白度达到 76.3,可作为功能性填

料。

b. 在 EPDM 橡胶中填充实验表明,以硅烷偶联剂 KH-550 为表面活性剂对填料进行表面活化处理,表面改性后的粉体分散性良好,工艺稳定,达到半补强炭黑的充填效果,是一种新型的橡胶充填剂,具有推广应用价值。

参考文献:

[1] 王广金. 煤矸石的开发利用是可持续发展的一项重要内容[J]. 中国资源综合利用, 1999, (12): 32-33.
WANG Guang-jin. Utilization of Coal Gangue is Important Content to Sustainable Development [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 1999, (12): 32-33.

[2] 许红亮, 刘钦甫. 我国煤系高岭岩资源特征及加工利用现状[J]. 中国非金属工业导刊, 2003, (5): 8-12.
XU Hong-liang, LIU Qin-fu. Study on the Resource Characters and Processing Utilization of Coal Series Kaolin in China [J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2003, (5): 8-12.

[3] 薛茹君, 朱克亮. 煤系高岭岩制取氯化铝和水玻璃实验[J]. 矿物学报, 2001, (2): 169-173.
XUE Ru-jun, ZHU Ke-liang. Aluminium Chloride and Water Glass Made from Kaolinite in Coal Measures [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, (2): 169-173.

[4] 李凤春, 陈毓. 利用煤系高岭土制备 4A 沸石的研究[J]. 江苏化工, 2003, (3): 40-43.
LI Feng-chun, CHEN Yu. Study on Synthesis of 4A Zeolite from Coal Series Kaolin [J]. Jiangsu Chemical Industry, 2002, (3): 40-43.

[5] 王德海, 邵群, 马爱玲, 等. 改性煤矸石粉对轻便雨靴外底补强性能的影响[J]. 非金属矿, 1995, 18(1): 47-49.
WANG De-hai, SHAO Qun, MA Ai-ling, et al. The Reinforcing Effect of Modified Coal Gangue Powder as Fillers in Rubber of Sole of Portable Rubber Boots [J]. Non-Metallic Mines, 1995, 18(1): 47-49.

[6] 赵鸣, 曲剑舞. 煤矸石粉作环氧化橡胶补强填充剂的研究[J]. 煤炭学报, 1999, 24(6): 648-651.
ZHAO Ming, QU Jian-wu. Study on the Stuffing of Shale-reinforce ENR [J]. Journal of China Coal Society, 1999, 24(6): 648-651.

[7] 王淑英, 范文元. 硅铝炭黑对橡胶体系力学性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46(2): 82-85.
WANG Shu-ying, FAN Wen-yuan. The Effect of Silica-Alumina Carbon Black to the Mechanical Properties of Rubber System [J]. China Rubber Industry, 1999, 46(2): 82-85.

[8] 刘明胜. 硅铝炭黑在轮胎内层帘布胶中的应用[J]. 轮胎工业, 1997, 17(5): 300-312.
LIU Ming-sheng. Application of Silica-Alumina Carbon Black in

- Inner Rubber Used for the Cord Fabric in Tyres [J]. *China Tyre Industry*, 1997, 17(5): 300 - 312.
- [9] 李晓湘, 陈志堂, 李国斌. 煤矸石制橡胶补强填充剂的补强机理[J]. *煤炭加工与综合利用*, 1997, (3): 21 - 22.
LI Xiaoxiang, CHEN Zhitang, LI Guobin. The Reinforce Mechanism of Coal Gangue as Reinforce Filler [J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 1997, (3): 21 - 22.
- [10] 李晓敏, 寇晓威. 伊利石: 一种前景广阔的新型粘土矿物材料[J]. *世界地质*, 2000, 19(4): 346 - 349.
LI Xiaomin, KOU Xiaowei. Illite: A New Potential Clay Mineral Material [J]. *World Geology*, 2000, 19(4): 346 - 349.
- [11] 邓寅生, 汤友谊. 多种矿物合理组合对工程塑料增强效果[J]. *矿物学报*, 2002, 22(2): 133 - 135.
DENG Yisheng, TANG Youyi. Rational Combination of Multi Minerals Bringing about Tangible Results in Reinforcing Engineering Plastics [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2002, 22(2): 133 - 135.
- [12] 郑水林, 钱柏太, 卢寿慈. 煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性研究[J]. *中国粉体技术*, 2000, 6(1): 6 - 9.
ZHENG Shulin, QIAN Baitai, LU Shouci. Study on Surface Modification of Calcined Kaolin / Diatomite Composite Fillers [J]. *China Power Science and Technology*, 2000, 6(1): 6 - 9.
- [13] 林海, 松全元, 李定一, 等. 超细煤系煅烧高岭土粉体制备的工艺参数优化[J]. *北京科技大学学报*, 1998, 20(1): 11 - 14.
LIN Hai, SONG Quanyuan, LI Dingyi, *et al.* Optimization of Processing Parameters During the Preparation of Ultra-Fine Calcined Coal Kaolin Powder [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1998, 20(1): 11 - 14.
- [14] 许莹. 造纸用粘土化学漂白方法的研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2003, (1): 25 - 29.
XU Ying. Study on the Method of Chemical Bleaching Clay for Papermaking [J]. *China Non-Ferrous Metal Mining Industry Herald*, 2003, (1): 25 - 29.
- [15] 周开灿, 冯启明, 高德政, 等. 四川叙永煤矸石精选提纯试验研究[J]. *矿产综合利用*, 1999, (3): 44 - 48.
ZHOU Kaican, FENG Qiming, GAO Dezheng, *et al.* Experimental Research on Concentration and Refinement of the Coal Gangue in Xuyong, Sichuan [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1999, (3): 44 - 48.
- [16] 吴铁轮. 我国高岭土开发应用现状及前景预测[J]. *非金属矿*, 1994, 17(2): 46 - 48.
WU Tielun. Current Situation of Exploitation of China Kaolin and Development Prospective of China Kaolin Industry [J]. *Non-Ferrous Metal Mines*, 1994, 17(2): 46 - 48.
- [17] 郭国甫. 叶营伊利石矿及其在橡胶制品中的应用研究[J]. *非金属矿*, 1997, 20(3): 58 - 60.
GUO Guofu. Yeying Illite Deposit and Study on Application of Illite in Rubbers [J]. *Non-Ferrous Metal Mines*, 1997, 20(3): 58 - 60.
- [18] 姬清海. 平顶山市伊利石在橡胶中的应用研究[J]. *矿产保护与利用*, 1999, (3): 25 - 27.
JI Qinghai. Study on Application of Pingdingshan Illite Ores to Rubbers [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1999, (3): 25 - 27.
- [19] 许红亮, 刘钦甫, 张锐, 等. 煤系高岭土表面改性及在橡胶中的应用[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2002, (5): 18 - 20.
XU Hongliang, LIU Qinpu, ZHANG Rui, *et al.* Surface Modification of Kaolin in Coal Series and Its Application in Rubber [J]. *China Non-Ferrous Metal Mining Industry Herald*, 2002, (5): 18 - 20.