

# 粉煤灰用于橡胶的研究现状及展望

王庭苇<sup>1</sup>, 郑正旗<sup>1</sup>, 贺行洋<sup>1,2</sup>, 刘永明<sup>3</sup>

(1. 湖北工业大学 土木建筑与环境学院, 湖北 武汉 430068; 2. 湖北工业大学 湖北省建筑防水工程技术研究中心, 湖北 武汉 430068; 3. 山西山明环保科技有限公司, 山西 朔州 036900)

**摘要:**粉煤灰是一种火力发电厂的废弃粉体材料, 炭黑是橡胶产品中所用的主要补强填料, 一般来源于石油和煤炭相关产业, 但从节约能源和保护环境的角度出发, 必须要降低炭黑的生产量。由于粉煤灰和炭黑的性质相近, 因而可采用粉煤灰替代部分炭黑用于橡胶补强材料中。笔者论述了粉煤灰填充橡胶补强材料的工艺研究进展, 主要包括直接填充、物理分离、化学提取及表面活性剂改性等 4 个方式, 同时指出了粉煤灰在橡胶填充材料中工业化应用现状, 并对粉煤灰提取橡胶用补强材料的方法, 用于填充橡胶的处理方法, 以及实现工业化的研究方向进行了展望。结果表明, 粉煤灰直接填充, 分散效果差, 掺量较少; 化学提纯虽能提升产品质量, 但提纯工艺复杂; 物理改性方式获得的超细颗粒存在分散性难题; 机械化学改性方式采用湿法改性方法效果较明显, 但生产效率低, 需干燥后使用, 难以实现工业化。目前, 粉煤灰填充在橡胶材料中的工业化应用主要有耐压橡胶管、阻燃橡胶、氯化聚乙烯胶管等方面, 应用范围存在一定的局限性。为实现粉煤灰在橡胶制品中的大规模应用, 还需针对上述应用难题, 结合多种改性方法, 提升改性效果和效率, 如结合物理改性法时应减少球磨、超声时间, 降低能耗; 结合化学改性法时, 可引入低成本偶联剂提升改性效果和效率, 以寻找一种低成本、高附加值的改性粉煤灰方法。

**关键词:**粉煤灰; 橡胶; 改性工艺; 填充; 补强剂; 工业化

中图分类号: TQ52

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)05-0024-06

## Research progress and prospect of pulverized fly ash in rubber

WANG Tingwei<sup>1</sup>, ZHENG Zhengqi<sup>1</sup>, HE Xingyang<sup>1,2</sup>, LIU Yongming<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Architecture and Environment Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Hubei Province Building Water proof Engineering Research Center, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

3. Shanxi Shanming Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shuozhou 036900, China)

**Abstract:** Fly ash is a waste powder material for thermal power plants. Carbon black is the main reinforcing filler used in rubber products, which is derived from petroleum and coal related industries. But from the perspective of energy conservation and environmental protection, the production of carbon black must be reduced. Due to the similar properties of fly ash and carbon black, fly ash can be used as a substitute for part of carbon black in rubber reinforcements. In this paper, the research progress of fly ash filled rubber reinforcing materials was discussed, including direct filling, physical separation, chemical extraction and surfactant modification. At the same time, the industrial application of fly ash in rubber filling materials was pointed out. In addition, the method of extracting reinforcing materials from fly ash for rubber, the treatment method of filling rubber, and the research direction of industrialization were prospected. The results show that the direct filling of fly ash will result in poor dispersion and less dosage. Although the chemical purification can improve the product quality, the purification process is complicated. The ultra-fined particles obtained by the physical modification method have the problem of dispersion. The wet modification method in the mechanical chemical modification method is more effective, but the production efficiency is low. And it needs to be used after drying, which makes it difficult to achieve industrialization. At present, the industrial applications of fly ash filled in rubber materials mainly include pressure rubber tubes, flame retardant rubbers, chlorinated polyethylene hoses, etc., and there are some

收稿日期: 2019-03-19; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19031901

基金项目: 湖北省教育厅重大项目(Z20091401)

作者简介: 王庭苇(1995—), 女, 湖北荆州人, 硕士研究生, 从事水泥混凝土研究。E-mail: wwei2027@163.com。通讯作者: 贺行洋(1976—), 男, 安徽宿州人, 教授, 博士, 从事高性能混凝土的研究。E-mail: hexycn@163.com

引用格式: 王庭苇, 郑正旗, 贺行洋, 等. 粉煤灰用于橡胶的研究现状及展望[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(5): 24-29.

WANG Tingwei, ZHENG Zhengqi, HE Xingyang, et al. Research progress and prospect of pulverized fly ash in rubber[J].

Clean Coal Technology, 2019, 25(5): 24-29.



移动阅读

limitations in the application range. In order to realize the large-scale application of fly ash in rubber products, it is necessary to solve the above application problems and combine various modification methods to improve the modification effect and efficiency. For example, when combined with physical modification method, ball milling, ultrasonic time and the energy consumption should be reduced. When combined with chemical modification, a low-cost coupling agent can be introduced to enhance the modification effect and efficiency to find a low-cost, high value-added modified fly ash method.

**Keywords:** pulverized fly ash; rubber; modification process; filling; reinforcing agent; industrialization

## 0 引言

粉煤灰是火力发电厂排放的固体废弃物,其密度在  $1.95 \sim 2.36 \text{ g/cm}^3$ ,比表面积在  $220 \sim 588 \text{ m}^2/\text{g}$ ,表面存在大量羟基,呈多孔、球形,在松散状态下具有良好的渗透性。几十年来,相关学者对粉煤灰的利用进行了诸多研究。21世纪后,面对新形势,如何充分利用排放的粉煤灰,将是今后相当长时期内的一项重要任务,粉煤灰利用的重点在于大用量、可持续、易加工、因地制宜、低成本和高附加值<sup>[1]</sup>。

天然或合成的橡胶在制成橡胶产品前需要不同类型的填充材料。填充材料可以分为强化、半强化和非强化3种类型,其中,强化和半强化填充材料能明显提升橡胶的基体强度。炭黑是橡胶产品的主要补强填料,一般来源于石油和煤炭相关产业。大量开采利用煤炭、石油等自然资源,引发资源紧张问题,直接导致炭黑价格上涨。炭黑应用于橡胶中有诸多优势,但其最主要的缺陷是在橡胶基体强化过程中会产生热量,热量聚积会加速导热性差的橡胶材料的老化。粉煤灰是一种无机非金属材料,其性质与炭黑接近,有大量学者开展了粉煤灰代替炭黑在橡胶材料中的应用研究。研究发现,利用改性粉煤灰填充天然橡胶,可制备用于汽车、轨道交通、道路桥梁支座等减震产品,使用特种偶联剂改性后可应用于氟橡胶等特种橡胶制品中,因此粉煤灰在橡胶中的使用具有广泛的前景。另外,粉煤灰用作橡胶补强填料,其原料易得,成本低,既可节约炭黑,又可做到废物再利用,提高了粉煤灰应用的技术含量和经济附加值,具有显著的社会效益和经济效益。

目前,有关粉煤灰填充橡胶的研究取得了一定成果,但与实现工业化仍存在一定差距。本文主要论述了改性粉煤灰制备工艺的研究进展以及补强橡胶的应用前景。

## 1 粉煤灰填充橡胶工艺

### 1.1 粉煤灰直接填充

粉煤灰不经任何处理,直接填充于橡胶中需严格控制其掺量,由于粉煤灰是无机材料,橡胶是有机

物,因而粉煤灰不易在橡胶中分散,若掺量过多,易导致材料的机械性能下降。杨昭等<sup>[2]</sup>发现,用粉煤灰代替轻质碳酸钙,硫化速度明显提高,使用相同份数的粉煤灰代替轻质碳酸钙作补强填充剂时,硫化胶的物理机械性能更好。魏雅娟等<sup>[3]</sup>对粉煤灰和固硫灰填充天然橡胶的性能进行了比较,选用粒径分布相同、理化性质不同的粉煤灰(PC)灰和循环流化床(CFB)固硫灰填充天然橡胶,并对天然橡胶混炼胶性能的影响进行研究。结果表明,经PC灰或者CFB灰补强的天然橡胶混炼胶的100%定伸应力、永久变形、硬度均得到提升;相同填充量条件下,CFB灰补强效果明显优于密实球形玻璃体PC灰,这是由于CFB灰的表面疏松多孔,与天然橡胶存在更多的交联点,且CFB灰中存在的部分可燃物起到类似炭黑的补强作用。经硅烷偶联剂活化后的粉煤灰具有更好的补强效果。张清阳等<sup>[4]</sup>对比了粉煤灰与其他3种填料直接填充丁腈橡胶(NBR)/乙烯-醋酸乙烯酯橡胶(EVM)并用胶的硫化特性、力学性能、热空气老化性能和热油老化性能,结果表明,4种填料的填充效果顺序依次为云母粉>硅微粉>粉煤灰>碳酸钙。张保生等<sup>[5]</sup>研究发现,粉煤灰与炭黑并用填充时,粉煤灰用量小于20份时,两者具有较好的协同增强作用,在胶料硫化特性及硬度基本不变的情况下,拉伸强度优于炭黑或粉煤灰的单一填充体系。这是由于粉煤灰具有一定的活性和比表面积,可分散到炭黑-橡胶网络中,与大分子链结合形成粉煤灰-橡胶网络结构,提升了其硫化特性,但粉煤灰掺量过多时,其交联程度降低,硬度下降,说明粉煤灰吸附橡胶分子链的能力比炭黑弱。

### 1.2 粉煤灰物理分离

不用表面改性剂而对填料实施表面改性的方法均称为物理法,如分离空心微球、超细化处理,改善其物理及化学性能;掺入其他粉体材料改善粉煤灰在聚合物基体的分散性;高聚物涂敷改性和高能改性方法等。

#### 1.2.1 粉煤灰分离改性漂珠

粉煤灰中提炼漂珠是高附加值方法之一。漂珠比水轻,浮于水面,是轻质保温材料的优质原料。提

炼池中,出口从水面下排渣,使含粉煤灰的矿浆在池中缓慢流动,漂珠会不断累积,再分选、干燥,得到漂珠。唐忠锋等<sup>[6]</sup>等利用湿法处理粉煤灰,用漂珠分选机收集漂珠,用硅烷偶联剂对漂珠进行改性后,用于天然橡胶填充材料。研究表明,改性漂珠/橡胶复合材料,在100份橡胶中添加量为10~30份改性漂珠时,得到的橡胶复合材料的拉伸强度在达到半补强碳黑橡胶拉伸强度的同时,断裂伸长率明显提高,但邵氏硬度略有降低。

### 1.2.2 粉煤灰超细化处理

粉煤灰超细化处理后,其表面电子结构和晶体结构发生变化,具有块状材料不具备的表面效应、尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应,与常规颗粒材料相比,超细粉体具有较多优异的物理、化学性质。李启坤等<sup>[7]</sup>对比研究了超细粉煤灰和轻质碳酸钙作为填料应用于氯化聚乙烯橡胶中的效果,发现超细粉煤灰在氯化聚乙烯胶料和胶管中的各项性能均符合指标,且优于使用等比例轻质碳酸钙填充的橡胶制品。Ramesan<sup>[8]</sup>对粉煤灰进行超细化处理后得到分布0.5~5.0 μm颗粒,将其填充于丁苯橡胶中,其硫化时间和焦烧时间随着填料含量的增加而减小,玻璃化转变温度反之;最佳填充量为30 phr,此时橡胶具有较高的模量、拉伸强度和断裂伸长率;SEM结果表明,此粒度范围的粉煤灰在橡胶基质中的分布更好。但超细粉煤灰如何在橡胶中均匀分布是值得思考的问题。

### 1.2.3 粉煤灰掺入其他粉体材料改性

粉煤灰粒度对其补强性能有一定的影响,粒度越小,补强性能越好<sup>[9]</sup>,但粒度越小,其密度增大,颗粒间的团聚现象越明显,影响其加入量,由于小粒径的表面原子受力情况不对称,易与其他颗粒相结合降低总能量。李彩霞等<sup>[10]</sup>将细粉煤灰中掺入氧化锌进行改性,掺加氧化锌的细粉煤灰经改性后,40%代替中超炭黑,制得橡胶制品的各项性能指标与完全使用中超炭黑的性能指标接近,橡胶制品的密度与完全使用炭黑的橡胶制品密度相等,且抗氧化性能较好,这是因为氧化锌可提高粉煤灰的分散性,减少团聚,克服了直接掺入橡胶中易团聚的缺点,且氧化锌的加入量比直接加入量降低20%。因此掺入合适粒度的其他非结合性材料对细粒级粉煤灰改性,不仅能提高粉煤灰的分散性,也可减少改性粉体的用量,具有节能减排的作用。

### 1.2.4 其他物理改性方式

其他物理改性方式包括高聚物涂敷改性、高能改性方法等,其中涂敷改性是采用高聚物或树脂等

依靠黏附力对粉体进行包覆改性;高能表面改性是利用等离子体、电晕放电、紫外线等手段对填料进行表面改性。这2种方法改性效果好,但工艺复杂,成本高,目前在工业生产中没有得到应用<sup>[11]</sup>。

## 1.3 粉煤灰化学提取

粉煤灰的主要成分是SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,利用粉煤灰提取橡胶用材料,具有节约资源、保护环境、降低成本、延长煤炭加工利用产业链等优点。

### 1.3.1 粉煤灰碱浸液提取含铝白炭黑

白炭黑又称水合二氧化硅,具有多孔、耐高温、高表面积等特点,可用于橡胶补强剂、涂料、造纸、农业、食品添加等领域,具有较高的技术附加值。用粉煤灰制备含铝白炭黑在国内研究较少,且均为制取白炭黑而非含铝白炭黑。郭彦霞等<sup>[12]</sup>提供了一种从粉煤灰中提取氧化铝和白炭黑的方法,采用NaOH浸提非晶态二氧化硅、碳酸化分离硅酸、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>回收等,实现了从粉煤灰中高效提取SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用于生产白炭黑和氧化铝,废渣量少,过程中产生的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和CO<sub>2</sub>均可回收并循环利用,降低了生产成本。中煤平朔集团有限公司采用阳离子交换树脂法,制得硅钠比很高的硅酸钠溶液,并进行直接碳分,制得橡胶级白炭黑,该工艺简化了原有工艺流程,增加了产品的附加值。何文斌等<sup>[13]</sup>将粉煤灰与纯碱混合后经高温煅烧,烧渣用碱溶解,过滤得到碱浸液,用盐酸滴定后过滤烘干,得到含铝白炭黑,其产品质量达到国外sipemat含铝白炭黑的质量指标。王苗捷等<sup>[14]</sup>对煤矸石和粉煤灰酸浸废渣制水玻璃,碳化分离制备白炭黑的工艺条件、杂质分离等进行了研究,其产品白炭黑颗粒的比表面积达279 m<sup>2</sup>/g,DBP吸油值达2.93 mL/g,分散性能较好。

### 1.3.2 提铝硅渣改性

部分粉煤灰中氧化铝含量较高,可开发成为新的铝资源加以利用,关于粉煤灰中提取氧化铝的研究和生产已备受关注。孙洪海等<sup>[15]</sup>论述了粉煤灰提取铝盐的基本原理和工艺,并提出3种制备方法:利用液体氯化铝和氢氧化铝合成聚合氯化铝、利用液体氯化铝和硫酸铝制备Al(OH)<sub>3</sub>、利用Al(OH)<sub>3</sub>制备Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后采用铝酸酯(三甲基-氯硅烷)作改性剂处理提取铝盐后的剩余硅渣,用于橡胶填充材料,对高分子材料具有明显的补强和互溶作用,为粉煤灰酸法提取铝盐残渣提供了新途径。池君洲<sup>[16]</sup>采用湿法球磨、烘干、打散方法得到不同粒径的粉煤灰提铝残渣粉体,将其作为填料添加到天然橡胶中,发现随着粒径降低,硫化胶强度增加,粉煤灰提铝残渣D<sub>90</sub>=2.33 μm时,硫化胶300%定伸应力、拉伸强

度、扯断伸长率、硬度、DIN 磨耗分别为9.8 MPa、23.4 MPa、514%、51 HA、0.214 5 cm<sup>3</sup>。

#### 1.4 粉煤灰改性方法及工艺

化学法是指利用表面改性剂或化学反应对填料进行表面改性,目前广泛使用的表面改性剂包括表面活性剂和偶联剂。两者的改性机理均为在无机填料和有机高聚物之间架起分子桥,通过处理剂分子一端的极性基团与填料表面发生物理吸附或化学反应而连接,另一端的亲油性基团与树脂基体进行物理缠绕,从而增强填料和高聚物基体间的相互作用,改善材料的性能。虽然偶联剂种类多,适用范围广,改性效果较好<sup>[17]</sup>,但采用不同的改性工艺,其效果不同。改性工艺分为干法和湿法2种,选择低成本的改性工艺是工业化应用的前提。

##### 1.4.1 干法改性

干法改性是不使用溶剂,在一定温度和高速搅拌下,使偶联剂与粉煤灰相互作用,发生化学反应。干法改性主要包括高速混合改性、高速粉碎改性、高速捏合改性、射流碰撞改性等。

###### 1) 高速混合改性

将粉煤灰进行筛分,使粉煤灰的粒度达到试验要求,采用硅烷偶联剂 SG-S1900 和钛酸酯偶联剂 NDZ311 在高速混合机里对粉煤灰进行改性,改性后的粉煤灰部分替代炭黑作橡胶补强填料,其各性能均接近甚至超过炭黑作橡胶补强填料。唐忠锋等<sup>[18]</sup>将干燥后的粉煤灰置于高速混合机高速搅拌,在60~90℃下分多次加入5%的偶联剂 Si69,改性后填充天然橡胶。结果表明,改性粉煤灰填充天然橡胶后,邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率明显增大,且改性粉煤灰用量为20份时,拉伸强度和拉伸伸长率达到最大值。另外随着活化粉煤灰用量的增大,阻燃性能逐渐提高。武卫莉<sup>[19]</sup>用硅烷偶联剂 KH-550 在高混机改性粉煤灰,发现粉煤灰/胶粉/偶联剂在100/25/2时表现较佳;配合剂的最佳加料顺序为加入硫磺后,再加 KH-550 硅烷偶联剂。因此,在高速混合改性过程中,化学改性剂种类、改性剂的掺入温度、改性剂与粉煤灰的掺入顺序及掺入量均会影响其改性效果。

###### 2) 高速粉碎改性

王继虎等<sup>[20]</sup>将一定量干燥的粉煤灰添加到高速粉碎机,然后在粉煤灰表面喷入经丙酮稀释后的3种偶联剂(用量为1%),经红外光谱分析发现,3种偶联剂改变了粉煤灰的表面结构,由 SEM 观察到,改性后粉煤灰的比表面积增大;改性粉煤灰/硅橡胶复合材料的力学性能和阻燃性能比未改性的粉

煤灰/硅橡胶复合材料得到了较大提高;添加量为1%的硬脂酸改性粉煤灰/硅橡胶复合材料的力学性能和阻燃性能最佳。这主要是由于在高速粉碎过程中,粉煤灰颗粒变小,比表面积增加,有利于其在硅橡胶中的分散,另外,改性剂的掺入使表面结构发生变化,提高了粉煤灰与硅橡胶之间的分子作用力,且粉煤灰降低了热量在复合材料中的传导速度,使其力学性能和阻燃性均提升。

###### 3) 高速捏合改性

高速捏合改性是指将粉煤灰和改性剂置于捏合机中,在一对互相配合并旋转的桨叶所产生强烈剪切作用下,使半干状态或橡胶状黏稠塑料材料迅速反应,从而获得均匀的混合搅拌。任瑞晨等<sup>[21]</sup>在捏合机中利用自摩擦作用,将粉煤灰加热到105℃并分次加入偶联剂进行改性,填充丁苯橡胶后,抽出力基本达到国标,但其密度高于白炭黑的制品,主要原因是粉煤灰多为分散、不规则状的颗粒,没有形成新的非晶体空心球体,且密度较高,从而使制品的密度也较高。

###### 4) 射流碰撞改性

付喜等<sup>[22]</sup>将钛酸酯偶联剂和粉煤灰放入射流粉碎机进行表面处理,将偶联剂和粉煤灰分别放于射流对撞机的两边,在高速碰撞下,使粉煤灰和偶联剂作用,产生化学键,使两者更好的相容,粉煤灰经表面改性后,表面上有与炭黑表面相类似的活性基团,对橡胶具有较好的补强作用。

##### 1.4.2 湿法改性

湿法改性是指在某种合适的溶剂内,一定温度和搅拌速率下,使偶联剂与粉煤灰相互作用,发生化学反应,一般用到磁力搅拌器和机械搅拌头。贺磊等<sup>[23]</sup>采用铝锆偶联剂对粉煤灰纤维预处理后填充于天然橡胶中,发现其能够改善纤维和橡胶基体界面的结合状况;粉煤灰纤维最佳用量为40份,可明显提高粉煤灰纤维/NR 复合材料的物理性能和绝缘性能,但撕裂强度有所下降。Satapathy 等<sup>[24]</sup>采用 Si-69 改性粉煤灰与废聚乙烯、回收橡胶熔融混合,其拉伸强度、弹性模量、冲击强度和硬度较未改性均有所改善,拉伸强度增加约3 MPa,抗弯曲强度提高5 MPa,另外热稳定性显著提高。于洪鉴等<sup>[25]</sup>将150 g 残渣(粉煤灰酸法提取铝后的固体物质,具有堆积密度小、比表面积大、孔隙较多等特点)与200 g 水置于2 L 的塑料烧杯中并固定在搅拌磨上,放入400 g 研磨介质,搅拌磨转速调至1 000 r/min,研磨60 min,其粒径可达5.35 μm,将料浆干燥后填充于丁苯橡胶中,其拉伸强度为5.70 MPa,断裂伸

长率可达903%。

湿法改性的粉煤灰对橡胶制品有一定的改善效果,但湿法改性的酸碱环境直接影响其对橡胶的补强效果,需干燥后使用,降低了生产效率,增加了生产成本,难以实现工业化应用。

## 2 粉煤灰作为橡胶填充材料的工业化应用

### 2.1 耐压橡胶管填充材料

由于钢丝液压胶管外胶在耐高低温、耐屈挠疲劳、耐特殊介质和增大流量等方面具有较高的要求,因此常用炭黑作为补强填料,但粉煤灰具有煤焦油和炭黑的性质,可用于橡胶填料,其细小粒子进入橡胶分子链与煤粒毛细孔结构,可起到补强作用。张晓芳等<sup>[26]</sup>将粉煤灰(FA)微珠填料分别与碳酸钙和炭黑 N774 并用,当碳酸钙/FA 并用比为 24/8 或 0/32、炭黑 N774/FA 并用比为 24/8 时,所填充橡塑合金的性能满足钢丝液压胶管半成品要求。

### 2.2 阻燃橡胶填充材料

由于粉煤灰是火电厂高温下燃烧的产物,所以其具有优异的阻燃性能。于立东等<sup>[27]</sup>研究了粉煤灰基阻燃剂替代硼酸锌、季戊四醇、聚磷酸铵和磷酸三甲苯酯在丁腈橡胶(NBR)/氯化聚乙烯(CM)阻燃输送带胶料中的应用。结果表明,粉煤灰基阻燃剂可替代或部分替代硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵,胶料的加工性能、物理性能和阻燃性能变化不大,热稳定性提高,燃烧前期抑烟效果较好。

### 2.3 氯化聚乙烯胶管

粉煤灰是一种优良的填充剂,可应用于橡胶制品中。李启坤等<sup>[7]</sup>利用具有近纳米级超细颗粒度( $D_{97} = 10 \sim 5 \mu\text{m}$ )的超细粉煤灰等比例替代轻质碳酸钙,应用于氯化聚乙烯胶管中,其阻燃性能、抗静电性能、层间黏合性能完全达标,且在不影响工艺性能的情况下,可使外胶和胶管的外覆层具有更优的性能。

## 3 结论与展望

粉煤灰应用于橡胶材料中不但可降低橡胶的生产成本,且可消耗大量的粉煤灰,减少炭黑等资源的利用。目前,粉煤灰化学提取和经改性手段制备橡胶用补强材料,填充橡胶已取得诸多研究成果,但仍存在一些问题:化学提纯工艺复杂;物理改性方式和机械化学改性效果不明显;湿法改性效果明显,但生产效率低,难以实现工业化。今后主要的研究方向应集中于干法改性粉煤灰,且还需结合多种改性方法,提升改性效果和效率,如结合物理改性法时应减

少球磨、超声时间,降低能耗;结合化学改性法时,可引入低成本偶联剂(如铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂)进行复配处理;应减少偶联剂用量,降低成本,提升改性效果。寻找一种低成本、高附加值的改性粉煤灰方法,以实现改性粉煤灰在橡胶制品中的大规模应用,有利于促进国内外材料向环保节约型发展。粉煤灰用于填充天然橡胶时,CFB 灰的效果优于 PC 灰,粉煤灰尤其是固硫灰部分替代炭黑用作橡胶补强填料具有良好的发展前景,将在实际生产及工业应用中获得可观的经济效益和社会效益。

## 参考文献(References):

- [1] 胡学聪,李玉瑛.关于粉煤灰综合利用问题的思考[J].黑龙江环境通报,2000(2):57-59.  
HU Xuecong, LI Yuying. Reflections on comprehensive utilization of fly ash [J]. Environmental Bulletin in Heilongjiang, 2000(2): 57-59.
- [2] 杨昭,张馨.粉煤灰在天然橡胶中的应用初探[J].技术与市场,2011(7):27-28.  
YANG Zhao, ZHANG Xin. Preliminary application of fly ash in natural rubber[J]. Technology & Market, 2011(7):27-28.
- [3] 魏雅娟,王群英,李小江,等.粉煤灰和固硫灰填充天然橡胶的性能比较[J].科学技术与工程,2018,18(8):1671-1815.  
WEI Yajuan, WANG Qunying, LI Xiaojian, et al. Comparative study on performance of natural rubber reinforcing by PC ash/CFB ash[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(8): 1671-1815.
- [4] 张清阳,衣晨阳,邓涛.填料和增塑剂种类对 NBR/EVM 并用胶性能的影响[J].世界橡胶工业,2016(6):21-25.  
ZHANG Qingyang, YI Chenyang, DENG Tao. Effects of fillers and plasticizers on the properties of NBR/EVM blends [J]. World Rubber Industry, 2016(6):21-25.
- [5] 张保生,吕秀凤,唐军辉,等.炭黑/粉煤灰增强天然橡胶的性能与表征[J].合成橡胶工业,2016(5):410-413.  
ZHANG Baosheng, LYU Xiufeng, TANG Junhui, et al. Properties and characterization of carbon black/fly ash reinforced natural rubber[J]. Synthetic Rubber Industry, 2016(5):410-413.
- [6] 唐忠锋,周小柳,林海涛,等.漂珠/天然橡胶复合材料的力学性能研究[J].非金属矿,2008,31(2):6-7.  
TANG Zhongfeng, ZHOU Xiaoliu, LIN Haitao, et al. Study on mechanical properties of drift beads/natural rubber composites [J]. Non-metallic Mining, 2008, 31(2):6-7.
- [7] 李启坤,李莉,张琪,等.超细粉煤灰在氯化聚乙烯胶管中的应用研究[J].中国资源综合利用,2018(5):8-10  
LI Qikun, LI Li, ZHANG Qi, et al. Application of ultrafine fly ash in chlorinated polyethylene hose [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018(5):8-10.
- [8] RAMESAN M T. Processing characteristics, mechanical and electrical properties of chlorinated styrene butadiene rubber/ fly ash composites [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015, 28(9): 1286-1300.

- [9] 张鸿波,韦鲁滨. 改性粉煤灰的粒度对橡胶补强性能的影响[J]. 洁净煤技术,2006,12(1):67-69.  
ZHANG Hongbo, WEI Lubin. Effect of particle size of modified fly ash on reinforced rubber performance[J]. Clean Coal Technology, 2006, 12(1):67-69.
- [10] 李彩霞,程强,张乾伟,等. 粉煤灰用作橡胶补强助剂的研究[J]. 硅酸盐通报,2013,41(12):2642-2645.  
LI Caixia, CHENG Qiang, ZHANG Ganwei, et al. Study on the use of fly ash as a rubber reinforcement agent[J]. Journal of Silicate Notice, 2013, 41(12):2642-2645.
- [11] 邹蔚. 无机填料的改性[J]. 江西化工,2001(4):17-18.  
ZOU Wei. Surface modification of inorganic fillers[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2001(4):17-18.
- [12] 郭彦霞,方莉,程芳琴,等. 一种从粉煤灰中提取氧化铝和白炭黑的方法;CN103058239A[P].2013-05-31.
- [13] 何文斌,徐本军. 从粉煤灰碱溶液中沉积含铝白炭黑[J]. 湿法冶金,2016,35(2):128-131.  
HE Wenbin, XU Benjun. Deposition of Al - containing white carbon black from fly ash alkaline solution[J]. Hydraulic Metallurgy, 2016, 35(2):128-131.
- [14] 王苗捷,郝雅娟,杨恒权,等. 碳化法制备高比表面积白炭黑工艺研究.[J]. 无机盐工业,2016,48(3):59-62.  
WANG Miaojie, HAO Yajuan, YANG Hengquan, et al. Preparation technology of white carbon black with high specific surface area by carbonation[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(3):59-62.
- [15] 孙洪海,龚舒哲. 以粉煤灰为原料制备铝盐和白炭黑[J]. 科教文汇,2008(4):202.  
SUN Honghai, GONG Shuzhe. Preparation of aluminum salt and white carbon with fly ash as raw material[J]. Science Education and Health Letters, 2008(4):202.
- [16] 池君洲. 粉煤灰提铝残渣粒度对天然橡胶性能的影响[J]. 非金属矿,2017(3):41-43.  
CHI Junzhou. Effects of the particle size of fly ash residue after extracting aluminum on properties of natural rubber[J]. Non-Metallic Mines, 2017(3):41-43.
- [17] 刘伯元. 粉体表面改性[J]. 塑料加工,2002(4):13-20.  
LIU Boyuan. Surface modification of powders[J]. Plastics Processing, 2002(4):13-20.
- [18] 唐忠锋,王继虎,陈有双,等. 活化粉煤灰/NR复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2009,56(10):611-614.  
TANG Zhongfeng, WANG Jihu, CHEN Youshuang, et al. Preparation and properties of activated fly ash/NR composites[J]. Rubber Industry, 2009, 56(10):611-614.
- [19] 武卫莉. 硅烷偶联剂改性粉煤灰/胶粉的研究[J]. 有机硅材料,2007,21(2):68-72.  
WU Weili. Research on silane coupling agent modified fly ash / rubber powder [J]. Organosilicon Materials. 2007, 21(2):68-72.
- [20] 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,2013,29(3):78-82.  
WANG Jihu, XU Shanzhong, TANG Zhijun, et al. Study on properties of fly ash/silicone rubber composites[J]. Polymer Bulletin of China, 2013, 29(3):78-82.
- [21] 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):17-18.  
REN Ruichen, PANG He, LI Caixia, et al. Research on fly ash as reinforcing filler for rubber [J]. Non-metallic Mineral Industry in China, 2013(5):17-18.
- [22] 付喜,张鸿波. 粉煤灰作橡胶填料的影响因素[J]. 洁净煤技术,2003,9(3):31-33.  
FU Xi, ZHANG Hongbo. Influencing factors of fly ash as rubber filler [J]. Clean Coal Technology, 2003, 9(3):31-33.
- [23] 贺磊,陈均志,王永昌. 粉煤灰纤维/NR复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2010(2):94-97.  
HE Lei, CHEN Zhizhi, WANG Yongchang. Preparation and properties of fly ash fiber/NR composites [J]. Rubber Industry, 2010(2):94-97.
- [24] SATAPATHY S A, NAG GB Nando. Thermoplastic elastomers from waste polyethylene and reclaim rubber blends and their composites with fly ash [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2010, 88(2):131-141.
- [25] 于洪鉴,杜高翔,王丽娟,等. 粉煤灰提铝残渣改性制备橡胶填料[J]. 中国粉体技术,2016(5):14-17.  
YU Hongjian, DU Gaoxiang, WANG Lijuan, et al. Preparation of rubber filler modified by fly ash and aluminum residue[J]. China Powder Science and Technology, 2016(5):14-17.
- [26] 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 Xiaofang, LIU Jichao, DENG Tao. Application of fly ash microbead fillers in the outer rubber of wire hydraulic hose [J]. Rubber Industry, 2016, 63(5):290-292.
- [27] 于立东,肖建斌. 粉煤灰基阻燃剂在阻燃输送带胶料中的应用研究[J]. 橡胶科技,2015(11):25-28.  
YU Lidong, XIAO Jianbin. Application of fly ash-based flame retardant in the flame retardant conveyor belt compound [J]. Rubber Science and Technology, 2015(11):25-28.