

铝硅酸盐工业废渣表面改性工艺研究

陈泉水, 易祖阳

(华东地质学院材料科学与工程系, 江西 抚州 344000)

摘要:以铝硅酸盐工业废渣为原料, 分别进行了表面活性剂、偶联剂单一表面改性和复合表面改性试验研究。结果表明, KH-560 硅烷偶联剂与硬脂酸复合改性处理效果最佳。其工艺条件为: 偶联剂用量 0.2%~0.5%, 硬脂酸用量 2%~4%, 改性时间 30~50min, 搅拌速度 950r/min。

关键词:铝硅酸盐; 工业废渣; 表面改性

中图分类号: TQ170.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2002)02-0042-04

随着科学技术的发展, 无机非金属材料逐渐显示出它的重要性。许多矿物经过深加工后其性能显示出无比的优越性, 尤其是矿物的表面改性, 使矿物获得了新的性能与应用领域, 增加了矿物的经济价值。对非金属矿工业废渣的处理, 直接影响到人类生存环境的改善, 因此废渣的处理应引起人们足够的重视。本文通过对铝硅酸盐工业废渣表面改性的研究, 为废渣的利用开辟一种新的途径。

由于矿物填料表面往往会吸收大气中的水和氧而具有较大的表面能, 与有机聚合物界面性能不同, 相容性差, 难以均匀分散甚至会形成团聚物。而在有机聚合物中过多添加填料容易导致材料的机械强度下降, 易脆性和不易机械加工等缺陷出现。因此, 必须对矿物表面进行改性处理^[1]。其目的有: (1) 用硬脂酸(盐)或有机偶联剂等对矿物粉体表面进行包覆处理, 改变其表面的物理化学性质, 提高与有机聚合物、树脂等的相容性, 改善其在有机聚合物及树脂中的分散性, 以提高上述有机高分子材料、复合材料等的光学性和耐候性等。(2) 在应用某些对人类健康有害的非金属矿如石棉时, 必须对其进行表面处理, 用

对人体无害和对环境无污染又不影响其实用性的化学物质覆盖矿物表面, 以消除其对人类健康的危害。(3) 当今许多高附加值产品, 需要有良好的光学效应或视觉效果, 使产品更富色彩。这就需要对一些传统的矿物原料进行表面处理, 使其应用后赋予制品优良的装饰效果。如云母经氧化钛、氧化铬、氧化锂等金属氧化物进行处理后, 用于化妆品、塑料、浅色橡胶、特种涂料等, 可赋予这些产品珠光效应, 极大地提高这些产品的价值。

铝硅酸盐工业废渣的综开发合和利用, 无论从环保、节能还是资源再利用的角度来看, 都是十分有意义的。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

1.1.1 原料

原料为高岭土经过处理提取硫酸铝后剩下的工业废渣。其物理性能为: 堆积密度 0.88g/cm³, 吸油量 312ml/100g, 白度 45.6, 滤液的 pH 值为 1.5~2, 原料经过 200 目筛筛分备用。其主要的化学成分见表 1。

1.1.2 试剂

收稿日期: 2001-08-07

作者简介: 陈泉水(1968—), 男, 副教授, 主要从事无机非金属材料的教学、科研及生产工作, 已发表学术论文数 10 篇。

表 1 原料主要化学组成

成分	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	其他
含量/%	18.06	2.78	68.90	0.29	0.31	9.66

(1)偶联剂 A:kH—560 硅烷,武汉大学化工厂生产,配制方法^[2]为偶联剂 A:工业酒精=1:3。

(2)偶联剂 B:DC—F 钛酸酯,天长县第二化工厂生产,配制方法^[3]为偶联剂 B:二甲苯=1:3。

(3)偶联剂 C:DL—411 铝酸酯,福建师范大学高分子实验厂生产,配制方法为偶联剂 C:溶剂汽油=1:3。

(4)表面活性剂 F:硬脂酸,浙江兰天化工有限公司生产。

(5)表面改性剂 D:液体石蜡,表面改性剂 E:固体石蜡,均为工业纯。

1.2 试验仪器及设备

(1)GRH—10L 高速混合机,辽宁阜新市轻工机电设备厂制造,功率 1.5kW,油浴加热,转速 650~1400r/min。

(2)电动定时振荡机(往返式),江苏省盐城龙冈医疗器械厂制造,振动频率 273 次/min。

(3)WMK—02 型电烘箱,武进电控仪器厂制造。

1.3 试验方法

1.3.1 表面处理应遵循的原则^[4]

在进行填料表面处理时,应遵循如下原则:

(1)填料表面极性与聚合物极性相差很大,应选择填料表面处理后极性接近于聚合物极性的处理剂。

(2)填料表面含有反应性较大的官能团。应选择填料表面处理后极性能与官能团在处理或填充工艺过程中发生化学反应的处理剂。

(3)填料表面如呈酸性或呈碱性,则处理剂应选用碱或酸。如填料表面呈现氧化性,处

理剂应选还原性。

(4)对处理剂而言,能与填料发生化学结合的比未发生化学结合的效果要好,长链基的要比短链基的好。

1.3.2 表面处理的方法^[5]

干法处理的原理是填料在干态下借高速混合作用和一定温度下使处理剂均匀地作用于填料颗粒表面形成一个极薄的表面处理层。具体实施过程见图 1。

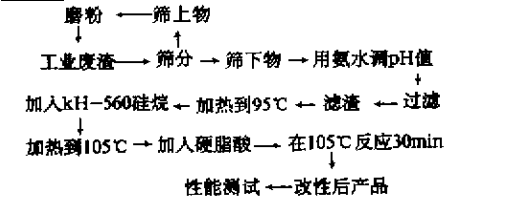


图 1 铝硅酸盐工业废渣表面处理工艺流程

对于铝硅酸盐工业废渣的改性条件的控制要求比较严。改性温度应控制在 90~120℃ 之间,反应时间控制在 15~40min。对于复合改性,其改性剂的加入顺序也有很大的影响,应先加偶联剂反应 3~5min 后再加入表面活性剂。

2 试验产品的性能表征^[6]

表面改性效果的评定是一个正待深入研究和发展的课题。本文仅以表面化学观点讨论评定方法,废渣经过改性后的改性效果可以由以下的几个指标来表征。

2.1 吸附量

吸附是表面现象,表面性质改变后将直接影响其吸附性能。例如亲水性 SiO₂ 表面含有羟基,它能自溶液中吸附甲基红分子。无机填料表面是亲水性的,经过表面改性后变成疏水性。通过对甲基红分子的吸附量,可以知道它与有机物相溶的程度。因此吸附量是一个较重要的指标。

2.2 抗振荡破坏性

表面处理剂与无机填料表面结合的程度需要一个指标来衡量,这个指标即为抗振荡

破坏性时间。抗振荡破坏性时间越长,说明表面处理剂与无机填料表面的结合越紧。在混入塑胶中时,填料与塑胶中的有机物就相溶得越好,塑胶的强度和耐磨性等性能就越好。

3 试验结果与讨论

3.1 单一表面活性剂的改性效果

试验选用 3 种表面活性剂分别对该工业废渣进行表面处理,其结果见表 2。

表 2 三种表面活性剂的改性效果比较

性能指标	液体石蜡 (D)	固体石蜡 (E)	硬脂酸 (F)
疏水性(外观)	少许沉入水中	较多沉入水中	浮于水面
吸附量/ml	3.5	5.4	2.7
抗振荡破坏性/min	18~21	12~14	23~25

注:工业废渣:表面活性剂=100:3

经过疏水性等性能指标实验检测,发现改性后的效果为硬脂酸比液体石蜡好,液体石蜡比固体石蜡好。

3.2 单一偶联剂的改性效果

试验选用 3 种偶联剂分别对该工业废渣进行表面处理,其结果见表 3。

表 3 三种偶联剂改性效果比较

性能指标	偶联剂 (A)	偶联剂 (B)	偶联剂 (C)
疏水性(外观)	少许浮于水面	较多沉入水中	较快沉入水中
吸附量/ml	3.6	4.9	5.2
抗振荡破坏性/min	11~12	6~8	3~5

注:工业废渣:偶联剂=100:0.3

从表 3 中可以看出偶联剂的改性效果比表面活性剂要差许多。在以上几种偶联剂中只有 kH—560 硅烷偶联剂(A)的效果相对较好,其余的都较差。主要原因是废渣中 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的含量都很高,恰好硅烷偶联剂适合这两种物质的改性,而其他的就不很适合。

3.3 表面活性剂与偶联剂的复合改性效果

从上述试验可以看出:在几种表面活性剂中硬脂酸的(F)的改性效果较好,偶联剂中只有 kH—560 硅烷偶联剂(A)的效果相对较好,但总体改性效果并不理想。因此,我们试图采用表面活性剂与偶联剂的复合处理来提高改性效果。

3.3.1 配方试验

以工业废渣为 100,改变已确定的偶联剂和表面改性剂用量。测试结果表明,偶联剂用量有一较宽的最佳范围,但过多或过少都明显影响产品质量。表面改性剂用量只有下限,用量增加,产品的性能数据变化不大,但表面改性剂过多,会使工业废渣互相粘连成大粒,产品手感有核,325 目筛上物明显增加,产品质量降低,同时成本增高。

3.3.2 工艺条件试验

按已确定的最佳组成及重量比,改变工艺条件,包括加料方式、搅拌时间及搅拌速度三种因素进行试验。下面通过正交实验法选定最佳工艺组合。试验因子水平及结果见表 4 和表 5。

表 4 正交试验因子水平表

水平	^a 加料方式	^b 搅拌时间 /min	^c 搅拌速度 /r·min ⁻¹
1	先 A 后 F 加入	A30、F10	650
2	先 F 后 A 加入	A10、F30	950
3	A、F 同时加入	A40、F40	1400

表 5 正交试验结果

序号	加料方式	搅拌时间 /min	搅拌速度 /r·min ⁻¹	吸附量 /ml	抗振荡破坏性 /min
1	a ₁	b ₁	c ₁	2.4	33.8
2	a ₁	b ₂	c ₂	2.1	37.6
3	a ₁	b ₃	c ₃	2.5	32.7
4	a ₂	b ₁	c ₁	3.1	27.4
5	a ₂	b ₂	c ₂	3.3	25.8
6	a ₂	b ₃	c ₃	2.7	31.5
7	a ₃	b ₁	c ₁	2.9	29.9
8	a ₃	b ₂	c ₂	2.8	30.4
9	a ₃	b ₃	c ₃	2.6	32.1

根据极差分析法,分别取吸附量最小的水平和抗振荡破坏性最高的水平,得出最佳工艺参数是 $a_1b_2c_2$,即在 950r/min 的搅拌速度先向工业废渣中加入偶联剂 A 加热搅拌 10min;再加入 F 改性剂反应 30min 所得的产品较佳。

可见,工艺条件改变对吸附量和抗振荡破坏性试验数据变化影响很大,说明工艺条件严重影响工业废渣包覆层的均匀性和完整性。但温度影响不大,只要比表面改性剂熔点高 10~20℃即可,搅拌速度、时间及加料方式三因素影响较大,并且相互制约,整个反应时间约为 40min 左右。

4 应用试验^[8]

由于处理剂品种不同,在不同塑胶复合体系中的改性效果也不相同。通过测试填充塑胶制品的拉伸强度、拉长度、冲击强度、热变换温度等参数,可以综合表征改性工业废渣填充效果。本试验利用 KH—560 硅烷偶联剂与硬脂酸复合改性处理的工业废渣填充塑胶体系,其拉伸强度、弯曲强度和马丁耐热温度比未处理的分别提高了 31.6%、26.8%和 12.7%。

5 结束语

1. 各种表面活性剂对工业废渣都具有一定的改性效果,不同的表面处理剂对工业废

渣也具有不同的改性效果。试验证明, KH—560 硅烷偶联剂与硬脂酸复合改性处理效果最佳。

2. 复合改性处理的最佳工艺条件为:工业废渣预热温度 105℃左右,水分控制 < 0.3%,偶联剂 A 用量 0.2%~0.5%,硬脂酸用量 2%~4%,改性温度 100℃左右,改性时间 30~50min,搅拌速度 950r/min。

3. 试验证明铝硅酸盐工业废渣通过表面改性,填充塑胶制品是可行的,为解决废渣的综合利用开辟了一条新的途径,具有较好的社会效益和经济效益。

参考文献:

- 1 沈钟. 固体表面改性及其应用[J]. 化工进展, 1993(2):41~47.
- 2 姚钟尧. 有机硅烷偶联剂[J]. 塑料工业, 1991(2):13~18.
- 3 陆锦成. 钛酸酯偶联剂[J]. 涂料工业, 1994(6):42~45.
- 4 刘曙光, 刘保安. 非金属矿物表面改性及应用[J]. 山东建材学院学报, 1995(1):90~97.
- 5 陈泉水. 粉石英表面改性及其作用研究[J]. 非金属矿, 2001(2):13~15.
- 6 杜任国. 填料的改性及其表征[J]. 塑料工业, 1991(2):48~51.
- 7 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京:中国建材工业出版社, 1995, 12.
- 8 冯惠敏. 加强我国非金属矿物原料在塑料工业中的开发与利用[J]. 非金属矿, 1992(3):21~25.

Study on the Surface Modification Technology of Aluminosilicate Trade Waste

CHEN Quan-shui, YI Zhu-yang

(East China Geological Institute, Fuzhou, Jiangxi, China)

Abstract: Using aluminosilicate trade waste as a raw material, the experimental research on single surface modification and compounded surface modification of surfactant and coupling agent was performed. The results obtained shown that the efficiency of KH—560 silane coupling agent and stearic acid compounded modification treatment is optimal. The process conditions are as follows: coupling agent 0.2%~0.5%, stearic acid 2%~4%, modification time 30~50min. Stirring speed 950r/min.

Key words: Aluminosilicate; Trade waste; Surface modification