

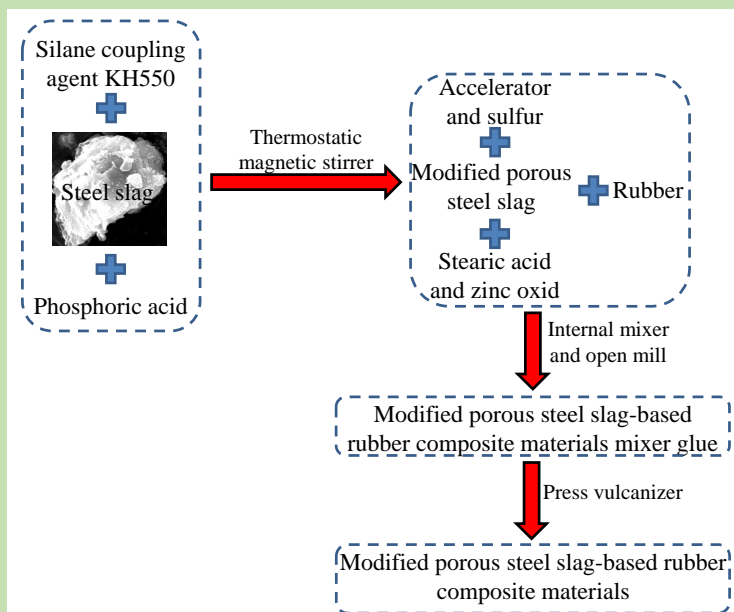
## Preparation mechanism of modified porous steel slag-based rubber composite materials

Hao ZHANG<sup>1,2\*</sup>, Yuandi XU<sup>1</sup>, Yuan FANG<sup>1</sup>

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243002, China

**Abstract:** Modified porous steel slag was obtained by treating steel slag with phosphoric acid and silane coupling agent KH550, and with it partially replaces carbon black and rubber to prepare modified porous steel slag-based rubber composite materials. Composition structure of substances in preparation stage of porous steel slag and modified porous steel slag were characterized and analyzed by fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). Mineral composition of substances in different preparation stages were characterized and analyzed by X-ray diffractometer (XRD). Pore structure of porous steel slag was characterized and analyzed by brunauer-emmett-teller surface



areas analyzer (BET) so as to preparation mechanism of composite materials was revealed from the micro level. Tensile strength, tear strength and Shore A hardness of composite materials were tested by referring to relative national standards GB/T 528-2009, GB/T 529-2008 and GB/T 531.1-2008. The results indicated that the suitable amount of phosphoric acid can effectively remove most of the f-CaO in the steel slag without damaging the steel slag structure, thus forming porous steel slag with good surface area and pore volume. The silane coupling agent KH550 was adsorbed on the surface of porous steel slag and chemically acted with the hydroxyl group, the surface composition of porous steel slag was changed to improve the surface inorganic properties of modified porous steel slag. The modified porous steel slag and rubber were combined by physical way in composite materials, and the rubber had a good effect on the modified porous steel slag. In the process of vulcanization, the inner rubber was transformed from a linear macromolecule to a three-dimensional network, and the hydration reaction of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  in the modified porous steel slag formed  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**Key words:** steel slag; rubber; preparation mechanism; mechanical properties

收稿: 2018-05-02, 修回: 2018-07-05, 网络发表: 2018-11-09, Received: 2018-05-02, Revised: 2018-07-05, Published online: 2018-11-09  
基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(编号: 2017M612051); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学)资助项目(编号: KF17-08); 安徽省级大学生创新创业训练计划项目(编号: 201710360213)  
作者简介: 张浩(1982-), 男, 江苏省南京市人, 博士, 副教授, 从事冶金固废资源利用、环保型建筑节能材料研究, Tel: 18755512282, E-mail: fengxu19821018@163.com.

**引用格式:** 张浩, 徐远迪, 方圆. 改性多孔钢渣基橡胶复合材料制备机理. 过程工程学报, 2019, 19(2): 387-392.  
Zhang H, Xu Y D, Fang Y. Preparation mechanism of modified porous steel slag-based rubber composite materials (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(2): 387-392, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218196.

# 改性多孔钢渣基橡胶复合材料制备机理

张浩<sup>1,2\*</sup>, 徐远迪<sup>1</sup>, 方圆<sup>1</sup>

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002

**摘要:**以磷酸与硅烷偶联剂 KH550 处理钢渣获得改性多孔钢渣, 用其取代部分炭黑与橡胶复合制备改性多孔钢渣基橡胶复合材料, 用傅立叶变换红外光谱仪表征多孔钢渣和改性多孔钢渣制备阶段生成物的组成结构, 用 X 射线衍射仪表征不同制备阶段生成物的矿物组成。用比表面积与孔隙度吸附仪表征多孔钢渣的孔结构, 从微观层面揭示复合材料的制备机理。依据相关国家标准对复合材料的拉伸强度、撕裂强度和邵尔 A 硬度进行测试。结果表明, 适量磷酸在不破坏钢渣结构的前提下可有效去除钢渣中的大部分 f-CaO, 形成具有良好比表面积与孔体积的多孔钢渣。硅烷偶联剂 KH550 在多孔钢渣表面被吸附并与羟基发生化学作用, 使多孔钢渣表面组成结构发生变化, 改善其表面的无机特性。复合材料中橡胶与改性多孔钢渣以物理方式复合, 橡胶对改性多孔钢渣包裹良好。硫化过程中橡胶内部线型大分子转变为三维网状结构, 改性多孔钢渣中的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  发生水化反应形成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

**关键词:**钢渣; 橡胶; 制备机理; 力学性能

**中图分类号:** TO172

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2019)02-0387-06

## 1 前言

钢渣作为我国冶金行业主要的固体废弃物, 年产量巨大, 约为年粗钢产量的 1/5<sup>[1,2]</sup>。由于钢渣利用技术的局限性和钢渣管理制度不健全, 约 90% 的钢渣堆放或填埋, 严重影响土地、地下水源及空气质量<sup>[3,4]</sup>。炭黑作为橡胶制备加工过程中大量使用的填料, 可改善橡胶制品的力学性能和加工性能<sup>[5]</sup>。炭黑的生产工艺繁杂, 且能源和资源消耗量大, 导致成本较高<sup>[6,7]</sup>。用钢渣代替部分炭黑作为橡胶填料, 可提高钢铁企业效益, 且降低橡胶企业成本<sup>[8-10]</sup>。顾恒星等<sup>[11]</sup>用铁水脱硫渣作为橡胶填料取代部分炭黑制备铁水脱硫渣/丁苯橡胶, 钢渣提供的碱环境与  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  生成的 C-S-H 凝胶对丁苯橡胶有补强效果。但由于钢渣与橡胶分别为无机材料和有机材料, 混合制备过程中必然出现无机/有机界面不相容的问题, 导致钢渣基橡胶复合材料力学性能不稳定, 因此需对钢渣进行改性处理, 以改善钢渣与橡胶的界面不相容性。

本工作用磷酸和硅烷偶联剂 KH550 处理钢渣获得改性多孔钢渣, 用其取代部分炭黑与橡胶复合制备改性多孔钢渣基橡胶复合材料, 对复合材料制备各阶段生成的物质进行测试, 从微观层面揭示复合材料的制备机理, 并对其力学性能进行测试, 以期对钢渣大规模、高附加值利用开拓新思路, 为开发可替代部分炭黑的廉价无机填料提供新途径, 从而缓解环境压力, 增加企业效益。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

橡胶为丁苯橡胶、天然橡胶、顺丁橡胶与氯化聚乙烯混炼的混合物(安徽欧耐橡塑工业有限公司), 800 目 (15  $\mu\text{m}$ ) 钢渣(中国宝武钢铁集团有限公司), 硅烷偶联剂 KH550(广州市中杰化工科技有限公司), 炭黑(江西省永固新能源炭黑有限公司), 促进剂 NS(河南双泰新型材料有限公司), 硫磺(山东天顺化工有限公司), 硬脂酸(新乡市阳光油脂有限公司)均为工业纯, 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 化学纯, 合肥跃泰生物技术有限公司), 氧化锌( $\text{ZnO}$ , 化学纯, 淄博海顺锌业有限公司)。

### 2.2 实验设备与分析仪器

FA2204B 型分析天平(上海精科实业有限公司), B11-2 型转速数显恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司), ZG-70ML 型密炼机(东莞市正工机电设备科技有限公司), X(S)K-160 型开放式炼胶(塑)机(无锡市吉象橡塑机械有限公司), YHD33 四柱式平板硫化机(瑞安市超祥液压机械厂), KY4025-A 型气动冲片机、KYLX-A 型橡胶硬度计和 KY8000 型万能拉力试验机(江苏开源检测设备有限公司), Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国尼高力公司), D/Max2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司), ASAP2460 型比表面积与孔隙度吸附仪(BET, 美国麦克仪器公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 改性多孔钢渣基橡胶复合材料的制备

将 1.2 g 磷酸与 30 g 钢渣混合, 置于恒温磁力搅拌器中中速搅拌 6 h 获得多孔钢渣。将 0.3 g 硅烷偶联剂 KH550 溶于无水乙醇中, 与多孔钢渣混合, 置于高混机中高速搅拌 3 h 获得改性多孔钢渣。将 100 g 橡胶置于

开炼机中薄通 3~5 次, 置于 70℃ 的密炼机中, 依次加入 0.8 g 硬脂酸和 2.2 g 氧化锌混炼 1 min, 加入 20 g 炭黑与改性多孔钢渣混炼 1 min, 加入 0.8 g 促进剂 NS 和 1.2 g 硫磺混炼 1 min, 获得改性多孔钢渣基橡胶复合材料密炼胶。将密炼胶置于开炼机中薄通 6~8 次, 打三角包 5 次, 放置 12 h。称取 60 g 置于硫化机中于 145℃ 硫化一定时间, 放置 24 h, 获得改性多孔钢渣基橡胶复合材料<sup>[12]</sup>。

### 2.3.2 改性多孔钢渣基橡胶复合材料的分析

拉伸强度测试根据《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》(GB/T 528-2009), 撕裂强度测试根据《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》(GB/T 529-2008), 邵尔 A 硬度测试根据《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第一部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》(GB/T 531.1-2008)。

用 FT-IR 测试多孔钢渣制备阶段、改性多孔钢渣制备阶段、复合材料密炼胶制备阶段和复合材料制备阶段生成物的组成结构。用 XRD 分析各阶段生成物的矿物组成, 用 BET 分析多孔钢渣孔结构。

## 3 结果与讨论

### 3.1 多孔钢渣制备分析

钢渣与多孔钢渣的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1(a) 可看出, 钢渣中 f-CaO 的衍射峰与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰强度较高, 表明两者含量较多。从图 1(b) 可看出, 多孔钢渣中出现较少 f-CaO 衍射峰与大量  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰。与图 1(a) 相比, 多孔钢渣中 f-CaO 衍射峰强度大幅降低, 而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰强度小幅降低。

钢渣与多孔钢渣的 FT-IR 光谱如图 2 所示。由图可知, 钢渣与多孔钢渣均在 3600~3400 和 1450  $\text{cm}^{-1}$  附近出现 O-H 伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰, 在 1000~900  $\text{cm}^{-1}$  处出现 Si-O 不对称伸缩振动峰, 表明钢渣与多孔钢渣的组成结构基本一致, 这是因为适量磷酸在不破坏钢渣结构的前提下可有效去除钢渣中大部分 f-CaO。由表 1 可知, 多孔钢渣的比表面积为 15.354  $\text{m}^2/\text{g}$ , 孔体积为 0.0898  $\text{mL/g}$ , 平均孔径为 25.80 nm, 具有良好的孔结构。

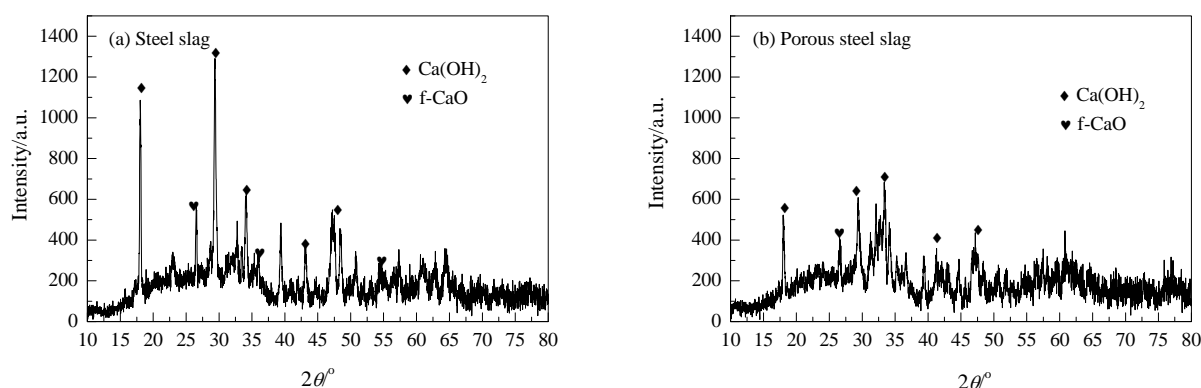


图1 钢渣与多孔钢渣的 XRD

Fig.1 XRD patterns of steel slag and porous steel slag

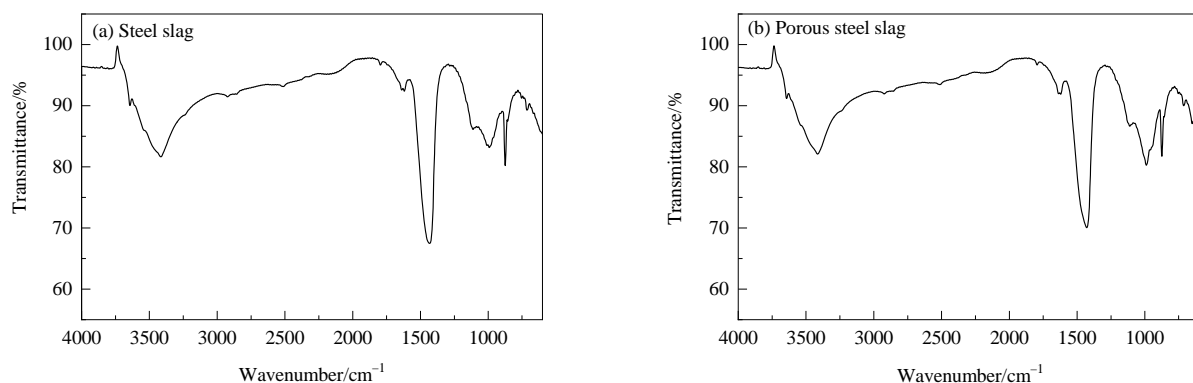


图2 钢渣与多孔钢渣的 FT-IR 光谱

Fig.2 FT-IR spectra of steel slag and porous steel slag

表 1 钢渣与多孔钢渣的孔结构

Table 1 Pore structure of steel slag and porous steel slag			
Sample	Specific surface area/(m <sup>2</sup> /g)	Pore volume/(mL/g)	Average pore diameter/nm
Steel slag	3.953	0.0232	19.96
Porous steel slag	15.354	0.0898	25.80

3.2 改性多孔钢渣制备分析

改性多孔钢渣的 XRD 谱与 FT-IR 谱如图 3 所示。从图 3(a)可看出, 改性多孔钢渣中出现较少 f-CaO 衍射峰与大量 Ca(OH)<sub>2</sub> 衍射峰。由图 1(b)可看出, 改性多孔钢渣中 f-CaO 衍射峰与 Ca(OH)<sub>2</sub> 衍射峰的数量和强度基本与多孔钢渣一致, 表明用硅烷偶联剂 KH550 改性处理多孔钢渣对其矿物组成影响极小。从图 3(b)可看出, 改性多孔钢渣在 3600~3400 和 1450 cm<sup>-1</sup> 处分别出现

O—H 伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰, 在 1000~900 cm<sup>-1</sup> 出现 Si—O 不对称伸缩振动峰。与图 2(b)相比, 改性多孔钢渣的 O—H 伸缩振动峰强度小幅降低, 而 Si—O 不对称伸缩振动峰强度大幅提高, 表明硅烷偶联剂 KH550 在多孔钢渣表面被吸附且与羟基发生化学作用, 导致多孔钢渣表面结构变化, 改善了改性多孔钢渣表面的无机特性。

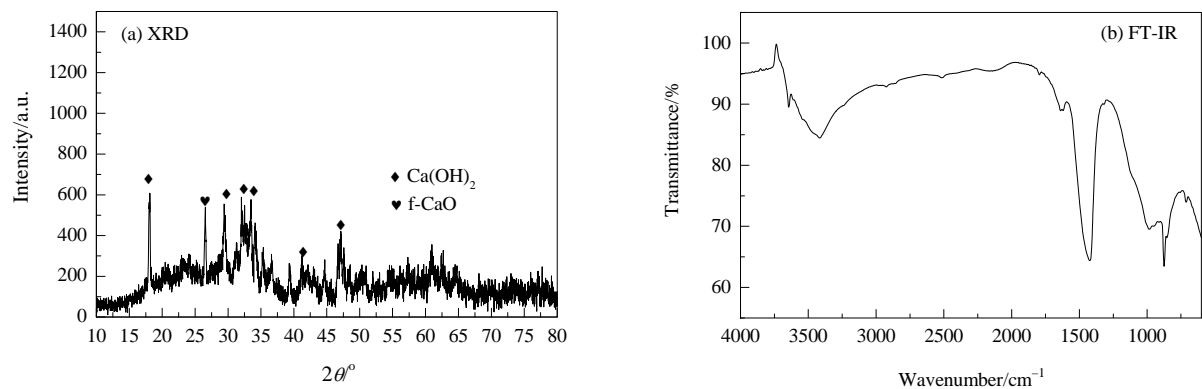


图 3 改性多孔钢渣的 XRD 与 FT-IR 谱  
Fig.3 XRD pattern and FT-IR spectrum of modified porous steel slag

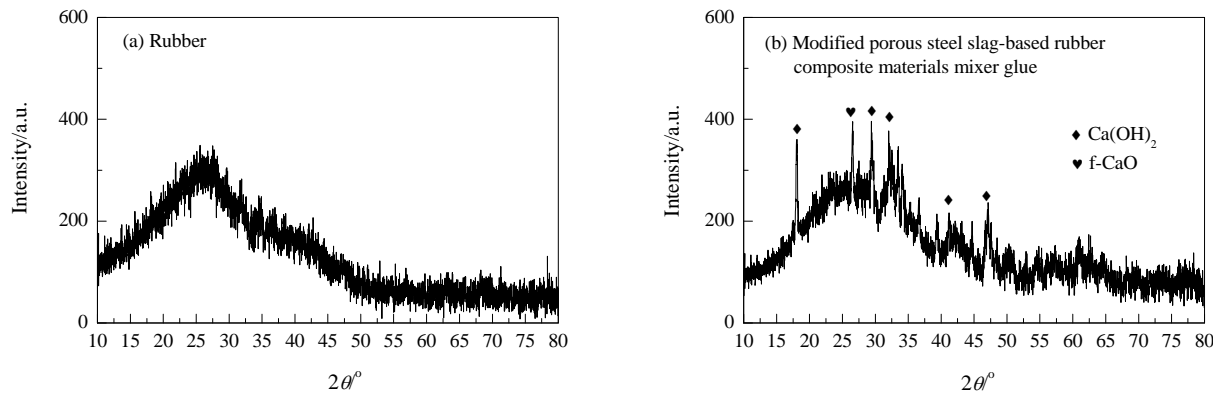


图 4 橡胶和改性多孔钢渣基橡胶复合材料密炼胶的 XRD 谱  
Fig.4 XRD patterns of rubber and modified porous steel slag-based rubber composite materials mixer glue

3.3 改性多孔钢渣基橡胶复合材料密炼胶分析

橡胶和改性多孔钢渣基橡胶复合材料密炼胶的 XRD 谱如图 4 所示。从图 4(a)可看出, 橡胶呈现典型的馒头峰, 强度较低且峰型较宽。结合图 4(a)和 3(a)可看出, 改性多孔钢渣基橡胶复合材料密炼胶不仅出现属于橡胶的典型馒头峰, 还出现属于改性多孔钢渣的少量 f-CaO 衍射峰与大量 Ca(OH)<sub>2</sub> 衍射峰, 表明在密炼胶中

橡胶与改性多孔钢渣间以物理方式复合。对比图 3(a), 4(a)和 4(b)可看出, 密炼胶中馒头峰强度稳定, 而少量 f-CaO 衍射峰强度与大量 Ca(OH)<sub>2</sub> 衍射峰强度均大幅下降, 表明橡胶对改性多孔钢渣具有良好的包裹效果。

3.4 改性多孔钢渣基橡胶复合材料分析

改性多孔钢渣基橡胶复合材料的 XRD 谱如图 5 所示。由图可知, 复合材料中既存在属于橡胶的典型馒头

峰, 也存在属于改性多孔钢渣的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰, 表明橡胶与改性多孔钢渣之间以物理方式复合。与图 4 相比, 改性多孔钢渣基橡胶复合材料中馒头峰强度小幅下降, 而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰强度增加, 这是因为在硫化过程中橡胶内部线型大分子转变为三维网状结构, 而改性多孔钢渣中的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  发生水化反应形成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

改性多孔钢渣基橡胶复合材料、钢渣基橡胶复合材料和炭黑基橡胶复合材料的力学性能见表 2。由表可知, 改性多孔钢渣基橡胶复合材料的力学性能最佳, 拉伸强度为 18.5 MPa, 邵尔 A 硬度为 68.7, 撕裂强度为 44.5 kN/m, 钢渣基橡胶复合材料的力学性能低于炭黑基橡胶复合材料, 原因是未改性钢渣与橡胶之间存在无机/有机界面不相容性。

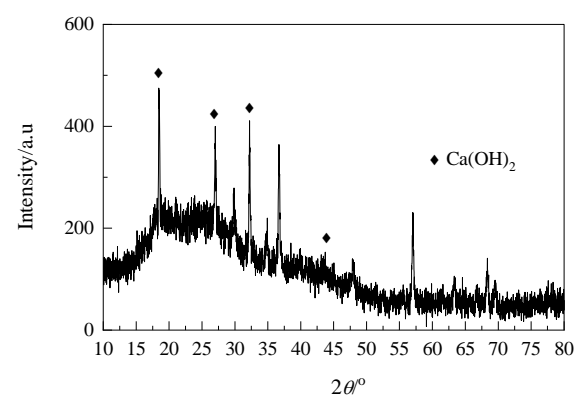


图 5 改性多孔钢渣基橡胶复合材料的 XRD 谱  
Fig.5 XRD pattern of modified porous steel slag-based rubber composite materials

表 2 不同材料的力学性能  
Table 2 Mechanics performance of different samples

Sample	Formula				Tensile strength/MPa	Shore A hardness	Tear strength/(kN/m)
	Phosphoric acid/g	Steel slag/g	Silane coupling agent KH550/g	Carbon black/g			
Modified porous steel slag-based rubber composite materials	1.2	30	0.3	20	18.5	68.7	44.5
Steel slag-based rubber composite materials	0.0	30	0.0	20	11.2	63.2	33.0
Carbon black-based rubber composite materials	0.0	0	0.0	20	13.4	64.8	36.4

4 结 论

以磷酸、硅烷偶联剂 KH550 与钢渣制备改性多孔钢渣, 用其取代部分炭黑与橡胶复合制备改性多孔钢渣基橡胶复合材料, 对各制备阶段生成物进行分析, 得到如下结论:

- (1) 适量磷酸在不破坏钢渣结构的前提下可有效去除钢渣中的大部分 f-CaO, 形成具有良好比表面积与孔体积的多孔钢渣。
- (2) 硅烷偶联剂 KH550 在多孔钢渣表面被吸附并与羟基发生化学作用, 使多孔钢渣表面结构发生变化, 改善了改性多孔钢渣表面的无机特性。
- (3) 改性多孔钢渣基橡胶复合材料密炼胶中橡胶与改性多孔钢渣之间以物理方式复合, 且橡胶对改性多孔钢渣具有良好的包裹效果。
- (4) 密炼胶在硫化过程中, 橡胶内部线型大分子转变为三维网状结构, 同时改性多孔钢渣中的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  发生水化反应形成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

参考文献

[1] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A, et al. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(8): 679–685.

[2] Ramezaniapour A A, Kazemian A, Moghaddam M A, et al. Studying effects of low-reactivity GGBFS on chloride resistance of conventional and high strength concretes [J]. Materials & Structures, 2016, 49(7): 2597–2609.

[3] Guetteche M N, Zergua A, Hannachi S. Investigating the local granulated blast furnace slag [J]. Open Journal of Civil Engineering, 2012, 2(1): 10–15.

[4] Wang Q, Yan P, Mi G. Effect of bblended steel slag–GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement [J]. Construction & Building Materials, 2012, 35(10): 8–14.

[5] Zhuang P, McBride M B, Xia H, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of dabaoshan mine [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(5): 1551–1561.

[6] Saria L, Shimaoka T, Miyawaki K. Leaching of heavy metals in acid mine drainage [J]. Waste Management and Research, 2006, 24(2): 134–140.

[7] Navarro M C, Perez S C, Martinez S M J, et al. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2008, 96(2/3): 183–193.

[8] 杨晋涛, 范宏, 卜志扬, 等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 38–45.

[9] Yang J T, Fan H, Bu Z Y, et al. Montmorillonite reinforced sbr and effect on the vulcanization of rubber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2): 38–45.

[9] Raza M A, Westwood A, Brown A, et al. Characterization of graphite nano platets and the physical properties of graphite nano platelets/silicone composite for thermal interface applications [J].

- Carbon, 2011, 49(13): 4269–4279.
- [10] Chen L, Lu L, Wu D J, et al. Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nano composite with a low percolation threshold [J]. Polymer Composites, 2007, 28(4): 493–498.
- [11] 顾恒星, 李辉, 程东波, 等. 基于傅里叶红外光谱的钢渣代炭黑环保型复合橡胶的补强机理及性能研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(4): 1053–1057.
- Gu H X, Li H, Cheng D B, et al. Study on strengthening mechanism and performance of environmental protection composite rubber with steel slag instead of carbon black based on fourier transform infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(4): 1053–1057.
- [12] 张浩, 杨刚, 龙红明, 等. 改性钢渣代炭黑环保型丁苯橡胶的制备及其性能 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(6): 1299–1304.
- Zhang H, Yang G, Long H M, et al. Preparation of environmentally friendly styrene butadiene rubber with modified steel slag instead of carbon black and their properties [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(6): 1299–1304.