

利用尾矿制备人造云英石试验研究

侯艳艳, 李 酃

(中国民航大学理学院, 天津 300300)

摘要:以不饱和聚酯树脂、尾矿为主要原料,在常温常压下浇铸制备了人造云英石板。运用光泽度仪、蔡司偏光显微镜以及傅立叶红外光谱仪等对制得的人造石的结构、光泽度、力学性能、耐腐蚀性进行了测试及观察;研究了不同粒度的尾矿对产品性能的影响。结果表明:随着尾矿颗粒的减小,光泽度呈增大趋势,抗弯强度增大,填料粒度在-325目时,人造石的光泽度为51.46,弯曲强度为70.15MPa;试样经20% H₂SO₄溶液浸泡后有不同程度的腐蚀,尾矿的颗粒越小,耐腐蚀性越差。

关键词:人造石;尾矿;颗粒大小;力学性能;光泽度;耐酸腐蚀

中图分类号:TQ177.1; TQ323.42 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)05-0037-04

引 言

人造石是20世纪60年代在美国首先出现的^[1]。它是用不饱和聚酯树脂加入填料,颜料以及少量引发剂,经一定的加工程序制成的。这种产品不仅合成方法简便,生产周期短,成本低廉,而且性能优良。这种产品具有足够的强度、刚度、耐水、耐老化、耐腐蚀等性能,已经广泛应用于各种建筑装饰。目前人造石的填料主要有CaCO₃、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Al(OH)₃、CaSiO₃等^[2-4],由于填料的成本较高,一定程度上限制了人造石产品在某些地区的生产和使用。近年来已有很多人致力于以一些固体废物作为填料合成人造石的研究^[5,6],如矿渣、粉煤灰、废玻璃等,而对于利用尾矿合成人造石只有很少报道^[7]。

尾矿是选矿中分选作业的废弃物,尾矿堆存一方面造成大量宝贵资源流失;另一方面污染环境,造成极大的安全隐患。尾矿是一个具有高势能人造泥石流的危险源,也是矿山企业生产中最大危险源,各种自然的和人为的因素时时刻刻威胁着它的安全。在倡导低碳经济的当下,合理开发尾矿势在必行。尾矿作为一种富含氧化硅的材料,且具有一定的活性,可作为硅酸盐原料进行整体利用,制备绿色无机材料;用作充填材料^[8];具有较高的硬度,可以用于

铺设高速公路路基^[9];也可以用于开发尾矿肥料,玻璃制品、灰砂砖、墙地砖、建筑陶瓷等新材料、新产品^[10]。如果用尾矿作为填料合成人造石,不仅可以缓解尾矿堆存造成的环境压力,拓宽尾矿的应用范围;同时可以降低人造石生产成本,是一条提高尾矿产品附加值的有效途径。

本试验以山西大同晋银矿业有限责任公司的尾矿作为填料合成了人造云英石,并对颗粒大小对人造石性能的影响进行了研究。

1 试 验

1.1 原料与试剂

原料:山西大同晋银矿业有限责任公司的尾矿作为填料,灰色,主要成分是SiO₂,含有少量的Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO等,粒度在40~325目之间。

试剂:191*树脂,工业级,天津开发区乐泰化工有限公司生产;过氧化环己酮,化学纯,上海阿拉丁公司生产;环烷酸钴,化学纯,大连第一有机化工有限公司生产;甲基硅油,分析纯,天津赢达稀贵化学试剂厂生产。

1.2 制备工艺

将尾矿筛分成5个粒级,分别是:+90目、-90+140目、-140+200目、-200+325目、-325目,水洗、干燥之后待用。采用自制的聚乙烯醇脱模剂

收稿日期:2010-11-18; 改回日期:2011-03-18

基金项目:天津市自然科学基金项目资助(09JCYBJC04200)。

作者简介:侯艳艳(1987-),女,硕士研究生在读,研究方向为纳米功能材料。

均匀地涂在模具内层,晾干。将 191[#]树脂、过氧化环己酮、环烷酸钴、甲基硅油按比例混合,加入尾矿常温下搅拌并迅速注入准备好的模具中,抽真空,待完全凝固后脱模,将试样在 80℃ 下进行后固化处理,根据不同使用情况进行打磨、抛光处理。人造石制备工艺路线见图 1。

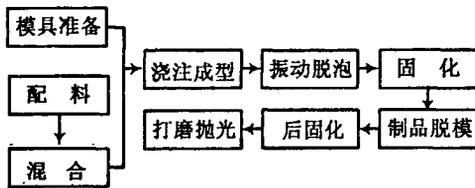


图 1 人造石制备工艺路线

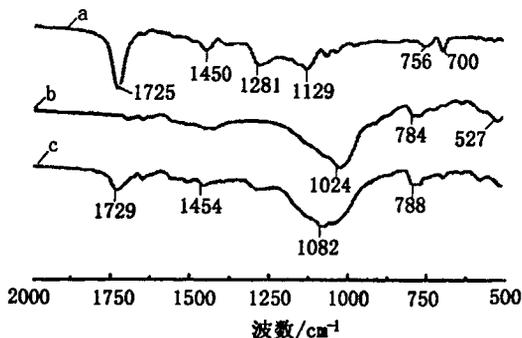
1.3 表征方法

结构表征仪器:傅立叶红外光谱仪,型号 Avadar-330,上海禾工科学仪器有限公司生产;光学性能测试仪器:微机光泽度仪,型号 WGG-60,上海精密科学仪器有限公司生产,参照标准 JC205-92;力学性能仪器:自制的测试机,参照标准 GB/T2570-1995;酸腐蚀前后形貌观察仪器:蔡司偏光显微镜,型号 Axioskop 40 Pol,深圳市九天实业发展有限公司生产。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

分别取未加填料的树脂固化体粉末、尾矿粉末、以及人造石粉末与纯 KBr 混合后压片,用傅立叶红外光谱仪测定,测定波长 230nm。测试范围 4000 ~ 400cm⁻¹,测试结果见图 2。



a. 未加填料的树脂固化体 b. 尾矿 c. 人造石

图 2 不同组分的红外光谱图

图 2a 中 1725cm⁻¹、1450 cm⁻¹、1281cm⁻¹ 和 1125cm⁻¹、745 cm⁻¹、700 cm⁻¹ 处分别对应的是 C=O 键的伸缩振动吸收峰、-CH₃ 和 -CH₂ 的伸缩振动吸收峰、酯基的特征吸收峰、-CH₂ 的面内摇摆振动吸收峰、苯环邻位取代的吸收峰。结果与邻苯型不饱和树脂的吸收峰位置一致^[11-13]。

图 2b 中在 1024cm⁻¹、788cm⁻¹ 处出现的是 Si-O 键的对称伸缩振动吸收峰,在 1024cm⁻¹ 处出现强峰和宽峰,这是 SiO₂ 的特征吸收峰。532cm⁻¹ 处出现的是阿利特峰^[13]。

图 2c 中在 1729cm⁻¹ 处的吸收峰强度与图 a 中同一位置的峰相比明显降低。其原因是填料中的 Fe₂O₃、Al₂O₃、MgO 等与树脂中的羧酸基团发生反应,形成金属盐,导致人造石表面羧基含量降低,所以表现为峰强度降低。1454cm⁻¹ 处是 -CH₃ 和 -CH₂ 的伸缩振动吸收峰,1082cm⁻¹ 处出现强的宽峰,可能是树脂和 SiO₂ 作用后形成的 Si-O-C 键。

对比 a 和 b 可以发现吸收峰的位置有很大区别,说明树脂和填料具有极不相同的化学组成和物理结构,对比 a、b 与 c 可以看出人造石的吸收峰在 a 和 b 中都能找到对应的位置,但是峰的强度有所变化,即说明树脂与填料之间发生了化学反应,在填料的影响下,部分峰发生宽化。

2.2 光泽度

试样依次经过 240 目,360 目,600 目,800 目,1000 目,1200 目的砂纸抛光后进行光泽度的测定,试样的光泽度采用光泽度计直接测试,为了减少误差,测量时选择距板边 10mm 处的 4 个角和中心处测量,计算出 5 点的平均值,作为该板材表面的光泽度。采用的抛光时间以表面光泽度不再提高为准。其结果见图 3。从图中可以看出随着填料目数的减小人造石表面的光泽度不断增加。光泽度是人造石表面对入射光的反射强度的量度,它是相对值,即指其抛光面与镜面反射能力的相对大小。影响人造石表面光泽度的主要因素从根本上说,只有人造石的物理结构,即组成成分及其物理性质包括物质的反射率(折射率),裂隙,解理和缺陷等。另外光泽度还与抛光工艺,检测手段有关^[14-16]。根据不同填料粒度的人造石样品在光学显微镜下的形貌特征,发现当填料颗粒较大时,人造石的表面结合较疏松,而且表面不够平整,缺陷多。在抛光过程中,硬度较小的树脂很容易被打磨掉,填料颗粒之间留下空隙,呈

现凹凸不平,表面粗糙;随着填料粒度的增大,人造石的表面逐渐趋于光滑,树脂与填料的结合也变得致密。颗粒大,表面粗糙的人造石,光的反射会使得表面光泽暗淡。相反表面非常光滑时,反射光较强,光泽度增大。另外,颗粒越小,定向排列以及光轴方向一致,将大大提高人造石表面的光泽度。

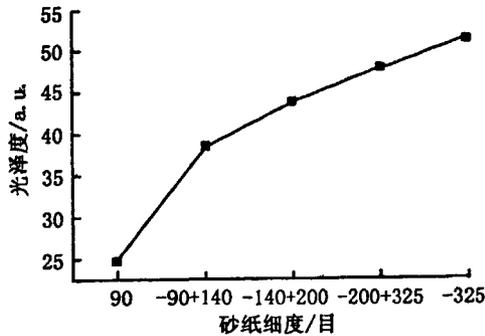


图3 人造石光泽度随填料粒度的变化曲线

2.3 抗弯强度

测试方法参照 GB/T2570-1995 树脂浇铸体弯曲性能实验方法,不同填料粒度对人造石的弯曲强度结果见图4。使用 FW-4 型压片机施加载荷,弯曲强度按式(1)计算,每个试样取3根样条,取其平均值作为试验值。

$$\sigma_f = 3P \cdot L / 2b \cdot h^2 \quad (1)$$

式中: σ_f —弯曲强度或弯曲应力,MPa; P—破坏载荷,N; L—跨距,cm; b—试样宽度,cm; h—试样厚度,cm。

从图4中可以看出,填料粒度越大,人造石的弯曲强度越大。其中-325目的人造石弯曲强度最大。在-90+140目的人造石的弯曲强度下降,可能是试验误差造成的。试样受到弯曲应力时,其界面是主要受力对象,界面是复合材料特有的而且是极其重要的组成部分。界面具有传递、阻挡、吸收、散射和诱导等功能,使复合材料组分之间产生叠加效应以及乘积效应^[17,18]。材料力学性能的极值以及随残余孔隙率减小而提高的幅度,不仅取决于裂纹类型、数量、尺寸,还取决于基体相、界面相微结构及其彼此之间的界面结合。结合不同试样的表面微观形貌,可以看出填料颗粒大的人造石表面凹凸不平,一方面有助于提高机械结合界面强度,另一方面使得界面处缺陷、杂质和空隙存在的几率大大增加,颗粒与基体相之间形成有缺陷的界面,存在很多缺

陷的界面层,往往成为材料的薄弱环节。在沉积体过程中,颗粒与树脂的结合处存在空隙,这些空隙被树脂填充,这将造成界面的弱结合,由于粘结剂(树脂及固化剂)分布不均匀,界面比较杂乱分散,结合强度不高。再者颗粒越小,裂纹发展经过的路径长,破坏界面所需要的能量较高,因此其抗弯强度好。

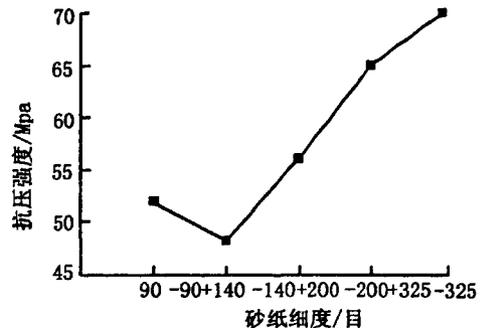


图4 不同填料粒度人造石的弯曲强度

2.4 耐腐蚀性能分析

经20%硫酸溶液浸泡24小时后的试样与未浸泡的试样比较,前者颜色泛黄,表面模糊,在树脂和填料的界面处发生了反应,而且这种腐蚀程度随着填料粒度的减小而减弱,其原因是颗粒大的填料与树脂的结合松散,酸液容易进入二者的界面,并与填料发生反应,相反粒度大的人造石,由于树脂和填料的结合致密,其耐腐蚀性增强。导致这种人造石不耐酸腐蚀的另一个原因是填料中含有碱性氧化物 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 等。为了提高人造石制品的耐腐蚀性,一方面可以对固体废物填料进行预处理,用酸洗除去金属氧化物,或者用偶联剂涂覆填料,增强树脂和填料的结合能力;另一方面可以将不同粒度的填料混合搭配用于合成人造石,或者在人造石合成前期在模具的表面预先涂一层胶衣树脂。

3 结 论

试验证明尾矿作为填料成功地合成了光泽度、力学性能符合行业标准的人造石。红外光谱结果表明树脂与填料以粘结的方式结合在一起,在界面处发生了化学反应并生成了新物质。人造石的光泽度随着填料粒度的增大而增大,其抗弯强度随填料粒度的增大而增大。但是填料的颗粒越小,耐腐蚀性越强。该结果表明,颗粒减小对人造石性能同时具

有积极作用和消极作用。

参考文献:

[1]沈开猷, 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 410 - 423.

[2]袁淮洲. 树脂基人造石及其应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2002, (5): 30.

[3]徐峥, 徐文寿. 树脂基人造石[J]. 化学建材, 1999, (3): 42.

[4]李军, 杨志华, 谢军, 等. 高白填料氢铝板材与钙粉板材的性能对比及评价[J]. 纤维复合材料, 2008, 15(3): 15 - 17.

[5]张桂芳, 熊艳红, 程博闻, 等. 用粉煤灰制造聚酯型人造大理石[J]. 天津工业大学学报, 2004, 23(2): 1.

[6]孙国忠, 唐万侠, 周永强, 等. 废玻璃、粉煤灰人造大理石的研制[J]. 化工时代, 2003, 17(10): 45.

[7]丁海潮, 邢永清. 尾矿人造石的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1998, (5).

[8]郭玉娟, 连芳, 徐丽华. 尾矿作硅酸盐原料及充填应用的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(1): 101 - 104.

[9]祝丽萍, 倪文, 张旭芳, 等. 赤泥 - 矿渣 - 水泥基全尾矿砂胶结充填料的性能及微观结构[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(7): 838.

[10]张亮. 我研究出尾矿变废为宝成肥料新技术[N]. 科技日报, 2008 - 11 - 09(003).

[11]钟海庆. 红外光谱法入门[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 4.

[12]周菊兴, 董丙祥. 红外光谱法鉴别不饱和聚酯的研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(4): 22 - 24.

[13]李广才, 刘宝元. 红外光谱在水泥方面的应用[J]. 水泥, 1981, (10): 45 - 49.

[14]王浩. 浅析影响石材光泽度的因素[J]. 云南建材, 2001, (5): 46 - 47.

[15]孙保帅, 闫国进, 荆运洁. 影响石材表面光泽度的矿物学[J]. 郑州工业高等专科学校学报, 2004, 20(2): 19 - 20.

[16]郭柏林, 卢洁明. 石材抛光面光泽度成因探析[J]. 山东建材学院学报, 1998, 12(1): 13 - 16.

[17]王震鸣. 复合材料及其结构的力学进展[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994. 100 - 190.

[18]Naslain R R. Fiber - matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI[J]. Composites Interface, 1993, (1): 253 - 256.

Experimental Research on Preparation of Artificial Didymite Using Tailings

HOU Yan-yan, LI Yan

(College of science, Civil Aviation University of China, Tianjin, China)

Abstract: Artificial didymite was prepared under normal temperature and pressure using saturated polyester resins and tailings as main raw materials. The structure, glossiness, mechanical properties and corrosion resistance of artificial stone were tested and observed by using infra - red spectrum (IR), gloss meter, zeiss polarizing microscope and so on. The influence of tailings particle size on properties of artificial stone was studied. The results show as the particle size of filler decreases, glossiness tends to increase and also the bending strength. When filler particle size is below 325 mesh, the glossiness of the artificial stone is of 51.46 with bending strength 70.15Mpa. samples were corroded in varying degrees after immersion in 20% H₂SO₄ solution. Experiments show that the smaller the filler particles are, the worse the corrosion resistance is.

Key words: Artificial stone; Tailings; Particle size; Mechanical properties; Glossiness; Acid corrosion resistance

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告