

玄武岩石材矿尾砂应用实验研究

时建民

(沈阳地质矿产研究所, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要 针对玄武岩质建筑石材矿山产生的废弃物(碎石和尾砂), 依据环氧树脂有机胶黏剂的热固成型原理, 使用环氧树脂乳液、有机固化剂和无机胶黏剂对废弃物进行复合石材试验。经物料均匀搅拌、模具成型、热压机施压和样品干燥、抛光、切边、修整等工序试制复合石材。通过测试复合样品的物理性能参数, 其抗折强度超过天然石材商品, 其他指标也基本达到相应建筑石材产品的质量标准。这种矿山废料的再利用方法, 对减少矿山尾砂、治理环境污染、变废为宝以及增加企业经济收益有一定的作用。

关键词 石材矿尾砂; 复合石材; 废弃物再利用; 玄武岩

EXPERIMENT FOR THE UTILIZATION OF TAILINGS FROM BASALT STONE MINE

SHI Jian-min

(Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, CGS, Shenyang 110034, China)

Abstract : This experiment puts forward a re-utilization method for the mining wastes (crushed stone and tailings). Based on the thermosetting principle of epoxy organic adhesive, the epoxy resin emulsion, organic curing agent and inorganic adhesives are adopted in the experiment. The composite material is trial produced from the waste basaltic stone with the process of material mixing, molding, pressing, drying, polishing, cutting and dressing. By testing, the flexural strength of the composite sample surpasses that of natural products. Other physical property indexes also reach the corresponding quality standards for building materials. Such re-utilization of the mining wastes is a significance to reduce the tailings of mine, control the environmental pollution and add the benefits of enterprises.

Key words : tailing of stone mine; composite stone material; re-utilization of waste; basalt

0 引言

随着国民经济的飞跃发展, 建筑石材产品被广泛地应用于城市建设和建筑物室内外的装修装饰等方面, 很大程度上美化了环境。但是, 在建筑石材产品开发地, 由于矿山开采技术条件、企业生产设备性能以及加工技术水平等方面的条件限制, 形成了大量的石材资源废弃碎石和加工企业尾砂, 破坏了环境, 造成了污染(图 1)。针对这些尾砂, 笔者应用有机胶黏剂的固化交联热固性原理^[1], 开展了矿山企业尾砂复合石材的应用实验研究工作。下面以主要实验研究工作及成果做一阐述。

1 实验设备

实验研究所用设备包括鄂式破碎机(用于将碎石粉碎为小颗粒物料), 振动筛(选出粒度不大于 3 mm 物料), 搅拌机(有机胶黏剂与颗粒物料混合), 钢质模具(复合制品型具), 80 t 蒸汽热压机(为复合材料成型提供压力和热环境), 摇臂式抛光机(对成型的复合制品外表面进行光面处理)和切割机(切边修饰)等。

2 实验物料

(1) “建平黑”石材矿玄武岩碎石

实验用原料为产自辽宁省建平县的块状玄武岩,

收稿日期: 2011-03-05 修回日期: 2011-05-05 编辑: 张哲

基金项目: 辽宁省国土资源厅“辽宁朝阳建平黑石材矿废料综合利用试验研究”项目资助。

作者简介: 时建民(1963—), 男, 地质高级工程师, 从事地质调查、矿产勘查和开发工作, 通信地址: 沈阳市黄河北大街 1 号, E-mail: // SJMLN-2008@126.com



图 1 石材矿山尾砂环境污染景象
Fig. 1 Environmental pollution of the tailings from stone mine

新鲜面为灰黑色,细粒显晶结构,块状构造.断面具有细小的气孔构造,气孔平均直径小于 0.1 mm,分布密度为 20~30 个/cm².显微镜下为粗玄结构,主要矿物包括斜长石 为中-拉长石,自形晶,板条状,粒径 0.6~0.1 mm,含量约 40%;普通辉石 不等粒他形—半自形晶,粒径在 0.9~0.6 mm,含量约 40%;橄榄石 等粒状半自形晶,粒径 0.2~0.2 mm,含量 10%~15%;铁质(磁铁矿) 为辉石后期蚀变产物,含量 5%~10%.岩石化学成分见表 1.

玄武岩石材加工厂尾砂为灰白色. -320 目粒度颗粒含量 99.59%. 其化学成分与块状玄武岩相同(表 1). 粉末粒度构成见表 2.

(2) 环氧树脂乳液(实验研究项目专用胶黏剂)

该环氧树脂乳液是本项目组与沈阳太阳胶业有限公司联合研发的一种仅适用于本实验研究课题的新型有机胶黏剂. 它是对环氧树脂产品采用乳化改性工艺技术获得的,具有易流动、渗透力强、无味无毒无害等特点. 其主要技术指标见表 3.

(3) T-31 环氧树脂固化剂

该固化剂是一种化工产品,为改性的胺类化合物,具有较强的憎水性,可在湿度大于 80%和温度为 0℃左右的条件下进行固化反应. 产品技术指标见表 4.

(4) 铝硅酸盐

铝硅酸盐是一种吸水触变材料,与水混合后发生物理化学反应,与其周围的颗粒胶结成一个整体^[2-3],为无机胶黏剂. 主要化学成分含量见表 5.

表 2 玄武岩石材加工厂尾砂岩粉粒度分析结果表
Table 2 Grain sizes of the tailing powder of basalt stone

粒度/目	+60	-60~+100	-100~+200	-200~+320	-320~+500	-500
筛孔尺寸/mm	0.25	0.25~0.15	0.15~0.074	0.074~0.045	0.045~0.030	0.030
质量分数/%	0.21	0.03	0.05	0.12	0.79	98.80

表 3 环氧树脂乳液主要技术指标
Table 3 Technical indexes of the epoxy resin emulsion

固含量/%	密度/(g/cm ³)	黏度 2℃/(MPa·s)	pH 值	稳定性 (Ca ²⁺)	外观特征
65.3	1.068	103	6.5	4 个月	白色液体

表 4 T-31 固化剂主要技术指标
Table 4 Technical indexes of the T-31 curing agent

指标项目	闪点/℃	胺值/10 ⁻³	黏度 25℃/(MPa·s)	密度/(g/cm ³)	折光率/%	外观
数值	75	≥460	1100~1300	1.08~1.09	1.525	透明浅棕色黏稠液体

3 固化复合原理

3.1 有机胶黏剂固化黏结机理^[4]

环氧树脂乳液与环氧树脂一样,不能单独作为黏合剂使用,必须在固化剂的参与下才能发生固化反应. 固化剂(具有活泼氢的化合物)与环氧树脂乳液中环氧

表 1 玄武岩石材碎石及加工厂尾砂岩粉化学成分表
Table 1 Chemical composition of the crushed stone and tailings of basalt

样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOS	含水率	pH 值
碎石	50.40	14.90	1.81	12.70	10.88	0.14	7.24	8.48	0.93	2.66	0.21	-0.50		
岩粉	53.64	17.46	1.22	3.04	5.59	0.12	4.82	8.00	1.06	3.45	0.27	0.90	2.80	8.95

含量单位: % (质量分数) .

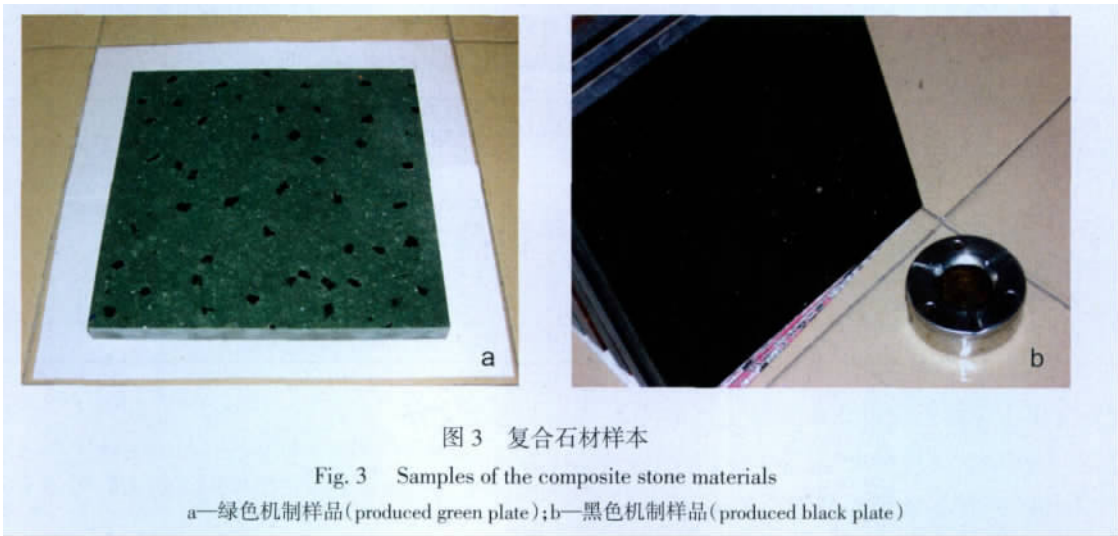


图 3 复合石材样本

Fig. 3 Samples of the composite stone materials

a—绿色机制样品(produced green plate); b—黑色机制样品(produced black plate)

6 复合机制分析

当尾砂与有机、无机胶黏剂在搅拌容器中均匀混合时,具有高流变性能的环氧树脂乳液,在搅拌动力的驱使下,向四周扩散,不断地接触、湿润每个尾砂颗粒的表面. 由于接触环境(酸碱度、颗粒表面的极性和张力等)的变化,环氧树脂乳液发生相变,分离出构成环氧树脂乳液的化合物和水等两种物质. 它们随即分别与 T-31 环氧树脂固化剂、铝硅酸盐发生反应,引发整个物料体系中的对应固化黏结作用,即脱水后的高分子化合物与固化剂的交联反应和从环氧树脂乳液中离析的水与吸水触变材料的去水反应及黏结作用.

在模具中,粘有胶黏剂成分的物料颗粒受到压力机的压力作用进行蠕动、位移,并随着压力的增大而紧密堆积,直至固化反应结束. 颗粒状的物料在有机胶黏剂的固化交联热固性黏结(三维立体结构)作用下,形成了设计定型模具形状的固体复合样品. 物料颗粒与有机和无机胶黏剂之间的结构关系如图 4 所示.

7 复合样品质量评述

实验过程中,共调制环氧树脂乳液(ER20、EC20、OP 等) 8 种,制作手工压制样品($\varphi 80\text{ mm}\times 20\text{ mm}$) 370 个,机制样品($300\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 20\text{ mm}$) 18 件. 通过感官(外型、质地、质量、气味等)检查和对比加工周期,认定使用 ER20、EC20 制作的样品好于其他环氧树脂乳液复合样品. 对样品进行破坏性实验,获取样品物理性能测试结果(表 6).

表 6 部分样品物理性能指标测试结果一览表

Table 6 Testing results of the physical property indexes of samples

样品编号	规格/mm	胶黏剂名称	密度/(g/cm)	干燥抗折强度/MPa	干燥抗压强度/MPa
2 [#]	$\varphi 80\times 20$	ER20	1.975	43.31	>50
7 [#]	$\varphi 80\times 20$	EC20	2.046	19.10	>50
47 [#]	$\varphi 80\times 20$	ER10	2.045	13.12	>50
3-2 [#]	$300\times 300\times 20$	EC20	1.960	20.31	>50

测试单位 辽宁省轻工科学研究所陶瓷研究所.

经查阅和对比国家现行类似产品质量技术标准^[4-7],实验样品特别是 2 号样品的抗折强度优于天然花岗岩、天然大理岩、天然板石和天然玄武岩及建筑水磨石制品. 抗压强度低于天然石材指标,但相同于建筑水磨石制品;光泽度接近天然石材产品,高于建筑水磨石制品. 密度低于天然石材产品(表 7).

8 结论

通过应用实验研究工作和对实验样品的物理性能指标的测定及质量评估,可以得出如下结论:

(i) 应用高分子化合物的热固性成型理论,使用有

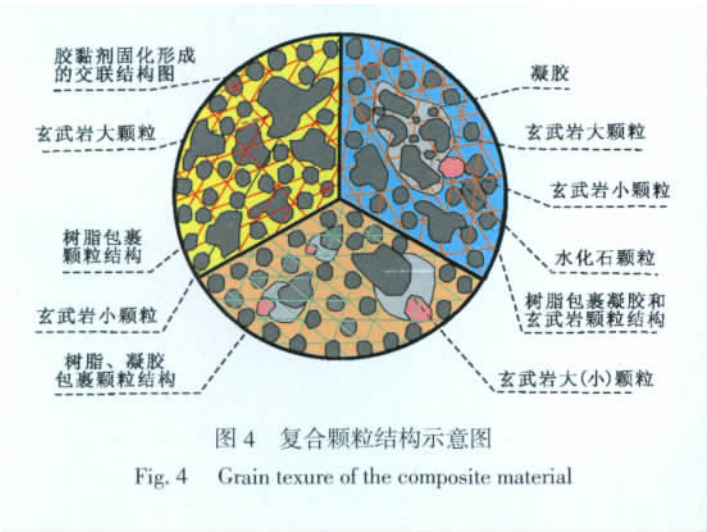


图 4 复合颗粒结构示意图

Fig. 4 Grain texture of the composite material

表 7 国家或行业板材力学质量标准一览表
Table 7 National and professional standards for plate quality

标准名称	体密度/(g/cm ³)	吸水率/%	弯曲强度/MPa	抗压强度/MPa	光泽度
天然花岗石建筑板材	≥2.56	≤0.6	≥8.0	≥100	≥80°
天然板石	—	≤0.7	≥10	—	—
天然大理石建筑板材	≥2.60	≤0.5	≥7.0	≥50	70°
建筑水磨石制品(优质品)	—	≤8.0	≥5.0	—	≥45°
天然玄武岩 ^① (实验材料采集地)	2.95		41	415	
复合板材	国家没有明确的强制性规定				

机胶黏剂复合矿山尾砂石材的试验研究工作取得了一定的新进展,为利用矿山尾砂开辟出一条新路径.

(2) 使用环氧树脂乳液胶黏剂复合的样品,其抗折强度优于天然石材产品,是实验样品最大的优点. 借此特点,可以结合社会需求进行实际开发应用.

(3) 复合样品中的尾砂与胶黏剂质量配比为 65:35,也就是说在 100 个样品质量单位中,尾砂含量占有 65%的份额,具有较明显的减少尾砂废料、治理环境污染和变废为宝的作用.

参考文献:

[1] 王德中. 环氧树脂生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社,2001.

[2] 樊自田,等. 水玻璃砂工艺原理及应用技术 [M]. 北京: 机械工业出版社,2004.

[3] 贺孝先,等. 无机胶黏剂 [M]. 北京: 化学工业出版社,2003.

[4] 中华人民共和国国家标准 (GB/T18601- 2001) . 天然花岗石建筑板材 [S].

[5] 中华人民共和国国家标准 (GB/T18600- 2001) . 天然板石 [S].

[6] 中华人民共和国建材行业标准 (JC/T79- 2001) . 天然大理石建筑板材 [S].

[7] 中华人民共和国建材行业标准 (JC/T507- 93) . 建筑水磨石制品 [S].

① 辽宁省地质矿产局第三地质大队. 辽宁省建平县老官地玄武岩普查报告. 1983.