

МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ПРИРОДНОГО КАМНЯ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

В статье рассмотрены методология и направления развития работ по внедрению механохимических технологий для получения строительных материалов из отходов добычи природного облицовочного камня. Дана оценка перспективности механохимических технологий для получения стеновых материалов высокого качества с гарантированными эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: метод, отход, камень, химтехнология, получение строительных материалов.

METHOD OF SETTING UP EXPERIMENTS ON THE PROCESSING OF NATURAL STONE WASTE BY MECHANICAL ACTIVATION

The article discusses the methodology and directions of work for the implementation of mechanochemical technologies for building materials from the waste of natural facing stone production. The estimation of the prospects of mechanochemical technology for wall materials of high quality with guaranteed performance properties.

Keywords: method, waste, rock, chemistry technology, obtaining building materials.

В Кыргызской республике ежегодно добывается более миллиона тонн твердых полезных ископаемых, около 70% из которых после предварительной переработки попадают в отвалы и хвостохранилища. При этом значительную долю добычи в горнодобывающей отрасли обеспечивает камнедобывающая отрасль, где в зависимости от горно-геологических условий месторождения и технологических факторов тоже скоплены немалые отходы каменного сырья. По нашим расчетам, только на камнедобывающих карьерах и камнеобрабатывающих предприятиях южного региона за последние годы накопились св. 400 тыс.т (св. 160 тыс.м³) отходов. Образованию большого количества отходов способствует низкая блочность камня (добываемые блоки должны иметь форму параллелепипеда) и трещиноватость массива природного камня. Используемая в настоящее время камнеобрабатывающей промышленностью многостадийная технологическая схема переработки добываемых блоков (распиловка, шлифовка, полировка и окантовка) приводит к дальнейшему увеличению количества отходов.

Вовлечение этих отходов горнодобывающей промышленности в производство является актуальной проблемой. В Институте природных ресурсов ЮО НАН КР проводятся научно-исследовательские и опытно-экспериментальные работы по исследованию отходов природного камня и разработке рациональных технологий получения различных изделий из отходов промышленности стройматериалов. В предыдущих этапах исследований нами изучены и обобщены современные способы и технологии добычи блоков камня, на основе опыта ведущих стран выявлены перспективные направления переработки отходов камнедобычи.

Одним из наиболее распространенных способов переработки сырья, в том числе и вторичного, в производстве строительных материалов является его дробление и измельчение, то есть механическая обработка. Механическая энергия относится к числу наиболее широко применяемых в технологии видов энергии. Количество измельчаемых

веществ во всем мире превышает 1 млрд. т в год. По некоторым данным, около 4% мировых энергетических затрат приходится на операции измельчения различных технических продуктов. В последние десятилетия с открытием явления механической активации при измельчении материалов в агрегатах с высокой интенсивностью нагружения частиц открылись новые перспективы для строительной индустрии. Многочисленными исследованиями установлено, что процесс активации материалов заключается в изменении энергетического состояния материала под действием механической энергии [1-6]. Он связан с изменением структуры кристаллической решетки вещества, аморфизацией поверхностных слоев частиц, различными видами излучения, изменением видов химической связи на поверхности и в глубинных слоях вещества, электризацией поверхности и другими процессами. Применение высокоскоростного измельчения позволяет иначе представлять механизм структурообразования и формирования свойств материалов и осуществить нетрадиционные подходы при разработке технологических процессов переработки отходов камнедобычи в стеновые материалы.

Цель проводимых нами экспериментов - апробация технологии получения различных строительных материалов из отходов камнедобычи.

Объектом исследований являются среднегабаритные и малодисперсные отходы камнедобывающих предприятий (известняк-ракушечник, мрамор, гранит и др.). При этом среднегабаритные отходы представляют собой отходы распиловки блоков природного камня ("корка", "подошва" и "околы", размерами не более 400х600мм), а малодисперсные отходы - шлам от распиловки природного камня с размерами от 1 до 5 мм.

Методика экспериментов. Для переработки среднегабаритных отходов предполагается использование метода механоактивации, а переработка малодисперсных отходов осуществляется методом полусухого вибропрессования после отмучивания.

Выбор механоактиватора. На основе изучения практического опыта и литературных источников можно сделать вывод, что для механической активации исследуемых материалов целесообразно использование мельниц: центробежно-планетарной периодического действия (в дальнейшем «М-3») [2], вибрационной [3] и винтовой [6]. Названные устройства существенно отличаются по эффективности воздействия на обрабатываемые материалы от традиционной шаровой мельницы (ее энергонапряженность независимо от размеров и производительности не может превышать 1 г, т.е. той энергии, которая выделяется при падении тела с высоты 9,8 м) и заслуживают внимания с точки зрения их более широкого использования при выполнении как экспериментальных, так и прикладных работ.

М-3 - высокоэнергонапряженный аппарат, 2 или 3 барабана которого связаны между собой водилом. Каждый барабан вращается вокруг собственной оси, а их система - в противоположном направлении. Активируемый материал находится под действием значительных центробежных сил (50 g). Данная мельница имеет два барабана (емкость каждого 600 см³), количество оборотов системы 425, а барабанов - по 1000 об/мин, мощность электрического двигателя 2,8 кВт.

Вибрационная мельница также может быть использована для механоактивации (МА). Рабочие барабаны (камеры) ее выполняют из малоуглеродистой, высокоуглеродистой и нержавеющей сталей, титана или специальной керамики. В качестве мелющих тел в этом аппарате применяются стальные стержни общей массой около 14 кг. Лабораторные мельницы этого типа легко масштабируются - промышленные варианты их имеют объем рабочей камеры от 200 до 400 л и более и способны перерабатывать тонны и десятки тонн материалов в течение часа.

Оригинальность конструкции винтовой мельницы в том, что ее рабочим органом является пружина, навитая из холоднотянутой стали. Зафиксированная одним концом на валу электродвигателя, в изогнутом положении в рабочей камере, она вращается с регулируемой скоростью до 3000 об./мин. Материал активируется в межвитковых

пространства рабочего органа. Лабораторные модели таких аппаратов, также как и предыдущие, легко масштабируются.




Для обработки порошкообразных материалов незаменимыми являются виброцентробежные мельницы. Мельница ВЦМ выполнена с горизонтальным расположением трубных помольных барабанов, которые жестко закреплены на водилах и перемещаются вместе с ними, описывая круговую траекторию в плоскости, перпендикулярной к осям барабанов. При этом барабаны не вращаются вокруг собственной оси и постоянно ориентированы в вертикальной плоскости.

Под действием центробежных сил мелющие тела вращаются по внутренней поверхности рабочего барабана, как шары в подшипнике, сквозь них продавливается при ускорении свыше 10 g поток измельчаемого материала при скорости опорожнения одного объема барабана за 30 сек. В результате такого перемещения измельчаемый материал, находящийся внутри помольного барабана, подвергается интенсивному воздействию виброударных, истирающих и раздавливающих нагрузок между каждой парой мелющих тел, как в валковой мельнице, но при усиленном воздействии высоких точечных температур и давлений.

Происходит тонкое измельчение и создание дефектов в кристаллах материала, стимулирующих химическую активацию за счет механической переработки материала. При этом необходимо следить за правильным соотношением между объемами заполнения рабочего барабана мелющими телами 0,5Vб и потоком движущегося материала 0,4Vб. Такое соотношение объемов дает оптимальные параметры процесса механоактивации при соблюдении их правильного весового соотношения. Это вызвано различными свойствами (размалывающаяся способность и температура плавления) активируемых материалов.

Помольные барабаны выполнены в виде двух полых труб, которые могут быть разделены на несколько секций и при этом имитируется работа каскада мельниц грубого, среднего и тонкого помола.

Эксплуатационные характеристики виброцентробежных мельниц, марок: МВЦ-10, МВЦ-30, М ВЦ-50, производства ФГУП “Сибтекстильмаш Спецтехника Сервис” (Новосибирск)

Марки	МВЦ-10	МВЦ-30	МВЦ-50
Внешний вид			
Режим работы	Непрерывный или дискретный		
Потребляемая мощность, кВт	3	15	30
Количество помольных барабанов, шт.	2	2	2
Объем барабана, л	1,2	10	98
Производительность по кварцевому песку, кг/ч	70	1250	5000
Центробежное ускорение мелющих тел	>10 g	<30 g	<20 g
Размер частиц на выходе для кварца, мкм	<20	<20	<50
Длина, мм	700	1500	2500
Ширина, мм	540	1770	1200
Высота, мм	420	960	700
Масса, кг	60	1100	2100

С точки зрения наименьших энергозатрат, из таблицы 1 для проведения лабораторных испытаний целесообразно использовать виброцентробежную мельницу МВЦ-10.

Обоснование бесцементных технологических схем переработки отходов природного камня. Одной из целью экспериментальных исследований является изучение технологии получения бесцементных стеновых материалов из отходов камнедобычи и других производств с использованием гидрофобизации, безводной силикат-натриевой связки и высокоскоростного измельчения. Среди основных свойств, которым должны удовлетворять стеновые материалы, являются высокая механическая прочность, морозостойкость и водостойкость. Все эти свойства связаны друг с другом и в традиционных искусственных материалах определяются качественными характеристиками вяжущего. Поскольку вяжущие вещества являются самыми дорогими компонентами сырьевой смеси, производители стремятся максимально уменьшить их расход и, тем самым, снизить себестоимость изделий. Экспериментальные работы ответят на вопрос: возможно ли при переработке известняковых отходов камнедобычи обойтись без применения дорогостоящих вяжущих?

Из практики известно, что при использовании полусухого прессования сырьевых смесей из глин, суглинков, силикатных смесей, предел прочности при сжатии высушенного сырца достигает 3,0-8,0 МПа, что позволяет по прочностным показателям использовать эти материалы для возведения стен. Однако по показателям морозостойкости и водостойкости такие материалы не удовлетворяют существующим требованиям. Одним из эффективных способов повышения морозостойкости, коэффициента размягчения и снижения водопоглощения является гидрофобизация стеновых материалов или сырьевых смесей кремнеорганическими веществами. Определенные кремнеорганические соединения образуют на различных материалах полимерные водоотталкивающие пленки, то есть обладают способностью гидрофобизировать гидрофильные поверхности. К таким соединениям относятся органилхлорсиланы, тетраалкоксисиланы, органилсиликонаты натрия, полиорганилгидросилоксаны и другие. Наибольшее распространение в строительной индустрии получили органилсиликонаты натрия (ГКЖ-11, ГКЖ-10, ГКЖ-12, ГКП-10, ГКП-11 и др.). На наш взгляд, применение гидрофобизирующих добавок на изделия из отходов известняка-ракушечника, характеризующегося высоким водопоглощением и пористостью позволит улучшить их водостойкость.

Методика экспериментов. Для экспериментального изучения бесцементной технологии получения стеновых материалов из отходов камнедобычи из специально подготовленной сырьевой смеси влажностью 8% на гидравлическом прессе ПС-10 необходимо формовать образцы-цилиндры диаметром 0,05 м и высотой 0,06 м (или кубики размерами 70x70мм) при удельном давлении прессования 15...25 МПа. В качестве гидрофобизирующего вещества можно вводить добавки ГКЖ-94 в количестве 0,1-0,15%.

Эксперимент достигнет своей цели если можно будет получить прочный (7-10 МПа), водостойкий и морозостойкий стеновой материал (Кр 0,8, Мрз - более 50 цикл.)

По результатам анализа физико-механических свойств полученных материалов и их структуры можно судить о возможности получения бесцементных стеновых материалов путем сочетания гидрофобизации и механоактивации сырьевых компонентов *высокоскоростным измельчением*.

В настоящее время достаточно глубоко изучен вопрос получения бесцементных стеновых материалов на основе карбонатных пород известняка и мела с использованием *безводной силикат-натриевой связи (силикат-глыбы)*. Интерес к этому виду вяжущего связан с распространенностью сырьевых материалов для его получения и более низкой, по сравнению с цементом, энергоемкостью. Высокая химическая активность аморфного кремнезема по отношению ко многим веществам позволяет при тепловой обработке (запаривании и сушке) изделий из смесей карбонатных пород (доломита, известняка, мела и т.п.) и тонкодисперсной силикат-глыбы достичь омоноличивания этих систем с получением водонерастворимых новообразований и, следовательно, водостойких материалов. По предварительным прогнозам, использование эффекта механоактивации при производстве стеновых материалов на основе известняковых отходов камнедобычи с применением силикат-глыбы и добавки пиритных огарков позволяет получить качественные изделия с пределом прочности при сжатии до 58 МПа.

Аппаратура и приборы. Рентгенографический анализ измельченных частиц камня планируется проводить на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» на Си-излучении со скоростью движения диаграммной ленты 800 мм/ч или 2 град/мин при напряжении 31 кВ и силе тока - 31 мА.

Для выполнения работы необходимо иметь:

- 1) весы технические, обеспечивающие точность взвешивания ± 1 г.
- 2) сита металлические с сетками 5 x 5 мм; 3 x 3 мм; 2 x 2 мм; 1 x 1 мм.
- 3) шкаф сушильный с отверстиями для естественной вентиляции и терморегулятором, обеспечивающий устойчивую температуру нагрева 50 ± 5^0 С и 130 ± 5^0 С.

Для механохимической активации малодисперсных отходов известняка-ракушечника предполагается использование виброцентробежной мельницы МВЦ-10. Малодисперсные

отходы камня (шлам от распиловки плит) перед экспериментами с целью очистки от глин и солей подвергаются отмучиванию по следующей методике. На технических весах взвешивают исходную навеску весом 2,0 кг из технологической пробы (отходов камнеобработки). Затем пробу насыпают в ведро с емкостью 7 л, добавляют 5 л пресной воды и осаждают в течение 24 часа. После этого, содержимое ведра тщательно перемешивают и оставляют в покое, на 3-5 мин до осаждения на дне ведра крупных, тяжелых частиц суспензии. Полученную суспензию деконтацией переливают в другое чистое ведро, и опять осаждают и повторяют всю операцию в несколько раз, пока используемая для промывки вода не станет прозрачнее 7-8 раза.

Промытую тяжёлую фракцию сушат в сушильном шкафу при $t = 105-110^{\circ} \text{C}$, до воздушно сухого состояния.

После сушки тяжёлую фракцию просеивают через стандартный набор сито и в дальнейшем используют для механоактивации на вибромельнице МВЦ-10.

С целью лабораторных испытаний подготовленную влажную сырьевую смесь в дальнейшем подвергают к формовке в стандартных металлических формах с размерами 70x70 мм. В экспериментах с полусухим вибропрессованием используют вибропресс фирмы МАСТЕК или ВП-5 “Илья Муромец” российского производства с добавлением портландцемента марки 500 в количестве до 10 % от общего объема сырьевой смеси. Определение предела прочности (марки), морозостойкости и других эксплуатационных свойств изделий в соответствии с требованиями ГОСТов проводится в испытательной лаборатории ЮРУ “Стройстандарт” (г.Ош).

Литература:

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд., 1986, 303 с.
2. Голосов С.И., Молчанов В.И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований // Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения (сб.науч.) ИГиГ СО АН СССР). - Новосибирск, 1966. - С.5-25.
3. Ковшик А.В. Состояние перспективы создания и внедрения вибрационных Каменогорск // Материалы 2-й национальной конференции «Наука производству развитие прикладных исследований и внедрение их в производство в современных условиях». Алма-Аты. – 2003. – С.132-138.
4. Аблесимов Н.Е., Макаревич К.С., Кулебакин В.Г., Бондаренко Г.Н. Изучение механохимических превращений различных полисиликатов базальтового типа //Химия и химическая технология, 2005. - № 1. - С.2-8.
5. Болдырев В.В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР. \ Механохимический синтез в неорганической химии, Новосибирск, Наука, 1991, с. 5-32.
6. Кузьмина В. П. Механоактивация добавок для ССС // Популярное бетоноведение. – 2007. - № 2.