

УДК 622.868.42:[691.5+669.181.28+662.613.11]

Пефтибай Г. И., начальник научно-исследовательского
отдела средств механизации, автоматики и связи
Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного
дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор», г.Донецк

БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Основным способом борьбы с осложнившимся пожаром в выработках угольных шахт является возведение изолирующих взрывоустойчивых перемычек [1]. Традиционным материалом для возведения перемычек гидромеханическим способом является гипс [2]. Высокие прочностные и изолирующие свойства, стойкость к воздействию высоких температур, технологичность обеспечили широкое использование этого вяжущего для локализации подземных пожаров. Накопленный опыт ликвидации аварий выявил и ряд недостатков, присущих материалам на основе гипсового вяжущего, – невозможность длительного транспортирования раствора по трубопроводу (через 3-5 мин гипсовый раствор теряет подвижность и твердеет), низкая водостойкость гипса снижает прочность взрывоустойчивого сооружения и исключает возможность использования в обводненных выработках, что сужает область применения.

Исходя из вышеизложенного, следует отметить возросшую необходимость использования быстротвердеющих смесей на основе цементного вяжущего [3].

Подавляющее большинство известных быстротвердеющих цементных материалов являются многокомпонентными, требующими специальной технологической подготовки составляющих веществ, например, сушки, тонкого помола, состоят из дорогостоящих компонентов [4]. Высокая стоимость и невозможность изготовления в условиях основного производства обуславливают актуальность задачи разработки малокомпонентных быстротвердеющих цементных смесей. Одним из путей решения этой задачи является применение ускорителей твердения бетона [5] и минеральных наполнителей из промышленных отходов. В качестве исходных компонентов выбраны доступные материалы с невысокой стоимостью: портландцемент со шлаковыми добавками марки 400, отвальный доменный шлак производства Донецкого металлургического завода, зола-уноса с электрофильтров Зуевской ТЭС и ускоритель твердения – углекислый натрий (Na_2CO_3). На рисунке 1 показаны экспериментально полученные зависимости суточной прочности на одноосное сжатие цементно-зольной 1

и цементно-шлаковой 2 смесей от процентного содержания углекислого натрия с водотвердым отношением соответственно равным 0,4 и 0,3.

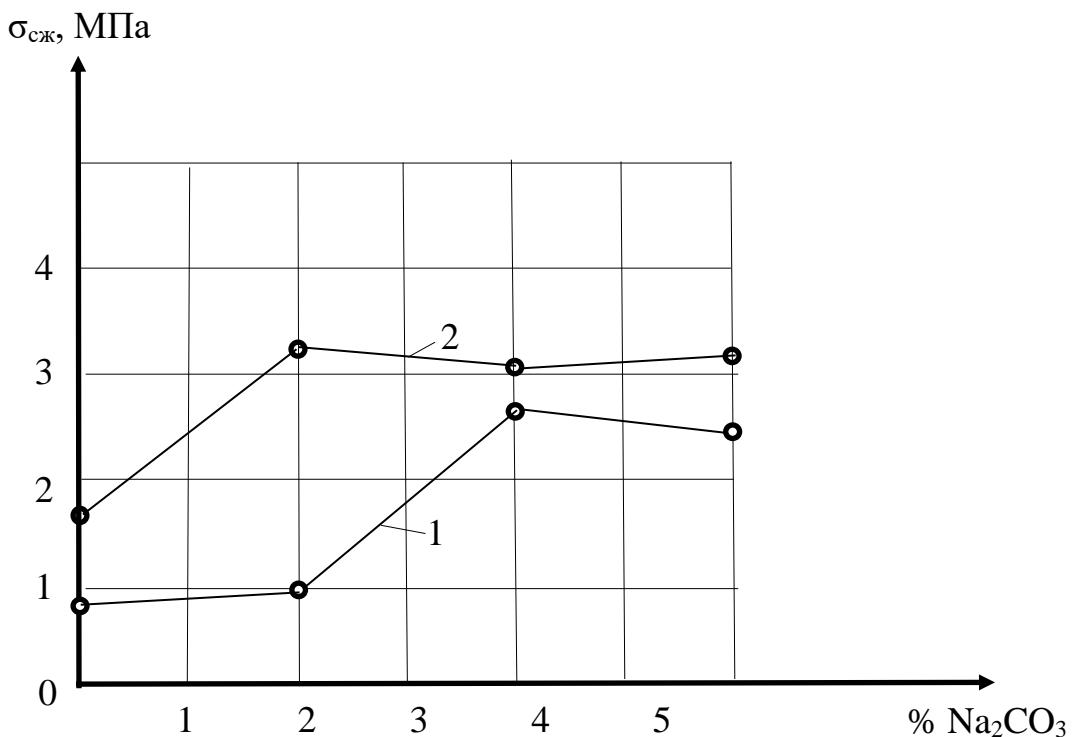


Рисунок 1 – Кривые набора прочности твердения цементно-зольного (кривая 1) и цементно-шлакового (кривая 2) составов в температурном диапазоне 15-18 °C

Анализ зависимостей позволяет утверждать, что оптимальное содержание углекислого натрия в шлако-цементной и цементно-зольной смесях соответственно равно 2 % и 4 % от массы вяжущего. Найденные пропорции были приняты для проведения второго этапа испытаний – определения зависимости набора прочности от времени твердения. На рисунке 2 представлены кривые набора прочности 28-суточного твердения зольно-цементного 1 и шлако-цементного 2 составов.

Математическая обработка эмпирических данных позволила получить аппроксимационные выражения для кривых 1 и 2 в виде $\sigma_{сж1} = 4,13 \ln t + 4,65$ и $\sigma_{сж2} = 22,3 - 13,8/t$ во временном интервале до 28 суток твердения.

Из графиков видно, что оба цементных состава при суточном твердении набирают прочность, достаточную для сопротивления максимальной нагрузке, возникающей при воздействии ударной волны, а поэтому могут быть использованы для разработки составов с более ранним набором прочности.

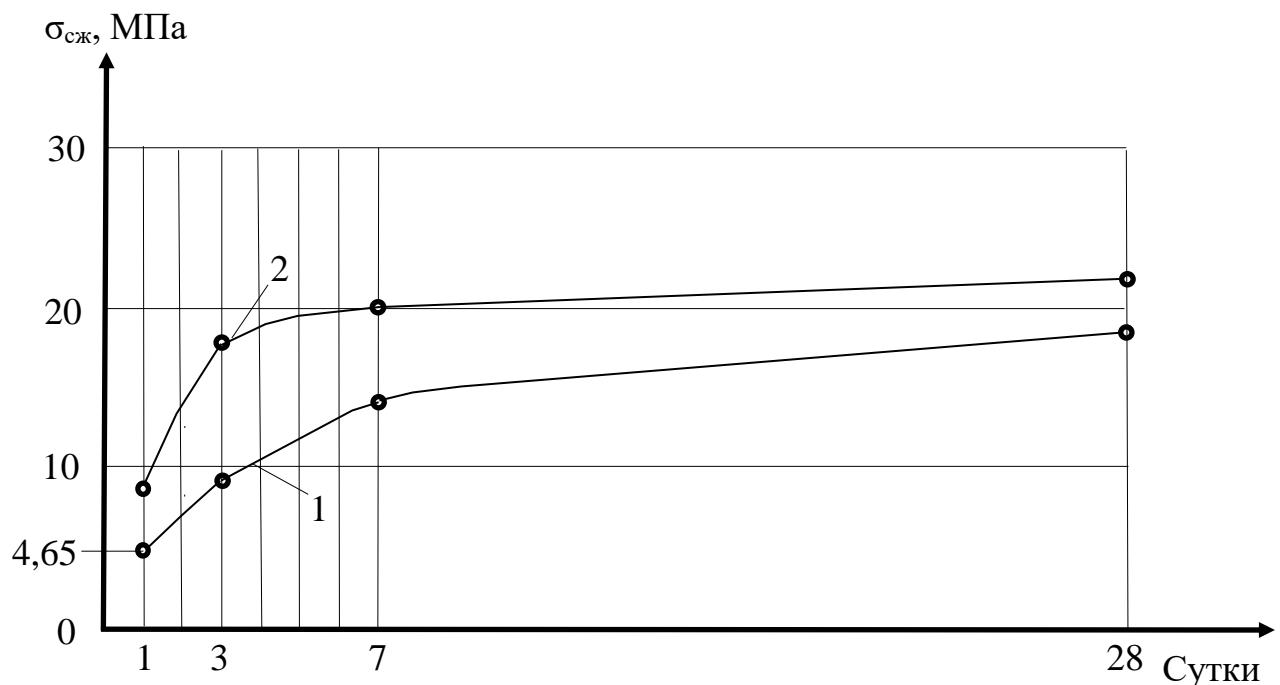


Рисунок 2 – Зависимости суточной прочности сжатия цементно-зольной (кривая 1) и цементно-шлаковой (кривая 2) смесей от процентного содержания углекислого натрия в нормальных условиях твердения (20 ± 2) °С

С целью увеличения показателей прочности раннего твердения проведена серия экспериментальных работ с более активным цементным вяжущим – портландцементом без шлаковых добавок марки ПЦ-I-500.

Были проведены испытания следующих составов: Ц : Ш : ВД (7 : 3 : 0,3), Ц : Ш : СД : ВД (7 : 3 : 0,02 : 0,3), Ц : Ш : СТ : ВД (7 : 3 : 0,05 : 0,3), Ц : З : ВД (7 : 3 : 0,4), Ц : З : СД : ВД (7 : 3 : 0,04 : 0,4), Ц : З : СД : ВД (7 : 3 : 0,05 : 0,4).

Здесь буквами Ц, Ш, ВД, СД, СТ, З обозначены компоненты смесей: цемент, шлак, вода, сода, жидкое натриевое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), зола-уноса. В скобках указаны массовые соотношения этих компонентов в смесях. Первая серия экспериментальных работ проведена с цементно-шлаковыми смесями, где в качестве ускорителя твердения использовался углекислый натрий. Составы смесей и результаты испытаний механической прочности представлены в таблице 1.

Анализируя результаты испытаний образцов-балочек, представленных в таблице 1, делаем вывод, что применение углекислого натрия в качестве ускорителя твердения в смесях на основе портландцементного вяжущего без шлаковых добавок нецелесообразно. Во всех экспериментах с различным водотвердым отношением введение углекислого натрия в со-

став смеси уменьшает прочность образца на сжатие по сравнению с базовым составом (без ускорителя твердения).

Таблица 1 – Составы смесей и результаты испытаний механической прочности при суточном твердении

Формула смеси	Предел прочности на сжатие, МПа
Ц : Ш : ВД (6 : 4 : 0,35) – базовый состав	5,95
Ц : Ш : СД : ВД (6 : 4 : 0,01 : 0,35)	4,30
Ц : Ш : СД : ВД (6 : 4 : 0,025 : 0,35)	3,60
Ц : Ш : СД : ВД (6 : 4 : 0,05 : 0,35)	3,10
Ц : Ш : СД : ВД (6 : 4 : 0,075 : 0,35)	3,10
Ц : Ш : ВД (6 : 4 : 0,3) – базовый состав	6,50
Ц : Ш : СД : ВД (6 : 4 : 0,01 : 0,3)	5,70
Ц : З : ВД (6 : 4 : 0,4) – базовый состав	2,40
Ц : З : СД : ВД (6 : 4 : 0,01 : 0,4)	2,40
Ц : Ш : ВД (7 : 3 : 0,3) – базовый состав	10,00
Ц : Ш : СД : ВД (7 : 3 : 0,02 : 0,3)	9,50

Следующая серия экспериментальных работ выполнена с составами смесей, в которых используется в качестве ускорителя твердения жидкое натриевое стекло. Составы смесей с жидким стеклом и результаты испытаний механической прочности представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы смесей с жидким натриевым стеклом и результаты испытаний механической прочности при суточном твердении

Формула смеси	Предел прочности на сжатие, МПа
Ц : Ш : ВД (6 : 4 : 0,35) – базовый состав	5,95
Ц : Ш : СТ : ВД (6 : 4 : 0,02 : 0,35)	2,50
Ц : Ш : СТ : ВД (6 : 4 : 0,03 : 0,35)	3,50
Ц : Ш : СТ : ВД (6 : 4 : 0,04 : 0,35)	3,70
Ц : Ш : СТ : ВД (6 : 4 : 0,05 : 0,35)	4,20
Ц : Ш : СТ : ВД (6 : 4 : 0,07 : 0,35)	3,80
Ц : Ш : ВД (6 : 4 : 0,3) – базовый состав	6,50
Ц : Ш : СТ : ВД (6 : 4 : 0,05 : 0,3)	5,20

Результаты испытаний, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что введение жидкого стекла в состав смесей, в которых соотношение Ц : Ш равно 6 : 4, неэффективно. Показатель прочности на сжатие

всех образцов меньше по сравнению с базовыми составами без ускорителя твердения. В связи с неэффективностью действия жидкого стекла было увеличено отношение Ц : Ш до 7 : 3 и повторно проведены опыты. Проведенные эксперименты с указанным соотношением цементного вяжущего позволили получить зависимость прочности сжатия материала от массовой доли жидкого стекла. На рисунке 3 показан график зависимости прочности сжатия цементно-шлаковой смеси от концентрации жидкого стекла при 24 часовом твердении. График имеет экстремум. Максимум прочности, равный 6,8 МПа после суточного твердения, достигается при 5 % массовой доли жидкого стекла в смеси. Таким образом, экспериментально доказано, что наибольшая прочность быстротвердеющего материала достигается при 5 % массовой доли жидкого стекла. Прочность суточного твердения базового состава Ц : Ш : ВД (7 : 3 : 0,35) составляет 5,6 МПа. Поэтому, введение в цементно-шлаковую смесь жидкого стекла в количестве, равном 5 % твердого вещества, повышает прочность на 21 %, что является существенным.

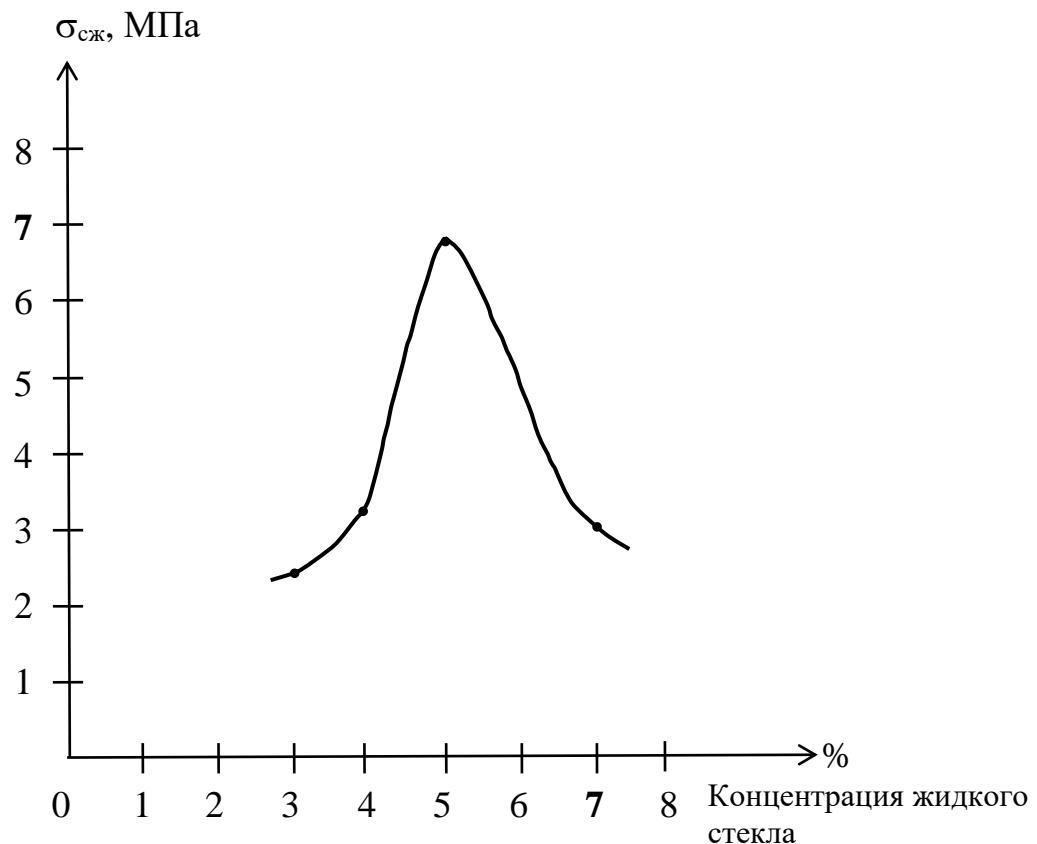


Рисунок 3 – Зависимость прочности сжатия цементно-шлаковой смеси от массовой доли жидкого стекла Ц : Ш : СТ : ВД (7 : 3 : СТ : 0,35) при 24 часовом твердении

После установления оптимальных соотношений между массами цементного вяжущего, твердого наполнителя и ускорителя твердения прове-

дены опыты по установлению закономерности раннего твердения смесей в интервале времени до 1 суток. Целью экспериментальных работ является получение ответа на важный практический вопрос: «Каково минимальное время твердения разрабатываемого состава с оптимальным содержанием компонентов, при котором достигается прочность на сжатие, обеспечивающая взрывоустойчивость перемычки?» Как известно [1] взрывоустойчивые перемычки возводят с учетом давления взрыва, равного 2,8 МПа. Поэтому предел прочности на сжатие материала перемычки должен быть не менее 2,8 МПа. Для установления времени набора требуемой прочности проведена серия экспериментальных работ с материалом с формулой Ц : Ш : СТ : ВД (7 : 3 : 0,05 : 0,3), в которых прочность на сжатие измерялась через интервал времени, равный одному часу до достижения 12 ч твердения. Наблюдения показали, что залитые в быстроразъемные формы образцы-балочки сохраняли пластичное состояние первые четыре часа твердения, поэтому измерения проводили начиная с пятого часа твердения. На рисунке 4 представлена кинетика набора ранней прочности разработанной смеси.

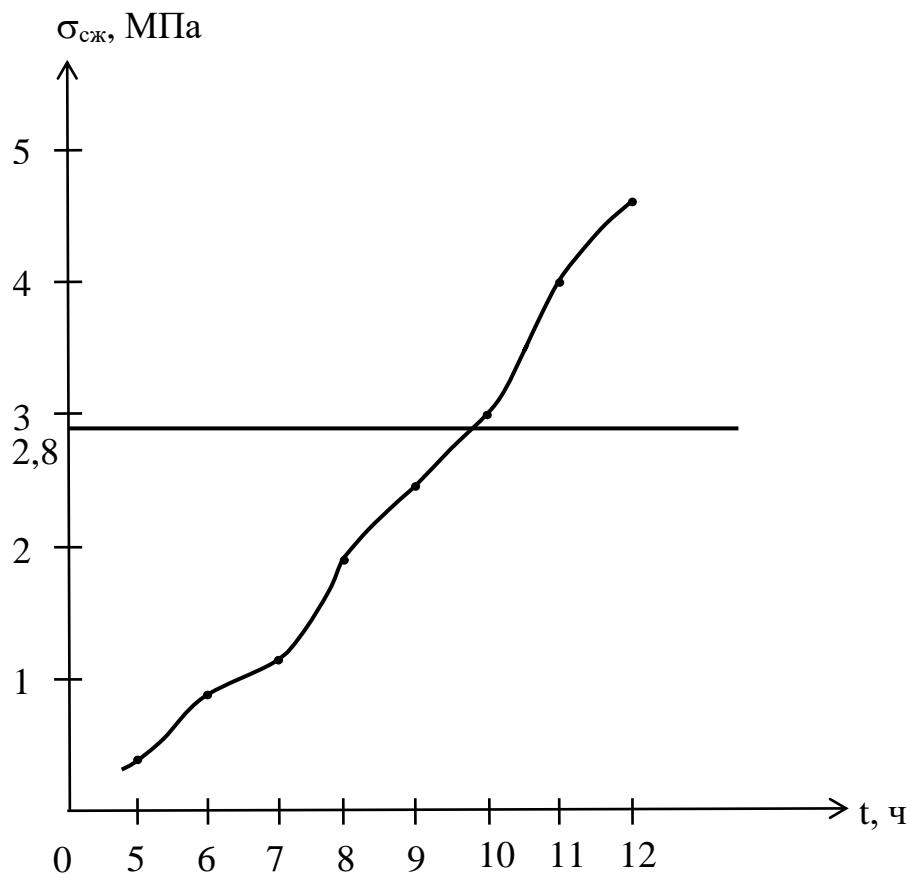


Рисунок 4 – Кинетика набора ранней прочности цементно-шлаковой смеси

Из рисунка 4 видно, что прямая $\sigma_{сж} = 2,8$ МПа пересекает график набора прочности в точке, соответствующей времени твердения

$t \approx 10$ ч. Поэтому разработанная смесь обеспечивает взрывоустойчивость перемычки после 10 ч твердения. Следует иметь ввиду, что условия твердения образцов-балочек размером 160x40x40 мм не вполне соответствуют условиям твердения тела перемычки в шахтных условиях. Это объясняется тем, что перемычка является массивным монолитным телом, внутри которого происходит процесс гидратации цемента с выделением тепла, что способствует интенсификации набора ранней прочности. Есть данные, что температура в монолитном массиве перемычки может достигать 50 °С и выше [6]. В этой связи найденное экспериментально время можно считать гарантированным значением. Математическая обработка эмпирических данных показала, что в интервале исследуемого отрезка времени (от пяти до двенадцати часов) зависимость $\sigma_{сж}(t)$ может быть представлена формулой $\sigma_{сж} = -3,96 + 0,72 t$ с точностью, равной 95 %. Формула позволяет определить время достижения изначально заданной прочности материала перемычки.

Выводы

1. Выполненными исследованиями было установлено, что оптимальное содержание ускорителя твердения – углекислого натрия в цементно-шлаковом и цементно-зольном составах при использовании цементов с шлаковыми добавками составляет 2 % и 4 % от массы вяжущего соответственно. Применение углекислого натрия в качестве ускорителя твердения смесей с портландцементом без добавок нецелесообразно ввиду снижения прочности на сжатие при сугубом твердении.

2. Применение растворимого жидкого натриевого стекла неэффективно в цементно-шлаковых составах с массовым отношением 6 : 4. Ускоряющее влияние жидкого стекла на динамику набора ранней прочности смесей начинает проявляться при повышении концентрации цемента до соотношения 7 : 3.

3. Кривая прочности сжатия цементно-шлаковой смеси (с массовым отношением 7 : 3) при 24 часовом твердении имеет экстремум, соответствующий 5 % концентрации жидкого стекла, что повышает прочность образцов на 21 % по сравнению с составом без ускорителя твердения.

4. Минимальное время набора прочности, обеспечивающей взрывоустойчивость цементно-шлаковой перемычки, составляет ориентировочно 10 часов.

Список литературы

1. Агеев, В.Г. Взрывозащита при изоляции пожаров в угольных шахтах / В.Г. Агеев. – Донецк: Ари, 2014. – 337 с.
2. Гипсовые вяжущие вещества / Г.И. Пефтибай, Э.Г. Чайковская, А.М. Луганский, Н.А. Выпирайло // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2010. – Вып. 47. – С. 63 – 68.

3. Пефтибай, Г.И. Применение современных материалов для возведения изолирующих взрывоустойчивых сооружений / Г.И. Пефтибай, Э.Г. Чайковская, А.М. Луганский // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2010. – Вып. 47. – С. 25– 34.
4. Каледин, Н.В. Современные материалы для возведения гидромеханическим способом изолирующих сооружений в шахте / Н.В. Каледин, Г.И. Пефтибай, Э.Г. Чайковская // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2009. – Вып. 46. – С. 42 – 50.
5. Ружинский, С.И. Ускорители схватывания и твердения в технологии бетонов. [Электронный ресурс]. Режим доступа к информации: <http://www.masterbetonov.ru/content/View/596/231>.
6. Ледяйкин, Е.С. О нагревании изоляционных взрывоустойчивых перемычек / Е.С. Ледяйкин, Н.Ю. Трошков, А.С. Ярош. – Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. – № 4. – С.56-61.