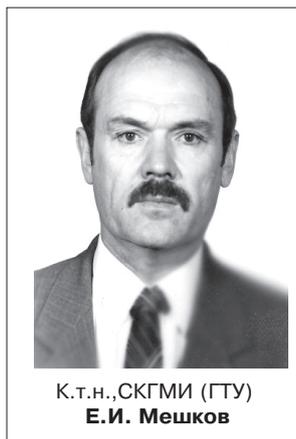


Структурообразование расширяющего состава, используемого как заряд статического действия

А.К. Еловев, Е.И. Мешков, Л.П. Хоменко



Сегодня, несмотря на большое количество работ, посвященных изучению структурообразования составляющих, входящих в комплексный расширяющий состав для использования его в качестве зарядов статического действия при проходке выработок на незначительной глубине от поверхности, нет однозначной теории, объясняющей все стороны этого сложного процесса.

Следовательно, для научно обоснованного решения этой задачи нами принят термодинамический метод исследований химических реакций и структурных превращений, обусловленных их гидратацией. Знание структуры механизма и свойств кристаллогидратов в процессе гидратации позволит правильно наметить и осуществить технологические приемы получения расширяющих составов и направленно управлять заранее заданными свойствами (объемным расширением, прочностными свойствами, тепловыделением, температурой и др.).

Процесс гидратации комплексного расширяющего состава включает не только химическое взаимодействие с водой или водными растворами добавок – ускорителей (замедлителей) реакции, но и физико-химические процессы, включающие растворение, кристаллизацию, обеспечивающие условия схватывания и затвердевания с образованием определенной прочности и давления расширения, необходимые для разрушения скальных пород в наземных и подземных условиях.

Все указанные характеристики, полученные в период гидратации, как в термодинамическом, так и кинетическом отношении находятся в прямой зависимости от обожженных и измельченных составляющих расширяющего состава.

Тонкоизмельченную и тщательно перемешанную сырьевую смесь местных месторождений (CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и SiO_2) подвергают обжигу агломерационным способом. При небольшой зоне спекания и толщине слоя сырьевого материала (25–35 мм) спекание агломерируется быстро (30–35 мин). В зоне экзотермических реакций при температуре 1100–1250°C осуществляется образование силиката кальция ($2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$). Реакционная способность SiO_2 , входящего в состав соединений, значительно высока, что позволяет достигать полного связывания его с CaO , а в присутствии CaSO_4 – реакция минералообразования значительно ускоряется. Взаимодействием Ca_2SiO_4 с CaO образуется Ca_3SiO_5 и завершается процесс твердофазного спекания. Количество связанной SiO_2 приближается к максимуму с наличием в сырьевой смеси трехкальциевого силиката в количестве 9%. Соотношения в смеси ортосиликата ($2\text{CaO}-\text{SiO}_2$) и окси-ортосиликата кальция ($3\text{CaO}-\text{SiO}_2$) приблизительно равны. Образование крупных зерен клинкера происходит путем непрерывного налипания мелких частиц на поверхность. Сцепление частиц осуществляется силами поверхностного на-

тяжения. По данным М.М. Сычева [1], гранулы клинкера тем больше, чем больше при спекании расплава.

Теоретически подсчитано, что для образования 1 кг клинкера агломерационным способом требуется 1 600–1 800 кДж. Общий расход тепла на обжиг (спекания) составляет 3 200 кДж/кг.

Отметим, что при температуре обжига 1100°С природного двухводного гипса образуется вязущее вещество CaSO_4 до 8 % и наличие свободного оксида кальция (CaO), отличающееся значительной плотностью. При присутствии оксида алюминия Al_2O_3 в диапазоне указанных температур (1050–1100°С) образуется алюминат кальция ($2\text{CaOAl}_2\text{O}_3$) [3].

Зависимость площади контакта двух спекающихся частиц агломерационной шихты от времени показана на рис. 1.

Спекание сопровождается сближением центров частиц и увеличением площади контакта. Сращивание двух шарообразных зерен шихты радиусом r_0 (крупность спекания 0,14–0 мм) осуществляется при температуре 1100–1150°С. На протяжении всего процесса зерна сохраняют форму сферы как функция $r_0 = r(t)$, а расстояние изменяется как $r_0 = x(t)$. При спекании с ростом площади контакта происходит сближение центров концентрирующих частиц, расстояние между которыми $l = 2(r_0 - z)$, мм, определяется соотношением

$$l = 2 \left(r_0 - \frac{x^2}{4r_0} \right). \quad (1)$$

Уменьшение свободной поверхности объема спекающихся сферических частиц с изменением угла α составит

$$\Delta S = S_0 - S = 8\pi r_0^2 - 4\pi r_0^2 (1 + \cos \alpha). \quad (2)$$

Внешним проявлением этого сближения центров спекающихся частиц является усадка. Следует отметить, что площадь контакта и прочность взаимного спекания двух частиц шихты растут прямо пропорционально с увеличением продолжительности процесса спекания (t , мин) и поверхностного натяжения (σ , Дж/м) размягченных минералов этих частиц. Увеличение вязкости спекаемых материалов препятствует росту площади контакта [2]. На оба эти фактора влияние оказывает химический состав спекаемых составляющих минералов. Таким образом, процесс спекания значительно ускоряется с ростом температуры и уменьшением исходных частиц.

Кинетика реакций в твердом состоянии определяется перемещением активного компонента

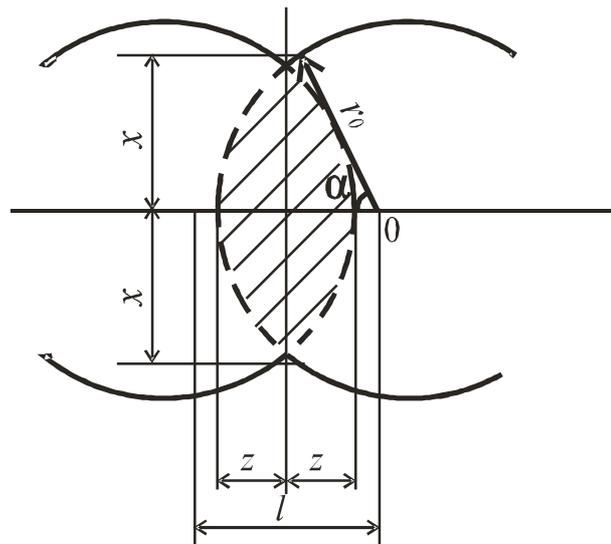


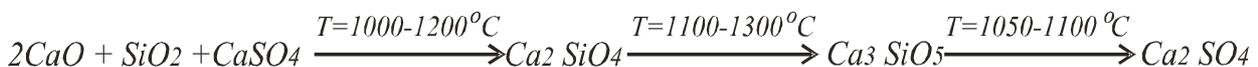
Рис. 1. Схема образования контакта зерен при спекании

смеси сквозь слой продукта реакции. Взаимодействие кристаллов различных компонентов друг с другом приводит к укрупнению их («собирательная рекристаллизация») и образованию кристаллов новых химических соединений. Так, в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4$ (тройная система) процесс синтеза минералов клинкера осуществляется ступенчато с образованием силикатов кальция в зависимости от температуры обжига: (см. внизу страницы).

Границы фаз ступенчатого процесса связывания силикатов кальция весьма незначительны и характеризуются практически температурой от 1000 до 1300°С. Следовательно, температурный режим спеканий отдельных компонентов и в целом состава подобран правильно.

Полученный обожженный клинкер подвергается резкому охлаждению, тем самым он полностью закристаллизовывается (затвердевает без распада твердых минералов). Фактический минералогический состав продукта несколько отличается от расчетного. Охлажденный клинкер размалывается в порошок до остатка на сите 0,08 в пределах 30–60 % (тонкость помола 3100 см²/г) и затворяется водой. Водопорошковое отношение (В/П) принято 0,38–0,42.

Основными структурными элементами расширяющегося состава являются гидроксид кальция ($\text{CaO-H}_2\text{O}$) и другие со значительным выделением тепла и увеличением объема (новообразований). Поэтому необходимо, чтобы образование и рост кристаллов проходил в начальный период гидратации при достаточно плотной структуре.



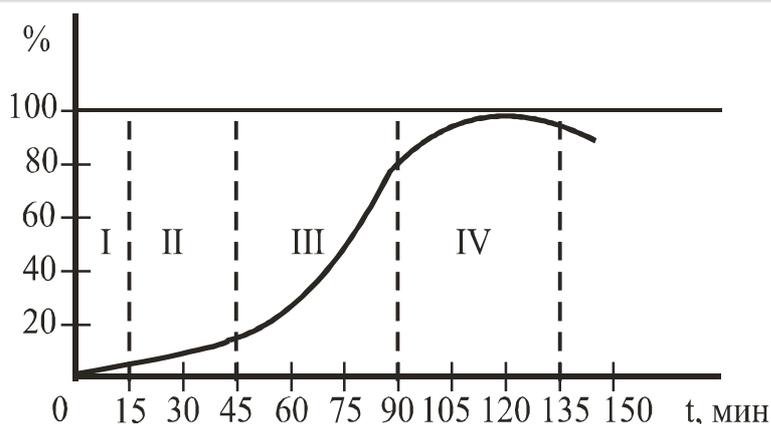


Рис. 2. Изменение степени гидратации расширяющегося состава по продолжительности: I, II, III и IV – соответственно, стадии процесса

Механизм реакции гидратации и скорость ее протекания изменяется во времени. Частицы размолотого клинкера сразу же вступают во взаимодействие с водой или водным раствором добавок. Весь процесс гидратации делится на четыре периода (стадии) (рис. 2). Первый период (I) – начало, в котором образуются первичные зародыши гидратов и гидросиликатов. Рост их несколько замедляется во времени (на 20–25 мин) из-за образования «оболочек» («пленок»), покрывающих их поверхность. По истечении этого времени наступает вторая стадия (II) – индукционная, в которой происходит процесс медленного роста кристаллов в объеме «пленок».

Достигнув достаточных размеров, энергия поверхностного натяжения тонкого слоя пленки разрушается и открывает доступ к гидратированной поверхности минерала. Начинается рост кристаллов (новообразований). Кристаллические сростки развиваются под действием напряжений, создаваемых ростом кристаллов, что выражается в увеличении объема. Время этой стадии не более 35 мин. Третий период (III) – ускоренный процесс гидратации (повышается скорость химического взаимодействия воды и минерала). В результате растворения силикатов достигается перенасыщение и устанавливается рН (водородный показатель) среды в пределах 12–13, что способствует выкристаллизованию. Температура гидратации достигает 80–95°C. Время третьей стадии при температуре окружающей среды +18°C составляет менее 30 мин. В четвертой стадии (IV),

в результате массового образования кристаллогидратов, осуществляется постепенное формирование и уплотнение. Формирование каркаса сопровождается увеличением конечного объема и температуры от 100°C и более. Достигнув максимума указанных характеристик, состав твердеет, превращаясь в «зажатой» среде в камень. Скорость гидратации снижается до нуля – окончание полной гидратации.

Комплексное взаимодействие компонентов состава с водой показало, что суммарное время гидратации составляет около 2,5–3,0 часа; начало схватывания размолотого клинкера 25–30 мин., а конец – 45–50 мин.

Для окончательного выяснения и обоснования времени каждой из стадий требуется проведение дополнительных экспериментальных данных. Полученные значения зависимости гидратированных соединений на разных стадиях процесса гидратации предложенного состава, из-за его сложности, считаем приближительными. Но вместе с тем они отражают общую тенденцию изменения во времени. Увеличение степени гидратации обусловлено растворением минералов с образованием новых кристаллогидратов. Твердеют именно новообразования, количество и состав которых непрерывно меняется в течение гидротермального процесса.

Увеличение дисперсности реагирующих компонентов клинкера повышает растворимость и скорость их растворения. Чем выше дисперсность частиц, тем больше соприкосновение и тем выше взаимосвязь между ними, обуславливаю-

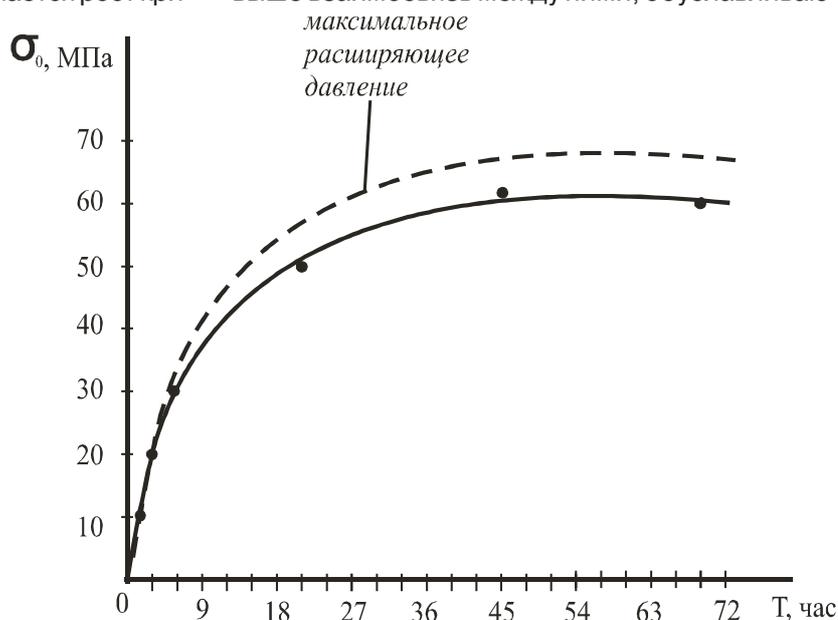


Рис. 3. Кинетика нарастания прочности расширяющегося состава во времени

щая начальный эффект схватывания. Химическая связь между частичками новообразований создает прочный каркас и монолитность.

Вода в расширяющемся составе (кристаллизационная, капиллярная и свободная) по мере увеличения тепловыделения и температуры испаряется. Твердение мономинерального камня в «зажатой» среде (металлической форме, полощой шпура) показало, что наибольшую прочность получают составы с плотной физической структурой (концентрацией гидратированной твердой фазы).

Исследование кинетики нарастания прочности с использованием состава масс, %: CaO – 65 – 75; CaSO₄ – 6–8; CaSiO₃ – 2–3; Ca₂SiO₄ – 6–8 и Ca₃SiO₅ – 6–7 по времени показаны на рис. 3.

Установлено, что за первые 3 часа после приготовления состава прочность «камня» на сжатие составляет до 50 % конечной величины, а через сутки – 80 %, или 49 МПа. Полученные данные дают основание говорить о возможности использования его в качестве заполнителя при возведении анкерной крепи при проходке выработок.

Объемное увеличение расширяющегося состава основано на образовании гидроксида кальция [Ca(OH)₂], гидросульфатоалюмината кальция (3CaO–Al₂O₃–3CaSO₄–12H₂O), гидросиликатов кальция (2CaO–SiO₂–3H₂O) и наличии метафосфорной кислоты (2HPO₃) по следующей схеме:

CaO → Ca(OH)₂; P₂O₅ 2HPO₃;
CaO·SiO₂ Ca₂SiO₄ + Ca(OH)₂ и
CaO·Al₂O₃·CaSO₄ 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·12H₂O

По этой схеме новообразованные кристаллы, соприкасаясь друг с другом, создают каркас комплексного расширяющегося состава и силами, возникающими при их росте, расширяют сформировавшийся сросток в два раза при максимальном давлении до 70–80 МПа.

Таким образом, взаимодействие предложенных вяжущих веществ с жидкостью (водой, водными растворами добавок) приводит систему (4) к увеличению концентрации дисперсной фазы за счет новообразований (гидратообразования) в 2 раза, обеспечи-

вает их взаимодействие, создает максимальное расширяющее давление до 70–80 МПа и повышает прочность самого состава с высокими физико-механическими свойствами камня.

Следовательно, ориентируясь на образование продуктов гидратации и силу химических связей при их росте, можно прогнозировать проявление термодинамических параметров вяжущих веществ, оценивать свойства камня и намечать пути получения перспективных новых минеральных и химических материалов.

Предложенный на основании выполненных исследований композиционный расширяющийся состав как экологически чистый и экологически оправданный, согласно диаграмме устойчивости кристаллических соединений (рис. 4) в интервале температур обжига 1180–1220°C, представляет собой смесь, которая, после измельчения при оптимальном водовязущем отношении, способна создавать в «зажатой» среде при проходке выработок расширяющие усилия, намного превышающие растягивающие усилия породных массивов, и «работать» на глубине до 100 м в породах различной крепости.

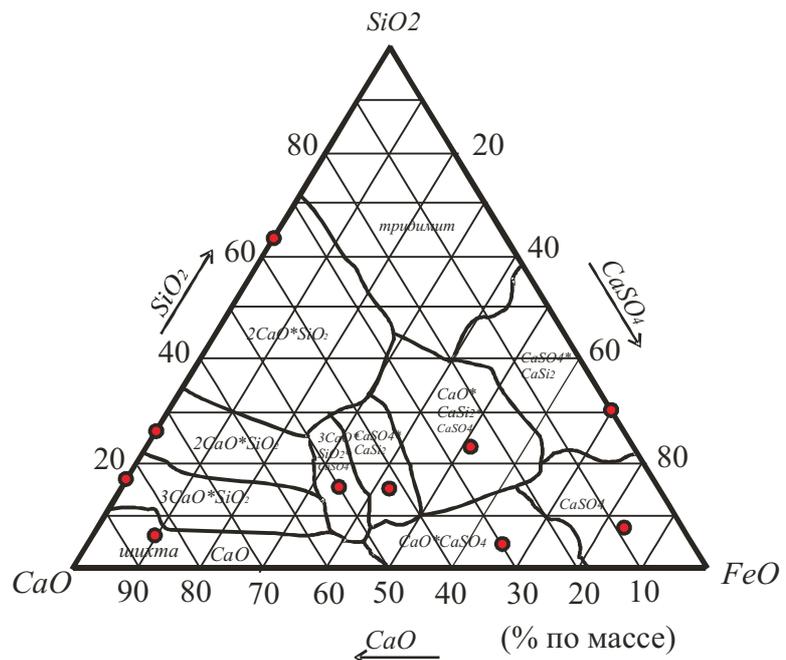


Рис. 4. Диаграмма устойчивости кристаллических соединений в системе CaO–SiO₂–CaSO₄ в интервале температур 1180–1220°C

Литература

1. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974. С.80.
2. Бутт В.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материа-

- лов. – М.: Высшая школа, 1980. С. 472.
3. Бабушкан И.М., Тимофеев В.Н. Теплотехника доменного и агломерационного процессов. – М.: Металлургия, 1966. С.139–159.