

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 622.245.4+ 666.962.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-359-368>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, В. В. Шевчук

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ГИПСОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЗАКЛАДКИ В ВЫРАБОТАННЫЕ ПРОСТРАНСТВА СОЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Аннотация. Изучено влияние способа получения, содержания гипса и жидкотвердого соотношения на процесс твердения и свойства смешанных гипсомagneзиальных вяжущих, предназначенных для закладки в выработанные пространства солевых месторождений. При введении заполнителей – галитовых отходов разработки солевых месторождений и пластификаторов получены закладочные смеси, представляющие собой нелинейные вязкопластические тиксотропные системы с определенным периодом релаксации напряжений и деформаций. Исследован фазовый состав продуктов твердения, электрокинетические, реологические и физико-механические свойства пластифицированных закладочных смесей в зависимости от способа введения, вида и содержания пластификаторов. При оптимальных их содержаниях и жидкотвердых соотношениях получены смеси с низкими статическими и динамическими пределами текучести, эффективной вязкостью и продолжительными сроками схватывания.

Ключевые слова: гипсомagneзиальные материалы, закладочные смеси, рентгенофазовый анализ, прочность при сжатии, жидкотвердое соотношение, закладка в выработанное пространство, анионоактивные пластификаторы, электрокинетический потенциал, предел текучести, предельное напряжение сдвига, период релаксации

Для цитирования. Структурообразование в гипсомagneзиальных материалах для закладки в выработанные пространства солевых месторождений / Вест. Нац. акад. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 359–368. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-359-368>

N. Ch. Belous, S. P. Rodtsevich, O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, V. V. Shevchuk

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

STRUCTURE FORMATION IN GYPSUM-MAGNESIA MATERIALS FOR LAYING IN THE DEVELOPED SPACES OF SALT DEPOSITS

Abstract. The influence of the preparation method, gypsum content and liquid-solid ratio on the process of hardening and properties of mixed gypsum-magnesia binders intended for laying in the developed space of salt areas has been studied. With the introduction of fillers – waste from the development of salt deposits and plasticizers – in them, filling mixtures, which are non-linear viscoplastic thixotropic systems with a certain period of stress and strain relaxation, have been obtained. The phase composition of hardening products, electrokinetic, rheological and physico-mechanical properties of the obtained plasticized filling mixtures depending on the method of injection, the type and content of plasticizers have been investigated. At optimum liquid-solid ratio and the plasticizer content of the mixture with low static and dynamic yield stress and effective viscosity and extended setting time have been obtained.

Keywords: gypsum-magnesia binding materials, backfill blends, X-ray crystal analysis, compressive strength, liquid-solid ratio, laying in the developed space, anionic-active plasticizers, electrokinetic potential, yield strength, ultimate shear stress, the period of relaxation

For citation. Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Structure formation in gypsum-magnesia materials for laying in the developed spaces of salt deposits. *Vesti Natsyyanal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-359-368>

Введение. Применение твердеющих закладок при разработке солевых месторождений помогает решить ряд задач, направленных на безопасность ведения работ, полноту извлечения запасов руды, снижение деформации массива, сохранение земной поверхности, а также утилизацию отходов переработки минеральных солей. Магнезиальные (МВ), гипсовые (ГВ) и гипсомagneзиальные вяжущие (ГМВ) используются в настоящее время для формирования твердеющих закладочных массивов в выработанных пространствах солевых месторождений, а также в составах тампонажных материалов [1, 2] в тех случаях, когда традиционные портландцементы из-за

быстрого разрушения применяться не могут. Для улучшения гидрофизических свойств и повышения водостойкости этих вяжущих используются добавки на основе соединений фосфора, железа, кремнезема [1–3]. Анализ технической литературы свидетельствует о целесообразности сочетания в закладочных смесях (ЗС) гипса с оксидом магния, каустическим магнезитом или доломитом и получении на их основе смешанных ГМВ [5]. Основными недостатками, ограничивающими применение ГВ, являются их небольшие сроки схватывания, высокая ползучесть под нагрузкой, хрупкость и незначительная прочность сцепления с минеральными и органическими заполнителями [4]. В то же время наибольшим адгезионным сцеплением с ними характеризуются МВ [1–3], важен также факт увеличения сроков схватывания ГВ при их сочетании с МВ. Высокая механическая прочность МВ при ее быстром нарастании в начальный период твердения, повышенные показатели пределов прочности при изгибе, низкая теплопроводность делают обоснованной разработку составов смешанных ГМВ.

Важной проблемой закладочного материаловедения, обусловленной необходимостью длительного перемещения ЗС по трубопроводам к местам закладки, является регулирование процессов их течения и структурообразования. Согласно [6], наиболее важные показатели ЗС, помимо реологических свойств и растекаемости, – это однородность смесей, исключая расслоение, закупорку трубопроводов и недозакладку пустот в выработки месторождений. Растекаемость ЗС из вискозиметра Суттарда должна составлять 13–20 см, статическое предельное напряжение сдвига $P_{к1} = 40\text{--}200$ Па, коэффициент расслаиваемости не должен превышать 1,3, начало схватывания – не менее 2 ч, окончание – 12 ч, предел прочности при сжатии при одноосной нагрузке ($\sigma_{сж}$), зависящий от глубины залегания рудного тела и высоты выработки, – в среднем 5–10 МПа [6]. Эффективным способом корректировки растекаемости ЗС является введение в них пластифицирующих добавок [7], позволяющих разжиженным смесям легко подаваться по вертикальным и горизонтальным ставам закладочных трубопроводов.

Цель исследований – оптимизация способов получения и составов ГМВ и пластифицированных ЗС на их основе, исследование влияния содержания, вида и способов введения активных порошков, заполнителей, пластификаторов на их реологические, электрокинетические и технологические свойства.

При получении ГМВ в качестве активных порошков (АП) использовали продукты обжига (ПО) на воздухе гидроксида магния – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ч) (2 ч, 600 °С) и двуводного сульфата кальция – $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (ч) (2 ч, 250 °С), отсеянные на сите №008 [8, 9]. Жидкостью затворения (ЖЗ) ГМВ являлся промышленный 35%-ный хлормagneзиевый раствор плотностью 1,35 г/см³, pH 5,3, содержащий добавки NaCl, KCl, MgSO_4 . В работе [8] описано два способа получения ГМВ: затворением всех смешанных сухих компонентов (способ 1) и введением гипса в затворенные МВ (способ 2), что позволяло регулировать интенсивность процессов гидратообразования и изменять ряд технологических характеристик ГМВ.

Как показано в [8, 9], перспективными заполнителями ЗС являются галитовые отходы (ГО) разработки солевых месторождений, содержание которых в закладках может составлять 50–80 %. Кроме того, в случае небольших сроков схватывания ЗС целесообразно введение в их состав замедлителей, например борной кислоты или ее солей. В качестве пластификаторов в ЗС апробированы порошкообразные анионно-активные пластификаторы (Пл): нафталинсульфоновый суперпластификатор СЗ (ТУ ВУ 190669631.009-2011, ООО Фрэймхаустрэйд, Минск) или лигносульфонаты технические ЛСТ (ТУ 2455-031-46289715-2000), являющиеся структурирующей добавкой, повышающей эффективность применения ГО. И тот и другой пластификатор хорошо разжижают ЗС, однако для ЛСТ разжижение сопровождалось воздухововлечением и снижением прочности на начальной и последующих стадиях твердения. Пластификаторы вводили как в сухую смесь компонентов ЗС (способ 1), так и непосредственно в ЖЗ (способ 2). Определены сроки схватывания (ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 23789-79), растекаемость по Суттарду (ГОСТ 23789), плотность магнезиальных растворов (ГОСТ 5802), прочность при одноосном сжатии отвержденных образцов через 3, 7, 28 и 90 сут твердения при температуре 20 °С и влажности ≤ 60 % (ГОСТ 10180), объемная масса по методике [6], прочность при сжатии в состоянии водонасыщения и коэффициент водостойкости (2 ч в воде) (ГОСТ 30629).

В соответствии с требованиями к ЗС [6] на ротационном вискозиметре Реотест-2 изучены их структурно-реологические свойства. По реограммам-зависимостям напряжений сдвига и эффективной вязкости растворов от скорости сдвига в диапазоне D_r : 1,5–1312 с⁻¹; 0,5–437 с⁻¹; 0,167–146 с⁻¹ и времени твердения: 0,15, 1, 3 ч определяли структурно-реологические показатели ЗС: статическое предельное напряжение сдвига, $P_{к1}$, Па; динамическое напряжение сдвига, $P_{к2}$, Па; предел сдвиговой прочности, P_m , Па; наибольшую эффективную вязкость практически неразрушенной структуры, η_0 и наименьшую эффективную вязкость предельно разрушенной структуры ЗС, η_m , по площади гистерезисной петли обратного хода реограмм – тиксотропию составов.

Исследование количественного состава кристаллических продуктов твердения ГМВ и ЗС проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 методом порошка с помощью медного катодного излучателя, электрофоретическую подвижность твердых частиц ЗС определяли методом микроэлектрофореза (микроэлектрофорометр Zetaphorometer – 1Y).

Результаты и их обсуждение. На основании анализа данных, представленных в табл. 1, установлено, что добавление гипса по способу 2 приводит к ускорению твердения ГМВ, снижению растекаемости растворов, более интенсивному набору прочности (рис. 1), однако при этом наблюдается уменьшение сроков схватывания, что неприемлемо для качественной закладки материалов в выработанное пространство (табл. 1, № 7, 8) [8].

Т а б л и ц а 1. Составы и свойства ГМВ
Table 1. Compositions and properties of GMS

Номер образца	Состав активного порошка ГМВ, %		Ж/Т	Время схватывания, ч		Растекаемость, см	Плотность раствора, г/см ³	Объемная масса материала, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа, твердение на воздухе при $r \leq 60\%$, 90 сут	Прочность при сжатии после 2 ч насыщения в воде, МПа	Коэффициент водостойкости, K_v	Примечание
	MgO	CaSO ₄		начало	конец							
1	100	–	1,4	1,2	3	12	1,72	1,70	44	28,6	0,65	–
2	83	17	1,3	1,15	2,5	12	1,6	1,56	20	13,6	0,68	Способ 1
3	71	29	1,28	1,1	2	12	1,52	1,5	19	13,3	0,7	Способ 1
4	63	37	1,2	0,8	1,5	12,5	1,48	1,45	16	11,4	0,71	Способ 1
5	50	50	1,1	0,7	1,5	13	1,72	1,57	40	34	0,85	Способ 1
6	10	90	0,7	0,7	2	13	1,67	1,52	12	8,6	0,72	Способ 1
7	71	29	1,2	0,25	0,5	10	1,54	1,52	38,2	32,5	0,85	Способ 2
8	71	29	1,4	0,3	0,67	10	1,52	1,5	36	28,7	0,8	Способ 2

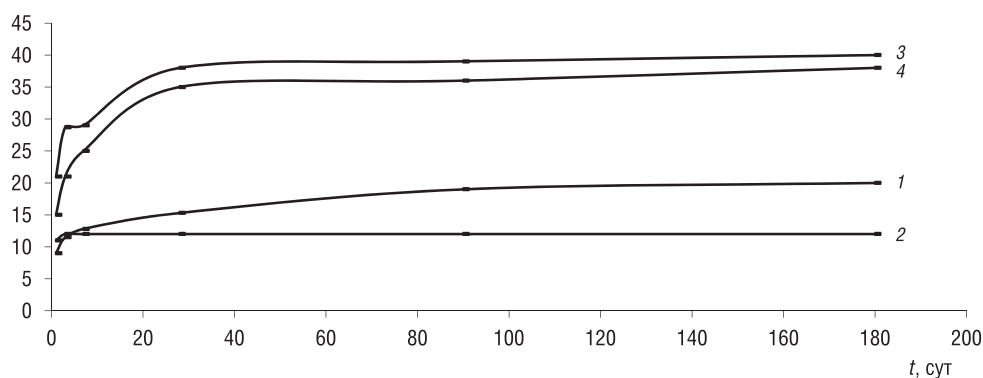


Рис. 1. Влияние способа получения ГМВ на кинетику набора его прочности: 1, 2 – способ 1; 3, 4 – способ 2; 1 – 29 % гипса, Ж/Т – 1,28; 2 – 90 % гипса, Ж/Т – 0,7; 3 – 29 % гипса, Ж/Т – 1,2; 4 – 29 % гипса, Ж/Т – 1,4

Fig. 1. Influence of the method of obtaining GMS on the kinetics of its strength: 1, 2 – method 1; 3, 4 – method 2; 1 – 29 % gypsum, L/S – 1.28; 2 – 90 % gypsum, L/S – 0.7; 3 – 29 % gypsum, L/S – 1.2; 4 – 29 % gypsum, L/S – 1.4

Сочетание МВ с гипсом при сухом смешивании (способ 1) сопровождается уменьшением Ж/Т соотношения и ростом растекаемости ГМВ, сроки схватывания при этом изменяются экстремально, обеспечивая минимальные значения при содержаниях гипса 50 % (табл. 1, № 5). Плотность и объемная масса ГМВ изменялись в диапазоне 1,45–1,72 г/см³ с максимумом при 50%-ном содержании гипса. Среди всех выбранных составов ГМВ в этом составе наблюдались более высокие значения прочности при одноосном сжатии образцов (рис. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [5, 10], в которых показана эффективность замены 40–60 % оксида магния или каустического магнезита ангидритом или полуводным сульфатом кальция и улучшение в этих условиях гидратации магнезиальной и сульфатной составляющих. В этом диапазоне соотношений в результате взаимной хемосорбции, активации частиц магнезита и гипса, а также образования комплексных двойных и тройных гидроксисолей оксисульфатов и оксихлоридов магния [10] повышается прочность ГМВ, которая превосходит прочностные характеристики его составляющих. В работах [8, 10] показано, что при указанном соотношении магнезиального и гипсового компонентов наблюдаются минимальные деформационные изменения при твердении, обусловленные нивелированием усадочных деформаций МВ высокими деформациями набухания гипса (в определенных условиях они могут достигать 1 %).

Как показывают данные изучения кинетики набора прочности ГМВ до 90 сут, прочность МВ значительно превосходит таковую для ГВ и ГМВ с высоким содержанием гипса [8]. Однако, как следует из результатов работы, изменения прочности непропорциональны содержанию гипса, что свидетельствует о некотором участии сульфата в процессах твердения ГМВ и взаимном влиянии их компонентов на гидратационную способность смешанной системы.

Исследование количественного состава кристаллических продуктов твердения МВ и ГМВ выявило кристаллизацию основных продуктов твердения пента- и тригидроксидов магния, содержание которых (20–50 %) определяется Ж/Т соотношением систем. Одним из гидроксидных метастабильных продуктов твердения является гидрат $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ [9], о котором имеется упоминание в литературе в связи с его образованием в виде частиц коллоидных размеров на ранних стадиях твердения МВ. Его существование в наших системах на поздних стадиях твердения (1 мес), возможно, обусловлено особыми условиями твердения ГМВ – высоким Ж/Т соотношением и избыточным содержанием концентрированной ЖЗ.

Увеличение количества гипса в ГМВ, полученных по способу 1, приводит к уменьшению содержания оксихлоридов магния, что подтверждает снижение в этих условиях активности магнезиальной составляющей. При этом одновременно происходит рост содержания карбонатов магния, образующихся при небольшом количестве MgO, повышенном гипса и высокой концентрации хлормагнезиевого раствора [5]. В отличие от указанного в литературе комплекса карбоната магния $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$, нами установлено существование и других карбонатных комплексов: $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$; $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$; $MgCO_3 \cdot MgOHCl \cdot 3H_2O$, образование которых также можно объяснить специфичностью условий получения ГМВ.

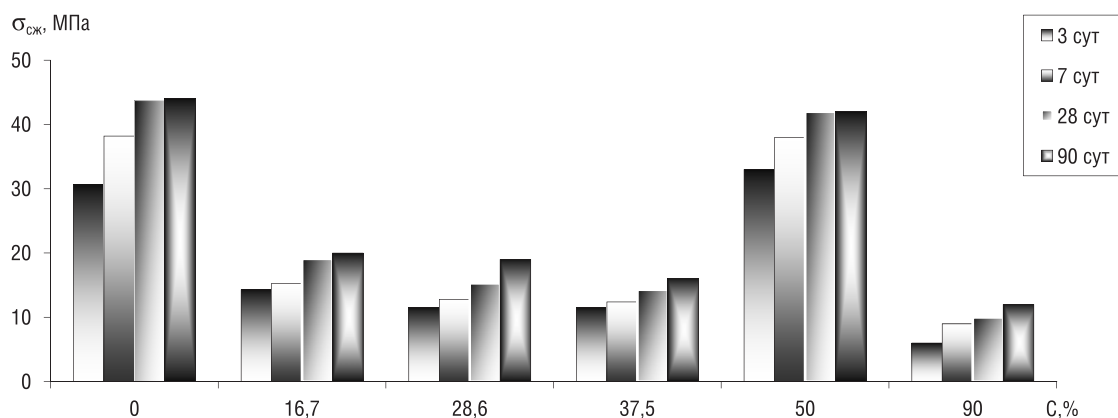


Рис. 2. Влияние содержания гипса (C, %) в ГМВ, полученных по способу 1, на прочность при сжатии

Fig. 2. The influence of the content of gypsum (C, %) in the GMS, obtained by method 1, on the strength of compression

Интересным является факт отсутствия двугидрата гипса и формирование лишь ангидрита в продуктах твердения всех составов, кроме полученного при содержании гипса 50 %, что связано с замедлением в этих условиях гидратации гипсовой составляющей [5, 10]. При получении ГМВ по способу 2 степень трансформации оксида в гидроксихлориды повышается, а большее количество гидроксихлоридных продуктов обеспечивает увеличение их прочностных показателей [8].

На основании данных по увеличению водостойкости смешанных ГМВ, представленных в работах [5, 10], нами были изучены их гидрофизические свойства и влияние на них способа получения ГМВ. При добавлении гипса в затворенное МВ получены составы, характеризующиеся достаточно высокими коэффициентами водостойкости, K_v – 0,8–0,85 (табл. 1, № 7, 8) и прочностью после водонасыщения – 28,7–32,5 МПа. В составах ГМВ по способу 1 увеличение содержания гипса способствует снижению потери массы образцов после хранения в воде. В этом случае K_v возрастает до 0,71–0,72, исключением является также образец № 5 с содержанием гипса 50 %, коэффициент водостойкости которого повышается до 0,85 [8]. Таким образом, фазовый состав продуктов твердения, интенсивность гидратации и свойства ГМВ в значительной степени определяются их способом получения, Ж/Т соотношением и содержанием гипса.

На основе смешанных ГМВ оптимальных составов получены многокомпонентные твердеющие ЗС, содержащие в качестве заполнителя отходы галита (ОГ) (рис. 3), пластифицирующие добавки ЛСТ или суперпластификатор СЗ, а при небольших сроках схватывания – замедлитель твердения борную кислоту (рис. 4).

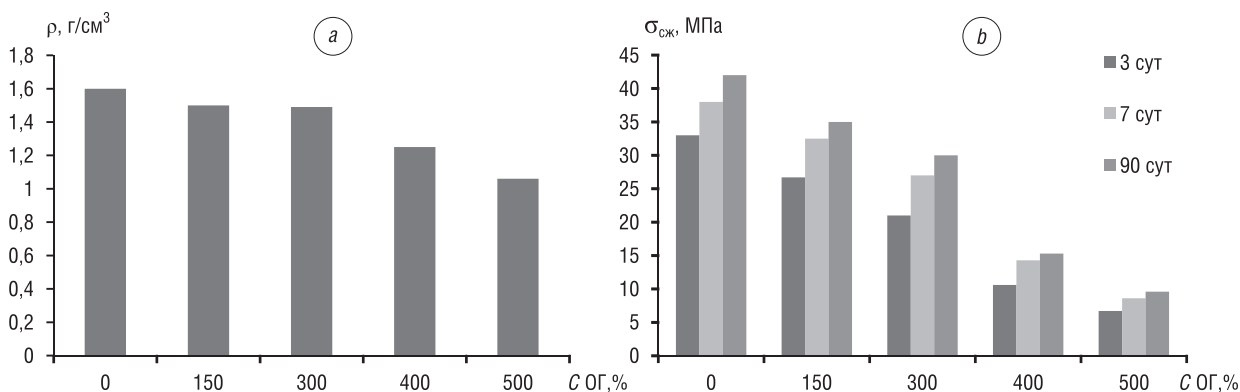


Рис. 3. Влияние содержания ОГ (C, % от АП) на объемную массу (ρ , г/см³) (a) и прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$, МПа) (b) ЗС на основе ГМВ (MgO:CaSO₄ – 1 : 1) через 3, 7 и 90 сут твердения

Fig. 3. Effect of GW content (C, % of AP) on bulk density (ρ , g/cm³) (a) and compressive strength (σ_s , MPa) (b) of FM based on GMS (MgO:CaSO₄ – 1 : 1) after 3, 7 and 90 days of hardening

Свежезатворенные смеси для получения закладок могут быть рассмотрены как неньютоновские жидкости, которые приобретают подвижность после приложения напряжений сдвига выше предела текучести, их скорость сдвига возрастает пропорционально усилию. Они являются вязкопластичными системами, содержащими коагуляционные структуры, состоящие из частиц исходных компонентов и продуктов твердения, распределенных в дисперсионной среде, реологическое поведение ЗС описывается уравнениями Шведова–Бингама [11]. При твердении в ЗС протекают одновременно процессы структурообразования, разрушения и восстановления пространственных сеток, в зависимости от скорости деформирования преобладает тот или иной механизм.

Основными реологическими индикаторами твердеющих структур являются эффективные вязкости и предельные напряжения сдвига: при их падении речь идет о слабой структуре ЗС, при росте – о формировании пространственных коагуляционных структур и связей, плато на реологических кривых свидетельствует о равновесии процессов разрушения и структурообразования [9]. Варьирование способа введения порошкообразных пластификаторов (Пл) оказывает влияние на реологические свойства закладок и их изменение во времени твердения [9]. На рис. 5 представлены результаты изучения влияния способа введения Пл на изменение структурно-реологических характеристик: статическое предельное напряжение сдвига ($P_{к1}$, Па) и предел сдвиговой прочности (P_m , Па) одного из составов ЗС (содержит 10 % гипса, 500 % от АП

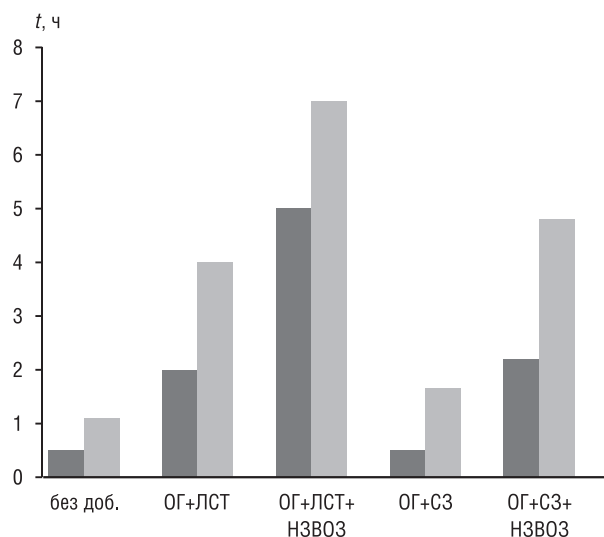


Рис. 4. Влияние добавок Пл (ЛСТ и СЗ) и борной кислоты в ЗС на их сроки схватывания (начало схватывания – 1) и (конец – 2) (t , ч)

Fig. 4. The effect of Pl additives (LST and C3) and boric acid in the FM on their setting time (start setting – 1) and (setting end – 2) (t , h)

ность данного способа введения Пл обусловлена блокированием их молекулами высокодисперсных АП и частиц заполнителя и последующим предотвращением агрегации при смешивании с ЖЗ. Кроме того, использование в сухой смеси заполнителя, выполняющего функцию микрометаллоидного тела, обладающего прочностью и твердостью, превосходящими показатели ГМВ, дает возможность усилить его структурообразующее влияние и повысить активность вяжущего [9].

Непластифицированные ЗС на основе ГМВ характеризовались отрицательными величинами ζ -потенциалов, которые изменялись незначительно в зависимости от содержания гипса и галитового заполнителя в интервале $-2,2 \dots -2,5$ мВ. Наибольшие колебания ζ -потенциалов фиксирова-

галита, Ж/Т – 0,34–0,38). Близкие значения реологических характеристик ЗС в интервале твердения 0,15–3 ч свидетельствуют о медленном протекании коагуляционного структурообразования. Предварительное растворение Пл в ЖЗ приводит к росту $P_{к1}$ по сравнению с добавлением в сухую смесь в 2,5–3 раза (рис. 5, а), способ введения Пл влияет в меньшей степени на предел сдвиговой прочности (P_m) ЗС (рис. 5, б). Более высокие значения показателей ЗС, содержащих Пл, предварительно растворенные в ЖЗ, обусловлены, вероятно, их более низкой растворимостью в насыщенных хлормagneйных растворах по сравнению с водой, что существенно снижает пластифицирующее действие.

В то же время применение предварительного совместного измельчения порошкообразных Пл с сухими компонентами ЗС обеспечивает их высокую равномерность изменения объема, незначительные деформации при твердении, трещиностойкость и прочность при одноосном сжатии образцов [9]. Более высокая эффектив-

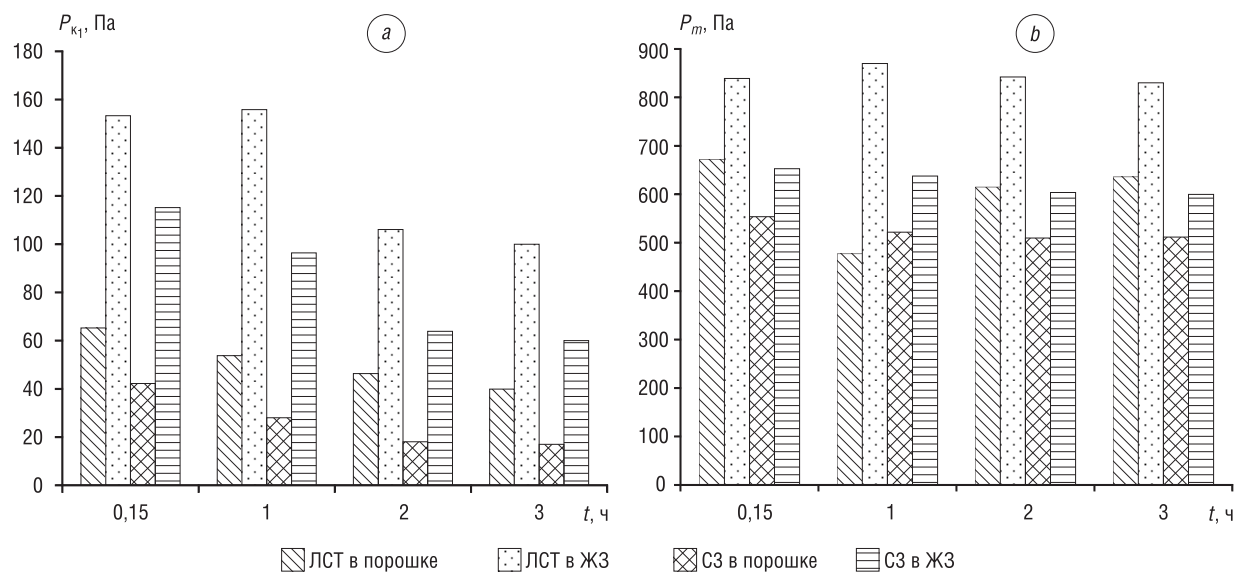


Рис. 5. Влияние способа введения Пл на изменение статического предельного напряжения сдвига, $P_{к1}$, Па (а) и предела сдвиговой прочности, P_m , Па (б) ЗС при твердении (t , ч)

Fig. 5. Influence of the method of introducing Pl on the change of static ultimate shear stress, $P_{к1}$, Pa (a) and shear strength limit, P_m , Pa (b) of the FM when hardening (t , h)

лись при введении Пл. Механизм их действия по [12] основан на адсорбционном взаимодействии с тонкодисперсными порошками ЗС, приводящем к росту одноименного заряда поверхности частиц и смещению ξ -потенциала в отрицательную область. Согласно [12], для ЛСТ характерна большая скорость адсорбции, но невысокое по сравнению с СЗ количество адсорбированного вещества. Нами установлено, что введение ЛСТ способствует большему смещению потенциала в отрицательную область – до $-8 \dots -12$ мВ (табл. 2, №9, 10), а использование СЗ несмотря на высокий пластифицирующий эффект – к росту ξ -потенциала до $-4,2 \dots -4,5$ мВ. Вероятно, его пластифицирующая активность определяется не только электростатическим фактором выталкивания ионов из адсорбционного слоя в диффузный, но и стерическими эффектами в диффузном слое, увеличивающими агрегативную устойчивость и подвижность смесей [13].

На различия в адсорбционном взаимодействии Пл при варьировании способов их введения в ЗС указывают изменения величин их ζ -потенциалов: при добавлении ЛСТ в ЖЗ ζ -потенциал составляет $\sim (-2$ мВ), в порошок $\sim (-10$ мВ), что свидетельствует об уменьшении в первом случае адсорбции на твердых частицах закладок. Предварительное растворение ЛСТ в ЖЗ сопровождается ухудшением их физико-механических свойств: объемная масса закладок снижается с $1,3\text{--}1,5$ до $0,9\text{--}1,0$ г/см³, 28-суточная прочность при сжатии – с $15\text{--}17$ до $5\text{--}7$ МПа, воздухововлечение (В) возрастает от 6 до 12 %. В отличие от ЛСТ, пластификация СЗ не вызывает существенного роста воздухововлечения, в том и в другом случае оно не превышает 3–5 %, что обусловлено незначительным снижением поверхностного натяжения на границе раздела раствор СЗ–воздух [9].

Однако и в этом случае фиксировались различия в величинах ζ -потенциала ЗС, полученных различным способом: Пл в ЖЗ – $(-1,5$ мВ), в порошок – $(-4$ мВ). Объемная масса ЗС с СЗ при введении в ЖЗ снижалась с $1,74$ до $1,5$ г/см³, 28-суточная прочность при сжатии – с 33 до 15 МПа, относительные линейные деформации ($\Delta\epsilon$, мм/м) возрастали почти в 4 раза [9]. Суммируя сказанное, можно сделать вывод о меньшей эффективности введения Пл в ЖЗ, сопровождающейся снижением текучести, ростом вязкости, статических и динамических предельных напряжений сдвига, предела сдвиговой прочности, воздухововлечения и относительных линейных деформаций, уменьшением плотности и прочности при одноосном сжатии закладок [9]. РФА показал, что при добавлении Пл в ЖЗ твердение протекает с превалированием гипсовой составляющей, ростом содержания кристаллического ангидрита, тормозящим гидратацию оксида магния.

Как следует из работы [9], большинство полученных нами ЗС характеризуется небольшими статическими и динамическими пределами текучести, соответствующими требованиям [6] к реологическим характеристикам ($P_{к1}$ и $P_{к2} \sim 40\text{--}200$ Па) и растекаемости ($13\text{--}20$ см) смесей, предназначенных для закладки в выработанные пространства разработанных месторождений солей (табл. 2). При росте Ж/Т соотношений или введении Пл происходит резкое снижение напряжений сдвига, эффективных вязкостей и тиксотропии их свойств. В большей степени это характерно для ЗС, содержащих СЗ, введенный в сухую смесь порошков закладки, в меньшей – в системы с ЛСТ [9]. При использовании комплексного воздействия повышенного Ж/Т соотношения и присутствия СЗ, бингамовский характер течения ЗС переходит в ньютоновский, что согласуется с результатами работы [12]. Несущественные изменения реологических структур ЗС при твердении (иногда даже наблюдалось снижение напряжений сдвига, вязкости и площади гистерезисных петель в диапазоне твердения $0,15\text{--}3$ ч, табл. 2) являются свидетельством небольшой скорости коагуляционного образования, обусловленным медленной адсорбцией Пл на поверхности твердой фазы и затянутым процессом формирования ГМ-структур. Присутствие ОГ в ЗС способствует уширению петель гистерезиса обратного хода реограмм и росту периода их релаксации.

Таким образом, подробное изучение влияния вида, содержания, способа введения пластификаторов и жидкотвердого соотношения ЗС на процесс структурообразования, фазовый состав, электрокинетические, реологические и технологические свойства закладок на основе ГМВ дает возможность получать составы повышенной подвижности, агрегативной устойчивости, прочности, которые максимально удовлетворяют требованиям к смесям, предназначенным для закладки в выработанные пустоты месторождений солей.

Т а б л и ц а 2. Изменение реологических характеристик ЗС при твердении

T a b l e 2. Changes in the rheological characteristics of the FM during hardening

Номер образца	Способ введения ПЛ	Содержание гипса в АП, %	Содержание ОГ, % от АП	Содержание и вид ПЛ, % от АП	Ж/Т	Прочность при сжатии, 28 сут, МПа	ζ -потенциал исходных суспензий, мВ	Время твердения, ч	Реологические характеристики ЗС					
									P_{κ_1} , Па	P_{κ_2} , Па	P_m , Па	η_0 , мПа·с	η_m , мПа·с	Площадь петли гистерезиса, S , см ²
1	1	–	–	–	1,4	54	+1,2	0,15	89	100	1043	53 475	716	10
								1	15,5	20	734	9300	504	7,9
								3	5,8	7	618	3488	424	5,8
2	1	30	–	–	1,2	45	–2,2	0,15	65,9	75	1236	39 525	848	11,1
								1	62	70	1700	37 200	1167	7,5
								3	42,6	50	928	25 570	636	4,0
3	1	50	–	–	1,1	65	–2,5	0,15	77,5	85	966	46 500	663	15,3
								1	27	38	773	16 275	530	8,1
								3	7,8	15	696	4650	477	8,2
4	1	50	300	–	0,9	28	–2,4	0,15	193,8	300	1507	116 250	1034	22,77
								1	120	140	1275	72 075	875	12,51
								3	58	74	966	34 875	663	7,04
5	1	50	300	0,5С3	0,8	35	–4,2	0,15	116,3	167	1237	69 750	848	22,2
								1	116,3	155	1314	69 750	901	20,6
								3	108,5	128	1469	65 100	1007	14,2
6	1	50	300	1С3	0,67	38	–4,5	0,15	34,9	46,5	349	20 925	239	11,2
								1	15,5	23	267	9300	183	8
								3	15,5	23	376	9300	258	6
7	1	50	300	1С3	2,5		–4,2	0,15	0	2	331	35	25	2,3
								1	0	1,5	294	190	22	1,9
								3	2,9	3	311	190	23,7	1,5
8	1	50	300	1,5С3	0,62	40	–4,3	0,15	23,3	31	279	13 950	191	4,9
								1	15,5	31	419	9300	287	9,7
								3	31	54	618	18 600	424	4,7
9	1	50	300	3ЛСТ	0,73	30	–8,4	0,15	96,9	100	1159	58 125	795	11,3
								1	62	65	928	37 200	636	11,1
								3	42,6	50	812	25 575	557	9,9
10	1	17	500	5ЛСТ	0,38	16	–10,0	0,15	65,0	70	672	65 250	2240	10,2
								1	53,8	55	477	53 830	1589	9,5
								3	46,2	49,2	615	46 140	2051	6,7
11	1	17	500	1,5С3	0,34	33	–4,0	0,15	42,0	52	554	42 220	1848	9,4
								1	28,0	36	522	28 000	1739	8,1
								3	17,0	25	512,5	18 060	1708	5,0
12	2	17	500	5ЛСТ	0,38	6	–2,0	0,15	153	176	839	153 200	2797	11,5
								1	155,8	180	870	155 700	2900	9,9
								3	106,1	154,0	842	106 100	2807	7,5
13	2	17	500	1,5 С3	0,34	15	–1,5	0,15	115,2	125	653	115 200	2176	10,5
								1	96,4	108	638	96 400	2126	9,8
								3	60,9	79,5	600	60 870	2014	7,2

Список использованных источников

1. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих комплексными фосфорсодержащими добавками / Н. Х. Белоус [и др.] // Технологии бетонов. – 2018. – № 1–2. – С. 12–19.
2. Магнезиальные вяжущие, модифицированные комплексными добавками на основе аморфного кремнезема / Н. Х. Белоус [и др.] // Химическая промышленность. – 2017. – № 5. – С. 239–246.
3. Применение шламов металлургического производства для повышения водостойкости магнезиальных вяжущих / Н. Х. Белоус [и др.] // Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и перспективы : сб. докл. 3 Междунар. науч.-практич. конф., 9–13 ноября 2015 г., Одесса. – Одесса: Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 2015. – С. 1–8.
4. Савич, О. И. Разработка технологии подготовки гипсосодержащих вяжущих и формирования на их основе закладочных массивов : дис. ... канд. техн. наук / О. И. Савич. – М: МГТУ, 2002. – 123 с.
5. Мирюк, О. А. Вяжущие вещества из техногенного сырья / О. А. Мирюк, И. С. Ахметов. – Рудный: РИИ, 2002. – 250 с.
6. Методические рекомендации по контролю качества закладочных смесей. – Апатиты, 1990. – 89 с.
7. Крупник, Л. А. Улучшение реологических характеристик твердеющих закладочных смесей и упрочнение закладочных массивов добавкой поверхностно-активных веществ / Л. А. Крупник, Н. П. Агапова, Р. С. Абдикалыкова // Вестн. Казах. НИТУ. – 2011. – № 2 (84). – С. 160–165.
8. Смешанные гипсомагнезиальные материалы / Н. Х. Белоус [и др.] // Технологии бетонов. – 2018. – № 5–6. – С. 24–29.
9. Реологические свойства гипсомагнезиальных закладочных смесей / Н. Х. Белоус [и др.] // Сухие строительные смеси. – 2019. – № 1. – С. 34–39.
10. Долгих, О. И. Теплоизоляционные и отделочные материалы на основе смешанных гипсомагнезиальных вяжущих веществ: дис. ... канд. техн. наук / О. И. Долгих. – Барнаул: Алтайский ГТУ им. И. И. Ползунова, 1999. – 187 с.
11. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Высш. шк., 2004. – 328 с.
12. Collepardi, M. The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties / M. Collepardi // Cemento. – 1982. – № 4. – P. 217–242.
13. Юхневский, П. И. О механизме пластификации цементных композиций добавками / П. И. Юхневский // Строительная наука и техника. – 2010. – № 1–2. – С. 64–69.

References

1. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Increase of water resistance of magnesium binders with complex phosphorus-containing additives. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technologies], 2018, no 1–2, pp. 12–19 (in Russian).
2. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Smychnik A. D. Magnesia binders modified with complex additives based on amorphous silica. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2017, no. 5, pp. 239–246 (in Russian).
3. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Smychnik A. D. The use of sludge from metallurgical production to improve the water resistance of magnesia binders. *Sovremennye resursoberegayushchie tekhnologii, problemy i perspektivy : sb. dokl. 3 Mezhdunar. nauch.-praktich. konf., 9–13 noyabrya 2015 g., Odessa* [Modern resource-saving technologies, problems and prospects: Collection of papers of the 3rd International Scientific and Practical Conference, November 9–13, 2015. Odessa, Odessa National University I. I. Mechnikov, 2015, pp. 1–8 (in Russian).
4. Savich O. I. *Development of technology for the preparation of gypsum-containing binders and the formation of backfill arrays on their basis*. Moscow, MSTU, 2002. 123 p. (in Russian).
5. Miryuk O. A., Akhmetov I. S. *Binding agents from man-made materials*. Rudny, RII Publ., 2002. 250 p. (in Russian).
6. *Guidelines for quality control of filling mixtures*. Apatity, 1990. 89 p. (in Russian).
7. Krupnik L. A., Agapova N. P., Abdikalykov R. S. Improvement of the rheological characteristics of hardening backfill mixtures and hardening of backfill arrays by the addition of surfactants. *Vestnik KazNITU = Vestnik KazNRTU*, no. 2(84), pp. 160–165 (in Russian).
8. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Mixed Gypsum-Magnesium Materials. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technologies], 2018, no. 5–6, pp. 24–29 (in Russian).
9. Belous N. Kh., Rodtsevich S. P., Dudarev D. E., Opanasenko O. N., Krutko N. P., Shevchuk V. V. Rheological properties of gypsum-magnesia backfill mixtures. *Sukhie stroitel'nye smesi* [Dry building mixtures], 2019, no. 1, pp. 34–39 (in Russian).
10. Dolgikh O. I. *Thermal insulation and finishing materials based on mixed hypomagnesia binders*. – Barnaul: Altai State Technical University. I. I. Polzunova, 1999. 187 p. (in Russian).
11. Schukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A. *Colloid Chemistry*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 328 p. (in Russian).
12. Collepardi M. The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties. *Cemento*, 1982, no. 4, pp. 217–242.
13. Yuhnevskii P. I. On the Mechanism of Plasticization of Cement Compositions by Additives. *Stroitel'naya nauka i tekhnika* [Building Science and Technology], 2010, no. 1–2, pp. 64–69 (in Russian).

Информация об авторах

Белоус Наталия Хасеньевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: belous2788247@yandex.ru

Родцевич София Павловна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Опанасенко Ольга Николаевна – д-р хим. наук, зав. лаб. нефтяных и органоминеральных дисперсий, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, зав. отделом композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Information about the authors

Natalia Ch. Belous – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: belous2788247@yandex.ru

Sofia P. Rodtsevich – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Olga N. Opanasenko – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory of Oil and Organic-Mineral Dispersions, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Composite Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru