

УДК 622.023

И.Г. Сахно (канд. техн. наук., доц.)Донецкий национальный технический университет, г. Донецк
sahno_i@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ РАСТВОРА НРС МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

При подземной разработке полезных ископаемых в ряде случаев применение невзрывных методов разрушения позволяет быстро и безопасно решать острые производственные задачи. Один из таких способов основан на использовании невзрывчатых разрушающих смесей (НРС). Важнейшей практической задачей применения НРС в условиях подземных горных выработок является управление процессом разрушения пород. Несмотря на сорокалетнюю историю этих композиций, до сих пор не было системных исследований и разработок, ориентированных на применение НРС в подземных горных выработках. Повышение эффективности их работы должно основываться на регулировании скорости протекания процесса гидратации. В этом ключе исследование кинетики гидратации НРС и ее изменение при введении химических добавок является важной научной задачей.

Эксперименты проводились на автодинном ЯМР-спектрометре: использована дифференциальная методика регистрации спектров. Установлены закономерности изменения фазового состояния воды в растворе НРС в процессе его гидратации по формируемому спектру ЯМР водорода и определено влияние химических добавок на этот процесс, что являлось задачей исследований. В качестве регулирующих добавок применяли пластификатор СП-6, этановую кислоту и гумат натрия. Исследовали процесс в жесткой (стеклянная пробирка) и податливой (пробирка из фторопласта) системах.

Анализ результатов проведенных исследований и теорий гидратации извести В.В. Осина и Ребиндера показывает, что можно выделить четыре характерные стадии работы НРС на основе оксида кальция. Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь стадии гидратации НРС с фазовым состоянием раствора и, соответственно, с саморасширением твердеющей системы. Установлено, что гидратационное твердение и саморасширение происходит по-разному в образцах НРС в свободном состоянии и при ограничении объемных изменений. Выявлено влияние различных добавок на протекание процесса гидратации.

Ключевые слова: невзрывчатая разрушающая смесь, саморасширение, гидратация, ЯМР, фазовое состояние.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами.

В настоящее время бесспорным лидером разрушения прочных горных пород в практике эксплуатации месторождений полезных ископаемых является буровзрывной способ. Основными недостатками этого способа являются: сейсмическое воздействие взрыва на горные породы, нарушение их сплошности, развитие трещин и ослабление массива, а кроме того, большое выделение газообразных продуктов взрыва, шум, особые меры безопасности при хранении, перевозке и использовании, относительно высокая стоимость.

Применение низкобризантных ВВ, патронов и зарядов специальных конструкций позволяют снизить динамическое воздействие на околошпуровую область, однако их применение приводит к повышению затрат на разрушение и в ряде случаев не обеспечивает требуемого конечного результата. Одним из возможных направлений решения этой проблемы является применение статических методов разрушения горных пород. Одним из перспективных направлений статического разрушения горных пород является использование невзрывчатых разрушающих смесей (НРС). Применение которых не требует специального режима безопасности ведения работ, не оказывает динамического воздействия на горные породы, не требует остановки работ основного цикла.

Анализ исследований и публикаций.

Начиная с 1980 г. по настоящее время только в Японии разработано более двух десятков различных невзрывных композиций. Традиционно применение НРС связывают с ликвидацией бетонных несущих конструкций и фундаментов в работающих цехах и других объектах при их реконструкции [1], разрушением асфальтобетонного покрытия в дорожном строительстве [2], а также при отбойке блочного камня и пассивировке пород.

В последнее время в ДонНТУ ведется работа, направленная на расширение области применения НРС, в частности использование их в условиях подземных горных выработок. Основными

недостатками, сдерживающими широкое применение НРС, являются: длительное, по сравнению с взрывным способом, время разрушения, недостаточное усилие расширения, что вызывает большие затраты на бурение, ограниченный диапазоном $+5 - +25^{\circ}\text{C}$ температурный режим работы, что сужает область применения способа.

Перспективными направлениями применения НРС в условиях угольных шахт является их использование при проходке выработок, оконтуривании сопряжений, креплении выработок, восстановлении эксплуатационного сечения и др. Разрабатываемая технология невзрывного разрушения должна обеспечивать минимальное время разрушения горных пород и учитывать особенности работы НРС в условиях подземных горных выработок при относительно высокой температуре пород, вмещающих шпур.

Важнейшей практической задачей применения НРС в условиях подземных горных выработок является управление процессом разрушения пород. Таким образом, повышение эффективности работы НРС должно основываться на регулировании скорости протекания процесса гидратации, что возможно осуществить путем добавления ускорителей, замедлителей и пластификаторов. Поэтому исследование кинетики гидратации НРС и ее изменение при введении химических добавок является важной научной задачей.

Управление скоростью гидратации в настоящее время осуществляют в основном за счет введения добавок, имеющих экзотермическую реакцию с оксидом кальция, однако в этом случае ускорение реакции наблюдается сразу после приготовления смеси. Таким образом, приготовление одной порции смеси для заряжения большого количества шпуров является затруднительным. Существующими составами НРС достичь сокращения времени разрушения пород в условиях высоких положительных температур, характерных для условий подземных горных выработок, при одновременном исключении «вышпуривания», достаточно сложно.

Постановка задач исследований.

Поиск рецептур НРС должен учитывать изменение фазового состояния раствора в процессе гидратации и саморасширения. Установление закономерностей изменения фазового состояния воды в растворе НРС в процессе его гидратации, по формируемому им спектру ЯМР водорода, и определение влияния химических добавок на этот процесс и является задачей представленных исследований. В качестве регулирующих добавок применяли пластификатор СП-6, этановую кислоту и гумат натрия.

Реакция гидратации НРС продолжается 8-24 часа, в зависимости от состава. Для исследования динамики изменения фазового состояния воды в растворе НРС необходимо производить непрерывную запись спектра ЯМР.

Изложение материала и результаты.

Первой особенностью исследований является то, что в процессе реакции гидратации происходит увеличение объема смеси НРС. Это приводит к разрушению пробирки, в которую он помещен. В связи с этим было проведено две серии исследований. В первой из них раствор помещали в стеклянную пробирку диаметром 10 мм, длиной 10 см, которую для предотвращения попадания НРС и частей пробирки после ее разрушения в контур магнита установки ЯМР обматывали фторопластовой лентой Ф-4Д толщиной 0,2 мм. После разрушения пробирки образец извлекали из контура и эксперимент считался законченным.

Во второй серии экспериментов раствор НРС помещали в специально изготовленную из фторопласта F-4 пробирку с размерами аналогичными стеклянной. Увеличение объема НРС приводило к упруго-пластическому деформированию стенок пробирки, однако ее разрушение не происходило, что позволяло записать спектр ЯМР на протяжении всего периода гидратации. Наиболее интересным является начальный период гидратации, на котором вода переходит из свободного состояния в химически связанное, что четко прослеживается по изменению линии спектра. Этот период характеризуется наиболее интенсивным ростом объема НРС.

Вторая особенность исследований связана с тем, что реакция гидратации является экзотермической. В активной стадии происходит самонагревание раствора НРС, что приводит к повышению температуры в контуре, смещению линии спектра и ее растяжению по оси абсцисс, а после стабилизации температуры раствора – возвращению температуры в контуре к исходному значению и, соответственно, смещению линии спектра в обратном направлении. Таким образом, анализ фазового состояния раствора целесообразно проводить не по ширине линии спектра, которая меняется в зависимости от температуры, а по амплитуде. Поскольку площадь сигнала, характеризующаяся шириной и амплитудой, является константой, такой анализ допустим.

Таким образом, начальный период гидратации исследовали путем непрерывной записи спектров ЯМР, при этом время записи одного спектра составляло 3-4 минуты. В активной стадии гидратации проводили подстройку в ручном режиме для отображения всей линии спектра. После стабилизации скорости гидратации частоту экспериментов снижали, последний эксперимент проводили через 24 часа. Предполагалось, что в это время скорость изменения структуры новообразований настолько мала, что ей можно пренебречь, то есть считали, что реакция гидратации закончена.

Применяемая в экспериментах аппаратура позволяет изучать полный спектр ЯМР на водороде. В растворе НРС сразу после его приготовления водород находится в химически несвязанном состоянии в молекулах воды. В ходе реакции гидратации водород переходит в химически связанное состояние в гидроксиде кальция, что вызывает уменьшение количества резонирующих ядер в структуре вещества, скорость реакции может быть определена по интенсивности изменения ширины и амплитуды линии поглощения. На автодинном ЯМР-спектрометре использована дифференциальная методика регистрации спектров [3]. Производится запись первой производной спектра поглощения.

На рис. 1а приведен спектр ЯМР ^1H помещенного в пробирку прореагировавшего НРС, представляющего собой порошок, полученный измельчением материала в твердой фазе, извлечен-

ного из стенда для испытаний НРС. Приведенный спектр образован узкой (лоренцова форма) 1 и широкой 2 (гауссова форма) линиями. Эти линии, сформированные большими группами атомов водорода, могут быть частично или полностью разрешены, что позволяет применять их параметры (амплитуда, ширина, площадь под кривой) для анализа состояния исследуемого образца. Применялась специальная методика математической обработки спектров ЯМР ^1H , позволяющая при расчете восстанавливать соотношение его компонент [3].

Фиксируемый при испытаниях спектр ЯМР ^1H свежеприготовленного НРС в пастообразной фазе, образован линией, имеющей лоренцову форму, так как гауссова линия в этом случае имеет ширину больше, чем возможная развертка поля. Типичный спектр ЯМР ^1H в НРС через 60 минут после затворения смеси, а также линия аппроксимации представлены на рис. 1б. Ширина линии спектра $\Delta H \sim 0,75-1,25$ Э, амплитуда $\Delta U \sim 1,4$ В.

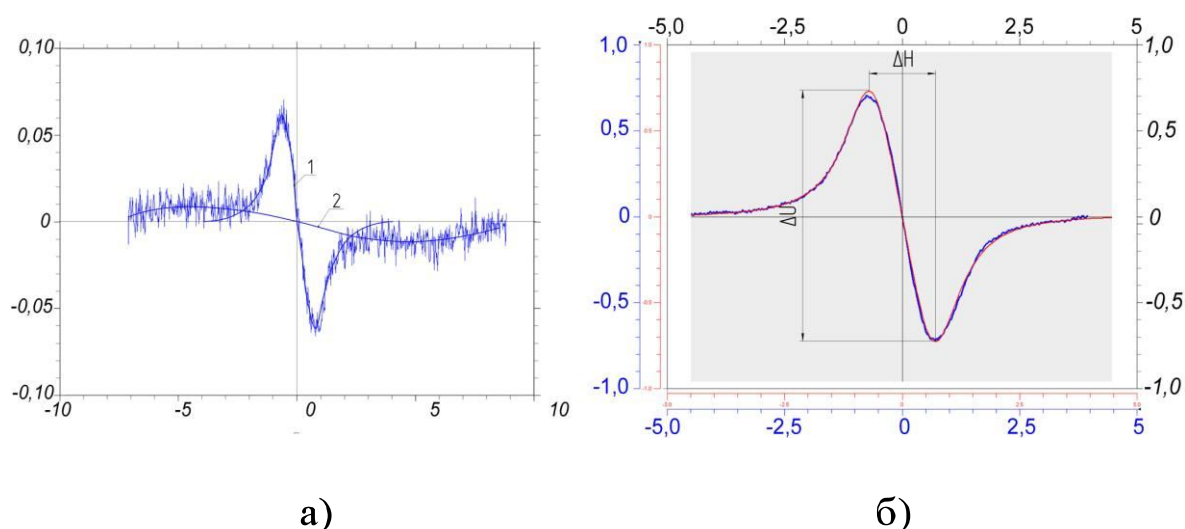


Рис. 1. Линия первой производной спектра поглощения ЯМР ^1H НРС: а) в твердой фазе, б) через 60 минут после затворения смеси
1 – узкая составляющая первой производной спектра поглощения; 2 – широкая составляющая первой производной спектра поглощения.

Проводить численное сравнение приведенных линий достаточно сложно, поскольку в экспериментах образцы в пробирках имели разную массу и плотность, а образец с измельченным НРС (рис. 1а) имел также фоновую влажность, поскольку перед запи-

сью спектра сушка его не производилась. Для обеспечения чистоты эксперимента анализ необходимо проводить на одном образце, проходящем последовательно все стадии гидратации.

На рисунке 2 сведены два спектра поглощения ЯМР ^1H раствора НРС, помещенного в пробирку из фторопласта на моменты его нахождения в пастообразной (30 минут после приготовления) и твердой (26 часов после приготовления) фазах. На протяжении всего эксперимента пробирка не извлекалась из контура магнита. Так как на ширину резонансной линии оказывает влияние подвижность атомов в исследуемой структуре, с увеличением плотности исследуемого вещества и с повышением закрепленности резонирующих ядер в структуре вещества наблюдается рост ширины линии поглощения и уменьшение ее амплитуды.

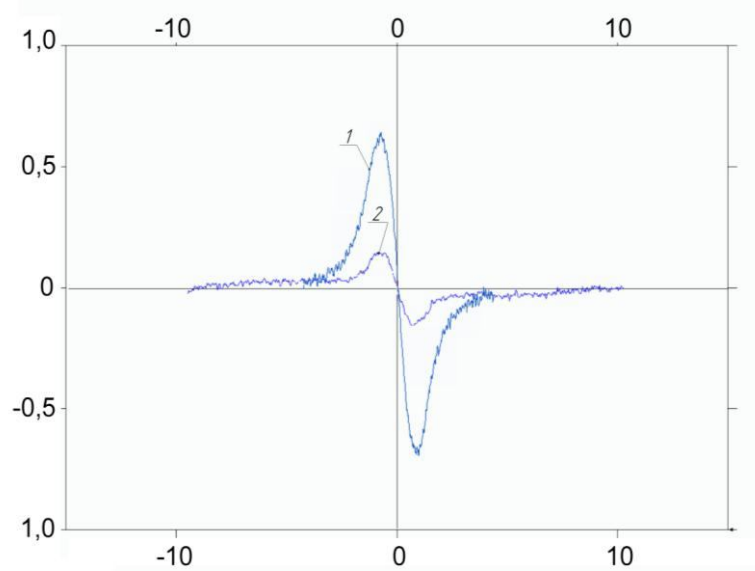


Рис. 2. Спектры фазового состояния раствора НРС
1 - после приготовления (пастообразное состояние); 2 – после затухания гидратации (твердое состояние).

Ширина линии 1 спектра 1,16 Э и интенсивность сигнала 1,55 В свидетельствуют о нахождении воды в свободной фазе и адсорбированном состоянии. По линии 2 спектра прослеживается также широкая составляющая. Ширина узкой составляющей линии 2 спектра 0,932 Э и интенсивность сигнала 0,218 В свидетельствуют о нахождении воды в химически связанном состоянии. Таким образом, по изменению спектра во времени можно судить о протекании реакции гидратации.

Оценку влажности в пробе обычно проводят путем сравнения интенсивностей полученных спектральных линий эталонного и испытуемого образца. Поскольку в нашем случае широкая линия спектра в пастообразной фазе не прослеживается, а в твердой прослеживается не четко, при этом кривая аппроксимации, описывающая весь спектр только узкой составляющей имеет достаточно высокий коэффициент корреляции 0,94-0,97; сравнение проведем по интенсивности узкой линии. Так как превращения происходят в одном и том же образце, оценим динамику изменения амплитуды спектральной линии во времени (рис. 3). Поскольку активные химические превращения происходят в начальный период после приготовления раствора НРС, а затем наблюдается стабилизация и затухание процесса, наиболее интересным с точки зрения анализа фазового состояния является начальный период.

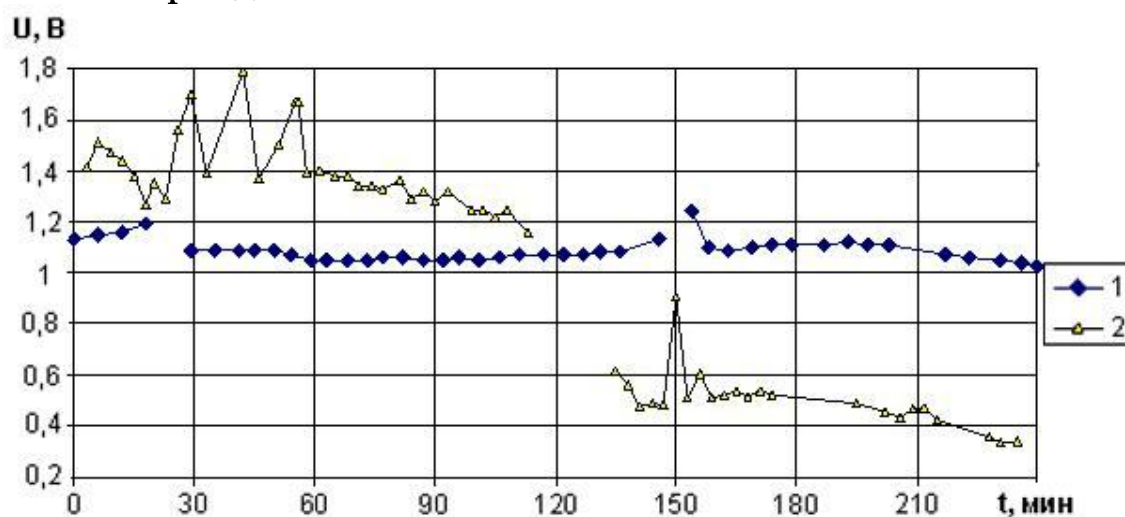


Рис. 3. Изменение амплитуды первой производной линии спектра НРС во времени при помещении ее:
1 – в пробирку из фторопласта; 2 – в стеклянную пробирку.

Результаты экспериментов по изучению динамики роста давления саморасширения [4, 5] позволяют выделить временной диапазон до 4 часов с момента приготовления раствора НРС, на протяжении которого наблюдается начало и наиболее интенсивный рост давления саморасширения. Исследования [6] показали, процесс гидратации обожженного измельченного оксида кальция

с водой при положительных температурах занимает 3,5 – 4,0 ч с достижением тепловыделения 250 – 300 кДж/кг. Поэтому детальные исследования фазового состояния будем проводить именно в этот период. Проведенные эксперименты позволили установить отличие в протекании процесса гидратации в жесткой оболочке (стеклянная пробирка) и в условиях пластического деформирования (пробирка из фторопласта).

Анализ полученных кривых, приведенных на рисунке 3, позволяет сделать вывод, что в начальный период, 20-30 мин после затворения смеси, происходит непродолжительное повышение амплитуды спектральной линии, то есть, количество свободной воды увеличивается. Исследования на УНТС [5] и в разработанном стенде показывают, что в этот период объем смеси уменьшается, а по результатам испытаний подвижности смеси по расплаву конуса видно, что ее подвижность увеличивается (рис. 4). Этот эффект объясняется В.В. Осиным [7] протеканием периодов коагуляции и образования коагуляционных структур. Колебания в течение первых 60 мин соответствуют изменению подвижности смеси в начальный период. Через 60-70 минут процесс стабилизируется. Затем происходит постоянное снижение интенсивности спектральной линии, что характеризует переход воды в связанное состояние, и соответствует, согласно [7] процессу перекристаллизации тонкодисперсных фракций и образованию гидроокиси кальция, которое сопровождается увеличением объема смеси.

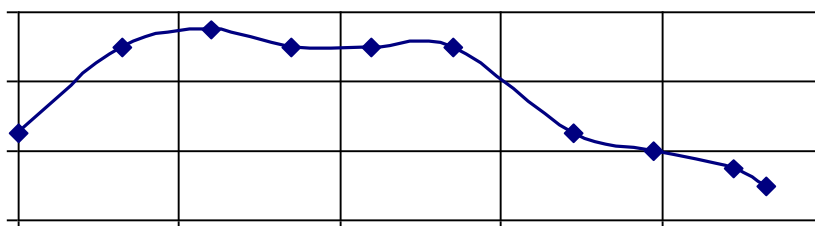


Рис. 4. График изменение подвижности НРС во времени

При исследовании образца в жесткой оболочке происходит рост давления, что приводит к разрушению пробирки, которое на

кривой 2 (рис. 3) характеризуется скачком. Этот период (120-150 минут после затворения) соответствует максимальной скорости гидратации и можно говорить об интенсивном изменении фазового состояния воды в растворе НРС (переходе ее из адсорбированного в связанное состояние). НРС при этом переходит в твердую фазу. Аналогичный скачок наблюдается и в пробирке из фторопласта, но он характеризуется первоначальным повышением интенсивности линии спектра, а затем ее спадом. Повышение интенсивности линии спектра можно объяснить ростом температуры при протекании активной фазы реакции гидратации и переходом воды в пар. Дальнейшее активное поглощение воды характеризуется резким спадом интенсивности линии спектра.

Разный угол наклона кривых интенсивности спектральной линии в пробирках из стекла и фторопласта говорит о разной скорости протекания реакции. Анализ показывает, что в условиях жесткой оболочки процесс протекает более интенсивно, что также наблюдается при испытании НРС на УНТС [5]. Рост давления саморасширения, а, соответственно, и скорости реакции более интенсивный при нулевых деформациях расширения.

Добавление в состав НРС пластификатора СП-6 приводит к стабилизации процесса гидратации на начальном этапе (60 мин), что характеризуется отсутствием скачков интенсивности спектральной линии в этот период. Добавление СП-6 приводит к незначительному замедлению реакции гидратации, так разрушение пробирки происходит позже, на 159 минуте, что характеризуется скачком изменения фазового состояния на кривой 2 (рис. 5). Практически одинаковый угол наклона кривых интенсивности спектральной линии для образцов чистого НРС и с добавлением СП-6 говорит об одинаковой скорости реакции; замедление, вызванное добавлением СП-6, отмечается только на начальной стадии реакции.

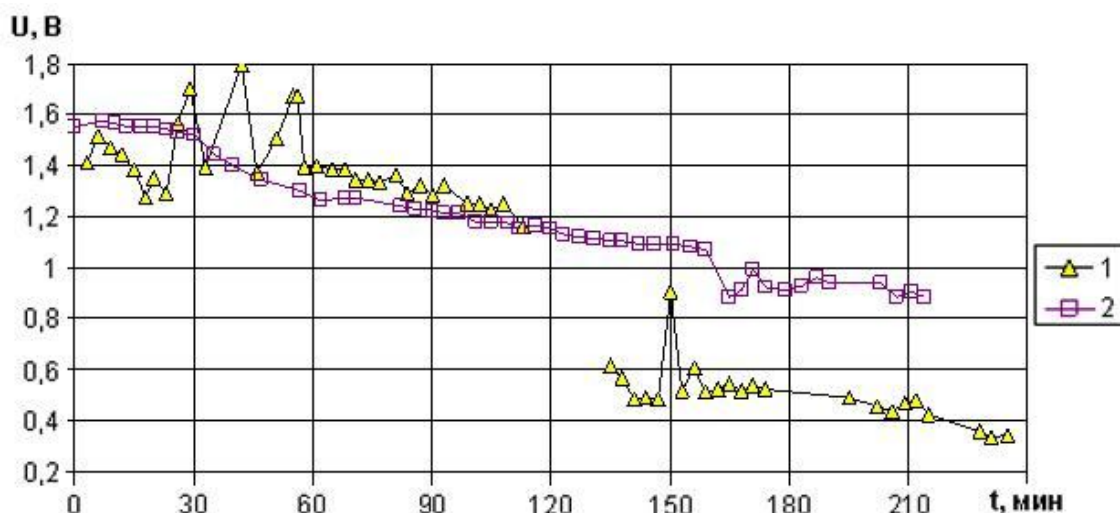


Рис. 5. Изменение амплитуды спектральной линии ЯМР во времени образцов чистого НРС (1) и с добавлением бмасс. % СП-6 (2)

Добавление в состав НРС 2 масс. % гумата натрия существенно не изменяет линию спектра. Отмечается стабилизация на начальном после приготовления смеси периоде и снижение интенсивности на 30-40 минуте (рис. 6), что объясняется потерей подвижности смеси в этот период и связано, вероятно, с поглощением воды гуматом натрия. Рост активности зерен оксида кальция приводит к последующему «отсасыванию» воды, связанной гуматом натрия, что отмечается по линии спектра на 90-120 мин. Изменение фазового состояния отмечается на 150 минуте.

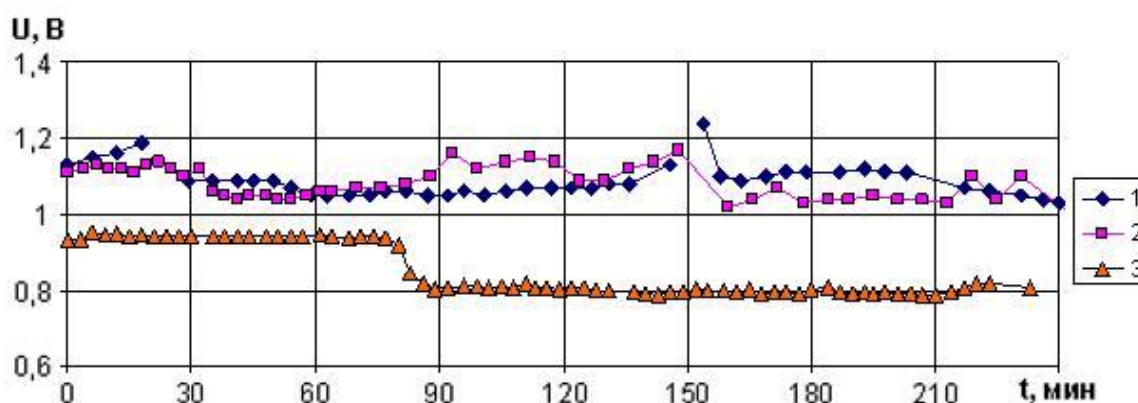


Рис. 6. Изменение амплитуды спектральной линии ЯМР во времени образцов чистого НРС (1), с добавлением 2 масс. % гумата натрия (2), с добавлением 0,35 масс. % этановой кислоты (3)

Добавление в состав НРС 0,35 масс. % этановой кислоты приводит к ускорению времени изменения фазового состояния, которое отмечается резким снижением интенсивности спектральной линии на 74 мин, кроме того, стабилизируется процесс гидратации в начальный после затворения смеси период, что видно по постоянной величине интенсивности линии спектра.

Реакция гидратации оксида кальция является экзотермической. Образование тепла, при этом, начинается не сразу и нарастает в несколько этапов. Для изучения динамики тепловыделения параллельно с экспериментами на ЯМР спектрометре были проведены замеры изменения температуры. Для этого в стеклянную пробирку, аналогичную использованной для ЯМР-спектроскопии, помещали НРС, внутрь которой устанавливали зонд электронного термометра DM-9231A. График изменения температуры смеси представлен на рисунке 7.

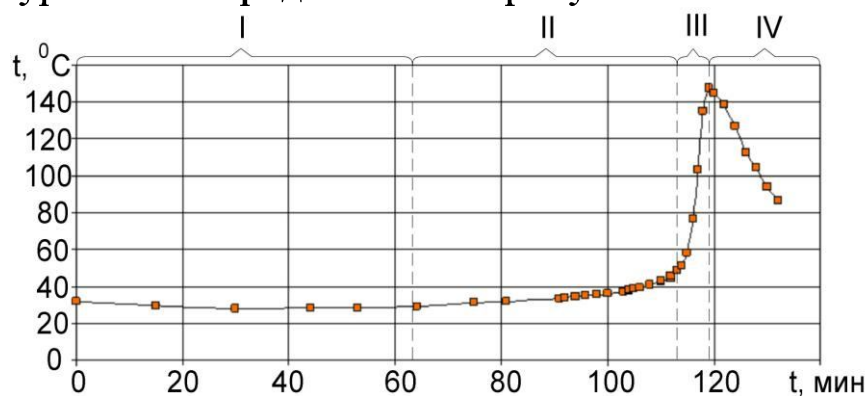


Рис. 7. Изменение температуры (t , °C) НРС, помещенного в пробирку, во времени и характерные стадии (I, II, III, IV) работы

Начало роста температуры в пробирке зафиксировано на 64 минуте. Этот период соответствует окончанию периода коагуляции [7] и началу перекристаллизации НРС, что видно из анализа спектров ЯМР. Дальше наблюдается плавный рост температуры до 113 минуты, в этот период происходит активный переход раствора в твердую фазу. После этого наблюдается скачок роста температуры до критического значения. Этот этап характеризуется резким возрастанием новообразований гидроксида кальция $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ с максимальным увеличением температуры и тепловыделения. В этот период наблюдается разрушение пробирки от са-

морасширения НРС. Что, по времени, соответствует скачку на кривой изменения амплитуды спектральной линии ЯМР. Следующим этапом является спад температуры и стабилизация интенсивности спектра ЯМР.

После проведенного анализа можно сделать вывод, что по изменению температуры состава в процессе гидратации можно отследить основные этапы гидратации НРС, а динамика изменения температуры является индикатором скорости роста давления саморасширения.

Анализ результатов проведенных выше исследований и теорий гидратации извести В.В. Осина [7] и Ребиндера [8] показывает, что можно выделить четыре характерные стадии работы НРС на основе оксида кальция. Первая стадия характерна пастообразным состоянием раствора, при этом вода находится в свободном состоянии (рис. 3), температура смеси стремится к температуре окружающей среды (рис. 7), согласно [7, 8] происходит насыщение раствора, образование мелких частиц гидроксида кальция путем непосредственного присоединения воды к зернам оксида кальция, происходит коагуляция с образованием новых коллоидных масс. Наблюдается отток воды, повышение подвижности смеси (рис. 4), колебания интенсивности спектральной линии ЯМР (рис. 3). Время протекания этого этапа определяется в основном температурой окружающей среды, температурой смешиваемых компонентов геометрическими параметрами заполняемой полости и количеством НРС.

Вторая стадия характеризуется переходом материала из пастообразного состояния в твердое, наблюдается переход воды из свободного и адсорбированного состояния в химически связанное (рис. 3), на этой стадии рост температуры во времени происходит плавно с постоянно повышающейся скоростью (рис. 7) и, согласно [7, 8], определяется протеканием перекристаллизации оксида кальция в гидроксид. Время протекания этой стадии определяется преимущественно теми же факторами, что и предыдущей.

Третья стадия характеризуется резким скачкообразным ростом температуры до своего максимума во времени (рис. 7), что является следствием возрастания новообразований гидроксида

кальция $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ с максимальным увеличением тепловыделения. Наблюдается скачок интенсивности спектральной линии ЯМР (рис. 3): можно говорить о переходе раствора в твердую фазу. Находясь в свободном состоянии НРС на этой стадии достигает максимального расширения и превращается в порошок; в замкнутом объеме этому периоду соответствует максимальный прирост давления саморасширения.

С момента перехода материала из пластифицированного состояния в твердое (вторая и третья стадии работы НРС), рост температуры (T), а соответственно и давление саморасширения (P) во времени (t), могут быть описаны экспоненциальной зависимостью. Время протекания этого периода практически не зависит от внешних факторов и определяется тонкостью помола и химическими добавками НРС.

На четвертой стадии основная часть состава уже перекристаллизовалась, вокруг кристаллов CaO образовались коллоидные пленки и гидратные оболочки [7, 8], происходит снижение температуры материала (рис. 7), сопровождающееся незначительным ростом объема, имеющем затухающий характер. На этом этапе гидратации, по представлениям [7, 8], происходит отслаивание и разрушение гидратных оболочек от кристалла CaO , отсасывание более слабо связанной воды и вступление ее в реакцию с не прореагировавшими активными кристаллами оксида кальция, находящимися ближе к центру зерен CaO . Со временем процесс замедляется в силу затруднения доступа воды через оболочки и пленки к не прореагировавшим кристаллам CaO . Время протекания этой стадии работы определяется в основном температурой окружающей среды.

Введение в оксид кальция пластификатора СП-6 вызывает снижение тепловыделения. Снижение теплового эффекта за счет добавки объясняется образованием тончайших пленок, препятствующих проникновению воды к оксиду кальция, которые по мере увеличения гидроксида кальция разрушаются. Следовательно, замедление процесса имеет место в начальные сроки. В дальнейшем процесс гидратации происходит в нормальном режиме, что подтверждается анализом спектров ЯМР (рис. 5). Введение в ок-

сид кальция этановой кислоты приводит к повышению скорости гидратации состава на первой и второй стадиях и снижению максимальной температуры, а также сокращению времени изменения фазового состояния воды в растворе (рис. 6). Введение в оксид кальция гумата натрия вызывает первоначальное связывание воды гуматом, что приводит к потере подвижности смеси и стабилизации процесса гидратации. Повышение активности в процессе перекристаллизации приводит к «отсасыванию» воды из соединения с гуматом натрия и вступление ее в реакцию с кристаллами оксида кальция. Замедление процесса имеет место не только в начальные сроки.

Выводы и направления дальнейших исследований.

Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь стадии гидратации НРС с фазовым состоянием раствора и соответственно с саморасширением твердеющей системы. Установлено, что гидратационное твердение и саморасширение происходит по-разному в образцах НРС в свободном состоянии и при ограничении объемных изменений. Выявлено влияние различных добавок на протекание процесса гидратации.

Список литературы

1. Заявка 57-187044, Япония, МКИ В 02 С 19/18. Средство для разрушения каменных материалов и бетона / Сайто Акира, Накатани Сэйити, Мива Акира, Аги Исао, Исакаи Дзюк; Дэнки кагаку коге к.к., № 56-71233 заявл. 12.05.81, опубл. 17.11.82.
2. Заявка 57-136954, Япония, МКИ В 02 С 19/18. Средство для разрушения каменных материалов, в том числе бетона / Нисихара Акио, Мива Мотому, Тада Сюти; Асахи дэнка коге к. к., №56-23509 заявл. 19.02.81, опубл. 24.08.82.
3. Леше А. Ядерная индукция. – М.: Иностранная литература, 1963. – 684с
4. Сахно, И.Г. Лабораторные исследования особенностей работы невзрывчатых разрушающих составов в условиях их предварительного сжатия / И.Г. Сахно // Проблеми гірського тиску. 2011. - №19. С. 109-123.
5. Сахно И.Г. Лабораторные исследования динамики роста давления саморасширения невзрывчатой разрушающей смеси в типичных деформационных режимах / И.Г. Сахно, А.В. Молодецкий // Проблеми гірського тиску. 2013. - №1 (22)-2(23). С. 3-17.

6. Пустобриков В.Н. – Разработка способа и обоснование параметров разрушения горных пород с использованием невзрывчатых разрушающих составов при низких температурах друк. Дисс... докт. техн. наук: 25.00.22., 25.00.20– Владикавказ, 2005.– 268 с.

7. Осин В.В. Негашенная известь. – М.: Стройиздат, 1954. – 364 с.

8. Ребиндер П.А. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ // Труды совещания по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1956. – С. 125 – 137.

Стаття надійшла до редакції 28.08.2014.

Рекомендовано до друку д-ром техн. наук В.В. Назимко

І.Г. Сахно

Донецький національний технічний університет, м. Донецьк

При підземній розробці корисних копалин в ряді випадків застосування невибухових методів руйнування дозволяє швидко і безпечно вирішувати гострі виробничі завдання. Один з таких способів заснований на використанні невибухових руйнуючих сумішей (НРС). Найважливішим практичним завданням застосування НРС в умовах підземних гірничих виробок є управління процесом руйнування порід. Незважаючи на сорокарічну історію цих композицій досі не було системних досліджень і розробок, орієнтованих на застосування НРС в підземних гірничих виробках. Підвищення ефективності їхньої роботи має ґрунтуватися на регулюванні швидкості протікання процесу гідратації. У цьому ключі дослідження кінетики гідратації НРС і її зміна при введенні хімічних добавок є важливою науковою задачею.

Експерименти проводилися на автодинного ЯМР-спектрометрі, використана диференціальна методика реєстрації спектрів. Встановлено закономірності зміни фазового стану води в розчині НРС в процесі його гідратації за формованому спектру ЯМР водню і визначено вплив хімічних добавок на цей процес, що було завданням досліджень. У якості регулюючих добавок застосовували пластифікатор СП-6, етанову кислоту і гумат натрію. Досліджували процес в жорсткій (скляна пробірка) і податливій (пробірка з фторопласту) системах.

Аналіз результатів проведених досліджень і теорій гідратації вапна В.В. Осина і Ребиндера показує, що можна виділити чотири характерні стадії роботи НРС на основі оксиду кальцію. Проведені дослідження дозволили встановити взаємозв'язок стадії гідратації НРС з фазовим станом розчину і, відповідно, з саморозширенням твердіючої системи. Встановлено, що гідратаційне тверднення і саморозширення відбувається по-різному

в зразках НРС у вільному стані і при обмеженні об'ємних змін. Виявлено вплив різних добавок на протікання процесу гідратації.

Ключові слова: невибухові руйнівні суміші, саморозширення, гідратація, ЯМР, фазовий стан.

I.G. Sahnó

Donetsk National Technical University, Donetsk

STUDY HYDRATION KINETICS DESTROYING NON-EXPLOSIVE MIXTURE BY NMR SPECTROSCOPY

When underground mining in some cases, the use of non-explosive methods of destruction allows you to quickly and safely solve acute production problems. One such method is based on the use of non-explosive mixtures of depleting (NEM). Important practical problems of application of NEMs in underground mining is to manage the process of destruction of rocks. In spite of the forty-year history of these songs still had no system research and development focused on the use of NEMs in underground mines. Improving the efficiency of their work should be based on the regulation of the rate of the hydration process. In this vein, a study of the kinetics of hydration of the NEMs and its change with the introduction of chemical additives is a major scientific challenge.

Experiments were conducted on autodyne NMR spectrometer, used differential method of recording spectra. The regularities of phase change of water in the solution of NEMs in the process of hydration that formed by the NMR spectrum of hydrogen and determined the effect of chemical additives on this process, that is the task of research. As adjusting additives used plasticizer SP-6, ethanoic acid and sodium humate. Investigated the process in a rigid (glass tube) and compliance (tube of PTFE) systems.

Analysis of the results of the research, and theories of hydration of lime Osin and Rebinder shows that there are four typical stages of the NEM work on the basis of calcium oxide. Studies have established the relationship hydration step NEMs phase state solution and self-expansion, respectively, with the hardening system. It has been established that the hydration and hardening of self-expansion occurs differently in samples NEMs free state and restricting the volumetric changes. The effect of various additives on the process of hydration.

Keywords: inexplosive destroying matters, self-expansion, hydration, NMR, phase state.