

КАСЬЯН Н.Н. (докт. техн. наук., ДонНТУ)
САХНО И.Г. (канд. техн. наук., ДонНТУ)
ШУЛЯК Я.О. (магистр., ДонНТУ)

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ СКОРОСТЬЮ РОСТА РАСПОРНО-КОМПРЕССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕВЗРЫВЧАТЫХ РАЗРУШАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Представлены результаты лабораторных исследований работы невзрывчатых разрушающих веществ в различных температурных режимах, выявлены факторы, влияющие на скорость роста давления саморасширения и объема материала, намечены методы управления этими факторами.

Представлені результати лабораторних досліджень роботи невибухових руйнуючих речовин в різних температурних режимах, виявлені чинники, що впливають на швидкість роста тиску саморозширення і об'єму матеріала, намічені методи управління цими чинниками.

Results of laboratory researches of work of unexplosive destroying substances in various temperature modes are presented, the factors influencing growth rate of pressure of self-expansion and volume of a material are revealed, management methods are planned by these factors.

The results of laboratory researches of compression-deformation description of materials are presented, factors, influencing on the size of self-tension of self-broadening compositions and the methods of management these factors are set, are exposed.

**НЕВЗРЫВЧАТЫЕ РАЗРУШАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, САМОРАСШИРЕНИЕ, ГИДРАТАЦИЯ,
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ОБЪЕМНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ, КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ**

**НЕВИБУХОВІ РУЙНІВНІ РЕЧОВИНИ, САМОРОЗШИРЕННЯ, ГІДРАТАЦІЯ,
КРИСТАЛІЗАЦІЯ, ОБ'ЄМНА ДЕФОРМАЦІЯ, КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД**

**INEXPLOSIVE DESTROYING MATTERS, SELFEXPANSION, HYDRATATION,
CRYSTALLIZATION, BY VOLUME DEFORMATION, COMPONENT COMPOSITION**

Тридцатилетний опыт применения невзрывчатых разрушающих веществ (НРВ) сформировал основные направления использования последних, но при этом определенным образом способствовал некоторой зауженности круга задач, решаемых при помощи НРВ. Традиционно НРВ применяют взамен взрывчатых веществ (ВВ) и связывают с разрушением строительных конструкций и фундаментов, дроблением негабаритных блоков пород. Попытки применения материала в условиях требующих точного соблюдения размеров и форм, получаемых при помощи НРВ блоков, например, для добычи поделочного и самоцветного камня, не имеют широкого применения. Это объясняется тем, что использование НРВ сдерживается высокой чувствительностью материала к температурному режиму, строгостью соблюдения соотношения входящих компонентов, произвольным выбрасыванием состава из шпуров и нерешенностью ряда практических задач связанных с формированием шпурового заряда. Также одним из немаловажных факторов, сдерживающих применение НРВ, является достаточно длительное по сравнению с взрывным способом время разрушения объектов.

В последние годы в ДонНТУ ведется работа, направленная на расширение области применения НРВ, в частности использование в шахтных условиях. Разработан ряд способов повышения несущей способности породного массива при помощи НРВ [1, 2], проведены их промышленные испытания. Разрабатывается концепция управления напряженно деформированным состоянием породного массива, основанная на применении саморасширяющихся составов.

Для корректного обоснования параметров разрабатываемых технологий разрушения и упрочнения массивов, основанных на использовании НРВ, и для более широкого внедрения существующих необходимо использовать закономерности изменения распорно-компрессионных характеристик НРВ в различных рабочих режимах. С целью получения таких закономерностей авторами проводятся комплексные исследования свойств саморасширяющихся материалов, с позиций их применения в шпуровых и скважинных зарядах.

В данной статье приведены результаты исследований работы НРВ в различных температурных режимах, а также определены направления повышения и снижения скорости кристаллизации и гидратации материала. Испытания проводились на материале НРВ-80, выпускаемом в настоящее время промышленностью Украины [3].

Сам факт влияния температуры окружающей среды на скорость разрушения объектов известен [4, 5, 6, 7], кроме того, известна закономерность снижения давления саморасширения НРВ при понижении температуры [5], однако в настоящее время не раскрыты причины этого явления, что не позволяет научно обосновать способы управления скоростью роста давления саморасширения. Зависимость давления, развиваемого при увеличении объема НРВ-80, от температуры окружающей среды, построенная на основе данных [5], приведена на рисунке 1.

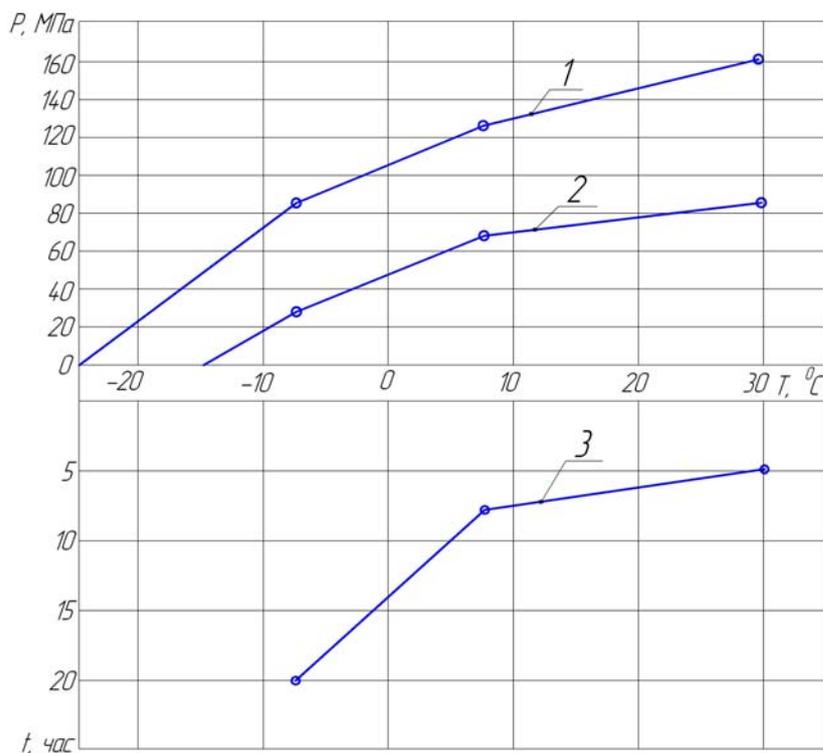


Рис. 1. Зависимость давления (P) развиваемого при увеличении объема НРВ-80 в возрасте 8 часов (1) и 24 часа (2), и времени (t) разрушения горной породы (3) от температуры (T) окружающей среды при мас. содержании СаО 93%.

Из рисунка видно, что понижение температуры от 30 до 10 градусов приводит к снижению давления на 25-30%, при этом время разрушения объекта, для приведенных в [5]

испытаний сокращается от 5 до 8 часов, то есть на 60%. При этом следует учитывать тот факт, что указанные давления от саморасширения НРВ-80 получены в идеально жестких условиях, то есть при недопущении объемных изменений последнего, при помещении состава в металлические трубы диаметром 40-50мм с жесткой пробкой [5]. Создание таких условий при формировании шпуровых и скважинных зарядов на практике практически невозможно, поэтому реальные давления саморасширения будут меньше заявленных, что приведет к увеличению времени разрушения объектов. Кроме того, уменьшение диаметра шпурового заряда меньше приведенного в работе [5] также приведет к снижению развиваемого материалом давления.

Эффективное применение невзрывчатых разрушающих материалов во многом зависит от времени затрачиваемого на один цикл операций по разрушению объекта, сокращение этого времени повлечет за собой повышение эффективности невзрывного разрушения.

Для изучения особенностей работы НРВ в различных температурных полях были проведены лабораторные исследования. Известно, что увеличение объема саморасширяющихся составов на основе оксида кальция связано с протеканием реакции гидратации, сопровождающейся выделением значительного количества тепла. На первом этапе исследований изучалось изменение температуры и объемов образца НРВ во времени.

Для этого в тонкостенную резиновую оболочку помещали приготовленный раствор НРВ-80 объемом 3 см³. Внутри оболочки устанавливали электронный лабораторный термометр с точностью 0,1⁰С. После этого при помощи видеосъемки фиксировали изменение объема материала и его температуры во времени. Общий вид эксперимента приведен на рисунке 2. Таким образом, после обработки результатов эксперимента получили искомые закономерности для образца НРВ в свободном состоянии, приведенные на рисунке 3.



Рис. 2. Общий вид эксперимента 1 этапа исследований

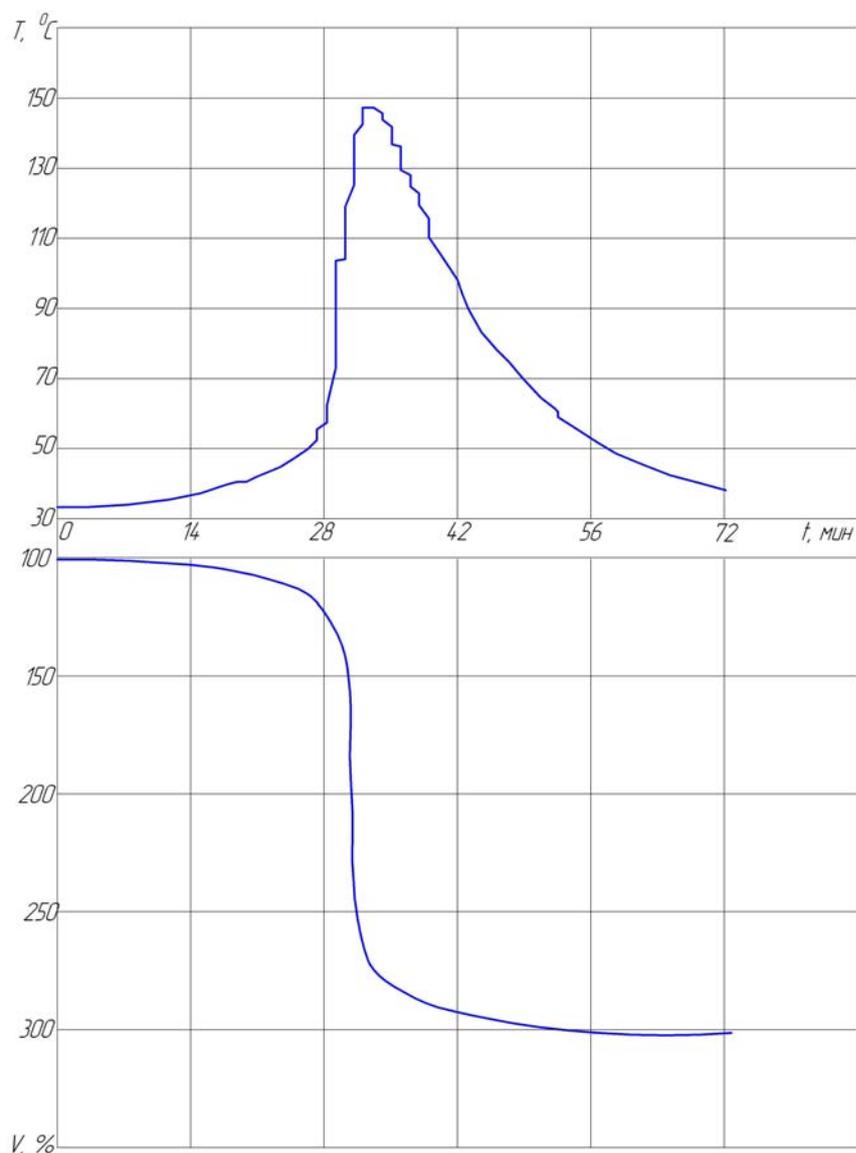


Рис. 3. Графики изменения объема (V) невзрывчатого разрушающего материала и его температуры (T) во времени (t).

Из графиков видно, что период интенсивного роста объема материала совпадает с ростом его температуры. Падение температуры сопровождается весьма незначительными объемными изменениями. При этом рост объема НРВ происходит несколько позже повышения температуры, что позволило предположить, что он является следствием повышения температуры. Для подтверждения этого предположения описанный опыт был повторен при помещении оболочки с раствором НРВ в 5 л емкость с водой с температурой 25°C . При этом температура образца на протяжении 12 часов не превысила 37°C , а его объем практически не изменился. В возрасте 24 часа образец НРВ представлял собой материал с твердостью мела, при этом изменений формы и объема образца не произошло. Это позволяет сделать вывод, что рост объема материала напрямую зависит от его температуры. При отводе тепла, развиваемого в процессе гидратации раствором, скорость реакции снижается, что приводит к замедлению, а при интенсивном охлаждении материала - прекращению его объемных изменений, а, следовательно, и давления саморасширения. Таким образом, можно сделать вывод, что не снижение температуры окружающей среды влияет на уменьшение величины развиваемого давления, а интенсивность отвода тепла выделяемого в процессе гидратации материалом. Объяснить это можно следующим образом, увеличение объема материала происходит за счет роста кристаллов гидроксиды кальция в процессе гидратации

оксида кальция, при этом одновременно протекают несколько процессов, в частности изменение кристаллической решетки материала за счет непосредственно роста размеров и количества кристаллов, переплетение и взаимное внедрение кристаллов, и твердение материала. Снижение температуры материала в процессе гидратации приводит к замедлению скорости роста кристаллов гидрооксида кальция, скорость застывания материала при этом не меняется, что приводит к твердению раствора раньше, чем происходят его объемные изменения. Это является причиной снижения давления саморасширения при понижении температуры окружающей среды.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы описанный выше опыт был повторен при помещении оболочки с раствором НРВ в 0,25 л емкость с водой с температурой 25⁰С. Температурная характеристика работы материала представлена кривой 2 на рисунке 4.

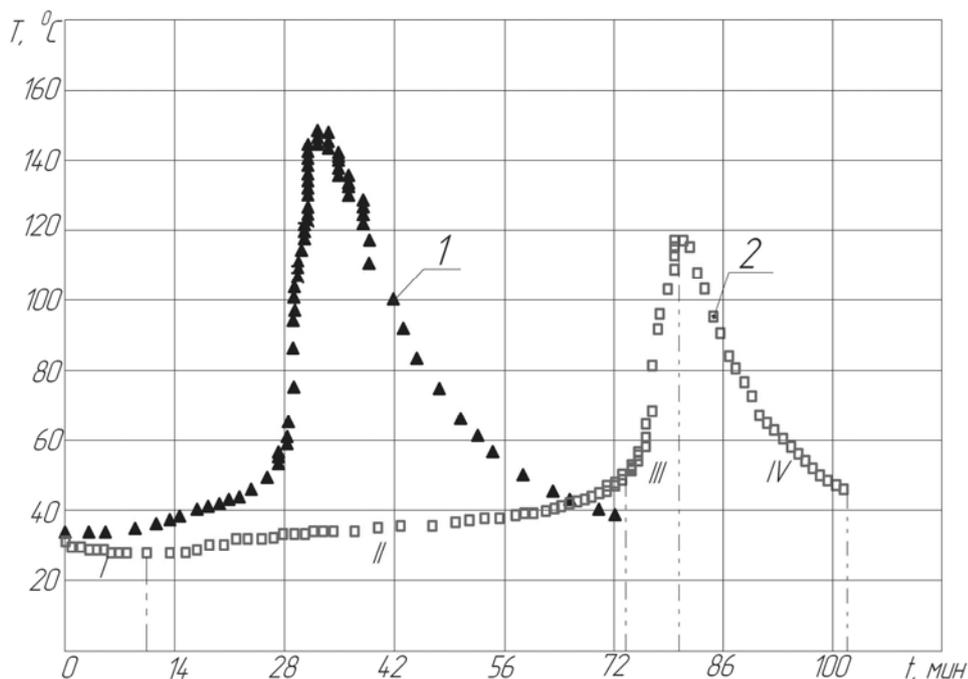


Рис. 4. Графики изменения температуры (Т) невзрывчатого разрушающего материала во времени (t) и характерные стадии (I, II, III, IV) работы НРВ

1 - при расположении оболочки с раствором НРВ на воздухе с температурой 25⁰С,

2 - при помещении оболочки с раствором НРВ в 0,25 л емкость с водой с температурой 25⁰С.

Проведенный эксперимент доказал правильность сделанных предположений. Из рисунка 4 видно, что охлаждение материала приводит к замедлению процесса гидратации и снижению максимальной температуры материала, а, следовательно, приведет к снижению скорости роста и максимальной величины давления саморасширения.

Анализ полученных графиков показывает, что можно выделить четыре характерные стадии работы исследуемого материала. Первая стадия характерна пастообразным состоянием НРВ, при этом вода находится в растворе в адсорбированном состоянии, гидратация оксида кальция не происходит, а температура материала стремится к температуре окружающей среды.

Вторая стадия характеризуется переходом материала из пастообразного состояния в твердое, начинается переход воды из адсорбированного состояния в химически связанное, на этой стадии рост температуры во времени происходит плавно с постоянно повышающейся скоростью, что может быть объяснено началом протекания гидратации оксида кальция.

Третья стадия характеризуется резким скачкообразным ростом температуры во времени, что является следствием протекания активного периода гидратации материала.

Вода при этом находится в химически связанном состоянии, а материал представляет собой твердое тело. Фазовое состояние раствора на описанных стадиях работы НРВ, согласуется с исследованиями методом ядерно-магнитного резонанса [7].

С момента перехода материала из пластифицированного состояния в твердое (вторая и третья стадии работы НРВ), рост температуры (T), а соответственно и давления саморасширения (P) во времени (t), может быть описан экспоненциальной зависимостью вида $T = P = ae^{bt}$.

На четвертой стадии большая часть состава уже прореагировала и происходит снижение температуры материала сопровождающееся незначительным ростом объема имеющем затухающий характер.

С позиций проведенных исследований становится очевидно, что для повышения скорости роста давления саморасширения, и соответственно сокращения времени разрушения объектов необходимо повышать температуру НРВ. Наиболее простым способом является затворение раствора водой повышенной, относительно окружающей среды, температуры, поскольку равномерное нагревание порошка технологически более сложно. В промышленном использовании это может быть достигнуто путем нагревания воды перед затворением порошка, или при невозможности нагревания – доставкой воды к разрушаемому объекту в термосах.

Для изучения влияния начальной температуры приготавливаемого раствора на протекание реакции гидратации был проведен второй этап лабораторного моделирования. На первом этапе моделирования было доказано, что скорость изменения температуры материала в процессе его гидратации характеризует рост саморасширения, а соответственно и давления развиваемого им, во времени. Поэтому на втором этапе исследований производили фиксацию только температурных изменений материала. Схема эксперимента была изменена следующим образом. Приготовленный раствор НРВ-80, объемом 3 см³ помещали в пластиковую трубу, диаметром 2,5 см и длиной 8 см с одним запаянным концом, которая имитировала шпур. В стенке трубы было выполнено отверстие диаметром 3,5мм, в которое устанавливали стержень электронного термометра. Общий вид эксперимента приведен на рисунке 5. Раствор НРВ приготавливали при изменении температуры воды в диапазоне от +2 до 95⁰С. Начало фиксации температуры раствора производилось через 3-5 минут после затворения, что связано с технической стороной проведения эксперимента. Результаты исследований приведены на рисунке 6.

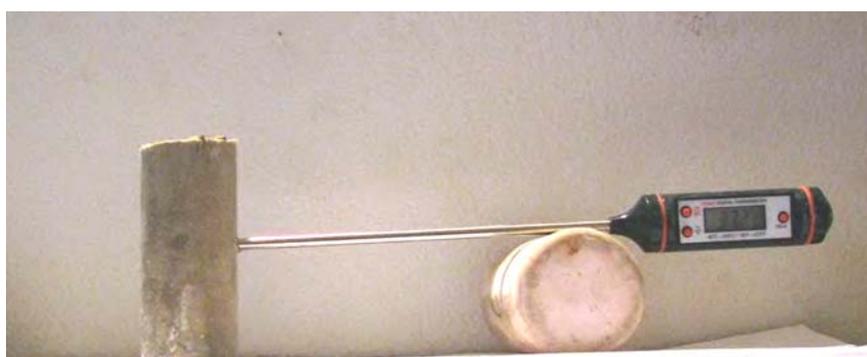


Рис. 5. Общий вид эксперимента 2 этапа исследований

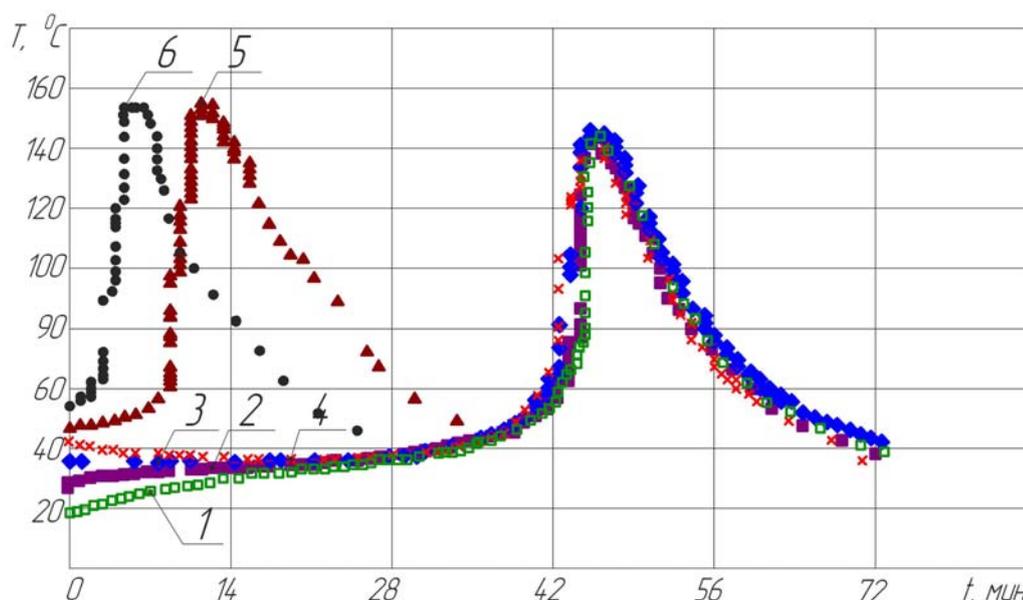


Рис. 6. Графики изменения температуры (T) не взрывчатого разрушающего материала во времени (t) при начальной температуре воды при затворении порошка 1 - 2°C , 2 - 8°C , 3 - 30°C , 4 - 50°C , 5 - 70°C , 6 - 95°C .

Анализ полученных графиков показывает, что повышение температуры раствора НРВ на первой стадии от 19 до $42,5^{\circ}\text{C}$ (температура воды при затворении $2-50^{\circ}\text{C}$), практически не влияет на протекание процесса гидратации, что характеризуется наложением графиков на второй и третьей стадиях работы НРВ. Начальная температура либо повышается, либо снижается до отметки $35-37^{\circ}\text{C}$, после чего материал работает одинаково. Повышение начальной температуры раствора до отметки $47,6^{\circ}\text{C}$ и выше приводит к протеканию сразу третьей стадии работы материала, начинается активная фаза реакции гидратации с одновременным переходом воды в химически связанное состояние, сопровождающееся резким ростом температуры. При этом наблюдается мгновенный выброс значительной части материала из шпура. Анализ графиков рис. 4, 6 позволяет сказать, что характерной точкой изменения режима работы НРВ является отметка в диапазоне $43-46^{\circ}\text{C}$.

При достижении этой температуры наступает третья стадия работы материала, скорость протекания реакции во всех случаях одинаковая, кривые роста температуры после отметки $43-46^{\circ}\text{C}$ совпадают.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования показывают несостоятельность сделанного предположения о возможности управления скоростью роста давления саморасширения путем затворения раствора подогретой водой. Так, повышение начальной температуры воды до от 2 до 50°C практически не влияет на скорость реакции гидратации, материал выделяет тепло в одном режиме, а при повышении температуры воды выше 70 градусов приводит к настолько резкому росту скорости гидратации, что установить приготовленный раствор в шпур и сформировать заряд становится технологически невозможно.

Для изучения влияния температуры окружающей среды на протекание реакции гидратации был проведен третий этап лабораторного моделирования. Общая постановка эксперимента совпадала с предыдущим этапом исследований. Отличие заключалось в том, что через определенное время (8 мин) после приготовления раствора и помещения его в пластиковую трубку, трубка опускалась в емкость с водой подогретой до температуры 50, 70 и 90°C . Температурная характеристика НРВ при описанном эксперименте представлена на рисунке 7.

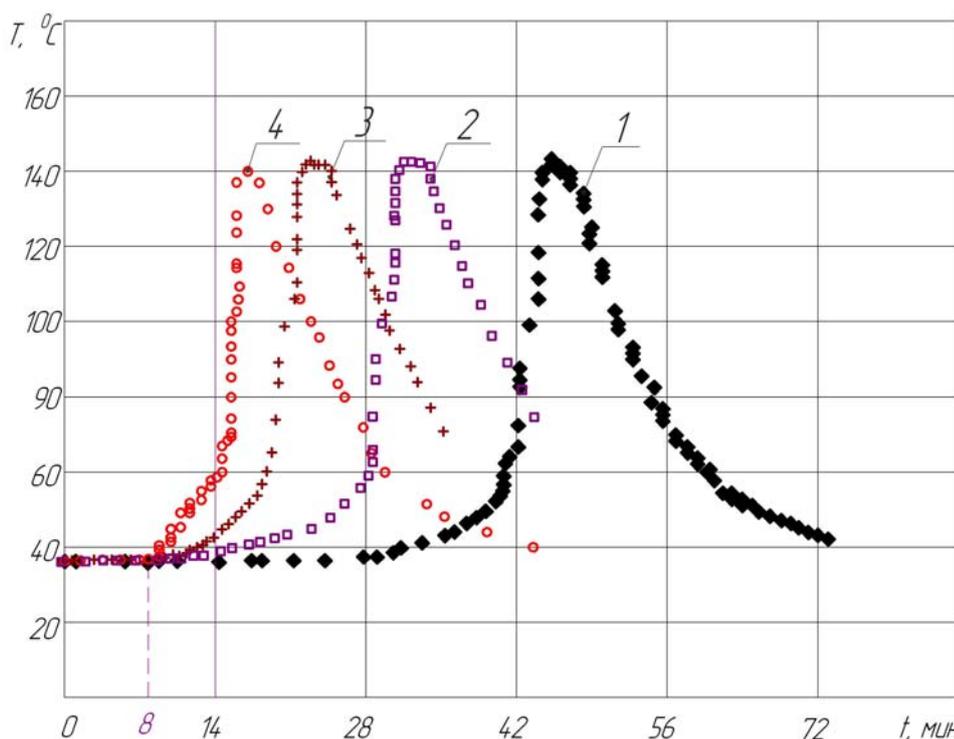


Рис. 7. Графики изменения температуры (Т) не взрывчатого разрушающего материала во времени (t) при температуре окружающей среды
 1 - 30⁰С, 2 - 50⁰С, 3 – 70 ⁰С, 4 – 90⁰С.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод, что температура окружающей среды оказывает существенное влияние на скорость перехода материала на вторую стадию работы и скорость протекания реакции гидратации на этой стадии. Так для проведенного опыта при температуре окружающей среды 90⁰С в материал в течение минуты переходит к третьей стадии работы, а при температуре 50⁰С в течение 17 минут, при этом начало протекания реакции гидратации совпадает со временем изменения температурного поля, то есть совпадает с отметкой 8 минут. В то время как при нахождении образца в исходном температурном поле (30⁰С) вторая стадия начинается естественным образом лишь через 18 минут после затворения, а третья через 38 минут. При этом скорость протекания третьей и четвертой стадий работы материала совпадают для всех исследуемых случаев. Таким образом, очевидным становится тот факт, что изменением температуры окружающей среды можно повлиять на температуру материала, что позволяет изменить скорость наступления и протекания второй стадии работы НРВ.

Проведенные исследования показывают, что управлять процессом роста распорно - компрессионных характеристик не взрывчатых разрушающих материалов на основе оксида кальция можно путем изменения температурного режима материала на второй стадии его работы. Для предотвращения негативного эффекта снижения скорости роста и величины давления саморасширения исследуемых материалов следует исключить теплообменные процессы между стенками шпура и зарядом НРВ, что может быть достигнуто путем создания теплоизолирующей оболочки.

Управление скоростью протекания реакции гидратации изменением температурного поля является достаточно эффективным, но не всегда удобным способом. Более практичным и простым является химический способ. Известно, что замедление процесса гидратации может быть достигнуто увеличением процентного содержания воды в растворе НРВ, однако при этом давление саморасширения развиваемое составом резко падает. Согласно инструкции по приготовлению материала НРВ-80 процентное содержание воды в растворе не должно превышать 30-34%. При этом рекомендуемое инструкцией содержание воды составляет 24-26% от общей массы состава. Для изучения изменения температурного режима

при повышенном содержании воды было проведено два эксперимента, в которых процентное содержание воды составило 31% и 43% от общей массы состава. Так при повышении процентного содержания воды до 31% скорость протекания первой и второй стадии работы материала не изменилась, а скорость протекания третьей стадии снизилась на 33% (рис. 8). При этом максимально развиваемая температура также снизилась на 30%. Так как температура является сигнализатором протекания реакции гидратации, можно сделать вывод о соответственном снижении максимального давления саморасширения на 30%. При процентном содержании воды 43% материал не перешел на третью стадию работы, при этом объем его практически не изменился. Таким образом, подтверждены известные свойства материала резко снижать давления при увеличении процентного содержания воды в растворе НРВ, и доказано, что причиной этого является замедления скорости протекания реакции гидратации.

Анализ химической реакции взаимодействия порошка НРВ с водой позволил предложить способы управления ее скоростью. Так для повышения скорости гидратации предлагается добавлять в порошок НРВ гидрокарбонат натрия. Так как натрий более активный элемент чем кальций, то при реакции с водой он образует гидроксид и выделяет тепло, при этом гидрокарбонат разлагается при нагревании с образованием углекислого газа, воды и карбонатов, таким образом, повышение температуры состава резко повышается скорость протекания реакции гидратации оксида кальция. Доступность и невысокая стоимость этого химического соединения позволяет сделать вывод о возможности промышленного использования предлагаемого способа повышения скорости гидратации и сделать вывод о возможности промышленного использования описанного способа повышения скорости гидратации НРВ. Для подтверждения предложенных рекомендаций было проведено два эксперимента, в которых в состав НРВ добавляли 10% и 15% по массе гидрокарбоната натрия. График роста скорости реакции гидратации для случая 10% добавления NaHCO_3 приведен на рис. 8. При 15% содержании указанного вещества в составе НРВ скорость роста температуры замерить не удалось, так как в процессе затворения водой при перемешивании раствор нагрелся и увеличился в объеме. Таким образом, была подтверждена возможность повышения скорости гидратации материала путем добавления NaHCO_3 , этот способ можно рекомендовать при работе НРВ-80 в условиях низких температур и под водой, чтобы компенсировать потери тепла выделяемого в процессе гидратации CaO .

С целью снижения скорости протекания реакции предлагается добавлять в состав соли кислот, например хлорида натрия. Добавление в раствор 10% по массе хлорида натрия приводит к замедлению протекания третьей стадии работы материала, то есть влияет на период активной фазы гидратации. При этом максимальная температура состава снижается на 6-9%, а время протекания третьей стадии работы материала увеличилось на 30-35% (рис. 8).

Анализ результатов исследования приведенных на рисунке 8 позволяет сделать вывод о перспективности выбранного направления управления скоростью работы невзрывчатых разрушающих материалов на основе оксида кальция химическим способом.

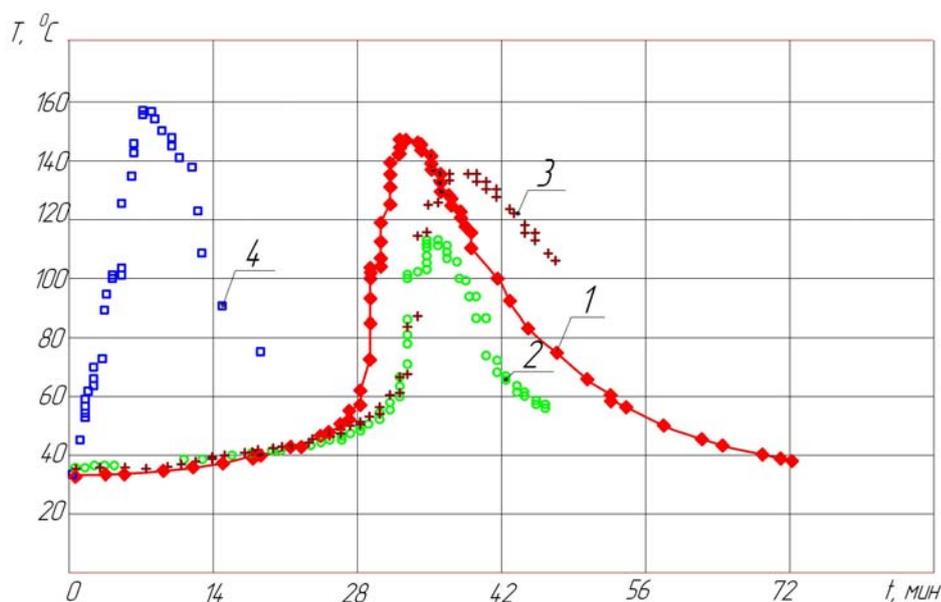


Рис. 8. Графики изменения температуры (T) не взрывчатого разрушающего материала во времени (t)

- 1 – при стандартном соотношении компонентов смеси,
- 2 – при увеличении содержания воды до 31%,
- 3 – при добавлении в состав 10% хлорида натрия ,
- 4 – при добавлении в состав 10% гидрокарбоната натрия

Таким образом, анализ проведенных исследований позволяет сделать следующие **ВЫВОДЫ.**

Для повышения эффективности и обоснования возможности применения не взрывчатых разрушающих веществ, для решения различных задач необходимо использовать закономерности изменения распорно-компрессионных характеристик НРВ в различных температурных режимах, учитывая тот факт, что скорость роста давления саморасширения, и его абсолютная величина зависят от температуры материала.

В работе исследуемого материала можно выделить четыре характерные стадии. Первая стадия характерна пастообразным состоянием материала, при этом вода находится в растворе в адсорбированном состоянии и гидратация оксида кальция не происходит. Вторая стадия характеризуется переходом материала из пастообразного состояния в твердое, начинается переход воды из адсорбированного состояния в химически связанное, начало протекания гидратации оксида кальция. Третья стадия характеризуется резким скачкообразным ростом температуры во времени, что может быть объяснено протеканием активного периода гидратации материала. Вода при этом находится в химически связанном состоянии, а материал представляет собой твердое тело. На четвертой стадии большая часть состава уже прореагировала и происходит снижение температуры материала сопровождающееся незначительным ростом объема имеющем затухающий характер.

Управление скоростью роста давления саморасширения путем затворения раствора водой с температурой отличающейся от температуры окружающей среды не может принести существенного эффекта.

Управлять процессом роста распорно - компрессионных характеристик не взрывчатых разрушающих материалов на основе оксида кальция можно путем изменения температурного режима материала на второй стадии его работы. Для предотвращения негативного эффекта снижения скорости роста и величины давления саморасширения исследуемых материалов следует исключить теплообменные процессы между стенками шпура и зарядом НРВ, что может быть достигнуто путем создания теплоизолирующей оболочки.

Практичным и простым является химический способ управления скоростью протекания реакции гидратации. Так для снижения скорости протекания реакции предлагается добавлять в состав соли кислот, например хлорида натрия, а для повышения скорости гидратации - гидрокарбонат натрия.

Следует отметить, что полученные зависимости характеризуют качественную сторону процесса и строго соответствуют только принятой постановке задачи. Характер работы НРВ в условиях шпуровых зарядов зависит не только от температурного режима, но и от жесткости системы «породный массив-состав НРВ», диаметра шпура и соотношения геометрических размеров пластифицированной смеси.

Для получения более надежных количественных характеристик и зависимостей необходимо проведение дополнительных исследований с варьированием указанных условий в широком диапазоне, что и является предметом дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Патент на корисну модель UA 51574 А, Опубл. 26.07.2010 р., Бюл. №14.
2. Заявка на патент на винахід №а 2010 00705, Спосіб кріплення гірничих виробок, Дата подання заявки 25.01.2010.
3. ТУ У В.2.7-26.5-24478901-004:2007 Невибухова руйнуюча речовина. Технічні умови. – на заміну ТУ У БВ 2.7.00030937.089397. Без обмеження терміну дії. – Харьков: Госстандарт. Харьковский центр стандартизации и аэрологии, 2007-14с.
4. Шевцов М.Р., Калякин С.О., Купенко І.В., Шкуматов О.М., Рубльова О.І. Стан технології та обґрунтування умов руйнування суцільного середовища гірських порід і будівельних конструкцій / Проблеми гірського тиску. Донецьк: ДонНТУ, 2009, №17- С. 226-249.
5. Деклараційний патент на винахід UA 59940 А, Опубл. 15.09.2003 р., Бюл. №9.
6. Авторское свидетельство СССР SU 1186595 А, Опубл. 23.10.1985.
7. Коровников В.И., Стариков Г.П., Морев А.М., Коврига Н.Н. Фазовое состояние саморасширяющегося водного раствора и его разрушающее воздействие на шахтные образцы пород // Снижение травматизма при взрывных работах в угольных шахтах: Сб. научн. тр. МакНИИ, 1988. – С. 81-93.