
Список використаних джерел

1. Allard P. Mesures sismiques dans L'environeet des tirs / Allard P. // Mines et carriers. – 2002. – 84, mars, pp. 49-5.
2. Shemjakin E.I. O volnah naprjazhenij v prochnyh gornyh porodah / E.I. Shemjakin // PMTF. – 1963. - № 3. – S. 83- 93.
3. Borovikov V.A. K raschetu parametrov volny naprjazhenija pri vzryve udlinennogo zarjada v gornyh porodah / V.A. Borovikov, I.V. Vanjagin // Vzryv. delo. - № 76/33. - M.: Nedra, 1976. – С. 74–85.
4. Kravec V.G. Dinamika uplotnenija gruntovogo massiva vzryvom / V. G. Kravec. – Kiev: Nauk. dumka, 1979. – 134 s.
5. Mehanicheskij effekt vzryva v gruntah / Luchko I.A., Plaksij V.A., Remez N.S. i dr. – Kiev: Nauk. dumka, 1989. – 232 s.

Стаття надійшла до редакції 21.03.2014 р.

УДК 622.235.5+550.36

А. М. Самедов, д. т. н, професор (НТУУ «КПІ»), В. Г. Кравець, д. т. н., професор (НТУУ «КПІ»), О. А. Новохацький, асп. (НТУУ «КПІ»)

ТЕРМОДИНАМІЧНА АКТИВАЦІЯ ПІДЗЕМНОГО ВОДНОГО РОЗЧИНУ І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ГІРСЬКИХ ПОРОДАХ ПРИ ВИБУХУ

A. M. Samedov, Ph.D., prof. (NTUU «KPI»), V. G. Kravets, Ph.D., prof. (NTUU «KPI»), O. A. Novokhatskyi, postgraduate student (NTUU «KPI»)

THERMODYNAMIC ACTIVATION OF UNDERGROUND WATER SOLUTION AND PHASE TRANSFORMATION IN THE BLASTED ROCK

У статті розглянуто проблеми термодинамічної активації водного розчину і фазових перетворень гірських порід у результаті впливу температури підземного вибуху. Встановлено, що температура вибуху прискорює розчинення солей і цементуючих речовин, що знаходяться у складі гірських порід. Температура і тиск змінюють модифікації деяких породоутворюючих мінералів та активують фазові перетворення з отриманням нових хімічних сполук.

Ключові слова: гірські породи, підземний вибух, енергія вибуху, породоутворюючі мінерали, фазові перетворення гірських порід.

В статье рассмотрены проблемы термодинамической активации водного раствора и фазовых превращений горных пород в результате воздействия температуры подземного взрыва. Установлено, что температура взрыва ускоряет растворение солей и цементирующих веществ, находящихся в составе горных пород. Температура и давление изменяют модификации некоторых породообразующих минералов, активируя фазовые превращения с получением новых химических соединений.

Ключевые слова: горные породы, подземный взрыв, энергия взрыва, породообразующие минералы, фазовые превращения горных пород.

The article deals with the problem of thermodynamic activation of water solution and phase transformations of rocks as a result of the influence of temperature of underground explosion. It was established that the temperature of the explosion accelerates the dissolution of salts and cementing materials which are components of rocks. Temperature and pressure change modifications of some rock-forming minerals, activates phase transformations accompanied by the formation of the new chemical compounds.

Keywords: rocks, underground explosion, the explosion energy, rock-forming minerals, phase transformations of rocks.

Вступ. Дослідженню впливу різноманітних фізичних явищ (температура, тиск тощо) на гірські породи присвячено роботи багатьох вітчизняних та закордонних вчених: А. Акоюна, Р. Керна, О. Маракушева, А. Мюнстера, Л. Перчука та ін. Вказані праці мають фундаментальне значення для гірничої науки, а їх висновки є важливим підґрунтям під час розробки сучасних технологій у геобудівництві. Разом з тим недостатню увагу науковцями присвячено питанню впливу вибуху на гірські породи, та фізичним процесам, що супроводжують його. Практична необхідність дослідження вказаних питань обумовлена активним використанням вибухових речовин у підземному будівництві.

Мета та завдання. Ціль роботи полягає у встановленні характеру термодинамічної активації інертних мінералів, що перебувають у складі гірських порід, під впливом температури і ударної хвилі підземного вибуху. Завданням даної статті є розкриття змісту фізичних процесів у ґрунті при вибуху.

Результати досліджень. Багатьма вченими вивчено стан гірських порід при високих стаціонарних температурах і тисках з урахуванням термодинамічних закономірностей, встановлено зміну структури порід з відповідними фазовими перетвореннями. Подібні явища можливі і при відносно короткочасному впливі високої температури і тиску, що генеруються підземним вибухом у гірському масиві. Енергія вибуху за короткий проміжок часу може різко змінити властивості гірських порід, сприяючи хімічному перетворенню з отриманням нових сполук.

Енергія вибуху є одним із способів збудження термодинамічної активності підземного водного розчину і фазових перетворень гірських порід. Температура вибуху може впливати на рух водного розчину, не тільки перетворюючи його в пару, а й суттєво змінивши в'язкість розчину, збуджуючи його внутрішню енергію.

Внутрішню енергію можна виразити у вигляді функції, яка володіє диференціалом і не залежить від напрямку процесу переходу, а тому визначається параметрами початкового і кінцевого стану. Внутрішня енергія включає хаотичний рух всіх мікрочастинок (атомів і іонів), внутрішньоядерну енергію, енергію температурних впливів і т.д.

На основі I закону термодинаміки (по суті, загального закону збереження енергії) для закритої системи, до якої віднесемо водонасичений або вологий

породний масив, внутрішню енергію, яка збуджується енергією вибуху, можна записати у вигляді:

$$dE_{vn} = \Delta_I Q + \Delta_{II} A, \text{ де:}$$

dE_{vn} - прирощення внутрішньої енергії системи; $\Delta_I Q$ - прирощення тепла; $\Delta_{II} A$, - прирощення роботи.

Процес руху підземного водного розчину супроводжується зростанням теплоти, яка активізується температурою і тиском вибуху. У свою чергу, це призводить до збільшення швидкості руху підземних вод в порах і тріщинах гірської породи, створюючи посилене тертя води з твердими частинками породи.

Гаряча вода або перегріта водяна пара порушує структурні зв'язки, розчиняє цементуючі речовини в скельних гірських породах, розширює тріщини, перешкоджає змиканню тріщин від стискаючих навантажень і приводить до ослаблення порід [1, с. 276].

Таким чином, внаслідок такої руйнівної дії підземного водного розчину відбувається вилуговування і розпад сполук мінералів, солей, кислот і т.д.

Прирощення теплоти системи $\Delta_I Q = T dS_{en}$ енергією вибуху створюється за рахунок температури (більше 2000 °C) і потоку ентропії. Потік ентропії залежить від зовнішньої ентропії, створеної температурою вибуху, $d_{vnes h} S_{en}$ і внутрішньої (дисипативної) ентропії $d_{dis} S_{en}$, тобто:

$$\Delta_I Q = \Delta_I Q_{vnes h} + \Delta_I Q.$$

Потік ентропії буде:

$$dS_{en} = d_{vnes h} S_{en} + d_{dis} S_{en}.$$

Прирощення роботи, яке характеризується рухом підземного водного розчину в масиві пористих гірських порід, можна записати в наступному вигляді:

$$\Delta_{II} A = \sum P_i dL_i, \text{ де:}$$

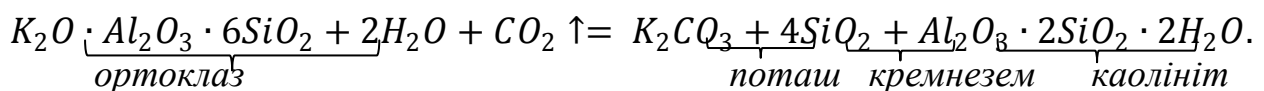
$\sum P_i$ - внутрішні силові поля при розпаді під тиском вибуху, що руйнують систему або частинки породи, і молекули підземного водного розчину; L_i - довжина шляху, що залежить від тиску вибуху.

Серед великої різноманітності мінералів тільки частина їх бере участь в утворенні гірських порід. До числа цих мінералів, що називаються пороодоутворюючими, відносять кварц SiO_2 , польові шпати (калієві $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - ортоклаз, натрієві $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - альбіт, кальцієві $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - анортит), слюди, карбонати, сульфати і залізомагnezіальні мінерали. Деякі мінерали відрізняються високою міцністю, твердістю і

хімічною стійкістю. Так, міцність кварцу при стисненні становить 200,0 МПа, його плавлення відбувається при температурі 1710 ° С. Польові шпати мають міцність при стисненні 120-170 МПа і т.д., інші мають незначну міцність (наприклад, гіпс має межу міцності на стиск 3,5-5,5 МПа), недостатню хімічну стійкість, здатність значно поглинати воду (гіпс). Деякі мінерали здатні розщеплюватися по площинах (наприклад, слюда), знижуючи міцність гірської породи, до складу якої вони входять. Ці властивості, а також хімічний склад мінералів характеризують розчинність гірських порід при зволоженні, особливо під дією високої температури вибуху.

Породоутворюючі мінерали входять до складу гірських порід і вносять свої особливі властивості. Наприклад, до складу граніту входять калієвий польовий шпат - 40-70%; кварц - 20-40%; слюда - 5-20%. Польові шпати, кварци і слюда входять до складу сіеніту, габро, лабрадориту, діориту, трахіту, андезиту, базальту і т. д.

При впливі гарячої води, водяної пари, перегрітої водяної пари або високої температури вибуху у деяких породоутворюючих мінералів відбувається розкладання, вилуговування і вивітрювання. Наприклад, при впливі на польові калієві, натрієві та кальцієві шпати високої температури вибуху і гарячої води, нагрітої вибухом, а також CO_2 , який виділяється при вибусі, утворюються мінерали каолініти:



Розчинення породоутворюючих мінералів, що входять до складу гірської породи, супроводжує виникнення карстових провалів, просадок, зрушень і деформацій земної поверхні і мутьди осідання.

Зсуви порід досягають денної поверхні і спричиняють осідання ґрунту під поверхневими будівлями і природними об'єктами (водоймища, береги річок), викликаючи деформації, що призводять до руйнування цих об'єктів. Особливо небезпечні ці процеси в поєднанні з сейсмічною дією вибухових робіт [2, с.10]. При хімічному вивітрюванні під дією високої температури вибуху гарячі ґрунтові води, водяна пара руйнують гірську породу і утворюють псевдоволластоніт - $CaO \cdot SiO_2$, ранкініт - $3CaO \cdot 2SiO_2$, анортит - $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, меліліт - $3CaO \cdot (Fe, Mn) \cdot 2SiO_2$, муліт - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, геленіт - $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ і т.д. Ці мінерали знаходяться в γ - модифікації і при звичайних температурах і хімічних сполуках не вступають у взаємозв'язок, однак цементуючої властивості не мають. Після 800 °С вони можуть змінитися і перейти до β - модифікації, а після 1000 °С, в основному, ці сполуки активізуються і переходять до α - модифікації, а при охолодженні тверднуть. Наприклад, польові шпати при температурі 1170-1550 °С плавляться, а при охолодженні дають високоміцний матеріал.

Лесові ґрунти при 900-1000 °С плавляться, а при охолодженні утворюють міцний гель.

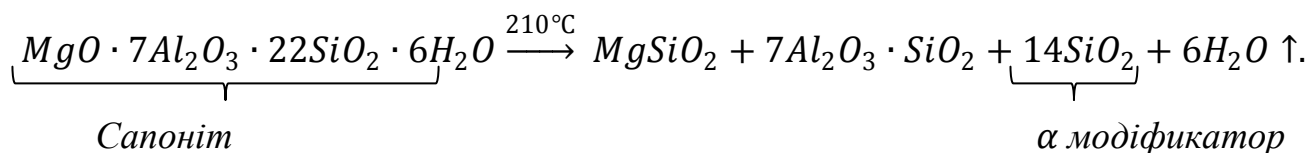
В результаті зволоження гарячою водою залізисто-магнезіальна слюда (біотит) окислюється, гідратується. При температурі 800-1000 °С вологий біотит змінює свою структуру, збільшує об'єм в 20-25 разів, дає спучений вермикуліт.

Процес вибуху супроводжується виділенням високої температури (більше 2000 °С) та великим тиском (більше 10^8 Па) на дуже короткий час і швидко затухає. Тому ні температура, ні тиск вибуху не в змозі змінити модифікації гірських порід. Але висока температура і тиск вибуху збуджують внутрішню енергію підземної води і відбувається фазове перетворення деяких гірських порід.

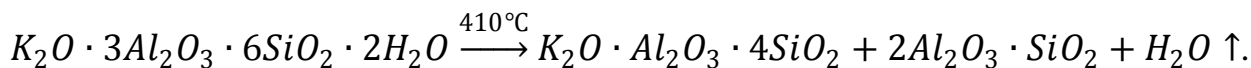
Багато гірських порід, таких як монтморилоніт $Al_2Si_4O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$, сапоніт $MgO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 22SiO_2 \cdot 6H_2O$, мусковіт $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, бейделіт (гідроксил) $Al_3Si_3O_9 \cdot (OH)_3 \cdot nH_2O$, гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, лимоніт $FeO_3 \cdot H_2O$, вермикуліт $(Mg, Fe)_3 \cdot (Si, Al)_4O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$, гідроксилапатит $10CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot H_2O$, нонтроніт $Fe_2Si_4O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$, каолініт $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ і т.д. містять хімічно зв'язану воду.

При нагріванні цих порід, навіть у короткий проміжок часу, відбувається видалення (випаровування) хімічно зв'язаної води (термічна дисоціація), зміна модифікації і фази, а також утворення нових мінералів.

Наприклад, при нагріванні сапоніту до 210 °С утворюються мінерали кліноенстатит $MgSiO_3$, силіманіт $7Al_2O_3 \cdot SiO_2$, кварц SiO_2 , і водяна пара $2H_2O \uparrow$ по хімічній реакції:

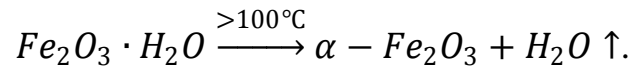


При нагріванні до 410 °С, зі складу мусковіту $KAl_2[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ випаровується хімічно зв'язана вода і утворюється новий мінерал - лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, кіаніт $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ і перегріта водяна пара з температурою більше 350 °С. Для такого фазового перетворення достатньо температури вибуху, яка збуджує внутрішню енергію мусковіта і забезпечує хімічну реакцію:



При температурі більше 100 °С лимоніт $FeO_3 \cdot H_2O$ втрачає хімічну зв'язку води, що призводить до окислення заліза, змінюючи свою модифікацію від γ до α - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ і водяна пара. Для протікання хімічної реакції, що проходить в умовах активації внутрішньої енергії лимоніта, достатньо

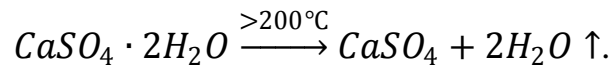
температури підземного вибуху в сухому або маловологому масиві. Хімічна реакція протікає в такий спосіб:



Природний двуводний гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при нагріванні до $110^\circ C$ перетворюється на напівводний гіпс і водяну пару згідно реакції:

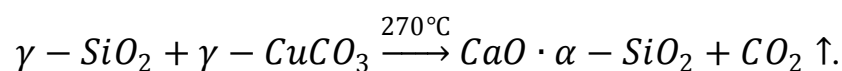


а при температурі вище $200^\circ C$ вода втрачається повністю і виходить ангідрид згідно реакції:

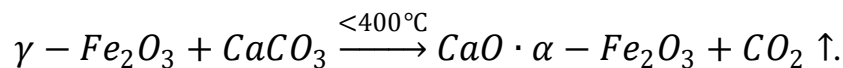


За короткий проміжок часу температури вибуху достатньо для активації внутрішньої енергії двуводного гіпсу, щоб перетворити його в напівводний гіпс або ангідрид.

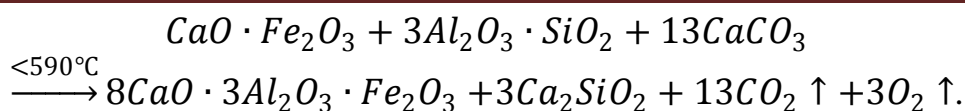
Під дією високої температури вибуху, в деяких гірських породах може виникнути компоновка мінералів. Ці мінерали змінюють свої модифікації і утворюють нові сполуки. Наприклад, при нагріванні кварцу інертною γ - модифікації ($\gamma - SiO_2$) з вапняком γ - модифікації ($\gamma - CaCO_3$) до $270^\circ C$ нагрітий кварцовий пісок змінює свою γ - модифікацію на α - модифікацію ($\alpha - SiO_2$) і з'єднується з вапняком, утворюючи оксидкальцієвий силікат, як мінерал і газ CO_2 згідно хімічної реакції:



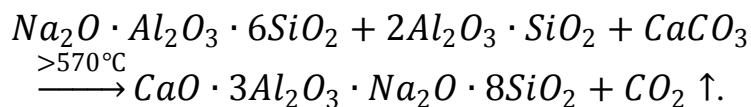
Температура близько $400^\circ C$ за короткий проміжок часу може активувати внутрішню енергію окису заліза з вапняком, змінити модифікацію окису заліза від γ до α і забезпечити з'єднання з CaO , утворюючи однокальцієвий ферит $CaO \cdot Fe_2O_3$, який при охолодженні твердне, виділяючи газ CO_2 , згідно хімічної реакції:



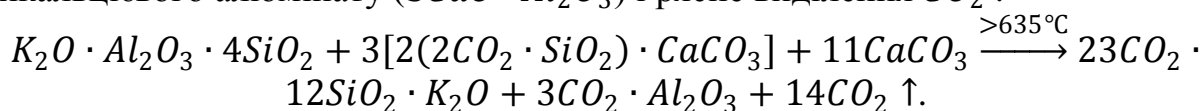
При підземному вибуху в сухому або маловологому масиві, що складається з мінералів: однокальцієвого фериту $CaO \cdot Fe_2O_3$, силіманіту $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ і вапняку $CaCO_3$, при спільному нагріванні до $590^\circ C$ з'являється термодинамічна внутрішня енергія цих мінералів, відбувається хімічна реакція, в результаті якої виникають нові з'єднання кальцієво-алюмінатного фериту і кальцію силікату з випаровуванням CO_2 і кисню:



Підземний вибух в сухому або маловологому масиві, що складається з мінералів: альбіту $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, силіманіту $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ і вапняку CaCO_3 , при нагріванні до 570°C може викликати зміну інертних γ - модифікацій складових мінералів:



Температура підземного вибуху в сухому або маловологому масиві гірський порід, що складається з видозміненого лейциту $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, кальцієвого сілітокарбоната $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3$ і окремо вапняку CaCO_3 , при температурі 635°C , може активувати внутрішню енергію даних мінералів та визвати хімічну реакцію з одержанням продуктів кальцій силікату калію ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$), трикальцієвого алюмінату ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) і рясне виділення CO_2 :



Такі зміни фазових перетворень можуть відбутися тільки при високих температурах і тиску підземного вибуху.

Висновки

Температура підземного вибуху являється збудником термодинамічної активації внутрішніх енергій підземного водного розчину, прискорює розчинення солей і цементуючих речовин між частинками гірських порід. При впливі гарячої води, водяної пари, перегрітої водяної пари, що утворюється від високої температури підземного вибуху, у деяких породоутворюючих мінералів відбувається вилугування і вивітрювання, а також утворення нових мінералів. Під дією високої температури і тиску вибуху в деяких гірських породах відбувається зміна модифікації складових породоутворюючих мінералів в результаті хімічних реакцій, а саме: ці мінерали активуються від γ - модифікації до активної α - модифікації, а також відбувається фазове утворення нових хімічних сполук.

Список використаних джерел

1. Samedov A.M., Savchenko S.V. Zmina mitsnosti hirskyh porid pry dii vysokoi temperatury, hariachoi vody ta vodianoї pary // Enerhetyka. Ekolohiia.

Liudyna. Naukovi pratsi NTUU «KPI», IEE. – Kyiv: NTUU «KPI», IEE, 2009. – S. 276-277.

2. Vovk O.O., Vovk O.O., Kosenko T.V., Soldatova A.V. Seismichniy vplyv hirskoho udaru na intensyvniy rozvytku muldy osidannia // Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Ukrainy «Kyivskiy politekhnichnyi instytut. Seriya «Hirnytstvo». – 2010. – Vyp. 19. - S. 10-15.

3. Akopian A.A. Himicheskaiia termodinamika. M.: Vysshaia shkola, 1963. – 527 s.

4. Kern R., Vaisbrod A. Osnovy termodinamiki dlia mineralohov, petrohrafov i heolohov. M., Mir, 1966. – 280 s.

5. Dir U.A., Khaun R.A., Zusman Dzh. Porodoobrazuiushchie mineraly. – T.2. – Tsepochechnyye silikaty. – M.: Mir, 1965. – 406 s.

6. Dir U.A., Khaun R.A., Zusman Dzh. Porodoobrazuiushchie mineraly. – T.4. Karkasnyie silikaty. – M.: Mir, 1966. – 482 s.

7. Perchuk L.L. Ravnovesiia porodoobrazuiushchih mineralov. – M.: Nauka, 1970. – 392 s.

8. Miunster A. Himicheskaiia termodinamika. – M.: Mir, 1971. – 295 s.

9. Marakushev A.A. Termodinamika metamorficheskoi hidratatsii mineralov. – M.: Nauka, 1968. – 200 s.

10. Marakushev A.A., Perchuk L.L. Termodinamicheskaiia model fluidnoho rezhyma Zemli. V kn.: Ocherki fiziko-khimicheskoi petrolohii. M.: Nauka, 1974, vyp. 1U. S. 102-130.

Стаття надійшла до редакції 12.03.2014 р.