

Аналіз цих графіків показує, що зі збільшенням заглиблення стінки анкерне зусилля й прогин стінки різко зменшуються за законом, близьким до лінійного, а рівнодійні активного та пасивного тиску збільшуються, причому пасивний тиск збільшується за параболічним законом.

Вплив заглиблення гнучкої стінки на зміну рівнодійних активного та пасивного тиску ґрунту, анкерного зусилля та максимального прогину стінки характеризуються графіками, побудованими для навантаження $q = 3 \text{ кН/м}^2$ (рис. 2).

Одержані результати експериментів добре узгоджуються з теоретичним розв'язком автора [1].

Модель гнучкої стінки, розроблена і всебічно випробувана автором у процесі експериментальних досліджень, дозволяє вивчати широке коло задач взаємодії стінки з ґрунтом основи і засипки при різних навантаженнях, умовах і факторах їх сумісної роботи.

1. *Бугаєва С. В.* Расчет гибкой подпорной стенки, взаимодействующей с ґрунтом, с учетом упругопластических свойств их материалов. – Вісник ОДМУ. – № 1, 1998 – С. 14–17.

УДК 691.01 (075.8): 622.02 (075.8)

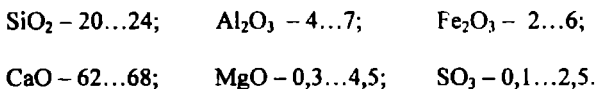
АКТИВИЗАЦИЯ ИНЕРТНЫХ МИНЕРАЛОВ ОТВАЛЬНОЙ ПОРОДЫ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Р. А. Самедов, асп. (ИГМ НАН Украины)

Розглянуто метод використання відвальної породи вуглевидобутку для отримання безвипалювальної в'язучої речовини. Запропоновані хімічні реагенти та домішки, що активізують інертні мінерали у відвальних породах.

Для изучения возможности активизации инертных минералов, содержащихся в отвальной породе угледобычи, были проведены комплексные исследования. В процессе экспериментальных исследований были использованы клинкерные минералы порландцемента и природного двухводного гипса. В качестве активизаторов инертных минералов использовались следующие химические реагенты: фосфоросодержащие материалы, хлористый кальций, сульфат магния, кремнефтористый натрий, обожженная известь.

Химический состав клинкерных минералов представлен следующими окислами, % по массе:



Сырье, пригодное для получения портландцемента, должно содержать 75...78 % CaCO_3 и 22...25 % глины.

Клинкер портландцемента состоит из следующих минералов, образующихся при обжиге: трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (алита), двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (белита), трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, четырехкальциевого алюмоферрита $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (браун-миллерита).

В общей сложности силикаты кальция составляют 70...80 % от веса клинкера. В клинкере не должно быть свободной извести, поскольку она может вызвать вздутие и растрескивание затвердевшего цементного камня.

Оксид магния MgO может находиться в клинкере в виде периклаза, однако присутствует и в виде растворов MgO в силикатных фазах клинкера. Присутствие в клинкере периклаза, особенно в виде крупных зерен, является одной из главных причин неравномерного изменения объема цементного камня.

Прочность и быстроту твердения клинкера обеспечивает алит. В первый период твердения алит гидратируется быстрее, чем все остальные минералы, он же влияет и на солестойкость твердеющего материала.

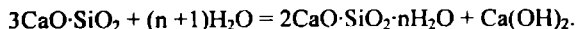
При повышенном содержании алюмоферритов (и соответственном снижении трехкальциевого алюмината) цементы вначале твердеют медленно, но по истечении определенного времени они достигают высокой прочности.

Вышеуказанные четыре соединения и служат основными составными частями цементного клинкера.

Поскольку в составе цементного клинкера и отвальной породы практически нет извести, то в состав смеси необходимо ввести определенное ее количество. Добавки извести в составе смеси участвуют в химических реакциях, присоединяя определенное количество кремнезема, окиси алюминия и железа, имеющихся в составе отвальной породы. Однако эти окиси являются инертными и требуют добавления активных реагентов. Такими реагентами могут быть CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SiF_6 , MgSiF_6 и др.

Смешанные с известью клинкерные минералы портландцемента и отвальные породы угледобычи при увлажнении образуют новое соединение. Увеличивается количество двухкальциевых силикатов, появляются однокальциевые алюминаты.

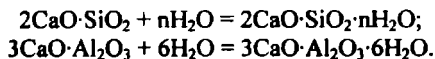
При соприкосновении новообразованных клинкерных минералов и старых клинкерных минералов с водой происходит гидратация и гидролиз. Например, трехкальциевый силикат после гидролиза и гидратации образует два новых соединения – гидросиликат кальция и гидроксид кальция по реакции



Четырехкальциевый алюмоферрит при действии на него воды гидролизуеться по реакции



Двухкальциевый силикат и трехкальциевый алюминат только гидратируются, образуя соответственно гидросиликат и гидроалюминат кальция:



Вновь образованный клинкерный минерал однокальциевый алюминат гидратируется по реакции



Образующееся гидратное соединение $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ является главной составной частью затвердевшего клинкерного минерала. При твердении клинкерные минералы выделяют значительное количество тепла.

Гидратные соединения, обладая сравнительно плохой растворимостью (особенно гидросиликат кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$), быстро насыщают раствор. Через определенное время, в момент полного насыщения раствора, выделяющиеся гидратные соединения уже не растворяются, а находятся в состоянии коллоидного раздробления, чему способствует фосфорная кислота, содержащаяся в составе добавки фосфоросодержащего материала (например, суперфосфата). Поскольку в составе клинкерных минералов недостаточно извести для соединения кремнезема и других инертных минералов, то следует ввести активные реагенты, которые могли бы образовывать, кроме клинкерных минералов, водонерастворимые соединения. Такими добавками могут быть фосфоросодержащие материалы.

Следует отметить, что лишние молекулы воды поглощаются клинкерными минералами, уменьшая количество свободной воды и увеличивая склеивающую способность смеси.

Более устойчивые в коллоидном состоянии гидроокись кальция $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ и трехкальциевый алюминат $[3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ постепенно переходят в устойчивое кристаллическое состояние, срастаясь вокруг гипса. Образованию кристаллов способствуют добавки хлористого кальция CaCl_2 , кремнефтористого натрия Na_2SiF_6 , кремнефтористого магния MgSiF_6 или сульфата магния MgSO_4 .

Поскольку клинкерные минералы портландцемента и извести, введенные в состав смеси отвалной породы, в количественном отношении не могут полностью охватить инертные минералы и образовать твердеющие материалы, то приходится использовать активные добавки, способные вступать в химические реакции с этими минералами. Такими добавками могут быть фосфоросодержащие вещества: фосфорная кислота техническая и низкосортная

(термическая и экстракционная), тройной и двойной суперфосфаты, простой суперфосфат, преципитат, фосфорнокислый натрий, фосфоритная мука, томасшлаки, термические фосфаты и т. д. Химическая активность этих веществ как вяжущих снижается в направлении от первого к последнему. Наиболее эффективны фосфоросодержащие реагенты: пятиокись фосфора (фосфорный ангидрид P_2O_5) и орторомбический фосфорный ангидрид.

Измельченная в муку отвальная порода при увлажнении превращается в комок и вода вовнутрь не поступает. Фосфорная кислота поглощается комками отвальной породы, фосфат-ионы расщепляют комки и проникают в них. Поглощение фосфат-ионов измельченной мукой отвальной породы способствует соединению окислов алюминия, железа, магния, калия, натрия, кальция и образованию полиминерального комплекса – водоустойчивого соединения в виде фосфатов этих элементов.

При увлажнении смеси, имеющей в своем составе фосфоросодержащие материалы, образуется фосфорная кислота. Перешедшая в раствор кислота вступает во взаимодействие со сложной системой окислов отвальной породы.

В связи с этим развивается непрерывный процесс химического поглощения свободной фосфорной кислоты и происходит первичная нейтрализация H_3PO_4 .

Из всех фосфоросодержащих материалов наиболее дешевыми и доступными являются простые или аммонированные суперфосфаты, которые широко применяются как удобрения. Поэтому они использовались при проведении экспериментальных исследований по получению безобжигового вяжущего в качестве добавок.

В состав простого суперфосфата входят следующие компоненты:

двуводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	50...55 %;
гидрокальций фосфат $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$	30...40 %;
свободная фосфорная кислота H_3PO_4	5...7 %;
остаток, не разлагаемый кислотами	10...13 %;
нерастворимые в воде фосфаты $AlPO_4, FePO_4$	1...2 %.

При увлажнении смеси эти химические соединения простого суперфосфата способны переходить в той или иной мере в раствор, что способствует их взаимодействию с дисперсной фазой, а также с мелкими и крупными заполнителями бетона и раствора.

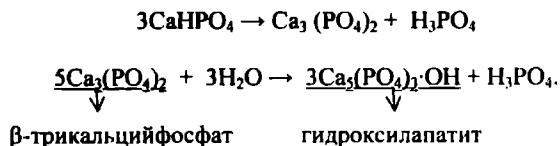
В простом суперфосфате содержится около 17...20 % водорастворимых форм P_2O_5 , в двойном суперфосфате их содержание доходит до 40...45 %, что в 2...3 раза повышает его эффективность по сравнению с простым.

При внесении суперфосфата в состав смеси вначале происходит растворение в его жидкой фазе свободной фосфорной кислоты и монокальцийфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$ за счет введенной в состав отвальной породы

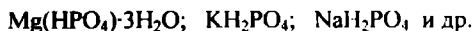
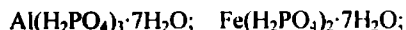
известни. Перешедший в смесь раствор H_3PO_4 нейтрализуется равновесными реакциями и образует преципитат:



После нейтрализации почти всей H_3PO_4 происходит ретроградация преципитата, вследствие чего последовательно образуются труднорастворимый β -трикальцийфосфат и гидроксилapatит [5]:



В составе отвалной породы имеются окислы Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O и др. В связи с этим развивается непрерывный процесс химического поглощения свободной фосфорной кислоты и происходит нейтрализация H_3PO_4 . Вначале образуются одно- и двузамещенные кислые фосфаты в виде



Одновременно с нейтрализацией фосфорной кислоты и образованием перечисленных кислых солей происходит расщепление таких минералов, как ожелезненные глинистые агрегаты, иллиты, лимониты, кальциты, алевроиты, сланцевые аргиллиты и т.д.

Таким образом, по мере завершения первичной нейтрализации свободной фосфорной кислоты начинают развиваться процессы ее вторичной нейтрализации, обусловленные ретроградацией кислых фосфатов. Кислые фосфаты по мере уменьшения концентрации кислоты переходят в водорастворимые соединения.

Например, однозамещенный фосфат железа и двузамещенный фосфат алюминия переходят в стабильные соли согласно реакциям



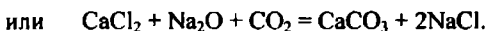
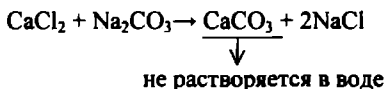
Аналогично этому происходит ретроградация и других кислых фосфатов.

Процессы вторичной нейтрализации и ретроградации фосфорной кислоты при добавлении суперфосфата протекают до тех пор, пока все кислые соли не перейдут в стабильные соединения.

Развитию и завершению этих процессов способствует гидролиз вяжущей смеси из отвальной породы угледобычи. В результате гидролиза окислы железа и алюминия, соединяясь с фосфорной кислотой, образуют минералы типа бераунита $4\text{FePO}_4 \cdot 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и вавелита $4\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, обладающие вяжущей способностью.

Благодаря введению в состав таких добавок, как клинкерные минералы портландцемента, известь, двуводный гипс и суперфосфат многие свободные окислы химически соединяются в виде водонерастворимых минералов. Однако остается еще определенное количество инертных окислов в свободном виде, которые из-за нехватки активных реагентов не могут образовать минералы. Поэтому необходимо в состав смеси ввести более активные реагенты. В качестве таких реагентов могут использоваться хлористый кальций CaCl_2 , кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 , кремнефтористый магний MgSiF_6 , сульфат магния MgSO_4 и др.

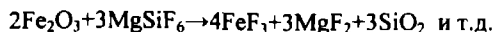
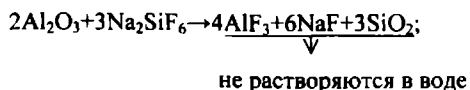
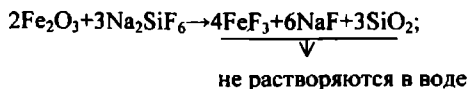
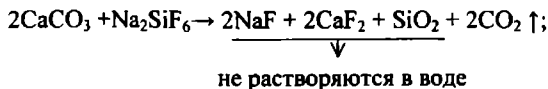
Присутствие в составе смеси хлористого кальция обеспечит начало химических реакций слабых солей:



Как видно из реакции, хлористый кальций, соединяясь со щелочными окислами, образует водонерастворимый карбонат кальция.

Такая же химическая реакция происходит при добавлении MgSO_4 , увеличивающего активность вяжущего на 30...40 %.

Как влияют кремнефтористый магний или натрий на химические реакции с окислами, содержащимися в составе смеси, видно из следующих реакций:



Кремнефтористый натрий или магний увеличивают прочность бетона на 40...50 %. Как видно из химических реакций, добавленные реагенты активизируют инертные минералы и позволяют получить водоэрастворимые продукты, увеличивающие прочность и долговечность смеси.

1. ГОСТ 101178-85. Клинкерные минералы портландцемента.
2. ГОСТ 4013-17. Природный двухводный гипс.
3. ГОСТ 9179-77. Строительная известь.
4. ГОСТ 125-79. Фосфогипс.
5. ГОСТ 4460-77. Кальций хлористый безводный.
6. ГОСТ 10834-64. Гидрофобизирующие кремний органические жидкости ГЖЖ-94.
7. ТУ-113-08-0209.431119-91. Суперфосфат гранулированный.

УДК 622.231

ВПЛИВ ТИПІВ ПАЛЬНОГО ТА ІНІЦІАТОРА НА БЕЗПЕКУ І СТАБІЛЬНІСТЬ ВИБУХОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ САЛЕТРОЛУ

А. Воєводка, докт.-інж. (Сілезький технічний університет, РП)

Дан анализ свойств углеводородного топлива на взрывные параметры салетрола (смеси аммиачной селитры с дизельным топливом). Определена степень поглощения дизельного топлива аммиачной селитрой во времени и установлены регрессионные уравнения зависимости скорости детонации от выбранных технологических факторов.

Салетрол широко застосовується у гірничій промисловості Польщі. У склад цих гетерогенних двокомпонентних сумішей входять пориста гранульована аміачна селітра (АС) та вуглеводневий носій, найчастіше дизельне пальне (ДП). Салетрол не є оптимальною вибуховою речовиною з огляду на його низьку в'язкість і надто велику пружність вуглеводневих пар. Перший недолік призводить до нестабільності складу салетролу і пов'язаного з цим погіршення вибухових властивостей аж до припинення вибухового перетворення; спостерігається також зростання токсичності вибухових газів. В той же час висока пружність вуглеводневих пар загрожує здоров'ю виробників та користувачів цієї ВР.