ГЕОМЕХАНИКА

УДК 624.131.5

Д.И. Рудковский, С.М. Простов, А.В. Покатилов

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭХЗ

Технология двухрастворного электрохимического закрепления (ЭХЗ) неустойчивых глинистых грунтов, включающая последовательную обработку массива «жидким стеклом» и хлористым кальцием, не получила достаточного распространения. Одна из основных причин этого, наряду с повышенной трудоемкостью двухстадийного технологического процесса, состоит в том, что конечная прочность и водостойкость закрепленного грунта в ряде случаев оказывается недостаточной для эффективного ведения горно-строительных работ [1]. Одним из путей совершенствования технологии ЭХЗ является применение однорастворных схем с образованием в массиве после его обработки гелеобразных вяжущих составов. В данной работе рассмотрены физические свойства гелей на основе кремнефтористоводородной кислоты.

Существует несколько способов получения кремнефтористоводородной кислоты. Комплексное соединение H_2SiF_6 образуется либо во время гидролиза SiF_4 водяным паром при температурах до 600 – 800°С в соответствии с реакцией:

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2 \cdot 2H_2O\,, \quad (1)$$

либо при растворении SiF_4 в плавиковой кислоте:

$$2HF + SiF_4 = H_2SiF_6\,. \quad (2)$$

Как химический реагент кремнефтористоводородная кислота выделяется из концентрированных водных растворов в виде бесцветных кристаллов, в парах она сильно диссоциирована на HF и SiF_4.

В результате взаимодействия кремнефтористоводородной кислоты с растворами натрия наблюдается выделение кристаллов Na_2SiF_6 и геля кремневой кислоты. Кремнефторид натрия применяется в следующих областях техники: как сырье для получения кремния; в качестве «флюата» для покраски цемента, бетона или искусственных камней, что делает их поверхность менее водопроницаемой, механически и химически более устойчивой; может быть использован как добавка для повышения содержания фтора в питьевой воде. Гель кремневой кислоты после промывки и высушивания может быть использован как добавка к стекольным и цементным шихтам, к резиновым смесям или как теплоизоляционный материал.

Процесс получения кремнегеля из кремнефтористоводородной кислоты путем добавления соляной кислоты описан в литературе достаточно подробно, поэтому отметим лишь наиболее важные моменты. В результате протекания реакции

$$H_2SiF_6 + 2NaCl = Na_2SiF_6 + 2HCl \quad (3)$$

образуется гель кремневой кислоты в количестве 20% от веса Na_2SiF_6. Вязкость полученной массы зависит от количества добавленного $NaCl$. Свежий гель кремневой кислоты очень подвижен, а в результате его сушки образуется твердое тело, которое возможно размолоть до тонкодисперсного состояния. Полученное вещество инертно, химически и биологически безвредно, имеет высокую механическую прочность по отношению к истиранию и раздавливанию, взрыво- и пожаробезопасно.

Упоминание о возможности применения силикатных растворов, в состав которых входит кремнефтористоводородная кислота, для проведения химического закрепления глинистых грунтов с коэффициентом фильтрации менее 10^{-6} м/с приводится в монографии [2]. Применение подобных рецептур обусловлено широкой доступностью компонентов растворов и возможностью достаточно точно контролировать скорость протекания реакции. Невозможность использования рецептуры, описываемой реакцией (3), обусловлена тем, что гель образуется практически мгновенно и является побочным продуктом протекания реакции.

Наибольшее количество кремнегеля по отношению к массе исходных компонентов образуется в результате окислительно–восстановительной реакции

$$H_2SiF_6 + Na_2SiO_3 = Na_2SiF_6 + H_2SiO_3\,. \quad (4)$$

Гель, инъецированный в глинистый массив, в процессе затвердевания совместно с частицами грунта образует монолит, не подверженный воздействию на него воды, и как результат обеспечивает более высокие физико-механические свойства массива. Для более полного проникновения раствора и отвода из массива воды используется воздействие на грунт токов высоких плотностей.

В опубликованных ранее результатах исследований было частично рассмотрено поведение дисперсной системы, состоящей из кремнефтори-

стоводородной кислоты и раствора «жидкого стекла». Процессы коагуляции, происходящие при взаимодействии компонентов, ведут к увеличению вязкости, изменению химического состава гомогенного раствора.

Комплекс физических свойств однорастворного состава был исследован в лаборатории при нормальных условиях и комнатной температуре. Для проведения опытов по определению раствора с оптимальной концентрацией компонентов использовались кремнефтористоводородная кислота с плотностью $\rho_н$ = 1,439 г/см^3 и "жидкое стекло" с плотностью ρ_c = 1,465 г/см^3. В экспериментах использовались следующие плотности растворов: Na_2SiO_3 – ρ_c = 1,04; 1,06; 1,08 г/см^3; H_2SiF_6 – $\rho_н$ =1,02; 1,03; 1,037; 1,045; 1,054 г/см^3. Использовались три объемных соотношения кислоты и "жидкого стекла" $V_н/V_c$ – 0,09; 0,10; 0,12.

Установлено, что время гелеобразования T зависит от объемного соотношения кислоты и "жидкого стекла" $V_н/V_c$ и их концентрации. С увеличением относительного объемного соотношения кислоты $V_н/V_c$ время гелеобразования T снижается.

Для диапазона $V_н/V_c$ = 0,09÷0,12, путем статистической обработки получено корреляционное уравнение

$$T = T_0\, exp\left\{-K_1\left[\frac{V_к}{V_с}-\left(\frac{V_к}{V_с}\right)_0\right]\right\}, \qquad (5)$$

где T_0 , K_1 – постоянные; $(V_н/V_c)_0$ – начальное объемное отношение.

Величина постоянной K_1 возрастает с увеличением плотности "жидкого стекла" ρ_c и изменяется в диапазоне 0,25÷102,5.

Величина T_0 изменяется монотонно при вариациях плотностей компонентов $\rho_н$ и ρ_c (рис. 1).

Поскольку при протекании токов большой плотности при ЭХЗ происходит нагревание породы в приэлектродных областях, было изучено влияние температуры на изменение времени гелеобразования силикатных растворов. Для этого пробы растворов выдерживались в специальных сосудах с горячей водой при температуре t^o = 25÷50°С. Полученная экспериментальная зависимость описывается уравнением

$$\frac{T}{T_0} = exp\left[-K_2\left(t^\circ - t_0^o\right)\right], \qquad (6)$$

где K_2 – постоянная, град$^{-1}$; t_0^o – начальная температура, °С .

Числовые значения параметров зависимости (6) для указанного диапазона температур составили: t_0^o = 25°С, K_2 =0,034 град$^{-1}$.

Для изучения вязкости растворов применялся программируемый вискозиметр LVDV-II+Pro компании Brookfield, предназначенный для измерения вязкости жидкостей при заданных скоростях сдвига и проведения реологических исследований неньютоновских систем.

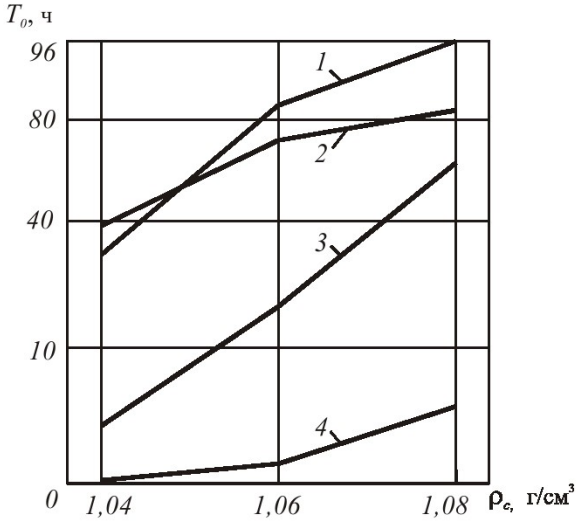


Рис. 1. Зависимость начального времени гелеобразования T_0 от плотностей $\rho_н$ и ρ_c компонентов укрепляющего раствора:
1 – $\rho_н$ =1,030г/см^3; 2 – 1,037 г/см^3; 3 – 1,045 г/см^3; 4 – 1,054 г/см^3

Обработка данных производилась прикладной программой "Wingather V 2.5". Анализ полученных данных осуществлялся с помощью двух математических моделей, применимых для неньютоновских систем: Бингама, представляющей собой комбинацию параллельно соединенных вязкого и пластичного элементов, описываемую уравнением (7), и степенной (8):

$$\tau - \tau_0 = \mu_{стр}\dot{\gamma}; \qquad (7)$$

$$\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_0} = \sqrt{\mu_{стр}\dot{\gamma}}\,, \qquad (8)$$

где τ – напряжение сдвига; τ_0 – предельное напряжение сдвига; $\mu_{стр}$ – структурная вязкость; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

В качестве исследуемых приняты три основные концентрации раствора кремнефтористоводородной кислоты и "жидкого стекла". Полученные результаты представлены в графической форме на рис. 2.

Из графиков следует, что изменение вязкости раствора $\mu_{стр}$ с течением времени t происходит монотонно по закону, близкому к линейному. При приближении к моменту гелеобразования вязкость достигала значения 9–10 мПа·с, после чего ее нарастание происходило слишком интенсивно, движение жидкости не успевало установиться, и соответственно резко падала достоверность полу-

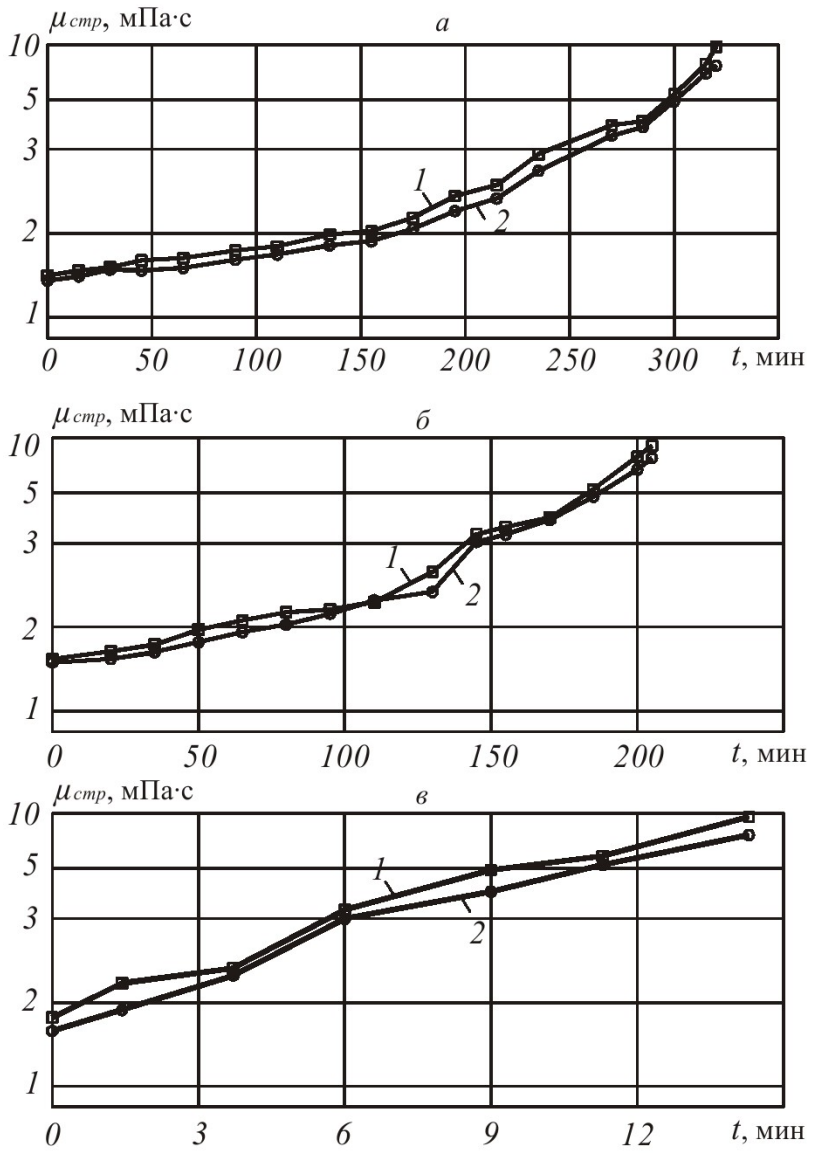


Рис. 2. Графики зависимости структурной вязкости силикатного раствора $\mu_{стр}$ от времени t гелеобразования для $\rho_н$ = 1,037 г/см^3, $\rho_с$ = 1,06 г/см^3, $V_н/V_с$ = 0,1(а); $\rho_н$ = 1,045 г/см^3, $\rho_с$ = 1,06 г/см^3, $V_н/V_с$ = 0,1 (б); $\rho_н$ = 1,054 г/см^3, $\rho_с$ = 1,06 г/см^3, $V_н/V_с$ = 0,11 (в):
1 – степенная модель; 2 – модель Бингама

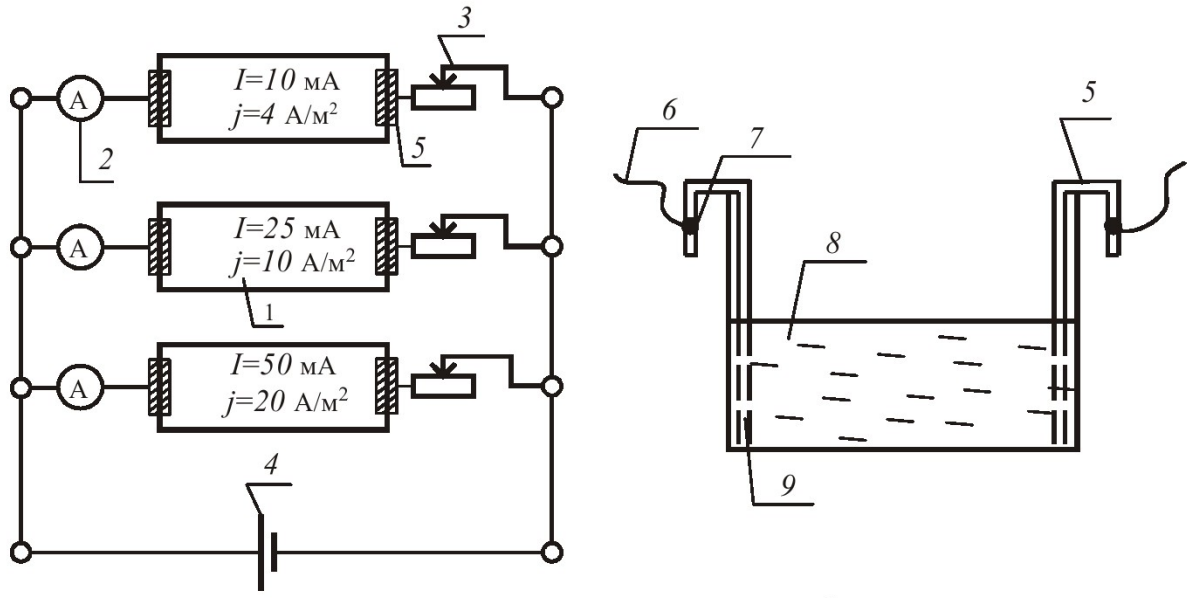
чаемых результатов.

Заключительным этапом исследования стало изучение влияния на процессы гелеобразования плотности токов, протекающих в грунте при ЭХЗ, в заданном диапазоне плотностей. Согласно ранее проведенным исследованиям, изложенным в [3], при двухрастворных схемах она не должна быть выше 6-10 А/м^2, иначе произойдет нагревание грунта. При однорастворном методе ЭХЗ назначают повышенную плотность тока до 20÷25 А/м^2 с целью интенсификации процессов закрепления.

Принципиальная схема установки, использованной для установления влияния плотности токов на время гелеобразования, представлена на рис. 3. Для обеспечения точности эксперимента каждый из трех принятых растворов исследовался отдельно. Получение каждого раствора осуществлялось в отдельных емкостях, из которых он разливался по ячейкам равного объема. Для подачи тока применялись пластинчатые электроды с рабочей поверхностью 5×5 см, изготовленные из стали (рис. 3). К электродам были подключены последовательно амперметры и переменные сопротивления, благодаря чему ток *I* в каждой цепи не менялся, и плотность тока *j* в течение всего опыта оставалась постоянной.

Момент образования геля, сопровождаемый образованием вязкой и однородной массы, фиксировался визуально.

Результаты исследований приведены на рис. 4. Статистическая обработка позволила получить корреляционные уравнения, описывающие харак-



а *б*

Рис. 3. Схема установки по изучению влияния плотности тока на время гелеобразования раствора кремнефтористоводородной кислоты и «жидкого стекла» при различных плотностях и объемных концентрациях (а) и конструкция измерительной ячейки (б)

1 – ячейка с раствором; 2 – амперметр; 3 – переменное сопротивление; 4 – источник постоянного тока (12 В); 5 – электрод; 6 – токоподводящий провод; 7 – пайка; 8 – раствор; 9 – рабочая поверхность электрода

тер влияния плотности тока на скорость гелеобразования, причем процесс может быть описан экспоненциальной и линейной зависимостями:

$$T = T_0\, exp(K_3 j), \qquad (9)$$

$$T = T_0 + K_3 j\,, \qquad (10)$$

где T_0, $K_з$ – постоянные; j – плотность тока, мА.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных приведены в таблице.

Результаты проведенных исследований факторов, влияющих на процессы гелеобразования растворов для одностадийного ЭХЗ, необходимо учитывать при анализе процессов, проходящих в грунте во время его обработки. Основные факторы, влияющие на результаты однорастворного ЭХЗ, представлены на рис. 5.

Как следует из схемы, основным фактором, влияющим на качество электрохимической обработки глинистых грунтов, является радиус проникновения раствора. В свою очередь на этот радиус основное влияние оказывают скорость гелеобразования силикатных растворов, плотность и объемное соотношение входящих в их состав компонентов. Для проведения ЭХЗ необходимо выбирать раствор в зависимости от имеющихся производственных условий. Применение различных плотностей компонентов раствора при любых соотношениях позволяет проводить обработку грунта в заданные сроки. При плотности тока $j >$ 40 А/м^2 влияние режима обработки на время гелеобразования практически прекращается.

Чем меньше время гелеобразования, тем меньше будет радиус проникновения раствора в массив, но при увеличении плотности тока эта негативная сторона может быть компенсирована.

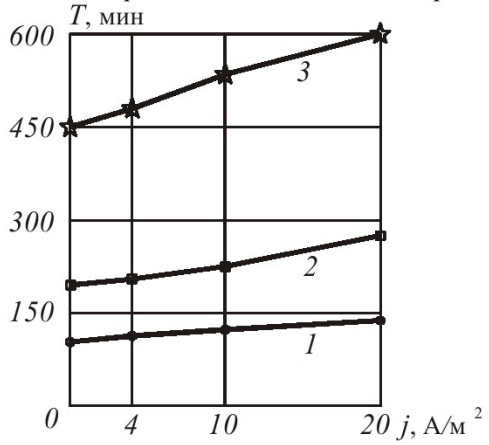


Рис. 4. Зависимость времени гелеобразования T от плотности тока j, для следующих растворов:

1 – ρ_c =1,040 г/см^3, $\rho_н$ =1,037 г/см^3, $V_н/V_c$ = 0,12;

2 – ρ_c =1,040 г/см^3, $\rho_н$ =1,045 г/см^3, $V_н/V_c$ = 0,09;

3 – ρ_c =1,080 г/см^3, $\rho_н$ =1,037 г/см^3, $V_н/V_c$ = 0,12

Вязкость раствора кремнефтористоводородной кислоты и «жидкого стекла» во время обработки должна быть близка к вязкости воды для лучшего проникновения раствора в грунт, поэтому необходимо использовать компоненты с наименьшей вязкостью. При назначении плотностей токов обработки массива грунта необходимо учитывать возможность нагрева обрабатываемого грунта, что ведет к снижению скорости протека-

ния реакции.

Повышенная плотность тока до 40 А/м^2 увеличивает время гелеобразования, но при этом интенсифицирует насыщение грунта раствором.

Таблица. Параметры статистических зависимостей (9), (10)

Номер уравнения	$\rho_н$, г/см^3	ρ_c, г/см^3	$V_н/V_c$	Параметры уравнений				
				T_0, ч	$K_з$	Теснота связи	Критерий надежности	Доверительный интервал, ч
9	1,037	1,04	0,12	105,12	0,00566	0,990	9,86	2,596
10				104,74	0,68282	0,995	13,49	1,906
9		1,08		453,88	0,00578	0,994	12,60	9,016
10				451,94	3,02643	0,997	18,74	6,080
9	1,045	1,04	0,09	192,40	0,00695	0,996	15,67	3,917
10				190,55	1,621	0,991	10,22	5,970

Рис. 5. Факторы, влияющие на конечные эксплуатационные характеристики грунта при одностадийном ЭХЗ: 1 – физико-химические параметры закрепляющего раствора; 2 – режим обработки; 3 – промежуточные параметры зоны обработки; 4 – конечные эксплуатационные характеристики грунта

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Покатилов, А. В.* Изучение влияния концентрации укрепляющего раствора на интенсивность процессов электрохимического закрепления грунтов / А. В. Покатилов, С. М. Простов // Строительство и эксплуатация угольных шахт и городских подземных сооружений: Материалы IV Российско-Китайского симпозиума. – Кемерово, 2006. – С. 238–244.

2. *Хямяляйнен, В. А*. Физико-химическое укрепление пород при сооружении выработок / В. А. Хямяляйнен, В. И. Митраков, П.С. Сыркин – М.: Недра, 1996. – 352 с.

3. *Жинкин, Г. Н.* Электрохимическое закрепление грунтов в строительстве. – Л.–М. : Стройиздат, 1966. – 176 с.

Авторы статьи:

Рудковский
Дмитрий Игоревич
- ассистент каф. строительного производства и экспертизы недвижимости КузГТУ.
Тел. 8-3842-58-35-94

Простов
Сергей Михайлович
- докт. техн. наук, проф. каф. теоретической и геотехнической механики .
Тел. 8-3842-58-10-56

Покатилов
Андрей Владимирович
- канд. техн. наук, доц. каф. строительного производства и экспертизы недвижимости КузГТУ.
Тел. 8-3842-58-35-94