



УКРАЇНА

(19) UA (11) 87795 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
C04B 28/26 (2009.01)  
E01C 21/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

### (54) РІДКОСКЛЯНА КОМПОЗИЦІЯ

1

(21) а200811931

(22) 07.10.2008

(24) 10.08.2009

(46) 10.08.2009, Бюл.№ 15, 2009 р.

(72) ПЛУГІН АНДРІЙ АРКАДІЙОВИЧ, ПЛУГІН АРКАДІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, ГЕРАСИМЕНКО ОЛЕГ СТЕПАНОВИЧ, ТРИКОЗ ЛЮДМИЛА ВІКТОРІВНА, МІРОШНІЧЕНКО СЕРГІЙ ВАЛЕРІЙОВИЧ, КАЛІНІН ОЛЕГ АНАТОЛІЙОВИЧ, ПЛУГІН ДМИТРО АРТУРОВИЧ, ДУДІН ОЛЕКСІЙ АРКАДІЙОВИЧ, ЛЮТИЙ ВІТАЛІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ, ПЛУГІН ОЛЕКСІЙ АНДРІЙОВИЧ

(73) УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

(56) UA 60343 C2, 15.10.2003

RU 2035544 C1, 20.05.1995

RU 2206659 C2, 20.06.2003

2

EP 0345364 A1, 13.12.1989

EP 0100656 A2, 15.02.1984

US 5820302 A, 13.10.1998

US 20070258768 A1, 08.11.2007

JP 08026795 A, 30.01.1996

(57) Рідкоскляна композиція, яка містить рідке скло і кремнефтористоводневу кислоту підвищеної щільності, яка відрізняється тим, що додатково містить добавку суперпластифікатора С-3 в кількості 7-9 мас. % від кількості рідкого скла за сухою речовиною, яку введено додаванням тонкого струменя у водний розчин рідкого скла щільністю 1200-1300 кг/м<sup>3</sup> з безперервним перемішуванням до однорідного розчину та подальшим змішуванням до однорідності з водним розчином кремнефтористоводневої кислоти щільністю 1070-1090 кг/м<sup>3</sup> в об'ємному співвідношенні 1:(0,10-0,12).

Вінахід відноситься до складів для укріплення слабких водонасичених ґрунтів способом силікатизації при будівництві, реконструкції та ремонті будівель і споруд та ґрунтується на застосуванні уявлень про електрогетерогенне твердіння в'язучих [Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.11. - К.: ИКХХВ АН Украины, 1989. - 282с.].

Відомо рідкоскляний склад для силікатизації слабких ґрунтів, який складається з рідкого скла і прискорювача твердіння - кислоти, та має досить високу міцність при стиску (близько 5МПа) [Соколов В. Е. Химическое закрепление грунтов. - М.: Стройиздат, 1980. - 119с.].

Ці ознаки співпадають з істотними ознаками вінаходу, який заявляється. Крім того, як прискорювач твердіння в ньому використовується кремнекислота у вигляді Si(OH)<sub>4</sub>. Недоліком цього складу є його низька водостійкість.

Згідно з теорією електрогетерогенного твердіння достатньо висока міцність складу зумовлена виникненням продуктів твердіння (структуруотво-

рюючих елементів) з протилежними електроповерхневими потенціалами (зарядами).

Електроповерхневий  $\Psi^0$  і рівноважний електроповерхневий  $\Psi^P$  (при рН=12 - відповідає лужності рідкого скла) потенціали структурних елементів визначаються за методикою, викладеною в [Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.11. - К.: ИКХХВ АН Украины, 1989. - 282с.]. Для малорозчинного силікату натрію Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> вони дорівнюють:

$$\Psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 = -\frac{4,02 \cdot 2 - 1,23 + 1,44 \cdot 3}{6} = 0,83\text{В}$$

$$\Psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 = 0,83 - 0,059 \cdot 12 = 0,83 - 0,059 \cdot 12 = 0,12\text{В}$$

Таким же чином визначено потенціали для H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> і Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, табл. 1.

(19) UA (11) 87795 (13) C2

Таблиця 1

Електроповерхневий  $\Psi^0$  і рівноважний електроповерхневий  $\Psi^P$   
потенціали структурних елементів композиції з рідкого скла і кремнієвої кислоти

Структурні елементи	Величина $\Psi^0$ , В	Величина $\Psi^P$ , В
Силікат натрію $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\Psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 = 0,83\text{В}$	$\Psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^P = 0,12\text{В}$
Кремнекислота $\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\Psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^0 = -0,115\text{В}$	$\Psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,89\text{В}$

Як бачимо, структурні елементи, які виникають під час твердіння рідкого скла з кремнієвою кислотою, мають такі рівноважні електроповерхневі потенціали: гель кремнекислоти  $\Psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,89\text{В}$ ,

силікат натрію  $\Psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^P = 0,12\text{В}$ . Виникнення протилежно заряджених структурних елементів призводить до виникнення достатньо міцних електрогетерогенних контактів ЕГК між ними. Однак, різниця абсолютних величин потенціалів (невисокий силікату натрію  $\Psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^P = 0,12\text{В}$  і суттєво

великий кремнекислоти  $\Psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,89\text{В}$ ) не дозволяє реалізуватися повністю механізму взаємної коагуляції, у результаті чого кількість слабких неводостійких електрогетерогенних (однойменно

заряджених) контактів переважає над кількістю досить міцних водостійких ЕГК. У зв'язку з цим у воді переважають за кількістю електрогетерогенні контакти розсуваються нею, і склад стає неводостійким.

Відомо рідкоскляний склад для силікатизації слабких ґрунтів, що складається з рідкого скла і отверджувача, та який має достатньо високу міцність і водостійкість [Соколов В. Е. Химическое закрепление грунтов. - М.: Стройиздат, 1980. - 119с.]. Ці ознаки співпадають з істотними ознаками винаходу, який заявляється. Крім того, як отверджувач в ньому використовується кремнефтористий натрій  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Недоліком цього складу є його невисока проникаюча здатність у дрібні піски.

На відміну від складу з кремнекислотою він має досить високий позитивний потенціал гідроксиду натрію  $\text{NaOH}$   $\Psi_{\text{NaOH}}^P = 1,18\text{В}$ , табл. 2.

Таблиця 2

Електроповерхневий  $\Psi^0$  і рівноважний електроповерхневий  $\Psi^P$   
потенціали структурних елементів композиції з рідкого скла і кремнефтористого натрію

Структурні елементи	Величина $\Psi^0$ , В	Величина $\Psi^P$ , В
Кремнефтористий натрій $\text{Na}_2\text{SiF}_6$	$\Psi_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^0 = -2,27\text{В}$	$\Psi_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^P = -2,27\text{В}$
Фторид натрію $\text{NaF}$	$\Psi_{\text{NaF}}^0 = -0,43\text{В}$	$\Psi_{\text{NaF}}^P = -0,43\text{В}$
Кремнегель $\text{Si}(\text{OH})_4$	$\Psi_{\text{Si}(\text{OH})_4}^0 = -0,43$	$\Psi_{\text{Si}(\text{OH})_4}^P = -0,43$
Гідроксид натрію $\text{NaOH}$	$\Psi_{\text{NaOH}}^0 = 1,89\text{В}$	$\Psi_{\text{NaOH}}^P = 1,18\text{В}$

Це забезпечує значну кількість міцних та водостійких контактів, що забезпечує достатньо високу міцність і водостійкість затверділого складу. Однак, кремнефтористий натрій малорозчинний та знаходиться у порошкоподібному стані, що обмежує його проникаючу здатність через досить високу крупність зерен. Крім того, швидке утворення гідроксиду натрію збільшує в'язкість складу і також знижує його проникаючу здатність.

Відомо також рідкоскляний склад для міцного закріплення піщаних ґрунтів силікатизацією, який складається з рідкого скла і отверджувача, та який має достатньо високі міцність 5,0-6,0МПа, водонепроникність і водостійкість закріплених пісків. Ці ознаки співпадають з істотними ознаками винаходу, який заявляється.

Крім того, у даному складі як отверджувач використовується розчин хлористого кальцію  $\text{Ca}(\text{Cl})_2$

з щільністю 1,26-1,28г/см<sup>3</sup> (дворозчинна силікатизація) [Соколов В. Е. Химическое закрепление грунтов. - М.: Стройиздат, 1980. - 119с.].

Основним недоліком відомого рідкоскляного складу є неможливість застосування його для закріплення дрібних та пилюватих пісків. Міцність закріплених пісків при одноосьовому стиску досягає 2-4МПа. На міцність закріплення впливає величина модуля силікатного розчину (відношення кількості грам-молекул кремнезему до кількості грам-молекул оксиду натрію  $M_0 = n\text{SiO}_2/m\text{Na}_2\text{O}$ ). Низькомодульні розчини з  $M_0 \approx 1$  не забезпечують міцного закріплення пісків, у розчинах з  $M_0 = 2,7-3$  міцність досягає максимального значення, а модуль  $M_0 > 3$  знижує міцність закріплення пісків. У останньому випадку зниження міцності закріпленого піску пояснюється значним збільшенням в'язкості розчину, яка обмежує радіус закріплення.

Міцність і водостійкість цього відомого рідко-скляного складу та закріплених ним ґрунтів, а також неможливість його застосування для дрібних та пилюватих пісків зумовлені раннім виникненням структурних елементів з позитивним рівноважним

електроповерхневим потенціалом  $\Psi^P$ , табл. 3, а, отже, міцних електрогетерогенних контактів.

Таблиця 3

Електроповерхневий  $\Psi^0$  і рівноважний електроповерхневий  $\Psi^P$  потенціали структурних елементів композиції з рідкого скла і хлористого кальцію

Структурні елементи	Величина $\Psi^0$ , В	Величина $\Psi^P$ , В
Гідросилікат кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\Psi_{\text{CS}_n\text{H}_m}^0 = 0,29$	$\Psi_{\text{CS}_n\text{H}_m}^P = -0,37$
Кремнегель $\text{Si}(\text{OH})_4$	$\Psi_{\text{Si}(\text{OH})_4}^0 = -0,43\text{В}$	$\Psi_{\text{NaF}}^P = -0,43$
Гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\Psi_{\text{NaOH}}^P = 1,24\text{В}$	$\Psi_{\text{NaOH}}^P = 0,54\text{В}$

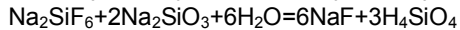
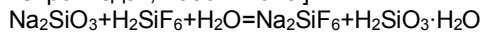
Найбільш близьким за технічною сутністю до рідкоскляної композиції, яка заявляється, є рідко-скляний склад для однорозчинної силікатизації пісків, у тому числі дрібних та пилюватих, який складається з суміші розчинів рідкого скла і отверджувача - кремнефтористоводневої кислоти  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Ці ознаки співпадають з істотними ознаками винаходу, який заявляється.

Крім того, підвищена щільність складає  $1,3\text{г/см}^3$  для рідкого скла і  $1,13\text{г/см}^3$  для кремнефтористоводневої кислоти, а рідке скло і кремнефтористоводнева кислота приймаються в об'ємному співвідношенні 10:3 або 10:2,5. [Соколовим В. Е. Химическое закрепление грунтов. - М.: Стройиздат, 1980. - 119с.]

Позитивним у рідкоскляному складі-прототипі, що відповідає головній задачі способу, який заявляється, є його придатність для нагнітання у дрібні і пилюваті піски.

Недоліками рідкоскляного складу-прототипу є його невисока проникаюча здатність (глибина проникання) у дрібні піски, недостатньо висока міцність закріплених вологих ґрунтів та практично повна відсутність водостійкості у водонасичених ґрунтах.

Особливістю цього складу є великий вихід гелю кремнекислоти, що впливає із реакції взаємодії між рідким склом і кремнефтористоводневою кислотою, яка протікає у дві стадії [Ржаницын Б. А. Химическое закрепление грунтов в строительстве. - М.: Стройиздат, 1986. - 264с.]:



Друга реакція протікає сповільнено, що зумовлено поступовим розкладанням аніону  $\text{SiFe}_6^{2-}$ .

У результаті цих реакцій виникають структурні елементи: кремнефтористий натрій  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , фторид натрію  $\text{NaF}$  і кремнегелі  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , рівноважні електроповерхневі потенціали яких є негативними, відповідно,  $\Psi_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^P = -2,27\text{В}$ ;  $\Psi_{\text{NaF}}^P = -0,43$ ,

$\Psi_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^P = -2,27\text{В}$ , табл. 2, табл. 3.

Збільшена кількість кремнегелю пов'язана з додатковим виділенням кремнієвої кислоти при розкладанні  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , що відбувається на другій ста-

дії. При цьому відбувається зв'язування кремнегелем вільної води.

З урахуванням цього можна вивести, що причини, які перешкоджають досягненню очікуваного технічного результату в складі-прототипі, містяться у наступному:

- при нагнітанні рідкого скла у водонасичені дрібні піски (та інші ґрунти) попереду фронту нагнітання виникає потенціал течії, що перешкоджає потоку рідкого скла і обмежує глибину його проникання;

- у мікструктурі рідкого скла з кремнефтористоводневою кислотою як отверджувач усі структурні елементи мають однаковий (негативний) заряд поверхні частинок, що виключає можливість виникнення міцних і водостійких електрогетерогенних контактів.

Указані недоліки знижують ефективність застосування силікатизації дрібнопіщаних ґрунтів, здорожують вартість робіт з нагнітання у зв'язку з малим радіусом (малою глибиною) нагнітання і виключають можливість зміцнення слабких водонасичених ґрунтів.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення складу рідкого скла з кремнефтористоводневою кислотою (далі рідкоскляна композиція) для збільшення його проникаючої здатності, міцності і водостійкості при силікатизації водонасиченого дрібнопіщаного ґрунту.

Поставлена задача вирішується тим, що у склад для однорозчинної силікатизації, який містить розчини рідкого скла (силікату натрію) і кремнефтористоводневої кислоти збільшеної щільності ( $1200\text{-}1300\text{кг/м}^3$  для рідкого скла і  $1070\text{-}1090\text{ кг/м}^3$  для кремнефтористоводневої кислоти), уводять добавку типу С-3 (натрієва соль поліметиленаполінафталінсульфоїкислоти) в оптимальній кількості, яка дорівнює 7-9% за масою від кількості рідкого скла (за сухою речовиною), яку додають у водний розчин рідкого скла тонкою струминкою, безперервно перемішуючи не менше 30с, отриманий розчин змішують з водним розчином кремнефтористоводневої кислоти в об'ємному співвідношенні 1:(0,1÷0,12), після чого відразу починають нагнітання.

Указані вище ознаки винаходу, який заявляється, забезпечують досягнення технічного ре-

зультату, який полягає у значному збільшенні проникаючої здатності складу, міцності і водостійкості закріпленого водонасиченого дрібнопіщаного ґрунту.

Вміст у суміші добавки типу С-3 в оптимальній кількості, яка дорівнює 7-9% за масою від кількості рідкого скла (за сухою речовиною), забезпечує значне збільшення проникаючої здатності, міцності і водостійкості рідкоскляної суміші.

Приготування водних розчинів рідкого скла з добавкою С-3 щільністю 1200-1300кг/м<sup>3</sup> і кремнефтористоводневої кислоти щільністю 1070-1090кг/м<sup>3</sup> у співвідношенні 1:(0,11÷0,12) забезпечує повне зв'язування вільної води при збереженні достатнього для нагнітання часу тужавлення складу.

Поступове додавання тонкою струминкою порошкоподібного С-3 у водний розчин рідкого скла з безперервним перемішуванням не менше 30с забезпечує повне розчинення порошкоподібної добавки С-3 у воді.

Сутність винаходу пояснюється схемами і графіками, на яких зображено:

Фіг.1. Схема виникнення потенціалу течії Е, В, у дисперсній системі при її нагнітанні в капіляр, що утворений частинками піску;

Фіг.2. Визначення потенціалу течії при нагнітанні рідкоскляних складів у дрібний водонасичений пісок: а - пристрій для вимірювання різниці потенціалів; б - різниця потенціалів між електродами при нагнітанні рідкоскляних складів у водонасичений пісок;

Фіг.3. Структура натрієвої солі поліметаленполінафталінсульфокислоти (суперпластифікатора нафталінформальдегідного типу С-3) у порошкоподібному сухому стані (а) та у водневому розчині (б);

Фіг.4. Схема слабких електрогетерогенних контактів між однойменно зарядженими частинками рідкого скла (а) і частинками рідкого скла і добавки С-3 (б);

Фіг.5. Схема міцних електрогетерогенних контактів між частинками рідкого скла і частинкою С-3 з полярним шаром із диполей (а) і між протилежно зарядженими частинками (б);

Фіг.6. Змінення міцності при стиску R<sub>ст</sub>, МПа, рідкоскляної композиції від вмісту добавки С-3 при твердінні на повітрі (а) і у воді (б). Знизу вверх: 3, 7, 14 і 28 діб (а) і 7, 14 і 28 діб (б);

Фіг.7. Змінення умовної в'язкості t (с) рідкого скла від кількості добавки С-3, %;

Фіг.8. Вплив кількості кремнефтористоводневої кислоти H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> на строки тужавлення рідкого скла;

Фіг.9. Глибина нагнітання у дрібний пісок рідкого скла в залежності від вмісту добавки С-3 у ньому: а - вздовж розрізані трубки після нагнітання закріплюючого розчину; б - залежність глибини нагнітання від вмісту добавки С-3;

Фіг.10. Кінетика набирання міцності піском, закріпленим складом за прототипом (нижні криві) та рідкоскляною композицією, яка заявляється (верхні криві), при твердінні у повітрі (а) та у воді (б);

Фіг.11. Комплект деталей для нагнітання: а - ін'єктори і глухі ланки зі з'єднувальними муфтами;

б - загострені наконечники (уверху) і наголовник (унизу);

Фіг.12. Роботи із закріплення ґрунту рідкоскляною композицією, яка заявляється: а - нагнітання складу за допомогою ручного розчинонасоса; б - відбір зразків із підпірної стінки закріпленого ґрунту;

Фіг.13. Зразок керну із закріпленого рідкоскляною композицією, яка заявляється, дрібнопіщаного ґрунту (а) і вирізани із нього зразки для випробувань на міцність (б);

Фіг.14. Монумент, який було зведено на основі, ґрунти якої закріплені рідкоскляною композицією, яка заявляється.

ґрунтуючись на колоїдно-хімічних уявленнях про електрокінетичні явища в дисперсних системах, нами обґрунтовано, що основним фактором, який гальмує потік рідкого скла і, відповідно, зменшує глибину його проникання у водонасичений дрібний пісок, є потенціал течії U<sub>пт</sub>. Схема його виникнення показана на Фіг.1. Із цієї схеми видно, що рідке скло є дисперсною системою, яка складається з його частинок з подвійним електричним шаром ПЕШ, так що на поверхні частинок знаходяться негативно заряджені потенціалвизначальні іони (ОН<sup>-</sup>), а у воді - щільна (з адсорбованих протиіонів) і дифузна (з рухливих протиіонів) частини ПЕШ. Дисперсійним середовищем є вода. Під впливом тиску Р вода протікає з більш високою швидкістю, ніж частинки рідкого скла (через їх набагато більші розміри, ніж у молекул води), захоплюючи за собою гідратовані нею протиіони (катиони Na<sup>+</sup>) дифузної частини ПЕШ. При цьому на виході із трубки виникає надлишок позитивних протиіонів, а всередині трубки - надлишок негативних іонів, відповідно, виникає різниця потенціалів, яку називають потенціалом течії. Вона гальмує потік усіх протиіонів ПЕШ частинок рідкого скла, що еквівалентно зменшенню зовнішнього тиску Р, і, відповідно, зменшує глибину його проникнення у пісок.

Виникнення потенціалу течії при нагнітанні рідкого скла у водонасичений дрібний пісок доведено експериментально за допомогою пристрою, Фіг.2, а. Він складається з полімерної трубки діаметром D=32мм і довжиною L=1м, з'єднувальних шлангів та ручного розчинонасоса. У стінці трубки просвердлено з кроком 10см отвори діаметром приблизно 2мм, поверх яких намотана в два шари стрічка з матер'яної тканини, тобто улаштована матер'яна діафрагма.

Поряд з отворами на стінці трубки закріплено латунні електроди, за допомогою яких та вольтметра В7-16А вимірювали різницю потенціалів між крайнім правим електродом, що прийнято за нульовий, і попередніми електродами, які тільки в черговому отворі за електродом з'являлося рідке скло.

На Фіг.2, б, наведено графіки змінення різниці потенціалів між крайнім правим електродом і електродами перед ним, що виникає при нагнітанні крізь водонасичений пісок рідкого скла з отверджувачем (РС+Отв) та рідкого скла з отверджувачем і добавкою С-3 (РС+Отв+С-3). Як бачимо, у міру того, як проникає склад (РС+Отв), відразу виникає значна різниця потенціалів, що звернена

позитивним полюсом до потоку протиіонів (верхня крива на Фіг.2, б), яка і є потенціалом течії.

Збільшення проникаючої здатності рідкоскляної композиції, яка заявляється, забезпечується введенням у рідке скло добавки С-3. Основна частина молекул С-3 являє собою полімерну вуглеводневу основу нафталіну, яка має степінь конденсації  $n=2\div 17$ , Фіг.3, а [Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. - М: Стройиздат, 1986. - 277с.]. У водному розчині добавка С-3 перетворюється у негативно заряджені, набагато менші за розмірами, ніж частинки рідкого скла, органічні аніони (з поверхневими неорганічними

аніонами  $SO_3^-$ ), які утворилися при дисоціації у воді активних функціональних груп  $-SO_3Na$ . Протиіонами (з боку води) є катіони  $Na^+$ , Фіг.3, б.

При нагнітанні рідкого скла з отверджувачем і С-3 (РС+Отв+С-3) в електричному полі потенціалу течії виникає відоме у колоїдній хімії електрокінетичне явище - електрофорез, у даному випадку переміщення найменших серед частинок дисперсної фази негативно заряджених частинок С-3.

У результаті різниця потенціалів значно зменшується (нижня крива на Фіг.2, б), що підтверджує значне зменшення потенціалу течії  $U_{пт}$  при введенні до складу рідкого скла з отверджувачем добавки С-3.

Збільшення міцності і водостійкості рідкоскляної композиції та набуття нею здатності твердіти у воді (гідравлічні властивості) обумовлені трьома її особливостями:

- перша особливість, як відзначалося, полягає у великому виході гелю кремнекислоти, що витікає із двостадійної реакції взаємодії між рідким склом і кремнефтористоводневою кислотою і призводить до зв'язування великої кількості води і різкому збільшенню концентрації добавки С-3;

- друга особливість, як також відзначалося раніше, полягає у тому, що додаткова кількість цього гелю виникає на другій стадії реакції, коли нагнітання вже давно завершено;

- третя особливість обумовлена тим, що на першій стадії взаємодії між рідким склом і кремнефтористоводневою кислотою у зв'язку з відносно великою кількістю вільної води добавка С-3 знаходиться у повністю дисоційованому іонному стані - у вигляді полімерних аніонів, які покриті

іонами  $SO_3^-$ , та катіонів  $Na^+$ , Фіг.3, б, а на другій стадії - у недисоційованому (у зв'язку з відсутністю вільної води через її зв'язування підвищеним вмістом гелю кремнекислоти) у вигляді молекул, які покриті дипольними групами  $-SO_3Na$ , які звернені назовні позитивним полюсом, Фіг.3, а.

У результаті при нагнітанні дисперсна фаза рідкоскляної композиції, яка заявляється, є однозарядженою, яка складається з частинок рідкого скла, Фіг.4, а, і полімерних іонів добавки С-3, Фіг.4, б, з позитивними рівноважними електроповерхневими потенціалами  $\Psi^P$ . Відштовхуюча складова розклинювального тиску між дифузійними шарами ПЕШ частинок за теорією ДЛФО [Дерягин Б., Ландау Л. Теории устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов. - Журн. експер.

и теорет. физики, 1945, 15, В. 11, с. 663] обумовлює високу текучість композиції, яка заявляється.

При твердінні на другій стадії взаємодії, тобто значно пізніше нагнітання, дисперсна фаза рідкоскляної композиції, яка заявляється, є електрогетерогенною, яка складається з частинок рідкого скла з негативними рівноважними електроповерхневими потенціалами  $-\Psi^P$  та частинок (молекул) С-3 з позитивними рівноважними електроповерхневими потенціалами  $+\Psi^P$ . Між ними виникає електрогетерогенне притягання [Дерягин Б.В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов. - Коллоид, журн., 1964, 16, №6. - С. 425], при якому виникають міцні і водостійкі електрогетерогенні контакти між негативно зарядженими частинками і частинками з полярним шаром з диполей, Фіг.5, а, які подібні електрогетерогенним контактам між протилежно зарядженими частинками, Фіг.5, б. Це забезпечує збільшення міцності і водостійкості рідкоскляної композиції та забезпечує її твердіння у воді, тобто вона придбає гідравлічні властивості.

Вибір граничних параметрів рецептури рідкоскляної композиції, яка заявляється, пояснюється наступним.

Нижня (7%) і верхня (9%) границі вмісту в суміші добавки С-3 обумовлені допустимим зниженням міцності композиції до 1,8МПа.

Границі щільності розчинів рідкого скла ( $1200-1300\text{т/м}^3$ ) і кремнефтористоводневої кислоти ( $1070-1090\text{кг/м}^3$ ) визначають допустимою неточністю їх дозування за об'ємом (до 2%).

Границі співвідношення водних розчинів рідкого скла з добавкою С-3 і кремнефтористоводневої кислоти  $1:(0,1\div 0,12)$  визначаються забезпеченням мінімального і максимального часу тужавлення (життєздатності) композиції, яка заявляється.

Досягнення оптимальних властивостей рідкоскляної композиції, яка заявляється, і граничні параметри вмісту компонентів у неї підтверджено експериментальними дослідженнями залежності міцності при стиску  $R_{ст}$ , МПа, умовної в'язкості  $t$  (с) і строків тужавлення (життєздатності) рідкоскляної композиції від вмісту добавки С-3.

Для дослідження міцностних характеристик виготовили 6 серій зразків-кубів  $4\times 4\times 4$  см по 3 на кожний склад. Контрольний склад містив розчин рідкого скла РС щільністю  $1250\text{кг/м}^3$  і розчин кремнефтористоводневої кислоти (КФВК) щільністю  $1080\text{кг/м}^3$  - в кількості 0,11 від маси рідкого скла за сухою речовиною. У решту складів вводили добавку С-3 в кількості, відповідно, 0,5%, 1,3 %, 2,6 %, 5,2%, 7,8% і 10% від маси рідкого скла за винаходом. Зразки витримували першу добу в повітрі у нормальних умовах, а потім у воді при нормальній температурі  $20^\circ\text{C}$ . Випробування на стиск зразків-кубів проводили через 3, 7, 14 і 28 діб. На Фіг.6 наведено дані змінення міцності при стиску  $R_{ст}$  рідкого скла з кремнефтористоводневою кислотою від вмісту С-3 у ньому.

За даними графіків Фіг.6, а, добавка С-3 вже на 3 добу твердіння збільшує міцність рідкоскляної композиції, при цьому найбільші міцності мають місце при кількості С-3=7-9% з максимумом при 7,8%. Збільшення міцності рідкоскляної композиції

при С-3=7,8% стає ще більшим на 7-у і 14-у добу (відповідно, 2,4 і 5,8МПа).

При занурюванні на 3-ю добу зразків у воду контрольні зразки розвалилися, а склади, які містили різну кількість добавки С-3, продовжували твердіти, досягаючи найбільших значень міцності на стиск у границях С-3=7-9% при максимумі 7,8 %.

Це свідчить про оптимальний за міцністю вміст С-3 при твердінні композиції як у повітрі, так і у воді, та придбанні рідкоскляною композицією, яка заявляється, здатності твердіти у воді.

Експериментально показано також, що введення добавки С-3 у склад рідкого скла практично не впливає на його умовну, а, отже, і динамічну в'язкість, Фіг.7, яка залишається близькою до в'язкості води.

Співвідношення водних розчинів рідкого скла з добавкою С-3 і кремнефтористоводневої кислоти в границях 1:(0,1÷0,12) також обґрунтовано експериментально, Фіг.8, звідки видно, що при цьому співвідношенні забезпечується необхідний час до початку тужавлення композиції, яка заявляється.

Дослідження міцностних характеристик проникаючої здатності рідкоскляних складів в залежності від вмісту добавки С-3 (3 склади - без добавки, С-3=5,2% і С-3=7,8%) проводили шляхом їх нагнітання за допомогою ручного поршневого розчинонасоса в заповнену дрібним піском чарунку з поліетиленової труби діаметром D=32мм з отворами, які закривали фільтруючою тканиною, за аналогією з Фіг.2.

Перед нагнітанням рідкоскляних складів пісок водонасичували шляхом прокачування крізь нього чистої води.

Глибину проникання попередньо оцінювали за виходом закріплюючого розчину крізь отвори, а після затвердіння закріпленого таким способом піску (через добу) - за висотою стовпа розчину в поздовжньо розрізаних трубках, Фіг.9, а.

На Фіг.9, б, наведена графічна залежність глибини нагнітання розчину рідкого скла рідкоскляної композиції в залежності від вмісту добавки С-3. Із графіка виходить, що С-3 сильно збільшив глибину нагнітання композиції у порівнянні з бездобавочним рідким склом (для рідкоскляної композиції з С-3=7,8% - у 4 рази).

Приклад 1. Визначення міцності, водостійкості і гідралічних властивостей дрібного піску, який закріплено рідкоскляним складом за прототипом і рідкоскляною композицією, яка заявляється.

Використані матеріали:

Пісок кварцевий дрібний за ДСТУ Б В.2.7-32-95 Безлюдівського кар'єру (Харківська обл.). Модуль крупності  $M_{кр}=1$ , насипна щільність  $\rho_{нас}^n=1,43\text{кг/л}$ , істинна щільність  $\rho^n=2,65\text{кг/л}$ , пористість  $P_{ус}^n=0,46$ .

Скло натрієве рідке за ГОСТ 13078-81 ТУ У 21875464.004-98, щільністю 1,4кг/л, виробництва ТОВ «Варче» (м.Костянтинівка Донецької обл., Україна).

Кремнефтористоводнева кислота  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  за ГОСТ 10484-78, щільністю 1,4кг/л, виробництва ВАТ «Галоген» (м.Перм, Росія).

Добавка С-3 за ТУ 6-36-0204229-625 виробництва ВАТ «Комбінат органічного синтезу» (м.Новомосковськ Тульської обл., Росія).

Вода водопровідна за ГОСТ 2874-82.

1.1. Визначення властивостей дрібного піску, який закріплено рідкоскляним складом за прототипом.

Розраховують склад суміші дрібного піску з рідкоскляним складом за прототипом у розрахунку на отримання об'єму суміші  $V_{СУМ}=1\text{л}$  і, виходячи із того, що водний розчин рідкого скла (РРС) має щільність 1,25кг/л, водний розчин отверджувача РОтв має щільність 1,08кг/л, їх співвідношення 1:0,11 і вони заповнюють порожнечу піску:

$$V_{П}=1\text{л};$$

$$V_{РРС}+V_{РОТВ}=V_{П}=1,11\text{ л}; V_{РРС}=1,11\text{ л}; V_{РОТВ}=0,46\text{ л};$$

$$V_{РРС}=0,46\cdot V_{П}/1,11=0,41\text{ л};$$

$$V_{РОТВ}=0,11\cdot V_{РРС}=0,11\cdot 0,46=0,0506\text{ л}.$$

Перевірка:  $V_{П}\cdot(1-P_{ус}^n)+V_{РРС}+V_{РОТВ}=1\cdot(1-0,46)+0,41+0,0506=0,54+0,41+0,0506\approx 1\text{л}.$

У розрахунку на виготовлення 15 зразків-кубів і з урахуванням коефіцієнта запасу 1,3 витрати матеріалів складуть:

$$V_{П}=15\cdot 1,3=19,5\text{ л};$$

$$V_{РРС}=0,41\cdot 15\cdot 1,3=8\text{ л}.$$

$$V_{РОТВ}=0,046\cdot 15\cdot 1,3=0,9\text{ л}.$$

Відважують матеріали у цих кількостях, змішують у 50-літровій ємності розчин рідкого скла з отверджувачем, перемішуючи їх до отримання однорідного розчину низькооборотним дрилем з насадкою.

Засипають кількома порціями в цю ємність пісок, перемішуючи отриману суміш таким же чином.

Із отриманої суміші піску з рідкоскляним складом виготовляють у формах 10x10x10см 12 зразків-кубів, ущільнюючи та заглажуючи суміш штуркатурною лопаткою. Зразки у формах зберігають протягом 3-х діб у нормальних умовах. По закінченню 3-х діб зразки, виймають. Три зразки випробують на стиск, 3 - занурюють у воду, а решту 9 продовжують зберігати в природних умовах. Потім випробують на стиск по 3 зразки на 7-у, 14-у і 28-у добу.

Спостереження свідчать, що 3 зразки, які були занурені у воду, швидко розмокли та розвалилися у ній, тобто зовсім не мали водостійкості.

Результати випробувань решти зразків наведені на графіку змінення міцності при стиску  $R_{СТ}$  закріпленого дрібного піску з часом, Фіг.10, а і б (нижні криві).

1.2. Розраховують склад суміші дрібного піску з рідкоскляною композицією, яка заявляється, у розрахунку на отримання об'єму суміші  $V_{СУМ}=1\text{л}$  і, виходячи з того, що РРС має щільність 1,25кг/л, РОтв має щільність 1,08кг/л, їх співвідношення 1:0,11, вміст добавки С-3 складає 7,8% від маси рідкого скла за сухою речовиною РС (сілікату натрію  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , істинна щільність  $\rho_{РС}=2,65\text{кг/л}$ ), і уся композиція заповнює порожнечу піску:

$$V_{П}=1\text{л};$$

$$\text{Щільність розчину рідкого скла}$$

$$\rho_{РРС}=(PC+B)/(PC/\rho_{РС}+B),$$

звідки

$$\rho_{РРС}\cdot PC/\rho_{РС}+\rho_{РРС}\cdot B=PC+B;$$

$$PC(1-\rho_{РРС}/\rho_{РС})=B(\rho_{РРС}/\rho_{РС}-1);$$

$$B=PC\cdot(1-\rho_{РРС}/\rho_{РС})/(\rho_{РРС}/\rho_{РС}-1);$$

$$V=PC\cdot(1-1,25/2,65)/(2,65/1-1)=PC\cdot(1-0,47)/1,65=PC\cdot 0,53/1,65=0,32\cdot PC.$$

С-  
 $3=0,078PC=0,078/\rho_{PPC}\cdot V_{PPC}=0,078/1,25\cdot V_{PPC}=0,062\cdot V_{PPC}$ ;

$$V_{POTB}=0,11\cdot V_{PPC}.$$

Об'єм рідкоскляної композиції:

$$V_{PK}=V_{PPC}+V_C.$$

$$3+V_{POTB}=V_{PC}+0,062\cdot V_{PPC}+0,11\cdot V_{PPC}=1,172\cdot V_{PPC}.$$

Так як  $V_{PK}=V_{П}\cdot \text{Пус}^n=0,46\cdot V_{П}$  і  $V_{П}=1\text{л}$ ,

$$1,172\cdot V_{PPC}=0,46\cdot V_{П}.$$

Відповідно, склад композиції на об'єм 1л:

$$V_{PPC}=0,46\cdot V_{П}/1,172=0,39\text{л}.$$

$$V_{POTB}=0,11\cdot 0,39=0,043\text{л}.$$

$$C-3=0,062\cdot 0,39=0,024\text{кг}.$$

Перевірка:  $V_{П}\cdot (1-\text{Пус}^n)+V_{PPC}+V_{POTB}+V_{C-3}=1\cdot (1-0,46)+0,39+0,043+0,024/1,4=0,54+0,39+0,043+0,017\approx 1\text{л}.$

У розрахунок на виготовлення 24 зразків-кубів і з урахуванням коефіцієнта запасу 1,3 витрати матеріалів складуть:

$$V_{П}=24\cdot 1,3\cdot 0,54=16,85\text{л};$$

$$V_{PPC}=0,41\cdot 24\cdot 1,3=12,79\text{л}.$$

$$V_{POTB}=0,046\cdot 24\cdot 1,3=1,44\text{л}.$$

$$V_{C-3}=24\cdot 0,017\cdot 1,3=0,53\text{кг}.$$

Загальний об'єм суміші  $V_{CM}=16,85+12,79+1,44+0,53=31,6\text{л}.$

Готують рідкоскляну композицію, яка заявляється, для чого відважують матеріали у цих кількостях, помішують у 50-літрову ємність розчин рідкого скла, усипають у нього С-3 тонкою струминкою, безперервно перемішуючи низькооборотним дрилем з насадкою до повного розчинення С-3, вводять в цю суміш водний розчин отверджувача і знову перемішують до отримання однорідного розчину.

Усипають кількома порціями в цю ємність пісок, перемішуючи отриману суміш таким же чином.

Із отриманої суміші піску з рідкоскляною композицією, яка заявляється, виготовляємо у формах 10х10х10см 24 зразки-куби, ущільнюючи та заглажуючи суміш шпательною лопаткою. Зразки у формах зберігаємо протягом 3-х діб у нормальних умовах. По закінченню 3-х діб зразки виймають. Три зразки випробують на стиск, 3 - занурюють у воду, а решту 18 продовжують зберігати в природних умовах. Потім випробують на стиск по 3 зразки повітряного твердіння і 3 - водного твердіння на 7-у, 14-у і 28-у добу.

Спостереження свідчать, що всі зразки водного твердіння не розвалилися, а, навпаки, набирали міцність. Результати випробувань наведено на графіках змінення міцності при стиску  $R_{CT}$  закріпленого дрібного піску з часом, Фіг.10, а і б (верхні криві).

Порівняння міцностей показує, що дрібний пісок, закріплений рідкоскляною композицією, яка заявляється, і тверднучий у повітряних умовах, значно міцніший, ніж закріплений рідкоскляним

складом за прототипом. В умовах водного зберігання дрібний пісок, закріплений композицією, яка заявляється, набуває досить високу міцність, у той час як дрібний пісок з рідкоскляним складом за прототипом швидко розмокає та розвалюється у воді.

Приклад 2. Закріплення основи з водонасиченого дрібнопіщаного ґрунту.

Закріплення основи з водонасиченого дрібнопіщаного ґрунту виконано на площі близько 30м<sup>2</sup> з метою забезпечення стійкості монумента, зведення якого передбачалося на цій основі.

Для закріплення основи виготовляють із труби ВГП Ду 20мм ін'єктори з перфорацією Ø3мм для нагнітання, глухі ланки-подовжувачі довжиною 1м кожна, нарізні муфти, загострені наконечники і наголовники (Фіг.11, а, б).

На кінець ін'єкторів насаджують загострені наконечники, а на протилежному боці - наголовники.

Починають забивання першого ін'єктора, використовуючи звичайний молоток, при необхідності молот масою 15кг, залишаючи кінець ін'єктора близько 20см вище поверхні основи.

Готують рідкоскляну композицію, яка заявляється, у необхідному об'ємі (у даному випадку 120л), визначаючи час її гелеутворення. Він склав необхідні 20÷30хв.

Проводять нагнітання композиції за допомогою ручного поршневого насоса, Фіг.12, а.

Після цього нагвинчують на ін'єктор за допомогою нарізної муфти глуху ланку, переставляючи на неї наголовник, забувають подовжений ін'єктор на відповідну глибину і нагнітають наступну порцію рідкоскляної композиції.

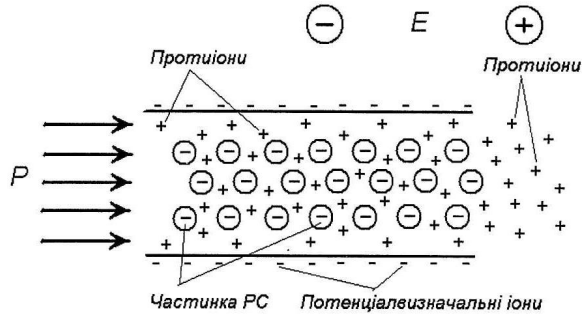
Подібним чином, нарощуючи ін'єктор, виконують нагнітання композиції на задану глибину і, переходячи до наступних ін'єкторів, закріплюють ґрунт на всій площі закріплюємої основи. Усього проведено нагнітання композиції, яка заявляється, в об'ємі більше 30м<sup>3</sup>.

Через місяць після нагнітання виконують за допомогою свердлувальної машини CD 300 фірми "NORTON", Фіг.12, б, керни закріпленого ґрунту, Фіг.13, а, виготовляють із них зразки-куби, Фіг.13, б, і випробують їх на міцність при стиску  $R_{CT}$ .

За результатами випробувань міцність закріпленого ґрунта становила у середньому  $R_{CT}=2,7\text{МПа}.$

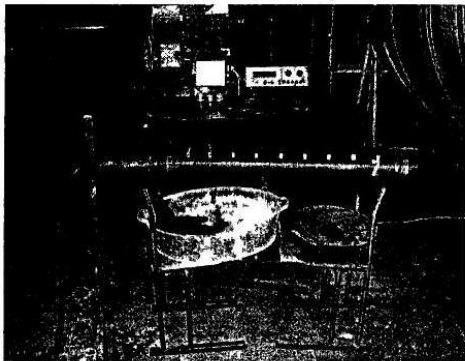
На Фіг.14 наведено монумент, зведений на закріпленій основі за допомогою рідкоскляної композиції, яка заявляється.

При використанні рідкоскляної композиції, яка заявляється, було досягнуто технічний результат, який полягає у значному збільшенні проникної здатності, міцності і водостійкості рідкоскляної композиції і її придатності для зміцнення водонасиченого дрібнопіщаного ґрунту.



Фиг. 1

a)



б)

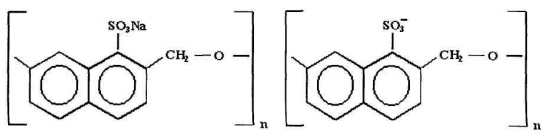


Фиг. 2

a)

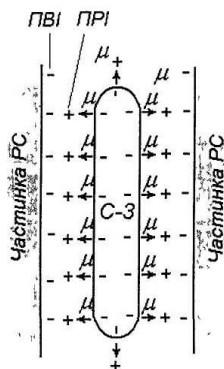
б)

a)

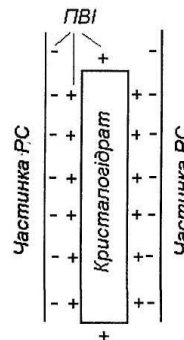


Фиг. 3

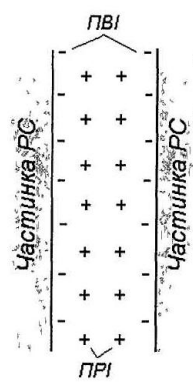
a)



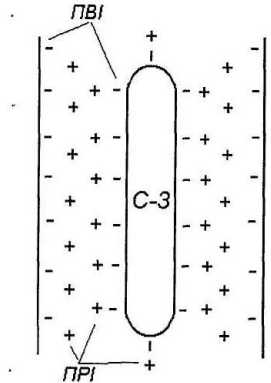
б)



Фиг. 5

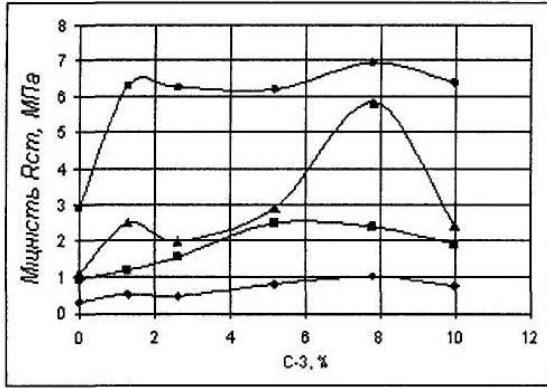


Фиг. 4

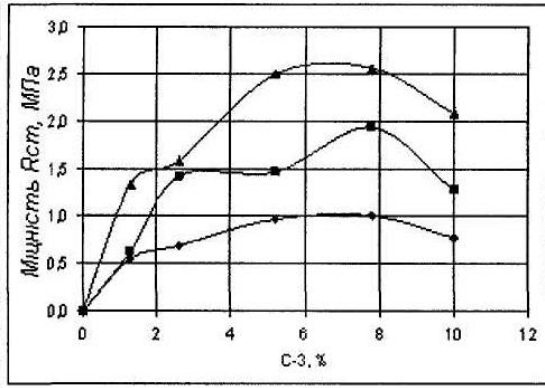




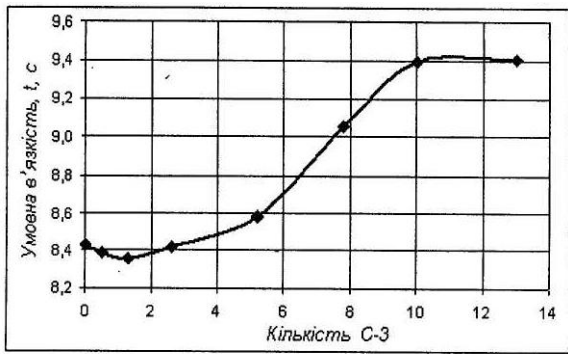
a)



б)

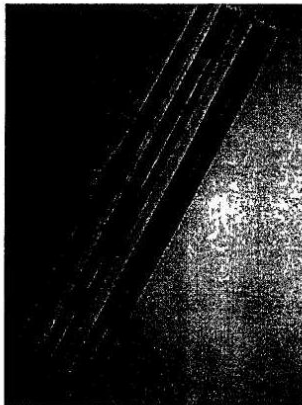


Фиг. 6

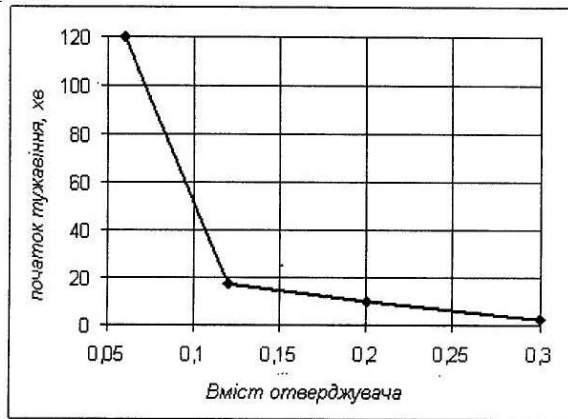


Фиг. 7

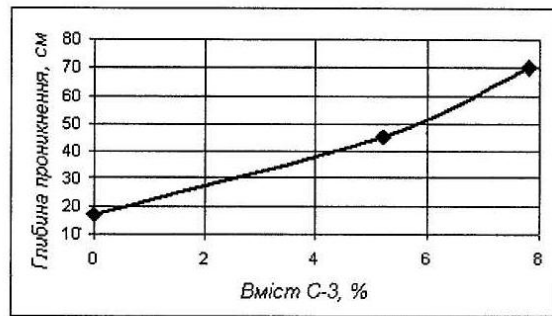
a)



б)



Фиг. 8



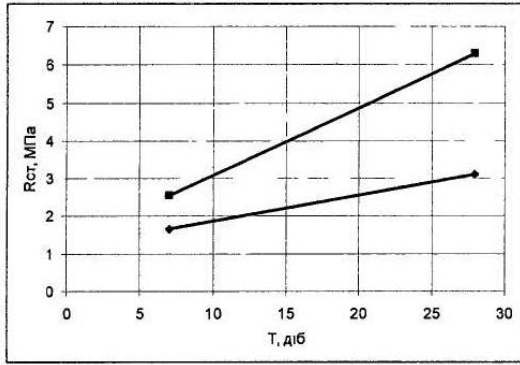
Фиг. 9

19

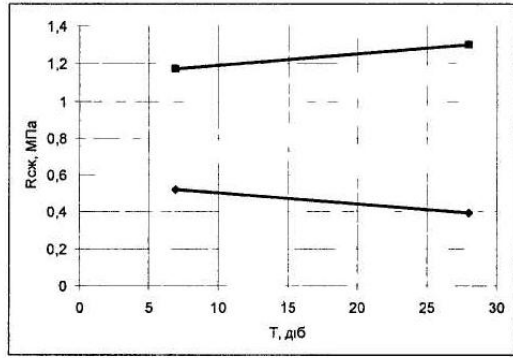
87795

20

a)

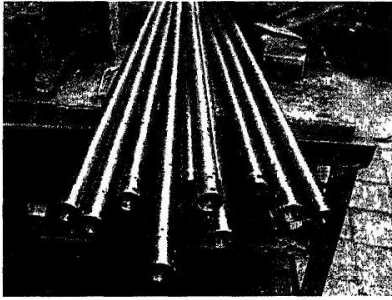


б)

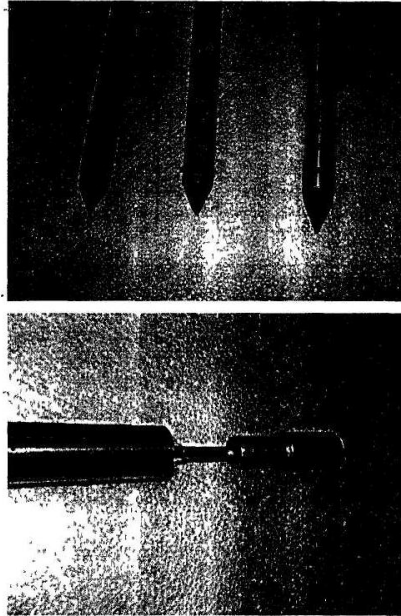


Фиг. 10

a)



б)



Фиг. 11

a)



б)

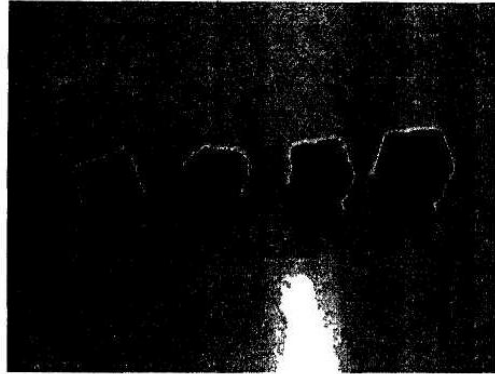


Фиг. 12

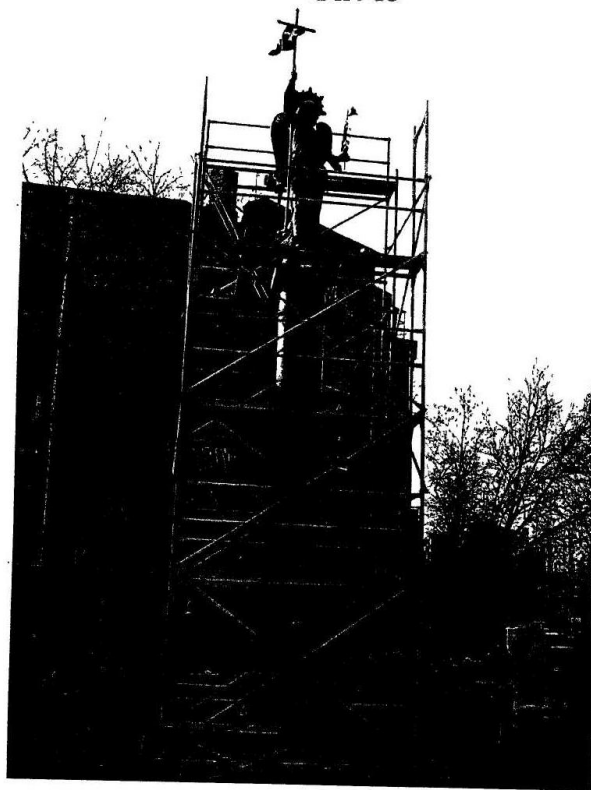
а)



б)



Фіг. 13



Фіг. 14