

**ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НАБУХАНИЯ ГИДРОГЕЛЯ
ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПАТРОНИРОВАННОЙ ЗАБОЙКИ ДЛЯ
БУРОВЗРЫВНЫХ РАБОТ В ПОДЗЕМНЫХ УСЛОВИЯХ**

Худойбердиев Ф. Т.

Марданов И. Н.

Введение

Многолетняя практика ведения взрывных работ показывает, что один и тот же тип забойки в разных условиях обеспечивает неодинаковые результаты взрыва. Поэтому все новые виды забойки необходимо тщательно изучать и вопросы выбора материала для забойки шпуров следует решать на основе всестороннего учета конкретных условий ведения взрывных работ, свойств разрушаемых пород и применяемых ВВ, типа забоя и пр [1].

Introduction

Аннотация:

Мақолада кон лаҳимларини бурғилаш ва портлатиш усули билан ўтилганда турли шахта шароитларида гидрогелли тиқинни тайёрлашда унинг шишиш вақтига таъсир кўрсатувчи асосий омиллар ўрганилган.

Таянч сўзлар ва иборалар: бурғилаш ва портлатиш ишлари, шпур, тиқин, гидрогель, шахта, температура, вақт, кон лаҳимлари.

Аннотация:

В статье приведены исследование основных параметров влияющих на время набухания при изготовлении патронированной гидрогелевой забойки в разных условиях при проведении горных выработок буровзрывным способом.

Ключевые слова: буровзрывные работы, шпур, забойка, гидрогель, шахта, температура, время, горная выработка.

Abstract:

The article presents a study of the main parameters affecting the swelling time in the manufacture of a patronized hydrogel stemming in different conditions during mining operations by drilling and blasting.

Key words: drilling and blasting works, bore hole, stemming, hydrogel, pit, temperature, mine working

Известно, что степень набухания полимеров (то есть изменение объема) в воде и водных растворах зависит от их структуры, в то время как последняя тесно связана с условиями, в которых был получен полимер [2]. Кроме того, на степень набухания полимера

оказывают влияние свойства внешнего раствора – его состав и концентрация растворенных солей, pH, температура и наличие электрических полей [3-7].

На данный момент не существует единой теории, обобщающей все аспекты влияния свойств внешней фазы на степень набухания полимеров и количества растворенных веществ в их гелях, однако в литературе накоплено довольно большое количество моделей [8-12] и экспериментальных данных, позволяющих выявить основные закономерности набухания.

Экспериментальная часть

Растворению сухого полимера в воде и водных растворах предшествует набухание – изменение массы и объема образца в результате поглощения компонентов из внешнего раствора [13]. В качестве количественной характеристики этого явления используют степень набухания:

$$\alpha_v = \frac{V - V_o}{V_o} \quad (1)$$

$$\alpha_m = \frac{m - m_o}{m_o} \quad (2)$$

где α – это относительное приращение объема или массы образца.

Различают два типа набухания: ограниченное и неограниченное. В первом случае между макромолекулами имеются сшивающие их поперечные связи. В этом случае набухание не завершается растворением, и степень набухания достигает со временем некоторого предельного значения. Неограниченное набухание плавно переходит в растворение. В этом случае α сначала возрастает, а затем снижается до нуля.

Часто допускают, что ограниченное набухание, контролируемое диффузией, описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Скорость набухания при любом данном времени t прямо пропорциональна текущей степени набухания [13, 14].

$$v_{hab} = \frac{d\alpha}{dt} = k_{hab}(\alpha_{max} - \alpha), \quad (3)$$

где α – набухание ко времени t ; $(\alpha_{max} - \alpha)$ – нереализованное промежуточное набухание; k – коэффициент пропорциональности между скоростью набухания и нереализованной степенью набухания.

Отличие от реакций первого порядка состоит лишь в ином начальном условии: здесь полагают, что при $t = 0$ $\alpha = 0$, а при $t \rightarrow \infty$ $\alpha \rightarrow \alpha_{max}$. Поэтому решение уравнения (3) в явной (экспоненциальной форме):

$$\alpha = \alpha_{max} (1 - e^{-k_{hab}t}) \quad (4)$$

Константу скорости набухания k_{hab} можно, определив экспериментально предельное набухание, а также промежуточное набухание α на момент времени t .

$$k_{hab} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha} \quad (5)$$

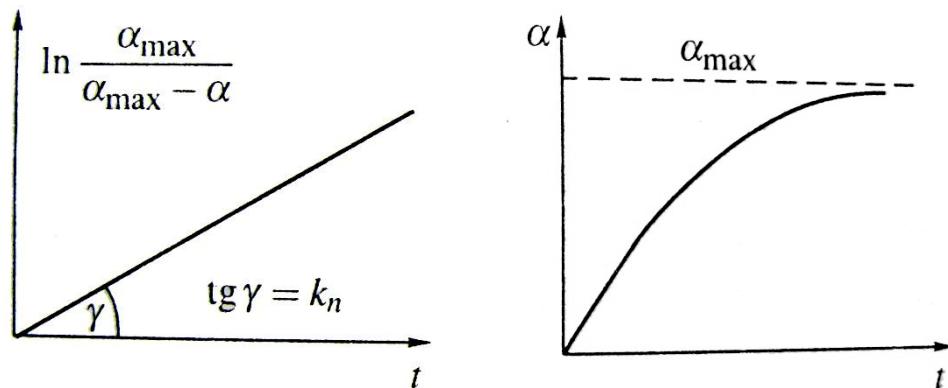


Рис. 1. Графики зависимостей степени набухания от времени в линейной (логарифмической) и явной (экспоненциальной) формах.

Уравнение (5) описывает набухание различных полимеров в воде, их сжатие при высушивании, набухание растительного каучука разной степени вулканизации в различных жидкостях [14]. Однако наблюдаются отклонения от этого уравнения, особенно при больших временах и степенях набухания. В обычной практике используют уравнение первого порядка для исходного и иногда для промежуточного этапа процесса набухания. Наиболее высокие степени набухания, для которых отклонения от уравнения (3) слишком велики, чтобы их не учитывать, не включены в расчеты. Вывод уравнения (5) основан на законе Фика и относится к набуханию, контролируемому диффузией.

В работе автора[15] предложено описывать получаемые в эксперименте кинетические кривые, учитывая влияние на набухание исходного состояния полимера. Изучены два варианта набухания: при помещении сухого геля в воду и при переносе геля, набухшего в воде, в раствор соли. В первом случае кинетика набухания сначала изменяется пропорционально квадрату исходного размера геля, а при дальнейшем набухании изменяется линейно по сравнению с исходным размером геля. В работе указывается причина такого поведения геля: когда гель набухает из сухого состояния, он набухает через последовательное сосуществование различных фаз.

Авторы работы [15] аппроксимировали кинетические кривые набухания геля функцией:

$$\frac{r(r_0, t)}{r_{\max}} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (6)$$

где $r(t)$ - радиус набухшего в воде геля при равновесии; r_0 – радиус исходной сухой частицы геля; r_{\max} - максимальный радиус геля; τ - характеристическое время.

Показано, что набухание вначале может быть описано диффузионным подходом, но чем больше гель набухает, тем более важную роль играют электростатические взаимодействия, которые не подчиняются диффузионному механизму. Два механизма, очевидно, перекрываются в середине набухания.

Для диффузионного механизма характеристическое время τ пропорционально квадрату исходного размера r_0 :

$$\tau = \frac{r_0^2}{\pi D}, \quad (7)$$

где D - коэффициент диффузии.

Более низкая степенная зависимость отражает существование двух описанных механизмов. Таким образом, показано, что кинетика набухания геля в воде включает два различных вклада. Переход из сухого состояния в набухшее можно рассматривать, основываясь на существующих диффузионных моделях.

В работах [16,17] отмечается, что скорость набухания гидрогеля контролируется как диффузией молекул растворителя, так и релаксацией полимерной структуры, т.е. скорость набухания пропорциональна квадрату остаточной способности набухания ($SR_e - SR$)²:

$$\frac{dSR}{dt} = k/[SR_e - SR]^2, \quad (8)$$

где SR – степень набухания геля, SR_e – равновесная степень набухания геля.

Проинтегрировав уравнение (8), авторы получили уравнение второго порядка – уравнение Шотта [17], в координатах которого строили кинетические кривые, выделяли на них линейные участки и определяли их наклоны:

$$\frac{t}{SR} = \frac{t}{SR_e} + \frac{1}{k \cdot SR_e^2}, \quad (9)$$

где k – константа скорости.

Таким образом, кинетика набухания геля в растворах солей хорошо описывается кинетическим уравнением второго порядка (9).

Однако известны случаи, когда при набухании полимерных гелей, вместо обычной монотонной зависимости, наблюдались колебания [18]. Кинетические аномалии такого рода получены не только на ионитах, но и на полимерах с недиссоциирующими полярными группами [19-20]. Причина такого поведения полимеров кроется в циклическом характере проникновения воды, которая является основным веществом, влияющим на объем геля, в полимерную матрицу. Такой режим набухания может быть связан с кинетикой ионного обмена, в результате которого изменяется состав раствора и, соответственно, активность воды, с различной вязкостью внешнего раствора и раствора внутри геля, а также с другими похожими причинами.

Математическое описание такого рода процессов впервые было предложено в работе [19]. В данной работе было показано, что возникновение колебаний можно объяснить теоретически, если предположить периодическое неоднородное строение поверхности полимера и учесть кинетику образования поверхностного слоя молекулярно сорбированной аминокислоты. Проведенное моделирование показало [19], что в принципе кинетические кривые сорбции могут иметь немонотонный колебательный характер. Это объясняется взаимным влиянием ионного обмена, молекулярной сорбции и встречной диффузии, создающим положительную обратную связь при колебаниях концентрации. Слабой стороной данного объяснения являются дополнительные требования к строению полимера.

Существенную роль при набухании играет модуль упругости (англ. *shear modulus*). Таким образом, важную роль играет геометрия геля. Исходя из аналитического решения уравнения диффузии для шарообразного зерна Ли и Танака предположили, что изменение объема геля описывается бесконечной суммой экспонент с отрицательным показателем

$$V(t) = V_0 + Ae^{-at} + Be^{-bt} + \dots \quad (10)$$

При этом, множители при экспонентах зависят только от качества набухающего агента (англ. *swelling agent*), а показатели экспонент относятся как квадраты натуральных чисел ($a/1=b/4=c/9=\dots$).

Когда гель набухает при изменении pH, существует соответствующее изменение объема или длины полимерной цепи. Основываясь на набухании, деформация в геле, ε , может быть вычислена в любой момент времени набухания как:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

(11)

где l - длина в любое время и l_0 - начальная длина.

По принципу суперпозиции Больцмана и деформация в зависимости от изменения pH или ионной силы раствора может быть вычислена как:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t L(t - \tau) \frac{\partial I(\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad (12)$$

где $\frac{\partial I(\tau)}{\partial \tau}$ – изменение pH или ионной силы, а $L(t - \tau)$ – ионная механическая поправка, которая является функцией полимера.

Предполагая, что набухание в геле изотропно, соотношение объемов при набухании геля может быть записано в виде:

$$Q(t) = \frac{V_s(t)}{V_d} = \frac{l(t)^3}{l_0} = (1 + \varepsilon(t))^3 \quad (13)$$

где $V_s(t)$ – объем набухшего геля в любой момент времени, а V_d – начальный объем сухого полимера. Комбинируя 12 и 13, набухание геля в зависимости от изменения pH или ионной силы раствора может быть описано как:

$$Q(t) = \left[1 + \int_0^t L(t - \tau) \frac{\partial I(\tau)}{\partial \tau} d\tau \right]^3 \quad (14)$$

Авторы данной работы показали, что можно предсказать набухание как нейтральных, так и ионных форм гелей при различных условиях.

Результаты и их обсуждение

В таблицах 1-6 приведены результаты изучения зависимости времени и степени набухания гидрогеля в разных температурах и при разных свойствах (pH и жесткость) шахтных вод и показано, что они лежат на одной прямой, за исключением начального короткого (по времени) участка. По ним авторы стремились вычислять усредненные коэффициенты диффузии (пытаясь описывать протекание процесса одной экспонентой). Экспериментальные результаты показывают хорошее совпадение одной экспоненты по

времени с 30 сек по 47 минуты. На начальном участке наблюдается отклонение от линейной зависимости. Подобные экспериментальные результаты отмечены и у других авторов. Следует отметить, что для идеальных сферических гранул модель учитывает только внутреннюю диффузию.

Таблица 1. Определение времени набухания гидрогеля при температуре 5 °С в условиях разных шахт, мин

п.н.	Название шахты из воды, которой изготовлена патронированная гидрогелевая забойка	Степень набухания, %					
		1000	1200	1400	1600	1800	2000
1.	Кызыл-Алма	1,48	6,38	11,26	16,26	21,1	26
2.	Кочбулак	2,51	11,06	19,58	28,15	36,68	45,25
3.	Хандиза	1,21	5,3	9,63	13,5	17,53	21,63
4.	Каульды	2,13	9,38	16,63	24,01	30,95	38,4
5.	Разведочная	1,36	6,0	10,65	15,25	19,85	24,53
6.	Шаргунская	1,5	6,53	11,56	16,61	21,66	26,7
7.	Гузаксай	1,25	5,6	9,95	14,3	18,65	23,0

Таблица 2. Определение времени набухания гидрогеля при температуре 10 °С в условиях разных шахт, мин

п.н.	Название шахты из воды, которой изготовлена патронированная гидрогелевая забойка	Степень набухания, %					
		1200	1200	1200	1200	1200	1200
1.	Кызыл-Алма	1,3	5,81	10,33	14,93	19,43	22,67
2.	Кочбулак	2,23	9,91	17,53	25,21	32,86	40,56
3.	Хандиза	1,03	4,88	8,71	12,5	16,38	20,23
4.	Каульды	1,88	8,48	15,06	21,78	28,25	33,71
5.	Разведочная	1,18	5,48	9,8	14,08	18,3	22,68
6.	Шаргунская	1,31	6,03	10,76	15,48	20,23	24,11
7.	Гузаксай	1,06	5,18	9,3	13,41	17,51	21,61

Таблица 3. Определение времени набухания гидрогеля при температуре 15 °С в условиях разных шахт, мин

п.н.	Название шахты из воды, которой изготовлена патронированная гидрогелевая забойка	Степень набухания, %					
		1000	1200	1400	1600	1800	2000
1.	Кызыл-Алма	1,11	5,26	9,45	13,61	17,7	21,86
2.	Кочбулак	1,93	8,73	15,48	22,26	29,88	35,85
3.	Хандиза	0,86	4,46	8,05	11,65	15,23	18,83
4.	Каульды	1,63	7,58	13,53	19,56	25,43	31,4
5.	Разведочная	1,01	4,98	8,96	13,0	16,85	21,1
6.	Шаргунская	1,13	5,55	9,93	14,36	18,88	23,21
7.	Гузаксай	0,91	4,71	8,51	12,31	16,11	19,91

Таблица 4. Определение времени набухания гидрогеля при температуре 20 °C в условиях разных шахт, мин

п.н.	Название шахты из воды, которой изготовлена патронированная гидрогелевая забойка	Степень набухания, %					
		1000	1200	1400	1600	1800	2000
1.	Кызыл-Алма	0,91	4,7	8,46	12,3	16,01	19,81
2.	Кочбулак	1,65	7,55	13,43	19,33	25,23	31,15
3.	Хандиза	0,71	4,05	7,4	10,75	14,1	17,45
4.	Каульды	1,38	6,68	12,0	17,36	22,5	27,91
5.	Разведочная	0,83	4,5	8,13	11,73	15,33	19,0
6.	Шаргунская	0,95	5,05	9,15	13,26	17,36	21,46
7.	Гузаксай	0,73	4,21	7,71	11,21	14,71	18,21

Таблица 5. Определение времени набухания гидрогеля при температуре 25 °C в условиях разных шахт, мин

п.н.	Название шахты из воды, которой изготовлена патронированная гидрогелевая забойка	Степень набухания, %					
		1000	1200	1400	1600	1800	2000
1.	Кызыл-Алма	0,73	4,13	7,53	10,98	14,33	17,75
2.	Кочбулак	1,33	6,38	11,38	16,41	21,41	26,43
3.	Хандиза	0,53	3,63	6,73	9,85	12,96	16,06
4.	Каульды	1,13	5,78	10,45	15,16	19,75	24,43
5.	Разведочная	0,66	3,96	7,3	10,6	13,83	17,16
6.	Шаргунская	0,78	4,56	8,35	12,15	15,93	19,73
7.	Гузаксай	0,56	3,73	6,93	10,11	13,3	16,48

Таблица 6 Определение времени набухания гидрогеля при температуре 30 °C в условиях разных шахт, мин

п.н.	Название шахты из воды, которой изготовлена патронированная гидрогелевая забойка	Степень набухания, %					
		1000	1200	1400	1600	1800	2000
1.	Кызыл-Алма	0,55	3,56	6,61	9,68	12,66	15,72
2.	Кочбулак	1,08	5,21	9,33	13,46	17,58	21,73
3.	Хандиза	0,36	3,23	6,08	8,95	11,81	14,68
4.	Каульды	0,88	4,88	8,9	12,95	16,9	20,93
5.	Разведочная	0,5	3,46	6,43	9,38	12,33	15,31
6.	Шаргунская	0,6	4,06	7,55	11,03	14,01	18,0
7.	Гузаксай	0,38	3,26	6,13	9,01	11,88	14,76

Выводы

Определив степень набухания геля, можно рассчитать объем находящейся в нем жидкости. Однако, в набухших полимерах концентрация растворенных веществ отличается от концентрации внешнего раствора. Определить концентрацию растворенного вещества в геле можно либо экспериментально, либо используя модельные представления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Худойбердиев Ф.Т. Марданов И.Н., Холмуродов И.И., Максудов Ш.Ф. Анализ влияния способа инициирования зарядов на движение забойки в шпуре // Международный научный журнал Инновационная наука. 2020 №6 с 62-66.
- 2.Nagash HJ., Okay O. Formation and structure of polyacryl-amide gels // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. P. 971–979.
- 3.Okazaki Y. Ishizuki K., Kawauchi S., Satoh M., Komiyama J. Ion-specific swelling and deswelling behaviors of ampholytic polymer gels // Macromolecules. 1996. V. 26. P. 8391–8397.
- 4.Liu X., Tong Z., Hu O. Swelling equilibria of hydrogels with sulfonate groups in water and in aqueous salt solutions // Macromolecules. 1995. V.28. P. 3813–3817.
- 5.Hajime M., Masato M., Mitsuru S. Ion-specific swelling of hydrophylic polymer gels // Polymer. 2001. V. 42. P. 6313–6316.
- 6.Patachia S., Valente A.J.M., Baciu C. Effect of non-associated electrolyte solutions on the behaviour of poly(vinyl alcohol)-based hydrogels // J. Eur. Polym. 2007. V. 43. P. 460–467.
- 7.Miyata T., Asami N., Uragami T. A reversibly antigen-responsive hydrogel // Nature. 1999. V. 399. P. 766–769.
- 8.Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд. Ин. Лит., 1962. 35 с.
- 9.Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M., Waxman M.H. Studies on ion-exchange resins. Water vapor sorption // J. Coll. Sci. 1952. V. 7 P. 511–533.
- 10.Тробов Х.Т. Равновесие между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. МГУ. 1994 г. 142 с.
- 11.Архангельский Л.К., Матерова Е.А. О некоторых закономерностях поглощения паров воды смешанными формами сульфокатионитов с различным числом поперечных связей // Вестник ЛГУ. 1968. Т. 10, №2. С. 146–148.
- 12.Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р. Изучение равновесия ионит - раствор на примере сульфокатионита КУ-2. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68, №6. С. 1109–1113.
- 13.Мушкамбаров Н.Н. Физическая и колloidная химия. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. 364 с.
- 14.Schott H. Kinetics of swelling of polymers and their gels // J. Pharm. Sci. 1992. V. 81. № 5. P. 467–470.
- 15.Budtova T., Navard P. Swelling kinetics of a polyelectrolyte gel in water and salt solutions. Coexistence of swollen and collapsed phases // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 8845–8850.
- 16.Zhao Y., Chen W., Yang Y., Yang X., Xu H. Swelling behavior of ionically cross-linked polyampholytic hydrogels in varied saltsolutions//ColloidPolym.Sci.2007.V.285.P.1395–1400.

-
- 17.Schott H. Swelling kinetics of polymers // J. Macromol. Sci., part B: Physics. 1992. V. 31. I. 1. P. 1–9.
- 18.Карпов С.И., Матвеева М.В., Селеменев В.Ф. Кинетика поглощения аминокислот гелевым катионитом КУ-2-8 // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 266–271.
- 19.Тихонов Н.А. Колебания при сорбции аминокислот на зернах ионита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 6. С. 779–786.
- 20.Кавалерская Н.Е., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Кинетика набухания и сорбционные свойства геля сшитого полиакриламида// Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 796–804.