

ГЕОТЕХНОЛОГИЯ (ПОДЗЕМНАЯ, ОТКРЫТАЯ И СТРОИТЕЛЬНАЯ)

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-2-24-30

УДК 622.235.36

АНАЛИЗ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕНОГЕЛЕВЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ЗАБОЙКИ ВЗРЫВНЫХ СКВАЖИН

ANALYSIS OF PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED FOAM-GEL COMPOSITIONS FOR BLASTING WELLS

Катанов Игорь Борисович¹,

профессор кафедры ОГР, д-р техн. наук, e-mail: noa-0025@yandex.ru
Igor B. Katanov¹, Doctor of Technical Sciences

Сысоев Андрей Александрович¹,

профессор, д-р техн. наук, e-mail: ia_sys@mail.ru
Andrey A. Sysoev¹ Professor, Doctor of Technical Sciences

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

¹T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Испытаны составы пеногелей, структурированные нанодобавками и добавками, бронирующими пленку. В качестве электролитов коагуляторов, т. е. веществ, используемых для гелеобразования, применяют соли сильных кислот или сами кислоты. Полученные в результате составы пеногелей характеризуются примерно одинаковыми свойствами по кратности и устойчивости во времени, что отвечает требованиям их использования при проведении взрывных работ. Анализ составов, полученных с использованием хлорида железа, медного купороса и хлорида бария, показал, что наиболее стабильный состав получается с хлоридом железа и ортофосфорной кислотой. В качестве нанодобавки наиболее приемлемым вариантом признан «наносил-30». Пеногель заполнялся в ампулы, которые используются при изготовлении забойки шпуров.

Ключевые слова: пеногель, нанодобавка, кратность, устойчивость, забойка, скважина, взрыв.

Abstract:

The compositions of the foam gels, structured by nano-additives and additives reserving membrane, were tested. As electrolytes of coagulators, i.e., substances used for gelation, salts of strong acids or the acids themselves are used. The resulting foam gel compositions are characterized by approximately the same properties in multiplicity and stability over time, which meets the requirements for their use in imploding works. An analysis of the compositions obtained using iron chloride, copper sulfate and barium chloride showed that the most stable composition is obtained with iron chloride and phosphoric acid. As a nano-additive, the most acceptable option was recognized as "nanosil-30". Foam gel was filled into ampoules, which are used in the manufacture of bore holes.

Key words: foaming agent, nano-additive, multiplicity, stability, bottom hole, well, explosion.

Цель работы. Установить состав пеногеля, наиболее отвечающий требованиям условий проведения взрывных работ на карьерах.

На открытых горных работах известно

применение гидрогелей для забойки скважин на рудных карьерах. Так, Криворожским горнорудным институтом была предложена гидрогелевая забойка скважин. В состав гидрогеля

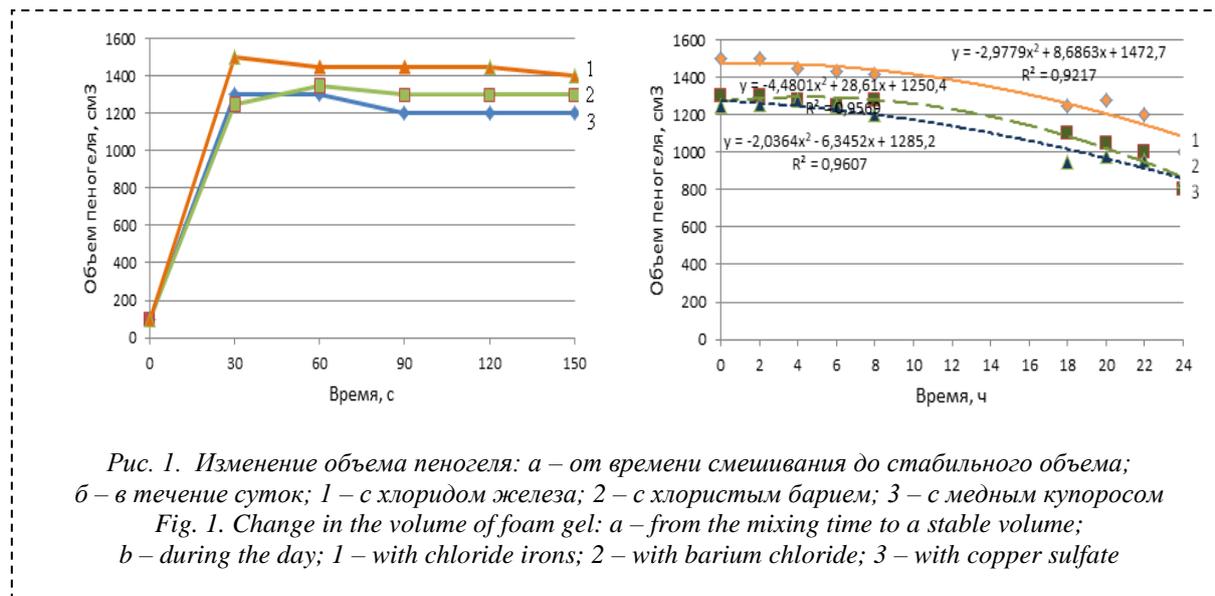


Рис. 1. Изменение объема пеногеля: а – от времени смешивания до стабильного объема; б – в течение суток; 1 – с хлоридом железа; 2 – с хлористым барием; 3 – с медным купоросом
 Fig. 1. Change in the volume of foam gel: a – from the mixing time to a stable volume; b – during the day; 1 – with chloride iron; 2 – with barium chloride; 3 – with copper sulfate

входит аммиачная селитра (3-4%), жидкое стекло (6-8%), поваренная соль (1-2%) и остальное вода [1, 2]. Использование гидрогелей для забойки скважин экономически не выгодно, т. к. требуются большие объемы гидрогеля.

В наших ранее выполненных работах [3, 4] приводятся составы пеногелей, состоящих из силиката натрия [5], хлорида кальция [6] и пенообразователя [7]. При смешивании Na_2SiO_3 с $CaCl_2$ происходит реакция, образующая малорастворимое вещество: $CaSiO_3 + 2NaCl$. Так как $CaSiO_3$ имеет $PP = 4,4 \cdot 10^{-9}$, то такой гель «схватывается» практически сразу после смешивания компонентов. При малой концентрации электролита-коагулятора до 1% время гелеобразования относительно велико, а при его избытке ($\geq 5\%$) начинается процесс расслоения системы с видимым ее разрушением. Получение пеногеля осуществляется при смешивании сжатым воздухом водных растворов указанных веществ с пенообразователем. Для повышения устойчивости пеногеля указанного состава в него был добавлен хлористый натрий. Тем не менее, устойчивость такого пеногеля недостаточна для проведения полноценного цикла взрывных работ в течение рабочей смены. Высота столба пеногелевой забойки в скважинах, заряженных в начале смены, значительно меньше по сравнению со столбом забойки в скважинах, заряженных в конце смены.

Известен состав [8], состоящий из вспененного геля кремнезема и предлагаемый авторами в качестве огнетушащего средства при взрывопожаропредотвращении. Дополнительно его рекомендуется применять в качестве изолирующего и наполняющего материала в строительстве. Вспененный гель кремнезема получают воздушно-механическим вспениванием смеси водного раствора силиката щелочного металла с пенообразующим поверхностно-

активным веществом и водного раствора активатора золеобразования кремнезема из силиката щелочного металла в виде водного раствора уксусной кислоты, хлороводородной кислоты или хлорида аммония. Однако такой вспененный гель кремнезема можно использовать только по его основному назначению, т. е. при пожаротушении. Дело в том, что состояние устойчивости (24 ч) вспененного геля, как следует из описания, достигается при концентрации кремнезема более 30% и использование его для забойки скважин в условиях горных работ, как и приведенные выше составы, становится экономически не выгодно.

Основная цель работы заключалась в проверке различных добавок, позволяющих создать новый устойчивый и экономически выгодный состав пеногеля на основе силиката натрия.

Для планирования экспериментов по получению пеногеля на основании силиката натрия с хлористым кальцием проверены вещества, бронирующие пленку пеногеля, в т. ч. хлорид железа [9], хлорид бария [10] и медный купорос [11].

При проведении испытаний проводится по три опыта с каждым химическим веществом.

Устойчивость и кратность пеногеля во времени характеризуется результатами лабораторных испытаний, представленными ниже. На рис. 1а представлены обобщенные зависимости изменения объема пеногеля в процессе смешивания исходных растворов до момента получения стабильного объема. На рис. 1б представлены обобщенные зависимости изменения объема пеногеля в течение суток. Анализ показывает, что все растворы переходят во вспененное состояние в пределах изменения количества пенообразователя и в течение 12 ч стабильно остаются во вспененном состоянии.

Таблица 1. Матрица вариантов рабочих растворов с изменением содержания отвердителя, «наносила-30», талька и графита
Table 1. Matrix of variants of working solutions with changes content of hardener, "nanosila-30", talc and graphite

Наименование компонентов	Значения компонентов, % масс.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Порядковый номер опыта									
Вода	79,1	77,4	72,4	79,0	77,0	72,0	78,5	76,5	71,5
Силикат натрия	13,5								
Пенообразователь	4,0								
Ортофосфорная кислота	3,0	5,0	10,0	3,0	5,0	10,0	3,0	5,0	10,0
Хлорид железа	0,2								
Тальк	0,1			0,5			1,0		
Наносил-30		0,1			0,5			1,0	
Графит			0,1			0,5			1,0

Затем происходит снижение высоты столба пеногеля и образование до 10% жидкой фракции. Устойчивость пеногеля во времени суток составляет 66,6%, что в соответствии с ГОСТ Р 50588-2012 можно считать неплохим, но недостаточным результатом. На основании обработки результатов испытаний получены зависимости, характеризующие показатели устойчивости и кратности пеногеля. Из исходных пеногелеобразующих растворов образуются пеногели, кратность которых составляет от 8 до 15 ед.

При использовании хлорида железа пеногель имел кремовый окрас, с медным купоросом пеногель приобретал светло голубой окрас, а при использовании хлорида бария пеногель оставался белым.

После проведения серии испытаний с бронирующими добавками для определения оптимального состава, обладающего максимальной устойчивостью пены и при необходимой кратности вспенивания, соответствующей заданным параметрам, были использованы нанодобавки (нанотальк [12], углеродные наноматериалы [13] и «наносил-30» [14]).

Известно, что гелеобразование происходит при воздействии на жидкое стекло кислотой. Поскольку основное гелеобразующее вещество Na_2SiO_3 в соответствии с «ГОСТ 13078-81 Стекло натриево жидкое» поставляется с концентрацией 25%, а ортофосфорная кислота [15] 85%, то при проведении испытаний проведен соответствующий перерасчет. Остальные вещества поставляются сухими в виде гранул, кристаллов

или порошков. Гранулы и кристаллы перед приготовлением растворов измельчались в ступке до порошкообразного состояния (табл. 1). В соотношениях, указанных в табл. 1, в одну емкость заливается силикат натрия, пенообразователь и «наносил-30», а в другую емкость ортофосфорная кислота и хлорид железа, вода добавляется поровну до 100% масс. При перемешивании сжатым воздухом сначала образуется гель $2H_3PO_4 + 3Na_2SiO_3 = 2Na_3PO_4 + 3H_2SiO_3$, который вспенивается до требуемой кратности.

При проведении испытаний проводится по три опыта с каждым химическим веществом, используемым в качестве нанодобавки.

Для проведения экспериментов по приготовлению пеногеля с заполнением его в ампулы из полиэтилена используется установка, общий вид которой представлен на рис. 2, состоящая из компрессора 1, насоса 2, пеногенерирующей насадки 3, емкости 4 под раствор ортофосфорной кислоты, емкости 5 под раствор жидкого стекла и емкости 6 под раствор пенообразователя с бронирующей добавкой – хлорид железа. В емкости 4, 5 и 6 заливались рабочие растворы для приготовления пеногеля, который формировался в пеногенераторе 3 и заполнял ампулу 7, установленную на пеногенераторе 3. Кратность пеногеля регулировалась количеством воздуха, подаваемого из компрессора 1.

Аналогично были проведены эксперименты нанотальком и нанографитом. В результате получены пеногели, примерно одинаковые по своим свойствам.

Пенообразователи для низкократной пены

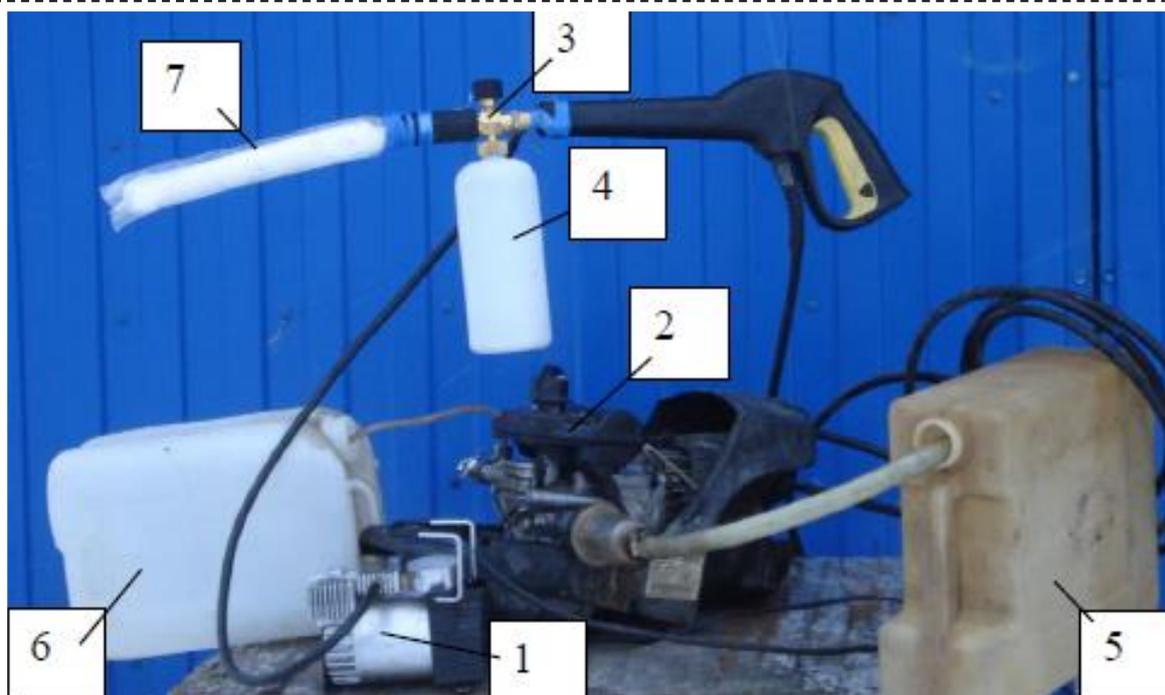


Рис. 2. Общий вид установки для макетирования химической технологии приготовления пеногеля: 1 – компрессор, 2 – насос, 3 – пеногенератор, 4, 5, 6 – емкости под растворы, 7 – ампула для наполнения пеногелем

Fig. 2. General view of the installation for the layout of chemical technology for the preparation of foam: 1 – compressor, 2 – pump, 3 – foam generator, 4, 5, 6 – containers for solutions, 7 – ampoule for filling with foam

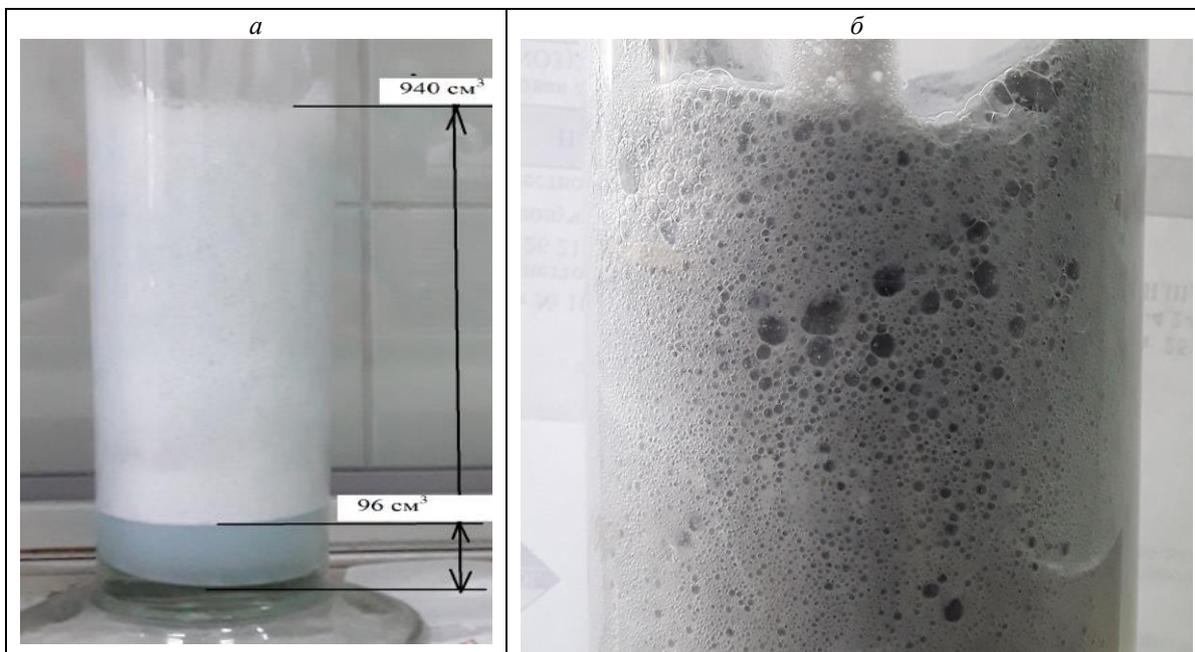


Рис. 3. Общий вид пеногеля после выделения из него жидкой фракции: а – пеногель кратностью 10; б – структура пеногеля

Fig. 3. General view of the foam after separation of the liquid fraction from it: a – foam with a multiplicity of 10; b – structure of the foam

Таблица 2. Стоимостные показатели пеногелеобразующих составов
Table 2. Cost indicators of foam-forming compounds

Наименование компонентов	Показатели			Состав пеногеля		
	Масса, кг	Цена, р./кг	Сумма, р.	1	2	3
Вода	77,2	0,035	2,70	+	+	+
Силикат натрия	13,5	32,14	433,92	+	+	+
Пенообразователь	4,0	114,00	456,00	+	+	+
Ортофосфорная кислота	5,0	175,00	875,00	+	+	+
Хлорид железа	0,2	320,00	64,00	+	+	+
Тальк	0,1	225,00	22,50	+		
Наносил-30	0,1	250,00	25,00		+	
Графит	0,1	375,00	37,5			+
Стоимость состава, р./л				18,54	18,56	18,69
Стоимость пеногеля, р./м ³				1236	1125	1245

позволили получить пеногель кратностью 8 до 15 ед.

Определение плотности пеногелей проводилось отношением массы растворов к объему полученного пеногеля [16]. Плотность пеногеля с добавкой хлорида железа изменилась за сутки с 0,066 до 0,1 г/см³; добавкой хлористого бария с 0,077 до 0,111 г/см³ и добавкой медного купороса с 0,08 до 0,125 г/см³.

Нанодобавки стабилизировали составы и плотность пеногеля с добавкой хлорида железа и «наносила-30» изменилась за сутки с 0,0567 до 0,063 г/см³; добавкой хлорида железа и талька с 0,061 до 0,069 г/см³ и с добавкой хлорида железа и графита с 0,066 до 0,071 г/см³.

При этом следует отметить, что по своей структуре более низкократный пеногель отличается относительно большей плотностью, меньшим количеством крупных пузырьков (5 мм и более), он более вязкий (рис. 3).

В результате проведения лабораторных испытаний и анализа полученных результатов выявлено, что полученные составы пеногелей обладают достаточной устойчивостью.

Для выбора оптимального варианта пеногеля проведен анализ стоимостных показателей этих составов. С этой целью рассчитаны стоимости 1 л растворов (табл. 2) и стоимости 1 м³ пеногеля при начальной кратности пеногеля, полученного из

данного раствора.

Таким образом, на основании проведенного анализа наиболее предпочтительным вариантом из полученных пеногелей, структурированных нанодобавками, следует принять пеногель с «наносил-30».

Результат.

1. Указанный технический результат достигается тем, что в качестве исходных веществ используются наиболее доступный и дешевый компонент силикат натрия 10-15% масс; в качестве нанодобавки используется «наносил-30» 0,05-0,15% масс, усиливающий золь-гель процесс; ортофосфорная кислота 5-8% масс; хлорид железа 0,1-0,3% масс; пенообразователь АБСК 3-5% масс и вода 71,55-81,85% масс.

2. Получение пеногеля осуществляется на месте его применения в качестве забойки скважинного заряда на открытых горных работах или в шахтах при механическом смешивании сжатым воздухом водных растворов указанных веществ. В зависимости от количества сжатого воздуха кратность пеногеля варьируется от 5 до 15 единиц.

3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что состав можно использовать для забойки скважин (шпуров) в соответствии с требованиями безопасности при взрывных работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурин, А.А. Гидрогелевая забойка скважин / А.А. Гурин, В.Н. Назаренко, В.В. Перегудов // Безопасность труда в промышленности. – 1982. – № 5. – С. 14–18.
2. Патент SU 1634801. МПК E21 F 5/06. Состав для пылегазоподавления при взрывных работах. Гурин А.А., Ратушный В.М., Николаенко Н.И., Шевченко В.И., Смоляник С.А. 03.15.1991.
3. Катанов, И.Б. Рациональное содержание компонентов в пеногелеобразующих составах скважинных зарядов // Вестник КузГТУ. – 2009. – № 6. – С. 35–37.
4. Катанов, И.Б. Обоснование рационального состава пеногелей для забойки скважин // Вестник КузГТУ. – 2018. – № 3. – С. 22–29.
5. Корнеев, В.И. Жидкое и растворимое стекло. / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. // – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
6. ГОСТ 4460-77 Кальций хлористый. Технические условия. – М. 2006. – 16 с.
7. ГОСТ Р 50588-2012 Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний. – М., 2012. – 24 с.
8. Патент RU 2590379. С1 МПК C01B 33/16. Вспененный гель кремнезема, применение вспененного геля кремнезема в качестве огнетушащего средства и золь-гель способ его получения. Абдурагимов И.М. и др. Опубликовано: 10.07.2016 Бюл. № 19.
9. ГОСТ 4147-74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия. – М. 2004. – 11 с.
10. ГОСТ 4108-72 Барий хлорид 2-водный. Технические условия. – М. 2007. – 6 с.
11. ГОСТ 19347-2014 Купорос медный. Технические условия. – М. 2015. – 36 с.
12. ГОСТ 19284-79 Микротальк для лакокрасочной промышленности. Технические условия. – М. 1995. – 6 с.
13. ГОСТ 7885-86 Углерод технический для производства резины. Технические условия. – М. 2009. – 19 с.
14. ТУ 9833-09-27443232-2019. Кремнезоль.
15. ТУ 2142-002-00209450-96 Кислота ортофосфорная улучшенная.
16. Рабинович, В.А. Методы определения плотности. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин // Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977. – С. 72.

REFERENCES

1. Gurin, A.A. Hydrogel well plugging / A.A. Gurin, V.N. Nazarenko, V.V. Peregudov // labor Safety in industry. - 1982. - № 5. Pp. 14-18.
2. Patent SU 1634801. IPC E21 F 5/06 Composition for dust and gas suppression in explosive operations. Gurin A.A., Ratushny V.M., Nikolaenko N.I., Shevchenko V.I., Smolyanik S.A. 03.15.1991.
3. Katanov I.B. Rational content of components in foam-forming compositions of borehole charges // Bulletin Of KuzSTU, 2009, No. 6, Pp. 35–37.
4. Katanov I.B. Substantiation of the rational composition of foams for drilling wells // Bulletin Of KuzSTU, 2018, No. 3, Pp. 22–29.
5. Korneev V. I. Liquid and soluble glass. / V. I. Korneev, V. V. Danilov. // Saint Petersburg: stroizdat, 1996, –216 p.
6. GOST 4460-77 Calcium chloride. Technical conditions. – М. 2006. –16 p.
7. GOST R 50588-2012 foaming Agents for extinguishing fires. General technical requirements and test methods. – Moscow, 2012. – 24 p.
8. Patent SU 2590379. C1 IPC C01B 33/16. Foamed silica gel, application of foamed silica gel as a fire extinguishing agent and sol-gel synthesis method thereof / Abduragimov J. M. and others // Date of publication: 10.07.2016 Bull. № 19
9. GOST 4147-74 Reagents. Iron (III) chloride 6-water. Technical conditions. – М. 2004.–11 p.
10. GOST 4108-72 Barium chloride 2-water. Technical conditions. – М. 2007. – 6 p.
11. GOST 19347-2014 copper Vitriol. Technical conditions. – М. 2015. – 36 p.
12. GOST 19284-79 Microtalc for varnish and paint industry. Technical conditions. – М. 1995. – 6 p.

13. GOST 7885-86 technical Carbon for the production of rubber. Technical conditions. – М. 2009. – 19 p.
14. TU 9833-09-27443232-2019. Silica Sol.
15. TU 2142-002-00209450-96 improved orthophosphoric Acid.
16. Rabinovich, V.A. methods for determining density. / V.A. Rabinovich, Z.Ya. Khavin // Brief chemical reference. – L.: Chemistry, 1977. – P. 72.

Поступило в редакцию 23.05.2020

Received 23 May 2020