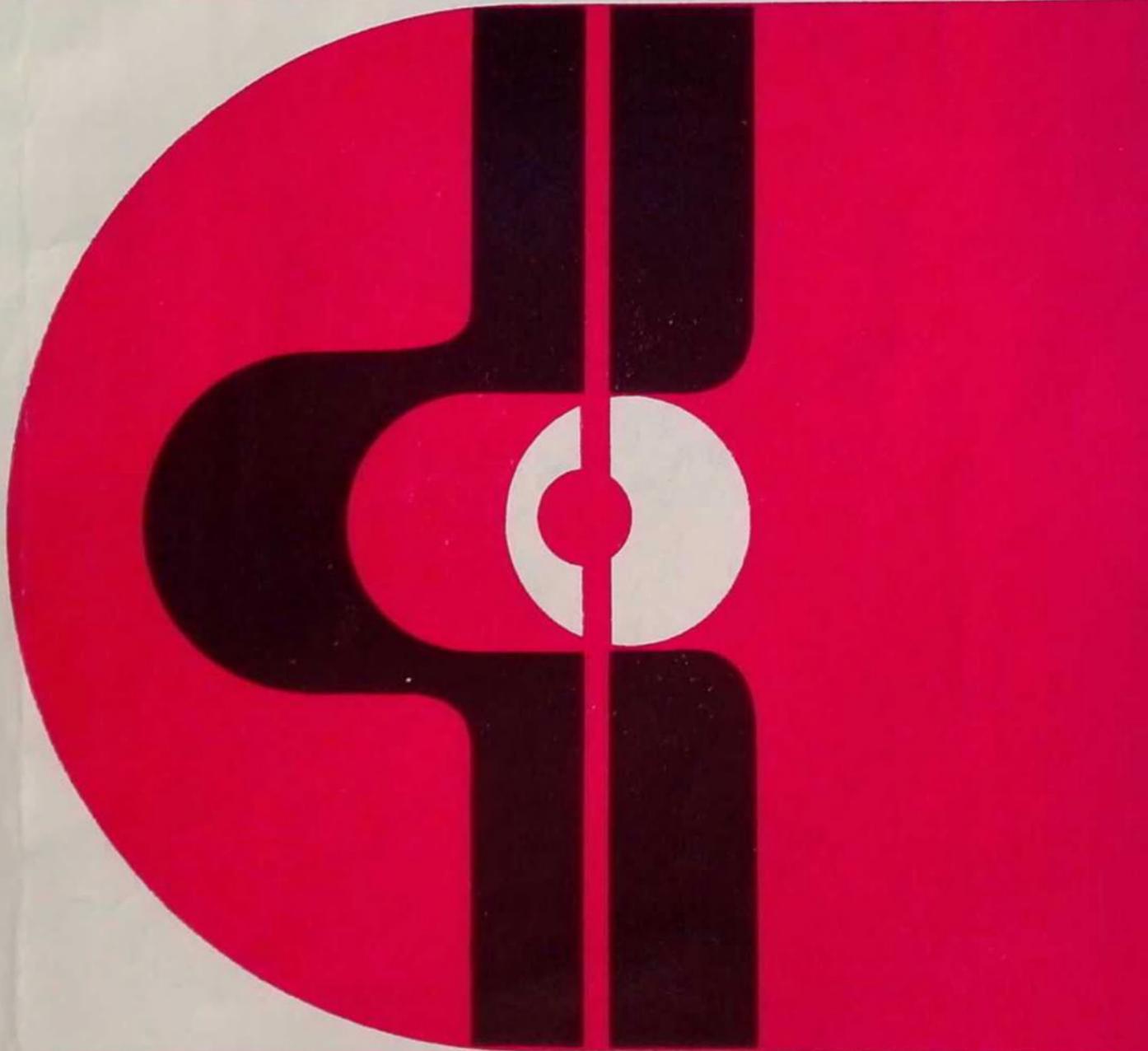


Э.А.БОЧКО, В.А.НИКИШИН

УПРОЧНЕНИЕ  
НЕУСТОЙЧИВЫХ  
ГОРНЫХ ПОРОД  
ПРИ БУРЕНИИ  
СКВАЖИН

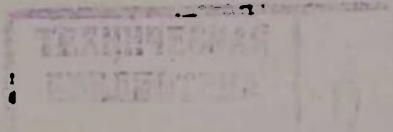


2005г.

622.24  
Б-86

Э. А. БОЧКО, В. А. НИКИШИН

УПРОЧНЕНИЕ  
НЕУСТОЙЧИВЫХ  
ГОРНЫХ ПОРОД  
ПРИ БУРЕНИИ  
СКВАЖИН



38335

МОСКВА «НЕДРА» 1979

Бочко Э. А., Никишин В. А. Упрочнение неустойчивых горных пород при бурении скважин. М., Недра, 1979. 168 с.

В книге обобщены сведения о физико-химических методах улучшения свойств горных пород при бурении скважин. Даны основы искусственной литьификации несцементированных пород.

Изложены результаты исследований глинисто-битумных, полимер-грунтовых, силикат-грунтовых и глиноцементных растворов для упрочнения неустойчивых пород в скважинах. Рассмотрено взаимодействие их с различными грунтами (породами). Особое внимание удалено изучению взаимосвязи микростроения упрочненных пород и их физико-механических свойств.

Описана технология закрепления ствола скважин с использованием указанных выше материалов и даны рекомендации по их применению.

Книга предназначена для специалистов нефтяной, газовой промышленности и геологической службы.

Табл. 45, ил. 47, список лит. — 47 назв.

Б 30803—151  
043(01)—79 205—79 2504030300

© Издательство «Недра», 1979

## ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость пород в скважинах обусловлена главным образом инженерно-геологическими особенностями горных массивов и технологией бурения. Нарушения устойчивости стенок скважин приурочены в основном к породам без жестких кристаллизационных связей — несцементированным пескам, набухающим и размокающим глинам. Песчаные породы обладают большой водопроницаемостью, глинистые — деформируемостью под нагрузкой и значительной набухаемостью. При нарушении естественных условий залегания указанные породы теряют свою устойчивость, так как нарушаются их структурные связи. При этом незначительные механические воздействия могут привести эти породы в движение. Для неметаллического крепления стенок скважин необходимо искусственно вводить или создавать в горной породе такие вещества, которые при взаимодействии с ней будут образовывать химические соединения в виде надстроек на кристаллической решетке минералов или выделяться в самостоятельные новообразования и служить цементом для сцепления частиц. Образующиеся соединения должны обеспечивать водоустойчивость структурных связей, а в ряде случаев и значительную прочность. Другими словами, принципы упрочнения горных пород основаны на управлении процессами структурообразования и физико-механическими свойствами дисперсных структур, возникающих в породах.

В настоящее время для улучшения пород (химическое упрочнение и стабилизация) используют разнообразные методы. Область применения их определяется типом пород. Так, грубообломочные породы, подобно скальным трещиноватым, можно укреплять расплавленными битумами и цементными растворами различного состава, в то время как к песчаным породам эти методы не применимы. Для них разработаны методы силикатизации, смолизации, холодной битумизации и другие. Наличие в глинистых породах водно-коллоидных связей позволяет использовать такие методы как замораживание, электрохимическое закрепление, обжиг и пр.

Современные методы искусственного улучшения свойств пород в скважинах можно разделить на две большие группы: стабилизацию буровыми растворами в процессе проходки и химическое упрочнение.

Стабилизация осуществляется путем управления процессами коагуляционного структурообразования буровых растворов, которые, заполняя поры и трещины в породах, образуют на

стенках скважины тонкие водонепроницаемые пленки. Применя специальные промывочные жидкости, можно предотвратить обвалы пород как в процессе проходки скважины, так и на определенное время после окончания бурения.

Надежное упрочнение неустойчивых пород на более продолжительный срок (эксплуатационный период) можно обеспечить двумя способами: введением химических реагентов и применением физических полей. В этих случаях искусственное улучшение пород связано с увеличением их прочности, а все остальные изменения свойств являются вторичными по отношению к упрочнению. Среди методов упрочнения практически приемлемыми оказались: битумизация, цементирование, силикатизация, смолизация и замораживание.

Эффект от упрочнения пород в скважинах будет максимальным при учете влияния инженерно-геологических факторов. Только при тесном сочетании инженерно-геологического и физико-химического подходов возможно решение сложных и важных вопросов искусственного упрочнения и стабилизации пород в скважинах. С этих позиций в настоящей книге изложены вопросы улучшения физико-механических свойств пород в целях ликвидации осложнений при неметаллическом креплении стенок скважин.

## Глава I

# МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ НЕУСТОЙЧИВЫХ ПОРОД

## § 1. Основные факторы, влияющие на устойчивость пород в скважинах

Горные породы в земной коре находятся в состоянии равновесия, определяющего природную устойчивость массивов, которое непрерывно нарушается в процессе бурения скважин. Это приводит к деформациям горных пород в приствольной зоне и переходу их к новому состоянию равновесия, что вызывает различные осложнения вплоть до полного разрушения ствола скважины. Причины, способные нарушить устойчивость стенок ствола скважины, можно разделить на две группы. Первую группу составляют факторы, обусловленные особенностями геологического строения пластов и физико-механическими свойствами горных пород; вторую — механические факторы, обусловленные техникой и технологией бурения. В том и другом случае наиболее интенсивно деформируются породы у стенок скважин, которые при достижении напряжений, превышающих предел их прочности, разрушаются и обваливаются в скважину.

Практикой бурения установлено, что нарушения устойчивости скважин приурочены главным образом к глинистым и песчаным несцементированным породам и вызываются процессами, связанными или с хрупким разрушением, или с пластическим течением глин и плавунностью песков. Хрупкое разрушение малопластичных ненабухающих пород, например аргиллитов, приводит к обрушению и осипанию их со стенок скважин, образованию каверн и в конечном счете к прихвату бурильной колонны. Набухающие глины перед разрушением деформируются, что приводит к сужению ствола скважин и образованию пробок. Несцементированные песчаные породы, обладая плавунными свойствами при обводнении, также не обеспечивают устойчивости стенок скважин вследствие нарушения их структурных связей.

Временную устойчивость пород в скважине можно обеспечить, создавая противодавление за счет промывочной жидкости определенного состава. Зная величину плотности промывочной жидкости, заполняющей скважину, можно рассчитать соответствующую ей предельную глубину устойчивого залегания породы. Однако устойчивость пород в скважине зависит не только от плотности промывочных растворов, но и от давления в порах горной породы, а также от физико-химического соста-

ва жидкостей, насыщающих породу. В частности, давление в порах породы способствует уменьшению глубины устойчивого ее залегания в скважине.

Прочность набухающих глинистых пород вследствие их увлажнения фильтратом промывочной жидкости снижается пропорционально скорости проникновения жидкости в образец. Вместе с тем при одинаковой скорости проникновения жидкости устойчивость образцов может быть различной и зависит от физико-механических свойств промывочной жидкости. Образцы из набухающей глины, обработанные различными промывочными растворами, теряют устойчивость, когда их общая влажность достигает 6—8%. Экспериментальными исследованиями глинистых сланцев (кыновских аргиллитов) установлено, что и для этих пород существует критическая влажность порядка 8—9%, при которой они хрупко разрушаются. Однако можно считать [25], что для этих пород более важное значение с точки зрения устойчивости стенок скважин имеет расклинивающее давление промывочной жидкости, зависящее от ряда факторов:

$$p_r = p_y + p_p + p_r, \quad (1)$$

где  $p_r$  — горное давление на данной глубине;  $p_y$  — гидростатическое давление промывочной жидкости;  $p_p$  — расклинивающее давление промывочной жидкости;  $p_r$  — гидродинамическое давление, вызванное спуском и подъемом бурильной колонны.

Величина  $p_p$  не зависит от горного давления, а обусловлена, с одной стороны, физико-механическими свойствами промывочного раствора, с другой, — минералогическим составом и физико-механическими свойствами самой породы.

Следует отметить, что промывочный раствор, находясь под определенным давлением, равным весу его столба на данной глубине, уменьшает концентрацию напряжений у стенок скважины. В результате появляется возможность дополнительного увлажнения породы, что в свою очередь приводит к возникновению пластической деформации в глинах и сужению ствола скважины, образованию пробок и другим осложнениям [20]. Нельзя не учитывать также длительность действия напряжений в приствольной зоне и, кроме того, способность пород к ползучести при определенном их увлажнении (разрушение породы при напряжениях, значительно меньших предела их прочности).

Таким образом, устойчивость пород в скважине зависит от величины противодавления, создаваемого столбом жидкости, находящейся в скважине, физико-химических свойств промывочной жидкости и физико-механических свойств разбуриваемых горных пород.

## § 2. Стабилизация горных пород

Под стабилизацией горных пород понимают временное повышение их водонепроницаемости и водоустойчивости без изменения структурных связей.

В зависимости от инженерно-геологических условий при бурении используют промывочные жидкости, отличающиеся по своему составу и свойствам (табл. 1). Кроме того, эффективность стабилизации неустойчивых пород обеспечивается использованием высококачественных промывочных жидкостей и методики регулирования их свойств. Последние основаны на управлении процессами коагуляционного структурообразования в глинистых растворах: регулирование катионного обмена, химическая обработка и тому подобное.

Обработка глинистых растворов солями натрия или кальция изменяет толщину гидратных пленок и общую гидрофильность частиц породы в системе. Однако это приводит лишь к некоторому изменению характера образования контактов между частицами и ограничивает возможность регулирования деформационного процесса, что связано с неизменностью кристаллической решетки глинистых минералов.

Более эффективным способом получения высококачественных растворов является химическая обработка, которая сводится к приданию буровому раствору заданных структурно-механических свойств в соответствии с конкретными условиями проходки скважин.

Традиционными реагентами для обработки буровых растворов являются: углешелочный реагент (УШР), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), модифицированный крахмал (МК), сульфит-спиртовая барда (ССБ), гидролизованный поликарилонитрил (гипан), полифенолы лесохимические (ПФЛХ), карбонат натрия, каустическая сода, известь, соли хрома и др. В бурении нашли применение следующие модификации глинистых промывочных жидкостей на водной и углеводородной основе: 1) растворы с небольшим содержанием твердой фазы; 2) естественные глинистые суспензии; 3) кальциевые; 4) глинистые растворы, приготовленные на пресной и минерализованной воде; 5) солеустойчивые; 6) эмульсионные; 7) на нефтяной основе и т. д.

В районах Нижнего Поволжья [21] пресные глинистые растворы с пониженным содержанием твердой фазы ( $\leq 15\%$ ) обрабатывают углешелочным реагентом и хлористым кальцием. Для перевода бурового раствора в гуматно-кальциевый добавляют 0,05—0,10% хлористого кальция, 0,5—1,0% УШР и 15—20% воды. Естественные промывочные жидкости представляют собой водные суспензии, образующиеся непосредственно в стволе скважины в процессе бурения. При разбуривании мощных глинистых отложений получают высокодисперсные растворы,

Таблица 1

Классификация методов улучшения горных пород при проходке скважин

Важнейшие инженерно-геологические особенности вскрываемых пород				Важнейшие инженерно-геологические особенности искусственно улучшенных пород					
типа	вид	основные свойства	коэффициент фильтрации $K_f$ , м/сут	Методы воздействия на породы					
				упрочнение					
1	2	3	4	введение химических реагентов				приложение физических полей	
				5	6	7	8	9	10
Породы с жесткими кристаллизационными связями (сильные)	Магматические, метаморфические, осадочные, сцементированные, химические и биохимические	Трещиноватость, кавернозность, большое водопоглощение, недостаточная прочность и устойчивость в скважинах	100—0,05*	Тампонажное закрепление расплавленными битумами	Тампонажное закрепление цементными и глиноцементными растворами	Тампонажное закрепление глинистыми и глинисто-силикатными растворами	Силикатизация		
Породы без межчастичных связей (рыхлые)	Грубообломочные—галька, гравий, щебень	Большая водопроницаемость, сыпучесть	80—500				Закрепление карбамидными смолами	Замораживание	
Породы с подноколлонидными связями (пластичные)	Глинистые — глины, суглинки, супеси	Большая водопроницаемость, плытучесть	80—1	Закрепление битумными эмульсиями	Укрепление портландцементом и известью с добавками реагентов	Укрепление фурфуроланиновой смолой и акрилатами		Электросиликатизация	Обжиг
			1—10					Электрохимическое закрепление	

\* Удельное водопоглощени.

Продолжение табл. 1

## Важнейшие инженерно-геологические особенности искусственно улучшенных пород

Методы воздействия на породы						Характер изменения свойств пород	
стабилизация						при упрочнении	при стабилизации
11	12	13	14	15	16	17	18
Обработка глинистыми растворами с добавками солей кальция и натрия	Обработка естественными растворами с добавкой ПАВ	Обработка глинистыми растворами с УЩР, КМЦ, КССБ и др.	Обработка карбонатно-глинистыми растворами с добавкой УЩР, КМЦ и др.	Обработка хлоркальциевыми растворами с добавкой КМЦ, КССБ и др.			
	Обработка глинистыми растворами с добавкой дисперсного битума, силиката натрия	Обработка глинисто-цементными растворами с известью	Обработка растворами на нефтяной основе с добавкой известково-битумных порошков			Значительное увеличение прочности и водоустойчивости, уменьшение водопроницаемости в результате изменения состава и характера структурных связей пород	
	Обработка глинистыми растворами с добавками хромовокислых солей	Обработка безглинистыми растворами на нефтяной или битумной основе	Обработка неводными растворами глин с добавкой ПАВ	Обработка малоглинистыми растворами с добавками УЩР и КМЦ			Временная устойчивость пород, водоустойчивость, уменьшение водопроницаемости в результате сорбционных реакций и образования тонких малопроницаемых эластичных пленок на стенах скважин

применяемые в районах Западной Сибири, Северного Кавказа, Азербайджана. При проводке скважин в сульфатных и карбонатных породах образуются неустойчивые суспензии, требующие дополнительной обработки их реагентами — структурообразователями. Например, при бурении сульфатных пород (ангидритов, гипсов) применяют следующие сочетания реагентов: 1,5—2,0% ССБ и 1,0—2,0% крахмала; 1,0—1,5% ССБ, 1,0—1,5% КМЦ и 0,5—1,0% крахмала. В результате обработки получают растворы плотностью 1,20—1,40 г/см<sup>3</sup>, вязкостью (по СПВ-5) 15—25 с и водоотдачей 8—3 см<sup>3</sup> за 30 мин.

При бурении скважин в неустойчивых глинистых породах используют кальциевые растворы: известковые, гипсовые, хлоркальциевые и др.

Известковые растворы представляют собой сложные полидисперсные микрогетерогенные системы из извести, понизителя вязкости и защитного реагента. Известь добавляют в количестве 0,2—1,5%. Известковые растворы содержат до 300 мг/л кальция. Для регулирования вязкости применяют нитролигнин, ПФЛХ, лигносульфонаты, ССБ. Для предупреждения загустевания растворов при высоких температурах в них добавляют хроматы. Например, при введении 0,5—0,8% окцила, представляющего хромсодержащую модифицированную ССБ, в глинистый раствор плотностью 1,46 г/см<sup>3</sup> и водоотдачей 7,7 см<sup>3</sup> последняя понижается до 3,3 см<sup>3</sup>. Основное преимущество известковых растворов состоит в том, что они не загустевают благодаря предотвращению необратимого перехода в раствор выбуриемых пород.

Гипсовые растворы отличаются термостойкостью (до 160—180°C) и поэтому применяются при разбуривании неустойчивых глинистых отложений при высоких температурах. Модификация гипсовых растворов осуществляется добавками гипса или альбастра с доведением содержания кальция в растворе до 3000 мг/л. Для регулирования вязкости, как и в предыдущем случае, используют хромлигносульфонаты, а для водоотдачи — КМЦ.

Хлоркальциевые растворы содержат до 800 мг/л кальция. Для их стабилизации применяют такие защитные реагенты, как КССБ, КМЦ, крахмал, а для регулирования вязкости — ССБ и хромлигносульфонаты [21]. Для поддержания щелочной среды обязательны добавки извести. Оптимальной щелочности хлоркальциевых растворов соответствует pH=10÷12. Недостаток хлоркальциевых растворов — неустойчивость при высоких температурах ( $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ).

Существует большое разнообразие глинистых растворов на пресной и минерализованной воде. При небольшой минерализации (до 5% NaCl) глинистые растворы обрабатывают следующими реагентами: 15—20% УЩР и 0,5—1,0% силиката натрия; 1,5—2,0% КМЦ; 20—30% УЩР при бурении в неосложненных

условиях. Применение этих реагентов в указанных сочетаниях и количествах обуславливает получение растворов плотностью 1,20—1,30 г/см<sup>3</sup>, вязкостью 16—23 с и водоотдачей 8—3 см<sup>3</sup> за 30 мин. Обработка минерализованного глинистого раствора комбинированным реагентом из крахмального порошка и КМЦ более эффективна, чем обработка раствора отдельными реагентами (табл. 2). Стоимость обработки глинистого раствора декстрином и КМЦ

Таблица 2

**Физико-механические свойства глинистых суспензий, обработанных декстрином и КМЦ**

Содержание реагентов, %		Характеристика суспензий				
декстрин	КМЦ	T, с	γ, г/см <sup>3</sup>	B, см <sup>3</sup> /30 мин	K, мм	θ, мгс/см <sup>2</sup>
					через 1 мин	через 10 мин
—	—	59	1,25	40,0	7,0	24
5,0	—	111	0,98	13,5	2,0	90
10,0	—	55	1,23	9,0	1,5	30
5,0	0,5	25	1,25	11,0	2,0	3
						30

стрином в глубоком бурении составляет не более 10% общей стоимости бурения скважины. Следует отметить отрицательное влияние щелочи на растворы, обработанные декстрином [22].

При отсутствии в разрезах терригенных пород используют соленасыщенный необработанный нефтеэмulsionный раствор, утяжеленный до плотности 1,5—1,8 г/см<sup>3</sup>, содержащий 25—26% соли и 10—12% нефти. При наличии в геологических разрезах терригенных пород готовят глинистый соленасыщенный, утяжеленный до плотности 1,5—1,8 г/см<sup>3</sup> раствор, обработанный различными реагентами [21]:

1) при забойной температуре 120—130°C крахмальным реагентом МК-1 (до 2%), КМЦ (1,0—1,5%), гипаном, метасом (1,0—1,5%);

2) при забойной температуре 120—150°C применяют КМЦ-500 или КМЦ-600 (до 2,0%), гипан, метас (1,5—2,0%);

3) при температуре 140—200°C гипаном, метасом, карболи-нейумом.

Для снижения вязкости этих растворов добавляют изонолихроматы, для загустевания — кальцинированную соду в количестве до 1—3%, асбест до 3—5% и т. д. При наличии в разрезах пластов бишофита и отсутствии терригенных пород на глубинах 900—2000 м применяют глинистый насыщенный хлористым магнием необработанный раствор. Отложения с пропластками терригенных пород на глубине ниже 2000 м целесообразно проходить с промывкой буровым раствором на углеводородной основе.

Добавка нефтепродуктов улучшает качество буровых растворов и способствует предупреждению осложнений в скважине. В тех случаях, когда требуется только временная устойчивость пород (например, песков, песчано-гравийных отложений) без увеличения их механической прочности, в качестве промывочной жидкости применяют битумные эмульсии (холодная битумизация). Сущность холодной битумизации при проходке скважин заключается в том, что анионоактивная битумная эмульсия прямого типа, например, приготовленная на ССБ, проникая в поры и пустоты породы, стабилизирует их и образует на поверхности стенок скважин тонкие (до 2,0 мм) эластичные пленки. Битумные эмульсии допускают введение в них различных наполнителей: глин, цементов. Поэтому практически любой буровой раствор можно сделать эмульсионным.

Для приготовления растворов на нефтеэмulsionной основе используют следующие материалы: дизельное топливо, битумные порошки, молотую негашеную известь, утяжелитель. Один кубический метр такого раствора содержит 0,6—0,65 т дизельного топлива, 0,14—0,17 т битумных порошков, 0,1—0,4 т негашеной извести и 0,03—0,08 т воды. Физико-механические показатели в зависимости от соотношения компонентов в смеси изменяются [21]: плотность в пределах 0,9—2,4 г/см<sup>3</sup>, условная вязкость от 30 до 200 с, предельное статическое напряжение сдвига от 0 до 200—300 мгс/см<sup>2</sup>. Растворы на нефтеэмulsionной основе инертны к разбуриваемым породам, в том числе и солям. Поэтому свойства их в процессе бурения обычно стабильны и регулируются редко. Для снижения вязкости в раствор добавляют негашеную молотую известь. Опыт применения нефтеэмulsionных растворов для вскрытия нефтяных пластов показал, что удельный дебит скважин при этом в 2 раза выше, чем при вскрытии пластов буровыми растворами на водной основе [21].

Таким образом, можно сделать вывод, что, подбирая промывочные жидкости в соответствии с конкретными инженерно-геологическими условиями и регулируя физико-механические свойства путем управления коагуляционным структурообразованием, можно предотвращать обвалы пород как в процессе бурения, так и на определенное время после окончания проходки скважин.

### § 3. Физико-химическое упрочнение

В настоящее время работы по улучшению свойств неустойчивых пород в скважинах ведутся методами, область применения которых ограничена водопроницаемостью разбуриваемых пород, положенной в основу классификации (см. табл. 1). Как видно из данных табл. 1, неустойчивые породы в скважинах упрочняют введением химических реагентов или приложением физических

полей. Наиболее распространенные методы упрочнения пород в скважинах — битумизация, цементация, силикатизация, смолизация, замораживание и некоторые другие, применяемые также и для ликвидаций различного рода осложнений, возникающих при бурении.

Битумизация пород подразделяется на горячую и холодную. Расплавленный битум в некоторых случаях применяют для изоляции зон поглощения промывочного раствора. Однако в чистом виде битум неприменим вследствие недостатков: не разбирается, нагревается и прилипает к металлической поверхности долота и, кроме того, имеет незначительную механическую прочность как при ударной нагрузке, так и под действием перепада давлений.

Для устранения этих недостатков в битум вводят добавки-наполнители: парафин, песок, глину, цемент и т. д. Например, в воде смесь, содержащая 25% парафина (от общей массы), почти не прилипает, а смесь, содержащая 50% парафина, совсем не прилипает к металлу и легко разбирается пикообразным долотом. Добавки песка увеличивают механическую прочность битумных образцов. Если прочность битума БН-В с добавкой 10% песка составляет  $30,5 \text{ кгс}/\text{см}^2$ , то с введением в смесь 40% песка она повышается до  $41,5 \text{ кгс}/\text{см}^2$ . Следует отметить, что добавление в битум до 40% песка не изменяет водопроницаемости затвердевшей смеси.

При разведочном колонковом бурении битумную смесь в зону поглощения доставляют по желонкам контейнера или специального контейнера, опускаемых в скважину на бурильных трубах или тросе. В первом случае битумная смесь выдавливается из желонки в результате закачивания в бурильные трубы промывочной жидкости, во втором — битумная смесь выдавливается из контейнера в результате действия взрыва за счет давления газа, образующегося при сгорании пороха во взрывной камере [3, 20]. Оба способа успешно прошли испытания при бурении колонковых разведочных скважин при глубинах до поглощающих горизонтов от 20 до 600 м [3]. Результаты производственных испытаний показали, что время остывания битума резко изменяется в зависимости от диаметра желонки и ее теплоизоляции.

При небольшой глубине зоны поглощения расплавленный битум доставляют в желонке с теплоизоляцией диаметром 73 и 89 мм. При диаметрах желонок 108, 127, 146 мм теплоизоляция их не обязательна. В случае доставки смесей в снарядах, спускаемых на тросе в зону поглощения, при любых диаметрах контейнера теплоизоляция вообще не требуется, так как время спуска снаряда составляет всего 3—5 мин, а время остывания битума в самом малом контейнере диаметром 78 мм не превышает 20 мин.

Наряду с перечисленными выше способами битумизации

применяют и другие, например нагнетание в зону поглощения через бурильные трубы предварительно разогретого битума, который разбуривается после затвердения долотом с применением промывочного раствора. Недостатком этого способа является необходимость подогрева трубопроводов, насосов, колонны труб, самого битума.

Радиус распространения битума в породе зависит в первую очередь от размеров и характера трещин, консистенции битума, величины давления и продолжительности нагнетания. Давление при нагнетании битума должно превосходить гидростатическое давление грунтовых вод. Как и для других способов тампонирования, верхний предел давления определяется вышележащей нагрузкой и прочностью породы. Установлено, что на результат упрочнения пород битумом влияет минеральный состав и состав обменных катионов. Более благоприятные условия взаимодействия оказываются там, где залегают карбонатные породы и в обменном комплексе присутствует кальций.

Преимущества способа горячей битумизации следующие.

1. Битумные материалы устойчивы к агрессивному воздействию минерализованных вод.

2. Битумные материалы можно нагнетать в любые водоносные породы.

3. Попадая в водную среду, расплавленный битум покрывается коркой, что препятствует растеканию битума по пласту и сокращает его расход.

4. В случае обнаружившейся неполноты битумизации ее можно повторить, например, путем прогрева скважины и нагнетания новой порции битума.

Однако способ горячей битумизации не лишен и недостатков: расплавленный битум после остывания уменьшается в объеме до 12%, не разбуривается ни шарошечным, ни лопастным долотами и имеет незначительную механическую прочность при ударной нагрузке. Для устранения перечисленных недостатков к битуму добавляют технический парафин, песок, цемент и другие материалы, что увеличивает стоимость проходки скважин. Заставляющий битум способен к пластическому течению при длительном воздействии гидростатического напора. Нагнетание в зону поглощения битумной смеси через бурильные трубы связано с применением громоздкого и сравнительно дорогостоящего оборудования.

Цементация применяется в основном для упрочнения трещиноватых скальных или песчано-гравелистых пород в целях: 1) перекрытия зон поглощений промывочных растворов; 2) неметаллического крепления ствола скважин. Сущность этого метода в первом случае состоит в том, что через бурильные трубы в зону поглощения под давлением (до 20 МПа) нагнетают цементный раствор, который, заполняя трещины и пустоты в породе, с течением времени затвердевает. Затем цемент раз-

буривают и продолжают проходку скважины. Цементация скальных пород возможна при ширине трещин более 0,1 мм. При меньшем размере трещин цемент отфильтровывается и не проходит в них даже при очень больших давлениях нагнетания.

При упрочнении песчано-гравийных пород необходимо соблюдение следующего условия: диаметр пор должен превышать диаметр наиболее крупных частиц цемента не менее чем в 5,5 раза. Кроме размера трещин и пор возможность цементации пород зависит от скорости движения и химического состава подземных вод. Допустимая скорость фильтрации потока не должна превышать предела, при котором цементные частицы вымываются из несхватившегося раствора. Обычно эта скорость должна быть не более 200 м/сут. Химический состав подземных вод в зависимости от растворенных солей и кислот может вызывать выщелачивание, углекислую, общекислотную, сульфатную или магниевую коррозию. Для борьбы с агрессивным действием воды применяют соответствующие цементы и специальные добавки.

Существуют десятки разновидностей цементных растворов и способов цементирования. Например, в США при проводке неглубоких скважин в рыхлых обводненных песках применяют несколько необычный метод цементирования. Сущность метода заключается в том, что при бурении скважины специальным долотом с насадками песок из зоны осложнений размывают струей воды и по затрубному пространству он выносится на поверхность. Затем через бурильные трубы закачивают цементный раствор, который через боковые насадки-сопла (направленные вниз насадки долота закрыты) размывает окружающий песок до тех пор, пока диаметр скважины в этом интервале не увеличивается в 3—4 раза. При медленном подъеме колонны образовавшееся пространство заполняется смесью из цементного раствора и песка, которая после затвердения разбуривается [3].

Другой способ упрочнения пород в неглубоких скважинах — закачивание в затрубное пространство цементного раствора. В этом случае в скважину спускают гладкостенные трубы, которые после затвердения цемента в затрубном пространстве извлекают на поверхность. Крепление неустойчивых пород обеспечивается прочностью цементной трубы.

Важным этапом в развитии тампонажных работ явились создание цементно-глинистых растворов. Введение высокодисперсных глин сообщает большую подвижность цементному раствору и ликвидирует его расслаивание. Исследования показали, что водопроницаемость трещиноватых и пористых пород можно понизить еще больше, если применять глинисто-цементные растворы со специальными поверхностно-активными веществами (ПАВ). При использовании глинисто-цементных растворов

ров достигается экономия цемента до 50—70% и меньший износ цементировочного оборудования.

Смолизация пород применяется для изоляции зон поглощений промывочного раствора и для неметаллического крепления неглубоких скважин после окончания бурения. Метод основан на закачивании в породу или затрубное пространство золы синтетических смол, твердеющих в порах и трещинах с течением времени. Из всех смол, выпускаемых отечественной химической промышленностью, наибольшее применение в практике бурения получили мочевиноформальдегидные, как самые дешевые и обладающие необходимыми для упрочнения пород свойствами: смешиваются с водой в требуемых соотношениях, давая при этом растворы малой вязкости; характеризуются хорошей адгезионной и когезионной способностью, т. е. достаточно плотным сцеплением с породой в присутствии воды и высокой степенью внутреннего молекулярного сцепления; способны поликонденсироваться при различных температурах в условиях повышенной влажности и в водной среде; в процессе конденсации связывают значительное количество воды; время гелеобразования легко регулируется добавками отвердителя. При упрочнении пород такими растворами достигается водонепроницаемость и механическая прочность стенок скважин.

Недостатком тампонажных растворов на основе мочевиноформальдегидных (карбамидных) смол является то, что они затвердевают только в присутствии кислот или их солей, т. е. в кислой среде. Однако в практических условиях тампонаж часто производят после ранее проведенной цементации, что затрудняет использование смол кислого отвердения в результате присутствия в породах карбонатов цементного камня. Проведение предварительной кислотной обработки в целях декарбонизации усложняет технологический процесс тампонажа и не всегда дает ожидаемые результаты.

Поэтому для упрочнения карбонатных пород целесообразно применение синтетических смол, способных твердеть в щелочной среде, например тампонажных смесей на основе смолы ТСД-9, получаемой из сланцевых водорастворимых фенолов (ЭРТУ 804—60) и выпускаемой в промышленном масштабе. Стоимость одной тонны смолы 520 руб. Смола представляет собой жидкость темно-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде до соотношения 1 : 3. Наличие минеральных солей в воде резко снижает растворимость смолы ТСД-9. В нефтепродуктах смола не растворяется. Плотность смолы при температуре 20°C равна 1,07 г/см<sup>3</sup>. Температура замерзания около —50°C. Некоторые данные о сроках отвердения тампонажных растворов на основе смолы ТСД-9 и прочностные характеристики образцов при одноосном сжатии приведены в табл. 3 [46]. Тампонажные смеси на основе ТСД обладают адгезионными свойствами. Сила сцепления их с поверхностью цементного камня

Таблица 3

## Характеристика составов на основе смолы ТСД-9

Состав раствора	Потеря текучести, ч/мин	Прочность образцов при сжатии в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут				
		1	3	7	28	
смола:вода, в. ч.	формалин, %	катализатор, %				
1:0,5	25	—	20—00	—	—	—
1:0,5	30	—	6—30	49,5	137,5	148,5
1:0,5	40	—	5—30	71,5	165,0	176,0
1:0,5	25	1	7—00	22,0	77,0	104,0
1:0,5	30	1	3—20	82,5	143,3	170,5
1:0,5	40	1	1—30	93,5	154,0	165,0
1:1	25	1	5—40	11,0	38,5	55,0
1:1	30	1	3—15	33,0	66,0	82,5
1:1	40	1	1—10	55,0	88,0	104,0
						121,0

при сдвиге равна в среднем 16,0 кгс/см<sup>2</sup>, при разрыве 6,2 кгс/см<sup>2</sup>. Стоимость 1 м<sup>3</sup> тампонажного раствора колеблется от 295 до 394 руб. и может быть снижена вследствие использования наполнителей — глинопорошка и цемента — в количестве 50—100% от массы смолы [46]. Породы, упрочненные растворами па ТСД-9, практически водо- и нефтенепроницаемы.

Большое количество работ, посвященных использованию синтетических смол, в частности при бурении скважин, объясняется не только эффективностью применения смол, но также и увеличивающейся с каждым годом их доступностью и дешевизной.

За рубежом в последние годы синтетические материалы находят широкое применение для борьбы с поглощениями и обвалами стенок скважин. Хорошо известен разработанный в США фирмой «Америкэн Скапамид Компани» полимер АМ-9, представляющий собой растворимую в воде смесь двух органических веществ (акриламида и метиленбисакриламида) в виде белого порошка. В качестве отвердителя служат персульфат аммония и диметиламинопропилнитрил. Для химического упрочнения пород применяют 7—10%-раствор АМ-9. Время его гелеобразования может изменяться от нескольких минут до нескольких часов в зависимости от концентрации катализаторов и температуры раствора. Этот период можно увеличить добавками в раствор железисто-синеродистого калия. При нагнетании раствора полимера под высоким давлением он проникает в самые тонкие трещины, не доступные для цементного раствора, и заполняет их. Раствор полимера доставляют в нужный интервал двумя способами: непрерывным и способом «замесов». При первом способе в одной емкости приготовляют раствор АМ-9 с диметиламинопропилнитрилом, а в другой — раствор персульфата аммония. Растворы подают отдельными

насосами. При способе «замесов» раствор АМ-9 и катализатор готовят в одной емкости и нагнетают в породы одним насосом. Другими словами, используют двурастворный и однорастворный способы упрочнения пород.

Японская фирма «Сумитомо Кемикал Компани» разработала на основе акриламида свой тампонажный материал под названием сумисойл, представляющий собой водорастворимый порошок из смеси акриламида и небольшого количества катализатора. Водный раствор сумисойла полимеризуется под воздействием катализатора, образуя прочный гель. Причем вязкость раствора остается неизменной до момента начала гелеобразования.

В ФРГ для проходки глубоких скважин рекомендуются растворы на основе меламиновых, мочевино-формальдегидных смол с применением в качестве отвердителя фосфорной кислоты.

Силикатизация применяется в основном для упрочнения песков, ликвидации зон поглощений и водопритоков в скальных и полускальных трещиноватых горных породах. Развиваются главным образом два направления — двурастворная и однорастворная силикатизация. Упрочнение песков по способу двурастворной силикатизации заключается в поочередном нагнетании в породу под давлением двух растворов: силиката натрия и раствора хлористого кальция. При их взаимодействии образуется гидрогель кремневой кислоты, который, заполняя поры в песке, сообщает ему значительную механическую прочность ( $15-60 \text{ кгс}/\text{см}^2$ ) и водонепроницаемость.

К недостаткам способа следует отнести неоднородность упрочнения, неприменимость для обработки мелкозернистых песчаных пород с коэффициентом фильтрации от 0,5 до 5,0 м/сут, сложность технологии упрочнения. Первые два обстоятельства являются следствием закупоривания пор в породе пленками кремнегеля, образующимися при взаимодействии компонентов смеси, которые затрудняют дальнейшее продвижение раствора в массив. Применение способа двурастворной силикатизации нецелесообразно при проходке пород, пропитанных нефтью, при наличии сильно щелочных вод с pH более 9, а также при высоких пластовых давлениях. На практике используют следующий состав [3]: 15%-ный раствор силиката натрия и 2,5%-ный раствор хлористого кальция в качестве отвердителя.

Способ однорастворной силикатизации указанных недостатков не имеет. Сущность способа заключается в том, что в закрепляемый интервал скважины через систему труб и пакеров нагнетают силиказоль (раствор силиката натрия с коагулянтом) в виде маловязкой жидкости с замедленным гелеобразованием. В СССР для глубинного закрепления тонко- и мелкозернистых песков применяют силикатную кремнефтористоводородную ре-

цептуру однорастворной силикатизации [37]. Установлено, что продолжительность реакции силиката натрия и кремнефтористоводородной кислоты зависит, во-первых, от концентрации растворов и объемного соотношения компонентов: время гелеобразования тем больше, чем меньше концентрация кислоты, большая плотность силиката натрия и меньшее их объемное соотношение, во-вторых, от температуры: чем ниже температура, тем больше время гелеобразования. Указанная рецептура по сравнению с другими однорастворными рецептами имеет следующие преимущества: 1) более высокую прочность закрепления порядка 10—40 кгс/см<sup>2</sup>; 2) более высокую адгезию к породам и цементному камню; 3) позволяет упрочнять карбонатные пески. Поэтому на сегодняшний день силикатнокремнефтористоводородная рецептура является наиболее распространенной. На ее основе разработаны и успешно применяются тампонажные грунтосиликатные растворы [38].

К методам упрочнения пород, основанным на влиянии физических полей, относят электрохимическое упрочнение, замораживание и обжиг. Кратко рассмотрим некоторые из них.

Электрохимическое упрочнение глинистых пород в скважинах основано на использовании постоянного электрического тока, пропускаемого через эти породы, в сочетании с применением тампонирующих смесей, например глиноцементных. При действии электрического поля в породах возникают физические, химические и физико-химические процессы: электролиз, электроосмос, электрофорез, обменные реакции. Упрочнение пород при электрохимическом воздействии происходит по стадиям [20].

1. В начальный период в результате процессов электролиза, электроосмоса и электрофореза создаются условия для изменения состава обменных катионов, растворения составных частей породы, коррозии электродов и образования химических соединений, что приводит к формированию отдельных агрегатов.

2. Образование коллоидального минерального клея и склеивание им частиц породы, что можно условно обозначить как начало охватывания системы, характеризующееся появлением пластической прочности.

3. Переход из пластичного коллоидально-дисперсного состояния в более устойчивое и менее растворимое кристаллическое состояние, обусловливающее образование монолитного камнеподобного тела.

Технология электрообработки (по методу, разработанному в Институте геологии и разработки горючих ископаемых) заключается в следующем. В скважину на бурильных трубах или троне спускают трубчатый электрод и устанавливают в требуемом интервале. Длина электрода определяется мощностью обрабатываемого интервала, а его диаметр — диаметром скважины с учетом зазора, обеспечивающего необходимую толщину

корки (до 50 мм). Затем тампонажный раствор при помощи цементирующего агрегата продавливают промывочным раствором в заэлектродное пространство. Электрообработка происходит при неподвижном положении электродов, которые только перемещаются вверх и вниз примерно на половину длины одного полюса с переменой полярности через 15—20 мин. Это необходимо для выравнивания зональности, возникающей вследствие неравномерной плотности тока по длине электрода. Продолжительность процесса электрообработки не превышает 1 ч при оптимально подобранных составе тампонажной смеси и параметрах постоянного тока. Причем последние могут изменяться в значительном диапазоне в зависимости от электропроводности тампонажного раствора, упрочняемых пород и времени электрообработки.

Экспериментальные работы были проведены в Татарии при бурении эксплуатационных скважин в интервалах до 250 м. В одной из скважин на глубине 73 м было отмечено поглощение промывочного раствора до  $40 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а на глубине 79 м отмечен полный уход промывочной жидкости. Бурение было остановлено на глубине 102 м. При электрообработке в интервале 76—96 м на бурильных трубах был спущен электрод ЭТ-8 (две секции) рабочей длиной 20 м, а в заэлектродное пространство закачано  $4 \text{ м}^3$  глиноцементной тампонажной смеси плотностью  $1,7 \text{ г}/\text{см}^3$  следующего состава: 29% песчанистой глины, 53% тампонажного цемента, 12% воды, 4% хлористого кальция и 2% силиката натрия. Постоянный электрический ток подавали по внутреннему кабелю ЭБШ от промышленной сети через трансформатор и батарею германневых выпрямителей. После электрообработки и подъема электродов дальнейшая циркуляция промывочного раствора была нормальной [19]. Таким образом зона полного ухода раствора была закрыта.

Электрообработку пород проводили также на ряде неглубоких скважин (до 35 м) на полигоне ВНИПИБТ. Во всех случаях упрочнение было обусловлено тампонированием пор и трещин настой с образованием глиноцементного стакана с ровной и крепкой внутренней поверхностью. Лабораторные, полевые и промысловые испытания показали, что предложенный метод принципиально пригоден для ликвидации поглощений промывочной жидкости при бурении неглубоких скважин. По сравнению с другими он требует меньшего расхода цемента и металлических труб.

Экспериментальными работами, проведенными ВИТР, подтверждена эффективность электрохимического метода для неметаллического крепления неглубоких скважин в определенных геологических условиях.

Термическая обработка приводит к коренному изменению состава и свойств обжигаемой породы. Основные процессы, вызывающие эти изменения, следующие:

- 1) полная дегидратация частиц породы;
- 2) обезвоживание железистых минералов;
- 3) разложение дисперсной части, приводящее к спеканию и преобразованию структуры грунта;
- 4) диссоциация карбонатов и частичное разрушение алюмосиликатов с образованием аморфного кремнезема, что приводит к возникновению кальциевых силикатов и алюминатов и появлению гидравлических свойств;
- 5) плавление.

В результате этих процессов в породе образуются кристаллизационные структурные связи. Решающее влияние на эффект упрочнения оказывает минеральный состав пород. Так, например, породы, содержащие в большом количестве монтмориллонит, уже при 200°C приобретают повышенную водостойкость вследствие агрегирования мелких фракций. Для получения такого же эффекта у каолинитовых глин требуются высокие температуры, порядка 400—600°C. В настоящее время известны два основных способа термического упрочнения песчаных и глинистых пород. Первый способ заключается в нагнетании в пористую породу горячего воздуха, предварительно нагревенного до 600—900°C в специальных стационарных или передвижных нагревательных агрегатах. Упрочняемая толща породы прогревается вследствие фильтрации нагревенного воздуха по порам породы. При температуре 700—900°C породы приобретают свойства кирпича. Радиус упрочнения вокруг скважины составляет 1,0—1,5 м.

Второй способ заключается в сжигании в скважинах различных видов горючего, обогащенного при необходимости специальными химическими добавками. С помощью одной скважины диаметром 10—20 см в течение 5—10 сут можно произвести термическое упрочнение породы в диаметре 2—3 м на глубину 10—15 м. Порода, упрочненная таким способом, не размокает, в 2—3 раза повышает сопротивление сжатию, сдвигу и сцеплению.

Плытуны можно упрочнить электроплавлением [14]. Физическая сущность способа заключается в следующем. При подключении электрического тока к электродам (нагревателям) температура их через 3—5 мин достигает 800—900°C, а через 8—10 мин 1800—2500°, что обусловливает энергичное испарение воды и плавление плывуна. Эффективность возрастает с увеличением пористости породы. Прочность остывшего плывуна достигает 260—430 кгс/см<sup>2</sup> и зависит от температуры плавления.

В производственных условиях электроплавление плывунов применяли при проходке (4,2—3,6 м) шахты в Подмосковном угольном бассейне. Использовали 30 нагревателей диаметром 20 см каждый, которые располагали по контуру ствола через 50 см один от другого и погружали путем бурения в подстилаю-

шие плавун глины на 0,5 м. Стоимость проходки 1 м ствола при этом составила около 100 руб. Трудность погружения электродов, обусловливающая предел применимости метода электроплавления при мощности плавунов до 3—4 м, не способствовала его широкому внедрению в производство.

*Замораживание* применяется в случае, когда водонасыщенным породам в скважине необходимо придать временные водонепроницаемость и механическую прочность. Сущность метода заключается в использовании для промывки пробуренной скважины охлажденной до 2—10°C и ниже жидкости, которая, циркулируя в затрубном пространстве скважины, замораживает воду в проходимом интервале пород. Замерзшая вода (лед) заполняет поры или трещины в породе, сцепляя ее отдельные структурные элементы в монолитную массу.

Эффективность замораживания обусловлена физико-механическими свойствами льда, а также составом и термофизическими свойствами разбуриваемых пород. Установлено, что структура и прочность льда зависят от концентрации раствора, характера растворимых в воде веществ и количества защемленного воздуха. При замерзании чистой воды образуется плотный лед, минерализованная вода дает хрупкий и менее прочный лед. При больших концентрациях растворимых солей лед рыхлый, ячеистый. В породах в первую очередь замерзает свободная вода пор, затем капиллярная, рыхлосвязанная и, наконец, прочносвязанная вода. Для обеспечения возможности искусственного замораживания воды в породе создают перепад между температурой хладоносителя  $t_1$  и температурой замерзания воды  $t_0$ , т. е.  $\Delta t = t_0 - t_1$ . Обычно применяют перепад  $\Delta t = -10 - 20^\circ\text{C}$ .

Прочность замороженных грунтов зависит от количества в них связанный воды, общей влажности и прочности цементирующего льда. Например, пески при замораживании имеют максимальную прочность, если вода в них занимает 40—50% общей пористости. Глины набирают наибольшую прочность при 75%-ном заполнении пор водой. С увеличением количества связанный воды в породе прочность ее при замораживании снижается. Это объясняется тем, что температура замерзания связанный воды  $t = -70 \div -78^\circ\text{C}$  и она не замерзает при обычных температурах замораживания  $t = -20 \div -40^\circ\text{C}$ . Наибольшей прочностью характеризуются при замораживании гравийные породы и крупнозернистые пески, меньшей — супеси и суглинки и наименьшей — замороженные глины, особенно монтмориллонитового состава, в которых содержится наибольшее количество незамороженной связанный воды. Ориентировочно прочность при раздавливании образцов замороженного песка можно определить по формуле Н. Г. Трупака:

$$\sigma_p = 8t + 20, \quad (2)$$

где  $\sigma_p$  — прочность при одноосном раздавливании, кгс/см<sup>2</sup>;  $t$  — температура замораживания, градус.

Рассмотрим несколько примеров применения способа замораживания при бурении скважин. В США в качестве жидкости для замораживания рыхлых обводненных пород предложен керосин, охлажденный сухим льдом до температуры от —8 до —10°C [3]. Способ опробован при проходке толщи водоносных песков, гальки и валунов мощностью 27 м в районе Нью-Йорка. Расход керосина достигал 25 л на 1 м ствола скважины, расход сухого льда — не более 41 кг. Стоимость 1 м проходки скважины 7,43 долл.

В отечественной практике способ замораживания применяют не только для упрочнения неустойчивых горных пород, но и для ликвидации катастрофического поглощения промывочной жидкости [3]. Сущность способа заключается в том, что в зону поглощения в специальной теплоизолированной желонке подают жидкий азот, имеющий при атмосферном давлении температуру —196°C. При ударе желонки о забой жидкий азот, со-прикасаясь с промывочной жидкостью, переходит в газообразное состояние и, увеличиваясь при этом в объеме, поступает в зону поглощения. В случае контакта азота с водонасыщенной породой вокруг ствола скважины образуется ледогрунтовый слой в виде цилиндра. Успешное опробование способа замораживания для борьбы с поглощениями промывочного раствора отмечено на целом ряде скважин, пробуренных НГДУ Ишимбайнефть [3]. В результате промысловых испытаний сделаны следующие выводы: способ замораживания применим как для упрочнения неустойчивых горных пород, так и для ликвидации зон поглощения при температуре в скважинах до —40°C и давлении до 20 МПа. Максимальный эффект наблюдается при ликвидации поглощений в пористых, кавернозных и трещиноватых горных породах.

## Глава II.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСКУССТВЕННОЙ ЛИТИФИКАЦИИ НЕСЦЕМЕНТИРОВАННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

В осадочных горных породах, слагающих более 75% поверхности нашей страны, находится большая часть полезных ископаемых, в том числе таких важных, как нефть и горючие газы. Такое положение способствовало возникновению и быстрому развитию литологии — науки, изучающей осадочные породы и их сочетания с полезными ископаемыми как взаимосвязанными с закономерно развивающимися геологическими образованиями. Изучение процессов литогенеза с целью их искусственного воспроизведения дает возможность разработать рациональные методы искусственного упрочнения осадочных несцементированных пород. Исследование взаимодействия между минералами и вводимыми в породу веществами, а также изучение влияния на породу физических полей как факторов, изменяющих ее минералогический состав, структуру и текстуру, открывают пути к созданию грунтов-материалов с заранее заданными структурой и физико-механическими свойствами.

### § 1. Общие процессы природной литификации

Под литификацией понимается совокупность диагенетических и эпигенетических процессов, приводящих к превращению неконсолидированного осадка в твердую породу.

К литификации относятся следующие процессы [44].

1. Образование кремнеземного или органического геля с последующим переходом в аморфное или криптокристаллическое твердое вещество.

2. Кристаллизация — первичная перестройка соединений, присутствующих в пирокластических осадках, но без участия поровых (грунтовых) вод, ионного обмена или самих минералов.

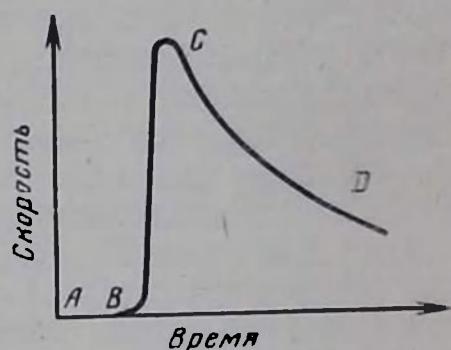
3. Перекристаллизация — изменение типа структуры осадка под воздействием возрастающего давления или других агентов; например, переход арагонита в кальцит.

4. Уплотнение, агрегация и слипание под давлением. В результате увеличивающейся нагрузки на осадок флюиды отжимаются и минеральные частицы приходят в тесное соприкосновение.

5. Цементация — частичное или полное заполнение пустот цементом, преимущественно  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , осевшими из циркулирующих вод.

Кремнеземный, или органический, гель образуется в результате осаждения веществ из коллоидных растворов. Такие растворы представляют собой микрогетерогенные системы из водной дисперсионной среды и дисперсной фазы — частиц размером 0,1 мкм и менее. Главные особенности коллоидных систем следующие: способность к диффузии, большая удельная поверхность частиц дисперсной фазы и определенное их коли-

Рис. 1. График изменения скорости возникновения новой фазы



чество в растворе, наличие на коллоидных частицах электрических зарядов, препятствующих их коагуляции [14]. Коагуляция вызывается различными факторами, один из которых — добавка электролитов. В природе этот процесс встречается очень часто при смешении морских и речных вод [40], а также коллоидных растворов с разноименно заряженными частицами, например кремнеземными и глиноземными. Резкое увеличение концентрации коллоидных растворов при их замораживании или выпаривании приводит к аналогичному эффекту. Довольно часто коагуляция наступает во время движения коллоидных растворов в капиллярах и при действии радиоактивного излучения. Большинство таких систем, кроме того, подвержено самопроизвольной коагуляции, вызываемой изменением термодинамических свойств самих растворов. Интенсивность коагуляции в значительной степени зависит от времени.

На рис. 1 изображена типичная кривая зависимости скорости процесса коагуляции от времени для случая, когда вследствие отсутствия готовых зародышей новой фазы происходит значительное пересыщение. Участок АВ кривой отвечает постепенному повышению степени перенасыщения, вызванного изменением температуры [24]. При достижении степени перенасыщения, при которой имеющиеся инородные частицы становятся способными служить центрами выделения или при которой достигается возможность самопроизвольного возникновения зародышей новой фазы, процесс начинает протекать с быстро возрастающей скоростью (участок ВС), а затем скорость постепенно снижается (участок CD) по мере уменьшения перенасыщения [24]. После этого, если возникшая фаза не удаляется от системы, процесс идет обычным порядком. В противном случае система снова должна достигнуть известного перенасы-

шения для возникновения зародышей новой фазы. Затем процесс повторяется до исчерпывания перенасыщения.

Периодичность выделения осадка связана с затруднениями в процессах возникновения зародышей новой фазы. Этим объясняется, например, образование при выветривании вторичной полосчатой окраски в песчаниках, а также в опоках, представляющих собой чередование концентрических полос, характеризующихся различной ожелезненностью. Процессы, связанные с возникновением и отложением коллоидов, широко распространены в земной коре. В результате осаждения коллоидов образуются пласти, линзы и конкреции, встречающиеся в породах другого генезиса [40].

Образующиеся при коагуляции коллоидов гели содержат в себе большое количество воды. Так, гель кремнезема при содержании воды 90—92% имеет состояние студня, при 86% — он становится упругим, при 73% — ломким, при 70% его можно истолочь, а при содержании 65% воды гель измельчается в тонкий порошок, совершенно сухой на ощупь [14]. С течением времени коллоиды подвергаются перекристаллизации, дальнейшему уменьшению объема и теряют некоторое количество воды. Старение большинства коллоидов представляет собой необратимый процесс, в результате которого коллоиды превращаются в камнеподобные породы, не размокающие в воде, например сухарные глины [40], аргиллиты, а также песчаники. Осадочные породы, образовавшиеся в результате осаждения коллоидных растворов, часто обладают раковистым изломом вследствие однородности и тонкозернистости [40].

Следующая стадия литификации — перекристаллизация минералов с изменением типа структуры под воздействием давления, температуры или других факторов обусловливается как исходным составом осадка, так и особенностями той среды, в которой в дальнейшем находится образовавшаяся из осадка порода. Осадок, состоящий из несцепментированных кварцевых зерен, подвергается лишь цементации без заметного изменения самих зерен. Тонкозернистые карбонатные илы быстро перекристаллизовываются с образованием в части объема более крупных кристаллов. В осадках, состоящих из смеси разнообразных зерен, реагирующих друг с другом или с окружающей их средой, возникают новые ассоциации минералов [40]. Таким образом, взаимодействие компонентов первоначального осадка и окружающей их среды является главной причиной окаменения.

Отдельные зерна рыхлых пород, например песков, связываются цементацией коллоидными растворами. В петрографии осадочных пород цементом обломочной породы называют содержащийся в ней хемогенный или терригенный пелитовый материал, скрепляющий обломки между собой. Цементы образуются на различных стадиях формирования пород в зависимо-

стп от следующих факторов: а) физико-химических свойств среды при седиментации и состава обломочного материала; б) физико-химических свойств среды во время диагенеза и эпигенеза.

Так, в первом случае, выпадение карбонатов одновременно с накоплением песчаных зерен способствует формированию в песчанике карбонатного цемента. Однако главная часть цементов в песчаниках образуется во время диагенеза и эпигенеза под влиянием уплотнения по мере увеличения давления выше лежащих пород. При этом сначала изменяется укладка обломков осадка на более плотную. Затем в точках соприкосновения обломков, в которых развиваются наибольшие давления, происходит частичное растворение вещества, приводящее к увеличению площади контакта между зернами. Перешедшее в раствор вещество кристаллизуется, в результате возникает контактный цемент регенерационного типа.

Цемент в песчаных породах по составу и структуре неодинаков. Возможно выделение простых однородных по составу цементов (глинистых) и сложных, состоящих из различных веществ. По количеству цемента и его взаимоотношению с обломочными зернами, однородности состава, равномерности распределения, степени кристаллизации, времени образования и другим признакам выделяют различные типы цемента [40]: базальный, поровый, контактный и др.

Литификация песков за счет глинистого цемента выражается в простом связывании крупных частиц в агрегаты вследствие их адгезии к поверхности глинистых частиц. Для шельфовых песчаников характерны структуры, обусловленные контактным цементом [16], осевшим в норовом пространстве, например хорошо отмытые кварцевые пески, сцементированные кальцитом. При осаждении в порах песка гематита возникают красноцветные песчаные породы. Цемент может быть представлен также опалом и халцедоном. Кристаллизация такого цемента обусловлена пересыщением флюидов. Конечный продукт процесса цементации представлен более или менее литифицированной массой.

Несколько более сложный характер имеет цементация, возникающая в результате образования каемок нарастания на отдельных зернах, которые в условиях относительно позднего осаждения компонентов из коллоидных растворов служили зародышами. Например, дорастание обломочных зерен кварца с возникновением правильных кристаллографических очертаний с последующим образованием структуры, в которой нет четкой границы между минеральными зернами и порами. В хорошо выраженной структуре подобного типа зерна имеют взаимопроникающие границы, а связность самой породы находится в обратной зависимости от числа осевших каемок дорастания [16].

Особенно интенсивная цементация такого типа проявляется при наличии кремнеземистого материала. В этом случае образуется кварцитовидная структура, характеризующаяся прямолинейными границами сцепления зерен [16]. Характер сцепления зерен песчаного осадка усложняется при химических реакциях между минеральными зернами и проникающими в поры растворами. Так, в результате подпочвенного растворения зерен кварца образуется агрегат зерен с взаимопроникающими границами. Цементирующий материал в этих песчаниках отсутствует. Вероятно, формирование такой структуры вызвано преимущественно десементацией, удалением минерального вещества из пор, а также по краям зерен.

Иногда границы глинистых и кварцевых частиц определяются разложением полевого шпата в результате гидратации и гидролиза, но без взаимодействия с соседними зернами. Нередко этот процесс проявляется совместно с образованием агрегатов взаимопроникающих зерен кварца, что свидетельствует о неустойчивости последнего в этой обстановке [16].

Важно отметить, что расшифровка процессов природной литификации представляет не только научный интерес, но и имеет практическое значение, так как позволяет разработать новые способы упрочнения неустойчивых пород и целенаправленно изменять их физико-механические свойства.

## § 2. Основы искусственной литификации грунтов

Горные породы в естественном сложении часто не удовлетворяют требованиям по устойчивости при проходке скважин. Для обеспечения устойчивости скважин в сложных инженерно-геологических условиях необходимы изменения природных свойств грунтов в нужном направлении. Разработано много оригинальных и практически доступных способов улучшения разнообразных отложений, основанных главным образом на образовании искусственных структурных связей в грунте в результате химического взаимодействия гелеобразующих растворов с породой. При этом на поверхности минеральных частиц грунта возникает множество зародышей новой фазы, образующейся из перенасыщенного раствора.

По мере выпадения из раствора зародыши с течением времени срастаются в более крупные мезоструктурные элементы, тесно переплетаются, пронизывая пористую структуру грунта армирующим каркасом, обеспечивающим прочность и водостойкость. Такими новыми дисперсными фазами (кристаллическими, криптокристаллическими или аморфными) являются гидратные новообразования — кремнекислоты, гидросиликаты, гидроалюминиаты и гидросульфоалюминаты кальция, возникающие при силикатизации, цементации и известковании грунтов (песчаных и глинистых). К этой группе относят и полимерные

новообразования, возникающие при конденсации в грунте гидрофильных мономеров в виде водных растворов или гидрофобных мономеров в виде эмульсий [36].

Таким образом, механизм образования структурных связей, например в песках, можно представить в следующем виде. При взаимодействии с вяжущим на минеральных поверхностях образуются сольватные пленки с частичным или полным заполнением пор грунта гелеобразующим раствором. При этом песчаные зерна контактируют между собой через водно-коллоидные структурные связи, обусловливающие свободнодисперсное состояние системы.

На следующей стадии искусственной литефикиации — коагуляции — в результате выпадения первичных агрегатов из перенасыщенного раствора и их сращивания на минеральных поверхностях структурные связи между частицами приобретают некоторую жесткость и вся система переходит в связнодисперсное состояние. Первичные агрегаты при благоприятных условиях могут хорошо связываться с поверхностью песчаных зерен, вытесняя молекулы воды. Со временем в процесс вовлекается все большее количество продуктов агрегации, вся система постепенно упрочняется, хотя связи остаются еще слабыми и непрочными и легко могут быть нарушены механическим воздействием и изменением физико-химических условий среды. При высоких плотностях и объемных соотношениях компонентов гелеобразующих растворов выделяется достаточное для образования жесткого пространственного каркаса количество продуктов коллоидной агрегации [9]. В дальнейшем процессы гелесообразования развиваются уже в результате выделения продуктов коллоидной агрегации из остатков растворов, иммобилизованных в ячейках пространственного каркаса, с образованием вокруг грунтовых частиц жестких пленок и разветвленных сетчатых структур. Избыточная вода частично механически блокируется в такой сетке, а в ряде случаев связывается химически. Для обеспечения надежного сцепления пленок с поверхностью минеральных частиц целесообразно искусственно уменьшать количество свободной воды путем связывания ее дополнительно применяемыми химическими добавками или обработкой минеральных поверхностей (песчаных зерен) гидратом окиси железа.'

Постепенное старение геля приводит к нарастающему упрочнению системы вследствие повышения ее жесткости. Важно отметить, что в течение некоторого времени в системе грунт — вяжущее продолжают оставаться непрореагировавшие участки поверхности. Так, исследования бетонов показали, что гидратация цементных зерен за пять месяцев достигает лишь глубины 6—9 мкм [45]. В конечном итоге упрочнение структурных связей завершается агломерацией структурных элементов до образования кристаллической или сплошной аморфной мас-

сы, возникающей в зависимости от типа применяемого вяжущего.

В качестве примера кристаллизационного структурообразования при упрочнении грунтов можно привести известкование с характерным быстрым появлением кристаллизационной сетки гидрата окиси кальция. Такая сетка хемоадгезионно включает зерна кварца и алюмосиликатных минералов путем образования поверхностных соединений типа гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. В дальнейшем кристаллизационная структура упрочняется и переходит в наименее растворимое состояние.

В результате изучения кинетики образования кристаллизационной структуры при взаимодействии цементного раствора с грунтами установлено, что в этих случаях необходима добавка свободной извести. Это вызывается тем, что высокодисперсные кремнеземистые и алюмосиликатные составляющие грунтов связывают известь, гидролитически отщепляющуюся при гидратационном твердении цемента, что приводит к снижению в процессе твердения основности и химической неустойчивости возникающих гидросиликатов кальция, участвующих в образовании кристаллизационного каркаса — дисперской структуры цементного камня [36].

Закрепление грунтов битумом можно рассматривать как результат образования кристаллизационного каркаса. Процесс застывания расплавленных битумов при понижении температуры связан с образованием сетки из срастающихся кристаллов нормальных и разветвленных парафинов.

Пространственная сетка, включающая в себя минеральные частицы, возникает также при упрочнении грунтов полимерами, например карбамидными смолами.

Важно отметить влияние добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы упрочнения грунтов различными структурообразующими веществами. Добавки ПАВ, в особенности гидрофобизаторов катионного и анионного типов, могут улучшать физико-механические свойства искусственных грунтов, например, замедляют проникновение воды и ее миграцию в порах, понижая водопроницаемость. Особое значение добавок ПАВ — гидрофобизаторов состоит в том, чтобы усилить молекулярно-адгезионную связь частиц грунта с твердеющим вяжущим, например с битумом при битумизации или приготовлении битумно-минеральных смесей.

### § 3. Микростроение искусственно литефицированных грунтов

С точки зрения современного уровня знаний механизм структурообразования в системе вяжущее — грунт объясняется процессами агрегации, обусловленными поверхностными реакция-

ми и явлениями на границе раздела фаз. Установлено, что вяжущее в такой системе находится в трех состояниях: пленки, частично или полностью покрывающие поверхность минеральных частиц; пространственные структуры, включающие минеральные частицы; самостоятельные элементы, заполняющие поровое пространство в твердеющем материале. Этим состояниям вяжущих в грунте соответствуют, как показали исследования, три основных типа цемента: контактный, пленочный и поровый [12].

Другая важная особенность микростроения упрочненных рыхлых пород — различная толщина пленок цемента, обусловленная способом закрепления, химико-минералогическим, по-видимому, гранулометрическим составами.

Толщина пленки цемента на минеральных частицах пород, упрочненных по способу инъектирования, почти во всех случаях меньше, чем при упрочнении способом смешения компонентов. В первом случае толщина пленок цемента достигает 7—12 мкм (например, при использовании силиката натрия, карбамидных и фенолформальдегидных смол, цементного молока и др.), во втором, при пленочном типе цемента — 15—20 мкм.

Цемент на минеральных зернах неоднороден по толщине. Наиболее плотными, как установлено авторами, являются поверхностные слои толщиной 0,15—1,50 мкм. Такие слои образуются в результате роста и дальнейшего сшивания отдельных частиц цемента сначала в мелкие структурные элементы, перерождающиеся по мере их старения в более крупные агрегативные скопления, которые в свою очередь трансформируются до установления сплошной аморфной, кристаллической или крипокристаллической структуры [10]. Под верхними плотными слоями оболочек цемента ближе к поверхности минеральных частиц располагаются слои с отчетливо видимой агрегативной структурой, осложненной различного рода новообразованиями.

Анализ электронно-микроскопических данных показал, что толщина пленок цемента обусловлена химико-минералогическим составом, в частности наличием аутогенных образований на минеральных зернах, предопределяющих адсорбционную способность песков. По-видимому, при полном адсорбционном насыщении толщина пленок цемента на зернах песка будет максимальной [10].

Достаточно строгих зависимостей, подтверждающих влияние гранулометрического состава песков на толщину пленок цемента на минеральных зернах, не получено. Для крупно-, средне- и мелкозернистых фракций аллювиального, кварцевого, ожелезненного песка характерны пленки толщиной не более 10—12 мкм (при закреплении по способу инъектирования).

Как известно, структурные особенности искусственных грунтов и материалов обуславливают их физико-механические свойства. Рассмотрим несколько примеров.

Чем тоньше пленка (оболочка) цемента на минеральных зернах, тем жестче между ними контакт вследствие упрочнения цемента по всей его толщине. Именно участие всей толщи цемента в упрочнении контактов на границе раздела фаз приводит к значениям модуля упругости, в несколько раз превышающим значения этого показателя у образцов, приготовленных по способу смешения.

Поверхностные слои цемента, имея более плотную структуру, по-видимому, препятствуют проникновению влаги к поверхности минеральных частиц, предотвращая набухание искусственного камня и размягчение межфазовых контактов, что в конечном итоге сказывается на повышении механической прочности образцов и уменьшении водопроницаемости.

### Глава III.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОРОД БИТУМНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ И ГРУНТОБИТУМНЫМИ РАСТВОРАМИ

Глинисто-битумные растворы и битумные эмульсии, взаимодействуя с неустойчивыми горными породами (несцементированными песками, набухающими глинами и др.), придают им устойчивость в результате сорбционных процессов. На стенках скважины такие растворы образуют тонкие малопроницаемые эластичные пленки, придающие породам необходимую устойчивость. Глинисто-битумные растворы допускают введение в них цемента и утяжелителей и при соответствующем составе могут быть использованы для борьбы с обвалами в скважинах и изоляции зон поглощения, в том числе в крупнотрешиноватых и кавернозных породах.

Для тампонажа пористых пород с большим успехом применяют битумные эмульсии, а также смеси битумной эмульсии с цементом или глиной. Достаточно хорошие результаты получают при введении в состав эмульсии в момент ее приготовления глины.

### § 1. Общие понятия о битумах, битумных эмульсиях и пастах

Битумом называется твердая, плавкая или вязкотекучая смесь углеводородов и их неметаллических соединений, полностью растворимая в сероуглероде. Битумы принадлежат к органическим вяжущим веществам. Они нерастворимы в воде, водонепроницаемы, эластичны, обладают вяжущей способностью, применяются для гидроизоляции. По происхождению различают природные и нефтяные битумы, битумные сплавы и битуминозные вещества (дегти, пеки, петролатум и др.). Удельная масса битумов колеблется от 0,73 до 1,30 г/см<sup>3</sup>. Они размягчаются при температуре от 27 до 110°C и расплавляются при более высокой температуре. Гидрофобные свойства битума тем лучше, чем больше в них асфальтогеновых кислот и их ангиридов.

В настоящее время битумы подразделяют на марки (табл. 4) по чисто условным показателям.

1. Глубина проникновения иглы пенетрометра при температуре +25°C в течение 5 с под нагрузкой 100 гс, измеряемая в градусах пенетрации ( $^{\circ}\text{П}/1^{\circ}\text{П} = 0,1$  мм погружения иглы).

2. Температура размягчения  $t_{\text{пп}}$  в градусах, определяемая по методу «кольцо и шар».

Таблица 4

**Марки и свойства некоторых нефтяных битумов, выпускаемых в СССР и за рубежом**

ГОСТ или стандарт	страна	вид	марка	Битум		Глубина плавации, °П	Растяжимость $P$ , см	Температура текучести $t_{\text{тек}}$ , °С
				температура кип., °С	теппература кип., °С			
ГОСТ 11954—66	СССР	Дорожный вязкий	БНД 200/300 БНД 130/200 БНД 90/130 БНД 60/90 БНД 40/60	25 40 45 48 52	201—300 131—200 91—130 61—90 40—60	100 65 60 50 40	180 200 200 200 200	
ГОСТ 6617—76	СССР	Строптельный	БН-I-V БН-V	70 90	21—40 5—20	3 1	230 230	
ГОСТ 9812—61	СССР	Изоляционный	БНИ-I-V БНИ-I-V БНИ-V	75 65—75 90	25—40 30—40 20	4 4 2	230 230 230	
BS-594	Англия	Дорожный Гидroteхнический Гидроизоляционный	— — —	50—60 45—55 50—70	40—60 60—80 30—50	50 50 40	175 175 —	
ASTM-D-241	США	Дорожный	А	75—85	30—40	3	243	
ASTM-D-449		Гидроизоляционный	В	101—110 43—63 63—77 82—93	23—32 50—100 25—50 20—40	1,5 30 15 2	250 175 205 205	
DIN-1995	ФРГ	Дорожный	В-300 В-200	27—37 37—44	250—300 160—210	100 100	180 200	

3. Растворимость  $P$  при температуре  $+25^{\circ}\text{C}$  и скорости 5 см/мин.

4. Температура вспышки  $t_{\text{всп}}$  во время испытания в открытом тигле.

Водоустойчивость битумов достаточно высокая при условии, что в них нет водорастворимых соединений. Поэтому их содержание в строительных и дорожных битумах по ГОСТ 6617—76 и ГОСТ 11954—66 ограничено 0,3%. В щелочной среде при механическом воздействии возможно эмульгирование битума.

Во многих случаях битум используют для изоляции только в дисперсном состоянии. Для получения дисперсных систем нагревом до определенной температуры [20] битум переводят из вязкотвердого в вязкотекучее состояние. Из битума приготовляют коллоидные растворы, эмульсии, суспензии, пасты.

Эмульсиями называют дисперсные микрогетерогенные системы, состоящие из двух взаимно нерастворимых веществ, из которых одно распределено в другом в виде мелких сферических частиц диаметром 0,1 мкм и более. Для придания устойчивости такой системе в нее вводят поверхностно-активные вещества (эмальгаторы). В зависимости от применяемого органического вяжущего (битумов, дегтей и пр.) к названию эмульсии добавляется наименование того вяжущего, из которого она приготовлена, например битумная эмульсия, дегтевая эмульсия. В производственных условиях битумные эмульсии приготавливают механическим диспергированием вяжущего в специальной аппаратуре в присутствии соответствующего эмульгатора. При диспергировании битума образуются отдельные мельчайшие частицы, в связи с чем увеличивается и общая суммарная его поверхность. Увеличение поверхности обратно пропорционально размеру частиц, т. е.

$$S = \varepsilon_n \frac{\alpha}{r} V, \quad (3)$$

где  $S$  — суммарная поверхность всех частиц;  $r$  — радиус частиц, образующихся при диспергировании;  $\alpha$  — постоянная величина, зависящая от формы частиц (для сферических частиц  $\alpha \approx 3$ );  $\varepsilon_n$  — количество частиц в единице объема;  $V$  — объем.

Для образования эмульсии из битума и воды необходимо выровнять поверхностное натяжение на границе их раздела, что достигается сокращением суммарной поверхности всех частиц или уменьшением поверхностного натяжения вследствие добавок эмульгатора. Битумные эмульсии в больших количествах приготавливают на стационарных заводах и базах. В лабораторных условиях для этих целей используют диспергаторы Хотунцева-Пушкина, Назарова, акустические установки, лопастные мешалки и другие эмульсионные машины.

Эмульсии классифицируются по нескольким признакам в зависимости от природы и количества вещества в составе дис-

первой фазы и дисперсионной среды. Если дисперсной фазой являются углеводороды (масла, битумы, нефти), а дисперсионной средой — вода, то такие эмульсии относятся к системе масло — вода (м/в) или к эмульсиям прямого типа. Если же дисперсионная фаза — вода, а углеводороды — дисперсионная среда, то эти эмульсии относят к системе вода — масло (в/м) или к эмульсиям обратного типа. Тип эмульсии зависит от свойств и количества эмульгаторов в системе. Если эмульгатор обладает преимущественно гидрофильными свойствами, образуется эмульсия типа м/в, и наоборот, при эмульгаторе с гидрофобными свойствами создается эмульсия типа в/м с менее прочными структурными связями.

В зависимости от свойств эмульгатора эмульсии разделяют на анионные ( $\text{pH} = 9 \div 13$ ), катионные ( $\text{pH} = 2 \div 6$ ) и неионные ( $\text{pH} = 7$ ). В зависимости от концентрации дисперсной фазы в системе эмульсии бывают разбавленные (до 0,1% дисперсной фазы), концентрированные (не более 74%) и высококонцентрированные (свыше 74%). Разбавленные эмульсии агрегативно устойчивы. Концентрированные и высококонцентрированные легко расслаиваются, причем седиментация происходит тем легче, чем больше разница между плотностями дисперсной фазы и дисперсионной среды. Отличительная особенность высококонцентрированных эмульсий — взаимное деформирование частиц дисперсной фазы, в результате чего они приобретают форму многогранников, разделенных тонкими пленками (прослойками дисперсионной среды). Высококонцентрированные эмульсии могут быть предельными и непредельными. Предельной эмульсией называется такая система, в которой заэмульгировано максимально возможное количество органического вяжущего. Непредельные эмульсии содержат на несколько процентов меньше вяжущего и, следовательно, имеют неиспользованный запас активности эмульгатора, исключающий обращение фаз [28].

По скорости распада эмульсии могут быть быстро-, средне- и медленнораспадающиеся. Так, быстро- и среднераспадающиеся битумные эмульсии характеризуются неустойчивостью к действию водного раствора хлористого кальция и других двухвалентных катионов. Эмульсии, распадающиеся медленно, устойчивы к действию двухвалентных катионов. Они смешиваются с растворами хлористого кальция без коагуляции, а распад их основан, главным образом, на испарении содержащейся в смеси воды.

В качестве эмульгаторов могут применяться самые различные по своей природе поверхностно-активные вещества, состоящие из углеводородного радикала (неполярная группа) и полярной группы и способные адсорбироваться на поверхности битумов. В зависимости от того, какая часть является преобладающей в дифильной молекуле, эмульгаторы разделяются на

два класса: гидрофильные (щелочные соли жирных кислот, сульфосоединения) и гидрофобные (мыла щелочноземельных металлов). Первые облегчают эмульгирование вяжущего в воде в результате понижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз и стабилизируют битумные эмульсии прямого типа. Вторые способствуют образованию устойчивых эмульсий обратного типа.

В свою очередь среди гидрофильных эмульгаторов выделяют: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные. Из поверхностно-активных веществ наибольшее распространение получили анионоактивные эмульгаторы, например технические продукты или промышленные отходы, содержащие в своем составе пригодные для эмульгирования вещества. Для приготовления быстро- и среднераспадающихся эмульсий используют канифольное и сульфатное мыло, стеарин, асидол-мылонафт, полимеры канифольно-экстракционного производства, госсполовую смолу, жировой гудрон и др. Для приготовления медленнораспадающихся эмульсий подходят сульфит-спиртовая барда, древесная смола, щелочные вытравки, газойлевый контакт, сланцевая газогенераторная смола и пр. Смоляные эмульгаторы являются наилучшими, они не ухудшают первоначальных свойств битума и обеспечивают хорошее сцепление с поверхностью минерального материала, обусловленное взаимодействием противоположно заряженных ионов на поверхности дисперсных битумных частиц и пород. Кроме поверхностно-активных веществ (ПАВ) эмульгаторами могут служить желатин, неорганические окиси, гидроокиси, сода, крахмал, высокодисперсные глины.

Технологический процесс приготовления эмульсий заключается в подготовке вяжущего материала и эмульгаторов. Подготовка вяжущих материалов заключается в их обезвоживании и нагревании до определенной температуры. Концентрированные эмульсии с органическими эмульгаторами готовят на нефтяных битумах марок БН-0, БН-І, БН-ІІ и БН-ІІІ. На этих же битумах за исключением марки БН-ІІІ готовят эмульсии с порошкообразными эмульгаторами. Следует отметить, что битумы марок БН-ІІ и БН-ІІІ применяют обезвоженными. Воду из них удаляют или обычным способом, или в присутствии пеногасителя СКТН-І (низкотемпературный безводный полимер каучука), добавляемого по 0,01 г на 1 т расплавленного вяжущего материала. Это способствует гашению пены, образующейся при нагревании битума [20].

Процесс приготовления битумной эмульсии состоит в следующем. В прогретый диспергатор тонкими струями подают водный раствор эмульгатора, нагретый до 70—90°C, и битум, также нагретый до необходимой температуры. Эмульсия в диспергаторе образуется в узком зазоре (щели) между одно- или многодисковым ротором, вращающимся внутри статора со скo-

ростью от 1,5 до 3,0 тыс. об/мин в зависимости от конструкции механизма.

Концентрированные эмульсии могут быть получены разведением высококонцентрированных эмульсий водой. Высококонцентрированные эмульсии готовят на нефтяных битумах марок БН-0, БН-1, БН-II и БН-III на органических эмульгаторах. Причем битум применяют как обезвоженный, так и необезвоженный с содержанием воды до 12%. Особенность процесса получения этих эмульсий состоит в том, что используют водные растворы эмульгаторов высоких исходных концентраций. Процесс приготовления таких эмульсий заключается в следующем.

В подогретую до 60—65°C мешалку подают через дозатор заданное количество концентрированного эмульгатора. Затем в мешалку через водомер добавляют воду, нагретую до 30—50°C, до получения расчетной концентрации раствора эмульгатора. Включают перемешивающее устройство мешалки и через обогреваемый паром дозатор подают битум. Процесс образования эмульсии обычно заканчивается с исчезновением характерного блеска разогретого битума на поверхности эмульсии. Продолжительность цикла получения одной порции эмульсии составляет примерно 10—20 мин.

## § 2. Состав, свойства, микростроение битумов и битумных эмульсий

По химическому составу битумы представляют собой смесь метановых ( $C_nH_{2n+2}$ ), нафтеновых ( $C_nH_{2n}$ ) и иногда ароматических ( $C_nH_{2n-6}$ ) углеводородов. Они содержат 80—86% углерода, 6—10% водорода и отличаются от нефтей повышенным содержанием кислорода (4—8%) и серы (0,5—5,0%) [32].

Физико-химический состав битумов характеризуется следующими основными группами предельных углеводородов.

1. Асфальтены — высокомолекулярные кристаллические вещества темно-бурый или черной окраски с относительной молекулярной массой 1000—5500 г и отношением  $C : H = 0,95 \div 0,75$ . Они обусловливают вязкость битума и легко растворяются в сероуглероде, бензоле, четыреххлористом углероде и др. В битуме содержится от 3 до 30% и более асфальтенов.

2. Смолы — полутвердые вещества с относительной молекулярной массой 600—800 г и отношением  $C : H = 0,62 \div 0,75$ , плотностью от 1,0 до 1,1 г/см<sup>3</sup>, pH = 7 и температурой плавления ниже 100°C. Они придают пластичность и вяжущие свойства битуму. Легко растворимы в эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, сероуглероде. В битумах содержится от 15 до 30% смол.

3. Масла — вязкие вещества красновато-коричневого цвета с относительной молекулярной массой менее 600 г и плотностью 0,91—0,92 г/см<sup>3</sup> являются растворителями для указанных выше

компонентов битума. Содержание масел в битуме от 45 до 60%.

4. Карбены и карбоиды — твердые хрупкие вещества, обуславливающие жесткость битумов, растворимы в сероуглероде и нерастворимы в четыреххлористом углероде и ароматических углеводородах. Содержание их выше 0,5% свидетельствует о пережоге битума [32].

5. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды — поверхностно-активные вещества с плотностью более 1,0 г/см<sup>3</sup>. Это — твердые, полутвердые или вязкие вещества, содержащиеся в битуме в количестве до 3—5%. При температуре выше 300°C они разлагаются, не размягчаясь, с выделением газов и образованием воска. Избыток асфальтогенов вызывает хрупкость, жесткость и потерю эластичности битума. Хорошо растворимы в ароматических углеводородах, сероуглероде и этиловом спирте. Нерастворимы в петролейном эфире.

Таблица 5

Состав битумов

Битум	Плотность при 25°C, г/см <sup>3</sup>	Глубина пенетрации, мм	Температура, °C	Содержание, %					
				асфальтены	смолы	масла	карбоиды	парафин	серы
Бинагадинский № 3	0,998	63	55	19,14	23,74	57,76	—	0,23	0,54
Грозненский № 2	0,998	100	49	20,32	16,60	63,16	—	1,81	0,49
Калужский № 3	1,007	56	55	23,10	24,61	53,91	—	0,17	0,77
Уральский № 1	—	200	33	15,65	38,76	45,09	0,50	—	—
Артемовский № 3	—	50	52	19,40	32,00	47,60	1,00	—	—
Шугурский	1,002	136	40	11,31	35,66	53,11	—	0,17	5,23

В табл. 5 приведены некоторые составы битумов [32]. По химическим свойствам битумы отличаются инертностью и высокой стойкостью к воздействию кислот, щелочей и солей. В воде битумы набухают медленно и через три года водопоглощение их достигает 10% [23]. Водоустойчивость битумов зависит от свойств исходной нефти и марки битума. Например, наиболее водоустойчивы битумы Краснодарского нефтеперерабатывающего завода из ромашкинской нефти. Водопоглощение битума БНД-90/130 через пять лет пребывания в воде достигает 15%, а битума БН-IV — только 2% [32]. Таким образом, наиболее подходящие для гидроизоляции битумы высоких марок.

В воздушной среде поверхностный слой битума быстро стареет, особенно при воздействии ультрафиолетовых лучей и повышенной температуры, что выражается в увеличении их жесткости и хрупкости. Следует отметить высокую теплоемкость би-

тумов ( $0,4$  ккал/кг·градус) и низкую теплопроводность ( $0,15$  ккал/м·ч·градус), что сильно осложняет разогрев битумов в котлах [32]. Коэффициент линейного расширения (КЛРТ) битумов значительно больше, чем бетонов, что снижает трещиностойкость битумных материалов. Так, например, КЛРТ битума марки БНД-40/60 в хрупком состоянии  $22,8$  и в вязком  $11,7$   $1/\text{градус} \cdot 10^5$  [32].

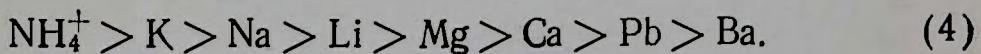
Электронно-микроскопические исследования методом реплик нефтяных битумов [14] показали, что парафины распределены в битуках дискретными дендритами с явно выраженным центрами кристаллизации. В некоторых местах кристаллы парафинов образуют сплошную пространственную сетку. Смолы и асфальтены представлены в виде мицелл размером от  $65$  Å до нескольких микрометров, уложенных шарами, размер которых растет с повышением температуры размягчения. В битуках с низкой температурой размягчения асфальтены более пластины и образуют непрерывные складчатые структуры.

Структурно-механические свойства эмульсий, приготовленных из битумов, зависят от марки битума и эмульгатора, их количественного соотношения, а также от pH дисперсионной среды. Одна из основных структурно-механических характеристик битумных эмульсий — их устойчивость при взаимодействии с электролитами [20]. Лучшими качествами обладают эмульсии при  $\text{pH} = 11 \div 12$ . Они коричневого цвета, устойчивы во времени и незначительно расслаиваются при центрифугировании. Однако при  $\text{pH} > 11 \div 12$  эмульсии менее однородны и в большей степени расслаиваются при центрифугировании (рис. 2). Битумная пленка быстрее образуется при  $\text{pH} < 11 \div 12$ , с увеличением pH пленка образуется медленнее.

Стабильность эмульсии зависит от соотношения компонентов в системе. Например, при полном насыщении поверхностного слоя адсорбированными молекулами защитная пленка обладает наибольшей механической прочностью, а эмульсия будет наиболее стабильной. Битумные эмульсии 10%-ной концентрации сильно расслаиваются при центрифугировании (83% жидкой фазы), 20 и 40%-ной концентрации — меньше (соответственно 67 и 38% жидкой фазы). В случае 50%-ной концентрации эмульсии очень слабо расслаиваются и не устойчивы по отношению к электролитам. При 60 и 75%-ной концентрации эмульсии не расслаиваются, но в последнем случае они более густые и однородные. Эмульсии, полученные из битумов БН-II и БН-III, близки по своим свойствам [20]. Совершенные свойства имеют эмульсии с добавками электролитов. При введении соляной кислоты в количестве 0,3% и меньше получают эмульсии разной стабильности, коагулирующие тем лучше, чем больше доза добавки (рис. 3). Аналогичная зависимость наблюдается и при добавке в эмульсию хлористого натрия.

Свойства битумных эмульсий улучшаются в присутствии оп-

ределенного количества одновалентных катионов. Многовалентные катионы неизменно приводят к полному или частичному распаду эмульсий. По водоудерживающей способности катионы, соединенные с жирной кислотой, располагаются в следующей последовательности:



Коагуляцию эмульсий вызывают введением электролита другого знака, который, адсорбируясь, приводит к нейтрализации

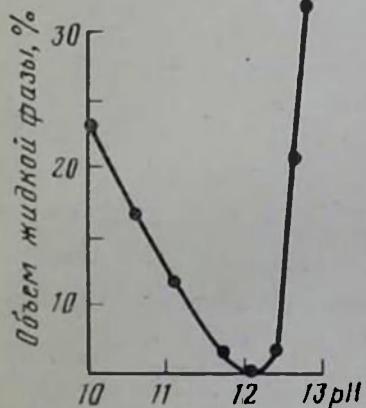


Рис. 2. График устойчивости битумных эмульсий при центрифугировании в зависимости от pH среды

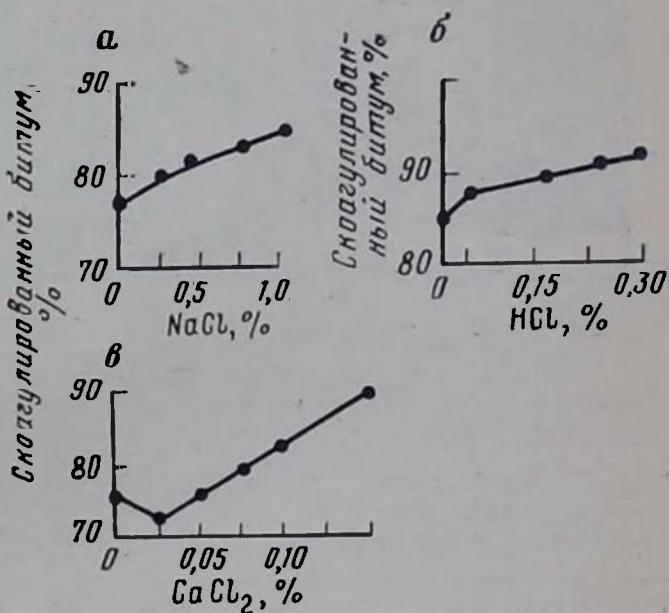


Рис. 3. Графики влияния добавок электролитов  $\text{NaCl}$  (а),  $\text{HCl}$  (б) и  $\text{CaCl}_2$  (в) на коагуляцию битумной эмульсии

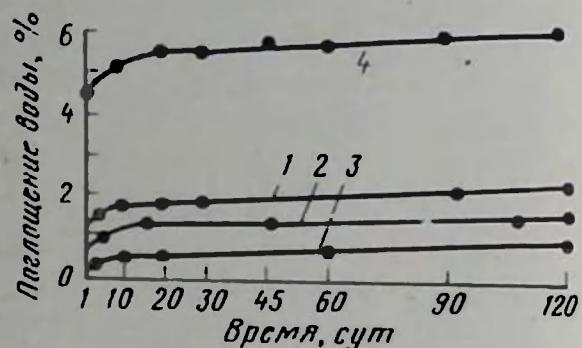
ции заряда. Получающаяся при распаде эмульсии битумная пленка представляет собой дискретные, часто деформированные или сросшиеся глобулы различных размеров (рис. 4), почти непроницаемые для пара и воздуха, достаточно устойчивые к воде, кислотам и щелочам. Например, битумные пленки, покрывающие цементный камень, в значительно меньшей степени пропускают воду по сравнению с другими материалами (рис. 5).

В сочетании с глинистыми растворами битумные эмульсии применяют для временного крепления стенок скважин в процессе бурения. В этом случае пленка образуется в результате глинизации и гидрофобизации поверхности горных пород в скважине. Составы наиболее широко распространенных эмульгаторов приведены в табл. 6, а технические требования к битумным эмульсиям — в табл. 7.



Рис. 4. Микростроение пленки, образовавшейся на поверхности песка при распределении битумной эмульсии ССБ

Рис. 5. График водопроницаемости затвердевшего цементного раствора (1 : 3), покрытого битумной пленкой:  
1 — из расплавленного битума; 2 — из битумного раствора; 3 — из битумной эмульсии; 4 — пленка отсутствует



Особый тип составляют минерализованные битумные эмульсии. Роль эмульгаторов в них могут выполнять твердые вещества, например глина. Эмульсия на таком эмульгаторе смешивается с грунтами, а также с мелкозернистыми материалами, цементами и др. Они отличаются от обычных эмульсий повышенной вязкостью, более грубой дисперсностью и более высокой стабильностью. Минерализованные битумные эмульсии приготовляют на битуках БНД-40/60, БНД-60/90 или БН-IV, а также на битуках более низких марок. Битумные эмульсии дешевы и технологичны.

В заключение рассмотрим методы оценки битумных эмульсий. Существуют различные методы испытаний. Комплекс методов оценки качества битумных эмульсий, предназначенный для изоляционных покрытий и экранов, следующий.

1. Окраска эмульсии дает представление о дисперсности битума. Тонкодисперсная эмульсия имеет более светлый коричневый цвет, а грубодисперсная — почти черный.

Таблица 6

## Состав растворов эмульгаторов для битумных эмульсий

Эмульгатор	Содержание, %		
	едкого натра	эмulsionатора	воды
Окрасочные битумные эмульсии			
Сульфит-спиртовая барда	0,05	2,0—3,5	96—9
Асидол-мылонафт (ГОСТ 13073—67) с добавкой 20% жидкого стекла	0,32	2,5	97,18
Жировой гудрон, сульфатное мыло (ВТУ-370-50)	0,40	3,2	96,4
Инъекционные битумные эмульсии			
Олеиновое мыло (олеат натрия)	0,12	3,0	96,88
Древесная смола (СТУ-12-60-211-52)	0,7	3,0—3,5	95,8—96
Контакт Петрова	0,44—0,15	1,5—3,5	96—97
Выравниватель А (ГОСТ 9600—73)	Нет	1,5—2,0	98—98,5

Таблица 7

## Свойства битумных эмульсий гидроизоляционного назначения

Свойства	Эмульсия	
	окрасочная	инъекционная
Оптимальное содержание битума, %	55—65	50—60
Средний диаметр частиц битума, мкм	2—5	1—2
Неоднородность (остаток на сите с ячейками 0,15 мм), %	≤ 0,5	≤ 0,1
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с	2—10	2—6
Способность растворяться в воде, <i>n</i> -кратное количество	10	10
Коэффициент распада при высыхании, %	10—50	60—100
Неоднородность после 10 сут хранения, %	≤ 1,0	≤ 0,1
Распад после смешения с цементом, мин	≤ 5,0	≤ 10,0

2. Условная вязкость эмульсии определяется стандартным вискозиметром ВЗ-4 при температуре 20°C. При содержании битума до 50% для всех составов вязкость должна быть почти одинаковой.

3. Скорость распада эмульсий определяется по смешиваемости с цементом или по взаимодействию с двухвалентными кати-

онами, например, водного раствора хлористого кальция. Свойства вяжущего, выделившегося при распаде эмульсии, не должны отличаться от свойств исходного вяжущего, использованного для эмульгирования [20].

4. Однородность эмульсии определяется пропусканием ее через сите с ячейками 0,15 мм. Остаток на сите не должен превышать 0,5% от массы эмульсии, взятой для испытания.

5. Способность эмульсий диэмульгировать устанавливают следующим образом. Эмульсию наливают на стеклянную пластинку и после полного распада и образования битумной пленки помещают в воду. Если вода темнеет, значит эмульсия деэмульгирует.

6. Дисперсность эмульсий исследуют под микроскопом, например МИН-8, или визуально. В последнем случае стеклянный стержень опускают в битумную эмульсию: тонкодисперсная эмульсия образует на поверхности пленку типа лака, грубодисперсная — шероховатую пленку с различными размерами частиц.

7. Стабильность битумной эмульсии оценивают по результатам центрифугирования. В пробирки наливают одинаковое количество эмульсии и включают центрифугу на 15 мин. По окончании центрифугирования в каждой пробирке отмечают высоту слоев, на которые разделилась эмульсия. Неоднородные и неустойчивые эмульсии расслаиваются быстрее и в большей степени, а тонкодисперсные — ясного разделения на слои не дают. Результаты центрифугирования выражают в процентах отделившейся жидкой фазы [20].

8. Устойчивость при хранении характеризует способность эмульсии сохранять свои свойства во времени при положительных и отрицательных температурах, не образуя при этом осадка, корки и сохраняя однородность в пределах установленных норм. Как показали исследования [20], составы эмульсий устойчивы при хранении в интервале температур от +3 до +40°C не менее одного месяца. При отрицательной температуре происходит необратимое разрушение, прямой битумной эмульсии с выделением вяжущего.

### § 3. Теоретические представления о взаимодействии дисперсных битумов с грунтами и вяжущими

К дисперсным битумам относятся: коллоидные битумные растворы, битумные эмульсии и пасты. При взаимодействии таких систем с грунтами на поверхности частиц в результате сорбционных реакций возникают битумные пленки, обусловливающие формирование в породе эластичных водоустойчивых структурных связей. По данным растровой электронной микроскопии (см. рис. 4), при обработке средне- и мелкозернистых песков

битумной эмульсией на ССБ по способу пропитки на минеральных зернах образуется пленка из дисперсного битума толщиной до 9 мкм, неоднородная по плотности. Наибольшая плотность пленки наблюдается на границе раздела фаз битум — минеральная поверхность. Уплотненный слой толщиной 2,0—4,0 мкм содержит хорошо различимые глобулы диаметром от 0,03 до 0,40 мкм. Глобулы диаметром меньше 0,03 мкм расположены непосредственно на поверхности зерен песка. Лежащий выше слой дисперсного битума более рыхлый и пористый содержит глобулы диаметром от 1,5 до 6,0 мкм. Исходя из прочности сцепления дисперсного битума с минеральными зернами, можно предположить, что плотные слои пленки состоят из адсорбированного битума, а более рыхлые — из адгезионного.

Под поляризационным микроскопом в шлифах битумные вещества имеют цвет от светло-коричневого до почти черного. Текстура битумированных песчаных образцов беспорядочная [20]. Для всех просмотренных образцов характерен поровый тип цемента. На поверхности песчаных зерен повсеместно присутствуют частицы битума, что свидетельствует о хорошей сорбционной способности взаимодействующих компонентов.

Однако различные породы сорбируют битум в неодинаковых количествах. Это объясняется индивидуальной энергетической способностью минералов. В настоящее время по энергетической способности выделяют четыре группы минералов.

1. Минералы с высоким положительным потенциалом и большим количеством адсорбционных центров в виде катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на поверхности частиц (кальцит, доломит и др.).

2. Минералы с высоким потенциалом отрицательного заряда на поверхности и значительным количеством адсорбционных центров на поверхности в виде анионов  $\text{O}^{2-}$  и других (кварц и т. п.).

3. Минералы с пониженным потенциалом отрицательного знака, обусловленным присутствием на поверхности компенсирующих катионов различной валентности  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (полевые шпаты, слюда, гипс, роговая обманка).

4. Минералы с преимущественно нейтральной поверхностью (тальк, графит).

Очевидно, при обработке основных пород аниоппой эмульсией, а кислых — катионной эмульсией адгезия дисперсного битума к минеральным поверхностям будет тем лучше, чем выше энергетическая способность минералов, входящих в состав материала. Так, например, частицы кварца размером 0,05—0,10 мм не адсорбируют асфальтены и асфальтогеновые кислоты, а такие же частицы ортоклаза и микроклина адсорбируют соответственно 20,79 и 32,32% асфальтенов [23].

В песках с сильно развитой аутогенией пленкой физико-химические особенности поверхности минеральных зерен обусловлены типом пленки (глинистой, железистой и др.). Пленки,

содержащие соли железа, алюминия и других металлов, значительно улучшают адсорбцию битума к песчаным зернам [13]. Увеличение дисперсности минералов также повышает их адсорбцию к асфальтенам, смолам и маслам. Наиболее благоприятные условия взаимодействия дисперсного битума с минеральными поверхностями существуют в карбонатных и основных породах, где в обменном состоянии присутствуют катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и других двух- и трехвалентных металлов, несущих положительный заряд. При этом асфальтены адсорбируются на поверхности минеральных частиц (смолы — в мелких порах, масла — наименее вязкий компонент битума — могут проникать по капиллярам внутрь материала) [13].

Необходимое предварительное условие получения прочного сцепления битума с поверхностью минеральных частиц — хорошее смачивание битумом этой поверхности. Чем лучше дисперсный битум смачивает твердое тело, тем сильнее выражается взаимодействие между ними. С другой стороны, величина сцепления увеличивается с повышением вязкости битума и толщины битумного слоя [13].

Исходя из прочности сцепления дисперсного битума с материалами, можно выделить три вида сорбционного битума [20]: адгезионный, адгезионно-адсорбционный и адсорбционный (табл. 8). С течением времени разные виды сорбционного битума претерпевают изменения. Адгезионный битум частично переходит в адгезионно-адсорбционный, а последний — в адсорб-

Таблица 8

Сорбция дисперсного битума различными материалами

Материал	Содержание битума в % при взаимодействии в течение, мин					
	5			15		
	адгезион- ный	адгезионно- адсорбционный	адсорбци- онный	адгези- онный	адгези- онно-ад- сорбцион- ный	адсорбци- онный
40% - ная эмульсия						
Глина	22,3	33,3	44,5	14,6	36,0	49,5
Песок	44,5	35,8	19,6	16,3	62,8	29,0
Известь	11,5	5,3	83,2	8,2	8,1	83,7
Портландцемент	16,9	10,3	72,7	7,8	13,6	28,6
25% - ный коллоидный раствор						
Глина	20,8	37,5	41,7	13,5	33,2	53,3
Супесь	16,4	71,3	12,3	7,2	76,9	15,9
Лёсс	28,7	11,3	70,0	15,0	7,5	77,5
Известково-битумная паста (1,5 : 1)						
Суглинок	47,5	21,1	31,4	40,3	20,1	39,6
Песок	51,9	18,2	30,0	—	—	—
Чернозем	41,6	12,1	46,4	35,4	12,5	52,1
Солончак	16,3	10,1	73,6	9,5	6,3	84,2

ционный. В результате количество адгезионного битума в материале уменьшается, а адсорбционного увеличивается. В связи с этим возрастает степень эффективности битумизации, так как в связывании частиц, уменьшении смачиваемости, набухании и размокании пород главную роль выполняет адсорбционный битум и та часть адгезионно-адсорбционного, которая прочно удерживается поверхностью частиц. Причем при взаимодействии всех исследованных материалов с дисперсными битумами относительно большее количество битума сорбируется при повышенной концентрации раствора. По табл. 8 самое большое количество адгезионного битума содержит песок, значительно меньшее — глина и самое меньшее — портландцемент и известь. В то же время содержание адсорбционного битума в указанных материалах возрастает. Известь содержит 84% адсорбционного битума, портландцемент — 79%, глина — 50% и песок — 29%. Важно отметить, что и в этом случае содержание дисперсного битума обусловлено энергетической способностью минералов, входящих в состав пород. Аналогичные изменения соотношений разных видов сорбционного битума с течением времени отмечены также при взаимодействии материалов с 25%-ным коллоидным раствором и известково-битумной пастой (см. табл. 8).

Как известно, цемент обладает высокой сорбционной способностью по отношению к битуму. В результате сорбции битума сильно понижается смачиваемость цементных частиц и образуется структура со значительно меньшей водопроницаемостью. Битум в данном случае выполняет роль уплотняющей добавки, способствует уменьшению общего объема пор и созданию системы с замкнутой пористостью. В системе цемент — битум наряду с явлениями физической адсорбции наблюдается и химическая адсорбция, приводящая к образованию битумных пленок вокруг некоторой части цементных зерен. Битумные частицы в свою очередь обволакиваются частицами цемента, свободными от битумных пленок, которые являются активными в отношении поглощения воды, схватывания и пр. Сорбционные явления непосредственно зависят от суммарной поверхности частиц, поэтому на процесс сорбции влияет не только степень измельчения цемента и битума, но также их количественное соотношение в смеси. При определенном количестве дисперсного битума в растворе, по-видимому, соответствующем содержанию адсорбционного, механическая прочность цементно-битумного камня мало отличается от прочности цементного камня без добавок (табл. 9), но проницаемость значительно понижается (рис. 6, 7).

При дальнейшем увеличении количества битума в смеси влияние его на понижение механической прочности и проницаемости цементного камня значительно возрастает. Кроме того, с повышением в смеси количества дисперсного битума уве-

Таблица 9

Механическая прочность цементно-битумных образцов  
при водном хранении

Состав добавки к цементному раствору (1:3)	Прочность, кгс/см <sup>2</sup>			
	на раздавливание в течение, сут			на растя- жение в течение, сут
	7	28	90	
Без добавки	125,1	170,0	—	23,6
5% битума в эмульсии	112,3	123,5	—	17,2
5% битума и 5% глины в минерали- зованной воде	145,7	185,8	230,0	20,0
5% битума и 10% глины в минерали- зованной эмульсии	125,1	170,0	—	17,8

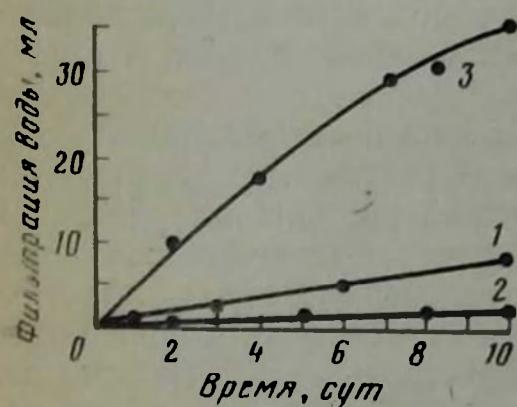


Рис. 6. График водопроницаемости цементно-битумного камня при семисуточном воздушно-влажном хранении с добавками битума:  
1 — 1%; 2 — 15%; 3 — без добавки

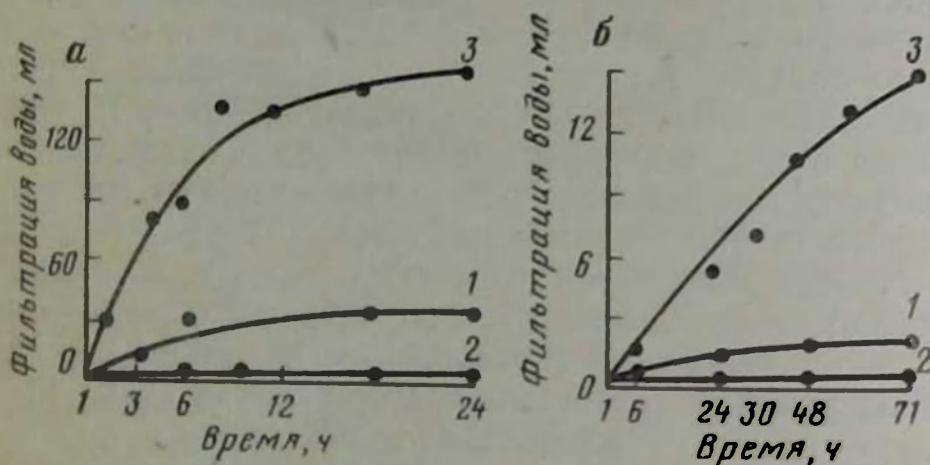


Рис. 7. Графики водопроницаемости затвердевшего цементного раствора (1:3) с битумными добавками при воздушно-влажном хранении в течение 7 сут при давлении 0,3 МПа (а) и 28 сут при давлении 0,5 МПа (б) с добавками:

1 — 5% битума и 5% глинистой суспензии плотностью 1,18 г/см<sup>3</sup> (глина каолиновая); 2 — 15% битума и 5% глинистой суспензии; 3 — без добавок

личивается время начала и конца схватывания. Например, начало твердения портландцементного раствора без добавки 330 мин и конец — 525 мин; при добавке 5% битума в эмульсии на мыле соответственно 420 и 1280 мин; при добавке 5% битума и 10% глины в минерализованной эмульсии — 560 и 1190 мин. При введении дисперсного битума усадка цементного камня уменьшается: 5% битума в коллоидном растворе снижают величину усадки примерно в 2 раза, а 15% такого же битума — почти в 3 раза. Битумные эмульсии снижают усадку меньше, чем битумы [20].

Для изоляционных покрытий большое значение имеет способность цементного камня поглощать воду из окружающей среды вследствие осмотического впитывания и капиллярного всасывания ее микропорами. Добавка в цементный раствор битума резко снижает подсос воды и капиллярную влагоемкость. Так, при добавке в цементный раствор 1% битума в эмульсии водопроницаемость цементного камня на десятые сутки твердения понижается более чем в 5 раз, а при добавке 15% битума он почти не пропускает воду (см. рис. 6) [20]. При повышении давления водопроницаемость цементно-битумного камня значительно снижается [20]. Это объясняется самоуплотнением камня вследствие отложения карбонатов в порах. Битумные пленки не являются абсолютно непроницаемыми, поэтому возможно проникновение воды к цементным частицам и рост гидратных оболочек, в то же время битумные пленки в цементном камне могут разрушаться в результате деэмульгирования в щелочной среде. В связи с этим замкнутое строение пор цементно-битумного камня может измениться, что повышает проницаемость. Приведенные данные позволяют считать, что цементные растворы с добавкой дисперсного битума могут применяться в качестве изоляционных покрытий, работающих под водой. Причем в условиях повышенного давления воды целесообразно в цементный раствор вводить дисперсный битум в виде стабильных эмульсий [20].

Результаты электронно-микроскопических и физико-механических исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. При обработке грунтов дисперсным битумом в процессе сорбционных явлений, обусловленных химико-минералогическим и гранулометрическим составами, составом обменных катионов, а также свойствами и составом самого битума, на минеральных поверхностях образуются битумные пленки, прочность сцепления которых с материалом зависит от характера структурных связей. При наличии химических адсорбционных связей достигается наиболее прочное сцепление битума с минеральным материалом и наименее прочное при адгезии.

2. Битумная пленка на частицах грунта состоит из двух четко выраженных слоев: наиболее плотного у минеральной поверхности и рыхлого на периферии. Плотные слои пленки из

более дисперсных глобул битума образуются в результате химической адсорбции, рыхлые слои из грубодисперсных глобул битума возникают в результате физической адсорбции.

Связывание частиц, уменьшение смачиваемости, набухаемости и размокаемости материалов обеспечивает, главным образом, адсорбционный битум и та часть адгезионно-адсорбционного, котораяочно удерживается минеральной поверхностью.

Сорбционные явления должны учитываться при устройстве изоляционных покрытий и экранов, а также при приготовлении грунто-битумных буровых растворов.

#### § 4. Физико-механические свойства грунто-битумных растворов

При бурении геологоразведочных скважин в осложненных условиях (водонасыщенные пески, набухающие глины, аргиллиты) требуется временная, иногда продолжительная устойчивость их стенок. Такая устойчивость обеспечивается применением высококачественных промывочных растворов. Один из способов улучшения качества буровых растворов — обработка их битумными эмульсиями. Последние обычно содержат 50—60% битума, 2—3% поверхностно-активных веществ и 48—37% воды. Такие эмульсии, как и все микрогетерогенные системы, агрегативно неустойчивы вследствие избытка свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз. По этой причине при смешении с буровым раствором битумная эмульсия распадается на битум, обволакивающий грунтовые частицы, и воду с растворенными в ней ПАВ, например ССБ.

Поверхностно-активные вещества, находящиеся на поверхности битумных частиц, а также в дисперсионной среде, изменяют pH раствора и соответственно уменьшают толщину диффузных оболочек на грунтовых частицах, их заряд и способствуют сорбции с битумными частицами. В сорбции принимают участие составные компоненты битума, главным образом асфальтены, а в упрочнении структуры — смолы. Процесс смачивания поверхности минеральных частиц и сорбция дисперсного битума зависят от состава обменных катионов и емкости поглощения. В частности, стремление Na-ионов (Na — монтмориллонитовая глина) к гидратации приводит к поглощению воды глинистыми частицами даже сквозь пленки вяжущего, что препятствует сорбции с дисперсными частицами битума. Поэтому для приготовления глинисто-битумных растворов целесообразно применять менее набухающие в воде каолинитовые или каолинито-гидрослюдистые глины.

Следует отметить, что коллоидная глинистая фракция также способна сорбироваться на частицах дисперсного битума и, обладая большой удельной поверхностью, является активной частью смеси, принимающей участие, наряду с битумом, в

структурировании раствора. Правильным подбором соотношения компонентов регулируются структурно-механические свойства раствора применительно к различным условиям проходки скважин.

Глинисто-битумные растворы, приготовленные из разных глин и эмульсий, имеют неодинаковые характеристики, которые зависят от ряда особенностей применяемых компонентов и в первую очередь от свойств глинистой составляющей. При добавке битумной эмульсии на древесной смоле к раствору из бентонитовой глины значительно возрастает условная вязкость  $T$  и предельное статическое напряжение  $\theta$ , а также снижается водоотдача  $B$ . Эффект этот со временем увеличивается (табл. 10).

Таблица 10

Влияние добавок дисперсного битума на структурно-механические свойства глинистых растворов

Глина	Эмульгатор	Добавка битумной эмульсии, %	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Вязкость $T$ , с	Предельное статическое напряжение $\theta$ , $\text{мгс}/\text{см}^2$	Водоотдача $B$ , $\text{см}^3/30 \text{ мин}$	Суточный отстой $O$ , %
Огланлинский бентонит	Древесная смола	0	1,05	20	15	32	3,0
		10	1,05	35	40	14	2,0
		20	1,05	35	40	13	2,0
		30	1,05	37	42	13	2,0
		40	1,05	40	45	12	2,0
Кудиновская каолинито-гидрослюдистая	То же	0	1,20	18	8—10	97	40,0
		10	1,20	19	8—10	60	10,0
		20	1,20	19	10	19	0,0
		30	1,20	20	15	15	0,0
		40	1,20	27	30	10	0,0
Часовъярская монотермитовая	ССБ	0	1,18	23	8—10	32	5,0
		10	1,18	23	10	30	4,5
		20	1,18	24	12	27	4,0
		30	1,18	24	14	25	3,5
		40	1,18	25	20	23	2,0

Дисперсный битум значительно улучшает качество растворов, приготовленных из других глин. При 10%-ной (от массы глины) его добавке даже разбавленные агрегативно-неустойчивые растворы из каолинито-гидрослюдистых глин плотностью 1,20  $\text{г}/\text{см}^3$  приобретают нормальные свойства (см. табл. 10). С увеличением количества битума в глинистом растворе до 20% величина  $\theta$  несколько повышается, образуется тонкая, но еще менее проницаемая пленка [42]. Серия опытов, проведенная с раствором из монтмориллонитовой глины и добавкой битумной эмульсии на ССБ, экспериментально подтвердила возмож-

ность применения анионоактивных эмульсий прямого типа для изготовления глинистых растворов.

Для улучшения структуры, т. е. для улучшения свойств глинисто-битумных растворов, рекомендуется вводить силикат натрия (табл. 11). Важно отметить, что добавки битума позволяют

Таблица 11

Влияние добавок битумной эмульсии и силиката натрия на физико-механические свойства раствора из монтмориллонитовой глины плотностью 1,18 г/см<sup>3</sup>

Содержание, %		<i>T</i> , с	$\theta$ , мгс/см <sup>2</sup>	$B$ , см <sup>3</sup> /30 мин	<i>K</i> , мм	<i>O</i> , %
битумной эмульсии	силиката натрия					
10	2	25	10	20	4,5	4,5
10	4	30	21	19	3,5	3,0
10	7	40	24	18	3,0	2,0
40	2	27	19	15	3,0	2,0
40	4	35	23	13	2,5	2,0
40	7	50	25	9	1,5	1,0
60	2	29	20	13	2,5	2,0
60	4	37	26	10	2,0	1,0
60	7	52	28	7	1,0	1,0

использовать для промывочных растворов не только местные глины, но и некоторые суглинки, что имеет большое практическое значение для районов, где отсутствуют глины. Так, введение 10% битума в раствор, приготовленный из делювиального суглинка, сильно повышает предельное статическое напряжение сдвига  $\theta$  до 40 мгс/см<sup>2</sup>. По всем остальным показателям такой раствор близок к нормальному глинистому раствору [42].

Еще более благоприятно влияет введение битума на раствор из лессовидного суглинка. При добавке 10% битума условная вязкость повышается до 24 с, бесструктурный раствор из этого суглинка приобретает напряжение сдвига  $\theta$  до 44 мгс/см<sup>2</sup>, не имеет отстоя, водоотдача сильно снижается, уменьшается толщина пленки. С течением времени свойства раствора изменяются незначительно.

При сравнении растворов, приготовленных из разных типов глин и битумных эмульсий, видно (см. табл. 11), что количество добавляемого битума зависит от емкости поглощения глины. Чем больше глина содержит обменных катионов, тем она активнее к битуму. Например, для приготовления высококачественного раствора из монтмориллонитовой глины (емкость поглощения 69,5 мг·экв) требуется значительно меньше битума (около 5% от массы глины), чем для приготовления раствора с такими же параметрами из каолинито-гидрослюдистой (емкость поглощения 19 мг·экв). В последнем случае для приготовления раствора надо затратить не менее 20% дисперсного

битума. Для придания породам в скважине временной устойчивости буровые растворы должны обладать определенной структурой, глинизирующей и гидрофобизирующей способностью.

Удерживающую способность раствора характеризует предельное напряжение сдвига  $\theta$ , регулировать которое можно при помощи обработки глинисто-битумной жидкости щелочью и другими реагентами. Как известно, буровой раствор должен иметь вязкость, при которой основная масса выбуренной породы удерживается во взвешенном состоянии при соответствующем напряжении сдвига.

Вязкость всех испытанных глинисто-битумных растворов с течением времени значительно возрастает. О гидроизоляционной способности таких растворов можно судить по характеру и толщине пленки на стенках скважины, а также по количеству отфильтровавшейся воды. Что касается водоотдачи растворов, то она зависит от величины приложенного давления, размеров и формы пор породы. Чем выше дисперсность частиц, тем плотнее и тоньше пленка и меньше водоотдача. Однако водоотдача может падать вследствие повышения поверхностной гидратации глинистых частиц, не покрытых битумной оболочкой. В результате гидрофобизации глинистых частиц дисперсным битумом толщина пленки уменьшается. Чем больше в растворе негидрофобизированных глинистых частиц, тем больше они удерживают воды и тем толще образуется пленка.

Как правило, с повышением рН увеличивается вязкость, напряжение сдвига и уменьшается фильтрация раствора в пласт. Например, при добавлении в глинистый раствор с рН = 7,1 слабощелочной битумной эмульсии в количестве до 40% от массы глины рН повышается до 7,8 и соответственно с этим уменьшаются водоотдача с 32 до 23 см<sup>3</sup> и толщина пленки от 5—6 до 3,0—3,5 мм, повышаются напряжение сдвига и вязкость. При увеличении рН глинисто-битумного раствора, например при введении 7% силиката натрия, наблюдается дальнейшее уменьшение водоотдачи до 6—8 см<sup>3</sup> и толщины пленки до 1—2 мм с некоторым повышением напряжения сдвига и вязкости. Зависимость между рН и свойствами раствора представляет возможность в процессе бурения более точно контролировать качество раствора.

При проходке засоленных пород приготовление растворов на пресной воде нежелательно, так как они способствуют распаду пород, что влечет за собой обвалы и образование каверн. В таких породах следует употреблять глинистые растворы на минерализованной воде, обработанные медленно распадающейся битумной эмульсией, не коагулирующей в присутствии определенного количества солей. При смешении с электролитами свойства глинисто-битумных растворов изменяются (табл. 12). Результаты испытаний с разными электролитами указывают на возможность повышения плотности глинисто-битумных растворов.

Таблица 12

Влияние электролитов на структурно-механические свойства утяжеленных глинисто-битумных растворов с добавкой 0,29 т/м<sup>3</sup> BaSO<sub>4</sub>

Глина	Битум- ная эмуль- сия, %	Электролит, %		Характеристика растворов					
		CaCl <sub>2</sub>	NaCl	γ, г/см <sup>3</sup>	T, с	θ, мгс/см <sup>2</sup>	V, см <sup>3</sup> /30 мин	K, мм	Ω, %
Кудиновская каолинито-гид- рослюдистая	40*	—	—	1,20	27	30	10	2	2
	40	—	—	1,40	30	49	34	6	4
	40	0,2	—	1,40	32	53	33	6	4
	40	6,0	—	1,40	30	50	50	8	10
	40	—	0,5	1,40	30	28	40	6	5
	40	—	10,0	1,40	10	54	70	4	9
Огланинская монтмориллони- товая	40*	—	—	1,05	40	45	12	2	2
	40	—	—	1,28	—	220	15	2	4
	40	—	10	1,30	—	51	42	5	4
Делявиальный суглинок (Под- московный)	20*	—	—	1,20	23	40	20	3	3
	20	—	10	1,35	15	10	62	5	11

\* Растворы без добавок BaSO<sub>4</sub>.

ров путем введения утяжелителей (барита и др.). При введении электролитов свойства глинисто-битумных растворов изменяются следующим образом: барит (0,29 т/м<sup>3</sup>), как правило, повышает плотность до 1,40 г/см<sup>3</sup>, вязкость до 35 с, напряжение сдвига до 49 мгс/см<sup>2</sup>, несколько увеличивает толщину пленки, отстой и уменьшает водоотдачу до 63 см<sup>3</sup>; хлористый натрий, введенный в большом количестве (10% от массы глины), повышает вязкость до 32 с, напряжение сдвига до 54 мгс/см<sup>2</sup>, водоотдачу до 80%, несколько увеличивает толщину пленки и уменьшает до нуля отстой.

Практический интерес представляют глинисто-битумные растворы с добавкой цемента. Для этой цели применяют быстротвердеющие портландцементы, в случае необходимости с добавкой силиката натрия. Введение даже небольшого количества цемента сильно влияет на структурно-механические свойства глинисто-битумных растворов. Например, при добавке 10% портландцемента марки 400 в глинисто-битумный раствор наряду с повышением плотности возрастают вязкость и предельное напряжение сдвига (табл. 13). Через сутки напряжение сдвига достигает 63 мгс/см<sup>2</sup>.

При добавке 15% цемента созданная на породах в скважине пленка имеет предел прочности на раздавливание не ниже 10 кгс/см<sup>2</sup>, характеризуется водостойкостью и низкой проницаемостью. Промывочный раствор из таких скважин можно полностью удалить, не вызывая обрушения пород. Очевидно, устойчивость пород при бурении с такими растворами обусловле-

Таблица 13

Влияние цемента и силиката натрия на структурно-механические свойства глинисто-битумного раствора непосредственно после его приготовления (Кудиновская каолинито-гидрослюдистая глина)

Битумная эмульсия на древесной смоле, %	Цемент, %	Силикат натрия, %	Характеристика растворов					
			$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	T, с	$\sigma_0$ , мгс/см <sup>2</sup>	$B_{30}$ , см <sup>3</sup> /30 мин	K, мм	O, %
—	—	—	1,20	13	10	97	5	40
40	—	—	1,20	27	30	10	2	0
40	10	—	1,22	29	33	80	5	4
40	10	2	1,22	32	39	68	3	3
40*	10	2	1,22	—	63	54	5	2

\* Показатели через одни сутки.

на внедрением глинисто-битумно-цементного материала в поры и пустоты пород и образованием на этой поверхности прочной и плотной корки. Благодаря адгезии битума связь корки с породами в данном случае прочная (выдерживает испытание на отрыв от песка при давлении до 0,2 МПа). Кроме того, такая корка быстро и полностью восстанавливается при повреждении и пластических деформациях, а в вертикальном положении не оплывает [20].

Нормальные глинисто-битумные растворы характеризуются следующими показателями:

Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее . . . . .	1,20
Предельное статическое напряжение сдвига, мгс/см <sup>2</sup> . . . . .	30
Условная вязкость по СПВ-5, с . . . . .	20—25
Водоотдача по ВМ-10, см <sup>3</sup> /30 мин . . . . .	10
Толщина пленки, мм . . . . .	1—2
Суточный отстой, %, не более . . . . .	1

Как показали лабораторные эксперименты, проведенные в Институте геологии и разработки горючих ископаемых, представляет интерес перспектива применения глинисто-битумных растворов для кольматирования пористых пород в скважинах. Например, модели скважины диаметром 50 мм и глубиной 1,5 м в разнозернистых аллювиальных песках с влажностью от 7—10% до водонасыщенных обрабатывали исследуемыми растворами (табл. 14). После образования на стенках корки скважины заполняли водой. В результате наблюдений в течение 2 мес установлено, что фильтрация воды из скважин и разрушение корки прекращаются при добавках в глинистый раствор 20—40% битумной эмульсии на основе ССБ и 2—7% силиката натрия (растворимое стекло).

Обработка глинисто-битумным раствором понижает способность глинистых пород к размоканию и осыпанию. Так, аргилли-

Таблица 14

## Характеристика испытанных буровых растворов

Состав	Содержание ксм-попен гов, %	$\gamma$ , Г/см <sup>3</sup>	$T$ , с	$\sigma_0$ , мгс/см <sup>2</sup>	$B_1$ , см <sup>3</sup> /30 мин	$K$ , км	$Q$ , %
Глина монотермитовая	24	1,19	20	25	9	2	0
Битумная эмульсия	10						
Силикат натрия	1						
Вода	65						
Глина монотермитовая	18	1,18	18	—	60	5	3
Цемент тампонажный	1						
Силикат натрия	0,6						
Вода	80,4						
Глина монотермитовая	25	1,19	20	10	30	5	5
Вода	75						
Битумная эмульсия	10	1,13	16	—	—	—	—
Силикат натрия	1						
Вода	89						
Цемент тампонажный	6	1,14	17	—	—	—	—
Силикат натрия	1						
Вода							

ты (некарбонатные) и юрские глины (до 15% карбонатов), покрыты дисперсным битумом, а также глинисто-битумным раствором, не разрушались в воде в течение 30 сут. Контрольные образцы из юрской глины размокали через 3 мин, а аргиллит распадался на мелкие водоустойчивые пластинки через 2 сут. Результаты лабораторных исследований проверяли на полигоне ИГиРГИ и во ВНИИБТ при бурении скважин глубиной 35 м и диаметром 190 мм станком УРБ-2А. Были вскрыты следующие породы:

Суглинки покровные, м . . . . .	0—5,5
Пески разнозернистые, кварцевые, водонасыщенные с включениями гальки и валунов, м . . . . .	5,5—20,0
Юрские глины черные, плотные, слюдистые, м . . . . .	20,0—35,0

Состав и характеристика буровых растворов приведены в табл. 14. Для сравнения результатов были пробурены скважины с использованием глинистого и глинисто-цементного растворов. По окончании бурения все скважины промывали водой в течение 30 мин. В период наблюдения (6 мес) проводили контрольные замеры забоя и уровня воды. За это время в скважине, обработанной глинисто-битумным раствором, обвалов не наблюдалось, а уровень воды понижался медленно (рис. 8). Менее эффективно применение глинистых растворов с добавкой цемента. В скважине, обработанной глинистым раствором, обвалы стенок начались сразу же после извлечения бурильной колонны.

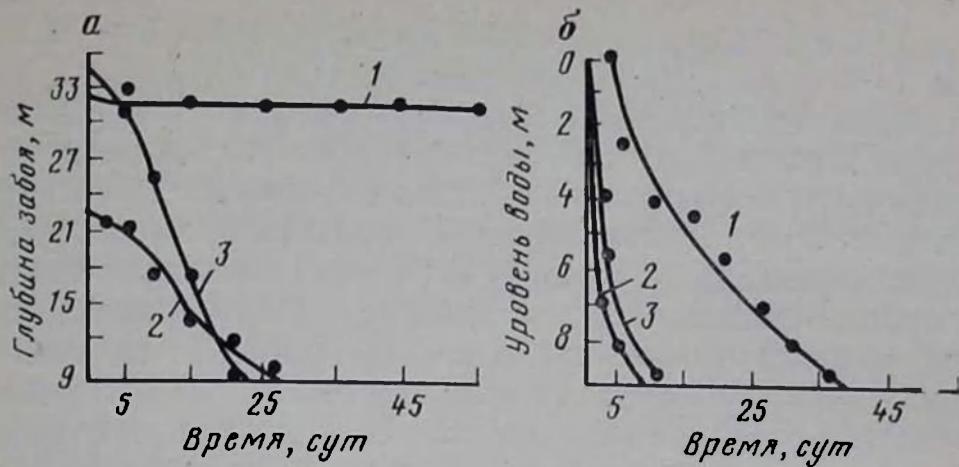


Рис. 8. Графики изменения глубины забоя (а) и уровня воды (б) в опытных скважинах при растворе:  
1 — глинисто-битумном; 2 — глинисто-цементном; 3 — глинистом

Таким образом, обработка скважин глинисто-битумным раствором повышает их устойчивость и изоляцию в течение длительного времени. Глинисто-битумные растворы пригодны для проходки неустойчивых пород (водонасыщенные пески, набухающие глины, аргиллиты) при бурении геологоразведочных, сейсмических и других скважин.

## § 5. Практические примеры

С учетом изложенного в предыдущих параграфах разработан комплексный метод упрочнения пород в скважинах, позволяющий извлекать из них обсадные трубы. Он заключается в том, что на стенки скважин наносят двойную изоляцию. Первый слой изоляции образуется при бурении с глинисто-битумным раствором. Затем в затрубное пространство закачивают раствор из глины, битумной эмульсии, цемента и ПАВ, который образует второй прочный изоляционный слой. Комплексный способ обеспечивает необходимую и достаточную прочность стенок скважины, хорошую адгезию изолирующего слоя к горным породам с регулируемой скоростью упрочнения, легкое извлечение из скважины обсадной колонны, механическое крепление стенок в течение длительного времени в открытом стволе после извлечения из скважины обсадных труб.

Как известно, битумные пленки характеризуются благоприятными защитно-изоляционными свойствами, в частности, они почти не пропускают воду, пар и воздух. Однако неустойчивость битумных пленок к механическим повреждениям ограничивает возможность их практического использования.

Битуминозные, в том числе битумоцементные смеси, после затвердения обладают прочностью и рядом других ценных изоляционных свойств, по становятся более проницаемыми для воды, пара и воздуха, чем битумные пленки. В связи с этим для

гидроизоляции разработан комбинированный тип многослойных покрытий, включающих битумные пленки и слои битуминозных смесей.

В зависимости от назначения скважины могут применяться различные типы многослойных покрытий. Непроницаемая пленка создается при бурении скважин с применением глинисто-битумных растворов. Второй прочный защитный слой образуется при спуске в скважину опалубки, предварительно смазанной графитом, машинным маслом или какой-либо другой консистентной смазкой, и закачивании в затрубное пространство грунтобитумоцементного раствора с последующим извлечением опалубки после затвердения смеси. Смазывание опалубочных труб, а также медленное проворачивание колонны в процессе твердения смеси позволяют извлекать опалубку из скважины без затруднений.

Для создания на стенах скважины изоляционного механизированного и хорошо сцепляемого с горными породами покрытия разработаны и на полигоне ВНИИБТ испытаны при проходке ряда скважин глубиной до 35 м глинистобитумоцементные растворы. Такие смеси представляют собой грубодисперсные системы вязкотекучей консистенции, получаемые при перемешивании в глинистом растворе дисперсного битума, цемента и различных ускорителей твердения ( $HCl$ ,  $CaCl_2$  и др.). С введением в смесь цемента достигается не только прочность покрытия, но и появляется возможность регулирования сроков схватывания в зависимости от водотвердого отношения ( $B/T$ ) и количества электролита в смеси. При затвердении смеси образуется структура камня со значительно меньшей проницаемостью по сравнению с проницаемостью «чистого цемента» или битумоцементного камня. Следует отметить, что водный раствор хлористого кальция, а также другие электролиты не оказывают коагуляционного действия на битумную эмульсию, стабилизированную ССБ. Однако при введении в раствор цемента отмечается ускорение загустевания смеси. Например, при добавлении 10% цемента и 1% хлористого кальция к глинистобитумоцементному раствору, состоящему из 40—45% монтмориллонитовой глины, 20—25% битумной эмульсии и 37—45% воды, загустевание замечено только через 1 сут. При увеличении добавки цемента в смеси до 40% время схватывания сокращается до 17 ч, а плотность раствора повышается до 1,45—1,50 г/см<sup>3</sup>. При этом растекаемость по конусу АзНИИ составляет 16—20 см. При введении 50% цемента плотность растворов повышается до 1,55—1,60 г/см<sup>3</sup>, а загустевание начинается через 7 ч. Следует отметить, что фильтрация воды из модельных скважин, обработанных глинисто-битумным раствором (толщина пленки 1—2 мм) с последующим нанесением на стенки покрытия из глинистобитумоцементных или глиноцементных растворов (толщиной 20—30 мм), не происходила в течение 2 мес.

Для выяснения возможности применения глинисто-битумных растворов для временного повышения устойчивости стенок скважин станком УРБ-2А пробурили пять опытных скважин глубиной до 35 м и диаметром 248 мм. Для создания первого слоя пленки в процессе проходки скважин использовали глинисто-битумный раствор следующего состава: 24% глины монотермитовой, 10% битумной эмульсии на основе ССБ; 2% силиката натрия, 64% воды. Раствор приготавливали в глиномешалке емкостью 370 л. Глиномешалку наполняли водой (при скорости вращения вала не более 60 об/мин) и загружали полной нормой глины в кусках размером не более 3—4 см. Затем смесь размешивали в течение 30—40 мин с постепенным введением битумной эмульсии. Приготовленный раствор сливался в приемную емкость, откуда он буровыми насосами подавался на забой.

#### Характеристика раствора:

Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,20
Условная вязкость по СПВ-5, с . . . . .	25
Водоотдача, см <sup>3</sup> /30 мин . . . . .	6
Толщина пленки, мм . . . . .	1,0—1,5

Раствор по указанной рецептуре применяли при бурении скважин до глубины 17,0 м при проходке песчаносуглинистогалечниковых отложений. В случае проходки юрских глин для предотвращения набухания последних использовали разбавленную битумную эмульсию 10—20%-ной концентрации. После окончания бурения скважины промывали этим же раствором в течение 30 мин. В процессе бурения качество глинисто-битумного раствора контролировали. Каждые 60 мин брали пробу входящего и выходящего раствора и определяли плотность, вязкость, водоотдачу и толщину корки на фильтре прибора ВМ-6.

После промывки в скважину опускали предварительно смаэанные графитом опалубочные 171-мм трубы. В опалубку заливали расчетное количество глинистобитумоцементного раствора, который под давлением поступал в затрубное пространство скважины. Задавливание раствора в кольцевое пространство скважины осуществляли через заливочную головку буровым насосом с помощью пробки так же, как обычно продавливают в заколонное пространство цементный раствор. По избыточному давлению, возникающему при посадке пробки на кольцо в башмаке колонны, можно контролировать окончание процесса задавливания смеси в кольцевое пространство скважины.

Для того чтобы смесь опять не попала в опалубку, весь период твердения глинистобитумоцементной смеси поддерживали постоянное давление около 0,8—1,0 МПа. Для предотвращения прихвата опалубки твердеющим раствором ее проворачивали в течение 5—10 мин через каждые 5—6 ч. Через 34 ч, сбросив предварительно давление, опалубку извлекали, скважину до устья заполняли водой и оставляли под наблюдением. Для создания на стенках скважины второго слоя покрытия была

приготовлена глинобитумоцементная смесь состава: 24% глины монотермитовой; 12% цемента; 24% битумной эмульсии; 1% хлористого кальция; 39% воды.

Раствор приготавляли в глиномешалке. Мешалку до <sup>пра</sup>дольного вала заполняли водой и загружали глиной. После <sup>пе</sup>ремешивания в течение 30 мин и получения однородной массы постепенно добавляли битумную эмульсию, а затем тампонажный цемент и хлористый кальций. Общая продолжительность размешивания смеси в глиномешалке 45—50 мин.

#### Характеристика глинисто-битумоцементного раствора

Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,50
Растекаемость, см . . . . .	17
Начало схватывания, ч . . . . .	7,5
Общее время схватывания, ч . . . . .	34,5

За скважинами, закрепленными указанным выше методом, было установлено наблюдение в течение двух лет. За этот период при контрольных замерах забоя разрушений и обвалов стенок скважин не наблюдалось. Причем фильтрация воды из скважин происходила, по всей вероятности, вследствие образования на покрытии микротрешин.

В результате опытов по упрочнению пород в скважинах способом формирования на их стенах двухслойного покрытия установлена возможность применения для этих целей глинисто-битумных растворов и глинистобитумоцементных смесей. Примерная стоимость скважины диаметром 197 мм и глубиной 35 м, закрепленной с помощью двухслойного покрытия с применением глинисто-битумного раствора и глинисто-битумоцементной смеси составляет около 60 руб. Стоимость аналогичной скважины, обсаженной металлическими трубами с последующим цементированием, равна 180 руб. Таким образом, применение комплексного метода упрочнения горных пород в скважинах позволит экономить металл и тем самым снизить стоимость работ в несколько раз.

#### § 6. Рекомендации по применению глинисто-битумных растворов

В зависимости от инженерно-геологических условий проходки скважин применяют следующие глинисто-битумные растворы. Нормальные, используемые при неосложненных условиях бурения (отсутствие поглощения, обвалов, набухания пород, водо- и газопроявлений). Специальные, употребляемые при бурении в осложненных условиях, в частности для борьбы с обвалами пород в скважинах и потерей циркуляции промывочного раствора.

Нормальный глинисто-битумный раствор должен иметь следующие показатели:

Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,51—2,0
Предельное статическое напряжение сдвига, мгс/см <sup>2</sup>	30
Условная вязкость, с	20—25
Водоотдача, см <sup>3</sup> /30 мин	6—9
Суточный отстой, %	1
Содержание песка, % не более	2

Такой раствор можно приготавливать из разных глин (лучше тонкодисперсных) при добавке 10—30% битумной эмульсии и 2—3% силиката натрия. Концентрация нормального глинисто-битумного раствора зависит от качества глины и при  $\gamma=1,15\div1,20$  г/см<sup>3</sup> колеблется от 20 до 30%. При высоком качестве глины (бентонитовая) концентрация раствора может быть снижена до 10%, а при очень низком — повышенена до 40%.

Специальные глинисто-битумные растворы для осложненных условий бурения содержат 30—60% битумной эмульсии и до 7% силиката натрия. В случае газо- и водопроявлений применяют утяжеленные глинисто-битумные растворы с добавкой барита (0,29 т/м<sup>3</sup> раствора). В случае поглощения промывочной жидкости трещиноватыми породами используют вязкие глинисто-битумные растворы ( $T=40$  с по СПВ-5) небольшой плотности ( $\gamma=1,20$  г/см<sup>3</sup>) с добавками силиката натрия до 7%.

Для предотвращения обвалов сильно набухающих и размокающих глин приготавливают глинисто-битумные растворы повышенной плотности ( $\gamma=1,25\div1,40$  г/см<sup>3</sup>), содержащие 40—60% битумной эмульсии и обеспечивающие минимальную водоотдачу. Для приготовления таких растворов лучше всего применять пластичные глины, преимущественно монтмориллонитового состава или гидрослюдистые.

Битумные эмульсии, добавляемые в растворы, могут быть различными. Наиболее эффективны битумные эмульсии прямого типа, медленно распадающиеся, например стабилизированные ССБ.

При приготовлении глинисто-битумных растворов в стандартную глиномешалку наливают воду до продольного вала, затем вводят полную норму глины (в кусках размером не более 3—4 см), смесь размешивают в течение 30 мин со скоростью 60 об/мин и постепенно вводят реагенты. В приготовленный глинистый раствор добавляют в требуемых количествах битумную эмульсию и вновь перемешивают в течение не менее 10 мин. Перед сливом в приемную емкость определяют показатели раствора и записывают их в журнал. Количество глинисто-битумного раствора зависит от глубины и диаметра скважины, а также от инженерно-геологических условий проходки. Для нормальных условий бурения объем приготовленного глинисто-битумного раствора должен быть не менее двух объемов скважины. Качество глинисто-битумного раствора контролируют методами, принятыми для глинистых растворов.

При проходке глинистых пород возросшую вязкость можно снизить разбавлением раствора водой. При бурении гипсовых и карбонатных пород применяют дополнительные добавки битумной эмульсии в количестве, установленном опытным путем. В целом при проходке скважины с использованием глинисто-битумного раствора необходимо выполнять те же общие правила, что и при бурении с химически обработанными глинистыми растворами, периодически добавляя битумную эмульсию до восстановления заданных характеристик раствора.

Применение глинисто-битумных растворов обеспечивает быстрое образование на стенках скважины тонкой плотной корки, способствует быстрому и надежному восстановлению корки при повреждениях благодаря сорбции и адгезии битума к породам. Устойчивость корки к размоканию и размыванию водой обеспечивает безаварийную проходку ствола в набухающих глинах и водонасыщенных песках. Применение битумной эмульсии расширяет возможность приготовления буровых растворов на базе местных глин и даже суглинков. Глинисто-битумные растворы не обладают токсичностью и не опасны.

## Глава IV.

# УПРОЧНЕНИЕ ПОРОД ПОЛИМЕРНЫМИ И ПОЛИМЕР-ГРУНТОВЫМИ РАСТВОРАМИ

## § 1. Общие представления о полимерах

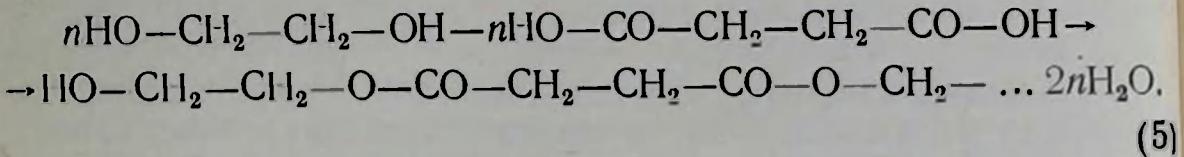
Ускоренное развитие химической промышленности обеспечивает применение в строительных целях новых синтетических полимеров, разнообразных по составу и физико-механическим свойствам. Увеличение выпуска и снижение стоимости дает устойчивую перспективу использования полимеров, главным образом карбамидных смол, для упрочнения неустойчивых пород в скважинах.

Полимеры — сложные вещества, состоящие из смеси родственных и взаиморастворимых органических высокомолекулярных соединений, полимергомологов, находящихся в устойчивом твердо-жидком состоянии. В этом одно из серьезных отличий полимеров от обычных низкомолекулярных материалов. Все особенности свойств полимерных тел связаны с существованием линейных макромолекул, которые обладают гибкостью и способны в широких пределах изменять свою форму как вследствие теплового движения, так и при воздействии на них внешних сил. Линейная макромолекула состоит из большого количества повторяющихся групп атомов — звеньев, входящих в состав большой цепи. Чтобы точно охарактеризовать величину макромолекулы, необходимо знать степень ее полимеризации  $n$ , т. е. число звеньев цепи. Однако следует иметь в виду, что положительные свойства полимеров при упрочнении пород будут проявляться, когда связь вдоль цепи намного прочнее, чем поперек. Это означает, что химические свойства при определенном составе однозначно трактуются молекулярной структурой. Механические свойства обусловлены надмолекулярной структурой.

Мономеры синтезируют двумя способами: полимеризацией и поликонденсацией. Характер той или иной реакции обусловлен строением используемых мономеров, в результате взаимодействия которых и возникают длинные цепи макромолекул.

Для проведения реакции полимеризации необходимо иметь мономеры, содержащие в составе своих молекул двойные связи между атомами углерода. При действии на такую молекулу вещества, дающего свободные радикалы, начинается цепная реакция. Свободный радикал присоединяется к длинной молекуле, насыщая одну свободную валентность и оставляя свободной другую. Получается вновь свободный радикал, который реагирует со следующей молекулой мономера, опять присоединяясь к ней и оставляя на конце свободную валентность. Так происхо-

дит постепенный рост молекул полимеров [17]. Чувствительность к примесям и невозможность возобновить прерванную реакцию затрудняют применение полимеризационного способа получения полимеров для упрочнения пород. В этом отношении более перспективны полимеры, образующиеся конденсационным путем. Для этого необходимы мономеры, включающие одновременно две функциональные группы атомов, способные вступать в химическое взаимодействие соответственно с двумя функциональными группами атомов другого мономера. Функциональными группами, например, являются: гидроксильная ( $\text{OH}$ ), карбоксильная ( $\text{COOH}$ ), амидная ( $\text{NH}_2$ ) и др. Соединения, включающие по две одинаковые или разные функциональные группы, называются бифункциональными. Рассмотрим в качестве примера реакцию поликонденсации между бифункциональными соединениями  $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$  (гликоль) и  $\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$  (янтарная кислота) [14]. Гидроксильные группы гликоля вступают в химическое взаимодействие с карбоксильными группами янтарной кислоты. Между ними возникают эфирные связи с одновременным выделением по одной молекуле воды на каждую вновь образовавшуюся связь [14]. В результате множества таких реакций образуется длинная цепь макромолекулы полимера:



При поликонденсации одновременно с образовавшимся полимером получают низкомолекулярный побочный продукт — воду или спирт, аммиак и пр.

Исходя из строения и состава цепи макромолекулы, все синтетические полимеры подразделяют на карбоцепные и гетероцепные. К первым относят полиэтилен, поливинилхлорид, поликарилонитрил и т. д. К гетероцепным — полиамиды, полиефиры и др.

Различают термопластичные и термореактивные полимеры. Термопластичными называют полимеры, свойства которых при нагревании меняются обратимо. Размягчаясь при нагревании, они вновь затвердевают при охлаждении. Типичные представители этой группы — поливинилацетатные, полиамидные и поливинилхлоридные полимеры. Термореактивные полимеры при нагревании в определенных условиях при нормальной температуре переходят вначале в вязкотекучее, а затем в твердое нерастворимое и необратимое состояние. К термореактивным полимерам относят мочевиноформальдегидные, фенолформальдегидные и другие смолы.

Полимеры могут существовать в двух состояниях: аморфном и кристаллическом. Аморфные полимеры характеризуются не-

упорядоченным расположением цепей. Молекулярные цепи в них не объединены в самостоятельные структурные единицы. К аморфным полимерам относят синтетические смолы, поливинилхлорид, полиметилметакрилат. В кристаллических полимерах молекулярные цепи упорядочены, что обуславливает настолько плотную упаковку молекул, что возникающие межмолекулярные силы прочно их связывают. В эту группу входят найлон, пропилен и т. п. Большинство полимеров не является чисто аморфными или чисто кристаллическими. В аморфных полимерах могут встречаться кристаллические области и, наоборот, в кристаллических полимерах могут наблюдаться аморфные участки. Различия между аморфными и кристаллическими полимерами исчезают при температуре, превышающей температуру их плавления [43].

В настоящее время нет полимеров, созданных специально для упрочнения пород. Для упрочнения пород в скважине, а также для изоляции зон водопритоков и поглощений промывочных растворов необходимо выбирать полимеры, обладающие необходимыми для этого свойствами.

## § 2. Принципы подбора полимеров для упрочнения пород

Одна из основных предпосылок выбора полимеров для упрочнения пород в скважинах — их способность образовывать прочные связи с минеральными частицами, характеризующаяся величиной адгезии. Повышенные адгезионные свойства часто наблюдаются у полимеров, в цепях молекул которых существуют двойные связи. Однако в зависимости от условий роль различных связей может меняться. Водородные связи образуются при наличии в макромолекулах полимеров атомов водорода и электроотрицательных атомов кислорода и азота. Для возникновения межмолекулярных сил притяжения электростатического происхождения необходимо, чтобы концевые группы молекул вводимых добавок были полярными и имели заряды, противоположные по знаку обрабатываемому грунту.

С другой стороны, при упрочнении пород полимерами необходимо учитывать тип обрабатываемого грунта, так как минеральный состав определяет характер энергетических центров на поверхности частиц и интенсивность процессов химического взаимодействия с полимерами.

Например, минералы монтмориллонитовой группы в водонасыщенном состоянии не образуют устойчивых структурных связей с полимерами. Однако при соответствующем подборе катализатора (комплексные соединения анилина) можно создать условия активного взаимодействия полимера с такими материалами. Минералы каолинитовой группы сравнительно легко связываются с синтетическими смолами и образуют жесткие водо-

~~устойчивые соединения. Активное взаимодействие молекул полимера с поверхностью каолинитовых частиц обусловлено обменными реакциями и хемосорбционными процессами. Гидрослюды по своей активности занимают промежуточное положение между каолинитовыми и монтмориллонитовыми минералами.~~

Для обеспечения надежного контакта образующихся пленок с поверхностью минеральных частиц необходимо, чтобы полимер обладал способностью связывать значительные количества воды

Используемые для упрочнения пород полимеры должны быть полиреактивны, т. е. должны хорошо растворяться в воде, иначе их нельзя вводить в грунт, а после отвердения должны перейти в твердые, нерастворимые соединения. Так как практически любая порода может выступать как активная среда, то лишь немногие полимеры способны образовывать достаточно прочные внутримолекулярные и межмолекулярные связи.

В настоящее время для упрочнения пород практически широко применяют полимерные вещества, образуемые в результате реакций поликонденсации. Это обусловлено тем, что по сравнению с полимерами, получаемыми путем полимеризации, они менее чувствительны к случайным примесям, содержащимся в грунтах, в том числе и к кислороду воздуха. Процесс конденсации можно прервать и затем возобновить, начиная с получения полимеров любых молекулярных масс. Однако молекулярная масса сама по себе еще не решающий фактор, если макромолекулы не имеют участков с линейным строением, определяющих прочность полимера.

В том случае, когда реакции конденсации не приводят к образованию строго линейных полимеров, можно введением трифункциональных соединений сшивать между собой отдельные короткие участки линейных цепей в более сложные молекулярные структуры [17]. Большие молекулярные массы образуются при отвердении таких исходных веществ, как мочевина, фенол, аммиак, которые могут быть и би- и трифункциональными соединениями. Конденсационные смолы на основе этих веществ удобны и перспективны для упрочнения пород, так как они хорошо растворимы в воде, способны отвердевать в присутствии щелочных катализаторов при высоких температурах и давлении.

В настоящее время для упрочнения пород применяют следующие конденсационные полимеры — смолы:

- 1) мочевиноформальдегидные (карбамидные);
- 2) фенолформальдегидные (резорцин-формальдегидные, фенолоспирты);
- 3) фурановые (фурфуроланилиновые, фурфурилацетатные, фуриловый спирт);
- 4) прочие смолы (латексы, жидкие сланцевые, кремнийорганические, эноксидные, полистирольные).

Наиболее широко для бурения неглубоких скважин используют мочевино-формальдегидные смолы и их модификации. Объ-

ясняется это тем, что мочевина — одно из наиболее дешевых и доступных веществ, необходимых для получения конденсационных смол. К тому же мочевинно-формальдегидные полимеры при введении трифункциональных соединений могут быть получены близкими по строению к линейному типу полимеров.

Исследования по взаимодействию карбамидных смол с минеральными составляющими пород показали, что только кварцевые частицы и кварцевые пески способны образовывать прочные соединения со смолами в воздушно-сухом и водонасыщенном состояниях. Причем прочность связей кварцевых частиц с карбамидной смолой возрастает с увеличением их дисперсности. Частицы кальция, микроклина, олигоклаза, флогопита, роговой обманки и известкового шпата не способны образовывать водостойкие соединения с карбамидной смолой.

При содержании в породе более 3% карбонатов соляная кислота в гелеобразующих растворах нейтрализуется, в результате чего золь не отвердевает. Поэтому при упрочнении карбонатных пород в качестве отвердителя используют щавелевую кислоту, вводимую с избытком в раствор карбамидной смолы. Избыток кислоты идет на образование защитной пленки оксалата кальция, возникающей при взаимодействии кислоты с компонентами известняковой породы. Защитная пленка предотвращает нейтрализацию кислоты из гелеобразующего раствора, обеспечивая нормальное твердение карбамидной смолы [45].

Добавление 1% (от вводимой в грунт смолы) фурилового спирта улучшает адгезию полимера к минеральным частицам породы [31]. При этом прочность на одноосное раздавливание образцов закрепленного песка возрастает в 8—10 раз.

Фенолформальдегидные смолы — продукты поликонденсации фенола с формальдегидом или с другими альдегидами — имеют высокие физико-механические показатели, хорошую водостойкость и способны отвердевать при низких температурах в присутствии щелочных катализаторов (сода, едкий натр, гидрат окиси бария, нашатырный спирт). Они могут быть использованы для упрочнения гумусированных и карбонатных пород.

Особо следует отметить резорцин-формальдегидные смолы, способные связывать большие количества воды и применяемые для упрочнения пород кислого и щелочного составов. Высокая стоимость смолы (3300 руб. за 1 т) ограничивает ее использование в широких масштабах.

Закрепляющие составы на основе фенолформальдегидной смолы и полуводного гипса (полимергипсовые растворы) рекомендуются для тампонажа пористых кавернозных пород [21].

Использование фурфуроланиловых смол для приготовления растворов затруднено вследствие резкого роста вязкости почти сразу же после смешения компонентов. Не все породы пригодны для упрочнения ФАС. Она эффективна при упрочнении пород кислого состава или с нейтральной средой. При об-

работке пород с нейтральной средой применяют катализаторы типа кислот (соляной, серной, уксусной). Отвердителями фурановых смол служат бензосульфокислота и сульфосалициловая кислота, вводимые в растворы в количестве примерно 10%. Пески, упрочненные фурановыми смолами, обладают химической и коррозионной стойкостью по отношению к фильтрующим средам. Предел прочности на одноосное раздавливание упрочненных образцов песка  $\sigma_p = 220 - 230 \text{ кгс}/\text{см}^2$ .

Составы на основе фурфурола хорошо совмещаются с глинистыми добавками, которые могут быть доведены до 50% от массы закрепляющего раствора. Прочность камня, получаемого в результате твердения таких тампонажных растворов, порядка 170  $\text{кгс}/\text{см}^2$ . Он имеет высокую коррозионную стойкость в средах, агрессивных по отношению к бетону. Все тампонажные составы на основе этой смолы обладают существенными недостатками: взрывоопасностью фурфурола, токсичностью анилина, сложностью технологии производства, высокой стоимостью реагентов. Вследствие этого использование фурановых смол для упрочнения неустойчивых пород в скважинах ограничено, несмотря на наличие в СССР обширнейшей сырьевой базы для производства фурфурола [21].

Разработка и использование составов на основе латексов эпоксидных, сланцевых смол и их производных находятся на стадии лабораторных опытов или полупроизводственного внедрения. Увеличение производства этих типов полимеров сделает их более дешевыми и доступными для упрочнения пород в скважинах. Имеется опыт применения этих смол для упрочнения песчаников, супесчаных и суглинистых грунтов при оптимальной влажности [14]. Более высокими показателями прочности характеризуются образцы, содержащие глинистые частицы [14].

Подводя итог сказанному, кратко сформулируем основные принципы подбора полимеров для упрочнения неустойчивых пород.

1. Необходимо подбирать полимеры в соответствии с химико-минералогическими особенностями пород и условиями проходки скважин (температурой, пластовым давлением, технологией бурения).

2. В случае ограниченного выбора полимеров целесообразно их модифицировать, применять более эффективные отвердители или предварительно обрабатывать породы растворами, улучшающими адгезию полимеров к минеральным поверхностям.

3. При любых работах, связанных с упрочнением пород в скважинах, необходимо, чтобы выбранные полимеры обладали следующими свойствами: а) максимальной адгезионной способностью к породам и минимальной к резине пакеров и металлу инъекционного оборудования, когезией — высокой степенью внутреннего молекулярного и межмолекулярного сцепления; б) способностью полимеризоваться при различных температурах

и давлениях, существующих в скважинах, связывая при этом значительные количества воды; в) хорошо растворяться в воде (кроме гидрофобных тампонирующих материалов), а после отвердения переходить в нерастворимое и необратимое состояние, характеризующееся водонепроницаемостью и устойчивостью против воздействия агрессивных вод; г) тампонажные смеси на основе полимеров должны иметь регулируемые сроки твердения в зависимости от условий применения; д) используемые полимеры должны быть как можно менее токсичными, относительно дешевыми и выпускаться промышленностью в массовом количестве.

### § 3. Кинетика застудневания и твердения карбамидных смол

Мочевино-формальдегидные смолы в неотверженном состоянии представляют собой колloidные растворы с глобулами диаметром 0,02—0,50 мкм, состоящими из цепных макромолекул метильных соединений ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ).

В процессе поликонденсации мочевино-формальдегидная смола проходит три стадии превращения А, В и С. К стадии А относятся гидроксильные смолообразующие продукты, которые одновременно с удалением воды переходят в стадию В. В этой стадии смола желатинообразна, плохо растворяется в воде и имеет большую вязкость. Последующее превращение в стадию С происходит путем нагрева или при введении сильных катализаторов [43]. Поскольку карбамидные смолы относятся к числу термореактивных полимеров, то они способны переходить из плавкого и растворенного состояния в неплавкий и нерастворимый полимер (стадия С).

На диаграммах записи процесса застудневания и твердения золей карбамидных смол (рис. 9), полученных с помощью ультразвукового вискозиметра, сочлененного с записывающим потенциометром марки ЭПП-09, прослеживается несколько участков, соответствующих тому или иному состоянию объекта исследования [10].

Анализ полученных диаграмм вязкости, отражающих процессы структурообразования, позволяет констатировать, что процесс застудневания золей имеет ступенчатый характер. В нем легко выделить три последовательных этапа.

1. Стадия свободнодисперской структуры отличается постоянством значений вязкости после введения в растворы отвердителей. В результате понижения электрокинетического потенциала в растворах карбамидных смол создаются условия для начала процессов скрытой коагуляции золей.

2. Стадия связнодисперсная включает фазы скрытой коагуляции и гелеобразования. В период скрытой коагуляции происходит непрерывное циклическое образование колloidных агрега-

тов за счет стремления золей к переходу в равновесное состоя-  
ние, отвечающее разделению системы на две сплошные фазы с  
минимальной поверхностью. При этом чем ниже концентрация  
(плотность) золей, тем больше требуется времени для перехода  
системы в гелевое равновесное состояние при прочих одинаковых  
условиях. На стадии скрытой коагуляции глобулы соединяются  
в коллоидные агрегаты без выделения их из раствора.

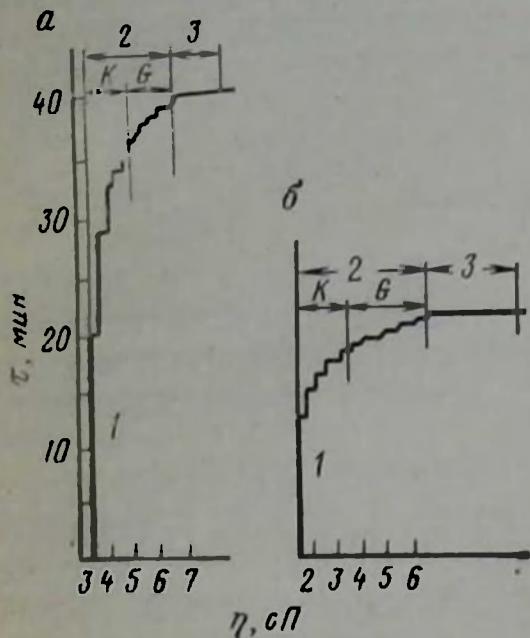


Рис. 9. Диаграммная запись изменения вязкости  $\eta$  золей смолы крепитель-М во времени при соотношении компонентов золя — раствор смолы (плотность  $1.13 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и отвердителя (5%-ная HCl) 100 : 10 (а) и 100 : 20 (б) и стадиях структурообразования:

1 — свободнодисперсионная; 2 — связнодисперсионная ( $K$  — период скрытой коагуляции,  $G$  — период гелеобразования); 3 — стадия упрочнения структурных связей

Длительность процесса скрытой коагуляции зависит от плотности золей и количественного соотношения взаимодействующих компонентов. При плотности раствора  $\delta = 1.10 \text{ г}/\text{см}^3$  и объемном соотношении реагентов 100 : 20 процесс скрытой коагуляции длится около 5 мин. При той же плотности, но объемном соотношении 100 : 10 период скрытой коагуляции увеличивается до 14,0 мин и затем также переходит в процесс гелеобразования, наблюдаемый визуально. В период гелеобразования из золей непрерывно и циклично выделяются продукты коллоидной агрегации вследствие потери кинетической устойчивости. В зависимости от плотности и объемного соотношения компонентов золей возможны два варианта гелеобразования. В первом случае, при недостаточном количестве выделившихся из золя продуктов коллоидной агрегации, происходит их седиментация.

В качестве примера на рис. 9 представлен вариант гелеобразования, характеризующийся ступенчатой линией, отражающей медленное нарастание вязкости во времени. Через определенный промежуток времени, обусловленный понижением электрокинетического потенциала, но уже при значительно меньших плотности и вязкости среды, гелеобразование возобновляется и весь процесс повторяется снова. Вероятно, число циклов гелеобразования и их продолжительность определяются содержанием в золях глобул. При малом количестве таких структурных единиц, оставшихся от предыдущего цикла, образование и выпа-

дение новых агрегатов затруднено до такой степени, что процесс гелеобразования практически заканчивается или протекает неограниченно долгое время [9].

Во втором случае, при высоких плотностях и объемных соотношениях (см. рис. 9) компонентов из золей выделяется достаточное для образования жесткого пространственного каркаса количество продуктов коллоидной агрегации [10]. В дальнейшем процессы гелеобразования развиваются уже в результате выделения продуктов коллоидной агрегации из остатков золей, иммобилизованных в ячейках пространственного каркаса студней. В этом случае интервалы времени, в течение которых студни переходят в новое равновесное состояние, непрерывно сокращаются и при значениях, близких к нулю, процесс гелеобразования прекращается, уступая место новой стадии структурообразования — упрочнению структурных связей.

3. Стадии упрочнения структурных связей на диаграммной ленте вискозиметра соответствует непрерывное лавинное нарастание структурной прочности за весьма короткий промежуток времени (см. рис. 9). В конечном итоге упрочнение структурных связей завершается агломерацией структурных элементов до образования сплошной аморфной массы.

Ступенчатый процесс образования студней и установленные при этом общие закономерности присущи всем золям на основе карбамидных смол.

#### § 4. Микростроение и физико-механические свойства карбамидных гелей

Неотверженная смола марки МФ-17 имеет глобулярное строение. Глобулы диаметром около 0,02 мкм представляют собой цепные макромолекулы метилольных соединений ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), которые в зависимости от природы отвердителя начинают или срастаться, или укрупняться с образованием в конечном итоге соответствующих надмолекулярных структур [7]. Например, при отвердении смолы 8%-ной соляной кислотой наблюдается нитеобразное соединение глобул. Толщина нитей при этом составляет 0,1—0,2 мкм при длине от 0,5 до 4,9 мкм. Нитевидные волокна ориентированы почти параллельно или под некоторым углом друг к другу и содержат более мелкие структурные звенья. Хорошо заметна общая тенденция нитевидных волокон к образованию разветвленной сетчатой микроструктуры [7].

В полимере, отверженном реагентом «контакт Петрова», надмолекулярная микроструктура состоит из укрупненных глобул диаметром до 0,5—1,2 мкм. При этом глобулы или существуют в системе как самостоятельные структурные единицы, или соединяются в удлиненные до 3,5 мкм агрегаты в виде четких отдельных глобул.

Можно полагать, что в результате отвердения смолы соляной кислотой возникают жесткие связи между структурными элементами и менее прочные в результате отвердения смолы контактом Петрова. Например, гель, отверженный соляной кислотой, через 3 сут твердения на воздухе имеет прочность порядка 72,0 кгс/см<sup>2</sup>, аналогичный по составу гель, но отверженный контактом Петрова, обладает прочностью 60,0 кгс/см<sup>2</sup>.

При совмещении смолы МФ-17 с битумной эмульсией на ССБ образуется новое комплексное смолобитумное вяжущее, представляющее собой микрогетерогенную систему из смолы, дисперсного битума и воды. Дисперсный битум в таком растворе выполняет функции пластификатора, который понижает жесткость и хрупкость полимера, уменьшая его водопроницаемость практически до нуля. Пластификация полимера вызывается двумя факторами.

1. Присутствием частиц битума в местах контактов полимерных цепей твердеющей смолы, ослабляющим межмолекулярные силы сцепления (межмолекулярная пластификация).

2. В результате адсорбции дисперсного битума элементами формирующейся надмолекулярной структуры, которая, выполняя роль смазки, повышает взаимную подвижность структурных элементов (межструктурная пластификация). В этом случае битумные мицеллы диаметром около 1,0 мкм, а также их агрегаты располагаются на плоскостях элементов надмолекулярной структуры полимера. В том, что это именно битумные образования, а не какие-либо другие убеждает тот факт, что при малом содержании битумной эмульсии в растворе (менее 5%) не наблюдается эффекта межструктурной пластификации. По-видимому, межструктурная пластификация возможна при наличии некоторого свободного количества дисперсного битума, оставшегося после межмолекулярной пластификации полимера [29].

При отверждении смолобитумного вяжущего 8%-ной соляной кислотой в зависимости от соотношения основных компонентов возникает или складчатая надмолекулярная мезоструктура, состоящая из первичных и более крупных вторичных элементов [29], или образуется более простая неупорядоченная аморфная структура полимера. Первичные элементы складчатой мезоструктуры представляют собой длинные, до 100 мкм, деформированные и местами разорванные спиралевидные волокна шириной от 18 до 25—35 мкм. Волокна ориентированы параллельно или под некоторым углом друг к другу и состоят из конически усеченных сплюснутых звеньев [7].

Вторичные структурные элементы имеют вид сферолитов почти правильной геометрической формы диаметром от 10 до 90 мкм и с собственной разветвленной структурой. Все образования сферолитов приурочены к местам разрывов спиральных волокон. Следует отметить, что складчатая надмолекулярная

мезоструктура возникает в полимере, содержащем не менее 5—10% битумной эмульсии. При увеличении количества битумной эмульсии до 20—30% складчатая структура наиболее четко выражена, а рост содержания битумной эмульсии до 50—60% приводит к образованию более простой неупорядоченной аморфной надмолекулярной структуры и частичному выделению битумного вяжущего из полимера [7].

Отвердение смолобитумного вяжущего контактом Петрова не вызывает образования надмолекулярной структуры, аналогичной складчатой. Как и в предыдущем случае, при содержании битумной эмульсии 50% происходило частичное выделение битумного вяжущего из полимера. Таким образом, данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что содержание битумной эмульсии в смолобитумном вяжущем не должно превышать 50%.

С учетом этого требования составлены и испытаны в лабораторно-полевых условиях смолобитумные растворы из мочевино-формальдегидной смолы марки МФ-17, совмещенной с битумной эмульсией на основе ССБ при объемном соотношении компонентов 1:1 с использованием в качестве отвердителя 15%-ной соляной кислоты. Вязкость исследуемого раствора составляла 26 сПз.

Время гелеобразования смолобитумных растворов зависит от количества добавляемого отвердителя и температуры окружающей среды (рис. 10). Из приведенных графиков видно, что с увеличением количества отвердителя в смеси от 0,5 до 1,0% от объема раствора и повышением температуры от +10 до +40°C время начала гелеобразования соответственно сокращается с 360 до 2—3 мин. С повышением температуры растворов расходуется меньшее количество отвердителя (примерно в 1,5—2,0 раза) [29].

Образцы из затвердевшего смолобитумного раствора воздушно-влажного и особенно водного режимов хранения при испытании на одноосное раздавливание разрушаются как упругопластические тела. Наиболее интенсивное упрочнение структуры смолы и смолобитумного растворов происходит в течение первых 3 сут (рис. 11). Через 13 сут прочность смолобитумных образцов, хранившихся в воздушно-влажной и водной средах, достигает максимальных значений 92 и 72 кгс/см<sup>2</sup>, мало изменяясь во времени. За этот же период прочность образцов из затвердевшей смолы при хранении в аналогичных условиях составляет 149 и 134 кгс/см<sup>2</sup>, нарастаая с течением времени. Причем все образцы при хранении в воздушно-влажной среде характеризуются более высокой прочностью на одноосное раздавливание, чем при хранении в водной среде. Аналогичная закономерность наблюдается при испытании образцов на разрыв [29].

Прочностные и деформационные свойства двух сравниваемых материалов обусловлены их структурными особенностями.

В частности, гель карбамидной смолы имеет, как правило, глобулярную структуру, обуславливающую хрупкий характер разрушения этого материала. Упругопластические свойства смолобитумного раствора обусловлены надмолекулярной структурой фибрилярного типа, осложненной присутствием сферулитоподобных образований.

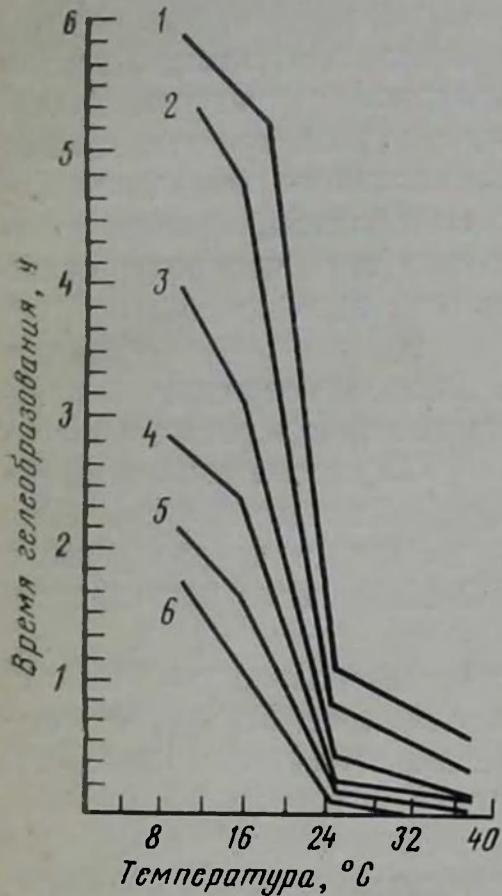
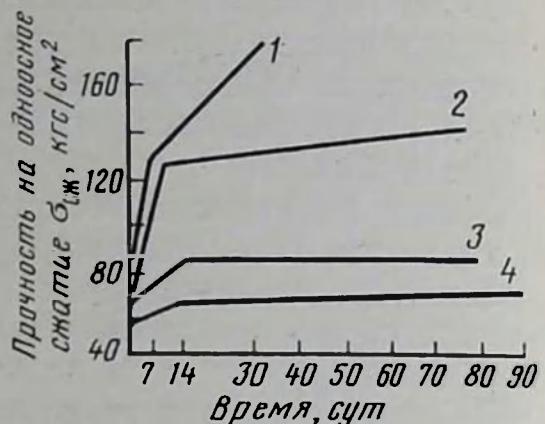


Рис. 10. График зависимости гелеобразования смолобитумного раствора (1:1) при содержании 15%-ной соляной кислоты в количестве:  
1—0,5%; 2—0,6%; 3—0,7%; 4—0,8%; 5—0,9%;

Рис. 11. График прочности образцов на одноосное сжатие во времени:  
1 — смолобитумный гель при хранении в воде;  
2 — смолобитумный гель при хранении в воздушно-влажной среде; 3 — гель смолы МФ-17 при хранении в воде; 4 — гель смолы МФ-17 при хранении в воде



Нарастание прочности образцов затвердевшей смолы сопровождается уменьшением их объема вследствие связывания свободной воды гелями в процессе отвердения. Интенсивное увеличение линейной усадки наблюдается в первые 7 сут с момента приготовления растворов. Для образцов из затвердевшей смолы воздушно-влажного и водного режимов хранения линейная усадка через 7 сут достигает соответственно 4 и 3%.

Усадка смолобитумных образцов, хранившихся в аналогичных условиях, происходит без нарушения сплошности материала и составляет соответственно 1,5 и 1,0%, не изменяясь с течением времени. Незначительная усадка смолобитумного вяжущего объясняется пластифицирующим действием (межмолекулярная и межструктурная пластификация) дисперсного битума или частичной экранизацией функциональных групп смолы тонкими пленками битума.

При хранении смолобитумных образцов в водопроводной и дистиллированной водах ионы  $\text{Cl}^-$  выщелачиваются. Наиболее интенсивно этот процесс выражен в первые 3 сут. Так, например, по результатам водной вытяжки содержание ионов хлора

в фильтрате за этот период составляет 0,112% при общем содержании иона хлора в растворе 0,114%. Выщелачивание сопровождается понижением pH среды, не превышающим пределов общекислотной агрессивности по отношению к бетонным сооружениям.

Водопроницаемость смолобитумных образцов при давлении до 0,2 МПа практически отсутствует. При повышении давления до 0,3—0,5 МПа коэффициент фильтрации составляет  $1,7 \cdot 10^{-8}$  см/сут при продолжительности испытания 2—3 сут.

В результате исследования растворов карбамидных смол установлено, что скорость распространения продольных ультразвуковых волн в них снижается с уменьшением концентрации смолы. При этом значения скоростей стремятся к значениям этого параметра в воде, которой разбавляется смола [8]. Зависимость скорости  $v_p$  от плотности аппроксимируется показательной функцией и выражается уравнением

$$v_p = 1406 e^{0,0032C} \quad (6)$$

где  $C$  — концентрация смолы, %.

В связи с тем, что смолам марок крепитель-М и МФ-17 одной и той же концентрации соответствуют различные значения плотностей, предлагается следующее уравнение, которое выражает линейную зависимость между этими свойствами:

$$\delta = \delta_v + KC. \quad (7)$$

Отсюда

$$C = \frac{\delta - \delta_v}{K} = (\delta - \delta_v) K^{-1}, \quad (8)$$

где  $\delta$  — плотность раствора смолы, г/см<sup>3</sup>;  $\delta_v$  — то же, воды;  $K$  — постоянная (для смолы КМ  $K=0,0037$ , для смолы МФ-17  $K=0,0052$ ).

Формулу (6) можно переписать в виде

$$v_p = 1406 e^{0,0032(\delta - \delta_v) K^{-1}}. \quad (9)$$

Найденные корреляционные связи между скоростью распространения продольных волн в отвердевшем материале и его плотностью позволяют контролировать физические свойства тампонирующих растворов в процессе их нагнетания в массив пород.

Основными факторами, определяющими электрические свойства растворов карбамидных смол, являются концентрация, плотность, количество отвердителя и температура. Из рис. 12 и 13 видно, что с уменьшением плотности и увеличением разбавления раствора электрическое удельное сопротивление раствора смолы  $\rho$  без отвердителя понижается для смолы КМ с 70 до 15 Ом/м и для смолы МФ-17 — от 108 до 18 Ом/м. Уменьшение удельного электрического сопротивления растворов без от-

вердителей объясняется изменением количества метилольных групп в объеме раствора. Зависимость удельного сопротивления от концентрации смолы аппроксимируется показательной функцией и выражается уравнением [8]

$$\rho_p = 10,1 e^{0,039C} \quad (10)$$

или с учетом формулы (8) [8]

$$\rho_p = 10,1 e^{0,039(\delta - \delta_0)K^{-1}}. \quad (11)$$

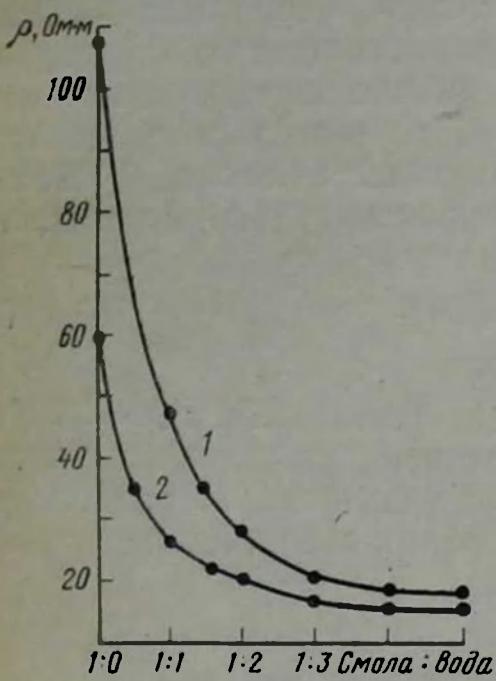


Рис. 12. График зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  растворов карбамидных смол от концентрации:  
1 — смола МФ-17; 2 — смола КМ

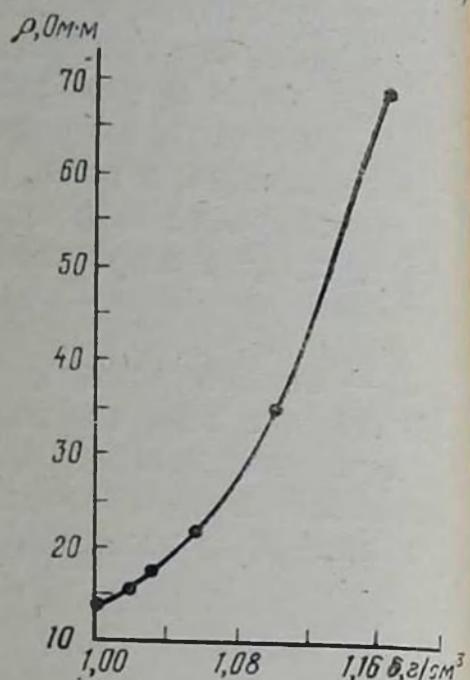


Рис. 13. График зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  растворов смолы КМ от плотности  $\delta$

При введении в раствор отвердителя его удельное электрическое сопротивление резко уменьшается (в 5 раз при разбавлении смолы марки КМ водой до соотношения 1:2). Дальнейшее разбавление растворов влияет на изменение удельного сопротивления незначительно (табл. 15).

Ультразвуковой контроль качества приготовления растворов рекомендуется проводить с помощью приборов типа УКБ с использованием датчиков из сегнетовой соли или титаната бария 45° X-среза с собственной частотой 60—200 кГц. Расстояние между приемником и излучателем, помещенными в емкость для приготовления растворов, выбирают в зависимости от интенсивности сигнала на электронно-лучевой трубке прибора.

Контроль качества приготовления растворов по удельному электрическому сопротивлению позволяет соблюсти его расчет-

Таблица 15

Физические свойства растворов карбамидных смол

Показатели	Разбавление смолы водой		
	1:0	1:1,5	1:1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,17/1,24	1,10/1,22	1,08/1,16
Удельное сопротивление раствора без отвердителя, Ом/м	10,0/108,0	34,5/74,5	26,5/47,0
Удельное сопротивление раствора с отвердителем, Ом/м	11,5/—	5,5/—	4,0/—

Продолжение табл.

Показатели	Разбавление смолы водой			
	1:2	1:3	1:4	1:5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,05/1,08	1,03/1,05	1,02/1,04	1,02/1,03
Удельное сопротивление раствора без отвердителя, Ом/м	20,0/27,5	17,0/21,0	16,0/19,0	15,0/18,3
Удельное сопротивление раствора с отвердителем, Ом/м	2,9/—	2,5/—	2,4/—	2,3/—

Примечание. Числитель — для смолы КМ, знаменатель — для смолы МФ-17.

ные параметры при проведении работ. Он может проводиться по двухэлектродной схеме на частоте 1000 Гц с применением игдантиновых электродов [8].

## § 5. Геохимические основы взаимодействия карбамидных смол с породами

С точки зрения современного уровня знаний механизм структурообразования в системе карбамидная смола — грунт объясняется процессами агрегации, которые зависят от способности органических полярных катионов ( $\text{NH}_4^+$ ) и ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), а также полярных макромолекул, например формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$ , притягиваться и прочно удерживаться на поверхности минеральных частиц электростатическими, межмолекулярными и силами водородной связи в результате взаимодействия гидроксильных ионов. При добавлении в раствор отвердителя обеспечивается упрочнение грунта с образованием вокруг минеральных частиц пленок и разветвленных сетчатых структур полимера. Избыточная вода при этом частично механически защемляется в про-

странственной сетке или связывается полимером химически. Можно полагать, что карбамидные смолы в системе полимер — грунт находятся в трех состояниях: 1) в виде пленок, покрывающих поверхность минеральных частиц; 2) в виде пространственных сетчатых структур, включающих в себя грунтовые частицы; 3) в виде заполнителя порового пространства.

Образование структурных связей начинается с момента введения вяжущего в породу. Причем на первом этапе формирования структуры основное значение имеют процессы, происходящие на границе раздела фаз: раствор — минеральная поверхность, обусловленные химико-минералогическим и гранулометрическим составами, составом обменных катионов породы, а также количеством и физико-механическими свойствами самого цемента.

Данные по изучению влияния минерального состава на упрочнение аллювиального средне- и мелкозернистого песка карбамидной смолой марки крепитель-М представлены в табл. 16.

Таблица 16

Влияние добавок минерального порошка на упрочнение песка карбамидной смолой

Состав раствора	Минералы фракции 0,1 мм	рН	Минераль- ный поро- шок, % от объема сухого песка	Предел прочности об- разцов при раздавли- вании через 14 сут. кгс/см <sup>2</sup> , при хранении в среде		Коэф- фици- ент размяг- чения
				воздушно- сухой	водной	
25%-ная смола КМ (12% от массы пес- ка)	Кальцит	8,0	1	66,0	0,0	0,0
			2	53,0	0,0	0,0
			5	50,0	0,0	0,0
Отвердитель — 5%-ная соляная кислота (4% от объема смолы)	Биотит	7,4	1	26,4	9,0	0,34
			2	66,0	7,5	0,12
			5	70,0	4,7	0,06
	Олигоклаз	7,8	1	33,0	4,8	0,14
			2	37,0	2,7	0,07
			5	46,0	0,0	0,0
	Роговая обман- ка	7,3	1	37,0	8,0	0,22
			2	53,0	4,8	0,09
			5	60,0	3,4	0,06

Примечание. Способ приготовления образцов — пропитка.

Из данных табл. 16 видно, что пески с примесью кальцита являются водонеустойчивыми. Во всех остальных случаях с увеличением количества минерального порошка уменьшается предел прочности образцов в водонасыщенном состоянии, поэтому упрочнение песков мочевино-формальдегидными смолами эффективно только при содержании карбонатов не более 1,0%.

При большем содержании карбонатов необходима предварительная обработка песка раствором соляной кислоты.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что чем выше основность минерала, тем хуже взаимодействие его с карбамидной смолой, ниже адгезия смолы к поверхности и слабее закрепление.

Об этом же свидетельствуют ультразвуковые исследования искусственно закрепленных песков (табл. 17).

Таблица 17

Влияние минерального состава на изменение скорости распространения волн в образцах закрепленного песка через 7 сут хранения в воздушно-влажной среде

Состав образцов			Порошок, % от массы песка	Скорость $v_p$ распространения волн, м/с
вяжущее	песок	порошок, <0,1 мм		
Смола марки кре-питель-М плотностью 1,15 г/см <sup>3</sup>		Кварцевый	1,0 5,0 20,0	1480 1520 1720
Отвердитель — 5%-ная соляная кислота (6% от объема смолы)	Фракция 0,25—0,10 мм аллювиального средне-и мелкозернистого песка	Микроклиновый	1,0 5,0 20,0	1235 1200 1136
		Кальцитовый	1,0 5,0 20,0	Образцы не затвердели
	Аллювиальный, см/з	0,0	0,0	1240
	Морской, м/з	0,0	0,0	1100
	Эоловый, тм/з	0,0	0,0	Образцы не затвердели

Из табл. 17 следует, что наличие в полимер-грунтовых образцах добавок микроклина вызывает резкое снижение скорости распространения продольных волн. Причина этого — образование щелочной среды на поверхности раздела фаз, а в отношении кальцита еще и преобладание на его поверхности положительно заряженных ионов, ослабляющих жесткость контактов между зернами песка. Судя по данным табл. 17, только пески кварцевового состава после взаимодействия с карбамидной смолой обусловливают высокие значения скоростей  $v_p$ , отражающих в данном случае прочность связей в материале [8].

Другой химико-минералогический фактор, влияющий на упрочнение, — наличие на поверхности минеральных зерен, например, песка или аутигенных пленок. Одним из наиболее распространенных видов аутигенной пленки, встречающейся на зернах песчаных пород, является железистая. Состав ее неоднороден и представлен гидроокислами, окислами и солями железа. Наличие таких пленок на зернах повышает активность

взаимодействия минеральных поверхностей с карбамидными смолами за счет процессов смачивания (табл. 18) [30].

Таблица 18

Смачиваемость ( $B = \cos \theta$ ) смолой крепитель-М минеральных частиц, обработанных раствором  $\text{Fe(OH)}_3$

Минеральные частицы 0,1 мм	Вода	Концентрация смолы, %			$K_p$
		12	36	48	
Кварц	0,98	0,97	0,96	0,96	0,88
Микроклин	0,94	0,83	0,82	0,82	0,92
Роговая обманка	0,85	0,80	0,75	0,73	0,89
Кальцит	0,68	0,62	0,60	0,60	0,45

Обработка минералов гидратом окиси железа увеличивает смачивание поверхности частиц раствором карбамидной смолы по сравнению с необработанным материалом. Между группами  $\text{OH}$  гидрата окиси железа и функциональными группами смолы образуются водородные связи, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектрометрии. Общий комплекс сил межмолекулярного взаимодействия и водородных связей в данном случае приводит к усилению адгезионной способности карбамидной смолы к поверхности минералов и повышению прочности образцов.

Большое влияние на взаимодействие грунта и карбамидной смолы оказывает гранулометрический состав грунта (см. табл. 17). Представленные результаты говорят о нарастании прочности с уменьшением размеров минеральных зерен. Объясняется это тем, что увеличение дисперсности приводит к росту внутренней энергии рассматриваемой системы. При этом увеличивается не только общая поверхность, но и число углов и кромок, т. е. точек концентрации нескомпенсированных зарядов. Следовательно, чем дисперснее песок в твердеющей системе, тем большее количество нескомпенсированных зарядов будет участвовать в поверхностных явлениях и процессах на границе раздела фаз, что в конечном итоге приведет к образованию многочисленных и жестких контактов между зернами песка и цемента. Сказанное подтверждается также результатами исследований, представленными в табл. 16. Легко заметить рост значений скорости распространения продольных волн при увеличении количества добавок к смесям порошков, приготовленных из различных минералов.

Можно полагать, что на стадиях свободнодисперской (интервал времени от момента приготовления смеси до начала схватывания) и связнодисперской (период времени от начала схватывания до конца схватывания смеси) на формирование структурных связей влияет главным образом химико-минералогический состав грунта, обуславливающий характер и интенсивность вза-

имодействия молекул минералов и химических реагентов. На формирование структурных связей на стадии твердения существенно влияет уже дисперсность грунтовой составляющей, что в конечном итоге приводит к образованию многочисленных и жестких связей между зернами песка и цемента.

Физические свойства и содержание карбамидной смолы, реагирующей с грунтом, обусловливают характер формирования и прочность структурных связей полимер-грунта. Так, прочность полимер-грунтовых образцов увеличивается с повышением концентрации используемых смол (табл. 19).

Таблица 19  
Зависимость предела прочности на одноосное раздавливание полимер-песчаных образцов от концентрации смолы

Смола	Вид хранения семисуточных образцов	Прочность образцов в кгс/см <sup>2</sup> при концентрации, %				
		50	33,2	25	16,6	12,5
Крепитель-М	Воздушно-сухой	16,3	20,0	14,5	6,3	5,0
	Водный	26,4	17,5	13,5	3,5	2,4
МФ-17	Воздушно-сухой	55,0	38,0	20,0	11,0	8,0
	Водный	41,0	32,0	15,0	7,3	4,8

Влияние процентного содержания смолы на прочность закрепления песков отражено в данных табл. 20. Легко заметить, что

Таблица 20  
Зависимость предела прочности на одноосное раздавливание полимер-песчаных образцов от содержания смолы

Смола	Вид хранения семисуточных образцов	Прочность образцов в кгс/см <sup>2</sup> при концентрации, %				
		5	10	13	15	20
Крепитель-М	Воздушно-сухой	13,0	14,0	15,0	15,5	15,8
	Водный	9,0	12,5	13,5	14,0	14,5
МФ-17	Воздушно-сухой	14,0	15,5	20,0	23,0	24,0
	Водный	13,0	14,5	16,0	21,0	21,5

Примечание. Образцы приготавляли по способу смешения смолы крепитель-М и МФ-17 25%-ной концентрации (процентное содержание этих смол дано от массы сухого песка).

что с увеличением дозировки смолы прочность на одноосное раздавливание образцов повышается до определенного значения.

Максимальной прочности соответствует дозировка смолы, равная 15—20%. С увеличением количества цементирующего материала прочность повышается вследствие роста удельной площади контактов между частицами и снижением пористости, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями.

По данным растровой электронной микроскопии, при заполнении не более 50% порового пространства песка золем карбамидной смолы минеральные зерна частично покрыты пленкой гелеобразующего материала. Цемент в порах практически отсутствует и наблюдается только на стыках зерен песка, обуславливая увеличение удельной площади контактов в системе грунт — полимер. При заполнении около 75% порового пространства грунта поверхность зерен практически полностью покрыта пленкой цементирующего вещества, а поры частично заполнены цементом. Такая структура обеспечивает меньшую пористость системы и соответственно этому увеличение площади контактов между зернами песка по сравнению с предыдущим примером. При заполнении около 90—95% пор песка золем наблюдается почти полное заполнение порового пространства цементом. Отдельные зерна песка трудно различимы. Минеральные частицы контактируют исключительно через цементирующий материал.

В соответствии с выполненными исследованиями можно выделить цемент следующих типов:

- 1) контактный, находящийся только в местах контакта зерен песка и частично их покрывающий;
- 2) пленочный, обволакивающий поверхность зерен песков, оставляя часть пор незаполненной;
- 3) поровый, заполняющий поры песка почти полностью.

Следует отметить, что во всех случаях не наблюдали каких-либо изменений минералов и появления новообразований при взаимодействии минералов и песков со смолой.

При взаимодействии растворов карбамидных смол с наполнителем (глина + песок) в количестве 40—50% от общей массы смеси происходит агрегация частиц грунта вяжущим. Установлено, что при содержании грунта в растворе до 10—15% образуется сплошная мезоагрегатная структура, а физико-механические свойства полимер-грунта определяются в основном свойствами самого вяжущего. Объясняется это особенностями структуры пространственной сетки полимера, в построении которой грунтовые частицы участие не принимают. При содержании грунта в растворе от 30 до 50% мезоагрегатная структура выражена наиболее четко. Физико-механические свойства такого материала обусловлены как вяжущим, так и грунтовой составляющей смеси. Дальнейший рост содержания наполнителя в растворе приводит к возникновению непрочных структурных связей.

Эти наблюдения подтверждаются данными гранулометрического анализа образцов, обработанных и необработанных кар-

бамидной смолой. Например, в глуховецком каолине после обработки карбамидной смолой количество частиц размером более 0,001 мм уменьшилось с 55,4 до 43,3%, а количество частиц размером от 0,002 до 0,001 мм увеличилось с 20,8 до 32,1% [29]. Следовательно, можно предположить, что в образцах, обработанных смолой, произошла агрегация. Причем, обменная емкость глины после обработки смолой во всех случаях изменяется мало, что, очевидно, связано с высокой обменной способностью самой карбамидной смолы. Причина изменения емкости поглощения обработанной глины — агрегация частиц глины молекулами карбамидной смолы. Наибольшую прочность (25—35 кгс/см<sup>2</sup>) структурных связей при взаимодействии с гелем 25%-ной карбамидной смолы имеют такие глинистые минералы, как каолинит, и несколько меньшую гидрослюдя, незначительную прочность (около 0,5 кгс/см<sup>2</sup>) — монтмориллонит [14]. Различия в прочности полимер-глинистых образцов объясняются кристаллохимическими особенностями слагающих их минералов.

## § 6. Микростроение и физико-механические свойства полимер-грунтов

Упрочненная порода в общем виде представляет собой скопление минеральных зерен и их агрегатов, сцепленных между собой искусственным цементом, который в той или иной степени заполняет поровое пространство и образует различные формы взаимодействия с минеральными элементами. С этой точки зрения упрочненная порода по своему строению сходна с осадочными сцепленными породами. Поэтому при оценке структурно-текстурных особенностей обработанных пород следует придерживаться определений, предложенных А. Н. Заварицким и принятых в настоящее время в грунтоведении и инженерной геологии. При изучении структуры учитываются размер, форма и характер поверхности структурных элементов и взаимное отношение ее составных частей. При изучении текстуры характеризуется ориентация структурных элементов в пространстве. Структурно-текстурные особенности следует описывать в соответствии с имеющимися классификациями структур и текстур [27].

По данным растровой электронной микроскопии, пленочный цемент представлен неоднородными по структуре оболочками полимера толщиной до 12,0 мкм (рис. 14). Наиболее плотными являются поверхностные слои пленки при толщине примерно 0,5—1,0 мкм и сформировавшиеся за счет сплошного срастания полимерных цепей (рис. 15).

Под поверхностным слоем пленки располагается основная масса полимера, состоящая из скоплений глобул (см. рис. 15). При хранении образцов полимер-грунта в воздушно-сухой среде пленка на поверхности зерен песка деформируется с образова-

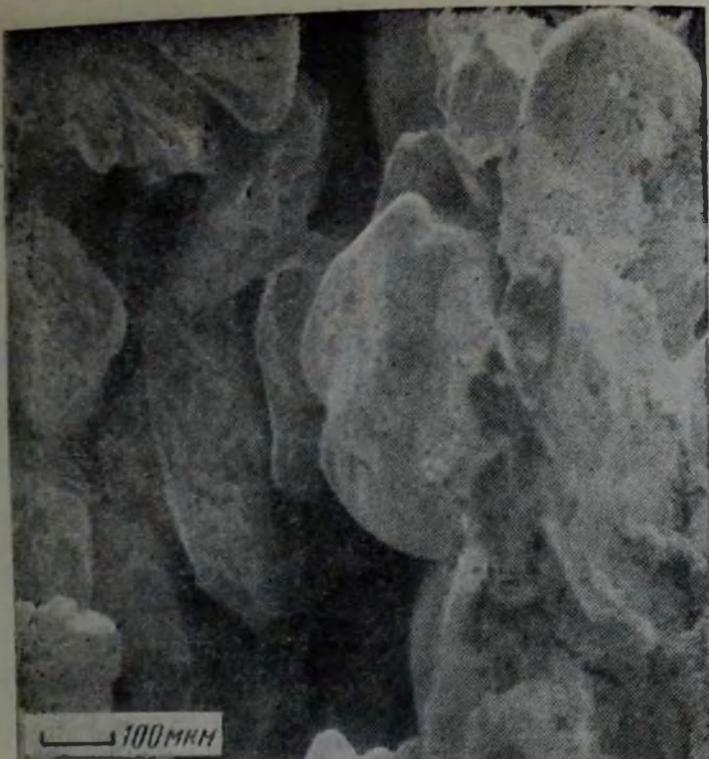


Рис. 14. Общий вид структуры образцов из аллювиального песка, закрепленного смолой КМ по способу смешения (отвердитель — 5%-ная соляная кислота; способ подготовки образцов к просмотру — морозная вакуумная сушка)

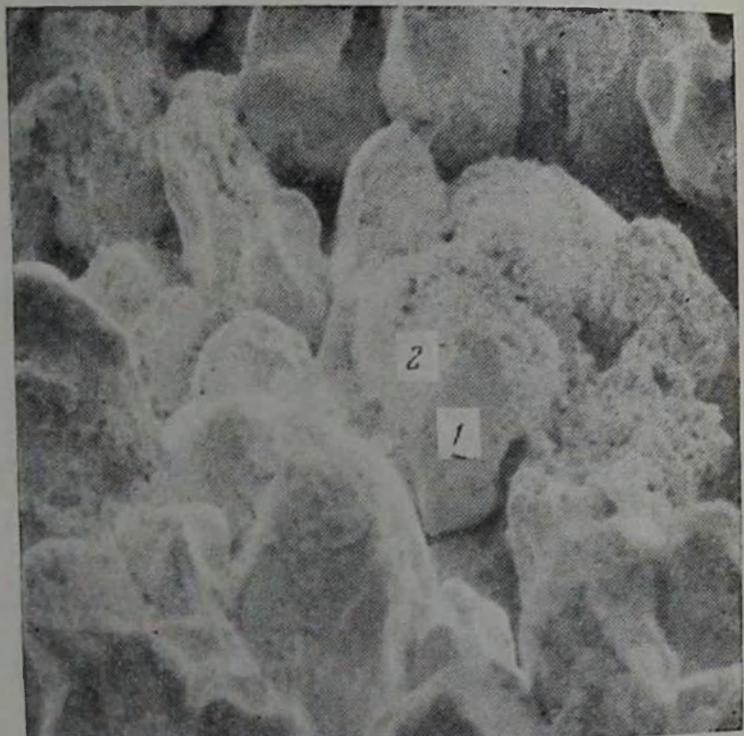


Рис. 15. Структура пленочного цемента:

1 — поверхностный слой; 2 — основная масса цемента на зернах песка

нием многочисленных трещин длиной до 5,0 мкм и раскрытием примерно в 1,0 мкм. Образцы полимер-грунта с поровым типом цемента имеют следующие структурные особенности. В связи с тем, что структура цемента формируется в условиях ограниченного доступа воздуха, так как большая часть порового пространства занята гелем, плотный поверхностный слой на пленках полимера не образуется. Однако следует отметить присутствие таких пленок на минеральных поверхностях, соприкасающихся с

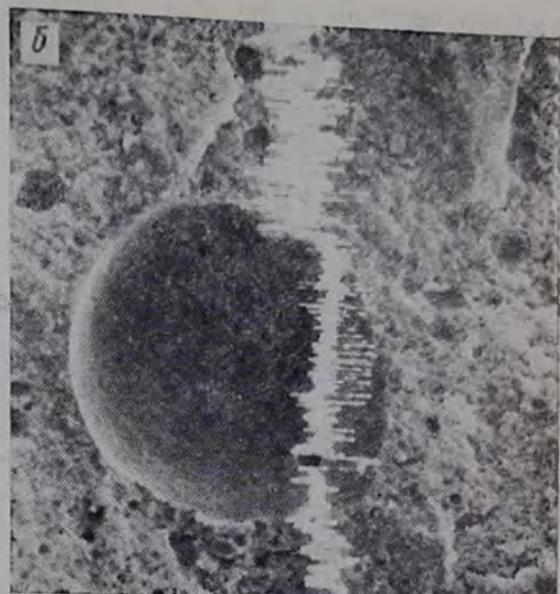


Рис. 16. Сферический (а) и сгустковый (б) элементы структуры смолобитумного цемента

воздухом и осложненных сильно развитой микротрещиноватостью. В остальном структура порового цемента ничем не отличается от пленочного, рассмотренного выше.

Формирование структуры полимер-грунтовых растворов, состоящих из смеси песка, глины и смолобитумного вяжущего, завершается агрегацией грунтовых частиц в результате поликонденсации золя смолы. Преобладают мезоагрегаты овальной иногда неправильной формы размером от 3 до 6 мкм. Структура полимер-грунта характеризуется отсутствием ориентировки в расположении агрегатов грунтовых частиц. Формирование структуры твердеющего раствора сопровождается выделением смолобитумного вяжущего в самостоятельные мезоструктурные элементы сферической или сгустковой формы (рис. 16, а, б). Мезоструктурные элементы сферической формы имеют размеры до 100 мкм. Мезоструктурные элементы сгустковой формы образуют в материале включения шириной до 75 мкм при длине до 120 мкм с собственной разветвленной структурой. При хранении полимер-грунта в воздушно-сухой среде усадка смолобитумных мезоструктурных элементов приводит к частичному отслоению их от общей массы и появлению трещин раскрытием от 0,6 до 5,0 мкм. Такие усадочные явления отмечены только в порах диаметром от 7,0 до 50,0 мкм. В более мелких порах таких дефектов нет, так же как и при хранении полимер-грунтового материала в воздушно-влажной и водной средах (рис. 17).

Характер изменения физико-механических свойств в зависимости от типа цемента и марки карбамидной смолы при воздушно-сухом режиме хранения образцов в течение 28 сут хорошо прослеживается (рис. 18). Анализ графиков рис. 18 позволяет констатировать следующее.

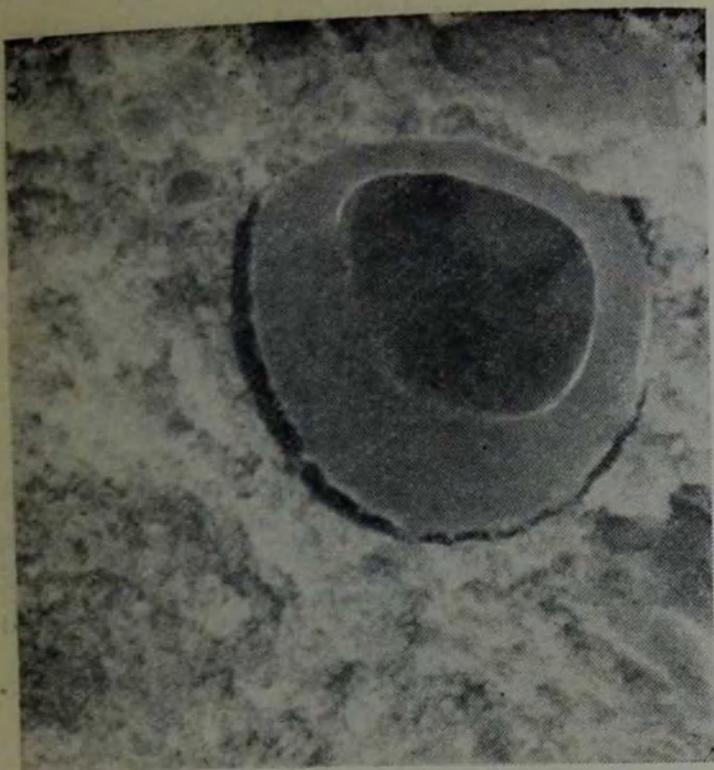


Рис. 17. Микростроение полимер-грунтовых образцов (способ подготовки к просмотру — морозная вакуумная сушка)

Упрочнение структурных связей в образцах сопровождается изменением физико-механических свойств в течение длительного времени после схватывания смеси. Наиболее интенсивные изменения в образцах на основе смолы марки крепитель-М происходят в первые 14 сут, после чего процессы твердения замедляются и стабилизируются. Скачкообразный ход графиков скорости  $v_p$  и прочности  $\sigma_p$  в этот период времени объясняется формированием сетчатой структуры цемента, сопровождающимся возникновением давления в точках срастания структурных элементов (отдельных глобул, цепочек из глобул, агрегативных скоплений). Причем в этом случае установлено [18], что если срастание вызывает повышение прочности, то возникающее давление в этих же точках в значительной степени поглощает эту прочность. Сказанное подтверждается графиками скорости  $v_p$  и прочности  $\sigma_p$  (см. рис. 18), построенными для образцов полимер-грунта с комплексным смолобитумным вяжущим. Непрерывный равномерный ход графиков свидетельствует об отсутствии двойственного характера формирования структуры цемента. Объясняется это тем, что дисперсный битум как пластификатор, присутствующий в местах контакта полимерных цепей и на поверхности структурных элементов надмолекулярной структуры, поглощает возникающее при отвердении образцов давление. С учетом изложенного можно полагать, что срастание структурных элементов цемента повышает прочностные характеристики образцов, а поглощение при этом части прочности развивающимся давлением снижает жесткость контактов на поверхности раздела фаз и сказывается на уменьшении значений модуля упругости. Рассмотренные предпосылки использовали для интерпре-

таций взаимосвязи скорости  $v_p$ , прочности  $\sigma_p$ , модуля упругости  $E_{ст}$ , пористости  $n$  и объемной массы  $\Delta$ .

Судя по графикам, наиболее интенсивное понижение скорости  $v_p$  можно наблюдать в первые 3 сут твердения полимер-грунта, что сопровождается уменьшением прочности образцов при непрерывном увеличении пористости. Например, в образцах с поровым типом цемента интервалу скорости  $v_p = 780 \div 630$  м/с соответствуют значения прочности  $\sigma_p = 9 \div 8$  кгс/см<sup>2</sup> и пористости  $n = 33 \div 40\%$ . Происходящий одновременно с понижением

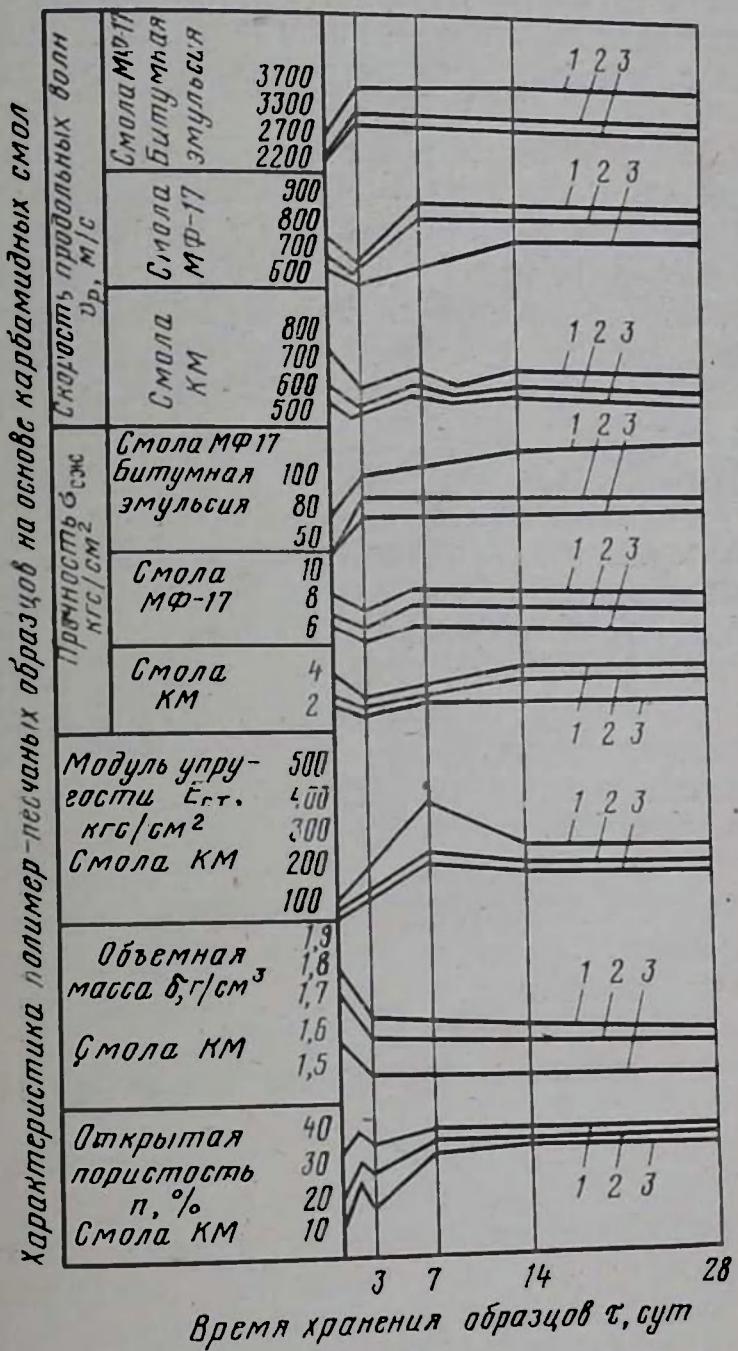


Рис. 18. Графики физико-механических свойств полимер-песчаных образцов при воздушно-сухом хранении при 90 (1), 75 (2) и 50%-ном (3) заполнении пор песка цементом

объемной массы рост пористости  $n$  обуславливает на этом этапе твердения полимер-грунта снижение скорости распространения продольных волн.

Следующий этап твердения образцов в интервале времени  $T=3 \div 7$  сут характеризуется ростом скорости  $v_p$ , происходящим одновременно с увеличением прочности образцов и общим увеличением пористости. В данном случае такая закономерность в изменении физико-механических свойств объясняется формированием скорости  $v_p$  под влиянием прочности  $\sigma_p$  и модуля упругости  $E_{ct}$  и при гораздо меньшем влиянии пористости  $n$ . Совместное действие первых двух факторов повышает скорость, в то время как третий фактор — пористость сдерживает нарастание скорости  $v_p$  и ее значения не достигают первоначальных величин.

Скорость  $v_p$  в интервале времени 7—14 сут формируется под влиянием двух факторов — прочности  $\sigma_p$  и модуля упругости  $E_{ct}$ . Влияние пористости можно не учитывать, так как на этом этапе твердения ее значения постоянны. Вследствие сказанного скорость  $v_p$  изменяется под преобладающим влиянием прочности и модуля упругости, поэтому при уменьшении значений этих показателей снижается и скорость распространения продольных волн.

Рассмотренные закономерности изменения физико-механических свойств полимер-грунта на основе смолы марки крепитель-М характерны и для аналогичных образцов, приготовленных с использованием смолы марки МФ-17, но с некоторыми особенностями. Первая особенность заключается в том, что формирование всех физико-механических свойств полимер-грунта заканчивается в более ранние сроки, в основном к началу 7 сут. Вторая особенность, судя по графикам, состоит в том, что на рассматриваемых интервалах времени  $T=1 \div 3$  сут и  $T=3 \div 7$  сут скорость  $v_p$  формируется преимущественно под влиянием упрочнения структурных связей самого цемента. Именно спад, а затем дальнейшее нарастание прочности образцов и обуславливают изменения скорости  $v_p$  на этих этапах твердения. Влияние остальных факторов, по-видимому, оказывается в меньшей степени и в более ранние сроки твердения (до 1 сут).

Подводя итог изложенному, можно констатировать следующее.

О взаимосвязи микроструктуры и физико-механических свойств упрочненных песков можно судить по изменению скорости распространения в них продольных волн. Кроме того, по значению скорости  $v_p$  можно сравнивать свойства образцов с различным типом вяжущего (смола крепитель-М, смола МФ-17, смолобитумное вяжущее). При лабораторных исследованиях ультразвуковой метод незаменим в том отношении, что позволяет непрерывно наблюдать за процессом консолидации упрочняемого грунта.

Полимер-грунтовые тампонажные растворы представляют микрогетерогенные системы, состоящие в данном случае из смеси смолобитумного вяжущего и грунта в качестве наполнителя. Количеством смолобитумного вяжущего в смеси обусловлено растворимостью растворов в пределах 16—17 см по конусу АзНИИ. По данным электронной микроскопии и физико-механических исследований установлено, что содержание битумной эмульсии в комплексном вяжущем не должно превышать 50%. При подборе наполнителя (глина + песок) исходили из того, что смесь (в целях снижения ее стоимости) на 50% и более должна состоять из грунта. В связи с этим исследованы полимер-грунтовые составы с различными дозировками глины и песка, составляющие по отношению друг к другу в общей сумме 100% (табл. 21).

Как видно из данных табл. 21, оптимальное (соответствующее растворимости 16—17 см) полимер-грунтовое отношение ( $\Pi/G$ ) возрастает с увеличением количества глины и уменьшением песка в смеси. Легко заметить, что уменьшение удельной массы полимер-грунтовых растворов связано с ростом полимер-грунтового ( $\Pi/G$ ) отношения, которое зависит не только от содержания грунта в смеси, но и от его дисперсности. Так, при затворении одинакового количества грунта (50% глины + 50% песка) наибольший расход смолобитумного вяжущего приходится на глуховецкий каолинит ( $\Pi/G=1,80$ ) и наименьший соответственно на покровный суглинок ( $\Pi/G=0,69$ ). Во время отвердения полимер-грунтовых растворов их pH изменяется от 1,94 до 2,70. При использовании глуховецкого глинопорошка твердение происходит в интервале времени от 70 до 240 мин и от 140 до 720 мин в случае употребления покровного суглинка. Следует отметить, что при содержании в грунте около 3% карбонатов, как например в ленточной глине, регулировать сроки твердения растворов в заданных пределах трудно.

В начальный период упрочнения структуры полимер-грунта, по-видимому, вплоть до начала загустевания, наблюдается непрерывный рост значений pH, связанный с поглощением части отвердителя компонентами грунтовой составляющей смеси. Аналогичная зависимость характерна и для полимер-грунта на основе покровного суглинка. Особенностью сравниваемых растворов является отсутствие у них водоотдачи (по прибору ВМ-6) и расслоения.

Данные по прочности на одноосное раздавливание образцов в зависимости от времени и условий хранения приведены в табл. 22. По данным табл. 22, прочность полимер-грунта, твердеющего в различных средах, увеличивается (до определенного предела) при возрастании дозировок песка в растворе. Наибольшей прочностью обладают полимер-грунтовые образцы, твердеющие в воздушно-сухой среде, и значительно меньшей — образцы, хранившиеся в водопроводной воде.

## Физико-механические свойства полимер-грунтового камня

Вяжущее	Состав растворов			Прочность на одноосное раздавливание в кгс/см <sup>2</sup> в течение											
				сут											
				Отвердитель, % от объема вяжущего		1									
Грунт, %	покровный суглинок	глина каолиновая	песок, м/з	контакт Петрова	соляная кислота	Полимер-грунтовое отношение	воздушно-сухое хранение	водное хранение	воздушно-сухое хранение						
50% смолы, 50% битумной эмульсии	—	100	0	1,50	—	3,50	32	16	53	16	182	48	180	50	0
	—	90	10	1,50	—	3,45	27	16	58	21	190	50	212	50	0
	—	70	30	1,20	—	3,00	27	19	61	21	212	84	210	80	0
	—	50	50	1,20	—	1,80	32	20	80	30	215	106	215	106	0
	—	30	70	1,20	—	1,14	40	21	87	34	160	45	140	53	0
	—	0	100	1,20	—	1,02	70	50	120	74	125	76	125	80	0
	100	—	0	—	2,43	0,81	27	15	54	27	65	30	73	36	6,3
	90	—	10	—	1,24	0,81	30	17	66	30	75	70	83	54	5,9
	80	—	20	—	1,38	0,75	30	17	70	34	79	73	90	65	4,2
	70	—	30	—	2,72	0,81	36	20	70	38	83	75	130	65	2,5
	60	—	40	—	2,31	0,74	36	20	80	41	130	86	169	76	2,0
	50	—	50	—	1,83	0,69	40	26	76	48	124	86	143	70	1,8
	40	—	60	—	1,80	0,63	45	23	33	23	130	23	91	45	0,8

Линейная усадка при воздушно-сухом хранении

**Физико-механические свойства полимер-грунтовых растворов**

вяжущее	Состав растворов				Полимер-грунтовое отношение				Объемная масса, г/см <sup>3</sup>	Растекаемость, см	Водоотдача, см <sup>3</sup>	рН	Время загустевания, мин	Расслоение (отстой), %	Температура, °C											
	грунт, %		отвердитель, %																							
	покровный суглилок	глина каолиновая	песок, м/з	контакт Петрова																						
Смола + битумная эмульсия (1:1 по объему)	—	100	0	1,50	—	3,50	1,39	19	16	0	5,08	2,70	240	0	18—25											
	—	90	10	1,50	—	3,45	1,40	19	16	0	5,20	2,60	240	0	18—25											
	—	70	30	1,20	—	3,00	1,42	19	17	0	5,20	2,50	180	0	18—25											
	—	50	50	1,20	—	1,80	1,44	18	16	0	5,40	2,30	120	0	18—25											
	—	30	70	1,20	—	1,14	1,54	18	16	0	5,20	2,40	120	3	18—25											
	—	0	100	1,20	—	1,02	1,56	18	17	9	5,18	2,40	90	5	18—25											
100	—	0	—	2,43	0,81	1,56	1,56	17	18	0	5,42	3,00	360	0	18—20											
90	—	10	—	1,24	0,81	1,56	18	19	0	5,42	3,00	720	0	18—20												
80	—	20	—	1,38	0,75	1,59	19	20	0	5,42	2,65	720	0	18—20												
70	—	30	—	2,72	0,81	1,59	20	21	0	5,22	1,94	240	0	18—20												
60	—	40	—	2,31	0,75	1,60	18	20	0	5,22	2,00	240	0	18—20												
50	—	50	—	1,83	0,70	1,61	17	20	0	5,22	2,00	360	0	16—13												
40	—	60	—	1,64	0,63	1,61	18	19	13	5,24	2,38	360	1	16—13												

Для всех образцов характерно нарастание прочности во времени. При этом прочность полимер-грунта при одинаковых различественных составах и условиях хранения в значительной мере зависит от типа наполнителя. С этой точки зрения образцы, содержащие в своем составе каолиновую глину, превосходят по прочности образцы с покровным суглинком. Так, прочность тридцатисуточных полимер-грунтовых образцов водного хранения равна 50 и 36 кгс/см<sup>2</sup>, а воздушно-сухого — 212 и 83 кгс/см<sup>2</sup>.

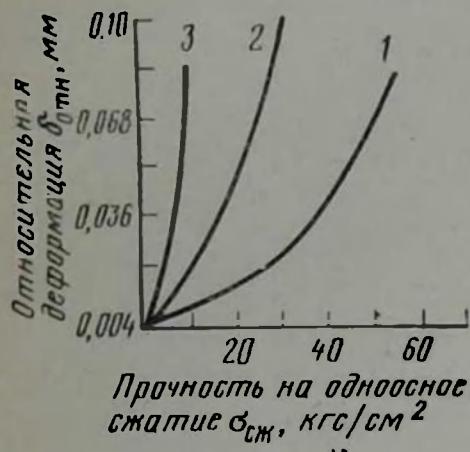


Рис. 19. График  $E_{\text{отн}} = f(\sigma_{\text{р}})$  для образцов состава 30% глины, 70% песка и полимер-грунтовым отношением 1,14 при хранении:  
1 — воздушно-сухом; 2 — воздушно-влажном; 3 — водном

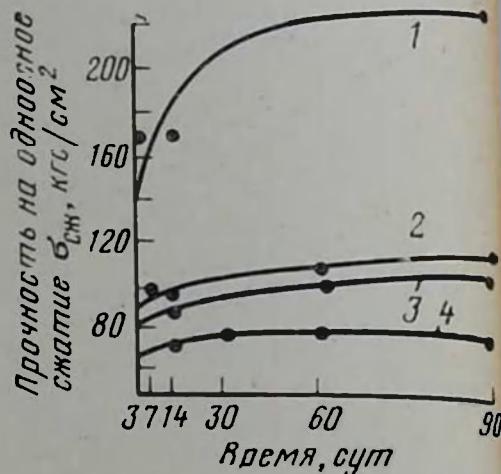


Рис. 20. График прочности полимер-грунтовых образцов в зависимости от времени и среды хранения:  
1 — воздушно-сухое; 2 — в водопроводной воде; 3 — в дистиллиированной воде; 4 — в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Характер разрушения полимер-грунтовых образцов при одноосном раздавливании различен. Процесс упругой деформации завершается хрупким разрушением образцов. Пластическому разрушению кроме упругих деформаций предшествуют пластические деформации, связанные с необратимыми перегруппировками частиц грунта и макромолекул полимера. Например, полимер-грунтовый материал, твердевший на воздухе, приобретает свойства хрупкого тела, т. е. для него характерен тип упругих деформаций (рис. 19).

Образцы воздушно-влажного и особенно водного режимов хранения при испытании на одноосное раздавливание разрушаются как хрупко-пластические тела. Разрушению таких образцов предшествуют упруго-пластические деформации. Отмечается различная степень деформируемости образцов при разных соотношениях грунта в смеси. При уменьшении количества глины в смеси и увеличении количества песка для образцов характерны пластические деформации, как это наиболее ярко выражено у полимер-песчаных смесей, содержащих 30% глины, 70% песка при отношении  $P/G=1,14$ , особенно на ранних стадиях твердения и при воздушно-сухом хранении. По-видимому, это

происходит за счет более легкого и быстрого взаимного перемещения песчаных зерен внутри конденсационно-коагуляционной пространственной структуры органического полимера. Аналогичные результаты характерны и для полимер-грунтовых образцов, содержащих разное количество суглинка и песка и хранившихся в одинаковых средах.

Необходимо отметить, что удовлетворительных результатов при подборе рецептур полимер-грунтовых растворов с ленточной глиной получено не было. Приготовленные растворы или быстро загустевают, или остаются неотвердевшими неопределенное время. Затвердевший полимер-грунтовый материал, как показали электронно-микроскопические исследования, обладает значительной пористостью и пониженной прочностью, которые обусловлены большим содержанием (9%) в ленточной глине органических остатков, гипса и карбонатов [29]. В результате корректировки состава получена рекомендуемая рецептура полимер-грунтового раствора из 26% смолы МФ-17, 20% битумной эмульсии, 29% каолиновой глины, 21% кварцевого песка и 4% контакта Петрова с более высоким комплексом физико-механических свойств.

#### Показатели раствора:

Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,60
Растекаемость по конусу АзНИИ, см	15—16
Динамическая вязкость, сП	100—120
Водоотдача по ВМ-6	0
pH без отвердителя	6,9
pH с отвердителем	2,5
Время загустевания, ч	2—4
Температура, °С	20

Твердеющий полимер-грунтовый материал набирает прочность во времени и при хранении в разных средах, хотя и не в одинаковой степени (рис. 20). Наибольшую прочность на одностороннее раздавливание имеют образцы, твердеющие на воздухе, и соответственно меньшую — хранящиеся в водопроводной и дистиллированной водах или насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Причем наиболее интенсивное нарастание прочности образцов наблюдается в первые 7—14 сут. В дальнейшем оно или незначительно, или прекращается совсем.

При хранении полимер-грунта в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и водопроводной воде (табл. 23) происходит выщелачивание из образцов ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  с образованием в растворах трудно растворимого гипса —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а на поверхности образцов налета гипсовой пленки. Выщелачивание  $\text{SO}_4^{2-}$  происходит за первые 7—14 сут и сопровождается резким понижением pH среды. При хранении полимер-грунта в дистиллированной воде также наблюдается выделение сульфокислот в раствор, особенно за первые 3 сут. Важно отметить, что образование гипса на поверхности и, по-видимому, частично в порах образцов

Таблица 23

Результаты выщелачивания  $\text{SO}_4^{2-}$  из полимер-грунтовых образцов

Среда хранения полимер-грунтовых образцов	Содержание ионов $\text{SO}_4^{2-}$			
	1		3	
	%	мг-экв	%	мг-экв
Дистиллированная вода	0,040	0,842	0,050	0,104
Водопроводная вода	0,036	0,758	0,053	1,097
Насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,033	0,683	0,039	0,810

сопровождается увеличением массы образцов. Наибольший прирост массы характерен для образцов, хранившихся в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и водопроводной воде.

В дистиллированной воде при выщелачивании из образцов  $\text{SO}_4^{2-}$  их масса уменьшается. Это свидетельствует о том, что процессу выщелачивания не сопутствует водопоглощение и связанное с ним набухание полимер-грунта. Увеличение массы образцов вследствие образования гипса подтверждается теоретическими расчетами. Получены данные по поглощению кальция (из водного раствора гидроокиси кальция с содержанием 0,141 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на 100 мм воды) ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ . По расчету при взаимодействии ионов  $\text{Ca}^{2-}$  с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  образуется 0,52 г  $\text{CaSO}_4$ . Максимального увеличения массы до 1,5% образцы достигают на 30 сут. Принимая среднюю первоначальную массу образцов за 34 г, получаем, что для увеличения их массы на 1,5% необходимо 0,51 г гипса, что почти соответствует расчетному количеству.

В производственных условиях также возможен процесс выщелачивания ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  из полимер-грунтового материала с образованием при взаимодействии с ионами  $\text{Ca}^{2-}$  гипсовых образований. По нормам сульфатной агрессивности воды как среды для сульфатостойкого цемента содержание ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  не должно превышать 4500 мг/л (для безнапорного сооружения при поперечной толщине конструкции от 0,5 до 2,5 м и коэффициенте фильтрации грунта менее 0,1 м/сут). Исходя из этих норм, можно полагать, что вода не агрессивна по отношению к бетону, так как наибольшее содержание ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  во всех исследуемых растворах не превышает 540 мг/л, т. е. значительно меньше установленной величины. Нормы общекислотной агрессивности воды как среды для указанных выше цементов не устанавливаются.

В связи с тем, что при нагнетании раствора за опалубку возможны перерывы, возникла необходимость в проверке проч-

в течение, сут

7		14		28		60	
%	мг-экв	%	мг-экв	%	мг-экв	%	мг-экв
0,032	0,670	0,040	0,800	0,051	0,106	—	—
0,027	0,560	0,026	0,540	0,046	0,960	0,040	0,840
0,032	0,657	0,054	1,130	0,045	1,050	—	—

ности контакта между твердеющими полимер-грунтом и за-качиваемым раствором. Установлено, что прочность сцепления между полимер-грунтовым материалом, твердеющим на воздухе в течение 4 ч, 1, 3 и 14 сут, и контактирующим раствором по-вышается, достигая к 14 сут соответственно 10, 18, 17 и 16 кгс/см<sup>2</sup>. Прочность на разрыв полимер-грунтовых образцов составляет 23 кгс/см<sup>2</sup>. Прочность на разрыв цементных моно-литов с полимер-грунтом достигает 0,3—0,5 кгс/см<sup>2</sup> и в боль-шинстве опытов приближается к нулю, по-видимому, вследствие щелочной среды на границе раздела фаз, неблагоприятной для твердения смоло-битумного вяжущего.

Объемная усадка полимер-грунтовых образцов, хранившихся в воздушно-влажной среде и водопроводной воде, отсутствует, а при твердении на воздухе достигает 2,5% за 3 сут, мало изме-няясь во времени. Линейная усадка образцов, содержащих по-кровный суглинок и песок, при твердении на воздухе не пре-вышает 5,5%, а при хранении в воздушно-влажной среде и воде равна нулю. Коэффициент фильтрации полимер-грунтового камня при перепаде давлений от 0,1 до 1,5 МПа равен нулю, в том числе и для образцов, содержащих в своем составе по-кровный суглинок.

## § 7. Практические примеры

В настоящее время тампонажные растворы из карбамидных смол применяют для: 1) изоляции зон поглощения промывочных растворов при бурении неглубоких скважин; 2) крепления призабойной зоны скважины; 3) закрепления слабо зацементи-рованных коллекторов; 4) неметаллического крепления стенок скважин.

Куйбышевским индустриальным институтом для ликвидации поглощений промывочного раствора предложено использовать золь карбамидной смолы марки крепитель-М, а в качестве от-вердителя — 5%-ную щавелевую кислоту в количестве до 15%

от объема смолы. Промысловые испытания рецептуры проводили в скважине с поглощением до 20—25 м<sup>3</sup>/ч на глубине 1781 м в следующем порядке. Через бурильные трубы в скважину закачали 0,5 м<sup>3</sup> 5%-ного раствора щавелевой кислоты, а затем одновременно двумя агрегатами 2,6 м<sup>3</sup> раствора смолы и 2,3 м<sup>3</sup> щавелевой кислоты, после этого добавили 19,2 м<sup>3</sup> продавочной жидкости и подняли колонну. Через 16 ч определили наличие пластмассового моста в интервале 1685—1800 м. После разбуривания моста проводку скважины продолжали без поглощений [3]. Предлагаемый состав рекомендуется применять для ликвидации зон поглощения с температурой забоя до 100°C.

Регулируемые сроки твердения, небольшая плотность, хорошая подвижность, обуславливающая проникновение раствора в пористые и трещиноватые породы, способность отвердевать и при отрицательных, и при положительных повышенных температурах, а также другие достоинства обусловили применение синтетических смол в разведочном бурении [33]. Рядом экспедиций Геологического управления центральных районов накоплен опыт применения тампонажных смесей на основе карбамидных смол для изоляции зон поглощения промывочных растворов.

В Белгородской железорудной экспедиции для ликвидации катастрофического поглощения промывочного раствора в кавернозных известняках карбона на глубине 540 м (скв. 914) использовали быстротвердеющую смесь (БТС) из смолы МФ-17 с добавкой наполнителя — отходов кожи и отвердителя (10%-ная соляная кислота) [33]. БТС со сроком твердения 15 мин и 5%-ной добавкой отходов кожи доставляли в зону поглощения в специальном снаряде диаметром 108 мм и длиной контейнера 3—4,5 м, опускаемом на тросе. Смесь из контейнера под действием пороховых газов выдавливалась через распределющие насадки непосредственно в поглощающие породы и твердела. Для ликвидации осложнения в обрабатываемый интервал было доставлено 170 л БТС.

Эта технология затем была успешно применена в десятках скважин и практически ликвидировала проблему борьбы с интенсивными поглощениями при бурении скважин на площадях Белгородской области.

Производственные испытания, учитывая накопленный опыт, были выполнены на скв. 114997 Тульской экспедиции [33]. Для ликвидации поглощения (свыше 15 м<sup>3</sup>/ч) в сильно трещиноватых кавернозных породах на глубине от 17,0 до 23,7 м использовали БТС, аналогичную по составу предыдущей. В зону поглощения было доставлено 400 л БТС. Тампонажную смесь заливали через устье скважины. Через 8 ч после разбуривания моста скважину бурили без осложнений.

Наполнителем БТС могут служить такие материалы, как опилки [33]. Состав смеси из смолы МФ-17, соляной кислоты и 5% опилок использовали в Витимской геологоразведочной пар-

тии для предотвращения ухода промывочного раствора из скважины. Необходимо отметить, что благодаря применению указанной выше рецептуры скважина была пройдена без обсадки 73-мм трубами, которая обычно предусматривалась для закрытия верхнего горизонта до глубины 20—30 м [33].

В настоящее время на некоторых газовых месторождениях Украины и Кубани различные породы коллекторов упрочняют тампонажными растворами на основе смолы марки крепитель-М по методике, разработанной Краснодарским филиалом ВНИИ-Нефти.

Метод упрочнения пород призабойной зоны скважины основан на свойствах золей карбамидных смол фильтроваться через пористые среды и затвердевать в них под действием отвердителя. В результате синерезиса смолы в порах породы продуктивный горизонт сохраняет проницаемость, а образовавшийся гель цементирует зерна песка. Методика упрочнения призабойной зоны была опробована при бурении пяти газовых скважин Анастасьевско-Троицкого месторождения [33].

Перед нагнетанием раствора смолы в скважину производили солянокислотную обработку призабойной зоны для нейтрализации карбонатов. Затем приготовленные смеси из двух емкостей (в одной — раствор смолы, в другой — раствор соляной кислоты) двумя агрегатами одновременно закачивали в скважину. После продавки смолы в пласт скважину закрывали на 5—30 сут (в зависимости от температуры забоя и количества соляной кислоты) до полного отвердения смолы. Рецептура раствора следующая: 100 частей смолы крепитель-М, 200 частей воды пресной, 2—10% соляной кислоты 10%-ной концентрации. Сроки твердения золя в зависимости от температуры колеблются в пределах:

Температура пласта, °С . . .	70	60—70	50—60	40—50	30—40
Время твердения, мин . . .	5—7	8—12	10—12	20—30	30 и более

По данным испытаний скважин, их среднесуточный дебит возрос с 249,7 тыс. до 316 тыс. м<sup>3</sup>/сут, общая добыча газа за год увеличилась на 37%, а количество простоев значительно уменьшилось [33].

Для упрочнения слабосцементированных коллекторов в скважинах УкрНИИгазом применена смола МФС-0,1, представляющая собой продукт конденсации мочевины и формальдегида, модифицированного фуриловым спиртом [34]. Содержание сухих веществ в смоле 58—63%, рН=7,5÷8. Смола хорошо растворима в воде и отвердевает под действием кислых катализаторов, например хлористого аммония NH<sub>4</sub>Cl. Испытания, проведенные в условиях, приближенных к промысловым, показали, что в зависимости от количества смолы, вводимой в слабосцементированный песок, можно получить хорошо проницаемую массу или газоводонепроницаемый монолит. Время отвердения смесей на

основе смолы МФС-0,1 позволяет применять их в интервале температур 20—50°C. В табл. 24 приведены некоторые данные

Таблица 24

Характеристика образцов

Состав	Режим твердения		Сроки твердения, ч-мин		Прочность на одноосное раздавливание, кгс/см <sup>2</sup>
	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , кгс/см <sup>2</sup>	начало	конец	
МФС—100% NH <sub>4</sub> СЕ—1%	40	150	1—00	2—10	236
МФС—100% NH <sub>4</sub> СЕ—0,75%	40	150	1—20	2—20	—
Песок—100 в. ч. МФС—40 в. ч. NH <sub>4</sub> СЕ—2% от массы смолы Газовый конденсат—5% от массы песка	40	150	1—25	2—00	190,6

по прочности на одноосное раздавливание геля смолы и образцов из упрочненного песка [34].

Таким образом, имеющийся опыт использования органических полимеров для тампонирования горных пород свидетельствует об их высоких технологических возможностях. Однако высокая стоимость и дефицитность синтетических смол до настоящего времени сдерживают их практическое использование. Поэтому целесообразно сосредоточить внимание на подборе удешевляющих растворов добавок при максимальном сохранении основных технологических преимуществ синтетических смол.

Одним из предложений в этой области является разработка составов смолобитумного и полимер-грунтового тампонажных растворов [29]. Смолобитумный раствор из смолы марки МФ-17 и битумной эмульсии на основе ССБ при объемном соотношении компонентов 100 : 100, и отвердителя (15%-ная соляная кислота) в количестве 0,8—1,0% от объема смеси предварительно опробован в полевых условиях в шурфах глубиной 2—3 м и диаметром 248 мм. Раствор приготавляли в глиномешалке емкостью 280 л, сливали после 6—8 мин перемешивания в резервуар, откуда насосом типа 11гр подавали непосредственно за опалубку шурфа. При этом вязкость раствора составляла 24—26 сП. После затвердевания смеси опалубку извлекали, шурфы заполняли водой и ставили под наблюдение. Установлено, что при давлении до 0,2 МПа стенки шурfov практически водонепроницаемы. При повышении давления до 0,3 МПа коэффи-

иент фильтрации составляет  $1,7 \cdot 10^{-8}$  см/сут, а при 0,5 МПа — на порядок ниже. Образцы, отобранные из скважин, характеризуются прочностью на одноосное раздавливание  $\sigma_p = 110$  кгс/см<sup>2</sup> и скоростью распространения продольных волн  $v_p = 3,7$  км/с. Повторные испытания через пять лет показали отсутствие фильтрации воды из шурфов, заложенных ниже уровня грунтовых вод. Образцы из их стенок имели прочность  $\sigma_p = 70 \div 75$  кгс/см<sup>2</sup>. Пониженная прочность образцов по сравнению с первоначальной объясняется ослаблением структурных связей смолобитумного вяжущего вследствие частичного набухания. При хранении на воздухе указанные образцы набирают первоначальную прочность.

Полимер-грунтовый раствор из 26% смолы МФ-17, 20% битумной эмульсии, 29% каолиновой глины, 21% средне- и мелкозернистого песка и 4% отвердителя (контакт Петрова) приготавляли в глиномешалке, сливали в емкость и затем насосом 11гр подавали непосредственно в заопалубочное пространство скважины.

Порядок введения компонентов в глиномешалку, а также время перемешивания раствора, выбранные экспериментально,

Таблица 25  
Характеристика растворов

Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объемное соотношение в частях	Порядок приготовления смеси
Крепитель М-2 5%-ная соляная кислота	1,09—1,10 1,023	100 7—8	Перемешивают смолу с водой, затем приливают кислоту
Смола МФ-17 3%-ная соляная кислота	1,08—1,09 1,013	100 8—10	То же
Крепитель М-3 Соляная кислота	1,12—1,13 1,023	100 3—6	»
Крепитель М-3 Азотнокислый аммоний 5%-ная соляная кислота	1,178—1,180 1,1—1,2 1,023	100 100—200 8—10	Смешивают растворы крепителя М-3 и азотнокислого аммония, затем добавляют кислоту
Крепитель М-3 Натриевая ССБ Соляная кислота	1,178—1,180 1,15—1,16 1,013	100 100—200 25—35	Смешивают растворы ССБ и соляной кислоты, затем добавляют раствор крепителя М-3
Крепитель М-3 Кальциево-натриевая ССБ Азотнокислый аммоний Соляная кислота	1,178—1,180 1,20—1,22 1,25—1,26 1,023	100 55—215 25—50 20—35	Смешивают растворы ССБ и азотнокислого аммония, затем вводят соляную кислоту

рекомендуются следующие: 1) агрегат заполняют расчетным объемом смолы МФ-12 и загружают при непрерывном перемешивании с глинопорошком (из расчета 50% по массе от полной нормы); 2) через 10—15 мин в смеситель вводят битумную эмульсию и оставшуюся часть глинопорошка; 3) загружают песок и после перемешивания в течение 10—15 мин отвердитель.

Указанный порядок смешения компонентов обеспечивает хорошее качество раствора. В связи с тем, что основной процесс упрочнения структуры заканчивается к 14 сут, испытание полимер-грунтовой изоляции было приурочено именно к этим срокам. Результаты опытов свидетельствуют о практически полной водонепроницаемости стенок скважин при давлении в них до 1,0 МПа. При определении водопроницаемости полимер-грунта, заложенного в заопалубочное пространство с перерывом в 4—5 ч между укладкой смеси, фильтрация воды наблюдалась по контактирующим плоскостям и не превышала  $K_F = 2,3 \cdot 10^5$  м/сут при давлении в 1,0 МПа.

Таблица 26

Экономическая эффективность гелеобразующих растворов  
при упрочнении 1 м<sup>3</sup> несцементированных песков

Состав	Смола: кислый раствор	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объемное соотноше- ние	Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>	Стоимость, руб.
Крепитель М-2	1:1	1,16	50	21,0	22,0
Вода		—	42		
Соляная кислота		1,023	8		
Крепитель М-2	1:1	1,16	50	37,0	24,0
ССБ		1,20	29		
Азотнокислый аммоний		1,25	12		
Соляная кислота		1,023	9		
Крепитель М-2	1:2	1,16	34	22,0	17,0
ССБ		1,20	50		
Азотнокислый аммоний		1,25	10		
Соляная кислота		1,023	6		
Крепитель М-2	1:3	1,16	25	10,0	15,0
ССБ		1,20	52		
Азотнокислый аммоний		1,25	16		
Соляная кислота		1,023	7		
Крепитель М-3	1:1,3	1,178	50	25,0	30,0
ССБ		1,16	50		
Соляная кислота		1,023	12		
Крепитель М-3	1:3	1,178	25	20,0	17,0
ССБ		1,20	57		
Азотнокислый аммоний		1,25	10		
Соляная кислота		1,023	8		

В связи с тем, что полимер-грунтовые растворы должны быть удобоукладываемы, на полигоне МГУ моделировались условия укладки смеси в 20—30-см зазор между грунтом и бетонным кольцом диаметром 80 см и длиной 100 см. Установлено, что при растекаемости по конусу АзНИИ в пределах 14—15 см смесь хорошо укладывается и распределяется в заопалубочном пространстве. Причем с упрочнением структуры полимер-грунт не отслаивается от поверхности бетона в течение всего времени наблюдения (5 лет). Лабораторные и полевые исследования позволили рекомендовать полимер-грунтовые тампонажные растворы для внедрения в производство в качестве гидроизоляционных материалов. Для инъекционного упрочнения песчаных пород при проходке подземных выработок НИИ оснований и подземных сооружений рекомендованы химические растворы (табл. 25) [35].

При содержании в породах более 3% карбонатов в качестве отвердителя рекомендуется применение раствора щавелевой кислоты. Использование сульфит-спиртовой барды для разбавления карбамидных смол позволяет получать экономичные гелеобразующие растворы высокой прочности (табл. 26) [35]. Гелеобразующие растворы на основе карбамидных смол и сульфит-спиртовой барды по сравнению с растворами карбамидной смолы без добавок имеют следующие преимущества. Они стабильны во времени даже при разбавлении в 3—4 раза, в то время как разбавление смолы водой допускается не более чем в 1,5—2 раза [35]. При большем разбавлении повышается чувствительность водных растворов смол к электролитам. При одинаковой величине прочности упрочненных песков стоимость гелеобразующего раствора на основе смолы и сульфит-спиртовой барды (1 : 3) снижается более чем на 20% по сравнению с раствором из смолы и воды.

## Глава V.

# УПРОЧНЕНИЕ ПОРОД СИЛИКАТНЫМИ И СИЛИКАТ-ГРУНТОВЫМИ РАСТВОРАМИ

## § 1. Химизм образования и твердения золей силиката натрия

Силикат натрия, или, как его называют, растворимое стекло, представляет собой коллоидный раствор с определенными реологическими свойствами, обусловленными строением частиц кремнезема и свойствами дисперсионной среды.

По данным растровой электронной микроскопии, изучаемый объект состоит из сферических частиц диаметром 0,03—0,2 мкм [29], которые при удалении дисперсионной среды начинают срастаться или укрупняться с образованием в конечном итоге соответствующих надмолекулярных структур. На рис. 21, а показано цепочечное соединение частиц. Толщина цепочек при этом составляет 0,2—0,4 мкм при длине от 1,0 до 10,0 мкм. Цепочечные образования ориентированы параллельно или под некоторым углом друг к другу и содержат более мелкие структурные звенья в виде агрегатов длиной 1,0—4,0 мкм. Наблюдается общая тенденция к образованию из цепочечных элементов разветвленной сетчатой микроструктуры.

На отдельных участках формирование надмолекулярной микроструктуры сопровождается ростом частиц до 1,0—1,5 мкм в диаметре. При этом частицы существуют в системе как самостоятельные структурные единицы или образуют сферические агрегаты, состоящие из нескольких таких частиц (рис. 21, б). Кроме этих структурных элементов и в значительно большем количестве встречаются агрегативные скопления, состоящие из частиц размером около 0,30 мкм.

На основании изложенного можно полагать, что при удалении из раствора силиката натрия дисперсионной среды при помощи морозной вакуумной сушки механизм образования надмолекулярных структур не отличается от аналогичных процессов при отвердении растворов силиката натрия под действием катализаторов. Однако в последнем случае могут наблюдаться и другие структурные элементы в результате химического взаимодействия компонентов золя.

В настоящее время разработано несколько способов упрочнения песчаных пород на основе силиката натрия. Развиваются главным образом два направления силикатизации песков — дву- и однорастворная силикатизация.

Упрочнение песчаных пород способом двурастворной силикатизации заключается в поочередном нагнетании в грунт под

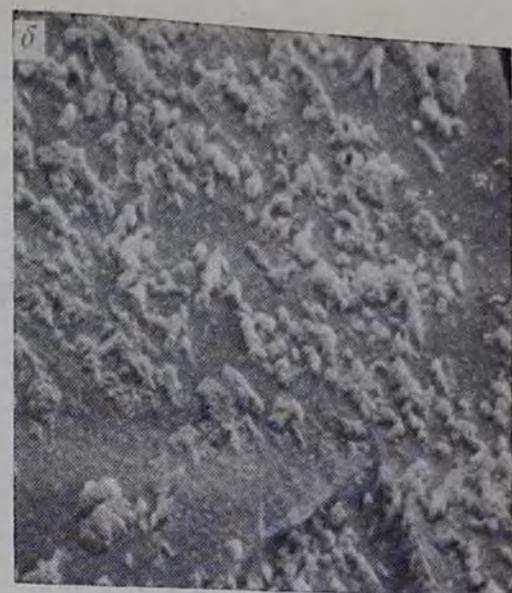
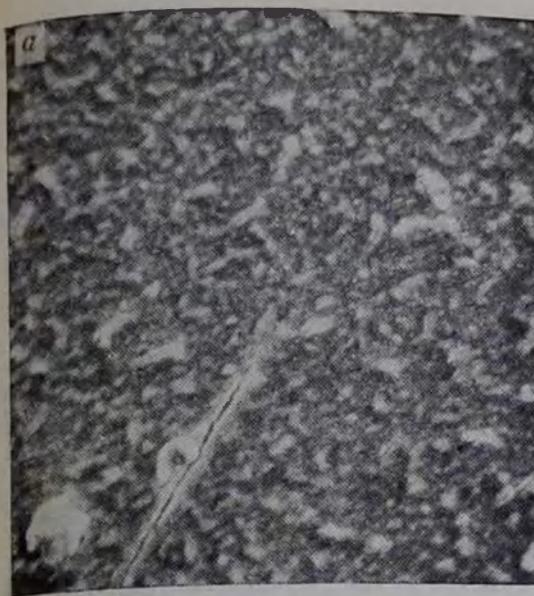
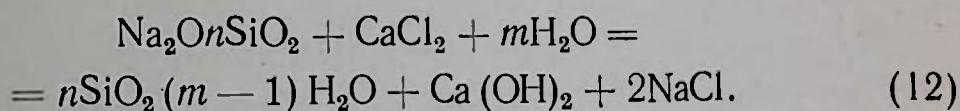


Рис. 21. Структура образцов из силиката натрия с модулем  $M=2,81$  и плотностью  $1,48 \text{ г/см}^3$ :  
а — морозная вакуумная сушка; б — сушка на воздухе

давлением двух растворов: силиката натрия и хлористого кальция. При соприкосновении растворимого стекла с хлористым кальцием на границе раздела фаз образуется пленка геля кремневой кислоты [39]. Через эту пленку из растворимого стекла в раствор хлористого кальция диффундирует щелочь, которая образует с хлористым кальцием гидрат окиси кальция и хлористый натрий. Жидкое стекло, обедненное щелочью, постепенно желатинируется и, наконец, целиком переходит в гидрогель кремневой кислоты. Этот процесс протекает достаточно медленно и полностью заканчивается в пленке толщиной до 1,0 мм лишь через 10 сут.

Основная реакция взаимодействия жидкого стекла с раствором хлористого кальция выражается уравнением [39]



В результате закрепления песчаный грунт приобретает значительную механическую прочность ( $15\text{--}60 \text{ кгс/см}^2$  при одностороннем раздавливании) и водонепроницаемость.

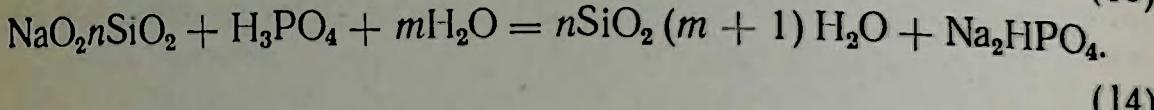
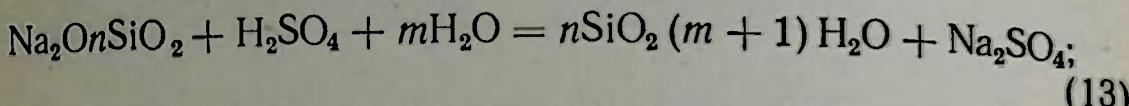
Однако двурастворный способ обладает следующими недостатками: 1) неоднородностью закрепления; 2) непригоден для закрепления мелкозернистых песков с  $K_\Phi=0,5\text{--}5,0 \text{ м/сут}$ ; 3) характеризуется сложностью технологии. Неоднородность упрочнения песков объясняется тем, что выделившаяся при взаимодействии растворов пленка геля кремневой кислоты на границе соприкосновения плотно закупоривает поры в грунте и тем самым сильно затрудняет дальнейшее продвижение раствора. Ука-

занные недостатки метода потребовали от исследователей разработки новых, более современных методов.

Одним из таких методов является однорастворная силикатизация, сущность которой заключается в том, что в грунт через систему инъекторов вводится силиказоль в состоянии мало вязкой жидкости с замедленным временем гелеобразования.

В. В. Аскалоновым [4] было предложено несколько рецептур щелочных и кислых силиказолей, где в качестве коагулянтов жидкого стекла использовали растворы кислот ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ), солей ( $NaHSO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ) и раствор смеси  $H_2SO_4$  и  $Al_2(SO_4)_3$ .

Схематично реакцию образования силиказоля можно представить в следующем виде:



Образование кислых гелей протекает в интервале значений pH от 3,5 до 7,0; а щелочных — выше 10. В результате анализа рецептур [4] установлены следующие закономерности:

1) чем выше активность кислоты  $H_2SO_4$ , тем более резко сокращается время гелеобразования, и, наоборот, чем больше буферная емкость кислоты, тем больше растянуто время гелеобразования;

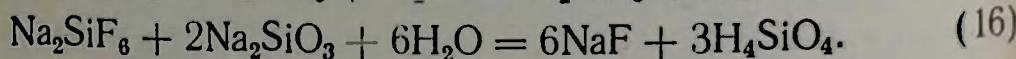
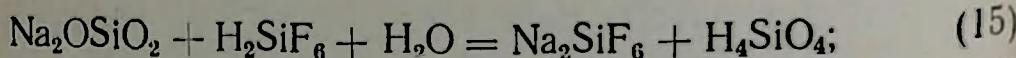
2) время гелеобразования будет тем больше, чем меньше концентрация растворимого стекла, оно возрастает с уменьшением концентрации отвердителя;

3) с повышением температуры время гелеобразования уменьшается обратно пропорционально температуре;

4) механическая прочность и водостойкость гелей, полученных по однорастворному способу, незначительны, что ограничивает их промышленное применение.

Последнее обстоятельство вынуждало вести дальнейший поиск рецептур в области однорастворной силикатизации. НИИ оснований и подземных сооружений была предложена силикатнокремнефтористоводородная рецептура однорастворной силикатизации, где в качестве отвердителя использовали кремнефтористоводородную кислоту ( $H_2SiF_6$ ), которая является дешевым побочным продуктом суперфосфатного производства.

Реакция силиката натрия с кислотой протекает в две стадии:



В предложенной рецептуре достигается большой выход геля кремневой кислоты вследствие дополнительной кремневой кис-

лоты, выделяющейся в золе в результате разложения кремнефтористоводородной кислоты. Установлено [2], что продолжительность реакции силиката натрия и кислоты зависит, во-первых, от концентрации растворов и их объемного соотношения: время гелеобразования тем больше, чем меньше концентрация кислоты, больше концентрация жидкого стекла и меньше их объемное соотношение; во-вторых, от температуры — чем ниже температура, тем больше время гелеобразования.

Связывание гидроокиси натрия (из раствора силиката натрия) сопровождается увеличением силикатного модуля, что приводит к неустойчивости и коагуляции растворимого стекла. Причем, чем больше объем добавляемой кислоты, тем больше связывается щелочи в виде фтористого натрия и выше модуль силиказоля.

Гелеобразование щелочных силикатов протекает в две стадии [2]. На первой стадии идет конденсация выделившейся  $\text{Si}(\text{OH})_4$  до образования коллоидных частиц-зародышей. Затем первоначальные частицы конденсируются до образования непрерывной структуры. Химизм гелеобразования на обеих стадиях одинаков — конденсация до образования силоксановых связей между частицами.

Кремнефтористоводородная рецептура по сравнению с другими однорастворными рецептюрами имеет следующие преимущества:

- а) более высокую прочность закрепления ( $10-40 \text{ кгс}/\text{см}^2$  при одноосном раздавливании);
- б) более надежные тампонажные качества геля;
- в) эффективное упрочнение карбонатных песков.

Недостатки этой рецептуры — необходимость охлаждения инъекционного раствора для получения технологически приемлемого времени гелеобразования и образование избытка побочных продуктов реакции  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , приводящих к резкому сокращению радиуса закрепления.

Однако по целому ряду признаков (прочность, водоустойчивость и недефицитность материалов) силикатнокремнефтористоводородная рецептура является на сегодняшний день предпочтительной и поэтому была выбрана для дальнейшей проработки и создания на ее основе тампонажных растворов.

## § 2. Кинетика застудневания и твердения золей силиката натрия

На диаграммах записи процесса застудневания и твердения золей силиката натрия (рис. 22), полученных с помощью ультразвукового вискозиметра, сочененного с записывающим потенциометром марки ЭПП-09, хорошо прослеживаются несколько участков, соответствующих тому или иному состоянию объекта исследования [9]. Анализ полученных диаграмм вязкости, от-

раждающих процессы структурообразования во времени, позволяет констатировать, что застудневание золей протекает в виде ступенчатого процесса и характеризуется тремя последовательными стадиями.

1. Стадия свободнодисперсной структуры отличается постоянством значений вязкости после введения в раствор отверди-

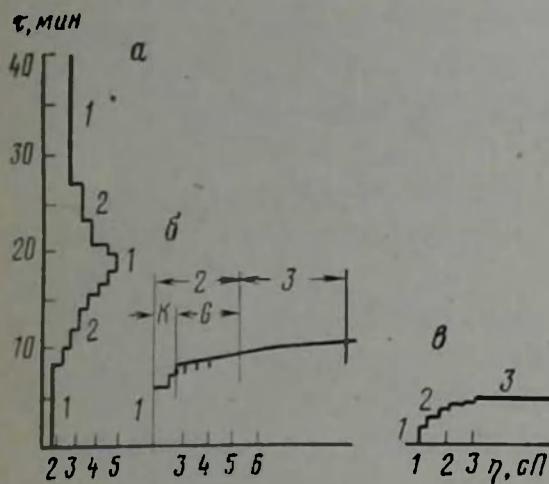


Рис. 22. Диаграммы изменения вязкости золей силиката натрия во времени. Стадии структурообразования: 1 — свободнодисперсная; 2 — связнодисперсная ( $K$  — период скрытой коагуляции;  $G$  — период гелеобразования); 3 — упрочнения структурных связей

теля. В результате снижения электрического заряда поверхности коллоидных частиц создаются условия для начала процессов скрытой коагуляции золей.

2. Стадия связнодисперсная включает в себя фазы скрытой коагуляции и гелеобразования. В период скрытой коагуляции происходит циклическое образование коллоидных агрегатов вследствие стремления золей к переходу в равновесное состояние, отвечающее разделению системы на две сплошные фазы с минимальной поверхностью. При этом, чем ниже концентрация (плотность) золей, тем больше требуется времени для перехода системы в новое равновесное состояние при прочих равных условиях. На стадии скрытой коагуляции частицы соединяются в коллоидные агрегаты без выделения их из раствора. Длительность процесса скрытой коагуляции зависит от плотности золей и количественного соотношения взаимодействующих компонентов. При плотности раствора  $\delta = 1,27 \text{ г}/\text{см}^3$  и объемном соотношении реагентов 100 : 10 (рис. 22, а), процесс скрытой коагуляции длится 9 мин. При той же плотности, но объемном соотношении 100 : 20 (рис. 22, б) и 100 : 30 (рис. 22, в) период скрытой коагуляции соответственно сокращается до 2,5 и 1,5 мин. В период гелеобразования из золей циклически выделяются продукты коллоидной агрегации в результате потери кинетической устойчивости. В зависимости от плотности и объемного соотношения компонентов золей возможны два варианта гелеобразования. В первом случае, при недостаточном количестве выделившихся продуктов коллоидной агрегации, происходит их седиментация. В качестве примера на рис. 22 представлен вариант гелеобразования, характеризующийся

ступенчатым участком, отражающим медленное нарастание вязкости во времени. Через определенный промежуток времени, обусловленный разрядкой кремнекислых ионов, но уже значительно меньшей плотности и вязкости среды, гелеобразование повторяется. Вероятно, число циклов гелеобразования и их продолжительность определяются содержанием в золе коллоидных частиц. При малом количестве таких структурных единиц, оставшихся от предыдущего цикла, образование и выпадение новых агрегатов затруднено до такой степени, что процесс гелеобразования практически заканчивается или протекает неограниченно долгое время [9]. Во втором случае при высоких плотностях и объемных соотношениях компонентов из золей выделяется достаточное для образования жесткого пространственного каркаса количество продуктов коллоидной агрегации. В дальнейшем процессы гелеобразования развиваются уже в результате выделения продуктов коллоидной агрегации из остатков золей, иммобилизованных в ячейках пространственного каркаса студней. В этом случае интервалы времени, затрачиваемые студнями на переход в новое равновесное состояние, непрерывно сокращаются и при значениях, близких к нулю, процесс гелеобразования прекращается, уступая место новой стадии структурообразования — упрочнению структурных связей.

3. Стадия упрочнения структурных связей характеризуется непрерывным лавинным нарастанием структурной прочности за короткий промежуток времени. В конечном итоге упрочнение структурных связей завершается агломерацией структурных элементов до образования сплошной аморфной массы.

Ступенчатый процесс образования студней и установленные при этом общие закономерности характерны для всех золей на основе силиката натрия и при любом соотношении компонентов.

Основными характеристиками силиказолей, существенно влияющими на прочность закрепления грунта, являются плотность  $\delta$  и вязкость  $\eta$ , оценивать которые предлагается по скорости распространения продольных ультразвуковых волн [8]. Исследованиями установлено, что скорость  $v_p$  снижается с уменьшением плотности. При этом значения скоростей приближаются к величинам плотности воды, которой разбавляется силикат натрия. Верхний предел значений скорости  $v_p$  зависит от плотности раствора, определяемой содержанием кремнезема в системе. Зависимость скорости от плотности аппроксимируется линейной функцией с коэффициентом корреляции  $r=0,92$  и выражается уравнением:

$$v_p = v_{pB} + K_\delta, \quad (17)$$

откуда

$$\delta = \frac{v_p - v_{pB}}{K} = (v_p - v_{pB}) K^{-1}, \quad (18)$$

где  $v_{\text{пр}}$  — скорость распространения продольных волн в воде, м/с;  $K=231$  — угловой коэффициент.

Уравнение (17) достоверно с вероятностью более 0,99. График связи скорость — плотность приведен на рис. 23.

Рассмотрим, как влияет вязкость раствора силиката натрия на скорость  $v_p$ . Судя по графику связи (см. рис. 23), с увеличением вязкости растворов скорость  $v_p$ , как и в предыдущем слу-

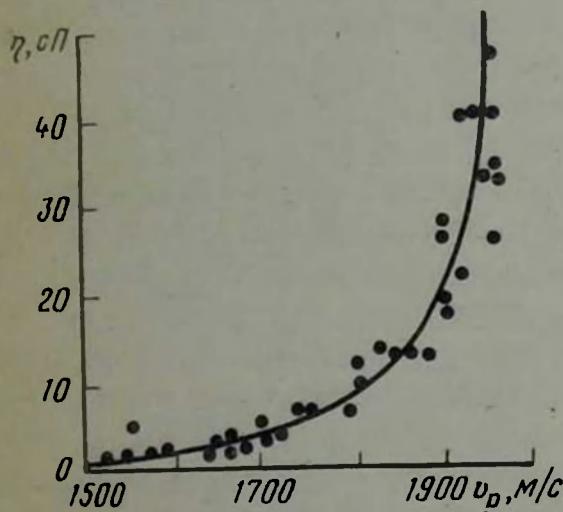


Рис. 23. График связи скорость  $v_p$  — вязкость  $\eta$  для растворов силиката натрия

чае, возрастает, но неравномерно. Наиболее интенсивное повышение скорости в пределах 1480—1800 м/с наблюдается на сравнительно небольшом интервале вязкости — 1—10 сП. Можно считать, что на этом интервале растворы в реологическом отношении представляют собой ньютоновские жидкости. В диапазоне вязкости 10—60 сП и более скорости возрастают значительно — в пределах 1800—2000 м/с. В этом интервале растворы устойчивы во времени и не расслаиваются. По-видимому, при вязкости выше 8 сП и скорости  $v_p$  больше 1800 м/с растворы силиката натрия ведут себя как тела Бингама. Очевидно, они имеют непрерывную структуру, обусловленную сокращением свободного объема и возникновением условий, при которых проявляются силы дальнодействия (вандерваальсовые).

Найденные корреляционные связи между скоростью распространения продольных волн, плотностью и вязкостью позволяют контролировать физические свойства инъекционных растворов в процессе их нагнетания в массив грунта. Методика определения этих показателей аналогична описанной в главе IV.

Следует отметить, что приведенные данные относятся к растворам силиката натрия без добавок отвердителя и получены при температуре окружающей среды в пределах +16, +20°C.

## § 3. Микростроение и физико-механические свойства гелей силиката натрия

Застудиевание силиказоля в зависимости от модуля растворимого стекла, а также объемного соотношения компонентов завершается формированием соответствующих надмолекулярных структур. Рассмотрим с этой точки зрения несколько примеров.

В силикагеле, отверженном кремнефтористоводородной кислотой, при объемном соотношении компонентов менее 100 : 16 и силикатном модуле растворимого стекла  $M=2,73$  наблюдается отслаивание тонких листочек разнообразной формы и растрескивание образцов на воздухе [29]. Процессы отслаивания указывают на ослабленную структурную связь между поперечными полимерными цепями, что подтверждается частичной деполимеризацией геля при хранении в водной среде (табл. 27).

Таблица 27

Прочность силикагелей, твердевших в воде

Объемное соотношение компонентов силиказолей	Прочность при одноосном раздавливании в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут			
	сразу после гелеобразования	1	3	5
100:40	14,3	10,2	8,4	7,5
100:30	13,0	7,3	6,0	4,9
100:20	10,5	5,0	1,0	1,2
100:16				
		Деполимеризация		

При объемном соотношении силиката натрия и кислоты 100 : 20 гелеобразование сопровождается агрегацией сферических частиц и плохо выраженной ориентацией, а также появлением вторичных структурных элементов в виде игольчатых образований фторидов (рис. 24) [29]. Продукты агрегации, содержащие медленно растущие частицы гидрогеля кремнекислоты, представляют собой первичные микроструктурные элементы овальной формы диаметром от 0,6 до 3,0 мкм. Игольчатые мезоструктурные элементы, достигающие 35,0 мкм в длину при ширине от 0,8 до 2,5 мкм, образуют спутанную мезотексттуру с хорошо заметной пористостью.

Повышение объемного соотношения компонентов раствора до значения 100 : 30 сопровождается процессами уплотнения и уменьшения размеров микроагрегатов до 1,5 мкм в диаметре и появления новых структурных элементов в виде деформированных пленок поликремневой кислоты толщиной около 0,15 мкм (рис. 25) [29].

При соотношении компонентов 100 : 40 для всех изучаемых под растровым электронным микроскопом образцов силикагеля



Рис. 24. Структура силикагеля при объемном соотношении компонентов 100 : 20:

1 — игольчатые образования фторидов; 2 — микростроение основной массы геля

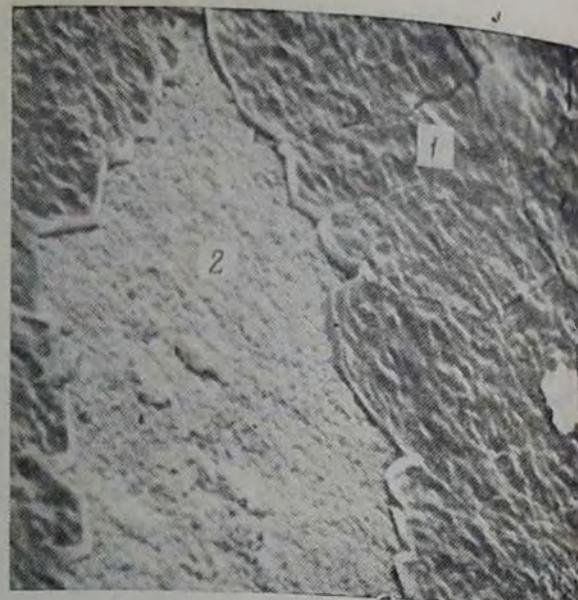


Рис. 25. Структура силикагеля при объемном соотношении компонентов 100 : 30:

1 — пленка кремнекислоты; 2 — микростроение основной массы геля

характерно равномерное распределение частиц с более плотной упаковкой, чем в предыдущем случае, и без вторичных включений [29]. Уменьшение размеров структурных элементов и более плотная их упаковка при увеличении количества добавляемой в раствор кислоты сопровождаются повышением прочности и водостойкости силикагелей [29]. Так, предел прочности на одноосное раздавливание образцов сразу после приготовления повышается от 10,5 (при объемном соотношении 100 : 20) до 14,3 кгс/см<sup>2</sup> (при объемном соотношении компонентов 100 : 40). Отсутствие вторичных элементов надмолекулярной структуры, возможно, объясняется уменьшением количества кремнекислых частиц в единице объема, содержанием в ячейках структуры большого количества свободной воды, выделившейся при конденсации, и вследствие этого замедленными процессами старения гелей по сравнению с предыдущими образцами.

Прослеживая кинетику твердения гелей в воздушно-сухой среде, можно констатировать следующее. На первых этапах твердения (до 7 сут) наибольшей скоростью распространения продольных ультразвуковых волн  $v_p = 2000$  м/с и прочностью  $\sigma_p = 16,5$  кгс/см<sup>2</sup> характеризуются гели при соотношении компонентов золя 100 : 30. Однако интенсивный набор прочности сопровождается обезвоживанием гелей, вследствие чего к 14 сут образцы этого состава полностью самопроизвольно распадаются. В противоположность им гели при соотношении компонентов 100 : 40 более медленно набирают максимальную прочность ( $\sigma_p = 17,0$  кгс/см<sup>2</sup> за 14 сут).

Объясняется приведенный факт повышенным содержанием воды в гелях при введении большого количества водных растворов кислот и замедленным при этом сиперезисом, происходящим в условиях образования более прочных структурных связей. Гели с соотношением компонентов 100 : 20 неустойчивы и через 1 сут деформируются, теряя свою первоначальную форму. Сопоставляя изложенные результаты со структурными особенностями гелей, можно легко заметить, что чем дисперснее частицы геля и плотнее их упаковка (что достигается увеличением содержания кислоты в растворе), тем выше прочность и скорость распространения продольных ультразвуковых волн в образцах.

Старение геля на воздухе выражается в появлении в структуре более крупных единиц с хорошо заметной пространственной ориентацией. Наблюдаются несколько типов структур (рис. 26, а, б, в), приводящих в конечном итоге в результате поста их элементов к разрушению гелей [29].

Все рассмотренные в этом параграфе структурные особенности и физико-механические свойства характерны и для материалов на основе низкомодульных стекол, получаемых разбавлением силиката натрия 8%-ным едким натром до плотности 1,27 г/см<sup>3</sup> и силикатного модуля  $M=2,26$ .

Застудневание силиказоля при объемном отношении жидкого стекла к кислоте 100:20 выражается в образовании рыхлых продуктов агрегации длиной от 0,6 до 5,0 мкм при ширине до 2,5 мкм (рис. 27, а). В целом эта структура более пористая по сравнению с аналогичным структурами образцов на основе стекла с нормальным силикатным модулем  $M=2,81$ . При объемном соотношении компонентов силиказоля 100 : 30 возникает более плотная и однородная микроагрегатная структура геля.

Продукты агрегации представляют собой вытянутые до 3,0 мкм образования овальной формы шириной до 1,0 мкм. Наблюдается слабо выраженная ориентация агрегативных частиц [29]. Увеличение объемного соотношения компонентов до 100:40 сопровождается возникновением еще более плотных и мелких продуктов агрегации овальной формы, размером в среднем до 1,0 мкм в длину, при ширине 0,6—0,8 мкм [29]. Наблюдается слабо выраженная ориентация структурных элементов.

При старении силикагелей с пониженным силикатным модулем в структуре появляются новообразования с четко выраженной ориентацией. Наблюдается существование нескольких основных типов структур: таблитчатой (1), столбчатой (2) и пластинчатой (3) (рис. 27, б). Таблитчатая мезоструктура состоит из длинных (до 330 мкм) сросшихся изометрических элементов шириной 6,0—27,0 мкм, содержащих более мелкие структурные звенья — пачки до 46,0 мкм в длину при ширине от 6,0 до 27,0 мкм. Столбчатая мезоструктура представлена вытянутыми

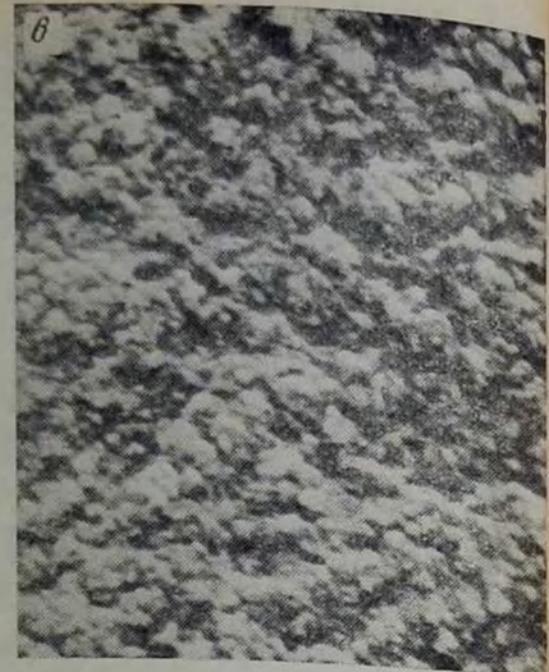


Рис. 26. Структура силикагеля шестимесячного возраста при объемном соотношении компонентов 100 : 20:  
а — таблитчатая; б — сотовидная; в — агрегативная



Рис. 27. Структура силикагеля с пониженным силикатным модулем и объемным соотношением компонентов 100 : 20 (а) и 100 : 30 (б):  
1 — таблитчатая мезоструктура; 2 — пластинчатая микроструктура; 3 — столбчатая мезоструктура

ров агрегативных частиц, увеличению прочности  $\sigma_p$  и сокращению количества вымываемых  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  (табл. 28).

Таблица 28

Свойства силикагелей из модифицированных силикатных растворов

Объемное соотношение силиката натрия и кислоты	Время гелеобразования при $t = 20^\circ\text{C}$ , мин	Прочность при одноосном раздавливании при водном хранении в течение 2 мес, $\text{kgs}/\text{cm}^2$	Количество вымываемых $\text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2$ , в % в течение, сут							
			1		3		7		120	
			$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$
100:30	24	12,0—13,5	0,1	0,1	0,5	0,2	0,5	0,2	0,2	0,05
100:25	42	6,0—7,5	1,0	0,1	1,14	0,1	0,57	0,4	0,2	0,15
100:20	65	3,0—3,5	1,5	2,5	6,0	11,4	3,7	6,3	1,2	1,0
100:15	110	Гель полностью деполимеризуется в воде								

до 40,0 мкм в высоку образованиями типа кристаллов шириной в основании до 7,0 мкм, сросшихся боковыми гранями.

Пластинчатая мезоструктура состоит из элементов пластинчатой формы длиной в среднем до 35,0 мкм и шириной до 16,0 мкм. По-видимому, в процессе старения силикагеля первоначальная микроагрегатная структура преобразуется в пластинчатую мезоструктуру, которая со временем перерождается в таблитчатую, а последняя переходит в столбчатую мезоструктуру. Необходимо также отметить, что увеличение количества кислоты в растворе силиката натрия способствует образованию микроструктуры силикагеля с тенденцией к уменьшению разме-

Данные табл. 28 показывают, что наиболее резко эти показатели изменяются при переходе от соотношения 100:30 к 100:25 и от 100:20 к 100:15. Поскольку соотношение 100:30 не пригодно вследствие малого времени гелеобразования, оптимальным для инъекционного упрочнения следует считать объемное соотношение жидкого стекла, разбавленного 10% -ным  $\text{NaOH}$  до плотности 1,30  $\text{g}/\text{cm}^3$ , и кремнефтористоводородной кислоты плотностью 1,20  $\text{g}/\text{cm}^3$ , равное 100:25. Раствор с соотношением 100:30 можно использовать при пониженных температурах окружающей среды ( $t + 15^\circ\text{C}$ ), что соответствует времени гелеобразования около 50 мин. Раствор с соотношением компонентов



Рис. 28. Структура силикагеля, отверженного хлористым кальцием:  
1 — пленка кремнекислоты; 2 — микростроение основной массы геля

100:20 не рекомендуется для использования главным образом в результате высокой степени выщелачивания и опасности в связи с этим резкого снижения прочности и увеличения водопроницаемости во времени.

При застудневании силиказоля с хлористокальциевым отвердителем ( $\text{CaCl}_2$ ) возникает хорошо выраженная сетчатая структура, состоящая из кремнеземистых продуктов агрегации длиной от 0,3 до 2,0 мкм, при ширине около 0,2 мкм. На поверхности скола образцов, т. е. на границе раздела фаз силикагель— воздух, повсеместно наблюдаются глобулярные частицы длиной



Рис. 29. Общий вид структуры силикагеля, отверженного хлористым кальцием

3,30—8,25 мкм при поперечных размерах 1,65—4,29 мкм, и представляющие собой, по-видимому, гидрат окиси кальция. С течением времени в сетчатой структуре силикагеля появляются новые элементы.

Глобулы, срастаясь, образуют на поверхности раздела фаз пленку толщиной в среднем 0,2 мкм (рис. 28), которая по мере укрупнения ее структурных элементов превращается в прилегающие друг к другу пластины толщиной около 0,2 мкм и линейные ребра до 19,8 мкм и больше (рис. 29). Сравнивая структуры силикагелей, отверженных кремнефтористоводородной кислотой и хлористым кальцием, можно констатировать, что в первом случае основная масса геля состоит из агрегативных частиц, имеющих слабую пространственную ориентацию, во втором — из агрегативных частиц, образующих пространственный (сетчатый) каркас. Такая разница в микростроении обусловливает более низкие прочности гелей, полученных по силикатно-кремнефтористоводородной рецептуре ( $\sigma_p$  до 40 кгс/см<sup>2</sup>), по сравнению с гелями, отверженными хлористым кальцием ( $\sigma_p$  до 60 кгс/см<sup>2</sup>).

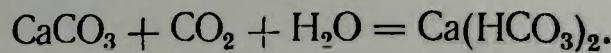
#### § 4. Геохимические основы взаимодействия силиказолей с грунтами

Жесткость связей в упрочненном песке обусловлена главным образом характером сцепления цементообразующего вещества с минеральными зернами, а также физико-механическими свойствами самого цемента. Образование структурных связей начинается с момента введения вяжущего в породу. На первом этапе формирования искусственного сцепления между частицами основное значение имеют процессы, происходящие на поверхности раздела фаз инъекционный раствор — минеральная поверхность.

Очевидно, все процессы, происходящие на этой границе, будут зависеть в первую очередь от химико-минералогического (полиминеральность, карбонатность, наличие аутигенных плетиков) и гранулометрического составов. Критерием оценки жесткости связей между частицами в закрепленном песке может служить скорость распространения продольных ультразвуковых волн  $v_p$ , зависящая от перечисленных выше факторов [8].

Установлено, что закрепленные силикатом натрия различные по минеральному составу пески располагаются в ряд: скорость распространения продольных ультразвуковых волн  $v_p$  в кальцитово-кварцевом песке больше скорости  $v_p$  в полевошпатово-кварцевом песке и больше скорости  $v_p$  в кварцевом песке [8]. Поскольку содержание полимеризованной кремнекислоты во всех изученных образцах практически одинаково, можно говорить об изменении скоростей  $v_p$  вследствие различной жесткости

ти сцепления цементообразующего вещества с поверхностью минеральных частиц. В данном случае, чем больше скорость  $v_p$ , тем больше прочность  $\sigma_p$  образцов. Высокие значения скорости  $v_p$  в образцах с добавками кальцитового порошка (размер частиц  $\leq 0,10$  мм) обусловлены кристаллохимическими особенностями минерала, а также чисто химическими реакциями. В первом случае при дроблении кальцита образуются энергетически активные центры, представленные в основном ионами кальция, которые в процессе сорбции вяжущего уравновешиваются кремниекислыми ионами раствора силиката натрия. В результате такого взаимодействия поверхность кальцита поглощает больше кремниекислоты, чем микроклин или кварц, что отражается на увеличении жесткости контактов между зернами песка и цемента и в конечном итоге на увеличении скорости  $v_p$ . Во втором случае кальцит при взаимодействии с углекислым газом (отвердитель) во влажной среде растворяется с образованием бикарбоната кальция:



Бикарбонат кальция вступает в реакции с силикатом натрия с образованием в контактной зоне гидроокислов кальция, т. е. происходит дополнительная цементация за счет  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которая и способствует повышению скорости  $v_p$  и прочности  $\sigma_p$  в образцах силикат-грунта.

Проведенные исследования позволяют констатировать: чем выше основность минералов, входящих в состав песков, тем лучше их взаимодействие с силикатом натрия, больше скорость  $v_p$  и прочность  $\sigma_p$  образцов [27, 30]. Присутствие в песке карбонатов замедляет рост скорости  $v_p$  непосредственно в первые десятки минут в результате резкого повышения pH среды, что связано с менее интенсивным развитием процессов твердения, происходящих в условиях неполной нейтрализации щелочи.

Другим химико-минералогическим фактором, влияющим на формирование структурных связей в закрепляемом песке, является наличие железистых пленок на поверхности минеральных зерен. Состав их неоднороден и представлен гидроокислами, окислами или солями железа. Такие пленки на зернах аллювиального песка повышают скорость  $v_p$  в образцах по сравнению с аналогичными образцами из морского песка, не имеющего на зернах железистых образований. Как установлено, гидратированные пленки окиси железа способствуют усилинию межмолекулярного взаимодействия и образованию более прочных структурных связей на границе раздела фаз.

Влияние на формирование структурных связей в силикат-грунте гранулометрического состава песков сказывается на увеличении скорости  $v_p$  с уменьшением размеров минеральных зерен [8], что объясняется повышением внутренней энергии рассматриваемой системы. Причем увеличивается не только об-

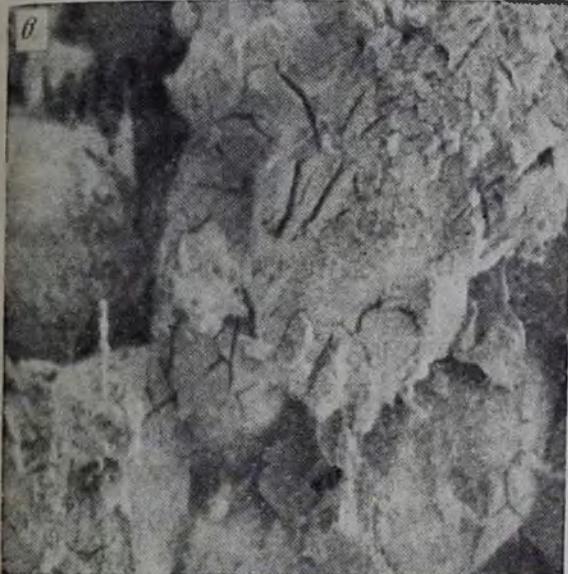
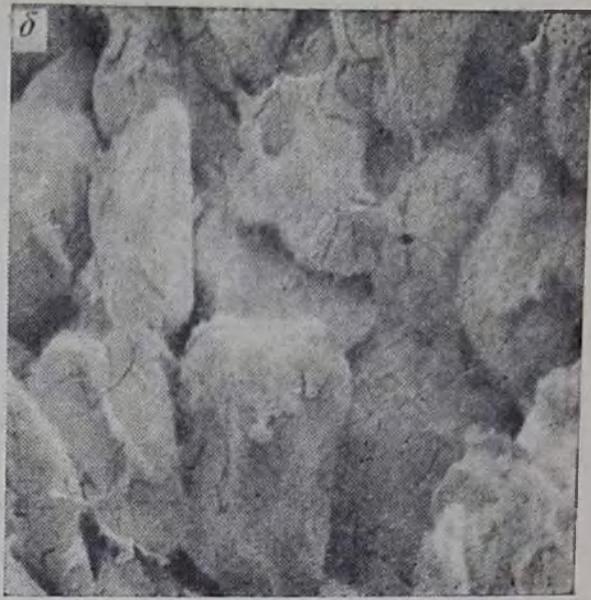
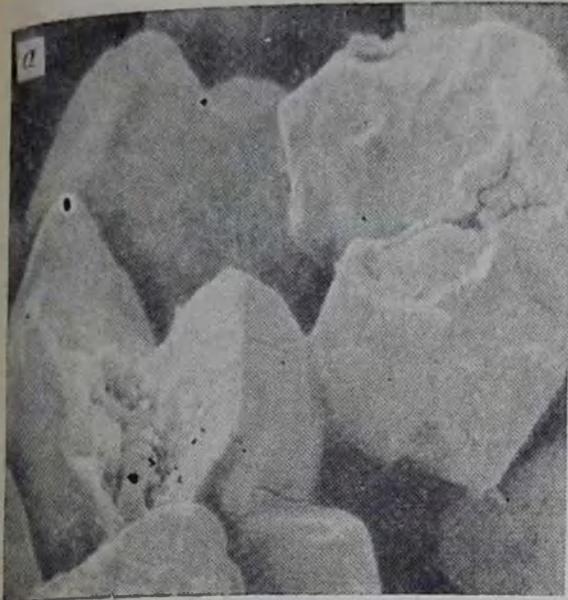


Рис. 30. Структура силикат-грунта, тип цемента:  
а — контактный; б — пленочный; в — поровый

щая поверхность, но и число углов и кромок, т. е. точек концентрации нескомпенсированных зарядов. Следовательно, чем дисперснее песок в твердеющей системе, тем большее число нескомпенсированных зарядов будет участвовать в поверхностных явлениях и процессах на границе раздела фаз, что в конечном итоге приведет к образованию более многочисленных и жестких контактов между зернами песка и цемента.

Жесткость связей при взаимодействии минеральных зерен и силиката натрия обусловлена также степенью заполнения пор песка цементом и его физико-механическими свойствами, зависящими от объемного соотношения компонентов. Судя по скорости  $v_p$ , жесткость связей в силикат-грунте увеличивается по мере заполнения пор песка цементом, что объясняется ростом удельной площади контактов между частицами и снижением пористости [8].

По данным электронной микроскопии, при заполнении не менее 50% порового пространства песка силиказолем образуется контактный тип цемента (рис. 30, а), при 75% — пленочный (рис. 30, б) и при почти 90% — поровый (рис. 30, в).

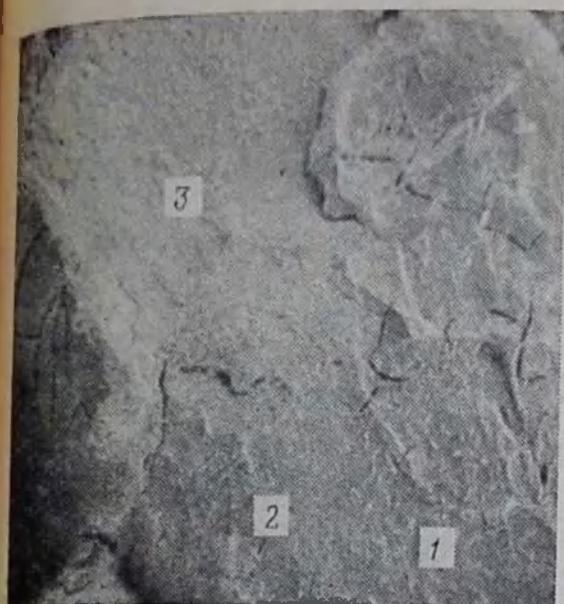
Установлено, что при одном и том же процентном содержании компонентов (грунта и вяжущего) скорость  $v_p$  растет с увеличением количества отвердителя в силиказоле и тем интенсивнее, чем его больше в смеси, по-видимому, вследствие образования более жестких когезионных связей цемента и более прочных связей между цементом и зернами песка.

## § 5. Микростроение и физико-механические свойства силикат-грунта

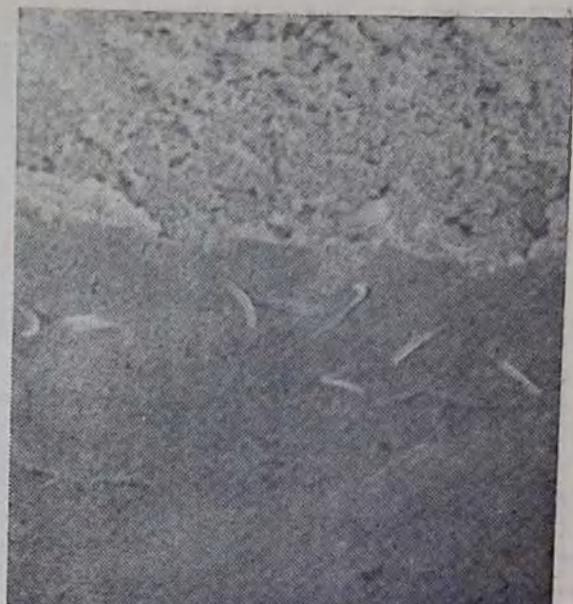
В искусственно упрочненных песках, по данным растровой электронной микроскопии, наблюдается цемент трех типов: контактный, пленочный и поровый (см. рис. 30, а, б, в). Общая особенность микростроения этих цементов — наличие плотных и тонких (0,5—1,5 мкм) пленок на поверхности раздела фаз цемент—воздух [10], осложненной присутствием вторичных структурных элементов, например фторидов (рис. 31). По-видимому, игольчатые образования фторидов появляются в процессе старения цемента и армируют поверхностный слой, придавая ему дополнительную прочность. Образование поверхностных плотных пленок цемента (рис. 32) происходит в результате роста и дальнейшего сшивания отдельных частиц кремнегеля сначала в мелкие структурные элементы, перерождающиеся по мере старения в более крупные агрегативные скопления, которые в свою очередь трансформируются до образования сплошной аморфной массы. Такое последовательное формирование структуры в условиях воздушно-сухой среды сопровождается возникновением микротрещиноватости в результате перенапряжения в геле [29].

Под верхней плотной пленкой ближе к поверхности зерен песка расположены слои с отчетливо видимой агрегативной структурой (рис. 33), состоящей из сферических частиц диаметром от 0,10 до 0,5 мкм и представляющие основную менее плотную массу цемента.

В образцах воздушно-влажного режима хранения, приготовленных по способу газовой силикатизации, при твердении силикат-грунта в течение 3, 7, 14 и 28 сут принципиальных изменений в структуре не обнаружено. Очевидно, этот факт связан с менее интенсивным формированием структуры образцов в условиях воздушно-влажной среды по сравнению с воздушной. Все же в результате анализа объектов исследования установлены некоторые различия в микростроении, касающиеся главным образом поверхностных слоев цемента.



31



32

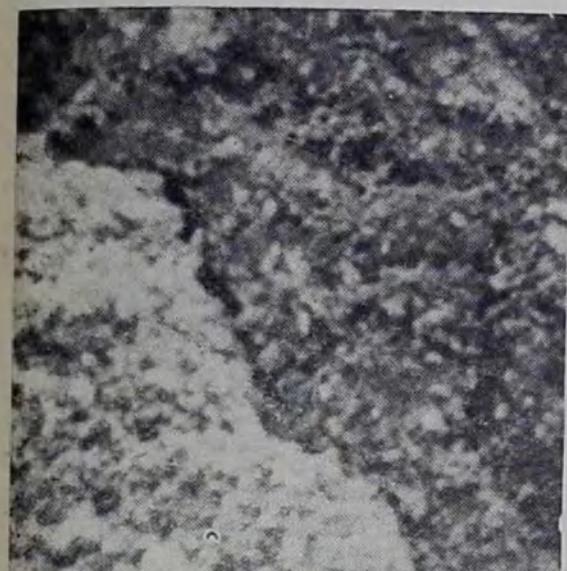


Рис. 31. Структура пленочного типа цемента силикагеля:

1 — поверхностная плотная пленка; 2 — игольчатые образования фторидов; 3 — микростроение основной массы цемента

Рис. 32. Структура силикагеля в закрепленном песке

Рис. 33. Микростроение основной массы силикагеля в закрепленном песке

33

Для всех образцов из аллювиального (мещерского) песка характерен пленочный тип цемента, представляющий собой пленки силикагеля толщиной от 1,0 до 7,0 мкм (рис. 34, а). По своему микростроению цемент неоднороден и состоит из плотной поверхностной пленки толщиной до 1,0 мкм, покрывающей основную массу из агрегативных частиц.

В образцах из люберецкого песка пленочный цемент имеет толщину в среднем 7,0—10,0 мкм (рис. 34, б). Поверхностный слой представлен пленками толщиной до 1,0 мкм, образовавшимися в результате срастания структурных элементов. Однако встречается и цемент пор без плотной защитной пленки (рис. 35), более пористый, чем в образцах из мещерского песка.

Сравнивая микростроение цементов пор силикат-грунтов из мещерского и люберецкого песков, следует отметить, что в первом случае цемент рассечен микротрещиноватостью и имеет бо-



Рис. 34. Структура цемента образцов, приготовленных из аллювиального (а) и из мелкозернистого люберецкого (б) песков:

1 — поверхность плотная пленка; 2 — микростроение основной массы цемента

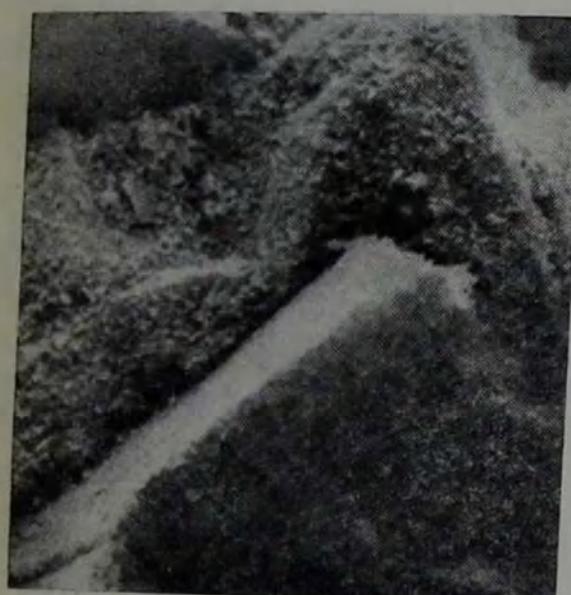


Рис. 35. Микростроение основной массы цемента образцов силикатного грунта из мелкозернистого морского песка

лее рыхлый вид с многослойными поверхностными нарушениями пленки. Такие структурные особенности цемента в образцах из мещерского песка обусловлены химико-минералогическим составом последнего и, в частности, наличием железистых пленок на поверхности минеральных зерен.

Полученные результаты позволяют установить взаимосвязь микростроения, скорости распространения продольных ультразвуковых волн и физико-механических свойств силикатного грунта (табл. 29). Скорость  $v_p$  тем выше, чем больше заполнение пор песка искусственным цементом. В зависимости от типа цемента все исследованные образцы располагаются в ряд: скорость  $v_p$  в силикат-грунте с контактным цементом меньше скорости  $v_p$

в силикат-грунте с пленочным цементом и меньше скорости  $v_p$  в силикат-грунте с поровым цементом.

Судя по данным табл. 29, на изменение скорости  $v_p$  влияют не только перечисленные выше факторы, но и состав самого цемента. При объемном соотношении компонентов силикагеля 100:16 скорость  $v_p$  гораздо ниже, чем в остальных образцах. Причина этого, по-видимому, в ослаблении поперечных структурных связей силикагеля и контакта между зернами песка [8]. С учетом сказанного рассмотрим физико-механические свойства силикат-грунта.

В закрепленных песках воздушно-сухого режима твердения существует явно выраженная тенденция роста скорости  $v_p$  при одновременном понижении объемной массы, увеличении общей пористости и статического модуля упругости. Так, в люберецком закрепленном песке:

$v_p$ , м/с . . . . .	1230	1600	2250
$E_{ct}$ , кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	355	570	890
$n$ , % . . . . .	13	32	34

Объясняется это упрочнением когезионных связей цемента, а также контактов между частицами песка и цемента в результате удаления влаги, сопровождающейся уменьшением объемной массы с 1,76 до 1,60 г/см<sup>3</sup>. Вследствие сказанного, модуль упругости и прочность образцов возрастают, увеличивая скорость  $v_p$ . Происходящее одновременно с процессами удаления влаги повышение пористости силикат-грунта замедляет рост скорости распространения продольных волн. От этих двух факторов и зависит скорость  $v_p$  в закрепленных песках при твердении их в воздушно-сухой среде. В данном случае рост модуля упругости и прочности является преобладающим фактором по отношению к пористости, что и влечет за собой увеличение скорости распространения продольных волн в исследуемом материале.

При твердении силикат-песчаных образцов в воздушно-влажной среде нарастанию скорости  $v_p$ , хотя и менее интенсивному, сопутствует неравномерное снижение пористости при незначительном повышении объемной массы и модуля упругости. Например, в люберецком закрепленном песке

$E_{ct}$ , кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	245	275	290
$n$ , % . . . . .	16,0	13,0	10,5
$v_p$ , м/с . . . . .	1100	1150	1170

Более низкие скорости в увлажненном силикат-грунте по сравнению с образцами в воздушно-сухом состоянии объясняются образованием менее жестких контактов между зернами песка вследствие некоторого поглощения цементом влаги из окружающей среды. Поглощению влаги цементом способствует, как установлено электронно-микроскопическими исследованиями, наличие микропористого поверхностного слоя (пленок),

Таблица 29  
Характеристика песков, упрочненных по кремнефтористоводородной рецептуре

Песок	Тип цемента	Состав цемента			Вид хранения образцов	Скорость распространения продольных ультразвуковых волн в м/с в течение, сут			
		силикат натрия плотностью, г/см <sup>3</sup>	кислота	объемное соотношение		1	7	14	28
Эоловый (каракумский)	Контактный	1,27	1,10	100:20	Воздушно-сухое	1200	1300	1460	1500
	Пленочный					1250	1500	2500	2500
	Поровый					1300	1700	2700	2800
	Контактный				Водное	1100	1000	990	980
	Пленочный					1200	1110	1105	1100
	Поровый					1280	1200	1190	1180
Морской (люберецкий)	Контактный	1,27	1,10	100:20	Воздушно-сухое	1115	1400	1480	1500
	Пленочный					1230	1600	2215	2250
	Поровый					1300	1700	2430	2500
	Контактный				Воздушно-влажное	1060	1080	1085	1090
	Пленочный					1100	1150	1160	1170
	Поровый					1545	1590	1620	1640
Аллювиальный (мешерский)	Контактный	1,27	1,10	100:20	Воздушно-сухое	1070	1085	1095	1100
	Пленочный					1380	1400	1475	1490
	Поровый					1490	1500	1540	1550
	Контактный				Воздушно-влажное	1050	1100	1190	1200
	Пленочный					1150	1200	1285	1300
	Поровый					1250	1350	1380	1400
	Контактный	1,30	1,12	100:16	Воздушно-влажное	660	680	700	730
	Пленочный					720	760	780	785
	Поровый					760	780	790	800

покрывающего зерна песка. Вследствие этого незначительно возрастает объемная масса образцов, а также модуль упругости, что и влечет слабо выраженное повышение скоростей распространения упругих волн. Происходящее в результате поглощения влаги набухание искусственного цемента сопровождается частичным закрытием пор и в конечном итоге сокращением пористости закрепленного песка, способствующим увеличению скорости  $v_p$ . Совместное влияние двух мало изменяющихся во времени факторов — модуля упругости и пористости — обуславливает менее интенсивный рост скорости  $v_p$  и более низкие ее значения.

Аналогичные изменения скорости  $v_p$  и прочностных характеристик наблюдаются и для образцов с другим составом цемента. Так, в образцах из мещерского песка и силикагеля с объемным соотношением компонентов 100:16

$$\begin{array}{l} v_p, \text{ м/с} \\ \sigma_p, \text{ кгс/см}^2 \end{array} \dots \dots \dots \dots \dots \quad \begin{array}{l} 760 \\ 0,8 \end{array} \quad \begin{array}{l} 780 \\ 1,0 \end{array} \quad \begin{array}{l} 800 \\ 1,2 \end{array}$$

методом перемешивания

Прочность на одноосновное раздавливание в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут				Статический модуль упругости в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут				Пористость открытая в % в течение, сут				Объемная масса в г/см <sup>3</sup> в течение, сут		
1	7	14	28	1	7	14	28	1	2	14	28	1	7	28
12,0	17,0	22,0	24,0	540	580	598	600	28,0	32,0	34,0	36,0	1,60	1,55	1,53
15,0	24,0	54,0	57,0	575	600	690	696	24,0	30,0	31,5	34,0	1,75	1,70	1,64
17,0	28,0	58,0	60,0	580	740	700	700	14,0	28,0	30,0	32,0	1,83	1,72	1,66
7,2	3,0	2,7	2,5	280	265	243	240	26,2	20,1	18,4	18,0	1,81	1,83	1,85
12,0	8,0	7,7	7,3	300	270	252	250	18,0	12,1	10,0	9,8	1,85	1,86	1,89
16,0	12,0	11,8	11,4	520	500	485	480	4,0	3,8	3,2	2,8	1,87	1,90	1,98
6,0	12,2	13,4	14,0	270	480	523	530	32,0	33,5	34,0	36,0	1,58	1,53	1,50
9,0	15,0	22,8	24,4	355	570	850	890	13,0	32,0	33,5	34,0	1,76	1,63	1,60
10,4	16,0	27,0	29,0	415	610	1010	1050	3,0	23,0	28,8	30,0	1,88	1,73	1,66
4,8	5,0	5,3	5,4	215	230	235	240	24,0	22,0	20,5	20,0	1,70	1,80	1,81
5,5	6,3	7,2	7,4	245	275	285	290	16,0	13,0	11,0	10,5	1,90	1,93	1,95
14,6	15,0	15,4	16,6	540	660	680	690	5,0	4,0	3,5	3,0	2,02	2,03	2,05
3,0	3,1	3,2	3,3	300	310	320	325	33,0	34,0	35,8	37,0	1,73	1,67	1,60
7,3	8,0	8,2	8,3	610	635	670	680	18,0	24,0	25,3	26,0	1,89	1,73	1,70
8,3	8,5	8,6	9,2	685	690	710	715	5,0	11,7	12,0	15,4	2,05	2,01	1,96
2,8	3,3	4,6	4,8	275	300	400	425	24,5	24,0	23,7	23,0	1,90	1,91	1,93
3,8	4,8	6,3	6,4	375	425	530	595	14,0	13,2	13,0	12,9	1,95	1,96	1,97
5,6	7,0	7,3	7,4	390	485	610	620	3,7	2,6	2,5	2,5	1,98	1,99	2,02
0,5	0,7	0,8	0,8	100	115	120	140	22,0	21,5	19,0	18,0	2,03	2,04	2,07
0,7	0,8	1,1	1,1	125	140	150	160	12,0	11,0	10,0	9,0	2,10	2,17	2,18
0,8	1,0	1,1	1,2	140	160	185	185	9,0	8,0	5,5	5,5	2,15	2,20	2,20

Для силикат-грунта, например, из каракумского песка водного режима твердения характерна одна особенность — уменьшение скорости  $v_p$ , прочности  $\sigma_p$ , модуля упругости  $E_{ст}$  и пористости  $n$  с течением времени при одновременном возрастании объемной массы. Так, для образцов с пленочным типом цемента

$v_p$ , м/с . . . . .	1200	1100	1100
$\sigma_p$ , кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	12,0	8,0	7,3
$E_{ст}$ , кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	300	270	250
$n$ , % . . . . .	18,0	12,2	10,0

Объясняется это снижением жесткости связей цемента в результате одновременной гидратации и деполимеризации силикагеля, а также размягчением контактов на границе раздела фаз минеральная поверхность—цемент вследствие выщелачивания кремнекислоты.

Общей закономерностью для песка всех трех типов, закрепленного по способу газовой силикатизации (каракумского, люберецкого и мещерского), является ярко выраженная тенденция изменения физико-механических свойств во времени. При-

чем эти изменения наиболее четко наблюдаются при воздушно-сухом режиме хранения образцов и менее интенсивно проявляются при твердении силикат-грунта в воде. В последнем случае отмечается снижение значений физико-механических показателей за исключением объемной массы, значения которой с течением времени увеличиваются. Например, закрепленный люберецкий песок при водном режиме хранения характеризуется:

Срок хранения, сут	1	28
$v_p$ , м/с	1560	1400
$E_{ct}$ , кгс/см <sup>2</sup>	1090	975
$\sigma_p$ , кгс/см <sup>2</sup>	80	6,0
$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	1,87	1,95

Объясняется это ослаблением структурных связей цемента и жесткости контактов между минеральными частицами. Проникновение воды в такой материал при твердении его в водной среде обуславливает растворение части кремнезема. Причем растворимость кремнезема в воде находится в прямой зависимости от степени обводнения поверхности: чем больше обводнена поверхность кремнезема, тем легче он растворяется в воде. Наибольшими значениями физико-механических показателей, исключая значения объемной массы, обладают образцы силикат-грунта из каракумского песка, меньшими — из люберецкого и мещерского. Такая последовательность изменения значений показателей связана с химико-минералогическим и гранулометрическим составами закрепляемых песков.

По данным табл. 30, увеличение скорости  $v_p$  в силикат-грунте сопровождается возрастанием модуля упругости, прочности и объемной массы. Например, росту скорости  $v_p$  в образцах из каракумского песка в интервале значений от 1680 до 1850 м/с соответствует увеличение модуля упругости от 2750 до 2900 кгс/см<sup>2</sup>, прочности от 22,4 до 25,0 кгс/см<sup>2</sup> и объемной массы от 1,81 до 1,84 г/см<sup>3</sup>. Такая последовательность в изменении значений показателей объясняется тем, что скорость  $v_p$  формируется под преобладающим влиянием двух факторов — прочности  $\sigma_p$  и модуля упругости  $E_{ct}$  при гораздо меньшем влиянии пористости.

При сравнении физико-механических свойств силикат-грунтов следует отметить более высокие значения модуля упругости образцов, приготовленных по способу газовой силикатизации, превышающие в несколько раз значения модуля упругости образцов, закрепленных по кремнефтористоводородной рецептуре методом перемешивания. Это связано с образованием в первом случае более тонких пленок цемента на зернах песка, что обуславливает возникновение жестких контактов между минеральными частицами вследствие участия в их формировании всей толщи цемента.

При водном режиме хранения силикат-грунтов независимо от способа их закрепления наблюдается снижение упругих

## Характеристика песков, упрочненных по методу газовой силикатизации

Песок	Вид хранения	Скорость распространения продольных волн в м/с в течение, сут				Прочность на одноосное раздавливание в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут				Статический модуль упругости в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут				Объемная масса в г/см <sup>3</sup> в течение, сут		
		1	7	14	28	1	7	14	28	1	7	14	28	1	14	28
Эоловый (каракумский)	Воздушно-сухое	1745	1780	2000	2150	27,8	29,4	32,4	39,4	2710	3000	3100	3200	1,60	1,54	1,53
	Воздушно-влажное	1620	1680	1715	1850	19,55	22,4	23,6	25,0	2500	2750	2830	2900	1,80	1,82	1,84
	Водное	1580	1550	1475	1470	19,0	18,3	17,5	17,0	2460	2400	2280	2200	1,81	1,83	1,86
Морской (лоберечкий)	Воздушно-сухое	1575	1700	1825	1900	14,0	16,0	17,8	18,0	1300	1500	1720	1850	1,58	1,52	1,50
	Воздушно-влажное	1550	1575	1600	1715	8,5	8,7	9,2	12,9	1180	1240	1340	1540	1,86	1,87	1,92
	Водное	1540	1480	1425	1400	8,0	7,6	6,5	6,0	1090	1030	980	975	1,87	1,94	1,95
Аллювиальный (лечерский)	Воздушно-сухое	1620	1700	1800	1860	9,0	9,5	11,0	14,0	1270	1440	1660	1780	1,73	1,62	1,60
	Воздушно-влажное	1500	1535	1590	1680	8,0	8,5	8,8	12,0	1160	1230	1300	1450	-	-	-
	Водное	1480	1400	1370	1370	6,8	6,5	5,5	5,2	1030	1000	990	900	1,91	1,94	1,95

свойств в результате ослабления жесткости контактов вследствие растворения части кремнезема, сопровождающегося гидратацией и деполимеризацией цемента. Причем более интенсивно эти процессы протекают в образцах, приготовленных по методу перемешивания. Об этом свидетельствуют и более высокие значения объемной массы силикат-грунта.

Значения прочности  $\sigma_p$  в любом случае также выше у образцов, закрепленных по способу газовой силикатизации, что объясняется образованием на поверхности зерен песка тонких пленок силангеля, твердеющих под влиянием окружающей среды более интенсивно и характеризующихся более прочными структурными связями самого цемента.

Как указывалось выше, скорость распространения упругости  $\sigma_p$  модуля упругости  $E_{st}$  и общей пористости  $n$ . Значения первых двух показателей больше при закреплении песков по способу газовой силикатизации, чем и обусловлены более высокие значения скорости  $v_p$  при данном виде закрепления.

## § 6. Практические примеры

Силикат натрия в практике бурения применяется в основном как добавка к промывочным или тампонажным глиноцементным растворам. Имеется положительный опыт использования растворимого стекла для тампонирования пористых пород в скважинах по способам одно-, двурастворной силикатизации [3].

Успешное тампонирование песчаных пород с  $K_f$  менее 50 м/сут может быть осуществлено силикатно-глинистыми растворами, представляющими собой текучие композиции высокодисперсных глинистых растворов с добавками силиката натрия и соответствующих отвердителей, способных через определенное время образовывать в порах породы эластичные, безусадочные, водоустойчивые гели. В настоящее время известны кислотные и щелочные силикатно-глинистые растворы.

Кислые тампонажные растворы состоят из глинистого бентонитового раствора плотностью 1,03—1,06 г/см<sup>3</sup>, силиката натрия плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и ортофосфорной кислоты плотностью 1,025 г/см<sup>3</sup>. Время гелеобразования от 30—60 до 120 мин. Кислотные силикатно-глинистые составы из 1 объемной части бентонитового раствора, 1 объемной части раствора силиката натрия и 3—4 частей ортофосфорной кислоты обладают высокими реологическими качествами. Их вязкость соответствует 1,6—6,5 СП и к моменту гелеобразования возрастает в 3—4 раза. Статическое напряжение сдвига (CHC) не превышает 1,1—4,6 мгс/см<sup>2</sup>, что позволяет использовать такие растворы для упрочнения песчаных пород с  $K_f=80\div35$  м/сут с применением невысоких давлений без нарушения естественного сложения

грунтов. При этом водопроницаемость снижается на три порядка, а прочность  $\sigma_p$  не превышает 2,5 кгс/см<sup>2</sup>.

Менее выгодными реологическими свойствами обладают щелочные силикатно-глинистые растворы, состоящие из объемной части бентонитового раствора плотностью 1,12 г/см<sup>3</sup> и объемной части щелочного золя (силикат натрия плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и раствор алюмината натрия плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>). Время гелеобразования 30—60 мин в зависимости от количества отвердителя в смеси, условная вязкость 18—22 с, а CHC 12—15 мгс/см<sup>2</sup>. Глубина проникновения таких растворов в пески с  $K_f=35$  м/сут при давлении 0,6 МПа ограничивается радиусом 20—25 см.

Дальнейшее проникновение этих растворов в породу осуществляется только с применением специальной технологии, предусматривающей нагнетание растворов при высоких давлениях. Такое нагнетание растворов сопровождается гидравлическими разрывами пласта с последующим отжатием части гелеобразующего алюмосиликатного золя в поры грунта, прилегающего к плоскостям разрыва.

Исследованиями, проведенными В. Е. Соколовичем, установлено, что силикатно-глинистые тампонажные гели и закрепленные ими песчаные породы обладают устойчивостью в водной среде, в растворах минеральных кислот и нейтральных солей, а также в щелочных растворах со значением pH менее 11. Приведенные рецептуры силикатно-глинистых тампонажных растворов использовали для создания противофильтрационной завесы Асуанской плотины.

Особенностью силикатно-глинистых растворов при всех их положительных качествах являются невысокие показатели механической прочности, что необходимо учитывать при проектировании тампонажных работ.

Для получения силикат-грунтового тампонажного камня с высокой механической прочностью используют составы из силикатнокремнефтористоводородного золя, модифицированного едким натром NaOH, и наполнителя (песок + глина). Результаты испытаний силикат-грунтового камня приведены в табл. 31 [29]. Из данных табл. 31 видно, что в зависимости от содержания песчаной и глинистой составляющих раствора изменяются и свойства затвердевших образцов. Увеличение количества глины вызывает рост линейной усадки при воздушно-сухом хранении, а также снижение устойчивости против выщелачивания. При содержании в растворе более 50% песка происходит раслаивание и в итоге уменьшение механической прочности образцов. Установлен следующий оптимальный состав силикат-грунтового раствора для неметаллического крепления стенок скважин и гидроизоляции: 1) наполнитель — средне-мелкозернистый песок и каолиновая глина в отношении 1:1 по весу; 2) силикатнокремнефтористоводородный золь из жидкого стек-

Таблица 31

Физико-механические свойства силикат-грунтовых растворов и образцов

силиказоль	Состав растворов			Линейная усадка, % при хранении	
	песок, %	глина, %	силикат- грунтовое отношение, весовое	воздушно- сухом	водном
$\text{Na}_2\text{O}\text{SiO}_2$ ( $M=1,84$ ; $\gamma=1,30$ г/см <sup>3</sup> ; $v=100$ см <sup>3</sup> )	100	—	0,52	Нет	Нет
	75	25	0,60	»	»
	50	50	0,70	5,0	»
$\text{H}_2\text{SiF}_6$ ( $\gamma=1,20$ г/см <sup>3</sup> ; $v=25$ см <sup>3</sup> )	25	75	0,98	6,7	»
	—	100	1,12	8,1	»

ла, разбавленного 10% NaOH до плотности 1,30 г/см<sup>3</sup>, и кремнефтористоводородной кислоты плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup> при объемном отношении компонентов 100:25, силикат-грунтовое отношение составляет 0,70.

Такой силикатно-грунтовый раствор обладает хорошей прокачиваемостью буровыми насосами и легко регулируемыми сроками гелеобразования: от 42 мин при  $t=20^\circ\text{C}$  до 120 мин и более при  $t=+10^\circ\text{C}$ . Силикат-грунтовый камень в водной среде не дает усадки и имеет прочность при одноосном раздавливании  $\sigma_p=15 \div 25$  кгс/см<sup>2</sup> при хранении в течение одного года. Прочность не снижается при твердении силикат-грунтового камня в 1%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в 3%-ном растворе  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , что указывает на устойчивость формирующейся при твердении структуры. Водопроницаемость силикат-грунтового камня характеризуется величиной порядка  $K_\phi=10^{-8}$  см/с при давлении около 0,3 МПа.

При приготовлении силикат-грунтовых растворов в глиномешалках рекомендуется следующий порядок введения компонентов [29].

1. Глиномешалку заполняют расчетной нормой песка и глинопорошка. Смесь перемешивают до получения однородной массы.

2. Отдельно в емкости приготовляют силиказоль. В силикат натрия, разбавленный 10% NaOH, при непрерывном перемешивании вводят отвердитель (кремнефтористоводородную кислоту).

3. Затем в грунтовую смесь добавляют силиказоль и перемешивают в течение 10—15 мин. Приготовленный раствор сливают в приемный резервуар.

В результате полевого опробования (на полигоне МГУ) установлено, что силикат-грунтовые тампонажные растворы хорошо прокачиваются насосом типа 11Гр и равномерно распределяются в заопалубочном пространстве с зазором 10—20 см. Тампонаж-

Прочность на одноосное раздавливание в кгс/см <sup>2</sup> при хранении в течение, сут						Выщелачивание в % в течение, сут					
воздушно-сухом			водном			1		3		7	
1	7	360	1	7	360	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
10	14	14	15	13	10	0,05	0,08	0,16	0,18	0,16	0,10
13	18	34	18	25	25	0,11	0,13	0,33	0,16	0,22	0,10
14	45	58	22	20	20	0,17	0,18	0,40	0,30	0,36	0,14
22	48	77	19	21	21	0,22	0,16	0,43	0,28	0,36	0,25
32	85	118	20	22	20	0,30	0,20	0,90	0,25	0,41	0,23

ный камень практически водонепроницаем при давлении до 0,5 МПа. В процессе нагнетания раствора в скважину не должно быть перерывов, превышающих срок гелеобразования при данной температуре. Рецептура рекомендована для опробования в производственных условиях для гидроизоляции подземных сооружений [29].

Установлена возможность упрочнения песков с  $K_{\phi} = 0,5 \div 50$  м/сут растворами с пониженным силикатным модулем следующего состава: силикат натрия, разбавленный 10% NaOH до плотности 1,30 г/см<sup>3</sup>; кремнефтористоводородная кислота плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup> при объемном соотношении компонентов 100 : 25 [29]. Пробное тампонирование массива средне- и мелкозернистого песка по способу однорастворной силикатизации показало, что при закачивании 100 л силиказоля радиус закрепления не превышает 0,4 м при прочности  $\sigma_p = 10 \div 20$  кгс/см<sup>2</sup>.

Для перекрытия пористых пород фирмой «Даузлл» (США) разработан способ однорастворной силикатизации, основанный на закачивании в породу золя силиката натрия следующего состава: 50% силиката натрия 18%-ной концентрации, 15% раствора бикарбоната аммония 12%-ной концентрации и 35% воды. Приготовленный раствор нагнетали насосом через систему труб и пакеров в определенный интервал скважины. Выпадающий в ходе реакции гидрогель кремнекислоты через несколько часов затвердевал, цементируя пористую породу с образованием на поверхности стенок скважин водо-, газонепроницаемых пленок [3].

## УПРОЧНЕНИЕ ПОРОД ЦЕМЕНТНЫМИ И ГРУНТОЦЕМЕНТНЫМИ РАСТВОРАМИ

Глиноцементные растворы успешно применяют для цементирования скважин и в первую очередь глубоких, где их использование связано с необходимостью облегчения цементных растворов для предотвращения гидроразрывов пластов и их последствий — поглощений буровых растворов. Глиноцементные смеси в других случаях применяют как более эффективные, чем цементные растворы и другие материалы для гидроизоляции, когда не требуется образования камня с высокой прочностью. Основное внимание уделяют изучению таких качеств цементирующих материалов, как безусадочность, газо-водонепроницаемость, способность цементного камня создавать плотный контакт с любыми горными породами и в первую очередь с глинами. В связи с этим глиноцементные растворы могут найти широкое применение при цементировании скважин, причем не только смеси тампонажных цементов с бентонитами, позволяющим значительно снижать плотность раствора, но и с другими типами глин, что отражается на гидроизоляционных характеристиках указанных смесей.

### § 1. Современные представления о гидратации и твердении портландцемента

Портландцемент — гидравлическое вяжущее вещество, получающееся обжигом до спекания сырьевой массы определенного состава с последующим тонким помолом полученного клинкера. К клинкеру добавляют 2—3% гипса и не более 15% гидравлических добавок (молотый кирпич, туф, опоки, гранулированные шлаки). Гипс ускоряет сроки схватывания и обуславливает получение более прочного и устойчивого к химической агрессии цементного камня. Таким образом, портландцемент в процентном отношении состоит из следующих окислов в %:

CaO	.	.	.	.	.	.	60—70
SiO <sub>2</sub>	.	.	.	.	.	.	17—25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	.	.	3—8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	.	.	0,3—6
MgO	.	.	.	.	.	.	0,1—4,5
SO <sub>3</sub>	.	.	.	.	.	.	0,4—1,0
K <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O	.	.	.	.	.	.	0,5—1,3
TiO <sub>2</sub>	.	.	.	.	.	.	0,2—0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.	.	.	.	.	.	0,1—0,3

Основные минералы, входящие в состав портландцемента:

$3\text{CaOSiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) — аллит;  
 $2\text{CaOSiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) — беллит;  
 $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) — трехкальциевый алюминат;  
 $5\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_5\text{A}_3$ ) — пятикальциевый триалюминат;  
 $\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}$ ) — однокальциевый алюминат;  
 $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) — четырехкальциевый алюмоферрит;  
 $\text{CaOFe}_2\text{O}_3$  ( $\text{CF}$ ) — однокальциевый феррит;  
 $2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_2\text{F}$ ) — двухкальциевый феррит;  
 $46\text{CaO}16\text{Al}_2\text{O}_37\text{Fe}_2\text{O}_3$  — минерал Торопова.

Портландцемент состоит из 75% алита и белита и 25% остальных перечисленных минералов.

Минералы цементного клинкера проявляют гидравлические свойства вяжущего в результате измельчения его в тонкий порошок. Цементный порошок — это скопление минеральных зерен размером от нескольких микрометров до 100 мкм. Причем наиболее активными при протекании процессов гидратации и твердения цемента являются тонкие фракции (менее 30 мкм) [14]. По способности к самопроизвольному диспергированию в воде цементные минералы располагаются в ряд:  $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_4\text{AF} > > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S}$  [14]. Установлено, что чем тоньше помол, тем выше активность цемента [1]. Однако при увеличении удельной поверхности более  $5500 \text{ см}^2/\text{г}$  предел прочности  $\sigma_p$  цементного камня уменьшается в результате резкого увеличения  $B/C$ , а следовательно, и пористости цементного камня.

Строительные свойства портландцемента характеризуются его маркой, соответствующей пределу прочности образцов на раздавливание через 28 сут после их изготовления. Портландцемент выпускают обычно шести марок: 200, 250, 300, 400, 500, 600. Тампонажные цементы, применяемые для цементирования нефтяных и газовых скважин, те же портландцементы, к которым для регулирования скорости схватывания добавляют гипс. Для того чтобы представить более ясно и конкретно существование основные особенности взаимодействия грунтов с тампонажными портландцементами, рассмотрим механизм твердения последних.

Первая попытка объяснения механизма твердения гидравлических вяжущих была сделана в 1863—1864 гг. русскими инженерами И. Езиоранским и Д. Заботкиным, предложившими химическую теорию твердения и объяснившими твердение затворенного водой цемента распадом трехкальциевого силиката с выделением гидрата извести, образованием гидросиликатов и гидроалюминатов и переходом гидрата извести в карбонат.

В 1887 г. Ле-Шателье предложил кристаллизационную теорию твердения гидравлических вяжущих на примере химически однородного полуводного гипса. По этой теории исходные продукты сначала растворяются, а затем гидратируются. Причем процессы гидратации и кристаллизации составных частей вяжущего происходят одновременно.

Более полно сущность твердения цемента раскрыл академик А. А. Байков в 1927 г., разделивший процессы, протекающие в затворенном водой цементе, на три стадии.

1. Подготовительная, характеризующаяся растворением малой части вяжущего вещества, которая химически прореагировала с водой и тотчас растворилась в ней. (По теории А. А. Байкова реакция гидратации протекает не в растворе, как у Ле-Шателье, а на границе раздела фаз минеральная поверхность—жидкость.)

2. Коллоидации (начало схватывания), характеризующаяся высокой степенью раздробленности тонкомолотых частиц и образованием своеобразного минерального клея.

3. Кристаллизации (твердения), во время которой вяжущее вещество из менее устойчивого и более растворимого коллоидно-дисперсного состояния из пересыщенного раствора переходит в более устойчивое и менее растворимое кристаллическое состояние.

По ряду вопросов теория А. А. Байкова была дополнена и уточнена. Одно из первых уточнений внесено академиком П. А. Ребиндером, который доказал, что процессы коагуляционного структурообразования и повышения прочности системы обусловлены Ван-дер-Ваальсовыми силами, т. е. что сначала возникает диспергация цементных частиц, а затем их сближение с образованием «минерального клея». Таким образом, вторая стадия (по схеме Байкова) получила необходимое дополнение.

Механизм самопроизвольного диспергирования следующий: при помоле и перемешивании на поверхности частиц вяжущего образуются энергетически активные участки и различные дефекты (микротрешины и др.), в которые проникают адсорбционные слои воды, расклинивающие эти трещины вплоть до разрушения частиц. Химические процессы гидратации и гидролиза сопровождаются также разрушением кристаллической структуры вяжущего. Увеличивая объем кристаллической решетки, химическая гидратация вызывает напряжения, способствующие диспергированию. Таким образом, адсорбционное и химическое воздействия среды взаимно усиливают друг друга [5, 26]. В результате адсорбционного и химического диспергирований образуется коллоидная фракция вяжущего вещества.

Благодаря вандерваальсовым силам молекулярного притяжения коллоидные частицы сцепляются по наименее гидрофильным участкам. В результате формируется коагуляционная структура в виде пространственной сетки. Параллельно на основе коагуляционной структуры происходит пересыщение жидкой фазы по отношению к образующимся гидратам, образование и рост центров кристаллизации, выкристаллизование новообразований через пересыщенный раствор и в итоге — образование рыхлой кристаллизационной гидроалюминатной структуры. При этом получаются мельчайшие свободные кристаллы гидроалюминатов,

участвующие в построении новой коагуляционной структуры. В свою очередь процессы гидратации и диспергирования продолжают протекать в кристаллической структуре, но уже медленно, поскольку центральные части твердых частиц покрыты новообразованиями, препятствующими взаимодействию компонентов смеси.

## § 2. Теоретические представления о твердении глиноцементных растворов

Глиноцементные растворы представляют собой полидисперсные, микрогетерогенные системы, в которых дисперсной фазой являются глина и цемент, а дисперсионной средой — вода затворения с добавками отвердителя смеси.

Так как вяжущим материалом в глиноцементном растворе является цемент, то основные закономерности их твердения те же, что и цементных растворов. Однако нельзя не учитывать особенности глинистой породы и соотношения между цементом и глиной, которые существенно влияют на ход этих процессов. Если с определенным упрощением можно сказать, что процессы твердения портландцемента протекают в условиях пересыщения жидкой фазы гидратом окиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , то в глиноцементных смесях цемент гидратирует в более сложной активной среде, где концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  значительно отличается от нормальной для цементных растворов.

Важно отметить, что при больших дозах глины в смеси в случае недостатка цемента в системе может не возникнуть сплошная цементная структура и тогда такая смесь не затвердеет, т. е. структурно-механические свойства ее будут определяться особенностями глинистой составляющей раствора. Большая удельная поверхность грунта и цемента способствует энергичному протеканию между ними химических реакций, а также физико-химических процессов.

Химические реакции — это гидролиз и гидратация цементных зерен, твердение продуктов гидратации и их новообразований. К физико-химическим реакциям относят поглощение продуктов гидратации и гидролиза цемента тонкодисперсной частью грунта. При этом может возникнуть молекулярная адсорбция веществ из растворов на поверхности раздела фаз, необратимая коагуляция глинистых и коллоидных частиц, их микроагрегирование с последующим цементированием под воздействием добавок извести или других веществ [6].

Многочисленными исследованиями [5, 6, 11, 12, 26] установлено влияние минерального состава глин на структурно-механические свойства глиноцементных растворов. Минералы монтмориллонитовой группы понижают коррозионную устойчивость и прочность глиноцементного камня. Это объясняется способностью Na-монтмориллонитовых глин сильно обеднять раствор

ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , что приводит к снижению концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в растворе и недостатку кальция на образование конечных продуктов гидратации цементных минералов. Интенсивное поглощение ионов кальция из раствора обусловлено подвижностью кристаллической решетки монтмориллонитовых глин, большой емкостью поглощения и вследствие этого значительной активностью коллоидной фракции. Переходя к рассмотрению влияния других глин на свойства глино-цементных смесей, можно отметить, что решающее значение в данном случае имеют те же факторы: емкость поглощения, состав обменных катионов, гранулометрический состав, подвижность кристаллической решетки и величина связывания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в твердо-растворимые соединения. Как известно, емкость поглощения глинистых минералов находится в следующих пределах: 60—100 мг-экв монтмориллонита, 20—40 мг-экв гидрослюды (иллита), 3—15 мг-экв каолинита.

В такой же последовательности глины располагаются по степени дисперсности, что хорошо подтверждается величиной их удельной поверхности. По средним данным, если для монтмориллонита она составляет  $15 \cdot 10^8 \text{ см}^2/\text{г}$ , то у каолинита она уже на два порядка меньше —  $15 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$ . Что касается гидрослюд, то и здесь этот тип глин занимает промежуточное положение. В указанном порядке глинистые минералы располагаются и по подвижности кристаллической решетки. Наиболее подвижна кристаллическая решетка у монтмориллонитовых глин, менее подвижна — у гидрослюдистых и неподвижна у каолиновых. Вследствие этого обменные реакции с продуктами гидролиза у каолинита протекают на наружных поверхностях, а не внутри кристаллической решетки, как у монтмориллонита. Таким образом, если у последних они идут очень медленно и к началу схватывания цемента закончиться не успевают, то у каолинита — быстро и к началу твердения цемента заканчиваются [26].

Наглядное представление о влиянии глин различных типов на содержание в растворе  $\text{Ca}^{2+}$ , определяемое в первую очередь емкостью поглощения, дает рис. 36 [26]. Степень обеднения раз-

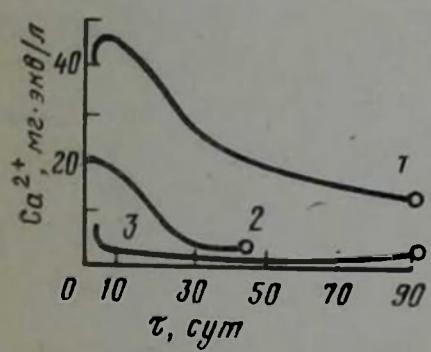


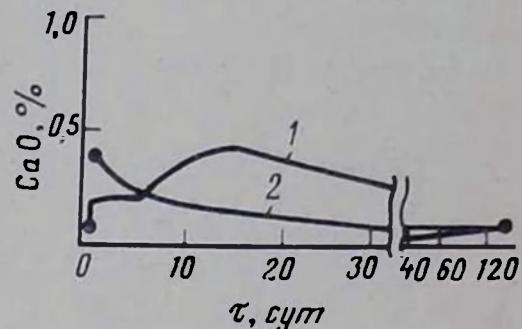
Рис. 36. График содержания ионов кальция в жидкой фазе глиноцементных растворов ( $B/T=5$ , цемента 10%):  
1 — каолин посяновский; 2 — монотермит часовъярский; 3 — бентонит огланлинский

личных глин известью характеризуют кривые рис. 37.

В соответствии с общими представлениями о строении и свойствах грунтов концентрация извести в дисперсионной фазе глино-цементных растворов тем меньше, чем больше поглащающая способность глины или грунта (см. рис. 36). В результате этого

в глиноцементных растворах на ранней стадии твердения возникают гидросиликаты более низкой основности, чем в обычных цементных растворах. В дальнейшем возможно понижение основности, что неизбежно отражается на прочности и стабильности глиноцементного камня. Так, образцы с монтмориллонитом

Рис. 37. График изменения содержания свободной извести в образцах (глина — 10% цемента):  
1 — каолин; 2 — бентонит



вой глиной (емкость поглощения 80 мг-экв), укрепленные 10—15% цемента, через 3—6 мес самопроизвольно разрушаются. У аналогичных образцов с каолиновой и гидрослюдистой глинами в течение одного года не наблюдалось даже падения прочности.

Все сказанное объясняет, почему каолиновые глины в смеси с цементом образуют гораздо менее прочный камень, чем при тех же дозировках Na-монтмориллонит и гидрослюда. Именно поэтому в мелиорации грунтов для получения цементо-группов выделяют каолинит как лучший глинистый материал. Однако для приготовления глиноцементных растворов для цементирования скважин выделить один тип глины, как лучший, просто невозможно, так как разные глины в различной степени изменяют свойства тампонажного раствора и снижают прочность камня. Следует отметить, что добавка к цементу монтмориллонитовых глин практикуется потому, что она повышает стабильность раствора, уменьшает их водоотдачу и плотность.

При оптимальных дозировках глины можно улучшить также и некоторые физико-механические свойства камня, например, проницаемость, пластичность, уменьшить усадку. Однако добавление монтмориллонита в раствор в больших количествах приводит к тиксотропному загустеванию смеси вследствие образования в ней коагуляционной структуры, значительному удлинению сроков твердения, резкому понижению механической прочности камня, а также повышению проницаемости вследствие резкого уменьшения его плотности.

Каолиновые глины не так резко снижают механическую прочность глиноцементного камня, делают его плотным, долговечным, непроницаемым и достаточно пластичным. Кроме того, такие глины не вызывают тиксотропного загустевания раствора, однако в меньшей степени, чем монтмориллонит, стабилизируют и облегчают его.

Добавка гидрослюд влияет на физико-механические свойства глиноцементных растворов и камня, так же как и добавка монтмориллонита.

Наличие карбопатов в глинах всегда положительно влияет на свойства глиноцементных растворов. В смеси с цементом эти глины в процессе твердения образуют высокопрочный и водостойчивый камень. Это объясняется тем, что поглощающий комплекс таких глини насыщен ионами кальция, который способствует коагуляции тонкодисперсных частей, в результате чего резко уменьшается удельная поверхность глин и образуется более прочная микроструктура. Кроме того, pH карбонатных глин обычно больше 8, что свидетельствует о наличии щелочной среды, благоприятной для твердения цемента [5].

Наличие в глиноцементных растворах углекислого натрия  $\text{NaCO}_3$  или добавка его в смесь также способствует увеличению прочности глиноцементного камня. Однако содержание в смеси  $\text{NaCO}_3$  не должно превышать 0,5—1,0%. При этом  $\text{NaCO}_3$  не оказывает вредного влияния на физико-механические свойства глиноцементных образцов, а, наоборот, даже полезное, так как  $\text{NaCO}_3$  выполняет роль диспергатора.

В ряде случаев добавки  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  до 10% увеличивают прочность глиноцементного камня в результате образования продуктов типа цемента Сореля [14]. В то же время присутствие в укрепленных грунтах карбонатов или добавки к глиноцементным смесям при их затворении водой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и, в особенности, при избыточном содержании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к конденсированным образованиям гидрохлоралюминатов кальция, магния и бария типа  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Возможны также конденсированные образования гидрохлорокисей типа  $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , способные обволакивать в процессе кристаллизации и уплотнять продукты гидролиза и гидратации цемента в смеси.

Все сказанное выше согласуется с теоретическими положениями об ускорении схватывания цементов, разработанными И. М. Ляминым и А. А. Байковым. Согласно этим положениям для ускорения процесса растворения  $\text{C}_3\text{S}$  необходимо удалять из раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  путем перевода его в малорастворимые в воде соединения. Хлориды (главным образом  $\text{CaCl}_2$ ) — наиболее распространенные ускорители схватывания тампонажных цементов; широко применяется для этих целей  $\text{NaCl}$ , но при затворении цемента морской водой. Практически установлено, что добавка к цементу до 6%  $\text{NaCl}$  действует как ускоритель (аналогично  $\text{CaCl}_2$ ), а добавка свыше 6% — разжижает цементные растворы и замедляет схватывание цементов [14].

Оптимальное количество добавки хлоридов можно уточнить, имея в виду конкретный тип глины. Перед тем как перейти к рассмотрению влияния других солей на физико-механические свойства глиноцементных смесей, заметим, что хлориды способ-

ствуют упрочнению и уплотнение глиноцементного камня даже в тех случаях, когда вызывают замедление схватывания глиноцементных растворов.

Если, как было сказано, карбонаты и хлориды улучшают свойства глиноцементного камня, то сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , напротив, оказывает на глиноцементный камень вредное действие. При содержании в смеси более 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образуется цементная бацилла  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из формулы, образование этого соединения связано с увеличением объема (вследствие присоединения большого количества воды), приводящего к разрушению структуры. Установлено также, что чем дисперснее глина, тем меньший процент содержания в смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  допустим.

Безусловно, вредное действие на формирование структуры глиноцементного камня оказывают органические соединения, но только в том случае, если их поглощающий комплекс находится в ненасыщенном состоянии, а глина имеет кислую реакцию.

### § 3. Регулирование свойств глиноцементных растворов

Свойства глиноцементных растворов регулируют введением в смесь различных добавок. На первое место среди добавок следует поставить известь, вводимую в виде гидрата окиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или в виде кипелки  $\text{CaO}$ . Правильно подобранная добавка извести помогает компенсировать ее убыль в смеси (в результате обменных реакций) и обеспечить лучшие условия твердения цемента. Наиболее активно известь связывает глины монтмориллонитового состава, поэтому необходимо добавлять к гель-цементам известь. Хотя такая добавка значительно улучшает свойства глиноцементного раствора и камня, нужно при подборе количества извести исходить из того, чтобы в затвердевшем материале не оставалось свободной извести, которая может выщелачиваться пластовыми водами, что приводит к увеличению его проницаемости и снижению прочности.

Оптимальное количество  $\text{CaO}$  подбирают двумя способами: эмпирическим и расчетным. Однако расчетный способ требует определения количества свободной извести в цементе, адсорбционной способности глины и ее емкости поглощения. От точности этих определений в значительной степени зависит конечный эффект увеличения прочности глиноцементного камня и его долговечность. Эмпирический способ менее точен, но более прост и вполне пригоден для принципиальной проверки влияния  $\text{CaO}$  на прочность тампонажного камня. Сущность этого способа — прямое определение оптимальной добавки  $\text{CaO}$  по максимальной прочности камня (рис. 38) [20]. Например, оптимальная добавка  $\text{CaO}$  для двух конкретных смесей, как это видно из рис. 38 (кривые 1, 2, 3), составит 6—7% от массы сухих компонентов. Одна-

ко по мере увеличения добавки извести (кривые 4, 5) прочность глиноцементного камня снижается.

Оптимальная добавка извести к гельцементам (6—7%) обеспечивает прирост прочности камня в возрасте 7 сут с 33 до

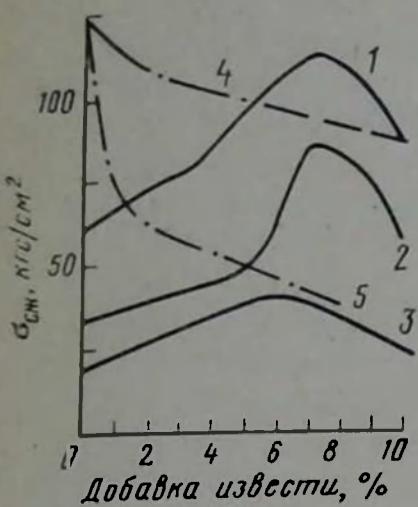


Рис. 38. График зависимости прочности цементоглинистого камня от количества добавляемой извести (70% цемента и 30% глины):

1 — для бентонита при твердении в течение 28 сут; 2 — то же при твердении 7 сут; 3 — то же при твердении 2 сут; 4 и 5 — для мергеля при твердении соответственно 28 и 7 сут

87 кгс/см<sup>2</sup>. В то же время добавка извести к смеси цемента с мергелем не повышает прочности твердеющих образцов, так как мергель обладает в отличие от бентонита меньшей объемной емкостью, содержит больше обменных ионов кальция и является сильно карбонатным и в гораздо меньшей степени диспергирует в воде (см. рис. 38). Отмечая повышение прочности цементобентонитовых образцов, наблюдаемое также и после 90 сут твердения в воздушно-влажной и водной средах (табл. 32), следует

Таблица 32

Изменение прочности глиноцементного камня при одноосном раздавливании при добавлении СаО

Состав твердой фазы, %		CaO, %	CaCl <sub>2</sub> , %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Сроки схватывания, ч—мин		Прочность в кгс/см <sup>2</sup> через 90 сут при твердении	
цемент тампо- нажный	глина бентонито- вая				начало	конец	воздушно- влажном	в воде
60	40	0	2	1,64	7—05	—	16	54
80	20	0	2	1,72	3—40	—	129	170
90	10	0	2	1,84	3—36	6—00	228	248
60	35	5	2	1,66	5—20	—	88	88
80	17	3	2	1,75	4—10	8—10	157	160
90	8,5	1,5	2	1,87	4—05	5—35	298	292

добавить, что введение СаО незначительно сказывается на плотности растворов и практически не изменяет сроков их твердения.

Таблица 33

Влияние добавок CaO и CaCl<sub>2</sub> на прочность глиноцементного камня

Цемент темпонаж- ный, %	Глина каолини- то-гидро- слюдистая, %	CaO, %	CaCl <sub>2</sub> , %	B/T	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут		
						2	7	28
70	30	0	0	0,60	1,74	37	62	116
70	30	7	0	0,68	1,74	48	71	118
70	30	7	3	0,68	1,74	85	135	182

Анализ экспериментальных данных (табл. 33) подтверждает, что эффект от добавки CaO в глиноцементный раствор на основе каолинито-гидрослюдистой глины значительно слабее по сравнению с добавками извести в бентонито-цементный раствор. В связи с этим к глиноцементному раствору из каолинито-гидрослюдистой глины, как показали исследования, следует добавлять CaO обязательно в сочетании с CaCl<sub>2</sub>. Такая комбинация позволяет резко повысить прочность глиноцементного камня, главным образом, вследствие образования при твердении глиноцементного раствора цемента типа Сореля.

При исследовании баланса кальция в твердеющем глиноцементном камне [20] установлено, что изменение содержания Ca(OH)<sub>2</sub> в камне хорошо подтверждает основные особенности взаимодействия с цементами различных глинистых материалов. Применяя смесь цемента с натровыми глинами и в первую очередь с бентонитом, можно значительно улучшить прочностные характеристики глиноцементного камня, компенсируя убыль кальция при твердении добавками в раствор извести. Это в свою очередь позволяет доводить содержание глины в глиноцементном растворе до 60%.

Известь в виде пушонки рекомендуется затворять водой. Можно также добавлять известь к сухой смеси, но при этом смесь должна хорошо перемешиваться. Для сокращения времени подготовки извести для введения в глиноцементные растворы можно рекомендовать известегасилки непрерывного действия, с помощью которых можно быстро приготовить любой объем известкового молока, вводимого в смесь в процессе ее затворения и перемешивания.

Эффективным средством регулирования свойств глиноцементного раствора и камня является также добавление в смесь различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, разжижая гельцементы, улучшают их прокачиваемость. Особенно благоприятно совместное применение добавки ПАВ и электролитов, например CaCl<sub>2</sub>. Наиболее распространенным гидрофильным ПАВ является сульфитспиртовая барда (ССБ), выполняю-

щая в данном случае роль пластификатора для цементных и глиноцементных растворов. Кроме ССБ в качестве пластификатора могут применяться и другие вещества.

Установлено [15, 20], что добавки к воде затворения 0,1—0,2% натровой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и сернокислых эфиров целлюлозы (СЭЦ) резко увеличивают плотность и непроницаемость различных цементных материалов и на 10—15% механическую прочность камня. При этом, что очень важно, разжижая цементные растворы, эти ПАВ уменьшают их водоотдачу. Аналогичные результаты получены при исследовании влияния добавок ССБ и КМЦ на глиноцементные растворы при инъекции их в грунты. Кроме введения указанных добавок качество растворов улучшается при применении цемента весьма тонкого помола или дополнительно домолотого.

Как известно, механическое уплотнение повышает прочность глиноцементного камня. Однако такое уплотнение в затрубном пространстве скважины в настоящее время невозможно вследствие отсутствия удовлетворительных скважинных вибраторов, а также данных о влиянии вибрации на плотность резьбовых соединений труб в обсадной колонне. Следует признать необходимым проведение исследований, которые бы позволили подобрать режимы вибрации, не расстраивающие соединений труб. Это даст возможность уплотнять цемент и глиноцементные смеси в затрубном пространстве и тем самым значительно улучшить качество цементирования скважины.

Таким образом, глиноцементные растворы обладают по сравнению с цементными следующими преимуществами: они более стабильны, характеризуются меньшей усадкой в процессе твердения, имеют меньшую плотность и менее чувствительны к агрессивному воздействию пластовых вод. Кроме того, они образуют более пластичный, чем чисто цементные растворы, камень, который обладает лучшей адгезией по отношению к глинистым породам.

Основной недостаток глиноцементных растворов — пониженная прочность образуемого камня, что ограничивает область их применения. Однако установленные оптимальные соотношения глины и цемента позволяют получить камень с механической прочностью, соответствующей требованиям ГОСТ на тампонажный цемент. Нежелательными свойствами глиноцементных растворов является их способность к быстрому загустеванию, что может потребовать применения специальных добавок.

Свойства глиноцементных растворов и образуемого ими камня можно регулировать с помощью добавок таких материалов и реагентов, как ПАВ, известь, хлористый кальций, жидкое стекло и инертные наполнители. Улучшению физико-механических свойств раствора и камня способствует применение цементов тонкого помола и соответствующего способа введения глины в цементный раствор.

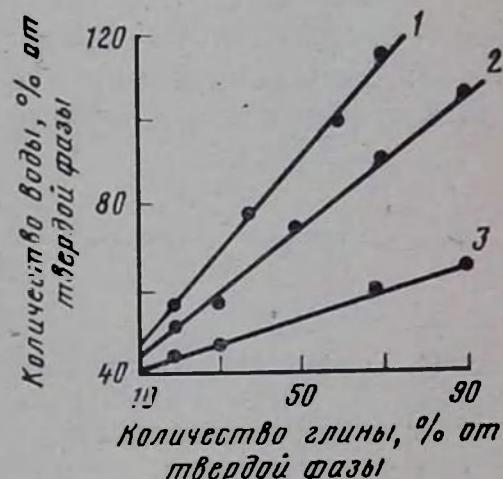
#### § 4. Физико-механические свойства глиноцементных растворов

Наиболее важные характеристики глиноцементных растворов: водотвердые ( $B/T$ ) отношения компонентов смеси, сроки твердения и водоотдача.

Водотвердые отношения глиноцементных растворов обусловлены следующими основными свойствами глинистой компоненты: способностью к самопроизвольному диспергированию в воде, емкостью поглощения и составом обменных катионов, подвижностью кристаллической решетки. От этих свойств в значительной степени зависят такие характеристики глинистых пород, как величина набухания в воде и водоудерживающая способность, которые в свою очередь влияют на количество воды, необходимое для затворения смеси. Например (рис. 39), добавление к цемен-

Рис. 39. График зависимости воды затворения от содержания глины в смеси:

1 — для монтмориллонитовой глины; 2 — для каолинито-гидрослюдистой глины; 3 — для мергеля



ту каждого 10% бентонита требует (при условии постоянства растекаемости) увеличения воды затворения на 12—15%; каолинито-гидрослюдистой глины — на 8%; мергеля — на 6%. При этом каждые 10% бентонита снижают плотность раствора на 10—12%, каолинито-гидрослюдистой глины — на 8—10% и мергеля — на 5—6%.

Таким образом, изменение плотности глиноцементного раствора связано с ростом водотвердого отношения при увеличении количества глины в смеси. Однаковая добавка различных глин по-разному влияет на изменение водотвердого отношения и каждой глине соответствует свой отрезок общей для всех глин кривой зависимости  $B/T$  от количества глины в смеси: наибольший — для бентонита и соответственно наименьший — для мергеля (рис. 40). Расход цемента на 1 м<sup>3</sup> раствора для смесей с соотношением цемент: глина, равным единице, составляет для перечисленных глин соответственно 25, 31 и 34%.

Для растворов с соотношением цемент: глина, равным 2,33, расход цемента уменьшается в среднем на 50%. Следует отметить, что расход цемента и сухих материалов (в сумме) на 1 м<sup>3</sup> раствора зависит также от количества и типа глины в смеси

(рис. 41). Очевидно, чем меньше содержание в глине собственно глинистой фракции, тем меньше расход сухих материалов. Таким образом,  $B/T$  и связанные с ним параметры глиноцементных растворов зависят главным образом от типа и количества глины в смеси. При этом все другие особенности глины и даже плотность имеют второстепенное значение. Кроме того, использо-

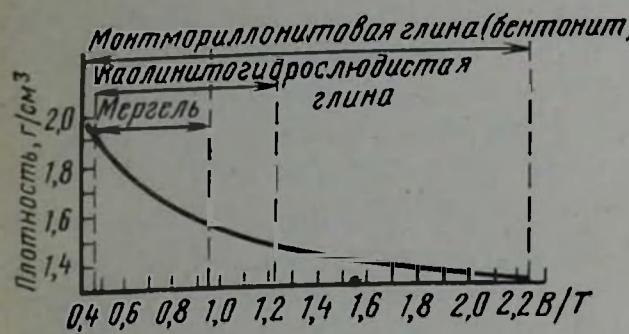


Рис. 40. График зависимости удельной массы глиноцементных растворов от водотвердого отношения

вание глиноцементных растворов позволяет значительно снизить стоимость цементировочных работ в скважинах.

При цементировании нефтяных скважин цементно-глинистыми растворами и в первую очередь гельцементными замечено, что

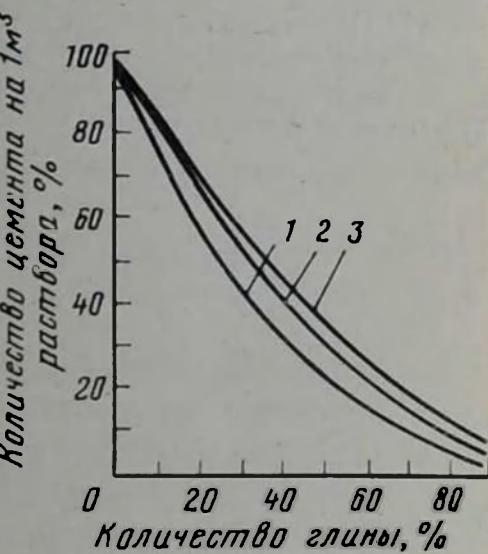


Рис. 41. График зависимости расхода сухих материалов (глина — цемент) на 1 м<sup>3</sup> раствора от массы и типа глины:

1 — бентонит огланлинский; 2 — каолинито-гидрослюдистая биклянская глина; 3 — мергель

благодаря введению глины ускоряется схватывание растворов в особенности по сравнению с цементными смесями, имеющими  $B/T=0,5$ . Кроме того, добавка любой глины в количестве до 30% от веса сухих компонентов не влияет на время окончания схватывания. В ряде случаев это справедливо и для смесей, содержащих 40% глины (табл. 34) [20]. Следует учитывать и тот факт, что на сроки твердения глиноцементных смесей влияет также и способ введения глины (табл. 35) [20].

Приведенные данные подтверждают, что, во-первых, введение в раствор глинистой суспензии во всех случаях ускоряет его схватывание, во-вторых, по сравнению с цементными растворами у смесей, содержащих 20 и 40% глины, начало схватывания ускоряется. Сам по себе это факт мало о чём говорит, так как сроки твердения, особенно при определении по методу Вика, мо-

таблица 34  
Влияние количества и типа глины в смеси на сроки схватывания глиноцементных растворов

Глина	Состав твердой фазы, %			Сроки схватывания, ч-мин	
	типа	количество	цемент	начало	конец
Монтмориллонитовая (огланлинская)	0	100	0,40	5—10	8—35
	0	100	0,50	8—00	9—25
	10	90	0,51	6—00	8—05
	20	80	0,65	6—10	9—15
	30	70	0,77	4—15	9—35
	40	60	0,88	6—25	27—35
	50	50	1,15	6—10	27—10
	60	40	1,28	6—35	28—55
	70	30	1,56	8—20	—
Каолинито-гидрослюдистая (биклянская)	80	20	1,83	8—25	92—00
	10	90	0,46	6—45	9—05
	20	80	0,53	5—40	7—45
	30	70	0,62	7—00	—
	40	60	0,70	7—10	—
	50	50	0,77	9—25	—
	60	40	0,91	7—00	—
	70	30	0,98	6—19	22—45
	10	90	0,46	6—40	9—00
Каолиновая (просяновская)	20	80	0,50	5—20	8—00
	30	70	0,56	5—00	9—30
	40	60	0,60	7—00	14—15
	50	50	0,67	9—00	20—30
	30	70	0,56	6—20	9—15
Мергель	60	40	0,70	7—30	26—30
	30	70	0,56	6—20	9—15

Примечание. Цемент тампонажный.

Таблица 35

Зависимость скорости схватывания глиноцементных растворов от способа введения глины

Состав твердой фазы, %	Сроки схватывания, ч/мин			Способ введения глины	
	цемент тампонажный	глина бентонитовая	$B/T$		
100	0	0,40	3—10	4—50	—
100	0	0,40	3—40	4—50	Сухой
90	10	0,49	6—00	8—00	Мокрый
90	10	0,49	4—45	7—00	Сухой
80	20	0,64	6—00	9—15	Мокрый
80	20	0,64	3—15	9—20	Сухой
70	30	0,86	6—55	9—20	Мокрый
70	30	0,86	4—50	9—20	Сухой
60	40	0,93	8—00	9—20	Мокрый
60	40	0,93	2—35	9—20	Сухой

гут колебаться от множества второстепенных факторов, таких, как равномерность перемешивания раствора, и многих других, носящих случайный характер.

Однако литературные и приведенные выше данные указывают на ускорение начала схватывания цементных растворов при введении глины. Это объясняется тиксотропным загустеванием вводимой в раствор глины и отчасти ее водоудерживающей способностью, т. е. ускоренным образованием коагуляционной структуры не за счет цементной, а за счет глинистой составляющей. Конец схватывания глиноцементных растворов, как правило, отодвигается и тем дальше, чем больше в смеси глинистой фракции. В связи с этим большое значение имеет способность глины к самопроизвольному диспергированию. Таким образом, добавление глины к цементным растворам в ряде случаев создает эффект ускорения начала схватывания вследствие тиксотропного загустевания глины, но требует дополнительного количества воды затворения, вследствие чего начало схватывания цемента несколько замедляется.

Одна из важных технологических характеристик цементных растворов — их водоотдача. В СССР этот параметр не стандартизован и определяется методами, разработанными для глинистых растворов, с выражением величины водоотдачи в  $\text{см}^3$  за 30 мин. Однако для этой цели гораздо удобнее определять величины относительной потери воды  $\Delta W$  (%), относительной потери объема  $\Delta V$  (%) и конечное  $B/T$  растворов.  $\Delta \tilde{W}$  позволяет определять конечное водоцементное  $B/C$  (для цементных растворов) и водотвердое  $B/T$  (для глиноцементных растворов) отношения [20].

Пользуясь величиной  $\Delta V$ , можно учитывать недоподъем раствора  $H_{\text{нед}}$  в кольцевом пространстве скважины вследствие его водоотдачи по следующей формуле [20]:

$$H_{\text{нед}} = \frac{\Delta VH}{100} = 0,01\Delta H,$$

где  $H$  — расчетная высота подъема раствора за трубами.

Относительная потеря объема раствора  $\Delta V$  (%) равна:

$$\Delta V = \frac{100W}{V_{\text{исх}}} = \frac{100W}{120} = \frac{5}{6}W, \quad (19)$$

где  $V_{\text{исх}} = 120 \text{ см}^3$  (для прибора ВМ-6);  $W$  — объем фильтрата,  $\text{см}^3$ .

Если при этом принять  $K = 1,2$  — коэффициент, учитывающий время перемешивания  $T = 40$  мин и давление  $p = 5,0 \text{ МПа}$ , то величина недоподъема раствора в затрубном пространстве скважины выразится формулой:

$$H_{\text{нед}} = \frac{1,2\Delta VH}{100}. \quad (20)$$

Так, для глиноцементной смеси с  $\Delta V = 13\%$  величина недоподъема  $H_{нед}$  в затрубном пространстве скважины при расчетной высоте подъема раствора  $H = 800$  м будет равна

$$H_{нед} = \frac{1,2\Delta VH}{100} = 0,012 \cdot 13 \cdot 800 = 124,8 \text{ м}$$

Относительная потеря воды в растворе (%) равна:

$$\Delta W = \frac{100W}{W_{исх}}, \quad (21)$$

где  $W_{исх}$  — исходное содержание воды в растворе — находится по формуле

$$W_{исх} = p - \frac{p}{1 + B/T}, \quad (22)$$

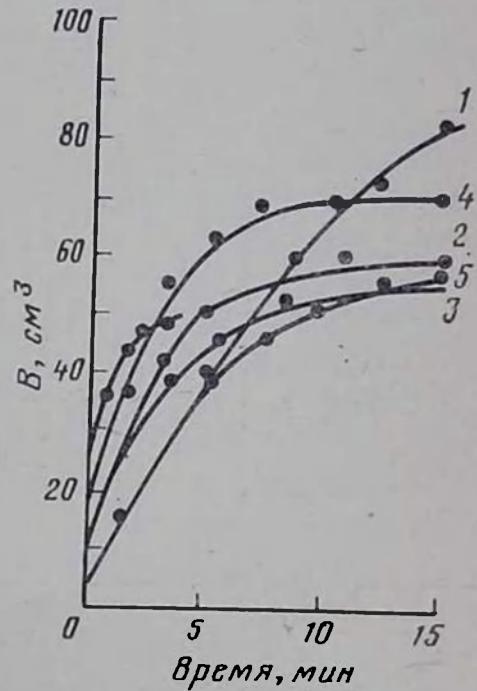
где  $p$  — масса пробы, г.

Применяя на практике подобные расчеты, можно более точно учитывать количество тампонажной смеси, необходимой для цементирования скважин.

Не рассматривая подробно кинетику водоотдачи глиноцементных растворов (рис. 42), приготовленных из каолинито-гид-

Рис. 42. График водоотдачи глиноцементных растворов:

№ смеси	Состав смеси, %			B/T
	цемент	глина	песок	
1	30	50	20	0,83
2	30	35	35	0,60
3	30	35	35	0,57
4	50	35	25	0,52
5	60	30	10	0,56
6	100	0	0	0,40



рослюдистых глин и здолбуновского тампонажного цемента, следует отметить, что за исключением смеси № 3 все остальные имеют более высокую водоотдачу по сравнению с цементными растворами. Кроме того, можно заметить, что водоотдача увеличивается с уменьшением доли глины в составе раствора (за исключением аномально высокой водоотдачи смеси № 1).

Другой особенностью сравниваемых растворов является увеличение скорости их водоотдачи с увеличением количества песка

в них. Тот факт, что абсолютная величина водоотдачи цементо-песчаного раствора оказалась минимальной, объясняется минимальным исходным  $B/T$ . Кроме того, по скорости водоотдачи этот раствор ближе других к цементному. Как видно из рис. 42, последний отдал избыточную воду в течение первых 5 мин. Анализ данных табл. 36 [20] позволил сделать следующие выводы.

**Таблица 36**

Водоотдача глиноцементных растворов

Состав твердой фазы, %			$B/T$	Водоотдача, см <sup>3</sup> /мин	Рас текае- мость, см	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$B/T$ конечное	Относительная потеря объема, %	Относитель- ная потеря воды, %	
глина	коля- чество	цемент								песок
Монтмориллонитовая (оглан- линская)	30	40	30	0,66	81/15	17	1,71	0,34	32,40	47,80
	30	70	—	0,74	84/10	17	1,65	0,52	33,60	48,00
	20	60	20	0,54	70/10	13	1,82	0,30	28,00	46,60
	50	40	10	0,80	72/20	17	1,45	—	27,80	39,70
	50	30	20	0,66	61/10	13	1,63	—	27,40	37,00
	50	20	30	0,50	55/10	9	1,81	—	24,80	12,80
	50	50	—	1,16	72/20	17	1,45	—	28,80	38,60
	60	40	—	1,19	78/20	15	1,46	0,73	31,20	39,20
	60	40	—	0,85	76/15	13	1,59	0,49	30,40	43,50
	30	40	30	0,55	72/30	11	1,83	0,30	28,80	45,20
10	50	40	0,39	42/15	10	1,96	—	23,20	41,80	
Каолинито-гидрослюдистая (биклянская)	0	50	50	0,24	46/15	6	2,34	—	24,20	64,40
	30	50	20	0,50	60/15	11	1,82	—	24,40	38,30
	50	50	—	0,76	70/20	14	1,64	—	28,80	40,80
Каолиновая (просяновская)	—	50	50	0,20	53/15	10	2,10	—	—	—
	30	50	20	0,48	63/15	11	1,85	—	—	—
	50	50	—	0,70	70/15	14	1,60	—	—	—
Мергель	10	50	40	0,45	56/15	12	1,90	—	—	—
	60	40	—	1,25	112/30	12	1,47	0,57	44,90	55,00
	30	40	30	0,76	92/25	12	1,67	0,43	30,20	42,20
	30	70	—	0,60	74/10	16	1,80	0,33	29,60	45,00
	50	50	—	0,80	85/20	12	1,56	—	36,30	18,10
	30	50	20	0,70	79/15	11	1,70	—	43,70	62,00
	10	50	40	0,40	60/15	11	1,97	—	20,00	52,70

1. Водоотдача глиноцементных растворов не меньше, чем цементных, но происходит со значительно меньшей скоростью.

2. Относительная потеря воды у глиноцементных растворов меньше, чем у цементных, а конечное  $B/T$  больше и обычно не ниже 0,45, что благоприятно для твердения цемента.

3. Водоотдача увеличивается с уменьшением количества глины в смеси и повышением количества песка.

4. Расчеты, проведенные на основании определений водоотдачи цементных и глиноцементных растворов, показывают, что только вследствие потери воды в результате водоотдачи недо-

вольем раствора в затрубном пространстве может составлять метров.

5. Выражение водоотдачи в  $\text{см}^3/\text{мин}$  неудобно для сопоставления свойств растворов. Для практических целей рационально использовать величины относительной потери воды и объема раствора с указанием времени фильтрации.

## 5. Микростроение и физико-механические свойства глиноцементного камня

Глиноцементный камень — это затвердевшая смесь из продуктов гидратации и гидролиза цементных частиц, а также грунто-вой составляющей. Агрегируя наиболее тонкодисперсную часть рунта, продукты гидратации и гидролиза в процессе твердения образуют прочную необратимую кристаллизационную структуру.

На основании электронно-микроскопических исследований микростроения глиноцементного камня выделяют контакты двух типов — фазовые и точечные.

Фазовые контакты образуют структуры врастания и нарастания; срастания и прорастания; сложные (комбинированные) структуры — друзы или дендритообразные сростки [14]. Точечные контакты между частицами обуславливают образование агрегативной структуры [14].

Микростроение грунтоцементного камня из каолиновой глины характеризуется сотовой текстурой и агрегативной микроструктурой. Причем в большинстве случаев наблюдается слабая ориентация каолинитовых частиц и новообразований [14].

Микростроение глиноцементного камня из монтмориллонитовой глины обусловлено агрегативной структурой, большой пористостью и беспорядочной текстурой [14].

Рассмотрим наиболее важные характеристики глиноцементного камня: сцепление с породами, усадку, водопроницаемость, прочностные свойства, коррозионную устойчивость в агрессивных средах, от которых в первую очередь зависит качество цементирования.

Практикой и многочисленными исследованиями установлено, что затвердевший цемент образует хороший контакт с металлами и различными горными породами, кроме глин. Последнее является одной из основных причин низкого качества разобщения пластов. Лабораторные опыты по определению силы сцепления глиноцементных образцов с глинами заключаются в выдавливании с помощью пресса цементных или глиноцементных стержней, отлитых в трубках из прессованного бентонита [20]. Диаметр стержней составляет 12 мм, а наружный диаметр глинистых трубок 30 мм. При выдавливании стержней из чистого цемента отмечается только сдвиг стрелки манометра, после чего обычно стержень, расслоившийся на отдельные диски, свободно извлекается.

При испытании глиноцементного камня (70% тампонажного цемента, 30% каолинито-гидрослюдистого биклянского порошка  $B/T=0,54$ ) давление составляет 0,07—0,3 МПа. Аналогичная смесь на базе суглинка показывает максимальное давление при нарушении контакта 0,2—0,9 МПа. Как видно, методика определения адгезионной способности глиноцементного камня по отношению к глинам до настоящего времени отработана недостаточно. Однако имеющиеся данные свидетельствуют о том, что глиноцементный камень образует сцепление с глинами, чем выгодно отличается от цементного. Образованию контакта в данном случае способствует меньшая усадка глиноцементного раствора по сравнению с цементным в процессе твердения. Это объясняется во-первых, меньшим количеством цемента, во-вторых, наличием песка и, в-третьих, частичной или полной компенсацией усадки вследствие набухания глин.

Таблица 37

Усадка цементных и глиноцементных растворов

Состав твердой фазы, %		$B/T$	Усадка линейная		Время усадки, ч
глина	цемент		мм	%	
типа	количество				
Монтмориллонитовая (огланлинская)	0	100	0,40	3,56	2,20
	30	70	0,80	1,50	0,94
	50	50	1,30	0,83	0,52
	60	40	1,40	0,98	0,61
Каолинито-гидрослюдистая (биклянская)	30	70	0,60	0,96	0,60
	60	40	1,00	1,31	0,82
	70	30	1,10	1,30	0,81

Примечание. Цемент тампонажный.

Некоторые данные (табл. 37) об усадке цементного и глиноцементного камня получены на усовершенствованном приборе конструкции Г. Г. Зуйкова, предложившего для этой цели измерять усадку твердеющих образцов непосредственно в процессе их твердения с использованием индикаторов линейных перемещений часового типа. Полученные результаты показывают, что глиноцементные образцы по сравнению с контрольными цементными дают значительно меньшую усадку (в среднем в 3 раза). Кроме того, усадка растворов на базе каолинито-гидрослюдистой глины несколько выше, чем на базе бентонита, что, по-видимому, связано с различной способностью этих глин к набуханию.

Водопроницаемость образцов из глиноцементного камня определяли в различные сроки: через 7—30 сут твердения в различных средах при перепаде давлений  $\Delta p=1,0$  МПа и через 4—6 мес при  $\Delta p=3,3$  МПа. По результатам испытаний образцов,

аблица 38

Водопроницаемость глиноцементного камня при  
 $\Delta p=1,0$  МПа

Состав твердой фазы, %				$\text{CaCl}_2$ , %	$B/T$	Глотность, г/см <sup>3</sup>	Расгекаемость, см	Водопроницаемость, мД
глина	количество	цемент	песок					
тип	количество	цемент	песок	$\text{CaCl}_2$ , %	$B/T$	Глотность, г/см <sup>3</sup>	Расгекаемость, см	Водопроницаемость, мД
Каолинито-гидрослюдистая (биклянская)	33,3	33,3	33,4	1	0,61	1,76	16	0,065
	33,3	33,3	33,4	3	0,53	1,78	17	0,052
	33,3	33,3	33,4	—	0,55	1,76	16	0,042
	30,0	40,0	30,0	2	0,55	1,78	17	0,044
	40,0	40,0	20,0	2	0,63	1,72	16	0,119
	20,0	40,0	40,0	2	0,44	1,90	16	0,043
	25,0	50,0	25,0	2	0,50	1,89	16	0,056
	30,0	70,0	—	2	0,67	1,71	16	0,064
	15,0	70,0	15,0	2	0,48	1,90	16	0,136
	33,3	33,3	33,4	2	0,63	1,70	17	0,067
Монтмориллонитовая (огланлинская)	25,0	50,0	25,0	2	0,57	1,79	16	0,470
	15,0	60,0	25,0	2	0,40	2,08	16	0,118
	15,0	70,0	15,0	—	0,54	1,87	16	0,330
	33,3	33,3	33,4	2	0,68	1,82	16	0,011
Мергель	25,0	50,0	25,0	2	0,48	1,92	16	0,027
	15,0	70,0	15,0	—	0,48	1,95	16	0,486
	15,0	70,0	15,0	—	0,42	1,92	16	0,360

тверdevших в воде (табл. 38), можно установить, что проницаемость самых различных по составу и соотношению компонентов глиноцементных смесей низка и находится в пределах проницаемости цементного камня. Никакой связи проницаемости с составом глиноцементного камня по данным табл. 38 установить нельзя [20].

При исследовании глиноцементного камня на водопроницаемость при  $\Delta p=3,3$  МПа после длительного твердения в течение 4—6 мес в различных средах отмечено, что большая часть образцов оказалась совершенно непроницаемой (табл. 39) [20]. Остальные показали крайне низкую проницаемость (от 0,017 до 0,030 мД). При оценке полученных результатов необходимо учитывать, что данные смеси не содержат регулирующих добавок, с помощью которых можно улучшить их свойства. Однако и в этих случаях глиноцементные камни не уступают по проницаемости цементным и в связи с этим могут использоваться при цементировании скважин наравне с цементными растворами.

В настоящее время часто практикуется комплексное цементирование промежуточных и эксплуатационных колонн высокопрочными цементами — нижней части и смесями с пониженней прочностью — лежащих выше интервалов. Однако широкое применение глин в смеси с вяжущими материалами при цементиро-

Таблица 39

Водопроницаемость глиноцементного камня при  
 $\Delta p = 3,3 \text{ МПа}$

Состав твердой фазы, %				ВИТ	Возраст образцов, сут	Проницаемость, мд		
глина	количество	цемент	песок			в водопроводной воде	в 10%-ном растворе NaCl	в 10%-ном растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4$
Монтмориллонитовая (огланлинская)	33,3	33,3	33,4	0,50	147	0,000	0,000	0,000
	50,0	50,0	—	0,72	137	0,000	0,000	0,000
	30,0	70,0	—	0,66	122	0,030	0,030	0,220
	30,0	70,0	—	0,66	1,24	0,000	0,000	0,000
	50,0	50,0	—	0,86	146	0,030	0,040	0,390
	30,0	70,0	—	0,79	146	0,000	0,000	0,000
Мергель	33,3	33,3	33,4	0,56	144	0,017	0,090	0,010
	70,0	30,0	—	0,90	144	0,000	0,000	0,000
	60,0	40,0	—	0,83	157	0,000	0,000	0,000
	50,0	50,0	—	0,81	146	0,000	0,070	0,000
	30,0	70,0	—	0,66	143	0,000	0,000	0,000

вании скважин сдерживается, с одной стороны, высокими требованиями к прочности цементного камня, предусмотренными ГОСТ 1581—78 на тампонажные цементы, а с другой, — недостаточным вниманием со стороны буровиков к особенностям глин различных типов и изучению их взаимодействия с цементом. В связи с этим, а также исходя из требований ГОСТ, проведенные исследования по подбору рецептуры глиноцементных растворов со стандартной прочностью (для «холодных» скважин 27 кгс/см<sup>2</sup> при изгибе в возрасте 2 сут) показали, что такие смеси должны иметь в своем составе не более 12,5% коллоидной глинистой фракции и не менее 30% песка [20].

Смеси с меньшим количеством грунта соответственно будут иметь и более высокие прочностные характеристики (табл. 40) [20]. Для обеспечения схватывания и последующего нарастания прочности глиноцементного камня предельное содержание бентонита в смеси не должно превышать 60%, прочих глин 70% от массы сухих компонентов. Однако прочностные показатели глиноцементных растворов зависят не только от количественного соотношения компонентов в смеси (рис. 43), но и от типа используемой глины.

Как видно из табл. 40, образцы, содержащие бентонит, отличаются наименьшей прочностью по сравнению с образцами, приготовленными из других глин. Аналогичная зависимость по прочности сохраняется и для трехкомпонентных смесей, содержащих кроме глины и цемента песок. Этот факт хорошо подтверждает высокую активность собственно глинистой фракции и то, что

Таблица 40

## Характеристика глиноцементных растворов и камня

Состав твердой фазы, %			Растекаемость, см	$B/T$	Сроки схватывания, ч—мин		Прочность при одноосном раздавливании через 28 сут в кгс/см <sup>2</sup> при твердении				
глина	цемент	начало			конец		воздушно-влажном	в воде			
типа	количество	цемент					на изгиб	на раздавливание	на изгиб	на раздавливание	
Монтмориллонитовая (махарадзевская)	10	90	16	0,46	1,94	2—10	4—05	49	265	64	334
	20	80	16	0,55	1,83	4—05	5—25	48	163	27	224
	30	70	16	0,76	1,68	6—05	10—05	25	65	56	87
	40	60	17	0,81	1,64	7—00	10—35	14	42	18	59
	50	50	16	0,92	1,61	6—40	11—35	10	20	5	26
	60	40	17	1,05	1,54	7—25	25—10	3	9	3	11
	70	30	17	1,17	1,48	8—55	46—45	3	5	2	9
	80	20	16	1,39	1,44	9—40	118—50	Образцы не затвердели			
	90	10	16	2,15	1,34	—	—	To же			
Каолинито-гидрослюдистая (биклянская)	10	90	17	0,44	1,96	2—40	3—20	69	378	60	399
	30	70	17	0,58	1,78	3—45	6—20	33	130	39	172
	50	50	16	0,72	1,65	7—00	10—10	7	35	10	56
	70	30	17	0,95	1,58	3—15	3—30	0	0	3	13
								Образцы не затвердели			

Примечание. Добавка СаСl, во всех смесях составляет 2%.

именно она определяет при прочих равных условиях прочность глиноцементного камня (рис. 44) [20].

В грунтоцементных смесях предельное количество грунта может составлять 80%, в том числе глинистой фракции не более 10%, пылеватой — не более 20% и песка 50%. Применение таких растворов экономично, но они имеют плотность не менее 1,75 г/см<sup>3</sup>. При  $B/T=0,45$  смесь такого состава, где глинистая составляющая представлена каолинито-гидрослюдистым (биклянским) глинопорошком и песком, развивает к 48 ч твердения прочность  $\sigma_{изг}=7$  кгс/см<sup>2</sup>.

Исследованные глиноцементные растворы, содержащие мергель, уступают по прочности образуемого камня растворам на базе каолинито-гидрослюдистых глин. По-видимому, пониженную прочность цементных образцов с добавкой мергеля можно отнести за счет повышенного содержания в них неактивной пылеватой фракции, а также сульфатов. Как видно из табл. 40, глиноцементные растворы, содержащие 30% и более цемента, способны длительное время увеличивать прочность камня, которая зависит в данном случае от количества глины в смеси (см. рис. 44) [20]. Причем скорость нарастания прочности уменьшается для смесей с содержанием глины более 50%. На участке, со-

ответствующем содержанию глины 50% и менее, отмечается постоянство скорости нарастания прочности твердеющего камня.

Следует отметить также и влияние среды на прочностные характеристики глиноцементного камня (рис. 45) [20]. Например, при твердении в воде прочность глиноцементного камня повышается.

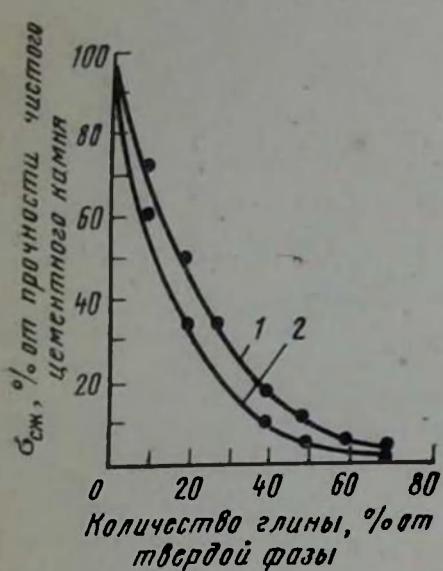


Рис. 43. График зависимости прочности глиноцементных образцов от содержания глины в смеси (время твердения 28 сут):

1 — каолинито-гидрослюдистая глина; 2 — монтмориллонитовая глина

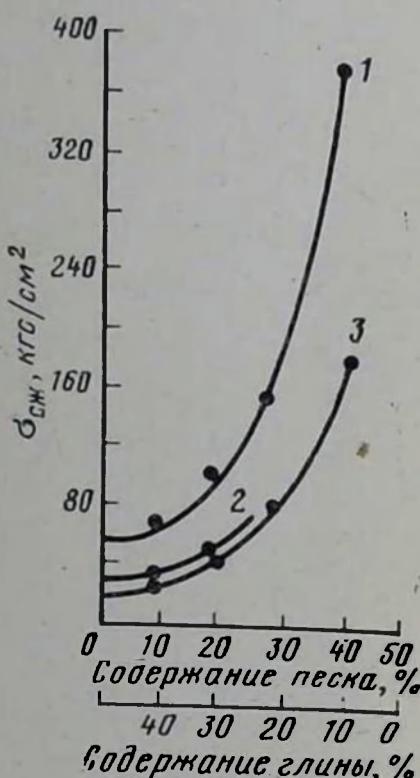


Рис. 44. График зависимости прочности глиноцементного камня от содержания песка в смеси (50% цемента и 50% глины и песка) (при времени твердения 28 сут):

1 — каолинито-гидрослюдистая глина; 2 — мергель; 3 — монтмориллонитовая глина

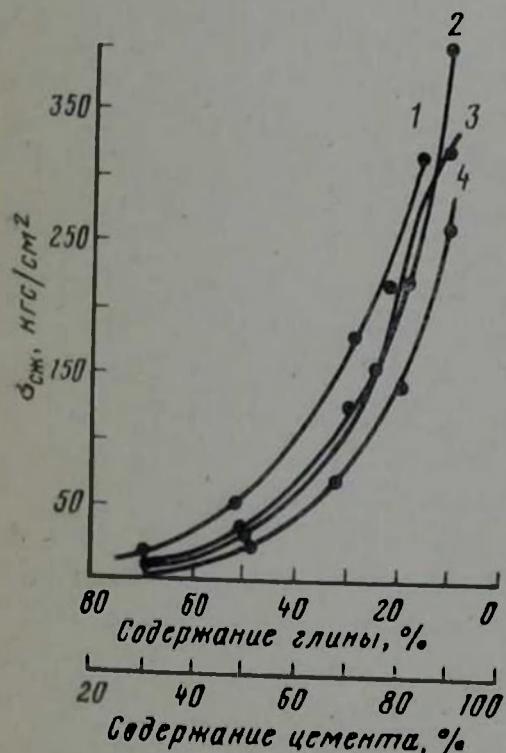


Рис. 45. График зависимости прочности глиноцементного камня от среды хранения (время хранения 28 сут). Глина каолинито-гидрослюдистая:

1 — воздушно-сухое хранение; 2 — хранение в водопроводной воде (с добавкой мергеля).

Глина монтмориллонитовая:

3 — воздушно-сухое хранение; 4 — хранение в воде.

шается несколько медленнее, чем в воздушно-сухой среде. В табл. 41 [20] приведены данные, показывающие зависимость

Таблица 41

Зависимость прочности глиноцементного камня от среды хранения

Состав твердой фазы, %				Прочность при раздавливании в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут					
глина		цемент	песок	28		60		90	
тип	количество			воздушно-важная среда	вода	воздушно-важная среда	вода	воздушно-важная среда	вода
Каолинито-гидрослюдистая (биклянская)	25	50	25	81	78	123	123	131	171
	30	60	10	81	65	87	97	104	104
	30	40	30	39	24	74	52	—	—
Монтмориллонитовая (мзхарадзевская)	30	70	0	65	55	42	80	—	—
	0	40	60	330	350	408	437	—	—
Мергель	30	70	0	94	113	162	168	—	—

прочности глиноцементного камня от среды хранения. Особенностью глиноцементных растворов, как и цемента, является то, что в большинстве случаев в течение первого месяца твердения они снижают прочность при изгибе. По-видимому, этот факт объясняется закономерным понижением пластичности и характерной, например, для цементного камня хрупкостью в процессе твердения. У глиноцементных образцов на основе осолоненных глин это явление вообще не отмечается или встречается редко.

Глиноцементные растворы, содержащие полиминеральные глины, образуют более прочный камень, чем растворы на основе мономинеральных глин (табл. 42) [20]. Прочностные показатели глиноцементных смесей могут быть значительно улучшены,

Таблица 42

Прочность глиноцементного камня на основе мономинеральных глин

Тип глины	В/Т	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут			
			2		7	
			на изгиб	на раздавливание	на изгиб	на раздавливание
Каолинит (просяновский)	1,01	1,59	10	19	15	27
Монотермит (чесовъярский)	0,96	1,66	5	10	12	26
Монтмориллонит	1,38	1,46	3	8	—	—
Исходный цемент	0,40	2,03	59	251	68	264

особенно при использовании монтмориллонитовых глин и бескарбонатных грунтов. Так, при добавке CaO в раствор, состоящий из 30% бентонита и 70% цемента, был получен прирост прочности в 100–110% с некоторым ускорением схватывания. Совместная добавка CaO (в виде кипелки) и CaCl<sub>2</sub> (3%) увеличивает этот прирост до 120%. Причем оптимальная добавка CaO, подобранная эмпирически, составляет 7% от массы бентонита.

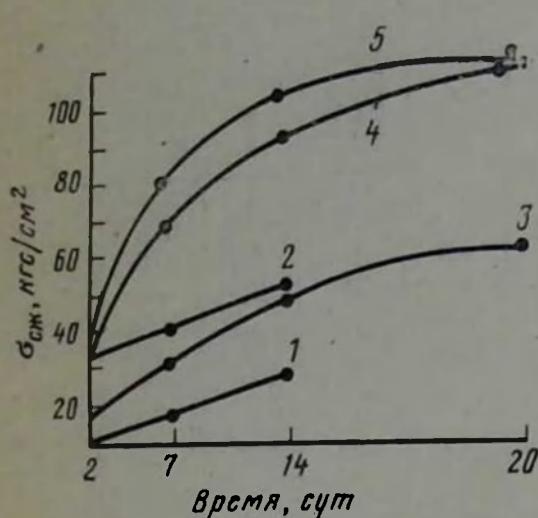


Рис. 46. Графики прочности на сжатие цементных и глиноцементных образцов:

№ смеси	Содержание, %	
	цемент	бентонит
1	60	40
2	80	20
3	70	30
4	70	30 (7% CaO)
5	70	30 (3% CaCl <sub>2</sub> ) 7CaO

Для аналогичных смесей с бескарбонатной каолинито-гидрослюдистой глиной прирост прочности от добавки извести составляет 60% (рис. 46) [20]. Из сказанного следует, что добавка извести к бентонито-цементным смесям обязательна, так как она не только вдвое повышает прочность камня, но и обеспечивает его долговечность. Изменение плотности растворов при этом не превышает 0,02 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, глиноцементные растворы в зависимости от марки цемента, типа глины и их соотношения в смеси могут образовывать камень с любой заданной прочностью. Причем глиноцементные растворы на базе полиминеральных глин образуют более прочный камень, чем на базе мономинеральных глин.

Об устойчивости глиноцементного камня против коррозии можно судить по изменению прочности кубиков размером 2×2×2 см в растворах NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эти растворы выбраны в связи с тем, что в скважинах чаще других встречаются хлоридные и сульфатные воды. Для ускорения испытаний использованы 10%-ные растворы указанных солей, которые заменяли через каждые 7 сут. Максимальный срок твердения образцов 60 сут обусловлен тем, что наиболее сильная коррозия (сульфатная) проявляется обычно в полной мере к этому времени. Результаты исследования (табл. 43) показывают, что глиноцементные растворы в любых средах наращивают механическую прочность. Исключение составляют глиноцементные растворы на базе каолинито-гидрослюдистых глин, которые при содержании

таблица 43

## коррозионная устойчивость глиноцементного камня

типа	количество	Состав твердой фазы, %			$B/T$	Прочность на раздавливание в кгс/см <sup>2</sup> в течение, сут						
		глина	цемент	песок		воздушно-влажная среда	водопроводная вода	10%-ный $\text{NaCl}$	10%-ный $\text{Na}_2\text{SO}_4$	воздушно-влажная среда	водопроводная вода	10%-ный $\text{NaCl}$
Каолинито-гидрослюдистая (биклянская)	—	100	—	0,40	2	—	—	—	—	370	—	—
	25	50	25	0,51	81	78	81	130	123	123	110	130
	—	50	50	0,25	336	405	288	318	311	454	337	449
	30	40	30	0,57	39	84	32	39	75	52	62	55
	30	40	30	0,55	42	36	42	42	104	62	58	62
	—	40	60	0,22	330	350	236	285	408	437	259	311
	60	40	—	0,12	3	3	2	6	8	6	5	9
	60	40	—	0,13	6	5	3	5	9	5	3	4
	30	60	10	0,59	84	86	75	80	110	91	113	62
	30	60	10	0,55	88	83	74	106	174	187	126	106
Монтмориллонитовая (махарадзевская)	20	60	20	0,50	162	143	123	159	91	49	49	65
	30	70	—	0,62	126	107	97	113	84	102	94	159
	60	40	—	0,12	3	3	2	6	8	6	5	9
	30	40	30	0,66	29	29	23	36	—	—	—	—
	30	70	—	0,74	65	55	49	120	42	80	45	94
	60	40	—	0,85	7	13	17	2	17	17	20	—
Мергель	20	60	20	0,54	104	91	81	126	—	—	—	—
	22	70	8	0,71	—	—	—	—	55	91	49	88
	60	40	—	0,13	6	5	3	5	8	5	3	4
	60	40	—	0,13	6	5	3	5	8	5	3	4
	30	40	30	0,76	26	16	19	29	42	26	23	29
	30	70	—	0,60	94	113	88	113	162	169	126	206
	30	70	—	0,57	—	—	—	—	149	156	143	185
Глиноземистый	25	70	5	0,65	—	—	—	—	123	58	45	71
	20	60	20	0,65	77	69	46	82	502	391	196	359

глины более 30% разрушаются или снижают прочность в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Причины разрушения образцов объясняются образованием в порах сульфосоединений. Кроме того, конечные продукты реакций взаимодействия материала образцов с раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , присоединяя большое количество воды, обладают значительно большим объемом, чем исходные. По этой причине наблюдается даже увеличение механической прочности образцов. Однако, если активность материала на этом исчерпана, дальнейшее образование сульфогидратов приводит к распаду образцов, так как они не выдерживают внутренних напряжений.

Как видно из табл. 43, практически все образцы имеют в любом возрасте при твердении в растворе  $\text{NaCl}$  меньшую прочность, чем в пресной воде или воздушно-влажной среде. Здесь уменьшение прочности образцов объясняется выщелачиванием

из них свободной извести. При этом образцы, хотя и медленнее, чем в других средах, все же продолжают с течением времени наращивать свою прочность. Следует отметить также, что глиноцементные растворы, содержащие большое количество бентонита, несколько медленнее набирают прочность в растворе  $\text{NaCl}$ .

В целом глиноцементные растворы образуют устойчивый в сульфатно-хлоридно-натриевых растворах камень и могут быть использованы при цементировании скважин наравне с цементами.

## § 6. Практические примеры

Способность различных пород к набуханию и размоканию в воде — отрицательное свойство, приводящее к серьезным осложнениям при бурении скважин. Отсюда исключительно важной технической проблемой является закрепление пород для придания им водостойкости и повышенной механической прочности. Этого можно достигнуть путем формирования на стенках скважин двухслойного покрытия, хорошо друг с другом сцепленного, прочного, непроницаемого и устойчивого в условиях окружающей среды. Причем первый слой создается в процессе бурения скважин с глиnobитумным раствором, а второй после закачки глиноцементной пасты в затрубное пространство опалубочных труб с последующим их извлечением.

Для выяснения возможности применения глиnobитумных и глиноцементных растворов для временного повышения устойчивости стенок скважин было пробурено пять опытных 197-мм скважин глубиной до 35 м сплошным забоем станком УРБ-2А. После промывки в скважину опускали предварительно смазанные графитом опалубочные трубы диаметром 171 мм. В опалубку закачивали расчетное количество глиноцементной пасты и затем выдавливали ее под давлением в затрубное пространство скважины. Через 24 ч опалубку извлекали, скважину до устья заполняли водой и ставили под наблюдение.

Таблица 44

Характеристика глиноцементных растворов, предназначенных для цементирования скважин

№ раствора	Состав твердой фазы, %			$\text{CaCl}_2$ , %	$B/T$	Плотность, $\text{g}/\text{cm}^3$	Сроки твердения, ч—мин	Прочность в $\text{kgs}/\text{cm}^2$ в течение, ч						
	цемент	глинопорошок	песок					начало	конец	24	на изгиб	на раздавливание	48	на изгиб
1	50,0	33,3	16,7	2	0,66	1,70	8—00	3—20	4,4	6,9	9,2	18,9	13,1	31
2	40,0	33,3	27,0	4	0,47	1,80	7—35	1—35	7,5	15,0	9,5	23,4	14,3	37
3	33,3	33,3	33,4	4	0,49	1,76	10—15	3—55	4,7	7,1	6,1	13,2	12,5	21
4	22,3	33,3	44,4	4	0,45	1,76	10—15	5—15	3,2	4,8	7,1	11,2	8,7	15

Для создания на стенках скважины второго покрытия применяли глиноцементную пасту следующего состава: 60% глины (монотермит часовъярский), 40% цемента тампонажного, 2%  $\text{CaCl}_2$ ,  $B/T = 0,86$ . Раствор приготавляли в глиномешалке емкостью 320 л и перемешивали в течение 40 мин. Характеристика глиноцементной пасты:

Плотность, $\text{g}/\text{cm}^3$ . . . . .	1,60
Растекаемость по конусу АзНИИ, см . . . . .	17
Начало схватывания через, ч—мин . . . . .	7—30
Конец схватывания через, ч—мин . . . . .	20—30

За скважинами, закрепленными указанным выше способом, было установлено наблюдение в течение одного года. За указанный период при контрольных замерах забоя разрушения и обвалов стенок скважин не наблюдали. Причем фильтрация воды из скважин была отмечена и происходила, вероятно, вследствие образования на покрытии микротрешин [20].

Исследования глиноцементных растворов в лаборатории и полевых условиях, а также большой опыт применения облегченных тампонажных растворов буровыми предприятиями дали основания для проведения предварительных испытаний глиноцементных растворов непосредственно в девонских скважинах на Ромашкинском месторождении [20]. Цель экспериментов — отработка рациональных приемов приготовления сухих глиноцементных смесей, а также испытание в процессе эксплуатации скважин качества разобщения пластов. В соответствии с этим были рекомендованы растворы, характеристика которых представлена в табл. 44 [20].

Для приготовления растворов использовали тампонажный цемент Стерлитамакского комбината и морской кварцевый крупнозернистый песок. Для экспериментов выделили эксплуатационные скв. 5654 на севере Альметьевской площади и скв. 393 на Новоелховской площади. Для опытного цементирования использовали раствор № 4 (см. табл. 44). Процессы затворения и закачивания глиноцементных растворов на скважинах практически

ничем не отличаются от аналогичных процессов приготовления и закачки обычных цементных растворов.

На рис. 47 [20] графически показано распределение в затрубном пространстве скважины опытной смеси и цементного раствора (по расчету). Следует отметить, что стенки скважин были осложнены кавернами, вследствие чего расчетные объемы тампонажных растворов были значительно завышены. Однако сокращение расхода цемента по каждой из скважин составило

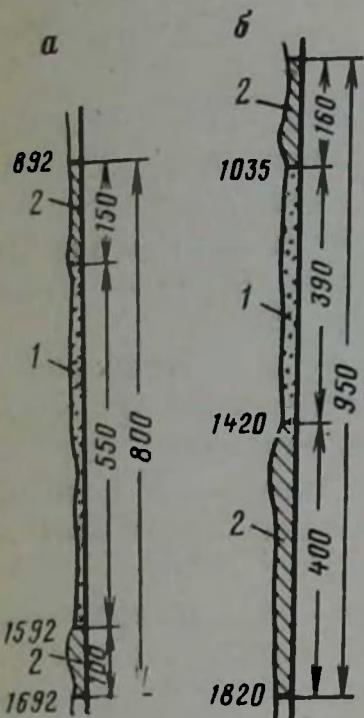


Рис. 47. График распределения в затрубном пространстве скважины опытной смеси и цементного раствора:

а — скв. 5654; б — скв. 393; 1 — опытная смесь; 2 — цементный раствор

7,8 т; по скв. 5654 — 24%, а по скв. 393 — 18% [20]. Исследования обеих скважин с помощью цементомера показали равномерное заполнение затрубного пространства в интервале подъема цементных растворов и смесей.

Особый интерес представляют испытания облегченных глиноцементных смесей на базе бентонитовых и местных бескарбонатных глин, которые при оптимальных добавках к ним известия образуют, как это было показано лабораторными опытами, значительно более прочный тампонажный камень, чем обычные гельцементные и глиноцементные растворы. Проведенные эксперименты позволили проверить и отработать технику приготовления глиноцементных растворов при отсутствии механизированных цементных складов и показали, что затворение и закачивание глиноцементного раствора не вызывает осложнений в работе стандартного цементировочного оборудования.

Кроме того, установлено, что глиноцементный раствор хорошо заполняет кольцевое пространство даже в скважинах с малым кольцевым зазором. Однако по результатам проведенных экспериментов невозможно оценить такие важные свойства глиноцементных растворов, как коррозионная стойкость и другие

характеристики, определяющие их гидроизоляционные свойства. Применение подобных глиноцементных смесей на нефтегазовых промыслах Узбекистана обеспечило уменьшение затрубных газопроявлений в скважинах. Это позволяет предположить, что рационально подобранные глиноцементные растворы, несмотря на их относительно невысокие прочностные характеристики, смогут улучшить качество разобщения пластов не только в нефтяных, но и в газовых скважинах.

Глиноцементные смеси по сравнению с чистыми цементными характеризуются значительно меньшим расходом сухих компонентов на 1 м<sup>3</sup> раствора. Так, для приготовления цементного раствора из здолбуновского тампонажного цемента с  $B/U=0,4$  требуется 1,5 т цемента. В то же время для приготовления 1 м<sup>3</sup> глиноцементного раствора с  $B/T=0,4$  (60% цемента и 40% бентонита) требуется компонентов всего 0,8 т, т. е. в 2 раза меньше. Расход цемента при этом составляет 0,5 т, т. е. сокращается в 3 раза.

Расход цемента и сухих материалов на 1 м<sup>3</sup> раствора зависит от количества и типа глины (см. рис. 41). Важно отметить, что расход сухих материалов на приготовление 1 м<sup>3</sup> раствора сокращается пропорционально содержанию в глине или грунте собственно глинистой фракции и зависит также от типа глины. Применение глиноцементных растворов обеспечивает не только экономию тампонажного цемента, но и машинного времени на процесс цементирования, т. е. число смесительных машин и цементировочных агрегатов сокращается [20].

Рассмотрим конкретный пример:  $d_{скв}=215$  мм,  $d_{кол}=146$  мм,  $H_{цем}=1250$  м. При цементировании колонны цементным раствором на 1 м<sup>3</sup> раствора требуется 1,46 т сухого цемента. При объеме (100 м кольцевого пространства), равном 2,21 м<sup>3</sup>, необходимый объем цементного раствора составляет  $v_{ц.р}=2,21 \cdot 12,5 = 27,6$  м<sup>3</sup>. Количество сухого цемента для приготовления 27,6 м<sup>3</sup> раствора равно  $p_ц=27,6 \cdot 1,46=40$  т. Для затворения 40 т цемента потребуются две цементно-смесительные машины СМН-20. При работе на третьей скорости время затворения 20 т каждой машины составляет 30 мин.

При цементировании той же скважины глиноцементными растворами, приготовленными на базе бентонита (40%) и цемента (60%), при  $B/T=0,40$  на 1 м<sup>3</sup> раствора потребуется 0,83 т сухих материалов. Для приготовления 27,6 м<sup>3</sup> раствора потребуется сухих компонентов  $p_{с.м}=27,6 \cdot 0,83=22,4$  т. Для затворения этого количества смеси достаточно одной цементо-смесительной машины. Соответственно уменьшается и число цементировочных агрегатов. Если же использовать две машины СМН-20, то время затворения 22,4 т смеси составит около 17 мин, т. е. сократится на 52%.

При использовании растворов с большим содержанием глины (в особенности бентонита) экономия машинного времени бу-

Таблица 45

Влияние различных компонентов на свойства глиноцементных растворов и камня

Компонент	Наименование	Положительное влияние	Отрицательное влияние	Рекомендации
Тампонажный цемент	Алитовый	При затворении водой выделяется наибольшее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Не обладает высокой коррозионной устойчивостью в минерализованных и особенно сульфатно-натриевых водах	Целесообразно применять в сочетании с монтмориллонитовыми глинами и минеральной добавкой $\text{CaO}$
	Алитово-белитовый	Имеет более высокую коррозионную устойчивость камня	Образует камень с несколько меньшей прочностью особенно в ранние сроки твердения	При смешении с Na-монтмориллонитовыми глинами требует обязательной добавки $\text{CaO}$
	Белитовый	Дает высокую коррозионную устойчивость камня в минерализованных водах	Образует камень с невысокой и медленно нарастающей прочностью	Следует использовать в смесях с глинами для скважин с наличием высоко минерализованных пластовых вод с добавками песка и $\text{CaCl}_2$
	Алюминиатный	Положительного эффекта упрочнения камня не наблюдается	Образует камень с низкой прочностью и слабой коррозионной устойчивостью особенно в сульфатных водах	В сочетании с глинами не применяется
Глина	Na-монтмориллонитовая	Снижает плотность цементных растворов и стабилизирует его. Уменьшает проницаемость камня	Резко уменьшает концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе. Сильно уменьшает прочность камня. Набухая в воде, увеличивает вязкость раствора	Обязательная добавка $\text{CaO}$ , компенсирующая убыль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}^{2+}$ . Для разжижения раствора—добавка ПАВ, например ССБ. Для ускорения схватывания и набора прочности добавка $\text{CaCl}_2$ по потребности
	Ca-монтмориллонитовая	То же, но в значительно меньшей степени	То же, но в меньшей степени	Необходимо добавлять ССБ и $\text{CaCl}_2$ . Для повышения прочности камня — добавки наполнителей

Продолжение табл. 45

Компонент	Наименование	Положительное влияние	Отрицательное влияние	Рекомендации
Глина	Гидрослюдистая	То же	То же	Необходима обработка ССБ, а при большом содержании глины в смеси $\text{CaO}$ . Добавки песка и $\text{CaCl}_2$ , исходя из необходимой прочности камня и скорости схватывания
	Каолиновая	Меньше других глин снижает прочность камня и увеличивает его коррозионную стойкость	То же, но в значительно меньшей степени	Для регулирования прочности камня и скорости схватывания растворов—добавки песка и $\text{CaCl}_2$
Соли	Карбонаты; $\text{CaCO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Повышают растворимость $\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Создают щелочную среду, благоприятную для твердения цемента. Повышают прочность и долговечность глиноцементного камня		Могут использоваться со всеми вышеперечисленными цементами
	Хлориды: $\text{NaCl}$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgCl}_2$ , $\text{BaCl}_2$	При содержании в смеси до 10% увеличивают прочность камня. Ускоряют схватывание и твердение смеси. Разжижают и уменьшают количество воды затворения		При большом содержании солей в глине количество цемента в смеси подбирают из расчета содержания хлоридов не свыше 10% от массы цемента
	Сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4$	При содержании в смеси в пределах 0,5—1,0% выполняет роль диспергатора	При содержании в растворе более 10% снижает прочность и особенно коррозионную стойкость камня, способствуя образованию цементной бациллы	Ограничивает количество глины в смеси до 1,0% от массы цемента

Продолжение табл. 45

Компонент	Наменование	Положительное влияние	Отрицательное влияние	Рекомендации
Соли	Сульфат магния— $MgSO_4$	Снижает прочность и долговечность камня, образуя при реакции с цементными минералами и продуктами их гидролиза осадки	Особо могут не учитываться	Ограничивает количество глины в смеси
Первичные минералы	Альбит, кальцит, роговая обманка, пироксены, гематит, кварц, слюда, ангидрит Пирит, слюда,	При размерах частиц от 0,085 до 0,060 мм способствуют повышению прочности камня	Понижают прочность и долговечность камня. Пирит при взаимодействии с цементом образует гипс и гидросульфоалюминаты кальция	Следует ограничивать количество глины в смеси. При наличии слюды — добавки $CaO$ и мелкозернистых наполнителей
Органические соединения	Гуминовые кислоты		Понижают прочность и долговечность камня, создавая неблагоприятную среду для твердения цемента. Набухая, создают рыхлую структуру камня	Применение известковых вяжущих или албитового цемента с добавкой $CaO$

дет еще значительней. Кроме того, при затворении глиноцементных смесей уменьшается износ цементировочных механизмов вследствие повышенной пластичности и меньшей плотности раствора, а также облегчения их работы [20].

## § 7. Рекомендации по применению глиноцементных растворов

При решении вопроса об использовании глиноцементной смеси для любого вида цементировочных работ в каждом конкретном случае необходимо руководствоваться данными табл. 45 [20]. Данные табл. 45 должны быть положены в основу при выборе цемента для сочетания с имеющейся глиной и для определения необходимых регулирующих добавок для обеспечения требуемых свойств глиноцементного раствора и камня.

При необходимости использовать облегченные цементные растворы к ним обязательна добавка извести в виде известкового молока, для чего необходимо предварительно подобрать оптимальное количество извести по максимальной прочности камня в возрасте до 7 сут.

Для приготовления глиноцементных растворов, образующих камень стандартной прочности, помимо данных табл. 45 необходимо исходить из того, что собственно глинистой фракции (в расчете на сухую смесь) должно быть не более 15% от массы сухих компонентов. Такие смеси могут применяться для любых видов цементировочных работ в любых интервалах, включая цементирование продуктивных зон. Для интервалов, где установлено отсутствие смятия колонн, можно рекомендовать глиноцементные растворы для цементирования промежуточных и эксплуатационных колонн на всю высоту подъема цементного раствора. В остальных случаях целесообразно применять комплексное цементирование: наиболее ответственных интервалов — чистым цементом, менее важных — глиноцементным раствором. Максимально допустимое содержание глины в глиноцементном растворе (в пересчете на сухие компоненты) — 70%. При этом равномерное перемешивание смеси при затворении обеспечивает непрерывную структуру цемента в глиноцементном камне.

При твердении портландцемента в системе остается несвязанная известь, которая с течением времени выщелачивается из цементного камня, приводя к его разрушению.

Целесообразно во всех случаях добавлять к тампонажным цементам бентонит, полностью связывающий избыточную известь. При этом бентонит может вводиться в цемент с водой затворения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамович А. Н., Колтунов Д. В. Цементация оснований гидроизоляции. М.—Л., Госэнергоиздат, 1964.
2. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959.
3. Амелин Б. А., Васильев В. Д., Глинский Е. Е. Новые методы неметаллического крепления буровых скважин. М., Недра, 1964.
4. Аскалонов В. В. Силикатизация лессовых грунтов. М., Госстройиздат, 1959.
5. Безрук В. М. Теоретические основы укрепления грунтов цементами. М., Автотрансиздат, 1961.
6. Безрук В. М. Теоретические принципы и перспективы развития комплексных методов укрепления грунтов. — В кн.: Материалы 7-го Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Л., 1971, с. 9—13.
7. Бочко Э. А., Воронкович С. Д. Формирование структуры смолобитумных и полимер-грунтовых тампонажных растворов. — Вестник Моск. гос. ун-та. Сер. геол., 1972, № 1, с. 60—64.
8. Бочко Э. А., Дубровин В. С. Геофизические методы контроля качества закрепления рыхлых грунтов. М., Недра, 1976.
9. Бочко Э. А. О механизме образования студней силиката натрия и карбамидных смол. — Коллоидный журнал, 1975, том XXXVII, № 6, с. 1149—1150.
10. Бочко Э. А. О влиянии микростроения искусственно закрепленных грунтов на их физико-механические свойства. — В кн.: Новые способы строительства и гидравлика гидротехнических сооружений. М., 1976, с. 30—36.
11. Васильева В. И., Морозов С. С. Влияние химико-минералогического состава глин и солевых растворов на механическую прочность, водоустойчивость и водопроницаемость глиноцементных смесей. — В кн.: Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М., 1961, с. 138—147.
12. Виленкина Н. М. Цементно-грунтовые камни. М., Госстройиздат, 1961.
13. Гезенцевей Л. Б. Асфальтовый бетон. М., Стройиздат, 1964.
14. Гончарова Л. В. Основы искусственного улучшения грунтов. М., изд-во МГУ, 1973.
15. Грасс И. П. Влияние электролитов и ПАВ на процессы структурообразования цементных растворов. — В кн.: Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М., 1961, с. 123—130.
16. Деплес Э. К. Диагенез и катагенез песчаников. — В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., 1971, с. 92—121.
17. Каргин В. А. Перспективы применения полимеров для закрепления грунтов. В кн.: Пленарные доклады и решения 7-го Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. М., 1970, с. 32—42.
18. Корженко Л. И., Мулюков Э. И., Полак А. Ф. Закрепление грунта мочевинно-формальдегидной смолой М-60 в условиях Башкирии. — В кн.: Материалы к 6-му Всесоюзному совещанию по закреплению и уплотнению грунтов. М., 1968, с. 424—428.
19. Коржуев А. С., Титков Н. И. Электрохимический метод закрепления грунтов и перспективы его применения при бурении скважин. М., изд-во АН СССР, 1959.
20. Коржуев А. С., Никишин В. А., Бочко Э. А. Упрочнение неустойчивых горных пород при бурении скважин. М., Недра, 1969.
21. Колесникова Т. И., Агеев Ю. Н. Буровые растворы и крепление скважин. М., Недра, 1975.

22. Кистер Э. Г. Термостойкие и солестойкие промывочные растворы и основные пути их улучшения. — В кн.: Материалы Всесоюзного научно-технического совещания по промывочным жидкостям. Л., 1966.
23. Кулиш Ю. С. Роль обменных оснований при битумировании грунтов. — В кн.: Грунтоведение. Вопросы технической мелиорации грунтов. М., 1953, с. 145—167.
24. Киреев В. А. Курс физической химии. М., Изд.-во химической литературы, 1956.
25. Лопатин В. А., Мухин Л. К. Анализ осложнений при бурении глубоких скважин в неустойчивых глинистых породах. — Бурение, 1964, № 7, с. 21—23.
26. Любимова Т. Ю. О процессах структурообразования в грунтах, укрепленных цементом. — В кн.: Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М., 1961, с. 113—122.
27. Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород. Под редакцией Е. М. Сергеева, С. Н. Максимова, Г. М. Березкиной. Том. I. М., Изд.-во МГУ, 1968.
28. Никишина М. Ф., Эвентов И. М., Архипова А. П. Дорожные эмульсии. М., Транспорт, 1964.
29. Новые тампонажные растворы для закрепления пород при строительстве подземных сооружений / С. Д. Воронкович, Э. А. Бочки, Т. Т. Абрамова и др. М., Изд.-во МГУ, 1972.
30. Огородникова Е. Н., Воронкович С. Д. Исследование упрочнения песков карбамидными смолами. — В кн.: Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. М., 1968, с. 349—360.
31. Огородникова Е. Н. О взаимодействии карбамидной смолы с песчаными грунтами при их закреплении. — В кн.: Материалы к 6-му Всесоюезному совещанию по закреплению и уплотнению грунтов. М., 1968, с. 401—404.
32. Попченко С. Н. Справочник по гидроизоляции сооружений. Л., Стройиздат, 1975.
33. Рафиенко И. И. Синтетические смолы в разведочном бурении. М., Недра, 1975.
34. Рецептура на основе карбамидной смолы для закрепления песков / А. И. Бережной, В. Л. Назаренко, В. М. Козин и др. — В кн.: Материалы 7-го Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Л., 1971, с. 348—351.
35. Рекомендации по закреплению некарбонатных песчаных грунтов при проходке подземных выработок / И. А. Блескина, В. С. Горлов, Б. А. Ржаницын и др. М., Стройиздат, 1973.
36. Ребиндер П. А. Физико-химические основы современных методов закрепления грунтов. — В кн.: Пленарные доклады и решения 6-го Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. М., 1970, с. 13—31.
37. Ржаницын Б. А., Соколович В. Е., Ибрагимов М. Н. Однорастворный способ силикатизации с применением кремнефтористоводородной кислоты. — В кн.: Материалы 4-го Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Тбилиси, 1964, с 25—40.
38. Ржаницын Б. А., Степанова Е. В. Тампонажные растворы для устройства противофильтрационной завесы Высотной Асуанской плотины. — В кн.: «Материалы к 5-му Всесоюезному совещанию по закреплению и уплотнению грунтов. Новосибирск, 1966, с. 634—641.
39. Ржаницын Б. А. Силикатизация песчаных грунтов. М., Машстройиздат, 1949.
40. Рихин Л. Б. Основы литологии. М., Недра, 1969.
41. Сухарев С. С. Стабилизация и регулирование промывочных жидкостей при бурении скважин. М., Недра, 1966.
42. Титков Н. И., Коржуев А. С., Бочки Э. А. Глинисто-битумные буровые растворы. — Бурение, 1966, № 9, с. 23—24.
43. Темкина Р. З. Технология синтетических смол и kleev. М., Лесная промышленность, 1965.

44. Фербридж Р. У. Фазы диагенеза и аутигенное минералообразование.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., 1971, с. 27—91.
45. Хазанов М. И. Искусственные грунты, их образование и свойства. М., Наука, 1975.
46. Целесообразность применения смолы ТСД-9 при противофильтрационном укреплении карбонатных пород в условиях низких положительных температур / Г. А. Бугорев, Л. Г. Калашник, Д. Н. Пашков и др. — В кн.: Материалы 7-го Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Л., 1971, с. 301—305.
47. Чувелев В. К. Образование нерастворимых защитных пленок на доступных поверхностях карбонатных грунтов при их смолизации.— В кн.: Материалы к 6-му Всесоюзному совещанию по закреплению и уплотнению грунтов. М., 1968, с. 480—482.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение . . . . .	3
<b>Глава I. Методы улучшения свойств неустойчивых пород . . . . .</b>	<b>5</b>
§ 1. Основные факторы, влияющие на устойчивость пород в скважинах . . . . .	5
§ 2. Стабилизация горных пород . . . . .	7
§ 3. Физико-химическое упрочнение . . . . .	12
<b>Глава II. Теоретические предпосылки искусственной литификации несцементированных горных пород . . . . .</b>	<b>24</b>
§ 1. Общие процессы природной литификации . . . . .	24
§ 2. Основы искусственной литификации грунтов . . . . .	28
§ 3. Микростроение искусственно литифицированных грунтов . . . . .	30
<b>Глава III. Стабилизация пород битумными эмульсиями и грунтобитумными растворами . . . . .</b>	<b>33</b>
§ 1. Общие понятия о битумах, битумных эмульсиях и пастах . . . . .	33
§ 2. Состав, свойства, микростроение битумов и битумных эмульсий . . . . .	38
§ 3. Теоретические представления о взаимодействии дисперсных битумов с грунтами и вяжущими . . . . .	44
§ 4. Физико-механические свойства грунтобитумных растворов . . . . .	50
§ 5. Практические примеры . . . . .	57
§ 6. Рекомендации по применению глинисто-битумных растворов . . . . .	60
<b>Глава IV. Упрочнение пород полимерными и полимер-грунтовыми растворами . . . . .</b>	<b>63</b>
§ 1. Общие представления о полимерах . . . . .	63
§ 2. Принципы подбора полимеров для упрочнения пород . . . . .	65
§ 3. Кинетика застудневания и твердения карбамидных смол . . . . .	69
§ 4. Микростроение и физико-механические свойства карбамидных гелей . . . . .	71
§ 5. Геохимические основы взаимодействия карбамидных смол с породами . . . . .	77
§ 6. Микростроение и физико-механические свойства полимер-грунтов . . . . .	83
§ 7. Практические примеры . . . . .	95
<b>Глава V. Упрочнение пород силикатными и силикат-грунтовыми растворами . . . . .</b>	<b>102</b>
§ 1. Химизм образования и твердения золей силиката натрия . . . . .	102
§ 2. Кинетика застудневания и твердения золей силиката натрия . . . . .	105
§ 3. Микростроение и физико-механические свойства гелей силиката натрия . . . . .	109
§ 4. Геохимические основы взаимодействия силиказолей с грунтами . . . . .	115
§ 5. Микростроение и физико-механические свойства силикат-грунта . . . . .	118
§ 6. Практические примеры . . . . .	126

<b>Глава VI. Упрочнение пород цементными и грунтоцементными растворами . . . . .</b>	130
§ 1. Современные представления о гидратации и твердении портландцемента . . . . .	130
§ 2. Теоретические представления о твердении глиноцементных растворов . . . . .	133
§ 3. Регулирование свойств глиноцементных растворов . . . . .	137
§ 4. Физико-механические свойства глиноцементных растворов . . . . .	141
§ 5. Микростроение и физико-механические свойства глиноцементного камня . . . . .	147
§ 6. Практические примеры . . . . .	156
§ 7. Рекомендации по применению глиноцементных растворов . . . . .	163
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>164</b>

ИБ № 3657

Эдуард Александрович Бочко  
Владимир Александрович Никишин

## УПРОЧНЕНИЕ НЕУСТОЙЧИВЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ БУРЕНИИ СКВАЖИН

Редактор издательства Е. Н. Брагина  
Переплет художника А. Е. Чучканова  
Художественный редактор В. В. Шутько  
Технический редактор Е. Н. Семенова  
Корректор С. С. Борисова

Сдано в набор 04.12.78 Подписано в печать 20.03.79 Т-05877 Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага № 3  
Гарнитура литер. Печать высокая. Печ. л. 10,5 Уч.-изд. л. 11,05 Тираж 2700 экз.  
Заказ 1694/7879-5 Цена 65 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.  
Московская типография № 32 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Москва, 103051, Цветной бульвар, д. 26.

55 коп.

НЕДРА