

## НОВЫЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ В ГОРНОМ ДЕЛЕ

УДК 622.817.49

### ПОЛИМЕРНЫЙ ИЗОЛЯЦИОННЫЙ СОСТАВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТИВОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ЭКРАНОВ В ПОРОДНОМ МАССИВЕ

**С. В. Сердюков, Т. В. Шилова, А. Н. Дробчик**

*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: ss3032@yandex.ru,  
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

Разработан трехкомпонентный полиуретановый состав для создания в породном массиве противофильтрационных экранов методом гидроразрыва. Приведены рецепты рабочих жидкостей и последовательность их закачки. Дано описание лабораторного стенда и результатов исследования времени отверждения полимера в зависимости от концентрации катализатора, а также влияния состава на газопроницаемость пористой среды при ограниченном расходе реагентов на единицу площади экрана.

*Породный массив, противофильтрационный экран, изоляционный полимерный состав, время отверждения, газопроницаемость, гидроразрыв*

Противофильтрационные экраны используются в горном деле для защиты выработок от поступления воды и газа, решения инженерных задач термошахтной добычи тяжелой нефти [1], дегазации угольных пластов [2–5], подземного выщелачивания цветных металлов [6]. Основными элементами экранов являются трещина гидроразрыва и прилегающий к ней слой горных пород, проницаемость которого снижена за счет пропитки изоляционным составом [7, 8]. Такой состав, с одной стороны, должен иметь низкую начальную вязкость и хорошо проникать в поры и трещины породы, а с другой — существенно (в разы) снижать проницаемость среды. Однокомпонентные полимерные составы и герметики не подходят из-за высокой вязкости и низкой проникающей способности, большого гидравлического сопротивления при закачке. Требуемыми свойствами обладают двухкомпонентные рабочие жидкости на основе полиуретановых смол и акрилатных гелей с независимой подачей маловязких компонентов в противофильтрационный экран по отдельным рукавам высокого давления (РВД). При смешении компонентов между собой и пластовой водой происходят химические реакции с образованием эластичного полимера [9].

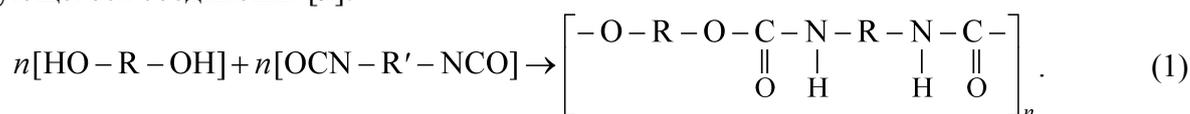
Известные изоляционные составы для горных пород созданы, как правило, на основе двухкомпонентных акрилатных гелей, главными преимуществами которых являются низкая вязкость, соизмеримая с вязкостью воды, и отсутствие органических растворителей, основной недостаток — высокая стоимость. Проникающая способность компонентов полиуретановых смол ниже, чем акрилатных гелей. Но если вязкость рабочей жидкости не превышает 100–300 мПа·с, то при

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-17-00008). При проведении исследования использовано оборудование ЦКП “Геомеханических, геофизических и геодинамических измерений” СО РАН.

создании противодиффузионных экранов это приемлемо, поскольку снижает утечки в горные породы, не создавая значительных проблем с закачкой. Экономические показатели полиуретановых противодиффузионных экранов выше, чем акрилатных из-за более дешевых реагентов. Большинство полиуретановых составов, представленных на рынке, предназначено для водоизоляции поверхности или приповерхностного слоя пород и сооружений и применяется в виде преполимера высокой вязкости (до 5–6 Па·с), который получают смешением изоцианатного и полиольного компонентов до начала работ. Содержание катализатора фиксировано и время отверждения смолы, как правило, не регулируется. Для создания противодиффузионных экранов в породном массиве такие составы непригодны из-за недостаточной проникающей способности вязкого преполимера в трещину гидроразрыва и ее неполного заполнения. Для решения указанных проблем разработана изоляционная композиция из трех рабочих жидкостей, одна из которых жидкость гидроразрыва, а две другие — компоненты полиуретановой смолы: преполимер пониженной вязкости с избытком изоцианата (далее преполимер) и гидроксилсодержащий пластификатор (далее пластификатор). В данной статье приведены рецепты разработанных жидкостей и методика их последовательной закачки, а также описание лабораторного стенда и результаты исследования влияния полимерного изоляционного состава на газопроницаемость пористой среды.

**Рецепт изоляционного состава.** Для уменьшения вязкости в преполимер и пластификатор введен сложный эфир насыщенной алифатической карбоновой кислоты 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолдиизобутират (растворитель). В начальном состоянии преполимер содержит только половину диола, необходимого для получения эластичного водоизоляционного полимера. Другая половина гидроксилсодержащего компонента вместе с катализатором и растворителем входит в состав пластификатора. За счет этих мер вязкость преполимера снижена до 180–200 мПа·с при нормальных условиях. Преполимер готовят за 1 ч до начала работ из изоцианатного и полигидроксильного компонентов, которые берут в массовом соотношении 79 : 21. Первый из них — это полиизоцианат Wannate PM-200 (Китай), второй — 38 об.% раствор пропандиола в 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолдиизобутирате. Преполимер образуется за счет экзотермической реакции между диизоцианатом и диолом, которая протекает за счет полиприсоединения по механизму ступенчатой полимеризации и сопровождается постепенным нарастанием вязкости образующегося соединения [9]:



Конечный продукт (1) представляет собой смесь свободного диизоцианата и коротких полимерных цепей полиуретана с концевыми изоцианатными группами (–NCO), полученных при двукратном избытке изоцианата. Это прозрачная жидкость темно-коричневого цвета без запаха плотностью 1.17 г/см<sup>3</sup> и вязкостью 180–200 мПа·с при 25°С. Она стабильна, реагирует с водой с выделением CO<sub>2</sub> и образованием вспененного полимера.

Гидроксилсодержащий пластификатор состоит на 86–87% из растворителя, 11–12% — пропандиола и 1–3% — катализатора 1,4-диазобисцикло-2,2,2-октан (реагент под торговой маркой АМИН А33). Продукт представляет собой прозрачную бесцветную жидкость без запаха плотностью 0.95 г/см<sup>3</sup> и вязкостью 40–50 мПа·с при 25°С. От концентрации катализатора зависит время отверждения полиуретанового полимера.

В качестве рабочей жидкости гидроразрыва используется 2–3% водный раствор двууглекислой соды (бикарбонат натрия). Это прозрачная бесцветная или светло-желтая жидкость (окраска возникает при хранении жидкости в стальных канистрах) без запаха плотностью 1.02 г/см<sup>3</sup> и вязкостью как у воды. Сода предназначена для вспенивания и распределения образующейся полиуретановой смолы по поверхности пор и микротрещин горной породы. Это снижает удельный расход реагентов на единицу площади экрана.

**Порядок закачки рабочих жидкостей в экран.** Для создания изоляционного слоя горных пород вокруг трещины гидроразрыва разработан следующий порядок закачки рабочих жидкостей (рис. 1):

— на этапе 1 в интервал разрыва подают рабочую жидкость вплоть до формирования в породе трещины требуемого размера. Выдерживают время, пока давление в закрытом интервале разрыва не снизится до пластового значения. При этом берега трещины сомкнуты и весь закаченный объем рабочей жидкости инфильтрован в породный массив;

— на этапе 2 в трещину гидроразрыва закачивают часть пластификатора в объеме 20–30 % от планируемого объема подачи преполимера и формируют слой породы, пропитанный этим составом;

— на этапе 3 одновременно по двум отдельным рукавам высокого давления в интервал разрыва закачивают преполимер и оставшийся пластификатор в объемном соотношении 1 : 1. Они смешиваются и реагируют друг с другом по реакции (1) с образованием удлиненных полиуретановых цепей и ростом вязкости преполимера. На скорость реакции (1) сильный эффект оказывает катализатор АМИН А33.

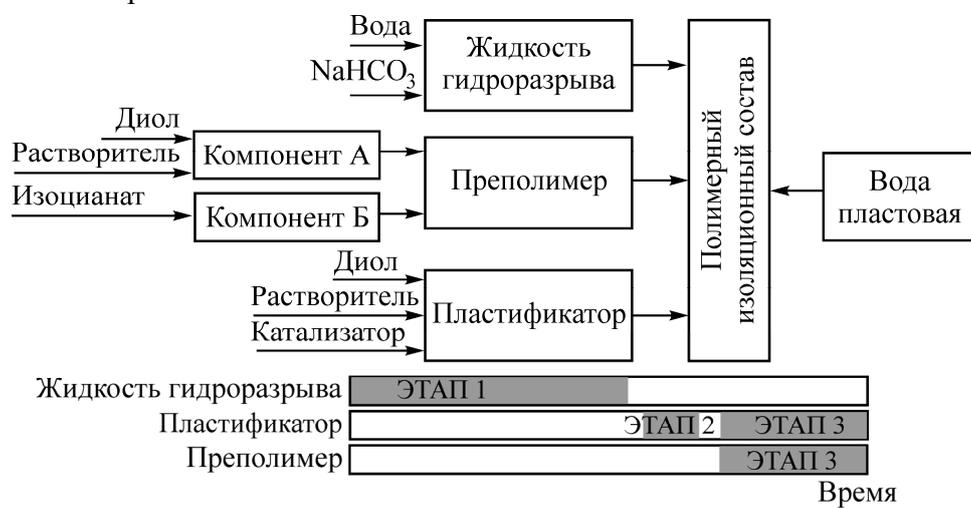


Рис. 1. Рабочие жидкости изоляционного полимерного состава и порядок их закачки в противofильтрационный экран

Смесь преполимера из полиуретановых цепей разной длины, остатков диола и изоцианата поступает в трещину и проникает в водонасыщенную часть пласта, где за счет экзотермической реакции с водой происходит удлинение полиуретановых цепей и образование макромолекул, содержащих мочевиные связи



В результате получается высокомолекулярный полиуретан, в основной цепи которого чередуются уретановые и мочевиные группы. За счет полиизоцианатов, содержащихся в реактиве WANNATE PM-200, происходит синтез полиуретанов трехмерного строения, которые повышают эластичность полимера и его изоляционные свойства. Выделяемое тепло способствует эндотермическому разложению бикарбоната натрия, входящего в состав рабочей жидкости гидроразрыва. При этом выделяется газообразный диоксид углерода, который вместе с  $\text{CO}_2$ , полученным по реакции (2), вспенивает образующийся высокомолекулярный полимер. В результате последовательной закачки рабочих жидкостей по схеме рис. 1 и реакций (1)–(2) вокруг трещины гидроразрыва формируется слой пород, обладающий противofильтрационными свойствами.

**Влияние концентрации катализатора на время отверждения полимера.** Время отверждения изоляционного состава зависит от концентрации катализатора и температуры породы. Исследование их взаимосвязи проводилось по следующей методике [10]:

1) брали по 0.5 мл преполимера и пластификатора, охлажденных до заданной температуры, и тщательно перемешивали в течение 1 мин;

2) к данной смеси добавляли 1 мл жидкости гидроразрыва, быстро перемешивали стеклянной палочкой и с помощью плоской металлической лопатки равномерно распределяли по металлической пластине размером 45×45 мм.

В соответствии с [10] время отверждения полимера принимали равным периоду времени от нанесения состава на пластину до момента, когда его вязкость резко возрастает, и он перестает приклеиваться к лопатке и тянуться за ней в виде нитей (рис. 2).

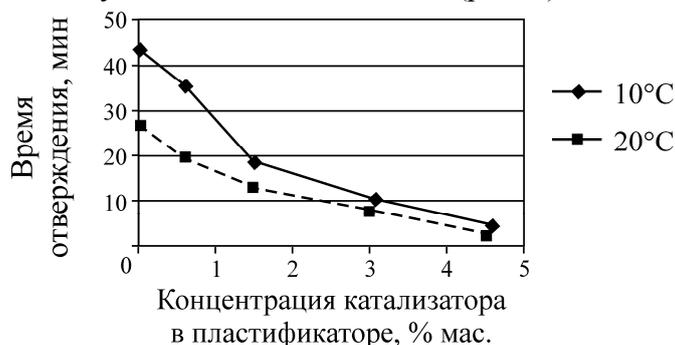


Рис. 2. Зависимость времени отверждения изоляционного полимерного состава от концентрации катализатора в пластификаторе при температуре пород 10 и 20°C

При пластовой температуре 10°C и 1–3 % концентрации катализатора время отверждения полимера составляет 10–25 мин. Это оптимально в большинстве случаев. Если имеется значительная напорная фильтрация пластовых флюидов, то для ускорения отверждения полимера концентрация катализатора может быть доведена до 4–4.5 %. Напротив, при повышенной температуре низкопроницаемых пород для увеличения времени их пропитки концентрацию катализатора рекомендуется уменьшать до 0.1–0.3 %.

**Лабораторный стенд и методика исследований влияния изоляционного состава на проницаемость пористой среды.** Схема стенда приведена на рис. 3.

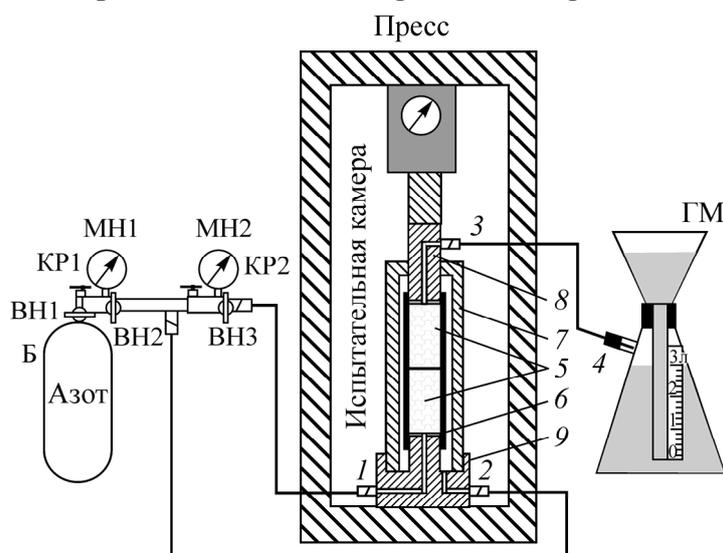


Рис. 3. Схема стенда для исследования влияния изоляционного состава на газопроницаемость пористой среды: Б — баллон со сжатым азотом; МН1-2 — пружинные манометры; ВН1-3 — вентили; КР1-2 — редукторы давления; ГМ — газометр; 1-4 — вводы для подключения соединительных шлангов; 5 — пористые образцы; 6 — резиновая оболочка; 7 — корпус испытательной камеры; 8 — нагрузочный шток; 9 — основание

Для моделирования пористой среды использовали абразивный материал: корунд белый (классификационная группа 24А), среднемягкий (классификационная группа СМ1 по ГОСТ 19202-80), средней структуры (классификационная группа 7 по объемному содержанию абразивного материала), зернистостью 250–315 мкм (классификационная группа 25 по ГОСТ 3647-80-83) с керамической связкой (классификационная группа К по ГОСТ 2424-83). Из абразивного круга высверливали и нарезали цилиндрические образцы диаметром и высотой 30 мм. Модель пористой среды делали из двух образцов, состыкованных друг с другом торцами и помещенных в общую резиновую оболочку. Рабочие жидкости изоляционного состава наносили на поверхности контакта между образцами с удельным расходом 0.14–0.84 мл/см<sup>2</sup>. Глубина пропитки пористой среды составляла 7–10 мм (рис. 4).

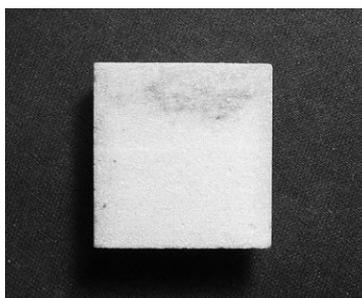


Рис. 4. Фотография продольного сечения (30×30 мм) пористого цилиндрического образца, пропитанного с верхнего торца преполимером и пластификатором с удельным расходом 0.14 мл/см<sup>2</sup>

Исследование влияния изоляционного состава на газопроницаемость пористой среды выполняли по следующей методике:

- 1) подготовленную модель пористой среды помещали в испытательную камеру стенда;
- 2) с помощью пресса создавали сжатие модели вдоль оси силой 2 кН;
- 3) открывали вентили ВН1, ВН2 (рис. 3) и редуктором КР1 по манометру МН1 осуществляли боковой обжим модели в 2.5 МПа;
- 4) редуктором КР2 по манометру МН2 устанавливали требуемый перепад давления  $\Delta P$  азота между входом 1 и выходом 3 испытательной камеры;
- 5) в газометр ГМ через воронку наливали 3 дм<sup>3</sup> воды;
- 6) открывали вентиль ВН3 и наблюдали вытеснение воды газом из газометра в воронку;
- 7) в момент прохождения уровнем воды отметки “2.5 л” шкалы газометра включали секундомер;
- 8) в момент достижения уровнем воды отметки “1.0 л” шкалы газометра секундомер выключали, закрывали вентиль ВН3 и эксперимент останавливали;
- 9) по показаниям секундомера определяли время фильтрации, а по показаниям термометра и барометра — температуру  $T$  и давление воздуха в лабораторном помещении. Этому давлению равно давление на выходе 3 испытательной камеры.

На рис. 5 представлены схемы пропитки пористой среды разными рабочими жидкостями, использованными в опытах. Исследовались образцы, пропитанные водой (модель 1), гидравлическим маслом НЛР-68 вязкостью 175 мПа·с при 24.8°C (модель 2), вязким составом (преполимер с пластификатором) вязкостью 2.4 Па·с (модель 3) и изоляционным составом с концентрацией катализатора в пластификаторе 0.6% (модель 4).

Полученные данные приведены в таблице.

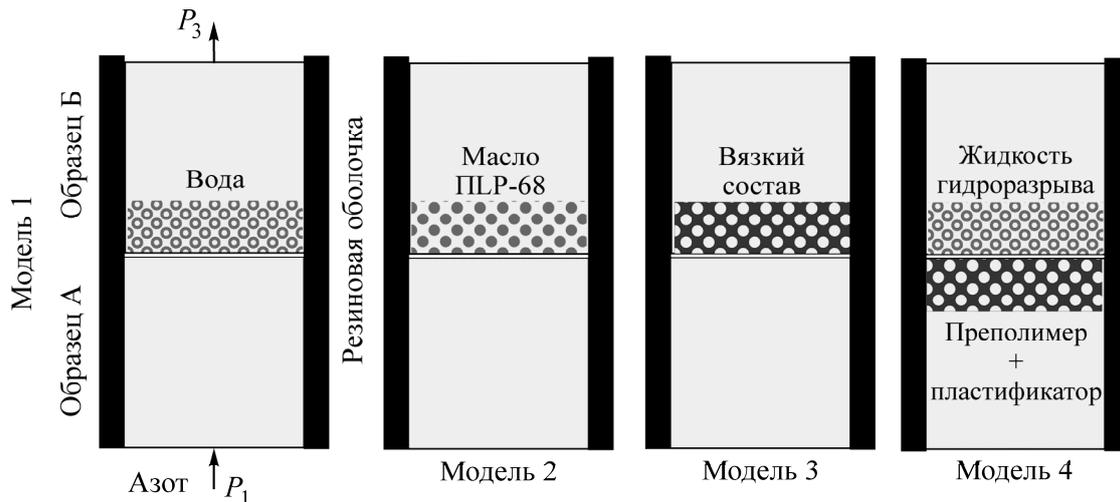


Рис. 5. Схемы пропитки пористой среды жидкостями в опытах

Результаты исследований газопроницаемости моделей

Условия опыта					Время фильтрации		Коэффициент газопроницаемости $K_g, 10^{-3} \text{ мкм}^2$
$\Delta P, 10^{-1} \text{ МПа}$	$P_3, 10^{-1} \text{ МПа}$	Объем газа при давлении $P_3$ $V, \text{ дм}^3$	Удельный расход жидкости $q, \text{ мл/см}^2$	Время с момента изготовления состава $t_{pm}, \text{ мин}$	$t_{av}, \text{ с}$	$\delta t, \text{ с}$	
Модель 1, рабочая жидкость — вода							
0.25	0.984	1.5	0.56	—	37.5	0.5	2143
0.5	0.984	1.5	0.56	—	28.5	0.1	1289
Модель 2, рабочая жидкость — гидравлическое масло HLP-68							
0.25	0.986	1.5	0.28	—	43.5	0.5	1848
0.25	0.986	1.5	0.56	—	56.0	0.5	1435
0.25	0.986	1.5	0.84	—	53.0	0.8	1516
0.5	0.986	1.5	0.28	—	27.5	0.5	1313
0.5	0.986	1.5	0.56	—	29.0	0.5	1246
0.5	0.986	1.5	0.84	—	30.0	0.1	1204
Модель 3, рабочая жидкость — вязкий состав (преполимер с пластификатором)							
0.5	0.986	1.5	0.28	> 60	42.0	0.4	860
Модель 4, рабочая жидкость — изоляционный состав							
0.25	0.984	1.5	Преполимер 0.14 Пластификатор 0.14 Жидкость разрыва 0.28	5–10	213	—	377
0.25	0.984	1.5	То же	15	249	—	323
0.5	0.984	1.5	»	20–25	167	—	216
0.5	0.984	1.5	»	30–35	169	—	214
1.0	0.984	1.5	»	> 35	102	—	147
1.5	0.984	1.5	»	> 35	77.5	—	111
2.0	0.984	1.5	»	> 35	63	—	89.1
2.5	0.984	1.5	»	> 35	53	—	75.3
3.0	0.984	1.5	»	> 35	46.5	—	64.3

Значение коэффициента газопроницаемости моделей рассчитывали по формуле для линейного потока газа и стационарного характера фильтрации [11]:

$$K_g = \frac{2 \cdot 10^4 V \mu_a P_3}{t_{av} S} L \frac{1}{P_1^2 - P_3^2}, \quad (4)$$

где  $K_g$  — коэффициент газопроницаемости,  $10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>·(мД);  $P_1 = P_3 + \Delta P$  — давление на входе  $I$  испытательной камеры (рис. 3),  $10^{-1}$  МПа (бар);  $P_3$  — давление на выходе  $3$  испытательной камеры (атмосферное),  $10^{-1}$  МПа (бар);  $V$  — объем газа при давлении  $P_3$ , прошедший через модель, см<sup>3</sup>;  $\mu_a$  — вязкость азота, мПа·с (сП);  $S$  — площадь сечения образцов, см<sup>2</sup>;  $L$  — длина модели, см;  $t_{av}$  — среднее время фильтрации по нескольким измерениям, с;  $\delta t$  — абсолютная ошибка определения  $t_{av}$  при доверительной вероятности 0.9. Эксперименты проводили при  $T = 24.8^\circ\text{C}$ . Вязкость азота такой температуры составляет 0.01778 мПа·с [11].

Из представленных в таблице данных следует, что изоляционные свойства состава с концентрацией катализатора в пластификаторе 0.6% стабилизируются через 20–25 мин после начала полимеризации. Это соответствует времени отверждения такого состава при комнатной температуре (см. рис. 2).

На рис. 6а показаны зависимости коэффициента газопроницаемости модели 4 (рис. 5) от перепада давления азота  $\Delta P$  после отверждения изоляционного состава в пористом образце ( $t_{pm} \geq 20$  мин).

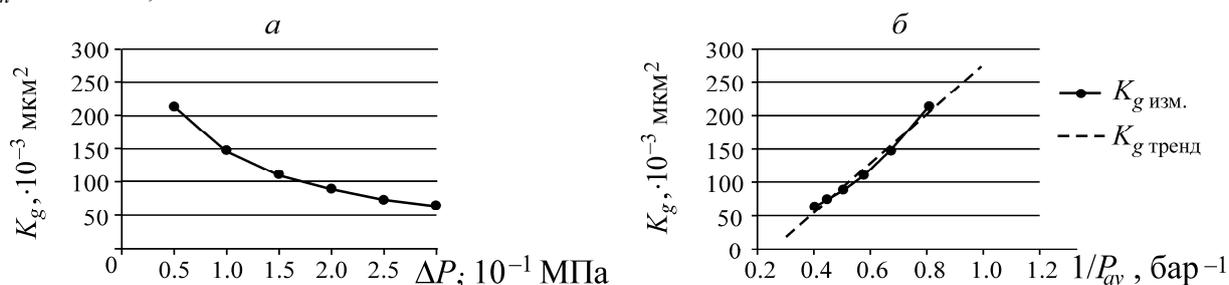


Рис. 6. Зависимость коэффициента газопроницаемости модели 4: а — от перепада давления азота между ее входом  $I$  и выходом  $3$  после отверждения полимера; б — от обратной величины к среднему давлению азота в модели при  $t_{pm} \geq 20$  мин

Видно, что газопроницаемость модели нелинейно зависит от перепада давления  $\Delta P$  и при его малых значениях существенно возрастает. В реальных условиях экранирования дегазационных скважин градиент давления между горной выработкой и зоной отбора метана составляет около 100 Па/см, что применительно к модели длиной 6 см соответствует перепаду давления  $6 \cdot 10^{-4}$  МПа. Для экстраполяции результатов измерений газопроницаемости модели 4 в область малых значений  $\Delta P$  была использована известная методика [12], основанная на зависимости  $K_g$  от обратной величины к среднему давлению газа в модели:  $P_{av} = P_3 + \Delta P/2$ . Соответствующие кривые показаны на рис. 6б. Линейный тренд зависимости  $K_g(1/P_{av})$  для модели 4 описывается уравнением  $K_g = a/P_{av} - b$ , где  $a = 362.963$  [мД·бар],  $b = 89.934$  [мД]. Коэффициент детерминации  $r^2 = 0.98$ . Используя полученное уравнение, находим  $K_g = 237$  мД ( $10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>) для  $\Delta P = 0.25 \cdot 10^{-1}$  МПа и  $t_{pm} \geq 20$  мин. Это значение существенно ниже измеренного при неполном отверждении изоляционного состава ( $t_{pm} = 1-15$  мин, см. таблицу). Для  $\Delta P = 0.006 \cdot 10^{-1}$  МПа получаем  $K_g = 278$  мД ( $10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>). Сопоставляя коэффициенты газопроницаемости моделей 1–4 при  $\Delta P = 0.25 \cdot 10^{-1}$  МПа и  $\Delta P = 0.5 \cdot 10^{-1}$  МПа, устанавливаем, что изоляционный состав с удельным расходом  $0.28$  мл/см<sup>2</sup> (без учета жидкости разрыва на водной основе) снижает проницае-

мость пористой среды больше, чем вода, в 7–9 раз, чем жидкость вязкостью 175 мПа·с при равном удельном расходе, — в 6–8 раз, чем жидкость вязкостью 175 мПа·с при удельном расходе в 3 раза выше, — в 5–6 раз, чем жидкость вязкостью 2.4 Па·с, — в 4 раза.

В заключение отметим, что основное назначение изоляционного состава в противодиффузионном экране [4] — это уменьшение утечек жидкого вязкого наполнителя из трещины во вмещающие породы. Разработанный состав обеспечивает снижение проницаемости пористой среды и соответственно утечек наполнителя в несколько раз при низком удельном расходе на единицу площади экрана.

#### ВЫВОДЫ

Разработан полимерный полиуретановый состав, состоящий из трех рабочих жидкостей малой вязкости, и схема их последовательной закачки. Состав обеспечивает создание в породном массиве основных элементов противодиффузионных экранов: трещины гидроразрыва и прилегающего к ней изоляционного слоя горных пород.

Получена зависимость времени отверждения состава от концентрации катализатора, на основе которой разработаны рекомендации по адаптации рецепта состава к различным пластовым условиям.

Исследовано влияние малообъемной закачки разработанного состава на газопроницаемость пористой среды. Установлено, что удельная закачка разработанного полимерного изоляционного состава на единицу площади экрана 0.28 мл/см<sup>2</sup> снижает газопроницаемость пористой среды до 9 раз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Шилова Т. В.** Зонное экранирование подземных галерей от прорывов пара при термошахтной разработке тяжелых нефтей // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Междунар. симпозиума им. акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых. Т. 2. — Томск: Изд-во ТПИ, 2016. — С. 868–869.
2. **Пат. 2108464 РФ.** Способ герметизации дегазационных скважин / Г. Я. Полевщиков, С. К. Тризно, П. Н. Мельников // Оpubл. в БИ. — 2002. — № 31.
3. **Пат. 2507378 РФ.** Способ герметизации дегазационных скважин / С. В. Сердюков, А. В. Патутин, А. С. Сердюков, Т. В. Шилова // Оpubл. в БИ. — 2014. — № 5.
4. **Курленя М. В., Шилова Т. В., Сердюков С. В., Патутин А. В.** Герметизация дегазационных скважин угольных пластов методом барьерного экранирования // ФТПРПИ. — 2014. — № 4. — С. 189–194.
5. **Курленя М. В., Сердюков С. В., Шилова Т. В., Патутин А. В.** Технические и методические средства герметизации дегазационных скважин методом барьерного экранирования // ФТПРПИ. — 2014. — № 5. — С. 203–210.
6. **Воробьев А. Е.** Шахтное подземное выщелачивание марганца из скальных руд // ГИАБ. — 2000. — № 5. — С. 36–39.
7. **Шилова Т. В., Сердюков С. В.** Защита действующих дегазационных скважин от поступления воздуха из горных выработок через вмещающие породы // ФТПРПИ. — 2015. — № 5. — С. 179–186.
8. **Курленя М. В., Сердюков С. В., Шилова Т. В., Патутин А. В.** Повышение качества герметизации дегазационных скважин угольных пластов // IV Междунар. науч.-практ. конф. “Перспективы инновационного развития угольных регионов России”. — Прокопьевск, 2014. — С. 116–118.
9. **Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.** Химия полиуретанов. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
10. **Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т.** Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов (пер. с польск.). — М., 1965. — 393 с.
11. **ГОСТ 26450.2-85.** Методы определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 17 с.
12. **Песков А. В., Ольховская В. А.** Определение газопроницаемости пород с учетом эффекта скольжения газа // Нефтепромысловое дело. — 2010. — № 3. — С. 10–12.