

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

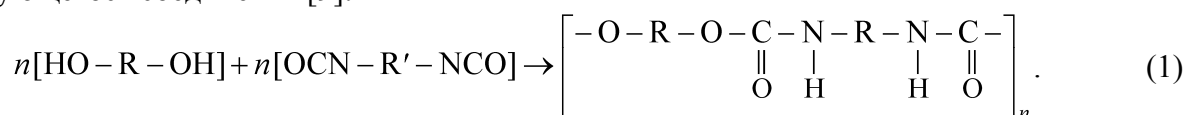
Противофильтрационные экраны используются в горном деле для защиты выработок от поступления воды и газа, решения инженерных задач термошахтной добычи тяжелой нефти [1], дегазации угольных пластов [2–5], подземного выщелачивания цветных металлов [6]. Основными элементами экранов являются трещина гидроразрыва 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 противofильтрационных экранов это приемлемо, поскольку снижает утечки в горные породы, не создавая значительных проблем с закачкой. Экономические показатели полиуретановых противofильтрационных 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 противofильтрационных 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/см³ и вязкостью 180–200 мПа·с при 25°С. Она стабильна, реагирует с водой с выделением CO₂ 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/см³ 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/см³ 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.

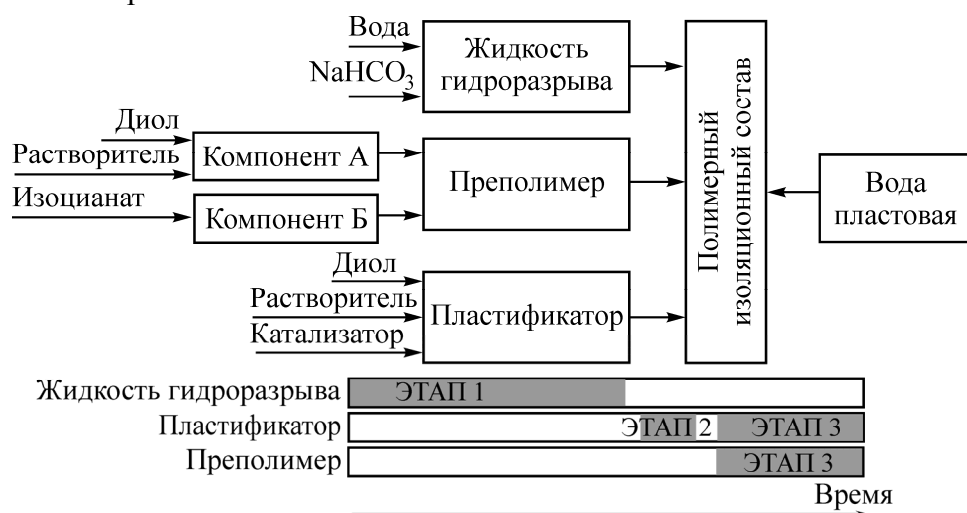


Рис. 1. Рабочие жидкости изоляционного полимерного состава и порядок их закачки в противофильтрационный экран

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 мочевинные связи



В результате получается высокомолекулярный полиуретан, в основной цепи которого чередуются уретановые и мочевинные 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 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 противофильтрационными 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).

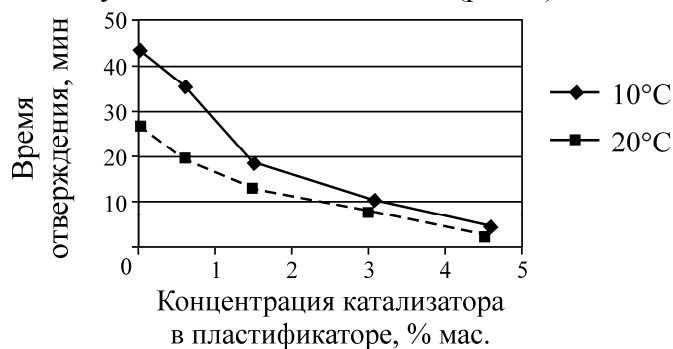


Рис. 2. Зависимость времени отверждения изоляционного полимерного состава от концентрации катализатора в пластификаторе при температуре пород 10 и 20°C

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.

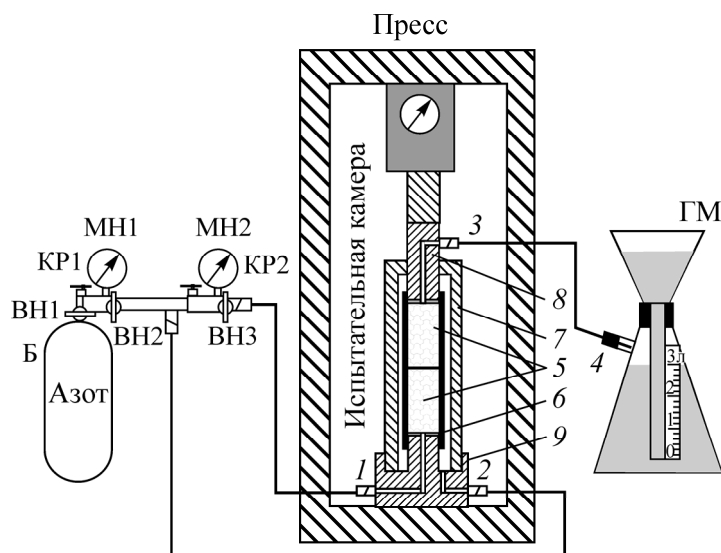


Рис. 3. Схема стенда для исследования влияния изоляционного состава на газопроницаемость пористой среды: Б — баллон со сжатым азотом; МН1-2 — пружинные манометры; ВН1-3 — вентили; КР1-2 — редукторы давления; ГМ — газометр; 1-4 — вводы для подключения соединительных шлангов; 5 — пористые образцы; 6 — 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/см². Глубина пропитки пористой среды составляла 7–10 мм (рис. 4).

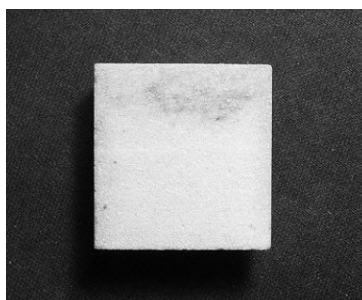


Рис. 4. Фотография продольного сечения (30×30 мм) пористого цилиндрического образца, пропитанного с верхнего торца преполимером и пластификатором с удельным расходом 0.14 мл/см²

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 ΔP азота между входом 1 и выходом 3 испытательной камеры;
- 5) в газометр ГМ через воронку наливали 3 дм³ 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.

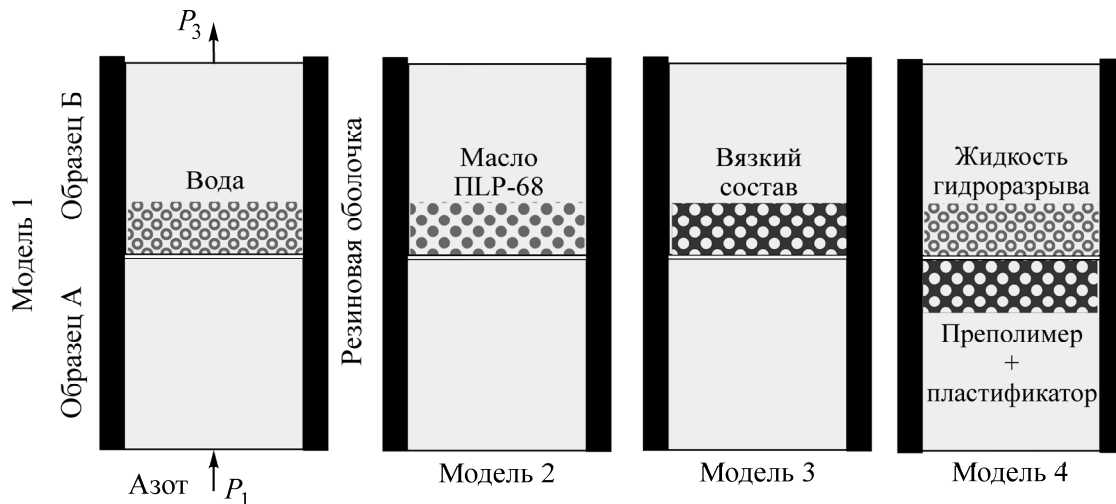


Рис. 5. Схемы пропитки пористой среды жидкостями в опытах

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 НЛР-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	Препполимер 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} мкм²·(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, см³; μ_a — вязкость азота, мПа·с (сП); S — площадь сечения образцов, см²; L — длина модели, см; t_{av} — среднее время фильтрации по нескольким измерениям, с; δt — 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 ΔP после отверждения изоляционного состава в пористом образце ($t_{pm} \geq 20$ мин).

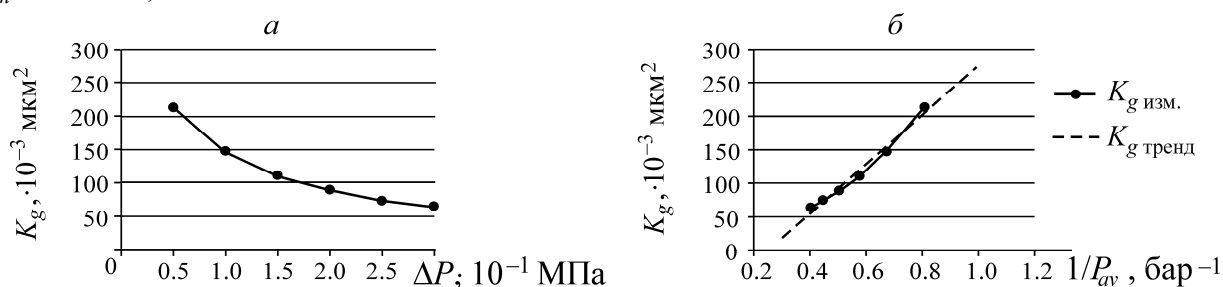


Рис. 6. Зависимость коэффициента газопроницаемости модели 4: а — от перепада давления азота между ее входом I и выходом 3 после отверждения полимера; б — от обратной величины к среднему давлению азота в модели при $t_{pm} \geq 20$ мин

Видно, что газопроницаемость модели нелинейно зависит от перепада давления ΔP 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 ΔP 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} мкм²) 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} мкм²). 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/см² (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/см² 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.