

УДК 553.495(235.216) + 621.039.7

DOI: 10.15372/ChUR2021301

## Исследование термотропных гелей для снижения фильтрации воды через зону аэрации

Л. К. АЛТУНИНА, В. А. КУВШИНОВ, Л. А. СТАСЬЕВА, И. В. КУВШИНОВ

*Институт химии нефти СО РАН,  
Томск (Россия)**E-mail: alk@ipc.tsc.ru*

(Поступила 08.02.21; после доработки 30.03.21)

### Аннотация

Представлены результаты экспериментальных исследований фильтрации природных вод и гелеобразующих растворов через пески в условиях, моделирующих зону аэрации в районе наземных хранилищ Сибирского химического комбината (СХК). В экспериментах использовали модельные пористые среды из естественных образцов песчаного грунта зоны аэрации в районе наземных хранилищ СХК в первом от поверхности водоносном горизонте. Проведена оценка сорбционных и тампонирующих свойств противофильтрационных гелевых барьеров (экранов), образованных различными термотропными гелеобразующими системами. В модельную пористую среду закачивали маловязкие гелеобразующие композиции, которые непосредственно в пористой среде превращались в гели по механизмам гидроксополиконденсации ионов алюминия или фазовых переходов полимеров с нижней и верхней критическими температурами растворения с образованием противофильтрационных барьеров. Исследованы противомиграционные свойства гелевых противофильтрационных экранов на пути миграции загрязненных вод в первом от поверхности водоносном горизонте. В качестве имитаторов радиоактивных загрязнителей использовали растворы солей цезия и стронция. Для усиления противомиграционных свойств гелевых барьеров проводили предварительную пропитку породы раствором тетрабората натрия, а также введение в состав гелеобразующих композиций алюмокалиевых квасцов. Установлено, что противофильтрационный гелевый экран на основе поливинилового спирта (ПВС) является и противомиграционным. На основании результатов выполненных экспериментальных исследований для создания противофильтрационных и противомиграционных экранов на пути миграции загрязненных вод в районе наземных хранилищ СХК рекомендована композиция на основе ПВС, при этом до и после закачки композиции целесообразно прокачать порцию раствора тетрабората натрия.

**Ключевые слова:** реология, гелеобразующая композиция, противофильтрационный барьер, сорбция, наземные хранилища радиоактивных отходов

### ВВЕДЕНИЕ

Масштабы техногенной активности человечества в настоящее время уже сравнимы с геологическими процессами и превышают естественные адаптивные возможности биосферы, что проявляется в обострении экологических проблем. К прежним типам загрязнений окружающей среды добавилась опасность радиоактивного заражения. Главный ее источник – отработанное топливо атомных электростанций.

Большое значение для организации и проведения природоохранных мероприятий имеют документы и рекомендации Международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ) и Международной комиссии по радиационной защите, касающиеся изоляции радиоактивных отходов (РАО), образующихся при добыче и обработке урановых и ториевых руд [1, 2]. Не менее важны работы по оценке радиационной защиты при неглубоком подземном захоронении РАО, по проблемам оптимизации защиты при обращении с

РАО [3]. Значительное место занимают гидрогеологические аспекты миграции радионуклидов в окружающую среду из мест хранения высоко- и низкорadioактивных отходов, развитие принципов и методов предупреждения миграции загрязнителей. Изучается целесообразность захоронения РАО в подземных хвостохранилищах, где критериями надежности, кроме характера захороняемых отходов, являются состав и структура пород, их трещиноватость, проницаемость и другие параметры [4]. Наиболее приемлемым считается сооружение хранилищ в недрах Земли на континентах. Наземные хранилища могут рассматриваться только как временные; в настоящий момент нет способов гарантированного долгосрочного исключения их вероятного контакта с окружающей воздушной средой и почвой. Значительное внимание уделяется математическим моделям и алгоритмам оценки пространственно-временных полей распространения радионуклидов с потоком подземных вод в неоднородном горном массиве, в частности, применительно к хранилищам скважинного типа [5].

Актуальным направлением представляется создание техногенных барьеров вокруг наземных и подземных хранилищ РАО по аналогии с естественными геохимическими барьерами и противofильтрационными экранами в гидростроительстве, в подземной шахтной и скважинной добыче полезных жидких и твердых топливно-сырьевых ресурсов [6].

В данной работе в качестве перспективных материалов для создания барьеров исследован ряд термотропных гелеобразующих систем, разработанных в Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) для увеличения нефтеотдачи [7, 8].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для постановки дополнительных барьеров безопасности с противofильтрационными и противомиграционными свойствами на небольших глубинах (до 50 м) был произведен выбор гелеобразующих композиций. В экспериментах использовали термотропные гелеобразующие композиции на основе водорастворимых полимеров (поливинилового спирта (ПВС), метилцеллюлозы (МЦ) и неорганического гидроксополимера алюминия), способных образовывать гели при температурах 20–30 °С, в которых противомиграционные свойства обеспечиваются наличием борной кислоты (БК), тетрабората натрия (буры), гексаметилентетрамина (ГМТА) и солей алюминия.

Составы гелеобразующих композиций:

– композиция на основе ПВС и БК: 3–7 мас. % ПВС, 0,5–1,0 мас. % БК; при температуре 10–25 °С способна образовывать гель с высокой вязкостью, упругостью и хорошей адгезией к породе. Гели безвредны для людей и экологически безопасны для окружающей среды, а также являются эффективным тампонирующим средством, значительно снижающим фильтрацию воды в пористой среде;

– композиция на основе МЦ, карбамида (КА) и NaCl: 1,0–1,5 мас. % МЦ, 2–5 мас. % КА, 10–11 мас. % NaCl;

– композиция на основе МЦ, алюмокалиевых квасцов  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и NaCl: 1,0–1,5 мас. % МЦ, 3–7 мас. %  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 0,5–1 мас. % NaCl;

– неорганическая композиция на основе соли алюминия, КА и ГМТА: 5–7,5 мас. %  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или гидроксохлорида алюминия АКВА-АУРАТ-30, 6–16 мас. % КА, 6–8 мас. % ГМТА.

Реологические свойства гелеобразующих композиций при температуре 20–25 °С определяли с использованием вибрационного вискозиметра “Реокинетика” (ИХН СО РАН, Россия) с камертонным датчиком [9] и ротационного вискозиметра НААКЕ Viscotester iQ (Thermo Scientific, США, измерительная система коаксиальных цилиндров CC25 DIN/Ti) при изменении скорости сдвига от 10 до 1200  $\text{c}^{-1}$  или при скорости сдвига 3  $\text{c}^{-1}$ . Исследуемые гелеобразующие композиции помещали в термостатируемую ячейку вискозиметра и термостатировали при 20–23 °С с постоянным измерением вязкости растворов при скорости сдвига 3  $\text{c}^{-1}$ . Время гелеобразования в растворах определяли по моменту возрастания вязкости вследствие возникновения геля. Модуль упругости гелей вычисляли на основании диаграмм “напряжение – деформация”, полученных в квазистатическом режиме сжатия цилиндрических образцов. Модуль упругости рассчитывали как тангенс угла наклона начального линейного участка зависимости напряжения сжатия от величины деформации, для которого соблюдается закон Гука.

Исследование фильтрационных характеристик природных вод, гелеобразующих систем и гелевых экранов в термобарических условиях, моделирующих фильтрацию воды через зону аэрации в районе наземных хранилищ Сибирского химического комбината (СХК) в первом от поверхности водоносном горизонте, проводили на установке для изучения фильтрации при посто-

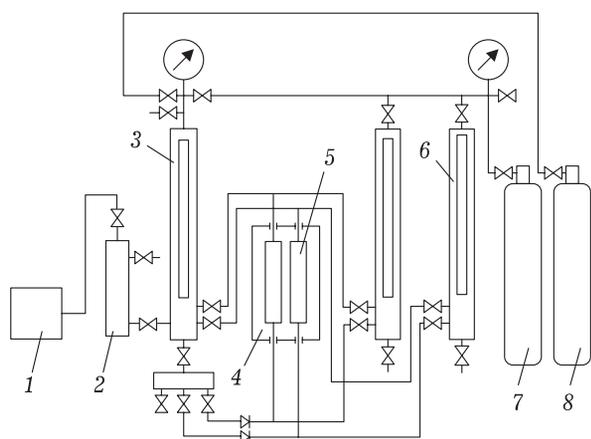


Рис. 1. Схема фильтрационной установки: 1 – миниасос ММС; 2 – контейнер; 3 – демпфер-мерник; 4 – термощкаф; 5 – колонки с пористой средой; 6 – мерники для нефти и воды; 7 – баллон воздушный; 8 – баллон для противодействия.

янном расходе через модель фильтрующей среды, состоящую из одной или двух параллельных колонок. Схема установки приведена на рис. 1.

Установка состоит из четырех основных частей:

- система питания фильтрующимися жидкостями (вода, исследуемый раствор);
- колонки с пористой средой;
- контрольно-измерительные приборы;
- система поддержания постоянного давления и температуры в пористой среде.

Система питания фильтрующимися жидкостями представляет собой миниасос ММС (1), который обеспечивает подачу жидкости при определенном давлении и заданном постоянном расходе. Рабочей жидкостью для насоса служит трансформаторное масло, которое закачивается в разделительный контейнер (2). Перед опытом контейнер заполняется рабочей жидкостью. Насос обеспечивает подачу жидкостей при заданном расходе с возможностью регулировки от 0 до 240 см<sup>3</sup>/ч при противодействии от 0 до 50 кг/см<sup>2</sup>.

Из разделительного контейнера фильтруемая жидкость поступает в демпфер-мерник (3), который гасит колебания давления после насоса. В демпфере-мернике также осуществляются предварительное сжатие жидкости и ее замер во время расхода.

Через распределитель и обратные клапаны, исключающие обратную фильтрацию, жидкость поступает в колонки (5), которые находятся в термощкафу или криостате (4). Колонки изготовлены из коррозионно-стойкой стали и имеют нарезку по внутренним стенкам для предотвращения пристенного просачивания фильтруемой

жидкости. На входе и выходе колонки снабжены фильтрами для удержания дезинтегрированного или сыпучего материала, имитирующего породу. Длина колонок составляет 300 мм, внутренний диаметр – 20 мм.

Перед опытом проводится измерение газопроницаемости каждой колонки. Затем колонки насыщаются водой под вакуумом для первоначальной пропитки и определения объема пор. После этого колонки помещаются в термощкаф или криостат и через разделительный контейнер, объединенный с демпфером-мерником, последовательно насыщаются исследуемой композицией или водой. В качестве термощкафа использован шкаф сушильный ШСВ-45К (Россия), который обеспечивает поддержание необходимой температуры опыта в интервале 20–250 °С с погрешностью ±2 °С. Термощкаф снабжен образцовым и электроконтактным термометрами. Криостат обеспечивает термостатирование в области температур от –30 до +20 °С.

Из колонок фильтруемая жидкость поступает в мерники (6) для каждой колонки. Мерники соединены с воздушным баллоном (7), баллоном для создания противодействия (8) и имеют краны для слива жидкостей. Мерники обеспечивают визуальное измерение объема фильтруемой и вышедшей жидкости при давлении опыта с погрешностью не более 0.1 см<sup>3</sup>. В качестве баллонов 7 и 8 в установке используются баллоны А-150 (ГОСТ 949–73) со сжатым воздухом или азотом. В ходе опыта замеры перепадов давления производятся образцовыми манометрами, идентичность показаний которых периодически контролируется через байпас. Фильтрация жидкостей может производиться как через одну, так и через две колонки одновременно.

Эффективность применения гелеобразующих композиций для создания противофильтрационных экранов изучали в условиях, моделирующих фильтрацию воды через зону аэрации в районе наземных хранилищ СХК в первом от поверхности водоносном горизонте. Горизонт преимущественно безнапорный, неоднородный, коэффициент фильтрации водовмещающих пород в интервале 1–12 м/сут, что соответствует коэффициенту проницаемости 1.2–14 мкм<sup>2</sup>, при этом значения горизонтального коэффициента фильтрации в 80–100 раз превышают значения вертикального. Фильтрацию природных вод и гелеобразующих композиций осуществляли через водонасыщенную модель, состоящую из одной колонки, и через две параллельные колонки с различной проницаемостью. Использовали на-

сыпные модели, приготовленные из дезинтегрированного природного материала (фракция 0.16–0.5 мм), предоставленного специалистами СХК, отобранного в районе наземных хранилищ СХК в первом от поверхности водоносном горизонте, и пресную воду. Проницаемость моделей находилась в интервале 0.493–13.093 мкм<sup>2</sup>, проницаемость параллельных моделей составляла 0.493 и 4.213 мкм<sup>2</sup>, т. е. отличалась в 8.5 раза, моделируя неоднородный коллектор.

На фильтрационной установке проведено исследование сорбционных и тампонирующих свойств противофильтрационных гелевых барьеров (экранов), образованных различными термотропными гелеобразующими композициями. В модельную пористую среду закачивали маловязкие гелеобразующие композиции, которые непосредственно в пористой среде превращались в гели с образованием противофильтрационных барьеров: композиция на основе соли алюминия – по механизму гидроксополиконденсации ионов алюминия, композиции на основе МЦ и ПВС – по механизму термотропных фазовых превращений “раствор – гель” полимеров с нижней и верхней критической температурой растворения.

Исследование влияния гелеобразующих композиций на процесс фильтрации воды проводили следующим образом. Сначала осуществляли фильтрацию воды при заданной температуре (в интервале 16–24 °С) без противодействия с различной скоростью – 5, 1 и 0.5 м/сут. Через каждые 5–15 мин измеряли температуру, давление на входе в колонку и объем вытесненной воды. По полученным данным рассчитывали градиент давления (grad  $p$ , атм/м), скорость фильтрации ( $V$ , м/сут) и подвижность жидкости ( $k/\mu$ , мкм<sup>2</sup>/(мПа · с), где  $k$  – коэффициент проницаемости модели,  $\mu$  – вязкость жидкости). После фильтрации воды в колонку закачивали

порцию гелеобразующей композиции, продвигали на заданное расстояние водой и выдерживали определенное время при заданной температуре. Затем продолжали закачку воды. Измерение указанных выше параметров (температуры, давления на входе, объемов вытесненной воды) осуществляли постоянно, через 5–15 мин. Кроме того, в нескольких опытах до и после закачки гелеобразующих композиций производили закачку имитаторов радиоактивных загрязнителей, концентрацию которых определяли на выходе из колонки. В качестве имитаторов использовали раствор солей цезия (нитрат цезия – 0.5 мас. %) и стронция (хлорид стронция – 0.5 мас. %). Содержание ионов цезия и стронция при фильтрации растворов-имитаторов определяли различными методами: комплексонометрическим, рентгенофлуоресцентным с помощью спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss, Германия) и методом капиллярного электрофореза на установке “Капель-103Р” (Россия); кислотность измеряли с помощью рН-метра И-500 (Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние гелеобразующих композиций на фильтрацию воды через модели*

При фильтрации воды через модели с исходной газопроницаемостью в интервале 4.213–13.093 мкм<sup>2</sup> градиент давления (grad  $p$ ) находился в пределах 0.2–0.5 атм/м, подвижность фильтруемой жидкости ( $k/\mu$ ) составляла 1.2–2.8 мкм<sup>2</sup>/(мПа · с). При фильтрации через модель с проницаемостью 0.493 мкм<sup>2</sup> grad  $p$  = 2.5 атм/м,  $k/\mu$  = 0.12 мкм<sup>2</sup>/(мПа · с) (табл. 1).

При фильтрации воды с различной скоростью (5, 1 и 0.5 м/сут) ее подвижность менялась незначительно (рис. 2), а градиент давления сни-

ТАБЛИЦА 1

Показатели фильтрации воды через модели из природного материала зоны аэрации в районе наземных хранилищ СХК в первом от поверхности водоносном горизонте при скорости фильтрации 5 м/сут

№ опыта	Исходная газопроницаемость, мкм <sup>2</sup>	Перепад давления, grad $p$ , атм/м	Подвижность воды, мкм <sup>2</sup> /(мПа · с)
1, 1-я кол.	0.493	2.50	0.12
1, 2-я кол.	4.213	0.45	1.5
2	10.911	0.30	2.1
3	13.093	0.25	2.5
4	6.808	0.40	1.6
5	5.712	0.25	2.5
6	8.958	0.22	2.8
7	7.954	0.50	1.2

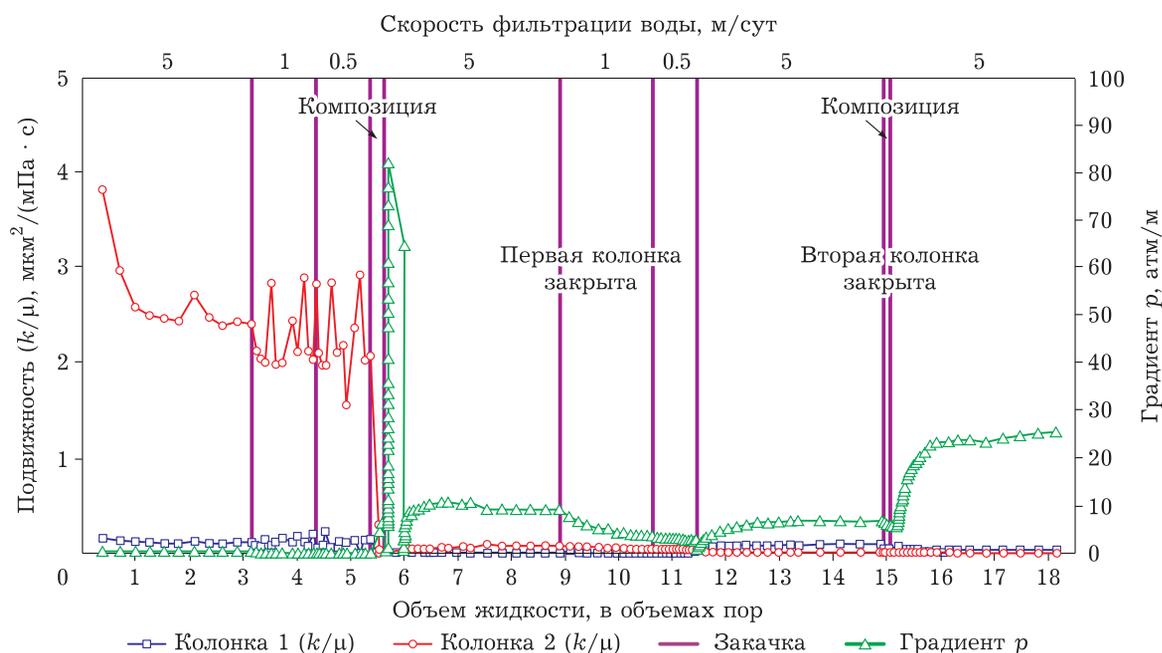


Рис. 2. Фильтрация воды (до и после образования геля) и гелеобразующей композиции (опыт 1) на основе МЦ при температуре 24 °С через неоднородную модель породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью колонок 1 и 2, равной 0.493 и 4.213  $\text{мкм}^2$  соответственно.

жался до 0.03–0.06 атм/м. В дальнейшем фильтрацию воды проводили при скорости 5 м/сут.

Для создания противофильтрационных экранов в зоне аэрации в районе наземных хранилищ СХК в первом от поверхности водоносном горизонте использовали различные гелеобразующие композиции (табл. 2).

В табл. 2 и 3 приведены характеристики гелеобразующих композиций, использованных для создания противофильтрационных экранов в колонках из природного материала, моделирующих породу в исследуемой зоне (рис. 2–8). Все композиции являются маловязкими: вязкость композиции на основе соли алюминия (1.4 мПа·с) сравнима с вязкостью воды; вяз-

кость композиций на основе водорастворимого полимера МЦ (МЦ-100) находится в пределах 26.5–54.4 мПа·с; вязкость композиций на основе ПВС с концентрацией 5 и 7 мас. % составляет 36.0–45.1 и 96.3 мПа·с соответственно. Составы гелеобразующих композиций подобраны так, чтобы при температуре 16–25 °С через определенное время они образовывали гели непосредственно в модели пласта. Вязкость гелей без породы находится в интервале 120–2735 мПа·с.

Прочностные свойства противофильтрационных экранов характеризуются их упругостью. Исследована упругость гелей без грунта и с грунтом в соотношении грунт/гелеобразующая композиция = 2 : 1 (табл. 4). Упругость гелей с

ТАБЛИЦА 2

Гелеобразующие композиции для создания противофильтрационных экранов в зоне аэрации в районе наземных хранилищ СХК

№ опыта	Проницаемость, $\text{мкм}^2$	Состав гелеобразующей композиции	Вязкость, мПа·с	
			раствора	геля
1, 1-я кол.	0.493	1 % МЦ, 10 % NaCl	54.4	2735.0
1, 2-я кол.	4.213	1 % МЦ, 10 % NaCl	54.4	2735.0
2	10.911	7.5 % $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 16 % КА, 6 % ГМТА	1.4	165.9
3	13.093	5 % ПВС, 1 % БК, 5 % NaCl	45.1	338.2
4	6.808	30 % бурь, затем 7 % ПВС, 1 % БК	96.3	1044.5
5	5.712	2 % бурь, затем 5 % ПВС, 1 % БК	36.0	311.4
6	8.958	2 % бурь, затем 5 % ПВС, 1 % БК	36.0	311.4
7	7.954	1 % МЦ, 5 % $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 6 % NaCl	26.5	120.0

ТАБЛИЦА 3

Показатели фильтрации воды через модели из природного материала зоны аэрации в районе наземных хранилищ СХК до и после образования геля

№ опыта	Исходная газопроницаемость, мкм <sup>2</sup>	До образования геля		После образования геля			Отношение, до и после образования геля	
		grad p, атм/м	Подвижность воды, мкм <sup>2</sup> /(мПа · с)	grad p при прорыве, атм/м	grad p, атм/м	Подвижность воды, мкм <sup>2</sup> /(мПа · с)	grad p	подвижностей
1, 1 кол.	0.493	2.50	0.1	25.25	25.25	0.02	1 : 10	7 : 1
1, 2 кол.	4.213	0.45	1.5	82.0	9.1	0.07	1 : 20	21 : 1
2	10.911	0.30	2.1	1.6	1.0	0.62	1 : 3	3.4 : 1
3	13.093	0.25	2.5	3.1	0.75	0.81	1 : 3	3.1 : 1
4	6.808	0.40	1.6	нет прорыва	17	0	1.6 : 0	42.5 : 1
5	5.712	0.25	2.5	нет прорыва	149.5	0	2.5 : 0	600 : 1
6	8.958	0.22	2.8	5.0	0.45	1.75	1 : 2	1.6 : 1
7	7.954	0.50	1.2	2.5	1.05	0.6	1 : 2	2 : 1

грунтом увеличивается по сравнению с упругостью гелей без грунта в 11–25 раз.

После образования гелевого экрана непосредственно в модели из природного материала перепад давления при прорыве геля составлял от 1.6–5 (минимальные значения) до 25–82 атм/м, в некоторых случаях при перепаде давления больше 100 атм/м фильтрации жидкости не происходило. После прорыва геля перепад давления, необходимый для фильтрации жидкости, увеличивался в 2–20 раз, при этом подвижность жидкости снижалась в 1.6–21 раз (см. табл. 3). Противофильтрационные свойства образующихся гелевых экранов можно регули-

ровать количеством закачиваемого гелеобразующего раствора, концентрацией компонентов композиций и различными технологическими приемами, модифицирующими поверхность породы.

Для улучшения сцепления гелеобразующей композиции на основе ПВС с породой использовали предварительную пропитку породы раствором тетрабората натрия (буры), который вызывает практически мгновенное образование геля. Фильтрация через модель породы с исходной газопроницаемостью 6.808 мкм<sup>2</sup> горячего 30 мас. % раствора буры, а затем гелеобразующей композиции на основе ПВС (7 мас. % ПВС, 1 мас. % БК) при температуре 20 °С (см. рис. 5, табл. 2–4) при-

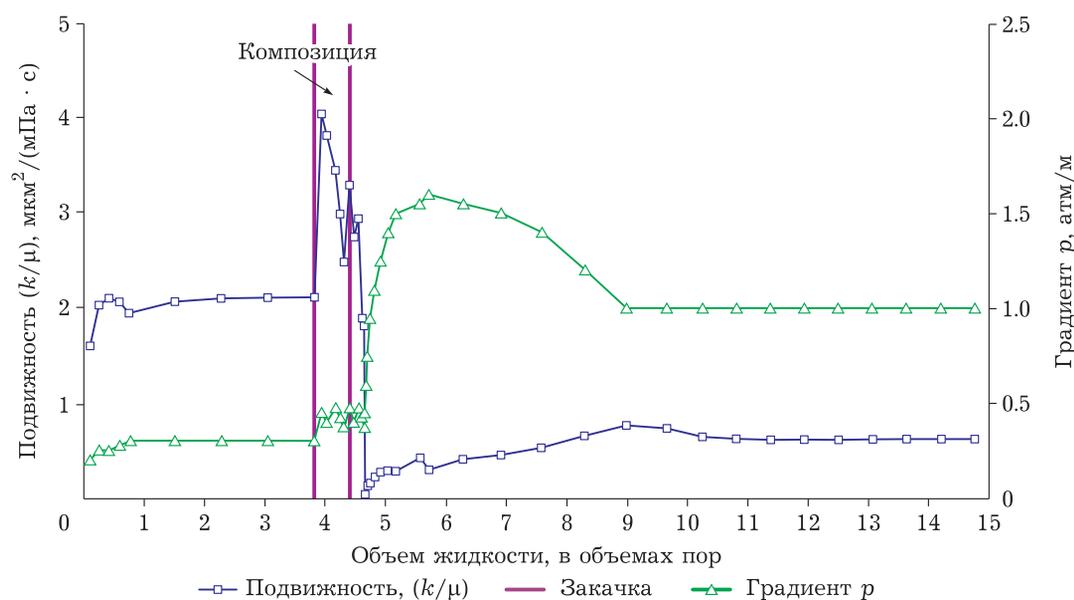


Рис. 3. Фильтрация воды (до и после образования геля) и гелеобразующей композиции (опыт 2) на основе  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  при температуре 24 °С через модель породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью 10.911 мкм<sup>2</sup>.

вела к образованию практически непроницаемого экрана: фильтрация не наблюдалась даже при увеличении перепада давления до 17 атм/м.

Чередующаяся закачка в модель породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью  $5.712 \text{ мкм}^2$  при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  растворов: 2 мас. % бурь, воды, гелеобразующей композиции на основе

ПВС (5 мас. % ПВС, 1 мас. % БК), воды и снова 2 мас. % бурь (см. рис. 6, табл. 2, 4), привела к созданию противофильтрационного экрана, фильтрация воды через который осуществлялась при перепаде давления 13 атм/м. Закачка еще одной порции композиции на основе ПВС привела к образованию практически непроницаемого экрана, фильтрация воды через кото-

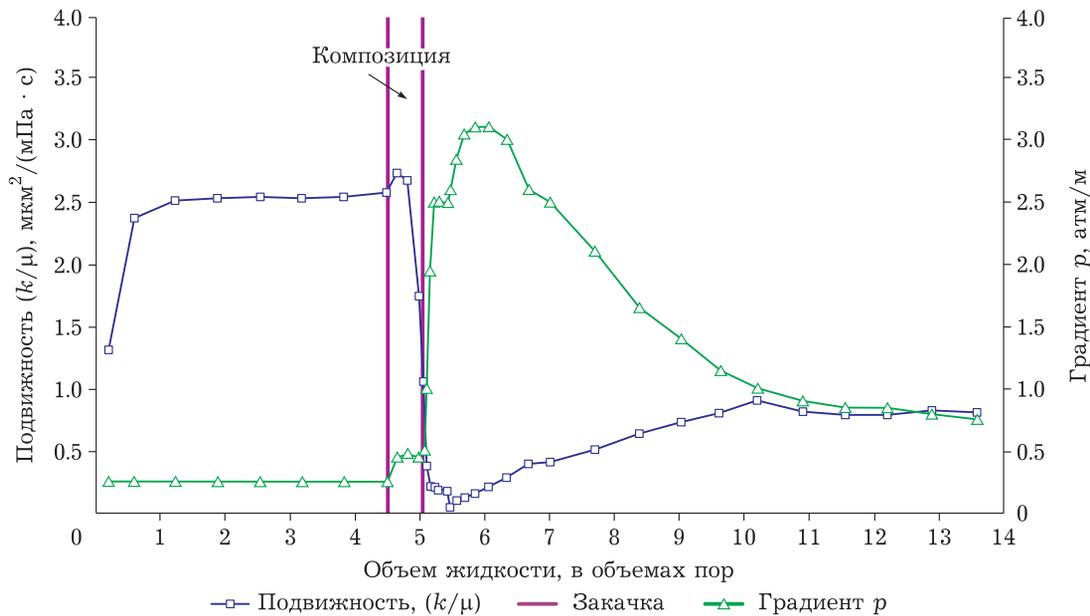


Рис. 4. Фильтрация воды (до и после образования геля) и гелеобразующей композиции (опыт 3) на основе ПВС при температуре  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  через модель породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью  $13.093 \text{ мкм}^2$ .

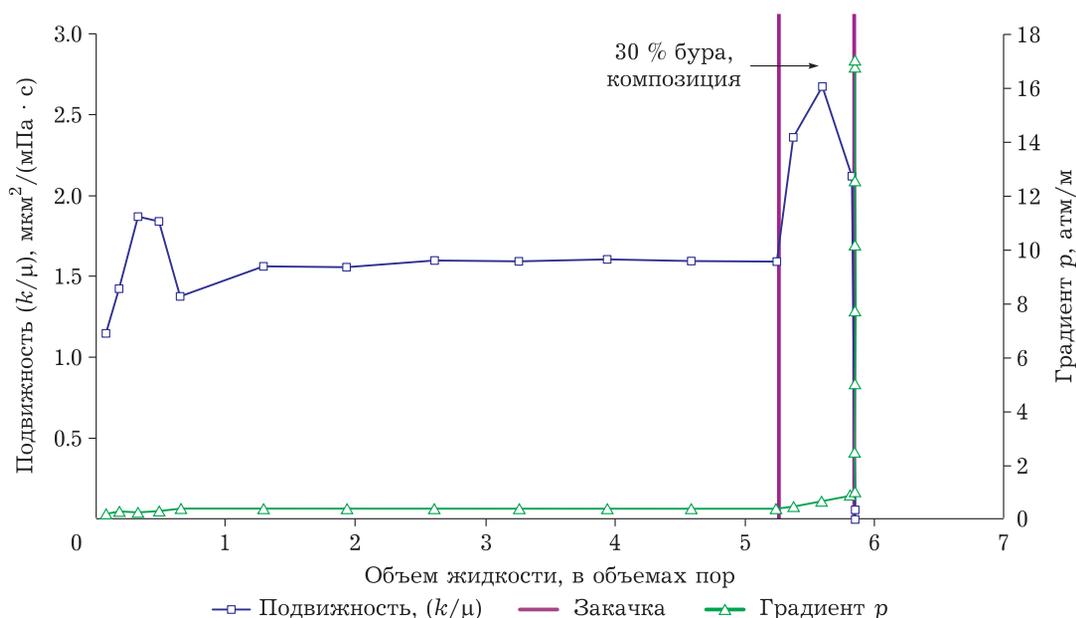


Рис. 5. Фильтрация воды через модель породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью  $6.808 \text{ мкм}^2$  до и после закачки горячего раствора 30 % бурь, а затем гелеобразующей композиции (опыт 4) на основе ПВС (7 мас. % ПВС, 1 мас. % БК) при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

рый не наблюдалась даже при увеличении перепада давления до 149.5 атм/м (см. рис. 6).

Чередующаяся закачка в модель породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью 8.958 мкм<sup>2</sup> растворов: 2 % буры, воды, гелеобразующей композиции на основе ПВС (5 мас. % ПВС, 1 мас. % БК),

воды и снова 2 % буры при температуре 20 °С привела к созданию противофильтрационного экрана. Перепад давления при прорыве геля составил 5 атм/м, фильтрация воды через модель осуществлялась при перепаде давления 1.3 атм/м, затем наблюдалось снижение перепада давления до 0.45 атм/м (см. рис. 7).

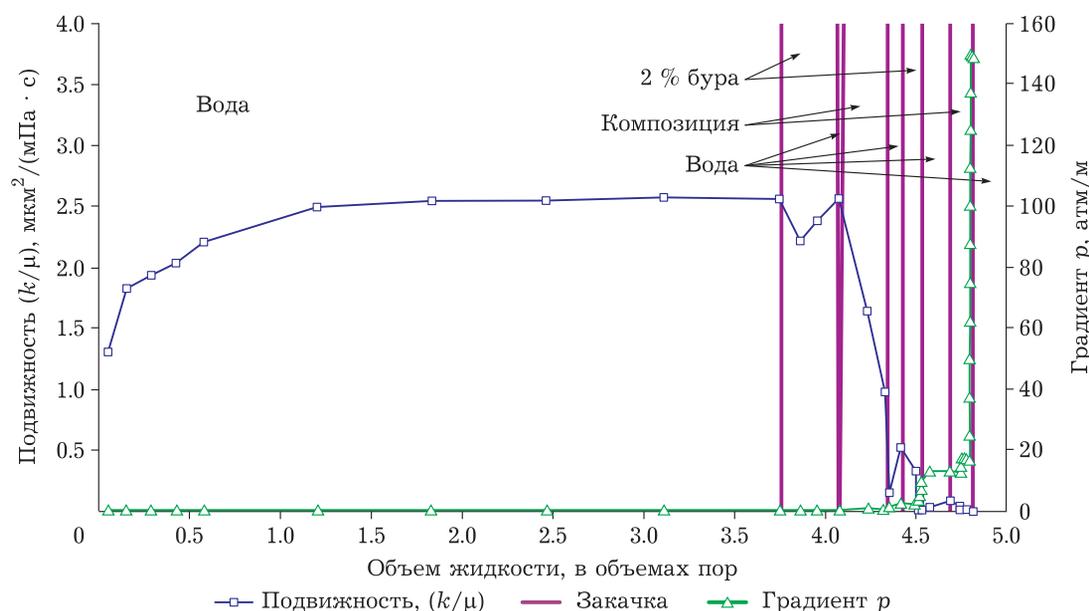


Рис. 6. Фильтрация воды через модель породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью 5.712 мкм<sup>2</sup> до и после чередующейся закачки растворов: 2 % буры, воды, гелеобразующей композиции на основе ПВС (5 мас. % ПВС, 1 мас. % БК), воды и снова 2 % буры, воды и композиции на основе ПВС при температуре 20 °С.

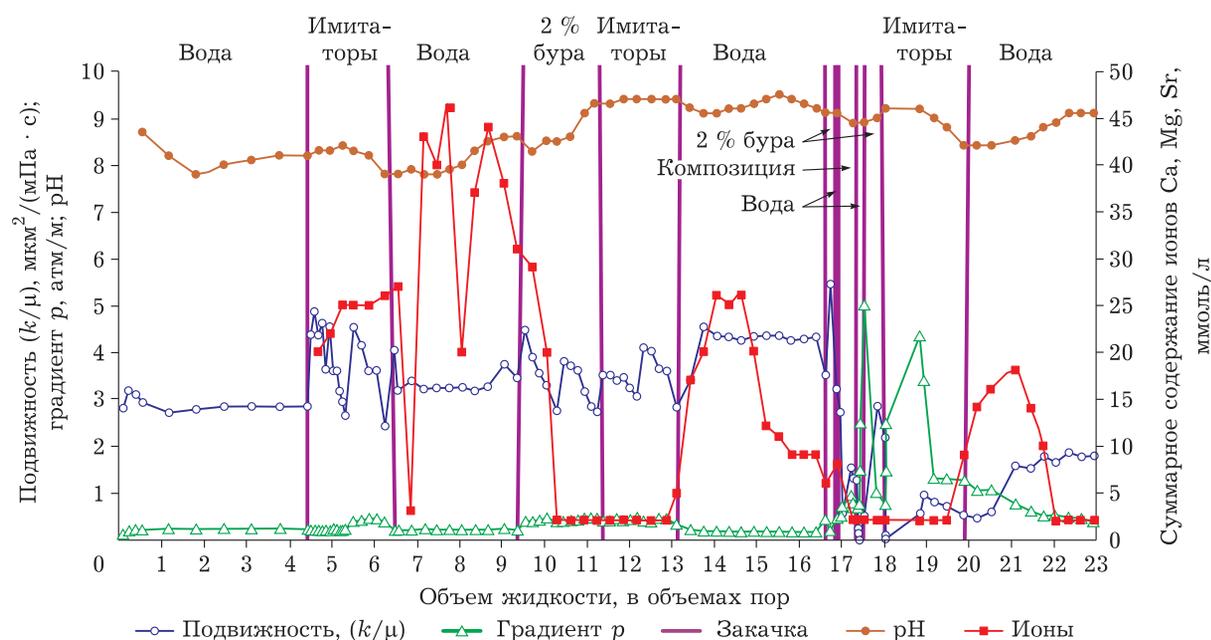


Рис. 7. Фильтрация воды и выход имитаторов из модели породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью 8.958 мкм<sup>2</sup> до и после чередующейся закачки растворов: 2 % буры, воды, гелеобразующей композиции на основе ПВС (5 мас. % ПВС, 1 мас. % БК), воды и снова 2 % буры при температуре 20 °С.

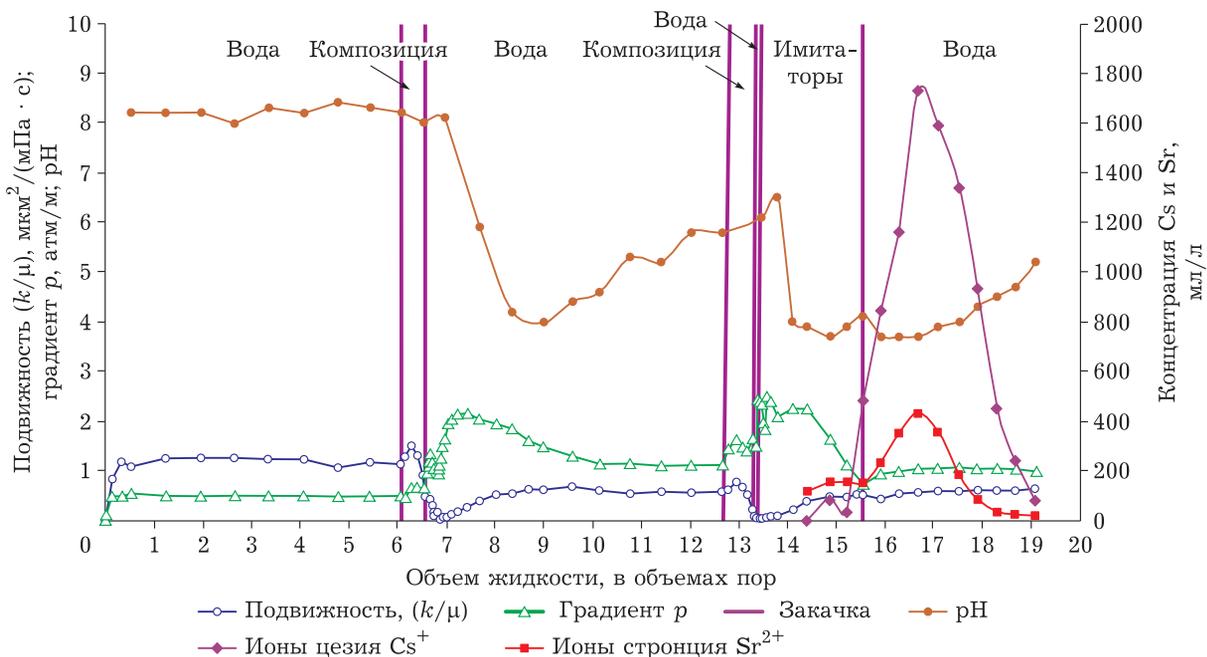


Рис. 8. Фильтрация воды и выход имитаторов из модели породы из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью  $7.954 \text{ мкм}^2$  до и после чередующейся закачки растворов: гелеобразующей композиции на основе МЦ (1 мас. % МЦ, 5 %  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 5 %  $\text{NaCl}$ ), воды, снова композиции на основе МЦ (1 мас. % МЦ, 5 %  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 6 %  $\text{NaCl}$ ) при температуре  $16\text{--}20^\circ\text{C}$ .

Таким образом, варьируя концентрацию компонентов гелеобразующей композиции, величину оторочек и последовательность закачки композиции, воды и реагентов, влияющих на скорость гелеобразования и сцепление геля с породой, можно создать противодиффузионный экран с определенными свойствами.

#### Исследование сорбционных противомиграционных свойств гелевых барьеров

Противомиграционные свойства гелей по отношению к радионуклидам исследовали путем фильтрации водных растворов имитаторов наи-

более подвижных радиоактивных загрязнителей через породу пласта с гелями. Для этого до и после образования гелей в модели породы путем закачки гелеобразующих композиций производили закачку имитаторов радиоактивных загрязнителей, концентрацию которых определяли на выходе из модели. В качестве имитаторов использованы следующие соли в виде водных растворов:

- нитрат цезия (0.5 мас. %, содержание цезия –  $3343 \text{ мг/дм}^3$ , или  $25 \text{ мг-экв/дм}^3$ );
- хлорид стронция (0.5 мас. %, содержание стронция –  $1643 \text{ мг/дм}^3$ , или  $19 \text{ мг-экв/дм}^3$ ).

Через модель из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницае-

ТАБЛИЦА 4

Упругость и вязкость гелеобразующих композиций и гелей для создания противодиффузионных экранов в зоне аэрации в районе наземных хранилищ СХК

Состав гелеобразующей композиции	Вязкость, мПа · с		Упругость геля, кПа	Упругость композиции с грунтом*, кПа, через, сут		
	раствора	геля		0	1	2
7.5 % $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 16 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 6 % ГМТА	1.4	165.9	17.74	167.2	460.2	395.3
1 % МЦ, 5 % $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 6 % $\text{NaCl}$	26.5	120.0	7.25	8.51	84.5	84.3
5 % ПВС, 1 % $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 5 % $\text{NaCl}$	45.1	338.2	9.05	10.6	94.8	161.5
5 % ПВС, 1 % $\text{H}_3\text{BO}_3$ (наслаивали 2 % раствор бурсы)	34.6	311.4	0.13	3.2	21.1	23.0
7 % ПВС, 1 % $\text{H}_3\text{BO}_3$ (наслаивали 30 % раствор бурсы)	137.5	1044.5	0.91	9.7	–	38.5

\* Соотношение композиция/грунт = 1 : 2.

мостью  $8.958 \text{ мкм}^2$  (см. рис. 7) после фильтрации воды закачивали: порцию имитаторов для оценки фильтрационных свойств самой породы; затем порцию раствора 2 мас. % бурой и снова имитаторов для оценки фильтрационных свойств породы, пропитанной бурой; затем гелеобразующую композицию на основе ПВС (5 мас. % ПВС, 1 мас. % БК), воду, раствор 2 % бурой и после выдержки на гелеобразование снова закачивали имитаторы для оценки противомиграционных свойств гелевого экрана.

В другом опыте через модель из дезинтегрированного природного материала с исходной газопроницаемостью  $7.954 \text{ мкм}^2$  (см. рис. 8) закачивали: воду, затем гелеобразующую композицию на основе МЦ (1 мас. % МЦ-100, 5 мас. % алюмокалиевых квасцов  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 5 % NaCl), воду, снова композицию на основе МЦ (1 мас. % МЦ-100, 5 мас. %  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 6 мас. % NaCl) и после выдержки на гелеобразование снова имитаторы для оценки противомиграционных свойств гелевого экрана. Алюмокалиевые квасцы способны образовывать с ионами цезия малорастворимые соединения [10].

Результаты определения выхода имитаторов из моделей комплексонометрическим методом приведены на рис. 7. При определении ионов стронция в пробах комплексонометрическим методом присутствующие в пробах ионы кальция и магния титруются одновременно со стронцием. Поэтому указано суммарное содержание ионов кальция, магния и стронция, выраженное в ммоль/дм<sup>3</sup>. Видно, что порода, пропитанная бурой, удерживает 65 % ионов, а противомиграционный экран на основе композиции с ПВС – 82 %. Таким образом, противомиграционный экран является и противомиграционным.

Содержание ионов цезия и стронция в пробах определяли методом капиллярного электрофореза. На выходе из модели с проницаемостью  $7.954 \text{ мкм}^2$  (см. рис. 8), противомиграционный экран в которой образован композицией на основе МЦ и алюмокалиевых квасцов, приведены кривые выхода ионов цезия и стронция. Гелевый экран сорбирует 47 % ионов цезия и 71 % ионов стронция, т. е. он также обладает противомиграционными свойствами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность применения гелеобразующих композиций, разработанных в ИХН СО РАН, при выполнении работ по сооружению

противомиграционных барьеров в песках зоны аэрации в районе наземных хранилищ СХК с целью повышения безопасности эксплуатации и ликвидации наземных и подземных хранилищ РАО. Проведены экспериментальные исследования фильтрации природных вод и гелеобразующих композиций через пески в условиях, моделирующих зону аэрации в районе наземных хранилищ СХК в первом от поверхности водоносном горизонте. Для исследования использовали модельные пористые среды из естественных образцов песчаного грунта зоны аэрации в районе наземных хранилищ СХК. В данную модельную пористую среду закачивали маловязкие термотропные гелеобразующие композиции, которые непосредственно в пористой среде образовывали противомиграционные гелевые барьеры (экраны). Исследование тампонирующих свойств полученных противомиграционных экранов на пути миграции загрязненных вод в первом от поверхности водоносном горизонте показало, что наилучшими тампонирующими свойствами обладает композиция на основе ПВС. Она может образовывать практически непроницаемый экран, фильтрация воды через который не происходит даже при увеличении перепада давления до  $149.5 \text{ атм/м}$ .

Проведена оценка сорбционных и тампонирующих свойств противомиграционных гелевых барьеров, образованных различными гелеобразующими системами. В качестве имитаторов радиоактивных загрязнителей применяли раствор солей цезия и стронция, концентрацию которых определяли на выходе из моделей. Для усиления противомиграционных свойств гелевых барьеров использовали предварительную пропитку породы тетраборатом натрия (бурой), а также введение в состав гелеобразующей композиции алюмокалиевых квасцов. Установлено, что противомиграционный экран, образованный композицией на основе ПВС является и противомиграционным. На основании результатов выполненных экспериментальных исследований для создания противомиграционных и противомиграционных экранов на пути миграции загрязненных вод в районе наземных хранилищ СХК рекомендована композиция на основе ПВС, при этом до и после закачки композиции следует прокачать порцию раствора тетрабората натрия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Beninson D., Lindell B. Application of ICRP recommendations to radioactive waste isolation // Proc. of the Int. Conf. on "Radioactive Waste Management" Seattle, 16–20 May 1983. Vol. 4. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1984. Pp. 3–11, 117–120.
- 2 Обращение с отходами при добыче и обработке урановых и ториевых руд. Серия изданий по безопасности. МАГАТЭ, 1989. № 85. С. 1–86.
- 3 Российская конференция "Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях", Москва, 15–16 октября 2013. М.: Изд. дом "Граница", 2013. 158 с.
- 4 Pusch Roland. Geological Storage of Highly Radioactive Waste. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008. 379 p.
- 5 Курносов В. А., Никольский М. А., Федоров А. Л., Евлахов Н. В., Сорокин В. Т., Козлов А. Е. Оценка распространения радионуклидов в геологической формации при захоронении радиоактивных отходов. М.: ЦНИИ инф. и техн.-экон. исслед. по атом. науке, 1988. 13 с.
- 6 Захарова Е. В., Меняйло А. А., Андрющенко Н. Д., Ермолаев В. М., Зубков А. А., Комаров Е. А., Юшицин К. В. Барьеры безопасности при выводе из эксплуатации и консервации радиационно-опасных объектов // Материалы IV Межд. конф. "Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека", Томск, 4–8 июня 2013. Томск: Изд-во ТПУ, 2013. С. 203–207.
- 7 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 3. С. 261–277.
- 8 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 10. С. 1034–1052.
- 9 Пат. РФ № 1229647, 1985.
- 10 Плющев В. Е., Степин В. Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. М.: Наука, 1975. 224 с.