УДК 622.267.33 DOI: 10.15372/FPVGN2021080144

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НЕПРОНИЦАЕМЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПОРОДНОМ МАССИВЕ

Т. В. Шилова, Л. А. Рыбалкин, С. В. Сердюков

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

Выполнены лабораторные исследования двухкомпонентных составов на основе полимерсиликатов и полиуретанов, созданных для укрепления разрушенных горных пород и образования непроницаемых включений в породном массиве. Определены вязкости жидких компонентов полимерных композиций для температурных условий подземной разработки твердых полезных ископаемых, а также физико-механические характеристики отвержденных полиуретановых и органоминеральных составов.

Двухкомпонентный полимерный состав, укрепление горных пород, физико-механические свойства, вязкость, непроницаемое включение

STUDYING POLYMER COMPOSITIONS TO CREATE IMPERMEABLE INCLUSIONS IN ROCK MASS

T. V. Shilova, L. A. Rybalkin, and S. V. Serdyukov

Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, E-mail: shilovatanya@yandex.ru, leonid.rybalkin@gmail.com, ss3032@yandex.ru, Krasny pr. 54, Novosibirsk 630091, Russia

Two-component compositions based on polymersilicates and polyurethanes, developed to strengthen destroyed rocks and create impermeable inclusions in the rock mass, were studied in laboratory conditions. The rheological properties of liquid components of polymer compositions for the temperature conditions of underground mining of solid minerals, physical and mechanical characteristics of hardened polyurethane and organomineral compositions have been determined.

Two-component polymeric composition, strengthening of rocks, physical and mechanical properties, viscosity, impermeable inclusion

Существующая проблема подземной разработки твердых полезных ископаемых — водо- и газопроявления, для борьбы с которыми применяют противофильтрационные завесы и экраны, а также изолирующие покрытия, наносимые на поверхность горных выработок. Непроницаемые включения (экраны, завесы) в породном массиве целесообразно создавать методом гидроразрыва с заполнением образующихся трещин твердеющими изоляционными составами на основе полимерных смол.

Полимерные смолы широко используются в горном деле для укрепления трещиноватых, нарушенных горных пород и гидроизоляции в том числе в условиях напорной фильтрации подземных вод [1-3]. Преимущества и недостатки основных типов смол рассмотрены в работах [4, 5]. Наибольшее распространение получили двухкомпонентные составы на основе органоминеральных (полимерсиликаты) и полиуретановых смол. Применение полиуретанов тре-

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-17-00087).

бует меньшего расхода смолы вследствие того, что при взаимодействии ее компонентов между собой и с пластовой водой происходит вспенивание с увеличением объема состава в 5-6 раз. Это не всегда допустимо, поскольку способствует разрушению пород. В отличие от полиуретанов органоминеральные смолы не вспениваются и характеризуются более высокой прочностью в отвержденном состоянии [5, 6].

Актуальным направлением исследований является разработка полимерных составов с оптимальными эксплуатационными и технико-экономическими показателями для проведения изоляционных работ в сложных горнотехнологических условиях. В статье приведены результаты исследований температурной зависимости вязкости жидких компонентов, а также прочностных свойств и упругости отвержденных составов на основе полиуретановой и органоминеральной смол, разработанных в ИГД СО РАН для создания в породном массиве непроницаемых включений.

Подготовка образцов и методика проведения экспериментов. В экспериментах использовали органоминеральную (ОМ) и полиуретановую (ПУ) смолы. Смола ОМ образуется при смешивании двух компонентов, один из которых A на 79% состоит из натриевого жидкого стекла, 10% воды, 10% глицерина, содержит добавку катализатора DMDEE, а другой B — 65% полиизоцианата и 35% дибутилфталата. Смола ПУ также состоит из двух компонентов, один из которых A представляет собой композицию из лапрола (39%), низкомолекулярного полиэтиленгликоля (10%), триэтаноламина (10%), катализатора на основе DMDEE и триэтилендиамина (вместе 1%) и предварительно приготовленной смеси (40%) низкомолекулярных полиэтиленгликолей с этиленгликолем и полиметиленизоцианатом. Второй компонент B — чистый полиметиленизоцианат. Компоненты A и B обеих смол смешивают непосредственно перед закачкой в породный массив в объемном соотношении 1:1.

Отличительной особенностью разработанной смолы ПУ является то, что для повышения эффективности упрочнения увлажненных пород и создания в них непроницаемых включений в гидроксилсодержащий компонент введен продукт взаимодействия изоцианата с избытком полиола, не содержащий свободных изоцианатных групп. Это позволяет повысить прочность вспененного полиуретана, образующегося при взаимодействии компонентов ПУ между собой и пластовой водой.

Для определения вязкости составов применялся вибрационный вискозиметр SV-10 с программным обеспечением "A&D WinCT-viscosity". Пробу исследуемого компонента смол объемом 40 мл помещали в контейнер, герметично закрывали, нагревали до температуры $40-45^{\circ}$ С и располагали в вискозиметре, установленном в климатической камере при температуре – 10° С. Исследования вязкости проходило в процессе охлаждения состава до -6° С с замером вязкости один раз в течение 10 с. По результатам обработки замеров построены зависимости вязкости компонент обеих смол от температуры.

Изучение деформационно-прочностных свойств образцов отвержденных смол проводилось по результатам испытаний на сжатие с помощью сервогидравлического пресса INSTRON 8802 по стандартным методикам [7–9]. Пресс обеспечивает мягкий и жесткий режимы нагружения с построением полных диаграмм деформирования в координатах "нагрузка – продольная и поперечная деформация". В жестком режиме нагружения пресс позволяет получать прочностные, деформационные характеристики на всех стадиях нагружения образцов вплоть до их разрушения. Пределы прочности при одноосном сжатии и растяжении, модуль Юнга находились по методикам ГОСТ 21153.2-84, ГОСТ 21153.3-85, ГОСТ 28985-91 соответственно [7–9]. Нагружение цилиндрических образцов осуществлялось со скоростью перемещения траверсы 0.5 мм/мин. В силу консистенции (пористости) механические испытания смолы ПУ были ограничены тестом на одноосное сжатие.

Для проведения исследований по определению деформационно-прочностных свойств взяты цилиндрические образцы из отвержденных смол диаметром 37 мм и длиной 75 мм (рис. 1). Торцевые поверхности образцов соответствовали допускам, указанным в ГОСТ 21153.2-84 [7]. При изготовлении опытных образцов смолы ПУ учитывался фактор вспенивания \in , значение которого \in 6 найдено опытным путем. Лабораторные исследования деформационно-прочностных свойств выполнены с использованием оборудования ЦКП ИГД СО РАН.

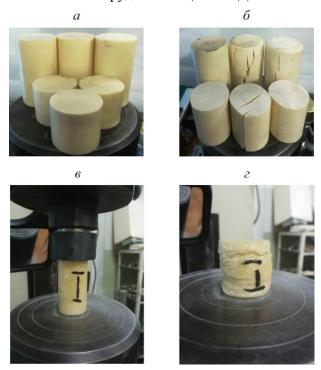


Рис. 1. Фотографии образцов отвержденных образцов смол ОМ (a, δ) и ПУ (s, ϵ) до (a, ϵ) и после (δ, ϵ) испытаний на одноосное сжатие

Обсуждение результатов. Полученные зависимости вязкости компонентов A и B смолы ОМ от изменения температуры показаны на рис. 2a. Установлено, что при постепенном понижении температуры вязкость η компонента A увеличивается с 69.3 мПа·с при T=39.4°C до 1385 мПа·с при T=6.6°C или примерно в 20 раз, а компоненты B— с 82.5 мПа·с при T=31.9°C до 2911 мПа·с при T=7.6°C, т. е. в 35 раз.

Результаты исследований вязкости компонентов A и B смолы ПУ приведены на рис. 26. Видно, что при понижении температуры вязкость компонента A увеличивается с 70 мПа·с при $T=35\,^{\circ}$ С до 2080 мПа·с при $T=8\,^{\circ}$ С — в 30 раз, а компоненты B — с 65 мПа·с при $T=34.5\,^{\circ}$ С до 3200 мПа·с при $T=7\,^{\circ}$ С — примерно в 50 раз.

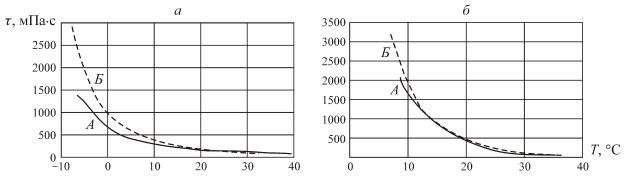


Рис. 2. Зависимость от температуры T вязкости η компонентов A и B инъекционной композиции на основе: a — полимерсиликатов (смола OM); δ — полиуретнов (смола ΠY)

По результатам механических испытаний рассчитаны значения пределов прочности на одноосное сжатие и растяжение образцов из отвержденных двухкомпонентных смол ОМ и ПУ (таблица). Для органоминеральной смолы ОМ среднее значение предела прочности на одноосное сжатие составляет 31.6 МПа, на растяжение — 4.3 МПа, значение модуля Юнга — 211.5—294.4 МПа, в среднем — 256 МПа. С уменьшением отношения длины образца к диаметру значения предела прочности и модуля Юнга увеличиваются.

Деформационно-прочностные свойства отвержденных составов органоминеральных смол ОМ и Geoflex, полиуретановой смолы ПУ

Параметр	Состав		
	Смола ОМ на основе полимерсиликатов	Органоминеральный состав Geoflex	Смола ПУ на основе полиуретанов
Соотношение компонент (объем) А:Б	1:1	1:1	1:1
Фактор вспенивания	1	1	6
Прочность на одноосное растяжение, МПа	4.3	2.5	_
Прочность на одноосное сжатие, МПа	31.6	_	10-11
Модуль упругости, МПа	256	250	34.4

По данным испытаний прочность отвержденной смолы ПУ на одноосное сжатие составляет 10-11 МПа, модуль упругости — 34.4 МПа. Сравнение полученных результатов с характеристиками известного двухкомпонентного органоминерального состава Geoflex (Minova, Германия), применяемого для изоляционных работ в подземных горных работах показывает, что прочность на растяжение у разработанной смолы ОМ выше в 1.8 раза.

Дополнительно определено влияние инъектирования полимерных смол ОМ и ПУ на физико-механические свойства песчаного грунта. Установлено, что полимерсиликатная композиция (смола ОМ) обеспечивает более устойчивое укрепление рыхлой породы, чем смола ПУ. Так, предел прочности на одноосное сжатие и модуль деформации образцов консолидированного мелкозернистого песка при упрочнении смолой ОМ в среднем в 8 и 11 раз выше, чем при обработке смолой ПУ.

выводы

Для создания в массиве горных пород непроницаемых включений разработаны оригинальные органоминеральный и полиуретановый двухкомпонентные составы повышенной прочности, которые могут быть использованы как рабочие жидкости при формировании противофильтрационных экранов методом гидроразрыва. Высокая эффективность упрочнения увлажненных пород полиуретановым полимером достигается введением в гидроксилсодержащий компонент смолы продукта взаимодействия изоцианата с избытком полиола, не имеющего свободных изоцианатных групп.

Из результатов испытаний следует, что прочность на одноосное сжатие разработанной органоминеральной смолы равна 4.3 МПа, что превосходит этот показатель у известных композиций аналогичного назначения. Эта смола обеспечивает более качественное укрепление рыхлых пород, чем полиуретаны. Так, предел прочности на одноосное сжатие консолидированного мелкозернистого песка, пропитанного разработанным полимерсиликатом, в восемь раз выше, чем при обработке полиуретановой смолой.

Температурные зависимости вязкости компонентов составов близки друг к другу, что гарантирует равномерность пропитки рыхлых пород при покомпонентной закачке составов. Для снижения вязкости составов при низких температурах рекомендуется их нагревать до комнатной температуры непосредственно перед нагнетанием в породный массив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- **1. Klimchuk I.V. and Malanchenko V. M.** Experience of the application of polymer technologies at the mining enterprises in Russia, Mining Industry, 2007, no. 4, pp. 22–25. (in Russian) [Климчук И. В. Маланченко В. М. Опыт применения полимерных технологий на горнодобывающих предприятиях России // Горная промышленность. 2007. № 4. С. 22–25.]
- 2. Serdyukov S. V., Shilova T. V., and Drobchik A. N. Polymeric insulating compositions for impervious screening in rock masses, Journal of Mining Science, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 826–833.
- **3. Shatirov S. V. and Vasilev V. V.** Measures to prevent rock collapses in mine workings of coal mines, Occupational Safety in Industry, 2014, no. 1, pp. 26–28 (in Russian) [**Шатиров С. В., Васильев В. В.** Меры предупреждения обрушений пород в горных выработках угольных шахт // Безопасность труда в промышленности. 2014. № 1. С. 26–28.]
- **4. Hu X. M., Cheng W. M., and Wang D. M.** Properties and applications of novel composite foam for blocking air leakage in coal mine, Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, vol. 87(8), pp. 1099–1108.
- **5. Vasilev V. V.** Polymer compositions in mining, Science, 1986. (in Russian) [Васильев В. В. Полимерные композиции в горном деле. Наука, 1986.]
- **6. Šňupárek R. and Souček K.** Laboratory testing of chemical grouts, Tunnelling and Underground Space Technology, 2000, vol. 15, no. 2, pp. 175–185.
- **7. GOST 21153.2-84** Rocks. Methods for determination of uniaxial compressive strength, Moscow, Standards Publishing House, 2001, 7 pp. (in Russian) [ГОСТ 21153.2–84 Породы горные. Методы определения предела прочности при одноосном сжатии. М.: Изд-во стандартов, 2001. 7 с.]
- **8. GOST** 21153.3-85. Rocks. Methods for determination of uniaxial compressive strength, Moscow, Standards Publishing House, 1986, 14 pp. (in Russian) [ГОСТ 21153.3-85. Породы горные. Методы определения предела прочности при одноосном растяжении. М.: Издательство стандартов, 1986. 14 с.]
- 9. GOST 28985-91. Rocks. Methods for determination of deformation characteristics under uniaxial compressive, Moscow, IPK Standards Publishing House, 2004, 10 pp. (in Russian) [ГОСТ 28985-91. Породы горные. Методы определения деформационных характеристик при одноосном сжатии. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. 10 c].