

титанових руд магматичного геолого-промислового типу.

5. В подальшому автор планує провести аналогічні дослідження для інших родовищ подібного генезису.

Список літератури

1. Галецкий Л.С. Решение Международной конференции «Рудная база титана СНГ — 2009» / Л.С.Галецкий, Л.З. Быховский // Титан.— 2010.— № 1.— С. 22-24.
2. Висоцький О.Б. Давидківський апатит-ільменітовий рудопрояр, особливості його геологічної будови та петрографо-геохімічна характеристика / О.Б.Висоцький, А.С.Черниш, Б.Л.Висоцький // Мінеральні ресурси України.— 2008.— № 4.— С.26-31.
3. Галецький Л.С., Бочай Л.В. Мінералогія та прогнозна оцінка території України // Мінеральні ресурси України. – 1995. - №2 –С. 4-7.
4. Кривдік С.Г. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах із лужних і основних порід УЩ / С.Г.Кривдік, О.В.Дубина, Т.І.Довбуш [та ін.] // Мінералогічний журнал.— 2011.— № 3 (33).— С. 55-62.
5. Кудинова Л.А., Металиди С.В. Титаноносные массивы габбро-анортозитов // Москва: Недра, 1987.— 136 с.
6. Митрохин А.В. Петрология и рудоносность Федоровского апатит-ильменитового месторождения / А.В.Митрохин, Т.В.Митрохина // Мінералогічний журнал.— 2006.— № 4 (28).— С. 43-52.
7. Тарасенко В.С., Коломеец Г.Д., Бойко Д.Д. Петрология и рудоносность анортозитов Корсунь-Новомиргородского плутона // Геолог. журнал, 1986.— т.46, №3.— С. 62-68.
8. Тарасенко В.С., Металиди С.В. Условия образования титановых руд в габброидах Чеповицкого габбро-анортозитового массива (Коростенський плутон) // Геолог. журнал, 1983.— №3.— С. 16-26.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТАМПОНАЖНОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Ю.Л. Кузин, Д.А. Судакова, М.В. Лукьяненко, Национальный горный университет, Украина

Приведены результаты исследования механических свойств тампонажного термопластичного композиционного материала на основе полиэтилентерефталата. Определены механические свойства полиэтилентерефталата и полиэтилентерефталата с добавками наполнителей, поливинилхлорида и полиэтилена. Дана оценка влияния добавок на свойства тампонажного термопластичного композиционного материала на основе полиэтилентерефталата. Обоснована оптимальная рецептура тампонажного термопластичного композиционного материала.

Постановка проблеми. Процесс бурения скважин связан с геологическими осложнениями. Наиболее частыми видами осложнений, нарушающими технологию буровых работ, является поглощение буровых и тампонажных растворов.

Ежегодные затраты на борьбу с осложнениями составляют от 8 % до 16 % календарного времени бурения и от 5% до 10% финансовых средств [1]. При этом материальные расходы не подвергаются строгому учету. Выполненный анализ применения технологий борьбы с поглощениями показал, что эффективность в среднем составляет 30 %. Затраты времени в общем балансе на бурение возрастают на 18-23 % [1,2].

Это обусловлено тем, что для ликвидации поглощения промывочной жидкости применяются недостаточно эффективные тампонажные материалы, которые готовятся на водной основе с введенным в его состав минераловязущих или синтетических веществ.

Основными недостатками этих материалов является то, что они обладают большой чувствительностью к разбавлению водой. При тампонировании растворы легко перемешиваются с промывочной жидкостью и пластовыми водами, особенно при наличии межпластового перетекания. Происходит разубоживание, седиментация тампонажных растворов, что ведет к повышению времени схватывания, растеканию на значительные

расстояния от скважины, и как следствие ведет к перерасходу тампонажных смесей, необходимости повторения операций с тампониowaniem. На практике, при ликвидации поглощения промывочной жидкости расходуются тонны, десятки тонн цемента [3].

Имеют определенный интерес тампонажные растворы на основе термопластичных, неразубоживаемых пластовыми водами материалов с низкой температурой плавления, расплав которых может легко проникать в каналы поглощения промывочной жидкости и твердеть там.

К настоящему времени из термопластичных материалов применяются смеси на основе битума [4], серы [5,6] и синтетических термопластов (полиэтилен, полипропилен) [7]. Теоретические основы применения термопластичных материалов для конкретных условий и технологий освещены в [8-10]. Физико-механические свойства этих веществ достаточно хорошо известны и подробно освещены в литературных источниках. Из положительных свойств, что способствует их применению в качестве тампонажного материала, следует отметить такие, как неразубоживаемость водой и нерастворимость в ней. Их плавление происходит при сравнительно невысокой температуре, и они не теряют своих свойств после повторных циклов плавления и застывания. Эти материалы являются достаточно долговечными гидроизоляционными материалами, имеющими высокую антикоррозийную стойкость в агрессивных средах.

Но применение этих материалов ограничено, и их недостатки рассмотрены в работах, опубликованных ранее [11].

Для кардинального решения проблемы изоляции поглощающих горизонтов, необходимо использовать последние достижения фундаментальных наук, идти не только по пути известных, традиционных технологий, но и находить принципиально новые решения. Поэтому исключительно важное значение имеет проблема разработки нетрадиционных технологий изоляции поглощающих горизонтов с использованием более эффективных тампонажных материалов.

В связи с этим, идея работы заключается в применении инертных, термопластичных бытовых отходов, неразубоживаемых пластовыми водами с низкой температурой плавления, расплав которых, проникая в каналы поглощения промывочной жидкости, затвердевает там, образуя малообъемную, надежную, непроницаемую изоляционную оболочку вокруг ствола буровой скважины.

Целью работы является повышение эффективности изоляционных работ за счет применения термопластичных смесей на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Изложение основного материала. В основу работы, которая выполняется в Национальном горном университете, поставлена задача усовершенствования способа тампониования проницаемых горизонтов буровых скважин, в котором применение принципиально нового тампонажного термопластичного композиционного материала (ТПКМ), обеспечивает повышение надежности изоляционных работ, улучшение условий труда и существенное сокращение материальных затрат на тампониование зон осложнений.

ПЭТ - синтетический линейный термопластичный полимер, принадлежащий к классу полиэфиров. Продукт поликонденсации терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля [12].

ПЭТ является одним из самых распространенных полимеров. Из ПЭТ в мире выпускается около 65 млн. тонн различной продукции (волокна, нити, пленки, бутылки и т.д.). Одной из немаловажных причин, обуславливающих столь бурное развитие производств ПЭТ, является то, что из всех видов синтетических полимеров его производство является самым экологически чистым, так как единственным побочным продуктом процесса его получения является реакционная вода. Основные стадии процесса его изготовления осуществляются в вакууме, в связи с чем эмиссии в окружающую среду практически отсутствуют.

Отходы ПЭТ относятся к 5 классу (самые безопасные) и при их сжигании не выделяется диоксины, поскольку в ПЭТ не содержится хлор. Токсичность ПЭТ при сжигании идентична сжиганию дров.

В связи с вводимым в Украине отдельным сбором твердых бытовых отходов должны резко вырасти объемы использования вторичного ПЭТ, из которого уже в настоящее время в Украине выпускается около 50 тыс.т./год различных видов текстильных изделий.

ПЭТ обладает способностью существовать в аморфном или кристаллическом состояниях, причем степень кристалличности определяется термической предысторией материала.

При быстром охлаждении ПЭТ аморфен. Аморфный ПЭТ - твердый прозрачный материал. Товарный ПЭТ выпускается обычно в виде гранулята с размером гранул 2-4 миллиметра.

ПЭТ обладает высокой механической прочностью (табл. 2) и ударостойкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе, и ПЭТ сохраняет свои высокие ударостойкие и прочностные характеристики в рабочем диапазоне температур от -40°C до +60 °C, ПЭТ отличается низким коэффициентом трения и низкой гигроскопичностью. Общий диапазон рабочих температур изделий из полиэтилентерефталата от -60°C до +170 °C.

ПЭТ - хороший диэлектрик, электрические свойства полиэтилентерефталата при температурах до +180°C даже в присутствии влаги изменяются незначительно. По сопротивляемости агрессивным средам, ПЭТ обладает высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, солям, спиртам, парафинам, минеральным маслам, бензину, жирам, эфиру. Имеет повышенную устойчивость к действию водяного пара. В то же время ПЭТ растворим в ацетоне, бензоле, толуоле, этилацетате, четыреххлористом углероде, хлороформе, метиленхлориде и метилэтилкетоне.

Таблица 1. Физические свойства полиэтилентерефталата

Свойство	Единица измерения	Значение
Плотность:		
аморфного полиэтилентерефталата	г/см ³	1,33
кристаллического полиэтилентерефталата	г/см ³	1,45
аморфно-кристаллического полиэтилентерефталата	г/см ³	1,38-1,40
Предел прочности при:		
растяжении	МПа	172
изгибе	МПа	50-70
сжатии	МПа	80-120
Модуль упругости при растяжении	МПа	1,41·10 ⁴
Относительное удлинение при разрыве	%	12-55
Ударная вязкость	кДж/м ²	30
Твердость по Бринеллю	МПа	100-120
Водопоглощение за 24 часа	%	0,3
Температура плавления	°C	255-265
Температура размягчения	°C	245-248
Температура разложения	°C	350
Коэффициент теплового расширения		6,55·10 ⁻⁴
Теплопроводность	Вт/(м·К)	0,14
Морозостойкость	°C	-50
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц		3.1

ПЭТ характеризуется отличной пластичностью в холодном и нагретом состоянии. Термодеструкция ПЭТ происходит в температурном диапазоне +290°C...+310°C.

Таким образом, в качестве вяжущего вещества разрабатываемой технологии выступает вторичный ПЭТ. Поэтому необходимо было подтверждение принципиальной возможности его применения в качестве тампонажного материала. Одним из критериев оценки возможности применения – является определение предела прочности на одноосное сжатие.

Для определения предела прочности на одноосное сжатие изготавливались образцы правильной кубической формы. С этой целью в разогретую емкость помещались очищенные от полиэтиленовых наклеек и поливинилхлоридных крышек вторичный ПЭТ. После плавления необходимого количества ПЭТ его расплав был разлит по формам. Кристаллизация – остывание до комнатной температуры осуществлялось в воздушной среде.

При остывании образцов, находящихся в формах, на их поверхности образовывались

радиальные глубокие трещины. После попытки их извлечения из форм образцы разрушились (рис. 1). В изломе образцов структура высокопористая. Всем образцам присуще явление усадки, ее размер более 25%.

На этом основании: были сделаны выводы о невозможности его применения в качестве тампонажного материала; с чистым вторичным ПЭТом работы были прекращены.

Из практики применения вторичного ПЭТ в строительстве известно, что он является основой полимер-песчаных композитов. В виду отсутствия в литературных источниках сведений об исследованиях и рецептурах композитов на его основе, с учетом специфики сбора и переработки бытовых отходов, а также имеющего накопленного опыта применения технологий ликвидации геологических осложнений в буровых скважинах авторами принято:

- с целью удешевления переработки вторичный ПЭТ не подвергать предварительной подготовки, т.е. не производить сортировку, мойку, удаление этикеток, крышек, диспергирование и т.д.;

- для снижения вероятности образования порового пространства, а также повышения механических характеристик ПЭТ использовать только, как вязущее наполнителя;



Рис. 1. Внешний вид образца ПЭТ после кристаллизации

- в качестве наполнителя применять доступные и недорогие: гранулированные – гравий; волокнистые – стекловата; комбинации на их основе.

Поэтому в дальнейшем, объектом лабораторных исследований является ТПКМ на основе ПЭТа с добавками наполнителей и пластификаторов. Исходными материалами для проведения лабораторных исследований являлись: вторичный ПЭТ; вторичный поливинилхлорид; вторичный полиэтилен; гравий; вторичная минеральная вата.

Лабораторные исследования проводились в лабораториях кафедр техники разведки МПИ (ГРМПИ) и строительства, геотехники и геомеханики (СГГ) Национального горного университета.

Приготовление ТПКМ заключалось в нагреве, плавлении и перемешивании до получения однородной массы его компонентов. После чего расплав формовался в емкости, предназначенные для проведения соответствующих исследований.

При исследованиях определялись механические свойства ПЭТа с добавками наполнителей и пластификаторов.

При производстве лабораторных работ, для оптимизации числа проб ТПКМ, подвергаемых исследованию, в качестве критерия использован предел прочности на одноосное сжатие.

При исследовании механических свойств, в качестве базы сравнения, использовался

портландцемент марки М-400 производства кировоужского цементного завода, с введением в состав цементного теста, с В/Ц отношением 0,4, наполнителя. Количество наполнителя бралось из расчета 1:3 по отношению к массе цемента. В качестве наполнителя применялся отсев гравия карьера «Просьяное», с крупностью менее 0,5 мм.

Предел прочности на одноосное сжатие ПЭТа и композита на его основе определялся в лаборатории кафедры СГГ на полуавтоматическом гидравлическом прессе серии КД с электронной калибровкой и фиксацией результата, на образцах правильной формы согласно ГОСТ 21152-84. Для определения предела прочности принималось не менее 5 образцов.

Плотностные свойства ТПКМ определены согласно ГОСТ 5180-84.

С целью оптимизации (обоснования) рецептуры ТПКМ авторами обобщены результаты исследований прочностных характеристик ТПКМ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение прочностных характеристик ТПКМ

Рецептура	$\overline{\sigma}_{сж}$, МПа	$\Delta\sigma_{сж}$, МПа	$\pm\Delta\sigma_{сж}$, %
Тампонажный камень на цементной основе с гравием, соотношение 1:1, в возрасте 10 сут.	10	1	0
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:1; d <0,5мм	52,60	5,26	+426,00
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:2; d <0,5 мм	44,10	4,41	+341,00
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:3; d <0,5 мм	33,00	3,30	+230,00
ПЭТ+ Гравий: Соотношение 1:4; d <0,5 мм	20,60	2,06	+106,00
ПЭТ+ Гравий : Соотношение 1:1; d=0,5...1,0 мм	36,00	3,60	+260,00
ПЭТ+ Гравий : Соотношение 1:2; d=0,5...1,0 мм	25,80	2,58	+158,00
ПЭТ+ Гравий : Соотношение 1:3; d=0,5...1,0 мм	25,10	2,51	+151,00
ПЭТ+ Гравий: Соотношение 1:4; d=0,5...1,0 мм	18,90	1,89	+89,00
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:1; d=1,0...3,0 мм	20,70	2,07	+107,00
ПЭТ+ Гравий: Соотношение 1:2; d=1,0...3,0 мм	24,00	2,40	+140,00
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:3; d=1,0...3,0 мм	17,70	1,77	+77,00
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:4; d=1,0...3,0 мм	9,20	0,92	-8,00
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:1; d=3,0...5,0 мм	18,90	1,89	+89,00
ПЭТ + Гравий: Соотношение 1:2; d=3,0...5,0 мм	15,30	1,53	+53,00
ПЭТ+ Гравий: Соотношение 1:3; d=3,0...5,0 мм	9,40	0,94	-6,00
ПЭТ+ Гравий: Соотношение 1:4; d=3,0...5,0 мм	4,70	0,47	-53,00
ПЭТ + Минвата: Соотношение 10:0,5	19,70	1,97	+197,00
ПЭТ+ Минвата: Соотношение 10:1	11,60	1,16	+16,00
ПЭТ+ Минвата: Соотношение 10:2	12,10	1,21	+21,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:0,5:1; d <0,5 мм	14,80	1,48	+48,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:0,5:5; d <0,5 мм	18,00	1,80	+80,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:0,5:10; d <0,5 мм	34,90	3,49	+249,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:0,5:20; d <0,5 мм	17,90	1,79	+79,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:1:1; d <0,5 мм	19,20	1,92	+92,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:1:5; d <0,5 мм	16,40	1,64	+64,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:1:10; d <0,5 мм	20,20	2,02	+102,00
ПЭТ+Минвата+Гравий: Соотношение 10:1:20; d <0,5 мм	20,30	2,03	+103,00

Из табл. 2 следует, что наилучшие механические (прочностные) свойства имеет ТПКМ с гравием, крупность которого не превышает 0,5 мм. Так по сравнению с ТПКМ, с гравием крупностью:

- 0,5-1,0 мм превышает на 32% при соотношении компонентов 1:1 и 8% при 1:4;
- 1-3 мм превышает на 61% при соотношении компонентов 1:1 и 56% при 1:4;
- 3-5 мм превышает на 64% при соотношении компонентов 1:1 и 77% при 1:4.

На этом основании дальнейшие исследования будут проводиться с ТПКМ на основе ПЭТа с наполнителем, крупность которого не превышает 0,5 мм.

Выводы. На основании проведенных исследований механических свойств экспериментально показана возможность применения в скважинных условиях тампонажного термопластичного композиционного материала на основе полиэтилентерефталата. Обоснован состав тампонажного термопластичного композиционного материала на основе полиэтилентерефталата. К применению в скважинных условиях рекомендуется ТПКМ на основе полиэтилентерефталата с введением в его состав гранулировано наполнителя с крупность менее 0,5 мм.

Список литературы

1. Фокин В. В. Совершенствование методов борьбы с поглощениями в интрузиях долеритов глубоких разведочных скважин Сибирской платформы: дис. ... канд. техн. наук : 25.00.15 / Фокин Виктор Вениаминович. – Москва, 2009. – 164 с.
2. Белкин О.К. Изоляция зон поглощения / О.К. Белкин, В.А. Евецкий // Разведка и охрана недр. – 1982. – Вып. 2. – С. 33-36.
3. Бражененко А.М. Тампонаж горных пород при бурении геологоразведочных скважин легкоплавкими материалами / А.М. Бражененко, С.В. Гошовский, А.А.Кожевников и др. – К.: УкрГГРИ, 2007. – 130 с.
4. Мартыненко И.И. Исследования, разработка и внедрение технологии ликвидации геологических осложнений тампонирующими смесями на битумной основе: автореф. дис. на соиск. науч. степ. канд. техн. наук: спец. 05.15.14 "Технология и техника геологоразведочных работ" / И. И. Мартыненко. – Днепропетровск, 1990. – 16 с.
5. Судаков А.К. Технологія ізоляції зон поглинання свердловин з використанням термопластичних матеріалів : автореф. дис. на здоб. вчен. ступ. канд. техн. наук: спец. 05.15.10 "Буріння свердловин" / А.К.Судаков. – Дніпропетровськ, 2000. – 18 с.
6. Бражененко А.М. Технология изоляции зон поглощения буровых скважин с применением термопластичных материалов/ А.М. Бражененко, А.А.Кожевников, А.К. Судаков // Наука та інновації. 2006. т 2. №3. С. 101-110.
7. Танинский П.Ю. Выбор легкоплавких связующих материалов для экологически чистого беструбного крепления скважин: автореф. дис. на соиск. науч. степ. канд. техн. наук: спец 05.15.14 "Технология и техника геологоразведочных работ" / П.Ю.Танинский. – Санкт-Петербург, 2000. – 20 с.
8. Sudakov A.K. (2016) Concept of numerical experiment of isolation of absorptive horizons by thermoplastic materials / A.K. Sudakov, O.Ye. Khomenko, M. L. Isakova, D.A. Sudakova // Scientific bulletin of National Mining University, no. 5(155). pp. 12-16.
9. Sudakov A.K. (2017) Analitic study of heat transfer in absorbing horizon of boreholes in the formation of protection cryogenic plugging material / A.K. Sudakov, A.Yu.Dreus, O.Ye. Khomenko, D.A. Sudakova . Scientific Bulletin of NMU. №. 3(159). pp. 32-36.
10. Sudakov A.K. (2016) Concept of numerical experiment of isolation of absorptive horizons by thermoplastic materials / A.K. Sudakov, O.Ye. Khomenko, M. L. Isakova, D.A. Sudakova // Scientific bulletin of National Mining University, no. 5(155). pp. 12-16.
11. Kuzin J. (2017) Isolation technology for swallowing zones by thermoplastic materials on the basis of polyethyleneterephthalate / J. Kuzin, M. Isakova, D. Sudakova, O. Mostinets. // Scientific bulletin of National Mining University, no. 1. pp. 34-39.
12. Что надо знать про ПЭТ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://nevapet.ru/articles/2013-01-16>