

УДК 666.9 15.7

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Зола-УНОС НА СТРУКТУРУ ТАМПОНАЖНОГО КАМНЯ

В.Г.ПОРТНОВ, Л.А.ТЕРЕШЕНКО, С.Н.АФАНАСЬЕВ

Бурение огромного числа разведочных скважин в пределах Ленинградского месторождения горючих сланцев приводит к существенному изменению режима и баланса поверхностных и подземных вод района, что обуславливает серьезные экологические изменения среды. Это обстоятельство вызывает обоснованную тревогу за судьбу артезианского бассейна, с которым связано водоснабжение крупнейшего промышленного района Северо-Запада страны. В этой связи задачей ближайшего будущего является ликвидация всех пробуренных скважин на основе качественно новых цементных смесей. Последние должны обеспечить не только технически надежную изоляцию родоносных горизонтов, но и гарантировать экологическую чистоту подземных вод при их взаимодействии с тампонажным камнем.

Для решений этой проблемы необходимым и достаточным условием является разработка цементной композиции, близкой к составу горных пород, вмещающих водосносные горизонты. Химические анализы ряда местных материалов показывают, что в наибольшем соответствии с указанными требованиями находится зола-унос Сланцевского перерабатывающего предприятия, образующаяся при сжигании горючих сланцев. Физико-механические характеристики зола-унос позволяют применять ее без целого ряда обычных в этом случае технологических циклов, что одновременно с низкой себестоимостью делает данный сырьевой материал исключительно перспективным при разработке рецептур новых цементных смесей.

На основании рентгенографических исследований установлено, что зола-унос Сланцевского перерабатывающего предприятия характеризуется исключительно постоянным составом и представлена кварцем, известью, ангидритом, кальцитом и каолином. Во всех случаях основными фазами рассматриваемой композиции являются оксиды кремнезема и кальция. Для кальцита характерны линии небольшой интенсивности, обычно наложенные на линии других фаз (дополнительно устанавливается по реакции с соляной кислотой). Ангидрит и каолин присутствуют в ограниченном количестве.

Следовательно, по своему составу зола-унос достаточно близко соответствует составу горных пород, вмещающих водосносные горизонты.

Рассматривая золу-унос как потенциальный материал для ликвидации скважин, необходимо остановиться на важущей способности его компонентов.

Исходя из качественной характеристики материала, вяжущими свойствами обладают известь и ангидрит. Поскольку последний присутствует в весьма ограниченном количестве, интерес представляет только известь. В нашем случае она образуется при сжигании горючих сланцев и связана с диссоциацией известняка при температуре около 1200 °С. Формирующаяся в этих условиях известь представлена шаровидными частицами диаметром от 0,5-1,0 до 3-5 мкм. В отдельных случаях отмечаются индивиды с поперечником 10-15 мкм. По наблюдениям А.В.Волженского и других [1], известь высокотемпературного обжига очень медленно реагирует с водой, что и предопределяет ее весьма низкие вяжущие свойства.

В результате гидратации и твердения золы-унос без каких бы то ни было добавок наблюдается образование искусственной породы с весьма низкими физико-механическими характеристиками. Исследования на сканирующем электронном микроскопе фирмы «Хитачи» марки XSM, проведенные после семи суток твердения, показывают, что образовавшаяся при гидратации порода представляет собой конгломерат слабо сцементированных частиц исходного состава. Характерно, что зерна извести, как основного вяжущего материала, несут незначительные следы растворения в виде ямок травления, а гидратные новообразования, цементирующие породу, представлены единичными зернами портландита в форме гексагональных пластин. Последние присутствуют в весьма ограниченном количестве, чем собственно и объясняется прочность цементного камня.

Таким образом, на данном этапе исследований применение золы-унос в чистом виде при ликвидации скважин представляется невозможным, что обусловлено длительностью схватывания и низкой механической прочностью конечного продукта гидратации.

На втором этапе исследования была сделана попытка использования золы-унос как наполнителя, хотя и обладающего некоторыми вяжущими свойствами. В качестве вяжущего материала была использована быстросхватывающаяся смесь (БСС). Последняя прекрасно зарекомендовала себя при креплении зон осложнений при бурении скважин в различных районах страны, достаточно близко соответствует составу горных пород, вмещающих горизонты, но имеет высокую себестоимость.

Основу БСС составляет глиноземистый цемент с добавками полуводного гипса (бассанита) и гексаферрита бария. При стандартном водоцементном отношении кинетика гидратации цементных композиций при низком (0-30 %) и высоком (50 %) содержании БСС принципиально не отличается, что позволяет рассматривать особенности твердения и структурообразования этих цементных смесей одновременно.

Прежде всего обращает внимание тот факт, что негидратированная фаза цементного камня представлена минералами золы-унос. Морфология и параметры последних аналогичны указанным выше. В структурном отношении наполнитель представляет конгломерат достаточно хорошо отсортированных частиц со слабыми следами растворения.

Гидратные новообразования представлены кристаллами этtringита призматического габитуса с хорошо развитой гексагональной призмой, увенчанной

пинакоидом обычно в форме правильного гексагона. Облик кристаллических индивидов длинностолчатый, реже игольчатый, с размером по удлинению 1-3 мкм, в поперечнике 0,1-0,5 мкм. Указанные параметры являются преобладающими, хотя в действительности размер отдельных кристаллов изменяется от десятых долей до 7 мкм по наибольшему измерению и от сотых долей до 1,5 мкм в поперечнике.

Субстратом для кристаллов этtringита служат шарообразные выделения минералог золи-унос, относительно которых они ориентированы близперпендикулярно. В основной массе трисульфату присуще формирование шестоватых и спутанно-волоконистых агрегатов, характеризующихся взаимным срастанием как одноименных индивидов, так и агрегатов с минералами золи-унос. На участках развития субмикроскопических полостей наблюдаются друзовые текстуры.

В связи со сближенностью шаровидных зерен наполнителя большая часть зарождающихся кристаллов этtringита оказывается в стесненных условиях роста. Встречая по направлению роста соседние зерна золи-унос, гидратные индивиды вдоль главной оси приостанавливают развитие, и наблюдается образование короткопризматических индивидов. В результате их взаимного срастания наблюдается формирование микрозернистого агрегата, цементирующего зерна наполнителя. Отдельные, ориентированные в направлении свободного пространства, кристаллы получают возможность дальнейшего развития в направлении главной оси, что приводит к формированию длиннопризматических, реже игольчатых индивидов.

Существенно реже в ряду новообразований отмечаются гидроалюминаты кальция. Последние характеризуются призматическим гауситом со слабо-развитой гексагональной призмой и моноэдром в форме хорошо сформированных гексагонов и реже дитригонов. Облик кристаллов таблеччатый, чаще пластинчатый. Средний размер поперечника не превышает 1,5 мкм при толщине пластин от 0,02 до 0,5 мкм. Как правило, гидроалюминаты пространственно связаны с зернами наполнителя, срастаясь с ними либо плоскостями моноэдров, либо ребрами или гранями призм. В ряде примеров наблюдаются взаимосрастания одноименных кристаллов, приводящие к образованию сложных агрегатов, по облику напоминающих гипсовые или железные розы.

Исходя из современных представлений теории твердения цементных смесей, бассанит в присутствии воды гидратируется с образованием гипса [2]. Реакция идет с выделением тепла и протекает до того момента, пока весь полуводный гипс не перейдет в двуводную разновидность. Это связано с тем фактом, что растворимость бассанита при температуре 20 °C в 4 раза выше, чем дигидрата. В присутствии монокальциевого алемината, основного минерала глиноземистого цемента, двуводный гипс кристаллизуется в форме этtringита [2]. Не исключено, как справедливо отметили М.Груцек и Д.Рой, что "... очень сложными являются процессы гидратации, все еще частично продолжающие оставаться загадкой. Добавление воды к кристаллизующемуся веществу цемента вызывает бесчисленное количество одновременно идущих реакций..." [3, с.172].

Несмотря на всю сложность расшифровки промежуточных звеньев реакций, в настоящее время можно считать доказанным, что в начальные моменты гидратации глиноземистого цемента в присутствии гипса происходит образование этtringита в кристаллической форме. Этот факт представляется весьма существенным. Как уже отмечалось, конгломерат из минералов золь-унос характеризуется слабыми вяжущими свойствами ввиду незначительной скорости роста оксида кальция высокотемпературного обжига. В противном случае наблюдалось бы пересыщение жидкой фазы ионами кальция и образование гидросульфата алюмината кальция в гелеобразном состоянии. В этой связи кристаллизация спутанно-волокнистых агрегатов этtringита в открытых частях системы одновременно с образованием микрозернистых разностей на участках тесно соприкоснувшихся зерен наполнителя приводит к формированию трехмерного каркаса. Именно этим каркасом трисульфата, его армирующим воздействием на зерна наполнителя предопределяются как сроки схватывания, так и механическая прочность цементной композиции в целом.

Роль собственно гидроалюминатов кальция в становлении структуры цементного камня значительно скромнее и прежде всего по той причине, что содержание их в рассматриваемой искусственной породе не превышает 15 %. С другой стороны, субстратом для кристаллов гидроалюминатов кальция служат как агрегаты, так и отдельные индивиды субмикроструктурного этtringита (обратные взаимоотношения не обнаружены); изогнутые, а иногда и разрушенные кристаллы трисульфата в зоне контактов с кристаллами гидроалюминатов. Эти факты однозначно указывают на зарождение и развитие гидроалюминатов после прекращения роста кристаллов этtringита. Иными словами, начало кристаллизации гидроалюмината кальция совпадает практически с полным связыванием гипса в этtringите. Оставшийся «избыточный» монокальциевый алюминат в этих условиях гидратирует с образованием гидроалюмината кальция в кристаллической и гиббсита в аморфной форме.

Таким образом, рассмотренные тампонажные композиции с содержанием БСС от 10 до 50 % характеризуются идентичной кинетикой и конечными продуктами гидратации главных составляющих минералов. Иными словами, различия исследованных смесей скрыты не в качественной, а в количественной характеристике и фактически сводятся к содержанию вяжущего вещества как в исходных, так и в конечных продуктах гидратации. При содержании БСС как основного вяжущего компонента в диапазоне 0-40 % цементация частиц наполнителя осуществляется только на отдельных участках системы без создания единого каркаса, обеспечивающего механическую прочность цементного камня. Только в смеси, содержащей не менее 50 % вяжущего вещества, наблюдается формирование отчетливо выраженного трехмерного каркаса из спутанно-волокнистых и субмикроструктурных разностей этtringита и, в меньшей степени, из кристаллов гидроалюминатов кальция и гиббсита в аморфной форме. По своим физико-механическим характеристикам эта цементная композиция соответствует требованиям для ликвидационного тампонажа буровых скважин [4], что позволяет использовать ее в условиях Ленинградского месторождения горючих сланцев. Немаловажен и тот факт, что соот-

ветствие состава предлагаемой цементной смеси составу горных пород, вмещающих водоносные горизонты, позволяет обеспечить экологическую чистоту ликвидационного тампонирувания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М. : Стройиздат, 1979. 472 с.
2. Гипс: изготовление и применение гипсовых строительных материалов / Х.Брюкнер, Е.Дейлер, Г. Фитч и др. М. : Стройиздат, 1981. 223 с.
3. Групец М., Рой Д. Минералогия портландцемента // Минерал. энциклопедия. М. : Недра, 1985. С. 168-172.
4. Правила ликвидационного тампонажа буровых скважин различного назначения, засыпки горных выработок и заброшенных колодцев для предотвращения загрязнения и истощения подземных вод / Министерство геологии СССР. М., 1968. 20 с.