

复杂地层堵漏与护壁

第四讲 化学浆液堵漏与护壁

随着化学工业的迅速发展,利用化学浆液进行钻孔堵漏护壁逐渐增多,常用的有:脲醛树脂、聚氨酯浆液、不饱和聚酯、丙凝、甲凝、改性环氧树脂、木胺和铬木素等。这里仅就岩心钻探可以使用的简介于后。

一、脲醛树脂

堵漏用的脲醛树脂,是一种由尿素与甲醛溶液,首先在弱碱性($\text{pH}=7.5\sim 8.2$)及低温($40\sim 60^\circ\text{C}$)条件下,进行加成反应,再在弱酸性($\text{pH}=5.5\sim 5.7$)及高温($90\sim 94^\circ\text{C}$)条件下缩聚而成的一种合成树脂。树脂生产已有五、六十年的历史,它是热固性塑料中生产量大、应用广泛的品种。但应用到地质勘探部门,还是近十多年的事。它具有流动性,可灌入地层的裂隙,加入一定的固化剂(酸类)后,能迅速凝固,凝固时间可随加酸量多少来调节。凝固体抗压强度高,价格也低,故宜作堵漏材料。但脲醛树脂固化后性较脆,抗冲击强度低,粘结岩石的能力不强,如要使它起到护壁作用,就要改性。

脲醛树脂,是黄白色粘稠液体,可溶于水。树脂加酸固化后,成为不溶不熔的固体。树脂成品技术指标是:

树脂含量	40~60%
游离甲醛含量	0.3~3%
比重	1.15~1.25
pH值	7~7.5
粘度	100厘泊左右

合理克比的选择:影响树脂性能的反应参数有三,即①尿素与甲醛的克分子比(配料比);②反应介质的pH值;③反应温度与时间。在工艺规程基本不变的情况下,影响树脂性能的主要因素就是克比了。图1是我们选择脲醛树脂合理克比时所得的试验数据。从中

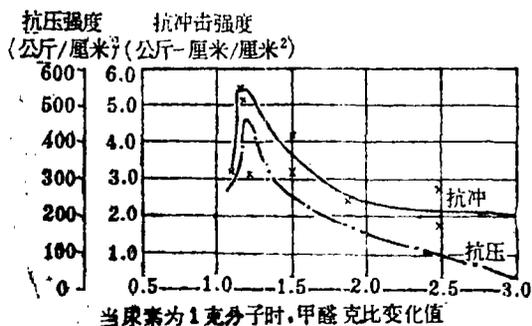


图1 脲醛树脂克比与强度关系

可以看出,树脂固化后的机械强度与合成时尿素与甲醛的克分子比按一定规律变化,开始时随克比增加,机械强度增加,到最优值后,再增加克比,则强度下降。合理克比在1.476与1.523之间,这时抗压和抗冲击强度数值都较高。

改性脲醛树脂:采用最优克比的方法来提提高脲醛树脂的机械强度,受到树脂本身性

能的限制,故对树脂进行改性。改性,即在树脂合成时,加入一种或数种高分子聚合物,以改变反应生成物的化学结构,增大树脂的分子量和树脂的内聚力,改善其机械强度。

经我们对不同改性材料选择试验,发现用苯酚和聚乙烯醇联合处理,有比较好的效果。其中聚乙烯醇起增塑剂作用。聚乙烯醇按其性质来说,介于塑料和橡胶之间,具有弹性和回弹力等类似橡胶的性质,有较高的抗张、抗冲击和抗弯曲性能,使脲醛树脂原有的脆性得到改善。图2是整理出的试验数据曲线图,从其结果可知:配方为脲:醛:酚=1:1.485:0.032,聚乙烯醇加量为尿素重量的1.41%时,效果最好,其抗冲击强度可达7.83~7.99公斤—厘米/厘米²(五个样品平均),抗压强度可达421~522公斤/厘米²之间,抗弯曲在178~200公斤/厘米²之间。可达到以提高抗冲击强度为主,又能兼顾提高其它技术指标的目的。

树脂加充填剂:为了减少树脂用量和改善固结性能,提高机械强度,可加入木粉、粘土粉、石英粉等充填剂。

泡沫脲醛树脂:当钻进大裂隙和溶洞时,可考虑使用泡沫脲醛树脂堵漏。在脲醛树脂中加入适量的石灰石粉CaCO₃和泡沫稳定剂OP-10。由于固化剂盐酸与石灰石粉反应,生成CO₂气体,此CO₂使混合物成为泡沫体,当进入裂缝和溶洞时,能起到有效的堵塞作用。配方是:石灰石粉加入量为树脂体积2~4%,OP-10为树脂体积的0.1~0.2%,盐酸浓度10~20%时,其加量为树脂体积15~25%。如混合物硬化期长,气体在很大程度上挥发不稳定时,要加OP-10,使泡沫稳定,如混合物硬化期短,粘度大,泡沫不易挥发时,可不加OP-10。

固化剂类型的选择:一般强酸、弱酸以及酸的盐类均可作固化剂。如硫酸、盐酸、磷酸、草酸、氯化铵和三氯化铁等。图3是我们利用不同酸类对脲醛树脂固化时间所得的关系曲线。

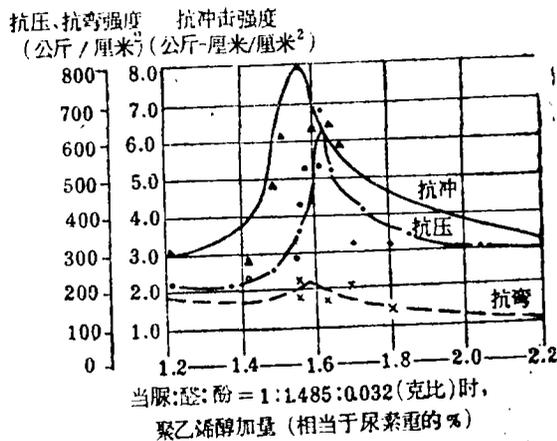


图2 树脂强度与聚乙烯醇加量关系

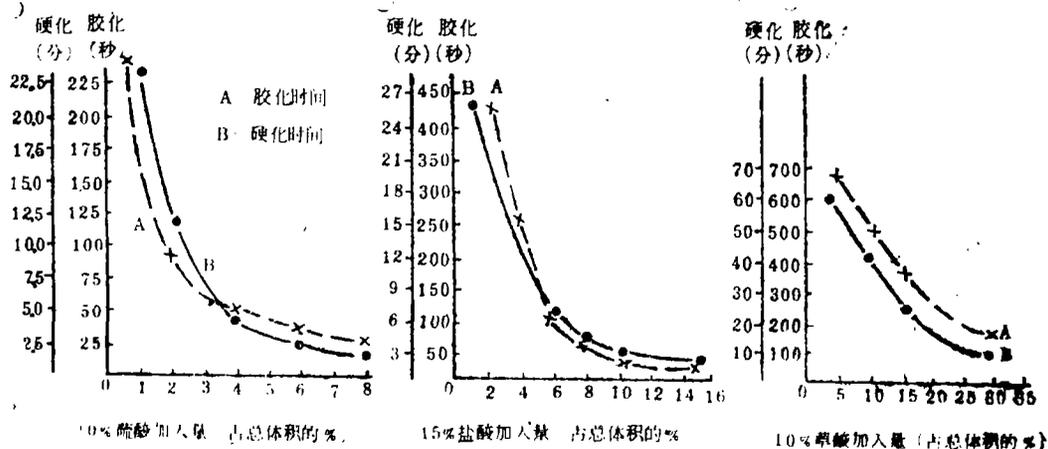


图3 不同酸类对脲醛树脂固化时间的影响

试验表明：强酸凝固时间短，弱酸凝固时间长，随着酸的加量增大，凝固时间相应缩短。此外，酸的浓度和气温对凝固时间也有很大影响，随着酸的浓度增加，凝固时间相应缩短，温度越低，凝固时间越长。故在冬季施工时，酸的浓度或加量应适当提高。

灌浆工具：由于脲醛树脂凝固时间短，灌注量也不大，一般先用输送器下入孔内，然后用水泵压混并注入孔壁岩层。

图4是我们和湖南416队共同设计的86型孔内灌注器，经过几年来的生产实践，证明工作还是比较可靠的。

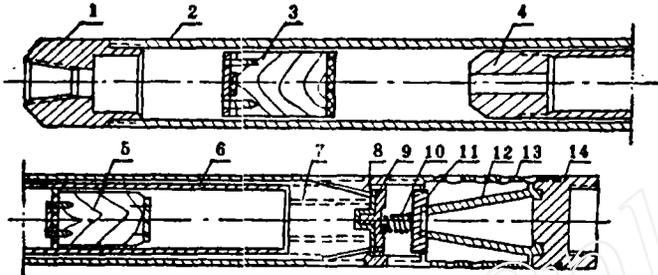


图4 86型孔内灌注器

- 1.异径接头；2.树脂容纳管；3.大活塞；4.分水接头；5.小活塞；
- 6.固化剂容纳管；7.控制接头；8.胶皮垫；9.控制阀；10.弹簧；
- 11.弹簧座；12.导流管；13.喷射管；14.下接头

使用时，先把盛有树脂和固化剂的输送器用钻杆连接好，下到孔内灌注深度，然后开泵送水。在泵压作用下，处于树脂容纳管（2）上部的大活塞（3）便开始下行，压送树脂液。树脂从树脂容纳管与固化剂容纳管（6）之间的间隙流向剂量控制接头（7），顶开控制阀（9）。与此同时，还有一部分树脂经由分水接头（4）作用到固化剂容纳管上部的小活塞（5）上，挤压固化液，流经控制接头的两个小孔，在控制阀下部与树脂混合，混合液经由弹簧座（11）、导流管（12）、喷射管（13），进一步均匀混合，并射入孔内。一部分进入孔壁岩层，一部分再从灌注器和孔壁之间的间隙上返，固化后形成一层环状的保护层。

图5是西南地质研究所及河南地质三队设计的直径为56毫米的XKJ—1型脲醛树脂灌注器。它是由排灌装置、灌注器主体和架桥装置三部分组成。

树脂和固化剂分别装于灌注器的两个容纳管内，中间用环形活塞隔开。开泵后，当管内压力达到足够大时，底部台阶堵塞打开，树脂浆液由上活塞推压，一部分经分流接头和

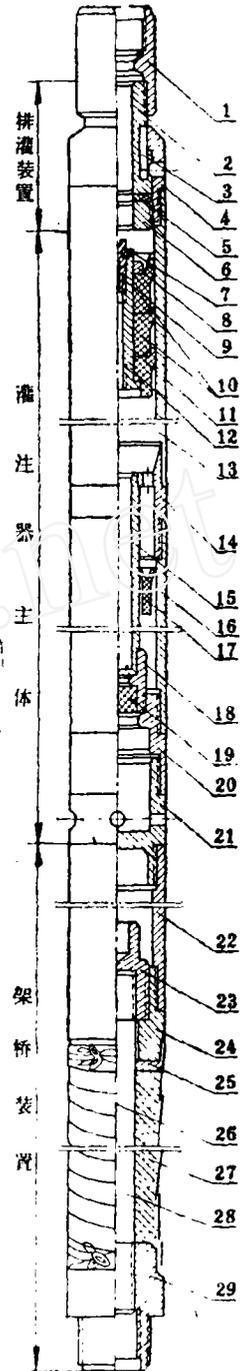


图5

XKJ—1型脲醛树脂灌注器

- 1.接头；2.滑动接手；3.清键；4.排灌接头；5、6.密封圈；7、25.垫圈；8.螺母；9.排气螺丝；10.活塞上胶碗；11.活塞下胶碗；12.活塞连杆；13.树脂容纳管；14.分流接头；15.芯管；16.固化剂容纳管；17.环形活塞；18.剂量接头；19.台阶堵塞；20混合接头；21.排浆接头；22.连接管；23.移动接头；24.上接头；26.裹带；27.封隔材料；28.连杆；29.下接头

芯管从剂量接头排出，一部分经分流接头推压环形活塞，使固化剂从剂量接头的另一孔排出。上活塞和环形活塞按一定比例下降，使树脂和固化液约以12%的比例混合排至孔内。

架桥装置主要用于构筑人工孔底，便于灌注。上接头与移动接头之间为方扣联接，当钻具回转时，它们之间脱扣，钻具下降，随势下压封隔材料，借以封隔下部钻孔。封隔材料采用粘性大的黄泥，外裹纱布绷带，纱布应层层缠紧，外涂黄油，防止冲脱。

利用脲醛树脂堵塞，国内已有不少经验，但还存在两个问题：一是护壁效果尚不够理想；一是原料为化肥，为大量耗费尿素，将与农业争肥，这是应当注意的。

二、氰凝浆液（聚氨脂浆液）

氰凝为聚氨基甲酸酯树脂（预聚体）与一些添加剂共同组成的化学浆液，遇水后，即产生反应，发泡膨胀，最后生成一种不溶于水的、有一定强度的凝胶体。近年来，在国内外，已广泛用于地下工程防渗、堵漏，并逐步扩大到钻孔堵漏、护壁方面。

堵漏原理：氰凝的主体成分—预聚体，为低聚的聚氨基甲酸酯，是以过量的多异氰酸酯与聚醚树脂反应而得。它的分子链两端含有活泼的异氰酸基团（—NCO），遇水后在催化剂的作用下，迅速发生链增长反应，分子链增大。另外，分子链两端的—NCO基也会与分子链中氨基甲酸酯基和脲基发生反应，生成网状结构，致使反应物粘度迅速增大，而逐渐形成不溶于水的固态凝胶体，达到堵漏和加固地基的作用。

反应过程中生成的CO₂气体，当其不能排出时，产生一定压力，一方面推动浆液向裂缝深处扩散，即所谓二次渗透现象，另一方面挤压浆液使与岩石形成强的结合，从而增强堵塞效果。

浆液组成：浆液由预聚体、溶剂、增塑剂、催化剂、表面活性剂、填充剂等组成。

1) 预聚体：合成预聚体主要原料有两类，一类是多异氰酸酯，一类是含羟基的化合物。多异氰酸酯常用的有三种，即甲苯二异氰酸酯（TDI），二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI），聚次甲基聚苯基多异氰酸酯（PAPI），目前多用TDI。

羟基化合物有聚酯和聚醚两种。聚醚中的醚键对水的稳定性较好，而聚酯的酯键易被水解，同样分子量的聚醚其粘度要比聚酯小。此外，它的原料丰富，价格低廉，故目前都采用聚醚树脂，常用品种有N204，N303，N505等。异氰酸酯与聚醚的配比，为了便于灌注，NCO/OH比值一般采用2~4:1。

表1是天津大学配制的几种浆液性能。

氰凝浆液性能

表1

型号	TT-1A	TT-2	TT-3	TT-4	TM-1	TP-1
外观	浅黄色透明液体	浅棕色透明液体	棕红色透明液体	黄色透明液体	棕黄色半透明液体	棕黄色半透明液体
比重	1.057~1.125	1.036~1.086	1.051~1.02	1.045~1.110	1.088~1.115	
粘度(厘泊)	6~50	12~70	10~100	6~30	100~800	120~800
凝胶时间	几秒~十几分	几秒~十几分	几秒~十几分	几秒~十几分	几秒~十几分	几秒~十几分
固结体积比	6~9	6~9	6~9	6~9	1~6	1~6
固结砂抗压强度(公斤/厘米 ²)	130~250	140~150	~198	~150	140	130
固结物抗渗性(公斤/厘米 ²)	>9	>1	>9	>7	>9	>8

2) 催化剂: 主要作用是加速浆液和水的反应。常用的有三乙烯二胺 $[(CH_2CH)_2N_2]$ 三乙胺 $[N(CH_2CH_3)_3]$ 等, 一般加量为预聚体重量的0.3~2%。

3) 溶剂: 降低预聚体粘度, 提高浆液渗透性, 常用溶剂有: 丙酮、二甲苯、环己酮、二氯乙烷等。丙酮用量为预聚体重量的5~30%。

4) 增塑剂: 提高固结物的韧性和弹性, 并有降粘作用。常用的有邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)等。

5 表面活性剂:

①吐温—80: 可提高催化剂在浆液中的分散性以及浆液在水中的分散性。

②硅油(发泡灵): 提高泡沫的稳定性, 改善泡沫结构。

6) 阻缓剂: 用于延缓浆液与水的反应速度, 使浆液保持良好的渗透能力。

上述各组分, 使用时可按预聚体、增塑剂、溶剂、表面活性剂、催化剂的顺序称量, 加入容器, 搅匀使用。又可预先配成甲、乙液备用。

甲液: 预聚体、增塑剂、阻缓剂和一部分溶剂。

乙液: 表面活性剂、催化剂和一部分溶剂。

用时将两液混合均匀即可。

堵漏配方比例: 北京101地质队与天津大学合作, 利用氰凝防塌堵漏, 在某矿区进行了多次试验, 效果良好, 其配方列于表2。

灌浆工具: 氰凝浆液为单液灌浆, 由于用量少, 一般都用孔内输送机。图6是北京101地质队使用的 $\phi 56$ 型水压活塞式灌浆工具。使用时在地面将浆液盛入容纳管(12)后, 装好上部配件, 将输送机用钻杆下至预定孔深即可开泵, 挤上活塞(4)使其下行, 推动活塞杆(11)及容纳管内活塞15下行, 挤压浆液, 迫使弹簧(22)及钢球(21)移位, 浆液由注射接头(19)喷出, 挤破防水胶套(24)而射入孔内。

氰凝浆液配方 表2

材料名称	配方1	配方2	配方3	配方4
TT2	40	60	50	—
TT1	40	20	30	80
丙酮	10	10	10	10
增塑剂	10	20	20	10
吐温	1	1	1	1
硅油	1	1	1	1
催化剂	1.5	1.5	1.5	1.5

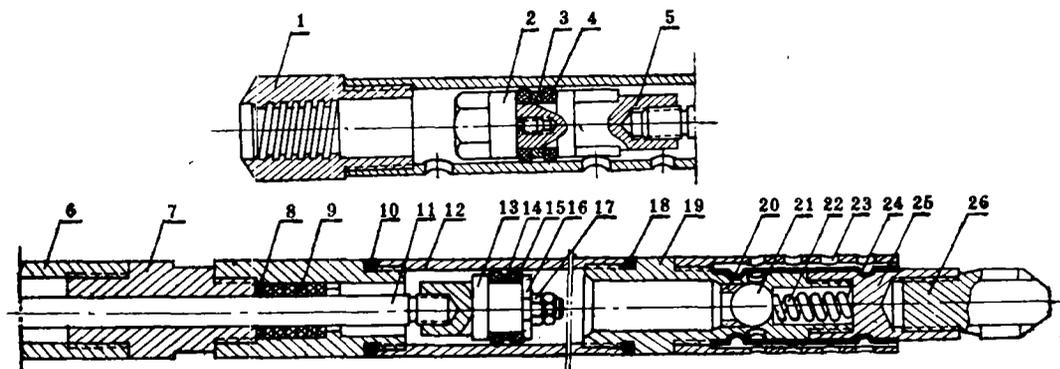


图6. $\phi 56$ “氰凝”注射器

1. 异径接头; 2. 上活塞螺母; 3. 垫; 4. 活塞; 5. 上活塞座; 6. 水压管; 7. 塞线接头; 8. 垫; 9. 密封圈; 10. \bigcirc 形密封圈; 11. 活塞杆; 12. 浆液容纳管; 13. 活塞座; 14. 垫; 15. 活塞; 16. 压片; 17. 螺母; 18. \bigcirc 形密封圈; 19. 注射接头; 20. 钢球座; 21. 钢球; 22. 弹簧; 23. 护罩; 24. 防水胶套; 25. 支撑接头; 26. 导向接头

图7为湖北冶金地质勘探公司设计的氰凝孔内灌注器。此工具有 $\phi 108$ 、 $\phi 89$ 、 $\phi 73$ 、 $\phi 64$ 等多种规格。使用时,利用钻杆重量下压胶囊(3),使其涨开顶住孔壁,把灌注段与上部孔段隔离,保证灌浆时浆液充分挤入地层。中部通过支撑钻杆(4)与六方滑头(8)连接,六方滑头可在六方滑套(9)内滑动并带动它回转,使灌注器下放遇阻时可进行扫孔。水泵送水后挤压活塞(14)及(17),把浆液压送到下接手(20),顶开排浆阀(23),压缩弹簧(24),挤破防水胶布而排出孔内。

氰凝浆液,已在许多单位应用,效果较好,但因成本高,货源还不很丰富,普及推广,尚受一定限制。

三、其他化学浆液简介

1. 丙凝浆液:丙凝是由丙烯酰胺和NN'-甲撑双丙烯酰胺两种有机化合物按95%与5%之比配合而成的一种混合物的总称。英美等国称为AM-9,日本称为日东-SS。它是白色粉末状物质,极易溶于水,其10%水溶液,在20℃时,粘度为1.2厘泊,几乎与水相同,因此,凡水可以流到的地方,它也可以流到。它在适量的氧化剂和还原剂引发下,经引发、聚合、交联反应后,形成富有弹性且不溶于水及一般溶剂的具有体型结构的高分子网状凝胶。它可以充填堵塞土、砂层中空隙和岩石裂缝,阻止水的通过,并把松散的土、砂粘结在一起,以达到堵漏和加固岩石的作用。

表3所列为丙凝的主要组成成分。

丙凝的主要缺点是固结强度不够高。使用时,可与水泥混合成丙凝-水泥浆,以增加丙凝凝胶的强度。配制时,按预先规定的水灰比中水的用量,用同体积的丙凝水溶液代替即成。也可以脲醛树脂混合配成所谓丙强浆液,它可以基本上弥补了脲醛树脂抗渗性能差和丙凝强度低的缺陷。

2. 不饱和聚酯树脂:不饱和聚酯树脂是线型不饱和聚酯树脂与有聚合能力的单体形成的溶液,加入引发剂或受热后发生交联反应,生成体型结构的高聚物。它的突出优点是,能在低压常温下或使用过程中固化。由于它具有较强的粘结力,可以人为地控制凝固时间,凝固体的机械强度高,因此,近年来有些单位已用于钻孔的堵漏与护壁。

不饱和聚酯树脂的主要组分为:线型结构的不饱和聚酯树脂、不饱和化合物(单体)、引发剂、促进剂、阻聚剂和填料等。

不饱和聚酯:可由不饱和的顺丁烯二酸酐与二元醇(乙二醇、丙二醇)的缩聚反应制得。

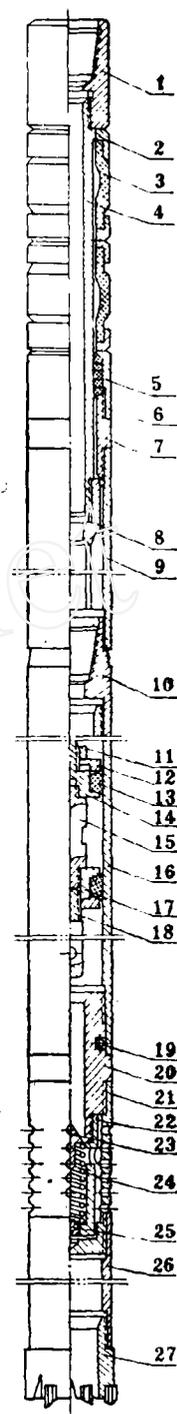


图7 氰凝孔内灌注器

1. 钻杆接头; 2. 托盘; 3. 胶囊; 4. 支撑钻杆; 5. 塞线; 6. 塞线压盖; 7. 导正接手; 8. 六方滑头; 9. 内六方滑套; 10. 容纳管上接手; 11. 螺母; 12. 皮碗压盖; 13. 皮碗; 14. 上活塞体; 15. 导正杆; 16. 容纳管; 17. 下活塞体; 18. 活塞杆; 19. O形密封圈; 20. 容纳管下接手; 21. 筛管接手; 22. 排浆接头; 23. 排浆阀; 24. 弹簧; 25. 调节螺钉; 26. 架桥岩心管; 27. 钻头

表3

组分序号	名称	代号	分子式	作用	用量%	
A液	1	丙烯酰胺	AAM	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	主剂	5~20
	2	NN'-甲撑双丙烯酰胺	MBAM	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH})_2\text{CH}_2$	交联剂	0.25~1
	3	β -二甲氨基丙腈	DMAPN	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	还原剂	0.1~1
	4	氯化亚铁	Fe^{++}	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	强还原剂	0~0.05
	5	铁氰化钾	KFe	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	阻聚剂	0~0.05
B液	6	过硫酸铵	AP	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	引发剂	0.1~1

单体：用作交联剂的单体应易于与树脂混溶，且共聚合的反应速率快，常采用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。

引发剂：常用过氧化物作引发剂，如过氧化环己酮等。

促进剂：为了缩短反应周期，提高引发剂的引发作用，可加入适量的促进剂，如苯基膦酸、三乙醇胺等。

阻聚剂：有阻缓剂及稳定剂两种。为了长期存放，不使混合液粘度增加或稠化，可加入阻缓剂，如对苯二酚、单宁等。为防止树脂在低温下固化，可以加入稳定剂。

填料：为改进树脂的某些性能，减少用量，可加入水泥、粘土粉等填料。

调节引发剂和促进剂用量，可使浆液凝固时间控制在几十分钟至二小时左右。

生产性试验证明：树脂的粘接力强，可起到堵漏、护壁、固结岩心等良好效果。

(中南矿冶学院地质系护孔教研组供稿)

读者同志们：“复杂地层堵漏与护壁”专题介绍到此已全部结束了。在此，我们向为本“专题介绍”供稿的中南矿冶学院地质系护孔教研组表示衷心地感谢！

广大读者对办好钻探技术讲座或专题介绍有何意见和建议，请随时函告我们，以便不断改进我们的工作，进一步做好钻探技术的普及和经验交流工作。

——本刊编辑部

