

13. ИНЖЕКЦИОННИ ФЛУИДИ

1. Уводни бележки

Инжекционните флуиди представляват различни по химичен състав течности, които могат да проникват под налягане в празното пространство на скалите и дисперсните почви, след което се сгъстяват, превръщат в гел или втвърдяват като предизвикват увеличаване на водоплътността и на якостта. Флуидите се изменят от лесно проникващи слабо вискозни течности до гъсти дисперсии, които могат да се вкарат в скалата само под високо налягане. След инжектиране в празното пространство на скалите и дисперсните почви флуидите се превръщат от мек гел до много твърд материал, чиято якост е съизмерима с якостта на скалите.

Инжекционните флуиди у нас са известни под наименованието “инжекционни разтвори”. Това наименование е неправилно, тъй като освен химичните разтвори, какъвто например е разтворът на водното стъкло, при инжектирането се използват суспензии (глинеца и циментова суспензия) и емулсии (битумна емулсия), които не е правилно да се наричат разтвори. Когато това наименование се използва не трябва да се забравя, че представлява професионален жаргон.

Материалите, от които се приготвят инжекционните флуиди се подразделят на:

- хидравлични свързващи вещества (цимент, вар и др.);
- глина и глинести минерали;
- инертни материали (пясък, пепел от ТЕЦ, каменно брашно и др.);
- химични продукти;
- различни добавки (например повърхностно активни вещества);
- вода;
- други съставки.

От хидравличните свързващи вещества най-много се използва цимента. Съвременните представи за неговата химическа природа и за процесите, формиращи якостта са описани в гл. 9. Използва се цимент, в чийто зърнометричен състав преобладават фракции с $D_{95} < 20 \mu\text{m}$. Супер финият цимент се характеризира с минимален размер на зърната по-малък от 2-6 μm . Преобладаващият размер на циментовите частици при обикновения фабричен цимент е $< 40 \mu\text{m}$.

При избора на ситността на цимента се взема под внимание проницаемостта на средата. Многогодишният практически опит е показал, че за да може суспензията да се разпространява в скалата, трябва да се спазва

неравенството: $\frac{d_n}{D_{\max}} > 3$, където d_n е преобладаващия диаметър на пукнатините,

а D_{\max} – максималният диаметър на циментовите частици.

Глините и глинестите минерали се използват самостоятелно за приготвяне на инжекционни флуиди или като добавка към циментовите суспензии. Във втория случай те спомагат за намаляване на водоотделянето, за подобряване на стабилността на суспензията и на нейните реоложки показатели.

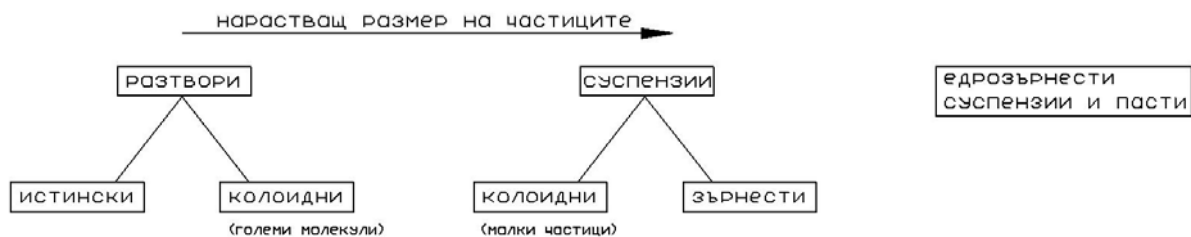
Инертни материали най-често се прибавят при инжектиране на големи пукнатини и каверни, за повишаване на якостта на инжектираната маса и за други подобни цели.

Химичните добавки, прибавяни в малки количества, биват органични и неорганични и служат като пластификатори, за ускоряване или забавяне на втвърдяването, срещу водоотделяне, за по-добро сцепление с естествените минерали и др.

Водата, която се използва за приготвяне на инжекционни флуиди трябва да бъде чиста без съдържание на соли, които влошават качествата на цимента. В противен случай водата може да ускорява или забавя втвърдяването на цимента, да влошава качеството на инжектираната маса, ако съдържа голямо количество сулфати, хлориди и други замърсители.

2. Класификация на инжекционните флуиди

Според Европейския стандарт (1996) инжекционните флуиди се разделят на разтвори, суспензии и едрозърнести суспензии, както е показано на фиг. 13.1.



Фиг. 13.1.. Подялба на инжекционните флуиди

Суспензиите се състоят от вода и твърди частици разбъркани във водата без да са разтворени в нея, като често се използват различни добавки, за да не се утаяват и да имат необходимата подвижност. Те се характеризират със следните показатели:

- скорост и максимален обем на утайката (стабилност);
- отношение между количеството на водата и на твърдите частици;
- водоотделяне;
- зърнометричен състав на твърдите частици;
- реологични показатели;
- поведение във времето.

Микро-фините суспензии се характеризират със съдържание на частици под определен размер, най-често под 20 μm . При тях трябва да се отчита склонността към флокулация.

При колоидните суспензии частиците са толкова малки, че фактически не се утаяват под действие на гравитацията, а се поддържат суспендирани под действие на брауновото движение.

Разтворите не съдържат твърди частици и обикновено се превръщат в гел по пътя на пресичането. Неорганичните разтвори най-често са разтвори на водното стъкло и неорганичен реагент, под действие на който те се превръщат в

гел и се втвърдяват. Наличието на примеси може да влоши качествата на разтвора.

При разтворите е важно да се отчита явлението синерезис (отделяне на вода от гела поради неговото структурно самоуплътняване) особено след дълговременно отлежаване. Например, при финозърнести почви, инжектирани със силикат-естерен разтвор синерезисът не е проблем. Обратно, при силикат-алуминатните и други меки гелове то може да има съществено значение.

Разликите в температурата на повърхността и в дълбочина при някои разтвори може съществено да повлияят върху времето на втвърдяване и качеството на втвърдения продукт.

Грубозърнестите суспензии (например т.нар. цименто-пясъчен “разтвор”) имат високо вътрешно триене и се използват при уплътнителното инжектиране или за запълване на празнини (например карстови), големи пукнатини и др.

На табл. 9 и табл. 10 е показана приложимостта на различните инжекционни флуиди при напукани скали и зърнести почви според Association Française de Tunnels et de l’Espace Souterrain (AFTES, 1991).

Таблица 13.1. Видове флуиди за инжектиране на напукани скали

Тип и размер на празнините	Вид на флуида
Отворени празнини, карст	Циментова суспензия с едрозърнест запълнител (пясък и дребен чакъл)
Широки пукнатини (60-200 mm)	Циментова суспензия с фин запълнител (пепел, фин пясък)
Умерено широки пукнатини (20-60 mm)	Бързо втвърдяващи се флуиди. Разширяваща се циментова суспензия, циментобентонитови суспензии. Полиуретанови пени
Тесни пукнатини (1-10 mm)	Чиста циментова или циментобентонитова суспензия
Много тесни пукнатини (0,1-1,0 mm)	Специално приготвени флуиди с голяма проникваща способност. Чисти микрофини или суперфини циментови суспензии, силикатни разтвори, акрилови смоли
Извънредно тесни пукнатини (<0,1 mm)	Супер фини минерални суспензии, ниско вискозни силикатни разтвори, акрилови и фенолни смоли

Таблица 13.2. Видове флуиди за инжектиране на дисперсни почви

ФЛУИД		засдравяване (s) или намаляване водопроницаемост(р)	нормална област на приложимост	възможни приложения (ограничени от цената)	ограничено поради токсичност				
циментов		s							
глино-циментов		p							
флуид със запълнители разширяващи се флуиди		p							
глинест гел пептизиран бентонит		p							
флуиди с подобрена проникваща способност		p							
битумна емулсия		s							
силикатен гел	за засдравяване	концентриран	s						
		ниско вискозен	s						
	за намаляване на проницаемостта	концентриран	p						
		много разреден	p						
смоли	акрилови	p							
	фенолови	s							
проницаемост на почвата		начална проницаемост k в (m/s)	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹

3. Циментови суспензии

В инжекционното засдравяване най-много се използват циментовите суспензии. Когато са без други добавки и не се правят със специално приготвен цимент те са нестабилни, тъй като твърдата фаза е склонна към седиментация при оставяне на суспензията в покой. За да се подобрят стабилността, реоложките и якостните качества на суспензиите се използва допълнително смилане на цимента, добавка на глина, на различни повърхностно-активни вещества и др.

Преимущества, които предлагат циментовите суспензии са следните: лесно приготвяне, използване на широко достъпни материали, лесна работа с тях, ниска цена. Те се подразделят на следните видове:

- чисти циментови суспензии;
- глинесто/бентонитово – циментни суспензии;
- суспензии със запълнител;
- специални циментови суспензии.

Чистите циментови суспензии представляват нестабилна суспензия на цимент, диспергиран във вода при водо-циментно отношение В/Ц=1 – 2,5. Обаче, с помощта на химични добавки тези суспензии могат да се направят полустабилни или стабилни. Ако не се използват добавки седиментацията на

суспензията може да се намали с подходяща бъркалка, като се понижи В/Ц до 0,5. Такива суспензии се използват при инжектиране на скални пукнатини.

Глинесто/бентонитово–циментните суспензии по принцип са стабилни. Най-често се използва натриев бентонит. Първоначално е добавяно малко количество бентонит (2-4% от теглото на цимента) при доста ниско отношение В/Ц – между 1 и 0,5. Впоследствие са прилагани суспензии с В/Ц между 3 и 5 и по-голямо количество на бентонита - от 3 до 7%.

Стабилизацията на суспензиите се прави с цел да се постигнат следните качества:

- да се получат хомогенни колоидални смеси с подходящи реоложки качества;
- да се избегне седиментацията на цимента по време на инжектирането;
- да са намали водоотделянето;
- да се увеличи времето на свързване;
- да се подобри проникването в дисперсни почви, като се повиши водоплътността и размиваемостта;
- да се получат желани механически качества.

Суспензиите със запълнител представляват циментови или глино-циментови суспензии, към които е добавен инертен материал. Запълнителят се добавя като заместител на цимента, за да промени вискозитета и за да се получи продукт с по-ниска себестойност. Този тип суспензии се използват при запълване на широки празнини, когато се налага да се инжектират голям обем инжекционни материали. Типични запълнители са финия пясък, пепелта от ТЕЦ и пуцолановите материали (силикатни или алумосиликатни, които влизат в химическо взаимодействие с продуктите на хидратацията на цимента, като се получават свързващи фази - вж. гл. 9).

Голямо приложение са намерили цименто-пепелните суспензии (Милков и др. 1989), тъй като финозърнестата летяща пепел от ТЕЦ (с относителна повърхност над $2300 \text{ cm}^2/\text{g}$ и частици под $0,1 \text{ mm}$ по-малко от 2%) има пуцоланова активност. Нейната добавка позволява да се намали количеството на цимента до 40%, което значително понижава себестойността на инжекционните работи. Допълнителното смилане на сместа от пепел и цимент позволява тя да се използва за инжектиране на тесни пукнатини.

Специалните циментови суспензии включват:

- бързо втвърдяващи се суспензии с управляемо време за втвърдяване;
- увеличаващи обема си суспензии;
- аерирани суспензии;
- пеносуспензии;
- суспензии с подобрена проникваща способност, механична якост и водоустойчивост.

Бързо втвърдяващите се циментови суспензии съдържат добавки като калциев двухлорид и натриев силикат, които ускоряват химическите реакции, формиращи якостта. За тази цел се използва и цимента с високо съдържание на алуминат.

Увеличаващите обема си суспензии имат това качество благодарение на добавки взаимодействащи с цимента, при което се отделя голямо количество

газ. Такава добавка е алуминият на прах, който взаимодейства с ворта от цимента, при което се отделя голямо количество водород. Разширението на суспензията може да достигне до 100%.

При аерираните суспензии обемът се увеличава посредством добавка на стабилизиращ въздух. За целта при смесването се прибавят повърхностно активни вещества (ПАВ), които понижават повърхностното напрежение на течностите. Постига се увеличение на обема до 50%.

Пеносуспензиите се получават чрез смесване на циментовата суспензия с отделно приготвена пяна. Последната се прави от вода и пенообразователи. Аерираните суспензии позволяват да се използва по-голямо количество цимент, съчетавайки лекота с механична якост.

Суспензиите с подобрена проникваща способност се използват за инжектиране на по-малки от обикновените празнини и пукнатини. Това се постига чрез:

- намаляване на размера на суспендираните частици;
- намаляване на вискозитета на суспензията и якостта на гела (използват се пептизиращи реагенти);
- увеличаване на устойчивостта спрямо агрегиране посредством добавка на диспергиращи агенти, които пречат на свързването на зърната, както и на полимери, задържащи водата между частиците.

4. Силикатни разтвори

Друга голяма група флуиди, които са намерили широко приложение в практиката са на базата на водното стъкло (Na_2O и SiO_2). То се произвежда във вид на полупрозрачни късове, разтворими във вода при температура $140 - 160^\circ$ и под налягане няколко атмосфери в автоклав. Силикатните разтвори обикновено се използват при почва с нисък коефициент на филтрация, при която не може да се инжектира циментова суспензия.

Инжекционното заздравяване с водно стъкло е известно под наименованието силикатизация. То се основава на способността на силикатния разтвор да се втвърдява под действие на различни химични реагенти или на соли, съдържащи се в почвата. Силикатните разтвори може да се комбинират с глинести или циментови суспензии, с което в определени случаи се постига по-голям ефект.

Свойствата на водното стъкло зависят от съотношението на SiO_2 и Na_2O , което се изразява с т.н. силикатен модул :

$$M_c = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Na}_2\text{O}} \cdot 1,0323, \text{ който се изменя от 1 до 4.}$$

Инжекционни разтвори се приготвят от водно стъкло с M_c най-често в границите от 2,7 до 3,3 и с плътност $30-40^\circ$ по Baumé.

За втвърдители на разтвора се използват различни киселини и соли, които могат да бъдат предварително смесени с него (едноразтворна силикатизация) или допълнително инжектирани в почвата (след инжектиране на водното стъкло), което представлява т.нар. двуразтворна силикатизация.

За втвърдител много често се използва флуороводородната киселина H_2SiF_6 , която се получава като отпадък в суперфосфатното производство. Други

втвърдителите са оксаловата киселина COOH-COOH и акриловата киселина CH=CH-COOH. Широко известен втвърдител е CaCl₂. В редица случаи са използвани NaAlO₂ и Al₂(SO₄)₃ x 18 H₂O (Воронкевич, Ed., 1981). За тази цел се прибегва и до CO₂ (газова силикатизация, Соколович, 1980), което допринася не само за втвърдяването (полимеризацията) на силикатния разтвор, но и за по-доброто му разпространение в дребнозърнести водонаситени почви.

Напоследък предпочитание се отдава на едноразтворната силикатизация, като се използват органични реагенти, които взаимодействуват с водното стъкло след зададен период от време, когато разтворът е вече инжектиран в почвата. Такива реагенти са разработени от Soletanche (с органични естери и по-специално етилов ацетат), от Nobel-Bazel (с глиооксол) и от Diamond Alkali (с формамид). Разтвори с подобни втвърдителите са прилагани и в бившия Съветски съюз.

Силикатните разтвори се характеризират със следните параметри:

- плътност, свързана със стойността на M_c ;
- начален вискозитет, зависещ от съдържанието на водното стъкло в разтвора и неговия силикатен модул;
- изменение на вискозитета, докато разтворът свързва;
- управляемо време на свързване (времето на свързване може да бъде от няколко до 120 min и се контролира чрез избора на съответен реагент – по вид и количество. То зависи още от температурата);
- склонност на гела на водното стъкло към синерезис;
- устойчивост към размиване и разтваряне.

Чрез изменение на вида и количеството на компонентите е възможно да се получат разтвори с различни реоложки и физикомеханични показатели, с широк диапазон от приложения. В зависимост от концентрацията на водното стъкло се различават два вида гел:

- мек или водозадържащ гел;
- твърд гел.

Мекият гел е с малко съдържание на водно стъкло. Гелообразуването се получава с добавка на неорганични реагенти (натриев бикарбонат, натриев алуминат). Този тип разтвори имат кратък живот (около 6 месеца) и се използват за временно заздравяване и водозащита. Ниският вискозитет (близък с този на водата) прави възможно инжектиране на фини пясъци, при което се постига водоуплътнителен ефект $-k_f$ може да бъде сведен под 1×10^{-6} m/s. Обаче, проницаемостта на инжектираната почва може да нарасне с времето поради процеси на разтваряне, размиване и синерезис, което силно зависи от използваната рецептура. За да настъпи синерезис, трябва да има условия за свиване на гела. Фините зърнести почви могат да затруднят това свиване, докато едрозърнестите да го облекчат.

Твърдият гел (т.е. втвърдяващият се гел) се получава от разтвори с високо съдържание на силикат и органичен реагент. Той е по-вискозен от мекия гел. С вида и количеството на реагента може да се управлява времето на втвърдяване и якостта.

В резюме, основните качества на разтворите на базата на водното стъкло са следните:

- нисък до умерен начален вискозитет;
- управляемо време на свързване;
- добра механична якост на инжектираната маса;
- добри водоизолационни свойства.

С понижаване на температурата на силикатния разтвор се увеличава неговия вискозитет – тя не бива да бъде $<0^{\circ}\text{C}$. Втвърдяващите реагенти могат да бъдат неорганични (натриев карбонат или натриев алуминат) или органични (например, естери – най-често диацидни). Неорганичните реагенти по-често се използват при меките гелове.

5. Разтвори на органична смола

Друга голяма химически разтвори се получават от различни органични смоли. За инжекционни разтвори се използват онези от тях, които имат добра адхезия с почвените минерали, разтворими са във вода и се полимеризират при естествени условия. Важно преимущество на този вид разтвори е ниският им вискозитет (в редица случаи близък с вискозитета на водата), което позволява да се инжектират успешно дребнозърнести почви и скали с фини пукнатини.

Смолите се прилагат в две форми според начина на реакция и втвърдяване:

- чрез полимеризация – причинена от добавка на катализатор;
- чрез полимеризация и поликондензация – причинена от комбинация на два елемента.

По принцип времето на свързване на разтворите е управляемо, посредством количеството на добавките. Основните характеристики на полимерните разтвори са:

- много нисък вискозитет;
- бързо достигане на голяма механична якост (за няколко часа);
- контролируемо време на свързване – от няколко секунди до няколко часа;
- добра устойчивост спрямо агресивна вода;
- управляеми реологични свойства;
- взаимодействие с подземната вода и възможна значителна токсичност.

Разтворите от смола са много по-скъпи от другите химични разтвори. Те се използват при специфични случаи, когато останалите разтвори и суспензии са неефикасни. Намерили са приложение следните видове смоли:

- акрилова смола;
- модифицирана акрилова смола (с натриев силикат, с полимери – от латексов тип);
- фенолна смола;
- аминопластова смола;
- полиуретанова смола.

Приложимостта на изброените смоли е посочена в Европейския стандарт (1996).

6. Други органични флуиди

Известни са още следните флуиди на базата на органични вещества или смоли:

- битумни;
- латексови;
- полиестерни;
- фуранови смоли;
- силикони;
- карбамидна смола

Битумните инжекционни флуиди могат да бъдат приготвени на базата на разтопен битум или битумна емулсия. Те се използват за противифилтрационно уплътняване. Първоначално е бил използван само горещ битум, но впоследствие са разработени битумни емулсии с добавка на химически реагенти, които предизвикват втвърдяването им след определен период от време. Инжекционните флуиди от битумни продукти се отличават с голяма устойчивост във времето при условията на карбонатни скали, при които други суспензии и разтвори не могат да се използват.

Латексовите флуиди представляват коагулиращи се полимерни емулсии. Базираните на полиестер флуиди съдържат полимер в разтвор и се втвърдяват с добавка на катализатори. Фурановата смола се получава от полимеризация на фурфуролов алкохол в присъствие на кисел катализатор. Силиконовите разтвори са от полимери, които се втвърдяват от присъствието на специални агенти или катализатори. Формираната смола е гъвкава и има много добра химическа устойчивост.

Карбамидната смола е една от най-често използваните за приготвяне на инжекционен разтвор. Тя е продукт на кондензация на карбамида и формалдехида. Разтваря се във вода и се полимеризира в кисела среда. Ако средата не е кисела се използват втвърдителни соли: солна, фосфорна или оксалова киселина, както и някои соли като амониев хлорид, суперфосфат и др.