

среде производится введением в приготовленную каолиновую суспензию переменного количества соляной кислоты с последующим тщательным перемешиванием и введением в суспензию гидросульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). После дальнейших технологических операций (промывки, фильтрации, сушки) степень обогащенного каолина значительно повышается, а содержание Fe_2O_3 заметно снижается.

По этому методу были проведены эксперименты по химическому отбеливанию с использованием кислотного выщелачивания — HCl . Отбеливанию подвергался как конечный гравитационный продукт мокрого обогащения, так и немагнитная фракция полиградиентной сепарации крупностью $-0,02$ мм.

Эксперименты проводились с применением 12 и 18 процентного раствора HCl при $t = 90$ °С в течение 2-х часов при Ж:Т = 5:1 с последующей многократной промывкой и фильтрацией. Результаты приведены в табл. 7.

Из представленных данных следует, что снизить содержание вредных примесей Fe_2O_3 и TiO_2 , влияющих на белизну каолина, химическим отбеливанием не удалось, что подтверждается данными характеристик индекса белизны проб.

Наличие примесей сужает диапазон применения сырья и отрицательно влияет на белизну обогащенного каолина, что является препятствием для использования его в виде высококачественного сырья в различных отраслях промышленности [8].

Для изучения возможности удаления красящих примесей и улучшения показателей белизны для данной пробы каолинов необходимы всесторонние исследования по применению различных способов доводки. Одним из наиболее перспективных является биообработка отмученного каолина препаратами специальных бактерий, благодаря жизнедеятельности которых происходит извлечение частиц железа из кристаллической решетки силикатов и удаление их в виде растворимых соединений.

В настоящее время в мире ведутся исследования по разработке принципиально новых отличных методов отбеливания с помощью различных культур микроорганизмов, в качестве которых используют естественную микрофлору сырья, которую активируют добавлением питательной среды с последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение нескольких суток, отделением железа магнитной сепарацией и промыванием остатка 0,1 м раствором шавелевокислотного аммония. В результате этого белизна возрастает на 11–15 %, а содержание общего железа снижается на 14–48 % [3].

Таким образом, проведенный комплекс исследований по изучению вещественного состава и оценке богатимости первичных каолинов Урало-Мугоджарской каолиноносной провинции позволил выявить природные обогатимые типы сырья, что может служить основанием для постановки ГРП на поиски и оконтуривание наиболее перспективных типов первичных каолинов и их дальнейшей технологической переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. — М., 2019.
2. Горбачев, Б.Ф. Минеральное сырье. Каолин // Б.Ф. Горбачев, Н.С. Чуприна. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. — С. 40.
3. Каравайко, Г.И. Микроорганизмы и их роль в биотехнологии металлов // Г.И. Каравайко / Биоготехнология металлов. — М., 1985. — С. 11–28.
4. Нормативно-методическая документация по аналитическим, минералогическим и технологическим исследованиям // Справочник в 3-х частях. — М: ВИМС, 1997.
5. Очистка каолинов Кампановского месторождения от красящих окислов железа химическим способом // НИИ Стройкерамика. — 1969. — С. 73–80.
6. Способ отбеливания каолина // В.А. Платонова, Ю.Т. Платов / Патент №0002582164 от 20.04.2016.
7. Технологическая оценка минерального сырья. Нерудное сырье // Справочник под ред. П.Е. Остапенко. — М: ВИМС, 1990–1998.
8. Требования промышленности к качеству минерального сырья // Справочник для геологов. — Вып. 54. — Глины и каолин / А.А. Вейхер, С.Б. Потапенко. — М.: Госгеология техиздат, 1962.

© Коллектив авторов, 2020

Броницкая Елена Сергеевна // vims@df.ru
Ануфриева Светлана Ивановна // anufrieva.05@mail.ru
Кыдзы Маргарита Валерьевна // margo_898989@mail.ru
Фокин Матвей Алексеевич // fokin@vims-geo.ru
Гришаев Георгий Сергеевич // grishaevgeorgiy@gmail.com
Любимова Елена Ивановна // technology@vims-geo.ru
Рассулов Виктор Асафович

УДК 621.643.622

**Иванов Д.А.¹, Арсентьев Ю.А.², Соловьёв Н.В.²,
Иванов А.Г.³, Назаров А.П.², Барашков В.А.²
(1 — Компания «Weaterford» 4, 2 — МГРИ-РГГРУ,
3 — АО «Атомредметзолото»)**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕДР ТЕХНО- ЛОГИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ ПРИ СООРУЖЕНИИ, РЕМОНТЕ И ЛИКВИДАЦИИ СКВАЖИН ПОДЗЕМ- НОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ (СПВ) УРАНА

*Приведен анализ факторов, влияющих на качество цементирования скважин. Показана невозможность применения технологических приемов при цементировании заколонного пространства технологических скважин одноколонной конструкции со спуском фильтра на эксплуатационной колонне. Показана возможность применения золы-уноса с электрофильтров ТЭЦ для сооружения, ремонта и ликвидации скважин подземного выщелачивания урана. Исследованы сорбционные свойства золы-уноса и показана возможность ее использования для очистки различных растворов, содержащих как растворы кислот, так и анионы различного состава. **Ключевые слова:** добыча урана, скважины, цементирование, зола-унос, сооружение, ремонт и ликвидация скважин, сорбционные свойства золы-уноса.*

Ivanov D.A.¹, Arsentev Yu.A.², Solovov N.V.², Ivanov A.G.³,
Nazarov A.P.², Barashkov V.A.² (1 — Weatherford Company, 2 —
MGRI-RGGRU, 3 — Atomredmetzoloto)

USE OF CHPP ASH WASTE TO PREVENT CONTAMINATION OF SUBSOIL WITH PROCESS SOLUTIONS DURING CONSTRUCTION, REPAIR AND LIQUIDATION OF UNDERGROUND URANIUM LEACHING (SPV) WELLS

*An analysis of the factors affecting the quality of well cementing is given. It shows the impossibility of using technological techniques in cementing the back-room space of technological wells of a single-column structure with the descent of the filter on the operating column. The possibility of using ash-carrying from electrofilters of the CHP for the construction, repair and elimination of underground uranium leaching wells is shown. The sorbational properties of ash-easure have been investigated and the possibility of its use for cleaning of various solutions containing both acid and anions of different compositions has been shown. **Keywords:** uranium mining, wells, cementing, ash-carrying, construction, repair and disposal of wells, sorbation properties of ash-carrying.*

Системы добычи урана методом скважинного подземного выщелачивания (СПВ) применяются при разработке гидрогенных месторождений, приуроченных к проницаемым водоносным горизонтам, представленным песками различного гранулометрического состава [2, 3, 6, 12]. Литологический разрез представлен, как правило, породами осадочного комплекса [15]. Наиболее часто применяемой конструкцией технологических скважин в указанных горно-геологических условиях является одноколонная конструкция, предусматривающая спуск фильтра в интервал продуктивного водоносного горизонта на эксплуатационной колонне из полимерных труб и последующую гидроизоляцию заколонного пространства в заданных интервалах цементным раствором. Наиболее уязвимым местом в эксплуатационной колонне является резьбовое соединение полимерных труб, прежде всего полиэтиленовых труб низкой плотности (ПНД), для герметизации которого не существует клеевых герметиков, поэтому в ряде случаев нарушение герметичности соединения приводит к перетокам рабочих (кислых) растворов в заколонное пространство и загрязнению недр [4, 7–9, 17, 18]. Наиболее сложными, с точки зрения предотвращения такого загрязнения, технологическими растворами являются месторождения, имеющие в литологическом разрезе проницаемые горизонты, залегающие выше продуктивного горизонта.

При утечках рабочих растворов каналы их заколонного распространения, как правило, замыкаются в интервалах проницаемых пород водоносных горизонтов, которые можно отнести к классам **A 1a** и **B 1b** по классификации, приведенной в работах [2, 10]. К указанным классам относятся неустойчивые породы с пористым (рыхлым) коллектором и слабоустойчивые породы с пористо-проницаемым коллектором. Основными представителями этих пород являются

пески различного гранулометрического состава и слабосцементированные песчаники.

Анализ проблем гидроизоляции заколонного пространства технологических скважин СПВ урана показывает, что практически повсеместно для этих работ применяется цементный раствор, превращающийся после отверждения в цементный камень.

Основными способами подачи цементного раствора в заколонное пространство является его закачка по заливочным трубкам (бурильным трубам диаметром от 43 до 63 мм), спущенным в кольцевое пространство между стенками скважины и эксплуатационной колонной, или по внутриколонному пространству через цементируемые узлы или заливочные муфты, установленные на обсадных трубах. Центраторы на колонне, как правило, не устанавливаются. Приготовление цементного раствора производится одним из следующих способов: централизовано на глинозаводах с применением различных смесителей; с применением цементирующей техники (цементосмесители и цементирующие агрегаты); вручную в емкостях непосредственно на буровых установках.

Показателем качества разобщения пластов является полнота замещения промысловой жидкости в заколонном пространстве цементным раствором, которая выражается через коэффициент вытеснения K_v , представляющий собой отношение оставшегося в скважине цементного раствора к объему интервала цементированная [1].

Вопросами определения факторов, влияющих на величину K_v , занимались многие исследователи [1, 2, 13, 14]. В результате выполненных работ установлено, что величина K_v зависит от:

- положения эксплуатационной колонны в стволе скважины;
- скорости восходящего потока цементного раствора;
- реологических свойств вытесняемой и вытесняющей жидкостей;
- наличия напорных водоносных горизонтов в интервале гидроизоляции;
- толщины и физико-химических свойств глинистой корки в интервале проницаемых пород;
- и т.п.

Кроме указанных факторов, технологическими приемами, обеспечивающими максимальное замещение глинистого раствора цементным и создающим более благоприятные условия формирования цементного камня в заколонном пространстве, являются следующие:

- удаление глинистой корки со стенок скважины в интервалах проницаемых пород;
- вращение и расходка эксплуатационной колонны в процессе цементированная;
- применение эксцентрикаторов, установленных на колонне в интервалах кавернозных участков ствола с вращением колонны в процессе цементированная;
- оснащение цементируемой колонны подпружиненными центраторами, диаметр которых больше 80 % диаметра ствола скважины;

— применение буферных жидкостей для разделения промывочной жидкости и цементного раствора;

— использование разделительных пробок при внутриколонной подаче цементного раствора в скважину.

Несмотря на достаточно большую изученность вопроса о применении цементных растворов для крепления стенок скважин, в технической литературе указывается на сложность достижения надежной гидроизоляции заколонного пространства при их применении. С.А. Рябоконь и В.В. Гольдштейн в 1989 г. отмечали следующее: «Анализ состояния крепления скважин за последние 10–15 лет показывает, что около 15 % из них сразу после сдачи в эксплуатацию требуют проведения повторных изоляционных работ; в остальных скважинах указанные работы необходимы или целесообразны уже в первые 2–3 года эксплуатации» [14]. Такого же мнения придерживаются И.Я. Серенко, Н.Я. Сидоров и А.Т. Кошелев: «Первоначальное цементирование обсадных колонн может оказаться некачественным даже при условии использования самой современной технологии, новейших технических средств, соответствующих тампонажных материалов и химических реагентов для регулирования свойств раствора и камня. Это связано с тем, что качество цементировочных работ зависит от множества факторов, воздействие которых на процесс цементирования моделировать не только крайне сложно, но и подчас невозможно» [5, 16].

Анализируя применение цементного раствора для гидроизоляции заколонного пространства технологических скважин, оборудованных эксплуатационными колоннами из полимерных материалов и, прежде всего, из полиэтилена низкой плотности (ПНД), можно отметить следующие дополнительные сложности.

1. Значительное различие в коэффициентах температурного расширения цементного камня и ПНД. При перепаде температур рабочих растворов в 15–22 °С в теле трубы ПНД 110х18, защемленной в цементном камне, возникают усилия 22–45 кН, которые могут приводить к разрушению резьбовых соединений [11].

2. Слабое сцепление ПНД с цементным камнем, составляющее (на сдвиг) 0,01–0,08 МПа (для сравнения: сцепление цементного камня с металлом составляет 0,21–0,89 МПа).

3. Практическая невозможность осуществления большинства вышеперечисленных операций и приемов, обеспечивающих достижение высокого коэффициента вытеснения $K_{в} \approx 1,0$.

4. Небольшая величина интервала цементирования заколонного пространства в пределах 50–250 м.

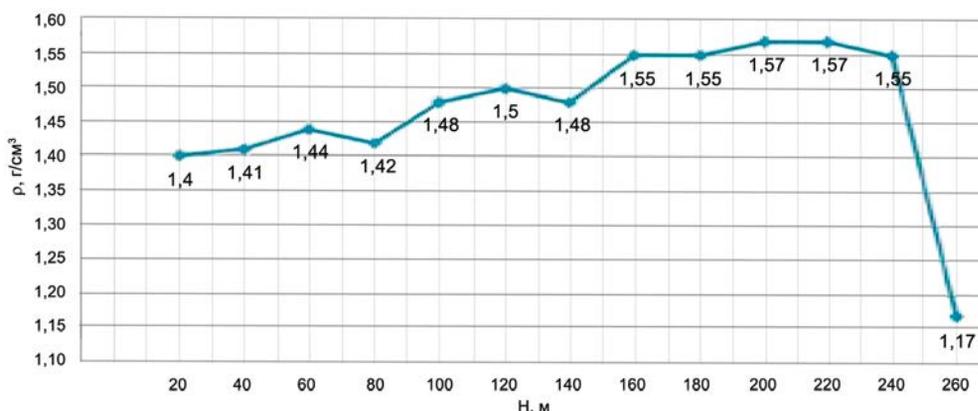


Рис. 1. Изменение плотности материала гидроизоляции при смешении вытесняемого глинистого и вытесняющего цементного растворов

На рис. 1 представлен график зависимости плотности материала гидроизоляции в заколонном пространстве технологических скважин, оборудованных трубами ПНД.

На приведенном графике интервал цементирования составляет 0–240 м (240 м — глубина установки цементировочной манжеты). Подача цементного раствора плотностью 1,75 г/см³ производилась по бурильным трубам, спущенным до глубины установки заколонной разделительной манжеты, плотность материала гидроизоляции определялась методом гамма-гамма каротажа, количество обследованных скважин — 120 ед. Статический уровень скважинной жидкости внутри эксплуатационной колонны составлял около 20 м (начало записи при проведении каротажа). Исходный буровой раствор в заколонном пространстве, вытесняемый цементным раствором, — глинистый раствор плотностью 1,1–1,2 г/см³.

Как следует из графика, цементного камня в заколонном пространстве практически нет, при принятых технологиях цементирования заколонное пространство оказывается заполненным глиноцементным раствором с отверждением его в дальнейшем в виде глиноцементного камня. На рис. 2 представлены графики зависимости усадки глиноцементного камня Δh , его плотности ρ и предела прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ от соотношения объемов цементного раствора $V_{цр}$ к объему глинистого раствора $V_{гр}$.

Из представленных графиков, полученных на основании стендовых испытаний образцов глиноцементных растворов и глиноцементного камня следует, что предел прочности на сжатие последнего не превышает 3,4 МПа. Такой прочности соответствуют образцы с плотностью глиноцементного раствора 1,68 г/см³, получаемые при смешивании 4-х частей цементного раствора с одной частью глинистого раствора, причем усадка таких образцов после отверждения составляет более 30 %. А глиноцементному раствору плотностью 1,57 г/см³ соответствует пропорция цементного раствора к глинистому 1,5:1 при усадке 12,5 % и предела прочности образца на сжатие 0,9 МПа.

Таким образом, основным недостатком прямой цементации заколонного пространства является усадка глиноцементного камня в процессе отверждения глиноцементной смеси, которая возрастает численно с увеличением содержания цементного раствора и способствует образованию каналов перетока рабочих растворов в заколонном пространстве, которые замыкаются на вышележащих водоносных горизонтах, загрязняя их.

В связи с этим для повышения качества гидроизоляции авторы обратили внимание на необходимость замещения части цементного порошка в составе раствора активными добавками, способными улавливать и нейтрализовать попавшие в заколонное пространство кислоты с образованием нерастворимых осадков. Наиболее предпочтительными добавками оказываются материалы, для которых растворы кислот являются отвердителями. В качестве основных компонентов таких материалов выступают оксиды щелочных металлов, например, Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , вступающие в реакцию с раствором серной кислоты с образованием сульфатов металлов и воды. Но как известно, до 95 % указанных оксидов щелочных металлов содержатся в зольных отходах ТЭЦ, близких по своему гранулометрическому составу к цементу, а их потенциальная щелочность или нейтрализующая способность повышается при взаимодействии с серной кислотой. Кроме того, добавка золы снижает плотность цементного раствора.

В этом отношении перспективными в практике бурения технологических скважин являются растворы, приготовленные на основе золы-уноса (пыль электро-

фильтров ТЭЦ). Использование золы-уноса в смеси с цементом позволяет снизить расход цемента на гидроизоляционные и ликвидационные работы.

В зависимости от целей использования цементных растворов количественно добавка золы-уноса может варьировать, например, для снижения плотности раствора при одновременном увеличении прочности на сжатие и изгиб известен тампонажный материал, содержащий портландцемент (32–44 %), золу-унос (6–8 %), отход производства кремния — кремневую пыль, уловленную скрубберами (9–13 %) и воду (остальное). В растворе такого состава щелочность жидкой фазы повышается не только за счет гидратации портландцемента, но и за счет растворения в ней щелочных оксидов кальция из золы-уноса и из добавок кремниевой пыли. Благодаря этому взаимодействие компонентов в растворе протекает при преобладающей концентрации в нем двуоксида кремния SiO_2 , что создает условия для ускоренного образования устойчивых низкоосновных волокнистых гидросиликатов кальция серии $CSH(B)$. Последние высокодисперсны, имеют микрокристаллическую структуру и характеризуются намного более высокой прочностью на сжатие и изгиб, чем высокоосновные гидросиликаты, преобладающие в рядовом тампонажном цементе. Кроме того, для снижения плотности раствора при сохранении низкой водоотдачи известен тампонажный материал, содержащий 50–70 % портландцемента, 30–50 % золы, 1,4–2 % хлористого кальция, 0,15–0,21 % полиакриламида и 72–83 % воды. Такой раствор имеет плотность 1450–1540 $кг/м^3$, растекаемость 20,5–21 см, удовлетворительные сроки схватывания.

Использование золы в качестве наполнителя способствует экономии цемента и охране окружающей среды.

Таким образом, возможность использования золы-уноса в смеси с цементом для повышения качества гидроизоляции заколонного пространства и проведения ремонтных работ не вызывает сомнения, позволяя при этом сократить расход цемента.

Актуальным представляется совершенствование рецептур тампонажных материалов с использованием зол, замещающих в них цемент частично или полностью. Для решения этих задач необходимы сведения о физико-химических параметрах зол и зольных растворов, состав которых приведен в табл. 1.

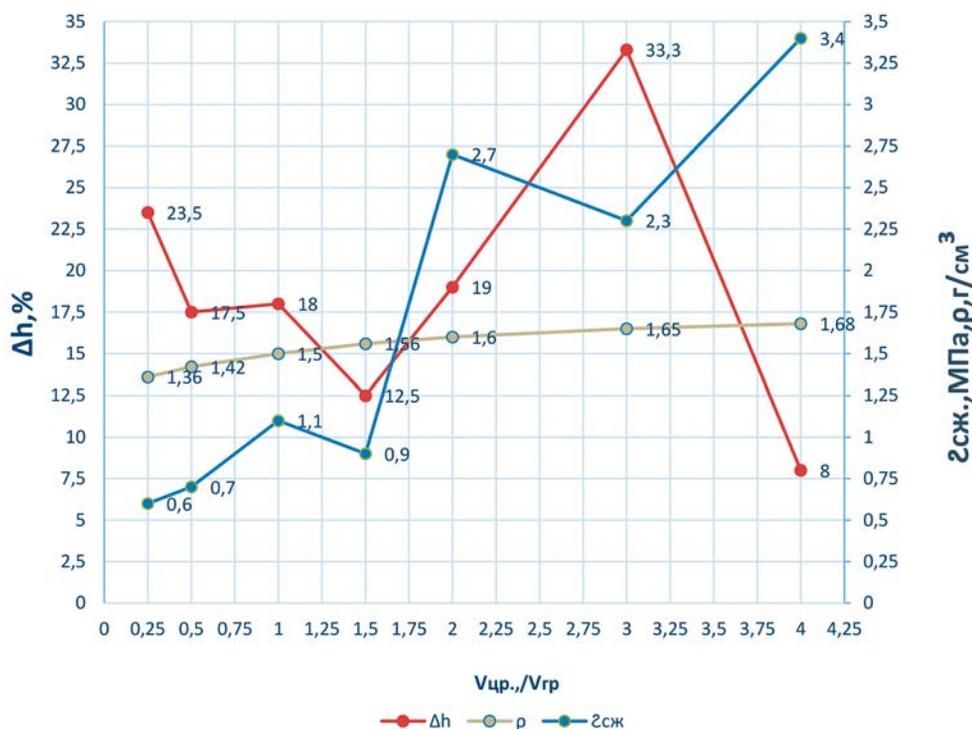


Рис. 2. Влияние соотношения цементного и глинистого растворов на усадку, предел прочности на сжатие и плотность глиноцементного камня

Таблица 1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
38,5–38,8	14,7–20,2	3,0–14,7	2,8–6,0	0,5–0,7	1,04–1,14	0,76–1,24	0,3–0,72

Таблица 2

Наименование	Размер фракций, мм				
	более 1,0	0,5–1,0	0,25–0,5	0,25–0,1	менее 0,1
Масса фракций, г	0,0325	0,054	0,82	6,943	42,6
% содержание	0,06	0,11	1,64	12,99	85,2

Для оценки физических параметров зол и зольных растворов были выполнены работы, включающие определение гранулометрического состава зол, насыпной плотности, реологических свойств зольных растворов (плотности, вязкости, водоотдачи, стабильности).

Гранулометрический состав определялся ситовым анализом высушенных проб с использованием сит стандартного ряда (0,1; 0,25; 0,5; 1,0 мм). Масса проб составляла 50 г. Количество параллельных определений — не менее 5.

Насыпная плотность определялась взвешиванием просушенных проб золы в тиглях известной массы и объема (125 см³), количество параллельных определений — 6.

Реологические параметры определялись стандартными приборами: ареометром АГ-3, вискозиметром СПВ-5, прибором для определения водоотдачи ВМ-6, отстойником ОМ-40.

Результаты определения гранулометрического состава зол приведены в табл. 2. Результаты определения насыпной плотности золы приведены в табл. 3.

Таким образом, средняя насыпная плотность золы составила 1,31 г/дм³.

Реологические свойства зольных растворов определялись при концентрации золы в воде 100, 200, 300 и 400 г/дм³. Результаты определений приведены в табл. 4.

В приведенных таблицах и далее по тексту приняты следующие единицы измерения параметров: плотность — г/см³, вязкость — С, водоотдача — см³/30 мин., содержание песка (песок) — %.

Перед приготовлением водо-зольных растворов зола просушивалась и просеивалась через сито 0,4 мм. Замеры водоотдачи при проведении этого цикла опытов производились с установкой в прибор ВМ-6 двух фильтров. Водоотдача 40 см³ для опытов с водо-зольным раствором 300 г/дм³ достигалась через 8–9 секунд после начала опыта, а для раствора 400 г/дм³ — через 6–8 секунд, что свидетельствует о полной нестабильности водо-зольных растворов и невозможности их использования для промывки ствола скважин при бурении.

Исследования кольматационных свойств зольных растворов производились на установке по исследованию проницаемости керна УИПК-1М. Для работ был выбран водо-зольный раствор с концентрацией золы

200 г/дм³. Кольматацию образцов выполняли при следующих условиях: высота образцов не менее 45 мм, давление обжима образцов — 2,2 МПа, давление подачи растворов при кольматации — 1,0 МПа. Кольматации подвергались образцы, отобранные из монолитов сренезернистых песков с коэффициентом проницаемости $K_p=700-$

750 мД при давлении подачи воды 1,0 МПа. Декольматация выполнялась созданием противодействия с использованием в качестве жидкости декольматации технической воды. При этом постепенно увеличивалось давление подачи воды на закольматированный образец. После фиксации давления начала декольматации давление воды поднималось до 1,0 МПа.

Выполненные исследования показали, что при подаче водо-зольного раствора на поверхности образца формируется кольматирующий слой, представленный твердой фазой раствора. Проницаемость образца при этом снижается в десятки раз. При создании противодействия технической водой равного давлению кольматации водо-зольным раствором, проницаемость

Таблица 3

№ опыта	Вес бюкса, г	Масса непросеянной золы, г	Насыпная плотность непросеянной золы, г/дм ³
1	7,525	161,4	1,291
2	7,500	165,1	1,321
3	7,532	163,9	1,311
4	7,534	166,2	1,330
5	7,522	163,1	1,305

Таблица 4

Концентрация золы в воде, г/дм ³	Параметры	Средние значения
100	плотность	1,03
	вязкость	29,24
	водоотдача	>40
	песок	<4
200	плотность	1,04
	вязкость	28,99
	водоотдача	>40
	песок	<4
300	плотность	1,06
	вязкость	26,13
	водоотдача	>40
	песок	<4
400	плотность	1,13
	вязкость	19,8
	водоотдача	>40
	песок	<4

Таблица 5

№ образца	Коэффициент проницаемости, мД			
	Кп	Кпт	Кпк	Кп ₁
1	385,7	0	0	357,1
2	376,2	0	0	305,5
3	728,5	4,5	385,7	671,4
4	700	4,5	228,5	485,7

образца восстанавливается до исходного значения. Сравнительные данные по изменению проницаемости образцов при продавливании через них различных видов растворов приведены в табл. 5. В приведенной таблице приняты следующие обозначения: Кп — проницаемость образцов по технической воде при $P=1,0$ МПа; Кпт — проницаемость образцов после подачи кольтатирующего материала при $P=1,0$ МПа; Кпк — проницаемость образцов по раствору H_2SO_4 с концентрацией 10 г/дм³ при $P=1,0$ МПа; Кп₁ — восстановленная проницаемость созданием противодействия водой при $P=1,0$ МПа.

В качестве кольтатанта для образцов 1 и 2 использовался глинозольный раствор следующего состава: глинопоршок — 100 г, зола — 200 г, вода — 1000 г. Параметры раствора были следующие: плотность — $1,14$ г/см³, вязкость по СПВ-5 — 31 С, водоотдача — $30-35$ см³/30 мин. После достижения полной кольтатации образцов этими растворами (через $11-13$ мин. после начала опыта) на закольтатированный торец образца подавался раствор H_2SO_4 с концентрацией кислоты 10 г/дм³ под давлением $1-1,5$ МПа. В образце 1 декольтатация началась при давлении $0,5$ МПа, что составляет $33,3$ % от максимального давления подачи кислотных растворов или 50 % давления кольтатации глинозольных растворов. Декольтатация продолжалась при противодействии $1,0$ МПа. В образце 2 декольтатация началась при противодействии $0,8$ МПа ($53,3$ % от давления подачи кислотных растворов или 80 % от давления кольтатации глинозольными растворами). В обоих опытах декольтатация продолжалась при противодействии $1,0$ МПа.

Для водо-зольных растворов (образцы 3 и 4) методика проведения работ была аналогичной. При проведении исследований было отмечено, что при пропускании через эти образцы (закольтатированы водо-зольным раствором) технической воды при декольтатации на выходе вытекал фильтрат от темно-желтого до зеленого цвета при нейтральной реакции ($pH=7$). Отмечено, что водо-зольный раствор не обеспечивает кольтатации песков различного гранулометрического состава. Подача раствора H_2SO_4 через образец, закольтатированный зольными частицами, приводит к его частичной декольтатации. При этом проницаемость по отношению к за-

кольтатированному образцу увеличивается в десятки раз, но не превышает 53 %. Противодействие же водой ведет к восстановлению проницаемости от 69 до 92 %.

Из выполненных исследований следует:

— водо-зольные растворы в чистом виде не обеспечивают полную механическую кольтатацию пористых коллекторов и не создают полностью непроницаемых экранов;

— глинозольные растворы обеспечивают удержание частиц золы во взвешенном состоянии и создают непроницаемый экран, выдерживающий избыточное давление подачи кислотных растворов в направлении кольтатации, превышающее в $1,5$ раза давление кольтатации глинозольным раствором;

— глинозольные растворы могут быть применены для ремонта и ликвидации технологических скважин и скважин другого назначения;

— водо-зольные растворы могут быть использованы для нейтрализации кислотных растворов при проведении работ по заколонному ремонту при условии подачи после них тампонажного раствора. Некоторые результаты исследования химических свойств золы приведены в табл. 6.

Исследования показали, что при взаимодействии золы с водными растворами кислот проницаемость золы не снижается. При взаимодействии с маточниками, доукрепленными кислотой, наблюдается некоторое снижение проницаемости. Полная нейтрализация золы происходит при расходе кислоты более 500 кг/т.

Помимо нейтрализующей роли золы могут выступать как осадители вредных примесей из растворов. При контакте кислотных технологических растворов и промышленных вод с золами одновременно с нейтрализацией этих растворов происходит образование труднорастворимых солей и новых образований типа алаунитов и ярозитов, а также сульфалюминатов кальция типа ГСАК с захватом тяжелых металлов и загрязняющих примесей. Наибольший эффект дает зола, уловленная в электрофильтрах, а также золы ТЭЦ, полученные при различных методах сжигания.

Обладая щелочной реакцией, золы эффективно нейтрализуют как сильноокислые высокосольевые растворы (общее содержание анионов до 100 г/дм³), так и минерализованные и шахтные воды.

Таблица 6

Матрица раствора	Концентрация, г/м ³	Расход кислоты на взаимодействие, кг/т	Отношение Ж : Т	Примечание
Вода	2	49,2	30:1	Полной нейтрализации кислоты не достигнуто
	20	181,4	30:1	то же
	100	426,6	30:1	то же
Маточник сорбции	2	50,6	30:1	то же
	20	199,8	30:1	то же
	100	513,8	30:1	то же

Таблица 7

Ж:Т, м ³ /т	Остаточное содержание солей, % от исходного	Примечание
1,0	0,0	С полным захватом всего объема раствора
1,5	3,0	
2,0	12,0	
4,0	34,0	

В лабораторных условиях исследована степень очистки золами раствора с общей концентрацией анионов 100 г/дм³ в зависимости от соотношения Ж:Т при полной нейтрализации раствора. Результаты исследований приведены в табл. 7.

При значениях Ж:Т=2,0 м³/т остаточное содержание в растворах по железу и сульфату не превышало 100 мг/дм³. Эффективность нейтрализации и очистки растворов и вод зависит прежде всего от состава растворов и зол, а состав последних определяется типом углей. Так, при соотношении раствор : зола равном 3,0 м³/т практически полностью (до содержания меньше 400–450 мг/дм³ — на уровне ПДК) очищают растворы от сульфатов при их исходном содержании в растворах 100 г/дм³. Максимальная емкость золы по сульфату до полной нейтрализации растворов была достигнута при соотношении Ж:Т=5 м³/т и исходном содержании серной кислоты в растворах 5 г/дм³.

Данные по очистке сточных вод оксихлоридом алюминия, глиноземным цементом, золой-уносом после улавливания в электрофильтрах ТЭЦ и шлаком приведены в табл. 8.

Из полученных результатов следует, что степень очистки растворов оксихлоридом алюминия составила 79 %, глиноземным цементом — 93,6 %, золой-уносом 94 %, шлаком — 93,2 %.

Высокоразвитая поверхность зол позволяет эффективно осуществлять механическую сорбцию (захват) технологических растворов до значения Ж:Т=1–1,5 м³/т. Добавка примерно 5 % СаО или Na₂CO₃ ускоряет процесс отверждения и увеличивает прочность камня до 15 МПа и более. Эти характеристики можно регулировать рецептурой смеси.

Выводы

Выполнен краткий анализ состояния работ по гидроизоляции заколонного пространства технологических скважин, показавший, что на современном этапе отсутствуют доступные и дешевые материалы, обеспечивающие гарантированное предотвращение распространения рабочих растворов по заколонному пространству.

Основным требованием к таким материалам является способность улавливать и нейтрализовать попавшие в заколонное пространство растворы кислот с образованием нерастворимых осадков, кольматирующих каналы перетоков. Химический состав зол удовлетворяет этому требованию, а их доступность и дешевизна позволяют значительно снизить расходы на сооружение, ремонт и ликвидацию скважин.

Проведенные исследования параметров зольных растворов и их реологических свойств показали, что:

— водо-зольные растворы не обеспечивают полной кольматации песков различного гранулометрического состава;

— глино-зольные растворы, обеспечивая удержание частиц золы во взвешенном состоянии, позволяют создать на границе пористого коллектора непроницаемый экран, выдерживающий избыточное давление подачи кислых растворов в направлении кольматации, превышающее в 1,5 раза давление, при котором образец кольматируется глинозольным раствором;

— водо-зольные растворы обладают значительной кислотоемкостью, превышающей реальную возможность нейтрализации золы растворами при растекании, и могут быть использованы для нейтрализации кислых растворов при проведении работ по заколонному ремонту скважин при условии последующей подачи тампонирующего материала;

— золы эффективно нейтрализуют как сильнокислые высокосолевыми растворами (общее содержание анионов до 100 г/дм³), так и минерализованные и шахтные воды;

— помимо нейтрализующей роли золы выступают как осадители вредных примесей из растворов, степень очистки раствора с исходным содержанием солей 100 г/дм³ составила 94 %.

Выполненные исследования убедительно свидетельствуют о перспективности использования зол для решения широкого круга проблем по сооружению, ремонту и ликвидации технологических скважин, а также очистке технологических и сточных вод.

Таблица 8

Компонент	Исходное содержание, мг/дм ³	Содержание после очистки, мг/дм ³ , с применением			
		оксихлорида алюминия	глиноземистого цемента	золы-уноса с электрофильтров	шлака
Cu	5,0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Zn	3,0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Feобщ.	10,0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Ca	620,0	165,2	20,0	15,6	24,5
Mg	138,0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
SO ₄	1480,0	102,5	98,2	95,5	101,8
Cl	30,2	212,8	27,3	25,9	28,6

Примечание: н.о. — не определяется, т.е. содержание менее 0,01 мг/дм³ для Cu, Zn, Fe_{общ} и менее 1 мг/дм³ для остальных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ашрафьян, М.О.* Совершенствование технологии цементирования скважин / М.О. Ашрафьян, В.А. Луничкин, Д.Х. Динмухаммедов. — М.: ВНИИОЭНГ. Обзорная информация. Сер. Бурение. — Вып. 7, 1986. — 44 с.
2. *Башкатов, Д.Н.* Справочник по бурению скважин на воду / Д.Н. Башкатов, С.С. Сулакшин, С.А. Драхлис. — М.: Недра, 1980. — 560 с.
3. *Бойцов, В.Е.* Геология месторождений урана / В.Е. Бойцов. — М.: Недра, 1989. — 302 с.
4. *Булатов, А.И.* Детективная биография герметичности крепи нефтяных и газовых скважин. 3-е издание / А.И. Булатов. — Краснодар: Просвещение-Юг, 2009. — 934 с.
5. *Вольфович, С.К.* Общая химическая технология. Том 1. / С.К. Вольфович и др. — М.: Госхимиздат, 1953. — 435 с.
6. *Геотехнология урана (российский опыт): монография / Под ред. И.Н. Солодова, Е.Н. Камнева.* — М.: «КДУ», «Университетская книга», 2017. — 576 с.
7. *Иванов, А.Г.* О применении бентонита для сооружения технологических скважин скважинного подземного выщелачивания урана / А.Г. Иванов, С.А. Александров, И.А. Курашов, Д.А. Иванов, П.Е. Шихов, Ю.А. Арсентьев, А.П. Назаров // Изв. вузов. Геология и разведка. — 2019. — № 6. — С. 79–86.
8. *Иванов, А.Г.* К вопросу о проблемах ремонта технологических скважин / А.Г. Иванов, В.А. Кравцов, В.А. Костин, А.П. Ежов // Технологический прогресс в атомной промышленности: Сер. Горно-металлургическое производство. — 1989. — № 6. — С. 17–19.
9. *Иванов, А.Г.* О выборе способа ремонта технологических скважин / А.Г. Иванов, А.П. Ежов // Технологический прогресс в атомной промышленности: Сер. Горно-металлургическое производство. — 1990. — № 1. — С. 18–20.
10. *Иванов, А.Г.* Особенности применения полимерных обсадных труб при сооружении технологических скважин подземного выщелачивания урана / А.Г. Иванов, Д.А. Иванов, Ю.А. Арсентьев, А.П. Назаров, В.Н. Калинин // Изв. вузов. Геология и разведка. — 2019. — № 4. — С. 50–57.

11. *Квашин, Г.П.* Технология вскрытия и освоения водоносных пластов / Г.П. Квашин. — М.: Недра, 1987. — 247 с.
12. *Кошклда, К.Н.* Пути интенсификации подземного выщелачивания / Под ред. Н.И. Чеснокова / К.Н. Кошклда, М.К. Пименов, Т. Атакулов и др. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 224 с.
13. *Мамилов, В.А.* Добыча урана методом подземного выщелачивания / В.А. Мамилов, Р.П. Петров, Г.Р. Шушания. — М.: Атомиздат, 1980. — 248 с.
14. *Материалы семинара по геотехнологическому бурению и эксплуатации скважин.* — Навои, НГМК., 1988. — 70 с.
15. *Рябоконе, С.А.* Перспективы развития полимерных тампонажных материалов / С.А. Рябоконе, В.В. Гольдштейн // Нефтяное хозяйство. — 1989. — № 5. — С. 7–13.
16. *Сергиенко, И.А.* Бурение и оборудование геотехнологических скважин / И.А. Сергиенко, А.Ф. Мосев, Э.А. Бочко, М.К. Пименов. — М.: Недра, 1984. — 224 с.
17. *Серенко, И.А.* Повторное цементирование при строительстве и эксплуатации скважин / И.А. Серенко, Н.А. Сидоров, А.Т. Кошелев. — М.: Недра, 1988. — 263 с.
18. *Сутягин, В.В.* Охрана подземных вод при сооружении скважин / В.В. Сутягин, В.И. Антипов, В.М. Касаткин, М.А. Челищева. — М.: Недра, 1986 — 166 с.

© Коллектив авторов, 2020

Иванов Дмитрий Александрович // dexhouse@ya.ru
Арсентьев Юрий Александрович // arsentev1956@yandex.ru
Соловьёв Николай Владимирович // nvs@mgri-rggru.ru
Иванов Александр Георгиевич // AlekGeorIvanov@armz.ru
Назаров Александр Петрович // al.naz@mail.ru
Барашков Вячеслав Андреевич // barashkova@mgri.ru

УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОНОМИКА

УДК 553.61:549.08:622.7+666.715 (470)

Васянов Г.П., Корнилов А.В. (ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»), Садыков Р.К. (Татарстанский филиал ФБУ и ТФГИ по Приволжскому федеральному округу, ФГУП «ЦНИИ-геолнеруд»)

ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИРПИЧНО-ЧЕРЕПИЧНОГО СЫРЬЯ — ОСНОВА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПОЛИТИКИ В КЕРАМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Инновационный подход к геолого-технологическому изучению кирпично-черепичного сырья способствует реализации новой промышленной политики в производстве керамических стеновых материалов, связанной с адаптацией эффективных современных отечественных и зарубежных технологий. Кирпично-черепичное сырье входит в большую группу общераспространенных полезных ископаемых и достаточно широко представлено на территории субъектов Российской Федерации. Такой подход позволит производить конкурентоспособную продукцию для строительной индустрии с целью решения важной

социально-экономической задачи, в первую очередь для обеспечения населения страны комфортным жильем. Ключевые слова: кирпично-черепичное сырье, общераспространенные полезные ископаемые, геолого-технологическое изучение, керамические стеновые материалы, комфортное жилье.

Vasyanov G.P., Kornilov A.V. (TSNIIgeolnerud), Sadykov R.K. (Tatarstan branch of the FBU and TFGI in the Volga Federal District, TSNIIgeolnerud)

THE GEOLOGICAL AND TECHNOLOGICAL STUDY OF BRICK AND TILE RAW MATERIALS — THE BASIS FOR THE FORMATION OF A NEW INDUSTRIAL POLICY IN CERAMIC PRODUCTION

An innovative approach to the geological and technological study of brick and tile materials contributes to the implementation of a new industrial policy in the production of ceramic wall materials related to the adaptation of effective modern domestic and foreign technologies. Brick-tiled raw materials are included in a large group of common minerals and are quite widely represented in the territories of the Russian Federation. Such an approach will make it possible to produce competitive products for the construction industry in order