



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 235 805

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 02 83
(21) PV 889-83

(51) Int. Cl. C 08 L 33/26,
E 02 D 3/12,
E 21 B 33/138

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu OLIVA LADISLAV RNDr., BRNO,
MERTA OLDŘICH ing. CSc., PRAHA,
OBRUČA MIROSLAV prom. chem., ČEBÍN,
VRBKA STANISLAV, BRNO

(54) Tamponážní směs na bázi vodného roztoku akrylamidu

Tamponážní směs na bázi akrylamidu pro dotěšňování zemních plynových sond, hornin a inženýrských děl, např. přehradních betonových hrází, tunelů, základů staven apod. Účelem vynálezu je získání tamponážní směsi, která geluje i-při nízkých teplotách a vykazuje dobrou přilnavost k mokřým povrchům. Podstatou vynálezu je tamponážní směs na bázi akrylamidu, která sestává z vodných roztoků monomeru akrylamidu, formaldehydu, persulfátu amonného a chrom nebo ferrolignosulfonátu. Směs je použitelná v hornictví, stavebnictví a v oboru hlubinného vrtání.

Vynález se týká tamponážní směsi na bázi akrylamidu, vhodné pro dotěsňování zemních plynových sond, pro utěsnění prostoru mezi pažnicemi a cementační zálivkou, pro utěsnění mikrotrhlin v důlních a inženýrských dílech, např. v podzemních kavernových zásobnících, betonových tělesech vodních přehrad, tunelových vyzdívkách apod.

Mikrotrhliny v horninových vrstvách v okolí důlních děl a v betonových inženýrských dílech, vznikající tektonickými poruchami nebo kontrakcí cementového kamene, netěsnosti mezikruží plynových sond vzniklé nedostatečnou přilnavostí cementové směsi k pažnicím způsobují průsak nebo únik vody, korozi ocelových výztužných prvků, migraci zemního plynu na povrch a vedou k těžkým haváriím důlních, inženýrských, vodohospodářských a vlných děl. Pokud je jejich průměr větší než 0,4 mm, lze k jejich utěsnění použít cementové injektážní směsi z jemně domílaného cementu. Mikrotrhliny menšího průměru se utěsňují tamponážní směsí na bázi makromolekulárních hmot. Tyto směsi jsou dobře čerpatelné, vytvářejí pravé roztoky, které jsou způsobilé vnikat do mikrotrhlin a po zesíťování přecházejí z pravých roztoků v gel gumovité až tvrdé konzistence.

Jsou známé tamponážní směsi na bázích močovinoformaldehydové pryskyřice, polyakrylátu a chromligninu. Tamponážní směs na bázi močovinoformaldehydové pryskyřice se v kontaktu s vodou pomalu hydrolyticky štěpí a její úplné vytvrzení nastává jen v kyselém prostředí. Nemá trvalý účinek. Tamponážní směs na bázi polyakrylátu, vodná disperze esteru kyseliny akrylové s obsahem anionaktivního emulgátoru, vykazuje nedostatečnou

tepelnou a chemickou odolnost. V mrazu se štěpí a rozráží se chloridem vápenatým a síranem hlinitým. Chromlignin, který je vyroben ze směsi sulfitových výluhů a solí šestimocného chromu, chromátů, vykazuje příznivě nízkou počáteční viskozitu, rychle se vytvrzuje, je však jedovatý. Při styku s podzemní vodou se dostávají přebytečné anionty chromátů do vody a působí z hlediska ekologického škodlivě.

Je také známá tamponážní směs na bázi akrylamidu, který se síťuje přidávkem N, N'-metylen-bis-akrylamidu, vyráběného kondenzační reakcí z akrylamidu a formaldehydu. Aby odpadla výroba N, N'-metylen-bis-akrylamidu, připravuje se tamponážní směs z akrylamidu, formaldehydu a persulfátu amonného. Persulfát amonný jako iniciátor vyvolá polymeračně síťovací reakci, při níž polymerují vinylové sloučeniny a síťují se můstkové členy akrylamidu. Vzniklý gel je resistantní vůči plísním, kyselinám, alkáliím, půdním solím a plynům, nepůsobí korozi, avšak v suchém prostředí dehydratuje, smršťuje se a odtrhává se od stěn mikrotrhlin. Jeho vnitřní soudržné síly převládají nad silami přilnavými. Při nízkých teplotách se roztok akrylamidu a formaldehydu obtížně smíchává s roztokem persulfátu amonného. Při teplotách okolního prostředí nižších jak 10° C dochází pozdě nebo vůbec nedochází ke gelaci. Stává se, že zainjektovaná tamponážní směs se ve zvodněném horizontu zředí natolik, že již není způsobila gelace, roztok monomeru akrylamidu nasytí horninu a vzniknou navíc druhotné trhliny.

Uvedené nevýhody odstraňuje tamponážní směs podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že sestává, vyjádřeno v hmotnostních dílech, ze 100 dílů 30 procentního roztoku monomeru akrylamidu, 5 až 30 dílů 10 procentního roztoku chrom- nebo ferrolignosulfonátu, 2 až 5 dílů persulfátu amonného, 0,6 dílu 40 procentního roztoku formaldehydu a 45 až 50 dílů vody.

Tamponážní směs podle vynálezu zachovává všechny výhody známých tamponážních směsí na bázi akrylamidu, navíc je způsobila gelace i při nízkých teplotách, dobře se smíchává, lépe

přilnává k mokrým povrchům a vykazuje menší smrštivost. Tyto příznivé účinky jsou způsobeny dosud neznámým synergickým efektem chromlignosulfonátu nebo ferrolignosulfonátu při polymeračně síťovací reakci akrylamidu s formaldehydem. Nejedovaté komplexní chromité soli nebo železité soli lignosulfonátu se zúčastní síťování prostřednictvím trojmocně vázaného chromu nebo železa, což vede k urychlení gelace, k širší a přesnější regulaci její doby. Přítomné sulfoskupiny způsobí lyofilizaci makromolekulárního systému, který pak projevuje afinitu k polárním povrchům. Při dehydrataci a smršťování gelu převládají síly přilnavé k polárním povrchům nad soudržnými silami uvnitř gelu. Vytvořený gel se neodtrhává od stěn mikrotrhlin a dobře přilne i k povrchům ocelových konstrukcí. V pokusné skleněné zkumavce zaujímá gel po vytvrzení a vyschnutí miskovitý tvar, je pevně spojený se stěnami zkumavky, od nichž není oddělitelný ani vrypovými zkouškami. Naproti tomu gel z akrylamidové tamponážní směsi bez chrom- nebo ferrolignosulfonátu zaujímá po dehydrataci a vytvrzení hruškovitý tvar, je zcela odtržený od stěn zkumavky a při potřepu se v ní volně pohybuje.

Příklad 1.

Byl odděleně připraven 30 procentní vodný roztok monomeru akrylamidu, 40 procentní vodný roztok formaldehydu a 10 procentní vodný roztok chromlignosulfonátu. Do 100 hmotnostních dílů roztoku akrylamidu bylo postupně přidáno 0,6 hmotnostních dílů roztoku formaldehydu, 3 hmotnostní díly persulfátu amonného předem rozpuštěného ve 45 hmotnostních dílech vody a 5 hmotnostních dílů chromlignosulfonátu. Po důkladném promíchání byla tamponážní směs rozdělena na vzorek A a vzorek B, přitom vzorek A byl uložen do prostředí s počáteční okolní teplotou 10 °C a vzorek B do prostředí s okolní teplotou 15 °C. Oba vzorky A, B tamponážní směsi byly ponechány v klidu a byl sledován čas jejich gelace. Polymeračně síťovací reakce byla provázena vzrůstem viskozity a teploty reakční směsi. Tamponážní směs postupně získávala vlastnosti pružného gelu. Vzorek B tamponážní

směsi, uložený v prostředí s teplotou 15°C , zatuhl po 20 minutách. Na kuličkovém penetrometru vykazoval průnik 0,75 mm. Vzorok A tamponážní směsi, uložený v prostředí s teplotou 10°C , zatuhl po 50 minutách a na stejném penetrometru vykazoval průnik 4,2 mm. Vytvořený gel byl žlutohnědé barvy, přilnul pevně ke stěnám skleněné odlivky a zaujal v ní miskovitý tvar, který se stárnutím na vzduchu prohluboval.

Pro konfrontaci účinků směsi podle vynálezu byla připravena srovnávací tamponážní směs bez chromlignosulfonátu. Zbývající komponenty, jejich poměr i postup smíchávání byly shodné. Rovněž i srovnávací tamponážní směs byla rozdělena na dva vzorky. Srovnávací vzorek A při okolní teplotě 10°C do 24 hodin nezatuhnul. Srovnávací vzorek B zatuhl při teplotě 15°C za 20 hodin.

Příklad 2.

Do 100 hmotnostních dílů 30 procentního roztoku monomeru akrylamidu bylo postupně přidáno 0,6 hmotnostního dílu 40 procentního vodného roztoku formaldehydu, 3 hmotnostní díly persulfátu amonného rozpuštěného ve 20 hmotnostních dílech vody a 30 hmotnostních dílů 10 procentního vodného roztoku chromlignosulfonátu. Po důkladném promíchání byla směs ponechána v klidu. V prostředí s okolní teplotou 5°C se z ní vytvořil za 40 minut gel, který vykazoval na kuličkovém penetrometru průnik 3,1 mm.

Pro konfrontaci účinků směsi podle vynálezu byla opět připravena srovnávací tamponážní směs bez chromlignosulfonátu. Zbývající komponenty, jejich poměr i postup smíchávání byly shodné. Při stejné teplotě směs do 24 hodin nezatuhla.

Příklad 3.

Tamponážní směs s ferrolignosulfonátem byla připravena obdobně jako směs v prvním příkladu. Místo 5 hmotnostních dílů chromlignosulfonátu bylo aplikováno stejné množství 10 procentního vodného roztoku ferrolignosulfonátu. Celý obsah připravené směsi byl ponechán v klidu v prostředí s okolní teplotou 15°C . Po době 40 minut vykazoval gel na kuličkovém penetrometru

metru průnik 3,2 mm.

235 805

Závislost doby gelace tamponážní směsi podle vynálezu na okolní teplotě a na koncentraci chrom nebo ferrolignosulfonátu, uvedená v příkladech, je souhrnně vyznačena v následující tabulce:

Pří- klad čís.	Vzo- rek	Složení směsi v hmotnostních dílech						Okolní teplo- ta °C	Doba tuh- nutí v min.	Pene- trace po 24 hod. v mm
		Akryl- amid	For- mal- dehyd	Persul- fát amonný	Chrom- ligno- sulfo- nát	Ferro- ligno- sulfo- nát	Voda			
1	A	100	0,6	3	5	-	45	10	50	4,2
	B	100	0,6	3	5	-	45	15	20	0,75
	A'	100	0,6	3	-	-	50	10	-	-
	B'	100	0,6	3	-	-	50	15	1 200	2,7
2	Vyn.	100	0,6	3	30	-	20	5	40	3,1
	srov	100	0,6	3	-	-	50	5	-	-
3	Vyn.	100	0,6	3	-	5	45	15	40	3,2

V provozních podmínkách se připravuje tamponážní směs podle vynálezu stejným postupem jako v podmínkách laboratorních. Připraví se roztoky jednotlivých komponent, popřípadě se předem smíchá roztok persulfátu amonného s roztokem formaldehydu a poté se uvede do pohotovosti injektážní nebo vtláčecí zařízení. Po sloučení roztoků a rychlém promíchání je třeba tamponážní směs podle vynálezu neprodleně aplikovat, aby nedošlo k jejímu zatuhnutí před ukončením injektážní nebo vtláčecí operace.

Tamponážní směs podle vynálezu je možno použít především pro těsnění hornin a inženýrských děl, kde je vysoká hodnota relativní vlhkosti. V hornictví je možno ji použít k utěsňování a dotěsňování podzemních kavernových zásobníků a důlních chodeb. V oboru hlubinného vrtání k dotěsňování zacementovaného mezikruží plynových sond, k utěsnění mikroporézních ztráto-

vých horizontů a k vyplnění mezer mezi pažnicemi a jejich cementovou zálivkou. Ve stavebnictví ji lze použít pro zamezení průsaku vod přes přehradní tělesa, průsaku vod do tunelů, technických podlaží a sklepů budov, k dotěsnění podlah skladišť, překladišť a provozů, kde se manipuluje s kapalinami, jejichž nekontrolované úniky způsobují ekologické škody v podzemních vodách a vodotečích.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tamponážní směs na bázi (vodného roztoku) akrylamidu, (persulfátu amonného a formal
stává, vyjádřeno v hmotnostních dílech, ze 100 dílů 30 pro-
centního vodného roztoku monomeru akrylamidu, 5 až 30 dílů 10
procentního roztoku chrom nebo ferrolignosulfonátu, 2 až 5
dílů persulfátu amonného, 0,6 dílu 40 procentního roztoku
formaldehydu a 45 až 50 dílů vody.