



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202 777

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 06 09 78

(21) PV 5760-78

(51) Int. Cl.³ C 09 K 7/02

(40) Zverejnené 30 05 80

(45) Vydané 01 09 83

(75)

Autor vynálezu

STANÍK VOJTECH ing. CSc., BRATISLAVA,
ESTERKA FRANTIŠEK dr. ing. CSc. a
SLÁMA OLDŘICH ing., BRNO

(54)

Spôsob výroby chrómlignínsulfonanu ako stabilizátora
vrtného výplachu pre veľmi hlboké vrty

1

Predmetom vynálezu je spôsob výroby chrómlignínsulfonanu ako stabilizátora vrtného výplachu pre veľmi hlboké vrty v geologickom prieskume.

Pri hlbinnom vŕtaní sond odvrátnú zeminu vynáša na povrch výplachové médium vŕhnané do sondy čerpadlom. Aby si výplach udržal svoje prijateľné reologické vlastnosti : viskozitu, medzu toku, filtrovateľnosť, hrúbku filtračného koláča, tixotropiu a reopexiu, používajú sa pre tento účel stekucovacie prísady. Tieto majú za úlohu stabilizovať prijateľné vlastnosti výplachu počas vŕtania a to aj vtedy, keď do výplachu z odvrátanej hodniny sa postupne dostávajú soli jedno a viacmocných kationov, ktoré ako koagulanty majú snahu zhoršiť reologické vlastnosti výplachového média. Ako stabilizátory reologických vlastností výplachu sa používajú mimo iných aj lignínové preparáty ako sú: chlórované ligníny, nitrované ligníny, sulfitový výluh s obsahom lignínsulfonanu vápenatého, lignínsulfonanu sodného alebo lignínsulfonanu amónneho. Menované prísady sú však účinné len pri nízkych teplotách aplikácie. Pri hlbinnom vŕtaní za vysokých teplôt okolo 150 - 200 °C sú však už neúčinné a rozkladajú sa. Tým sa zhoršia reologické vlastnosti výplachu. Navyše rozkladné spodiny prísady, ako je SO₂, CO₂ a H₂S sú kyslého charakteru a nežiadúce korodujú vrtnú súpravu.

Uvedené nevýhody sa odstraňujú využitím tohto vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sulfitové výluhy a/ alebo sulfitové výpalky sa vopred stabilizujú v kyslom

202 777

prostredí s H_2SO_4 počas 3 - 14 dní alebo v alkalickom prostredí 25 %-ným NH_3 pri teplote 160°C počas 2 hodín, pričom zbytky SO_2 sa odstránia oxidáciou roztokmi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , za vzniku stabilizovaného roztoku, ktorý sa po odplynení ďalej oxiduje s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pri teplote $40^\circ - 60^\circ\text{C}$ počas 1-3 hod. na chromlignínsulfonan. Dosahovaný nový, vyšší účinok sa docieľuje tým, že východzia surovina sa pred vlastnou oxidáciou vopred stabilizuje. Stabilizácia sa prevádza v kyslom prostredí účinkom H_2SO_4 alebo v alkalickom prostredí za tepla účinkom NH_4OH . Pritom v sulfitových výluhoch a/ alebo v sulfitových výpalkoch prítomné molekuly lignínu sa čiastočne demetylujú, desulfonujú a depolymerizujú. Dochádza k rozkladu cukrov a k totálnemu odštepeniu aldehydicky viazaného SO_2 na lignín a cukry. Tento vyprchá z reakčného roztoku spolu s voľným SO_2 alebo vysedimentuje počas stabilizácie ako CaSO_3 . Tým sa zníži spotreba oxidačného činidla pri ďalšej operácii. Aby nedošlo k spätnej väzbe SO_2 na lignán, malé zbytky SO_2 alebo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ sa z reakčného roztoku ihneď odstránia roztokmi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 alebo KMnO_4 . Tým sa pripraví stabilizovaná surovina, z ktorej oxidáciou sa získa chrómlignínsulfonan. Tento je tepelne stabilný, minimálne korozívny a tým aj účinný pri vysokých teplotách jeho aplikácie. Neobsahuje voľný ani aldehydicky viazaný SO_2 , ktoré sú hlavnou príčinou jeho korozívnosti. Veľmi výhodné je uvedenými postupmi chemicky stabilizovať sulfitové výpalky, lebo produkt po stabilizácii je veľmi čistý, nakoľko neobsahuje cukry ani ich rozkladné splodiny. Uvedenými postupmi stabilizované sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpalky.

Uvedené nevýhody sa odstraňujú využitím tohto vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpalky sa vopred stabilizujú v kyslom prostredí s H_2SO_4 počas 3-14 dní, alebo v alkalickom prostredí 25 %-ným NH_3 pri teplote 160°C počas 2 hodín, pričom zbytky SO_2 sa odstránia roztokmi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , KMnO_4 za vzniku stabilizovaného roztoku, ktorý sa po odplynení ďalej oxiduje s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pri teplote $40-60^\circ\text{C}$ počas 1 - 3 hodiny na chlórignínsulfonan.

Dosahovaný nový, vyšší účinok sa docieľuje tým, že východzia surovina sa pred vlastnou oxidáciou vopred stabilizuje. Stabilizácia sa prevádza v kyslom prostredí účinkom H_2SO_4 alebo v alkalickom prostredí za tepla, účinkom NH_4OH . Pritom v sulfitových výluhoch a/ alebo sulfitových výpalkoch prítomné molekuly lignínu sa čiastočne demetylujú, desulfonujú a depolymerizujú. Dochádza k rozkladu cukrov, a k totálnemu odštepeniu aldehydicky viazaného SO_2 na lignín a cukry. Tento vyprchá z reakčného roztoku spolu s voľným SO_2 alebo vysedimentuje počas stabilizácie ako CaSO_3 . Tým sa zníži spotreba oxidačného činidla pri ďalšej operácii. Aby nedošlo k spätnej väzbe SO_2 na lignín, malé zbytky SO_2 alebo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ sa z reakčného roztoku ihneď odstránia roztokmi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 alebo KMnO_4 . Tým sa pripraví stabilizovaná lignínová surovina, z ktorej oxidáciou sa získa chrómlignínsulfonan. Tento je tepelne stabilný, minimálne korozívny a tým aj účinný pri vysokých teplotách jeho aplikácie. Neobsahuje voľný ani aldehydicky viazaný SO_2 , ktoré sú hlavnou príčinou jeho korozívnosti. Veľmi výhodné je uvedenými postupmi chemicky stabilizovať sulfitové výpalky, lebo produkt po stabilizácii je veľmi čistý, nakoľko neobsahuje cukry ani ich rozkladné splodiny. Uvedenými postupmi stabilizované

sulfitové výluhy a/ alebo sulfitové výpalky sa v ďalšom stupni oxidujú v kyslom prostredí H_2SO_4 . Ako oxidans pri výrobe chrómlignínsulfonanu pre oba výrobné stupne možno použiť $K_2Cr_2O_7$ alebo H_2O_2 alebo $KMnO_4$ alebo ich vhodnú zmes. Pri oxidácii vznikajú soli jednomocných, dvojmocných a trojmocných kationov, dochádza k sieťovaniu a k vytváraniu komplexných solí kyseliny lignínsulfónovej. Do reakcie vstupujú karbonylové, karboxylové, fenolové a sulfónové skupiny viazané na lignín. Konečným produktom reakcie je chrómlignínsulfonan. Veľmi účelným sa ukázalo použiť k stabilizácii a oxidácii také sulfitové výluhy a/ alebo výpalky, ktoré podľa skúšobnej metódy vykazujú minimálne tretí dispergačný stupeň. Sú to sulfitové výluhy alebo výpalky takého chemického a frakčného zloženia, ktoré pri dávkovaní 0,385 g sušiny na 385 g práškoveho $CaCO_3$, po doplnení vodou na objem 1 100 ml v jednolitrovom valci, spomalia tak sedimentáciu $CaCO_3$, že sa nevykáže 20 cm pokles hustomera ponoreného do meranej suspenzie $CaCO_3$ ani za dobu 50 minút, čo sa považuje za dispergačnú schopnosť tretieho stupňa. Výhodné je použiť takú surovinu, ktorá vykazuje ešte dlhšiu dobu poklesu, teda surovinu so sedimentačnou dobou 60 minút, čo je dispergačná schopnosť štvrtého stupňa. Takéto suroviny po stabilizácii a oxidácii umožnia výrobu chrómlignínsulfonanu s vynikajúcimi stekucovými schopnosťami, ktoré si uchovávajú aj pri vrtoch v hĺbke 600 - 7 000 m a pri teplotách 150 - 200 °C.

P r í k l a d y

Princíp nového spôsobu výroby chrómlignínsulfonanov na podklade sulfitových výluhov a/ alebo sulfitových výpalkov osvetľujú, avšak neobmedzujú tieto príklady :

P r í k l a d 1.

3 450 g sulfitového výluhu o koncentrácii 48,91 % sa stabilizuje účinkom 133 ml koncentrovanej H_2SO_4 pri teplote 40 °C za dobu 14 dní. Zbytok SO_2 sa z roztoku odstráni 16 ml $K_2Cr_2O_7$ o koncentrácii 9,8 %. Do stabilizovaného roztoku sa potom pridá 1 640 ml $K_2Cr_2O_7$ o koncentrácii 9,8 % a oxiduje sa 3 hodiny pri 40 °C za vzniku chrómlignínsulfonanu.

P r í k l a d 2.

3 443 g sulfitových výpalkov o koncentrácii 49,00 % sa desulfituje s 370 ml H_2SO_4 o koncentrácii 33 % pri teplote 90 °C počas 3 dní. Zbytok SO_2 sa odstráni 7,4 ml H_2O_2 o koncentrácii 29 %. Desulfitový roztok sa potom 1 hodinu oxiduje pri 60 °C s 882 ml $K_2Cr_2O_7$ o koncentrácii 9,8 % za vzniku chrómlignínsulfonanu.

P r í k l a d 3.

3 060 g sulfitových výpalkov o koncentrácii 50,08 % chemického a frakčného zloženia s dispergačným stupňom minimálne 3 sa stabilizuje účinkom 111 g koncentrovanej H_2SO_4 pri 50 °C po dobu 14 dní. Zbytok SO_2 sa odstráni objemom 8 ml roztoku $KMnO_4$ o koncentrácii 6,3 %. Stabilizovaný roztok sa potom oxiduje 1 hodinu pri 60 °C účinkom 130 ml $K_2Cr_2O_7$ o koncentrácii 9,8 %.

202 777

Pr í k l a d 4 .

200 g sulfitových výpalkov o koncentrácii 25 % sa salkalizuje 16 ml 25 %-ného NH_3 a autoklávuje 2 hodiny pri 160 °C. Zbytok rozpustného siričitanu sa odstráni objemom 0,5 ml roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o koncentrácii 9,8 %. Po odplynení získa sa stabilizovaný roztok. Tento sa potom okyslí s 3,8 ml koncentrovanej H_2SO_4 a oxiduje pri 40 °C so 46 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o koncentrácii 9,8 % po dobu 1 hodiny. Získa sa chrómlignínsulfonát účinný i pri vysokých teplotách.

Chrómlignínsulfonát získaný podľa tohto vynálezu možno použiť ako stekucovadlo bentonitového výplachu pri geologicko-prieskumných prácach, pri hľadaní nových ložísk nafty, zemného plynu a pri odkrývaní nových zásob nerastného bohatstva. Veľkou nevýhodou vynálezu je, že pri výrobe chrómlignínsulfonátu sa využije odpad celulózpapierenského priemyslu. Jeho využitím sa zníži znečisťovanie životného prostredia, dôjde ku komplexnejšiemu využitiu drevnej hmoty a navyše získa sa chrómlignínsulfonát, ktorý sa k nám doteraz musel dovážať. Zavedením jeho výroby u nás dôjde k úspore cenných devíz a umežní sa geologický prieskum vo veľkých hĺbkach.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby chrómlignínsulfonátu ako stabilizátora vrtného výplachu pre veľmi hlboké vrty, vyznačený tým, že sulfitové výluhy a/ alebo sulfitové výpalky sa vepred stabilizujú v kyslom prostredí kyselinou sírovou počas 3-14 dní, alebo v alkalickom prostredí 25 %-ným amoniákom pri teplote 160 °C počas 2 hodín, pričom zbytky kyslíčnika siričitého sa odstránia roztokmi dvojchromanu draselného, peroxidu vodíka, manganistanu draselného za vzniku sterilizovaného roztoku, ktorý sa po odplynení ďalej oxiduje s dvojchromanom draselným pri teplote 40-60 °C počas 1-3 hod na chrómlignínsulfonát.