

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042511**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.21

(21) Номер заявки
202092055

(22) Дата подачи заявки
2018.03.05

(51) Int. Cl. **C09K 17/18** (2006.01)
C09K 17/40 (2006.01)
E02D 31/04 (2006.01)
E02D 31/12 (2006.01)
E02D 1/00 (2006.01)
E21B 33/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИТОКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА

(43) **2020.12.15**

(86) **PCT/AU2018/050198**

(87) **WO 2019/169423 2019.09.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**РЕЛБОРГН ПТИ ЛТД; ТРИОМВИРИ
ПТИ ЛТД (AU)**

(72) Изобретатель:
**Ван Дайк Деон, Гроблер Нико Йохан
(AU)**

(74) Представитель:
**Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.
(RU)**

(56) **WO-A1-2009146493**
WO-A1-2015148793

CABOT "Speciality Carbon Blacks and Fumed Silicas For Oil and Gas Applications", Published 2015, Retrieved from the Internet on 24.04.2018:<URL: <http://www.cabotcorp.com/~media/files/brochures/specialty-carbon-blacks/brochure-specialty-carbon-blacks-fumed-silicas-for-oil-gas-applications.pdf>>See Pages 2 & 3

WO-A2-200041480

(57) Способ ограничения или уменьшения притока жидкости или газа через пористую матрицу, включающий доставку к пористой матрице герметизирующей композиции, содержащей коагулируемую полимерную эмульсию или коллоид для контакта с по меньшей мере одной выбранной добавкой с образованием коагулированной массы для образования герметизирующего барьера для уменьшения притока жидкости и/или газа через пористую матрицу, при этом коагулируемая полимерная эмульсия или коллоид содержит по меньшей мере один стабилизатор излучения для придания герметизирующему барьеру устойчивости к излучению; герметизирующий барьер образуется путем контакта полимерной эмульсии или коллоида с по меньшей мере одной выбранной добавкой, чтобы вызвать коагуляцию полимерной эмульсии или коллоида с образованием герметизирующего барьера. Герметизирующая композиция, содержащая коагулируемую полимерную эмульсию или коллоид с возможностью контакта с по меньшей мере одной выбранной добавкой с образованием коагулированной массы для образования герметизирующего барьера против притока жидкости или газа через пористую матрицу, полимерная эмульсия или коллоид содержит по меньшей мере один стабилизатор излучения для придания герметизирующему барьеру устойчивости к излучению. Стабилизатор излучения выбран из группы, состоящей из углеродной сажи, оксида цинка в каждом случае в виде частиц и, по существу, нерастворимых в воде; орто-дизамещенных фенолов, гидроксифенилпропионатов, гидроксibenзильных соединений, ароматических аминов, стерически затрудненных аминов, фосфитов и органических соединений серы, опционально тиобисфенолов и тиоэфиров.

B1**042511****042511****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу и композиции для ограничения или уменьшения проницаемости матрицы для потока жидкости или газа, в том числе для ограничения притока в каналы, такие как полости, трещины, пустоты, открытые элементы и пористые пространства, встречающиеся в пластах, таких как геологические пласты, а также на других участках, таких как площадки строительства гражданских объектов и места, в которых проницаемость должна быть уменьшена или исключена. Указанные способ и композиция, в частности, подходят для применения в качестве защитных барьеров на участках, подверженных радиоактивному загрязнению или ионизирующему излучению.

Уровень техники

Известны способы, направленные на то, чтобы существенно герметизировать или иным образом уменьшить проницаемость матрицы, например применение бетона, горной породы или грунта. Например, обычные суспензионные растворы на основе цемента могут вводить в пустоты, открытые пространства и пористые пространства вокруг ствола шахты в попытке герметизировать трещины или уменьшить проницаемость неуплотненного песка или почвы вокруг ствола, тем самым ограничивая приток жидкости в ствол.

Обычно объем продукта раствора или герметизирующей композиции транспортируется к участку, подлежащему обработке, и подается в канал или каналы, требующие герметизации для предотвращения притока воды. Применение обычно включает в себя закачку раствора в указанный канал или каналы. Герметизирующая композиция, которую обычно предварительно смешивают перед доставкой на участок, часто дает результаты менее чем удовлетворительные с точки зрения предотвращения или уменьшения притока воды. Например, закачка или введение раствора на основе цемента, о котором известно, что он проявляет подходящие свойства в герметизирующих каналах, может привести к гидроразрыву, если это делать в неуплотненной матрице, такой как песок или песчаник. Это может образовывать швы раствора внутри матрицы, оставляя участки неуплотненной матрицы по обе стороны от образованных швов. Такое применение оказывает минимальное воздействие на снижение способности воды проходить через матрицу и, следовательно, в ствол, который погружен в матрицу.

Также существует трудность в использовании предварительно смешанных растворов, состоящая в том, что время схватывания невозможно контролировать или изменять ни в целом, ни с какой-либо надежной степенью точности. Это имеет неблагоприятные последствия, так как известные предварительно смешанные цементные растворы обычно способны обеспечить только "универсальный" герметизирующий раствор. Поскольку существует довольно широкий диапазон условий, которые могут возникнуть при попытке ограничить проницаемость матрицы для ограничения притока жидкости, подход применения "универсального" раствора во всех случаях проблем с притоком по своему существу непригоден.

Кроме того, традиционные и предварительно смешанные растворы на основе цемента и битума не могут обеспечить надлежащее проникновение в канал или каналы, которые необходимо герметизировать. По меньшей мере, частично такую неспособность можно объяснить тем, что герметизирующая композиция просто не может проникнуть сквозь матрицу на требуемую глубину. Скорость схватывания герметизирующей композиции также может влиять на то, способна ли герметизирующая композиция надлежащим образом предотвращать или практически уменьшать приток воды.

Например, при применении раствора для уменьшения проницаемости песчаного пласта желательно, чтобы раствор мог проникать на подходящее расстояние через пласт до его схватывания. Если схватывание происходит преждевременно, раствор не может должным образом проникнуть в матрицу и создать достаточную связность частиц в матрице с образованием эффективного герметизирующего уплотнения для притока воды.

Заявитель разработал герметизирующие композиции на основе латекса, успешно используемые в ряде применений герметизации, от горнодобывающей промышленности до применений в гражданском строительстве, таких как ремонт туннелей или образование защитных барьеров вокруг разливов или конструкций, которые могут включать хранилища отходов.

В австралийском патенте заявителя № 739427, включенном в настоящий документ посредством ссылки, описан способ герметизации канала в объекте, таком как геологический пласт, с помощью герметизирующей композиции, включающий подачу под давлением в канал смеси латекса и одного или более из следующих компонентов: устойчивого к трению материала, противозадирной присадки и пластификатора, причем эти компоненты в общем присутствуют в количествах не более около 1% по массе смеси. Указанные компоненты обычно могут содержать вещества органического и/или неорганического происхождения, повышающие вязкость, очищающие средства и/или мыла.

В австралийском патенте заявителя № 2009253842, включенном в настоящий документ посредством ссылки, описан способ герметизации канала в объекте с помощью герметизирующей композиции, содержащей:

- (a) основную долю латексной эмульсии или коллоида; и
- (b) меньшую долю лауриновой кислоты или лауратного соединения; а также
- (c) по меньшей мере одну дополнительно выбранную добавку, в идеале ингибитор коагуляции латекса, при этом герметизирующую композицию закачивают в канал, в котором она схватывается или

коагулирует с образованием герметизирующего барьера.

В австралийском патенте заявителя № 2013266018, включенном в настоящий документ посредством ссылки, описан способ ограничения или уменьшения проницаемости матрицы для потока жидкости или газа, включающий этапы измерения одного или более параметров, относящихся к матрице, и выбора одного или более компонентов многокомпонентной герметизирующей композиции в зависимости от измеренных параметров.

Кроме того, в возможных вариантах герметизации герметизирующие композиции также могут подвергаться воздействию ионизирующего излучения. Герметизирующая композиция, в частности полимерная, может подвергаться радиационному разложению. Какой бы ни была природа излучения, процесс разложения носит характер цепной реакции, включающей этапы зарождения цепи, развития цепи, разветвления цепи и обрыва цепи. Перекрестные ссылки иллюстрируют эту последовательность событий.

Таким образом, цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить способ герметизации и герметизирующую композицию для ограничения или уменьшения проницаемости матрицы для ограничения или уменьшения потока жидкости и/или газа, включая ограничение или уменьшение потока газа и/или жидкости внутри канала в матрице, который может применяться на участках, подверженных облучению ионизирующим излучением, включая излучение, присутствующее в ядерных установках, независимо от того, работают они или нет.

Сущность изобретения

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предложен способ ограничения или уменьшения потока жидкости и/или газа через пористую матрицу, включающий доставку коагулируемой полимерной эмульсии или коллоида к указанной пористой матрице для контакта по меньшей мере с одной выбранной добавкой, которая взаимодействует с указанной полимерной эмульсией или коллоидом с образованием герметизирующего барьера для уменьшения притока жидкости и/или газа через пористую матрицу, при этом указанная коагулируемая полимерная эмульсия или коллоид содержит по меньшей мере одну выбранную добавку, содержащую один стабилизатор излучения или комбинацию стабилизаторов излучения (также известных как противорадиационные соединения) для придания ей устойчивости к излучению, и при этом указанный герметизирующий барьер образуется путем контакта указанной полимерной эмульсии или коллоида с дополнительной выбранной добавкой, чтобы вызвать коагуляцию указанной полимерной эмульсии или коллоида с образованием указанного герметизирующего барьера. Стабилизаторы излучения включают в себя соединения, которые при необходимости придают герметизирующему барьеру устойчивость к ионизирующему излучению. Пористая матрица представляет собой матрицу, сквозь которую жидкости и/или газы могут проходить через полости, трещины, разломы, каналы, поры или другие пустоты. Указанный способ может успешно применяться для предотвращения утечек или просачивания жидкостей, а также целенаправленной локализации жидкостей, таких как загрязненные грунтовые воды или отходы обработки уранового концентрата или жидкие радиоактивные отходы в целом. В случае твердых отходов может возникнуть проблема слива загрязненных вод и других жидкостей. Способ герметизации также может обеспечить герметизирующий барьер для сведения к минимуму рисков выброса таких загрязненных жидкостей в окружающую среду.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение предлагает герметизирующую композицию или коллоид, который может контактировать по меньшей мере с одной выбранной добавкой, взаимодействующей с указанной полимерной эмульсией или коллоидом с образованием коагулированной массы для образования герметизирующего барьера, защищающего от притока жидкости и/или газа через пористую матрицу, при этом указанная полимерная эмульсия или коллоид содержит по меньшей мере одну выбранную добавку, содержащую один стабилизатор излучения или комбинацию стабилизаторов излучения (также известных как противорадиационные соединения) для придания ей устойчивости к излучению. Следует понимать, что герметизирующая композиция обычно не предназначена для образования радиационного барьера или экрана как такового. Скорее, герметизирующая композиция предназначена для образования эффективного герметизирующего или защитного барьера, защищающего от притока жидкости и/или газа через пористую матрицу даже при высоких уровнях излучения, как дополнительно описано ниже.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения компонент на основе полимера или компонент раствора представляет собой средство на основе латекса, например латексную эмульсию, коллоид или водную дисперсию. Предпочтительным является натуральный латекс, предпочтительно натуральный латекс, чистота которого составляет от 20 до 60 мас.%. Желательно, чтобы компонент раствора был водным для обеспечения быстрого смешивания с дополнительной добавкой в виде отвердителя, который требуется для коагуляции или схватывания герметизирующей композиции на основе латекса, с образованием герметизирующего уплотнения барьера. Преимущественно и желательно, чтобы распределение размера в полимерной эмульсии или коллоиде, в том числе в предпочтительной форме эмульсии или коллоида на основе натурального латекса, было меньше, чем у портландцемента, обычно имеющего 98 мас.% или более частиц, в которых распределение размера составляет от 5 до 30 микрон.

Стабилизаторы излучения, например, могут содержать одну добавку или комбинацию добавок, вы-

бренных из группы, состоящей из углеродной сажи, оксида цинка в каждом случае в виде частиц и, по существу, нерастворимых в воде; орто-дизамещенных фенолов, гидроксифенилпропионатов (например, поставляемых под торговой маркой Irganox® от BASF AG), гидроксibenзильных соединений, ароматических аминов, стерически затрудненных аминов, фосфитов и органических соединений серы, таких как тиобисфенолы и тиоэфиры. Соединение выбрано для предотвращения или ингибирования чрезмерного сшивания и радиационного разложения. Предпочтительно соединение выбирают исходя из его пригодности для применения защитной герметизации, совместимости с латексом, а также стоимости и свойств транспортировки к участку герметизации.

Углеродная сажа является предпочтительной добавкой, предпочтительно присутствующей в латексе в количестве от 0,1 до 3 мас.%, более предпочтительно менее 1 мас.%, например в диапазоне от 0,5 до 0,7 мас.%. Углеродная сажа может быть доступна в виде печной сажи или специальной сажи. Печная сажа представляет собой относительно недорогой химикат неспецифического действия, обычно получаемый при нагревании тяжелой остаточной нефти при отсутствии кислорода.

Герметизирующий барьер преимущественно устойчив к ионизирующему излучению в дозе более 1 мрад, предпочтительно более 10 мрад и желательно вплоть до 100 мрад в зависимости от используемого противорадиационного соединения в дозировке, которая может встречаться в ядерных установках, независимо от того, работают они или нет. Под "устойчивым" подразумевается, что герметизирующее уплотнение барьера остается эффективным, обладая стабильностью размеров и механическими свойствами (например, измеренными с помощью модуля упругости, модуля Юнга, прочности на разрыв и коэффициента Пуассона), достаточными для предотвращения отказа в условиях, заданных вариантом герметизирующего уплотнения. Однако такие свойства могут тем более ухудшаться в относительном выражении, чем выше доза облучения. В тех случаях, когда углеродную сажу используют в качестве противорадиационного соединения, заявитель в настоящее время ожидает, что приемлемое механическое сопротивление и эффективность в виде герметизирующего уплотнения барьера будут составлять вплоть до около 100 мрад.

Дополнительные добавки или компоненты могут включать ингибиторы коагуляции или схватывания для предотвращения схватывания композиции и стимулирования движения потока в подлежащий обработке участок, а также проницаемости указанного участка во время транспортировки и до начала схватывания с образованием барьера. Предпочтительно небольшое распределение размеров частиц полимерной эмульсии или коллоида и любых добавок способствует потоку и проникновению в подлежащую обработке матрицу, включая очень мелкие трещины, через которые может даже не происходить утечка воды до герметизации более крупных трещин или пустот, обеспечивая значительное преимущество по сравнению с цементом, который, имея более крупный размер частиц и более высокую вязкость, обычно ограничивается герметизацией трещин размером более около 160 микрон. Неограничивающими примерами ингибирующих добавок являются поверхностно-активные вещества, такие как катионные поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные вещества могут предотвращать флокуляцию латекса при введении в каналы внутри пористой матрицы. В местах, в которых вода, присутствующая в канале, имеет высокие концентрации соли, то есть вода, по существу, представляет собой насыщенный минеральный раствор, воду, присутствующую в месте герметизации, следует обрабатывать ингибирующей добавкой, чтобы предотвратить преждевременную коагуляцию или схватывание поверхностной композиции в канале.

Дополнительная добавка, как упомянуто выше, также может включать в себя активатор коагуляции или отвердитель, или их смесь, для инициирования или стимулирования схватывания. Неограничивающими примерами таких добавок являются щелочные соединения (такие как КОН или NH₄OH); пластификаторы, карбоновые кислоты, бораты, силикаты, гидроксиды, а также их соли металлов. К другим добавкам относятся добавки, снижающие водопотребность, и пластифицирующие добавки. Желательно, чтобы такие активирующие добавки инициировали неэкзотермический процесс схватывания, избегая недостатков, связанных с выделением тепла, таких как снижение безопасности и повреждение барьера или среды вокруг барьера. Может быть более удобным иметь возможность вводить одну композицию в канал, при этом все же желательно сохранять способность изменять или контролировать время схватывания композиции в зависимости от конкретных параметров или переменных, присутствующих на участке применения. В этом случае дополнительно выбранная добавка с целью удобства включает в себя отвердитель и комбинированную полимерную эмульсию или коллоид и отвердитель вводят в канал, в котором они схватываются или коагулируют с образованием герметизирующего уплотнения. Скорость отверждения или схватывания полимерной эмульсии или коллоида, то есть компонента раствора, можно затем контролировать или изменять, изменяя соотношение компонента раствора к отвердителю. Плотность и размер частиц в эмульсии или коллоиде также могут быть изменены для изменения скорости отверждения или времени схватывания. Если частицы имеют небольшой размер, также образуется большая площадь поверхности, что влияет на скорость флокуляции/коагуляции. Отвердитель может быть выбран из группы, состоящей из агентов, которые снижают pH жидкости; и окислителей, таких как перманганат и триоксид хрома. Другие возможные отвердители описаны в австралийском патенте заявителя № 2013266018, включенном в настоящий документ посредством ссылки. Отверждение может быть вы-

звано в тех же случаях выбранным оборудованием, например, способным облучать и сшивать компонент раствора.

Желательно, чтобы герметизирующая композиция обладала низкой токсичностью, и желательно, чтобы она соответствовала нормативным ограничениям для металлов, таких как мышьяк, кадмий, хром, свинец, ртуть, селен и серебро, и регулируемых летучих органических соединений (VOC), полувolatile органических соединений (SVOC) или широко используемых хлорорганических пестицидов, установленным, например, Агентством США по охране окружающей среды, SW-846, способ 1311, процедура определения характеристик токсичности с помощью выщелачивания, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

Настоящий способ, в частности, применим в любой ситуации, когда желательно предотвратить или уменьшить приток жидкости или газа с помощью средства, устойчивого к радиационному разложению, например строительных конструкций, включая ядерные установки, независимо от того, работают они или нет (например, с образованием защитного барьера вокруг и/или ниже резервуаров для хранения радиоактивных отходов), подземных выработок, объектов размещения отходов и фундаментов. Настоящий способ, в частности, подходит для ограничения или уменьшения притока воды или газа в геологических пластах, например окружающих стволах шахт и других аналогичных каналах, а также конструкциях (таких как объекты для хранения радиоактивных отходов), подверженных радиационному загрязнению. Барьеры могут быть образованы в почве, включая песчаные почвы и песчаники, причем герметизирующая композиция образует агрегат с почвой. Барьеры могут быть образованы до или после строительства конструкций, с целью удобства, методом образования противоточной завесы.

Желательно, чтобы настоящий способ включал в себя измерение и анализ параметров, которые являются характерными для участка, подлежащего обработке, перед доставкой компонентов герметизирующей композиции и, по существу, во время обработки участка. Предпочтительно способ включает в себя определение свойств жидкости, обычно воды, присутствующей в канале(-ах) или протекающей через канал(-ы), который(-е) необходимо герметизировать, поскольку способ, в частности, обладает преимуществами в тех случаях, когда присутствует проточная вода. Жидкость, присутствующая в матрице, идеально собирается и анализируется для определения таких свойств, как pH, температура, содержание минералов и минерализация. Затем выбор и концентрацию компонентов герметизирующей композиции, таких как добавки и ингибиторы, определяют на основании этих характерных для участка измерений, чтобы контролировать время схватывания композиции в канале. Гидравлические и/или пневматические параметры преимущественно измеряют и анализируют, чтобы сделать возможным выбор подходящей герметизирующей композиции, а также оценку объема герметизирующей композиции, необходимой для герметизации. Дальнейшее описание процедур предоставлено в австралийском патенте заявителя № 2009253842, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

После определения гидравлических и/или пневматических параметров матрицу бурят для обеспечения портов для закачки и связанных с ними отверстий или отверстий для закачки, через которые герметизирующая композиция направляется в матрицу, обычно с помощью метода образования противоточной завесы. Обычно бурят и используют множество портов и отверстий для закачки, причем места выбирают таким образом, чтобы можно было образовать барьер или завесу из устойчивой к излучению герметизирующей композиции вокруг необходимого объема матрицы. Барьер может быть образован для определения объема требуемой формы, например прямолинейной, цилиндрической или конической формы, с множеством портов для закачки, расположенных по кругу. В случае конического защитного барьера отверстия для закачки, сообщающиеся с портами для закачки, должны быть пробурены под углом, чтобы они пересекались и образовывали конический барьер, обеспечивающий распространение герметизирующей композиции. В случае цилиндрического защитного барьера отверстия для закачки удобнее всего бурить таким образом, чтобы они не пересекались. Отверстия для закачки разнесены друг от друга таким образом и/или имеют такой размер, чтобы герметизирующая композиция распределялась для образования требуемого барьера. На участках с высоким уровнем излучения бурение отверстий для закачки должно включать в себя толкающее бурение с использованием толкающих штанг во избежание возврата бурового шлама или мелкозернистых частиц на поверхность. Толкающее бурение обычно может быть предпочтительным.

В предпочтительном аспекте способ включает в себя этап введения герметизирующей композиции в требуемый(-е) участок(-ки), например, путем закачки. Компоненты герметизирующей композиции могут быть введены в участок независимо друг от друга таким образом, что герметизирующая композиция эффективно образуется *in situ*. Т.е. герметизирующая композиция может представлять собой многокомпонентный состав, в котором различные компоненты объединяются и взаимодействуют *in situ* в матрице. В случаях, когда герметизирующая композиция содержит подходящий стабилизатор излучения, например углеродную сажу, также можно добиться устойчивости к ионизирующему излучению.

В предпочтительном аспекте способ включает в себя этап введения полимерной эмульсии и смеси добавки в пористую матрицу путем закачки, возможно, под очень высоким давлением, хотя для применений в гражданском строительстве и закачки в почвы различных типов приемлемые давления закачки могут составлять менее 1 МПа. В вариантах с твердыми породами может потребоваться гораздо более вы-

сокое давление, возможно, вплоть до 20 МПа. Желательно, чтобы компоненты герметизирующей композиции вводились в матрицу посредством подходящего насоса, предпочтительно многоканального насоса, посредством чего компоненты герметизирующей композиции, желательно хорошо перемешанные в процессе закачки, вводятся через отдельные отверстия насоса. Предпочтительно насос представляет собой поршневой насос прямого вытеснения, такой как поршневой диафрагменный насос. Такое закачивающее оборудование и возможность вводить компоненты композиции по отдельности в участок предпочтительно позволяют в определенной степени контролировать введение композиции в матрицу и, следовательно, контролировать время схватывания. В частности, предпочтительно, чтобы насос мог закачивать композицию в канал при изменяемых давлениях, причем указанное изменение давления выбирают в зависимости от изменений гидравлических, пневматических и химических параметров, характерных для участка. Дополнительное описание вариантов доставки компонентов герметизирующих композиций в пористую матрицу находится в австралийском патенте заявителя № 2013266018, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

Способ герметизации и герметизирующую композицию могут использовать в сочетании с дополнительными способами герметизации и герметизирующими устройствами, не зависящими от дополнения цементным раствором. Примерами таких дополнительных способов являются цементирование и использование герметизирующих устройств в сочетании с герметизирующим барьером, образованным с помощью способа по настоящему изобретению. Герметизирующие устройства могут иметь форму, подходящую для полостей, если это необходимо для образования защитного барьера. Такие полости могут включать в себя технологические емкости и технологические трубы в ядерных установках и других вариантах применения с ионизирующим излучением.

Указанным способом удобно управлять посредством блока управления, который контролирует параметры участка, например параметры, описанные выше, и приводит в действие оборудование, такое как насосы и клапаны, для доставки компонентов герметизирующей композиции в предварительно определенные места.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

Способ и композицию по настоящему изобретению можно лучше понять с помощью следующего описания предпочтительных вариантов осуществления и примеров, а также со ссылкой на прилагаемые графические материалы, в которых показано следующее.

На фиг. 1 показан схематический вид в разрезе подземного пласта, окружающего емкость, содержащую жидкие радиоактивные отходы, имеющего трещины или отверстия в матрице, окружающей емкость, которую необходимо герметизировать в соответствии с первым вариантом осуществления способа герметизации для предотвращения или сведения к минимуму притока воды в емкость.

На фиг. 2 представлено схематическое изображение хранилища радиоактивных отходов, в котором способ герметизации по настоящему изобретению применяют для образования защитного барьера резервуарного склада первой прямолинейной геометрической конфигурации.

На фиг. 3 представлено схематическое изображение хранилища радиоактивных отходов, изображенного на фиг. 2, показывающее одну секцию защитного барьера резервуарного склада первой прямолинейной геометрической конфигурации.

На фиг. 4 представлено схематическое изображение хранилища радиоактивных отходов, в котором способ герметизации по настоящему изобретению применяют для образования защитного барьера резервуара второй цилиндрической геометрической конфигурации.

На фиг. 5 представлено схематическое изображение хранилища радиоактивных отходов, в котором способ герметизации по настоящему изобретению применяют для образования защитного барьера резервуара третьей конической геометрической конфигурации.

В соответствии с фиг. 1, способ герметизации согласно одному варианту осуществления изобретения применяется для обработки емкости 14, содержащей водные радиоактивные отходы, связанные с ядерной установкой, расположенной в пористой матрице 32, являющейся грунтовым пластом, окружающим емкость 14, в котором загрязненная вода проникает через трещины 30 в стенке 31 емкости 14 и поверхности 34, причем трещиноватая стенка 31 также образует пористую матрицу, требующую герметизации для предотвращения утечки загрязненной воды в окружающий подземный пласт 32.

Также необходимо определить гидравлические параметры пористой матрицы 32. Для обеспечения эффективного уплотнения необходимо понимать природу и протяженность гидравлического поля в пористой матрице 32 за пределами емкости 14. Для определения гидравлических параметров связности, проницаемости и распространения притока воды подходящий краситель, такой как маркерный краситель, имеющий те же характеристики потока, что и вода, но окрашенный таким образом, чтобы четко контрастировать с емкостью 14 и участком, вводят через подходящие отверстия для закачки (не показаны). Просачивание красителя наружу из емкости 14 через пористую матрицу 32 может быть измерено по времени и визуально оценено для определения проницаемости оттока воды, а также любых других подходящих через матрицу потоков воды, которые могут усугубить проблему загрязнения радиоактивными отходами. Данные о красителе показывают, где проходит поток воды, и измеряют скорость потока красителя, чтобы определить свойства потока красителя в матрице 32 при его введении с определенной ско-

ростью и при определенном давлении. Это дает представление о скоростях потока раствора герметизирующей композиции, так что можно определить, когда и в каких концентрациях вводить подходящие добавки.

В зависимости от параметров почвы и температуры воды, pH воды, содержания минералов и уровня минерализации, а также свойств потока воды внутри и вокруг емкости 14, пористости матрицы 32 и температуры участка могут быть подходящим образом выбраны компоненты и соответствующие концентрации указанных компонентов герметизирующей композиции, а также расчетный объем необходимой герметизирующей композиции. Ниже приведено дальнейшее описание герметизирующей композиции. Один из вариантов состоит в том, чтобы пробурить каналы 38 и 40 до емкости 14, чтобы можно было ввести герметизирующую композицию для герметизации сквозных трещин 30 и образования герметизирующего барьера, защищающего от потока загрязненной воды.

В дополнительном варианте осуществления, описанном со ссылкой на фиг. 2-5, способ герметизации может быть использован для образования защитных барьеров для ограничения утечки жидкости или газа из хранилища 110 радиоактивных отходов, содержащего несколько резервуаров 114 для хранения жидких радиоактивных отходов и окружающую конструкцию 120 с боковыми стенками и дном, также сооруженную из устойчивого к радиации барьера в соответствии со вторым способом защиты, известным в данной области техники, например, включающим свинцовый экран. Отходы могут представлять собой радиоактивные отходы с низким, средним или высоким уровнем активности. Такие защитные барьеры могут быть сооружены 1) во время строительства хранилища 110 отходов, 2) после строительства хранилища отходов, до заполнения резервуаров 114 водными радиоактивными отходами, или 3) согласно графику ремонта хранилища 110 отходов, которое со временем начало разрушаться, чтобы обеспечить герметизирующее уплотнение барьера для защиты от возможных утечек из резервуаров 114 в окружающую почву 150 и пористую матрицу или пласт 170.

Защитный барьер 130 может быть образован в нескольких геометрических формах, описанных ниже.

В соответствии с фиг. 2 и 3, защитный барьер 130 имеет прямолинейную геометрическую конфигурацию и расположен внутри окружающей защитной конструкции 120, которая может быть подвержена растрескиванию и нуждаться в герметизации. На фиг. 2 отверстия 135 для закачки расположены параллельно в прямоугольной конфигурации, если смотреть в плане, и герметизирующую композицию, описанную ниже, вводят в отверстия 135 для закачки, пробуренные в песчаной покрывающей породе 125, окружающей резервуары 114, для образования после бокового расширения защитного барьера в форме прямоугольной коробки для предотвращения утечки отходов в окружающую пористую матрицу или пласт 170 и любой существующий уровень грунтовых вод, а также окружающую почву 150. На фиг. 3 показано, как прямолинейный защитный барьер 130 может быть сооружен по секциям, причем одна секция 130А показана на фиг. 3. Отверстия 135А для закачки были пробурены в песчаной покрывающей породе 125, но еще не использовались для заполнения раствором с образованием защитного барьера. Одно отверстие 135 для закачки показано с завершенной заливкой раствора в секции 130А.

Защитный барьер также может потребоваться для дна окружающей защитной конструкции 120, показанной на фиг. 2 и 3. Такой защитный барьер может быть сооружен перед сооружением защитного барьера 130. Защитный барьер 130 проходит чуть ниже высоты окружающей защитной конструкции 120 над окружающей почвой 150. Защитный барьер 130 проходит в окружающий пласт 170 на глубину, рассчитанную с учетом проницаемости окружающего пласта 170, к радиоактивным отходам. Следует понимать, что фиг. 2 и 3 представлены схематично для простоты иллюстрации. Если окружающий пласт 170 подвергнут гидроразрыву или является пористым, также может быть применена дополнительная герметизирующая обработка с образованием защитных барьеров внутри окружающего пласта. В зависимости от геологии и гидрологии окружающего пласта 170, для такой обработки могут потребоваться более высокие давления закачки, чем давления, используемые для образования защитного барьера внутри установки 110 для обработки отходов.

В соответствии с фиг. 4, отдельный резервуар 114 снабжен защитным барьером 230 цилиндрической формы, который подготавливается посредством закачки герметизирующей композиции, как описано ниже, через отверстия 235 для закачки, расположенные по кругу вокруг резервуара 114. Отверстия 235 для закачки, пробуренные через песчаную покрывающую породу 125, окружающую резервуар 114, расположены параллельно, и закачка герметизирующей композиции после бокового расширения образует защитный барьер цилиндрической формы для предотвращения утечки отходов в окружающий пласт 170 и любой существующий уровень грунтовых вод. Как и в вариантах осуществления, показанных на фиг. 2 и 3, при необходимости может быть проведена дополнительная герметизирующая обработка защитной конструкции 120 и окружающего пласта 170.

В соответствии с фиг. 5, защитный барьер 330 для резервуара 114 имеет коническую геометрическую конфигурацию и сооружен для разрушающегося объекта, в котором утечка из резервуара 114 представляет опасность. Такой защитный барьер образуют путем бурения отверстий 335 для закачки в окружающей защитной конструкции 120 и окружающем пласте 170 с некоторыми интервалами вокруг резервуара 114. Гидравлические параметры матрицы либо определены, либо известны из таких способов, как

те, что описаны выше. В отличие от варианта осуществления, показанного на фиг. 4, отверстия 335 для закачки пробурены в песчаной покрывающей породе 125, окружающей резервуар 114, под углом, причем каждое отверстие 335 для закачки сходится и пересекается с другими на вершине 332 конического защитного барьера 330. Для снижения стоимости при обеспечении эффективного уплотнения расположение отверстий 335 для закачки должно свести к минимуму количество необходимых отверстий 335 для закачки. С этой целью отверстия 335 для закачки расположены с равными и, по существу, равноудаленными интервалами по кругу вокруг резервуара 114, как показано на фиг. 5.

Поскольку хранилище 110 отходов является местом с высоким уровнем радиации, буровой шлам или мелкозернистые частицы не могут быть транспортированы до уровня окружающей почвы 150. Отверстия 135, 135А, 235, 335 для закачки бурят методом толкающего бурения с использованием толкающих штанг для предотвращения попадания бурового шлама или мелкозернистых частиц на поверхность почвы 150. Это отличается от других нетрадиционных применений, в которых можно использовать ударное бурение.

На начальных этапах введения многокомпонентной композиции путем закачки в различные отверстия 135, 135А, 235, 335 для закачки в состав герметизирующей композиции входит ингибитор для обеспечения более длительного времени схватывания, чтобы обеспечить оптимальное распространение и проникновение герметизирующей композиции в матрицу 120, 170, в частности, для образования защитных барьеров 130, 230, 330. Нежелательно, чтобы герметизирующая композиция схватывалась слишком близко к отверстиям 135, 135А, 235, 335 для закачки, так как это требовало бы бурения дополнительных отверстий для закачки (что связано с определенными затратами), чтобы можно было ввести дополнительную герметизирующую композицию.

Герметизирующая композиция.

Выбранный компонент раствора герметизирующей композиции, используемый для образования герметизирующих и защитных барьеров, показанных на фиг. 1-5, содержит основную долю латексной эмульсии или коллоида, содержащего близкую к однородной дисперсию полимерных частиц, желательного имеющего распределение размеров частиц, причем 100% полимерных частиц, имеют размер менее 2 микрон. Этот размер частиц сравним с диапазоном размеров частиц неорганического цемента от 5 микрон до 30 микрон для портландцемента и продукта Tamcrete®, в котором 58% неорганических частиц имеют размер более 2 микрон, и 100% неорганических частиц имеют размер менее 40 микрон. Разность размеров частиц выгодна для выбранной герметизирующей композиции на основе латексной эмульсии, поскольку она может протекать и проникать в мелкие трещины при более низком давлении и без риска нежелательного гидроразрыва, на который указывает герметизирующая композиция на основе цемента. Меньшая доля компонента раствора герметизирующей композиции состояла из соли лауриновой кислоты, лаурата аммония, а также других выбранных добавок, более подробно описанных ниже.

Под "основной долей" латексной эмульсии или коллоида подразумевается эмульсия или коллоид, содержащий(-ая) латекс в количестве, достаточном для образования эффективного герметизирующего уплотнения, когда эмульсия или коллоид находится *in situ* внутри каналов, подлежащих герметизации (в настоящем документе трещина 30), и иницируется схватывание или коагуляция. Обычно латекс поставляется в виде эмульсии или коллоидной суспензии с водой. Предпочтительный латекс представляет собой латекс натурального каучука, который в различных марках всегда в наличии у ряда поставщиков. Латексные эмульсии с чистотой от более 20 до 60% и выше являются предпочтительными для компонента раствора приведенной в качестве примера герметизирующей композиции. Дополнительное описание характеристик подходящих латексных эмульсий приведено в австралийских патентах заявителя № 2009253842 и 2013266018, содержание которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

Стабилизаторы излучения, например, могут содержать одну добавку или комбинацию добавок, выбранных из группы, состоящей из углеродной сажи, оксида цинка, орто-дизамещенных фенолов, гидроксибензилпропионатов, гидроксibenзильных соединений, ароматических аминов, стерически затрудненных аминов, фосфитов и органических соединений серы, таких как тиобисфенолы и тиоэферы. Предпочтительно соединение выбирают, исходя из его пригодности для применения защитной герметизации, совместимости с латексом и стоимости, а также свойств транспортировки к участку герметизации.

Для соответствия этим требованиям углеродную сажу предпочтительно включают в качестве стабилизатора излучения, причем она предпочтительно присутствует в латексе в количестве менее 1 мас.% герметизирующей композиции, например 0,6 мас.%, и с требуемым размером частиц, как указано выше. Углеродная сажа может быть доступна в виде печной сажи или специальной сажи. Печная сажа представляет собой относительно недорогой химикат неспецифического действия, обычно получаемый при нагревании тяжелой остаточной нефти при отсутствии кислорода.

В одном примере до закачки, описанной ниже, примерно 1260 кг (бочки весом 6-210 кг) латекса, содержащего небольшое количество кокосового масла (достаточное для достижения концентрации лауриновой кислоты, составляющей около 0,03 мас.% в конечной герметизирующей композиции), смешивали со смесью добавок, содержащей 2,5 кг порошка КТ (ингибитора коагуляции), измельченного до требуемого размера, 1-5 кг КОН и около 8 кг углеродной сажи. Необходимые количества герметизирующей композиции для варианта герметизации будут определены после измерения гидравлических параметров,

указанных выше. Поскольку гидравлические параметры контролируются компьютерным блоком управления и сбора данных, количества могут быть пересчитаны, и при необходимости может быть обеспечена дополнительная герметизирующая композиция. Подходящий блок управления и сбора данных описан в патенте США № 6801814, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

Герметизирующую композицию закачивают для создания защитных барьеров 130, 230, 330, защищающих от газа/жидкости, вокруг резервуаров 114. Хотя заявитель использовал закачку при давлениях вплоть до 20 МПа в пластах пород, чтобы обеспечить герметизацию больших трещин, такие давления не требуются для образования защитных барьеров 130, 230, 330 в установке 110 для обработки отходов. Может быть достаточно закачивать герметизирующую композицию при давлениях менее 1 МПа, например около 0,6 МПа.

Коагуляция или схватывание герметизирующей композиции может происходить с помощью ряда способов с использованием ускорителей коагуляции и отвердителей, например, как описано в австралийских патентах заявителя № 2009253842 и 2013266018, включенных в настоящий документ посредством ссылки. Кислоты представляют собой подходящий пример. Сдвиг также может вызвать коагуляцию или схватывание, хотя одного из них, скорее всего, недостаточно.

Устойчивость к излучению.

Образцы герметизирующей композиции или раствора, содержащие противорадиационные соединения углеродной сажи, описанные выше, подвергали облучению источником при 6°C в дозах 1, 10 и 100 мрад. Также были включены необлученные контрольные образцы.

Что касается качественных измерений, необлученный образец имел запах ацетата. От более сильно облученных образцов исходил неприятный едкий запах. При увеличении дозы облучения появлялась легкая маслянистая пленка. С увеличением дозы облучения образцы становились более жесткими. Сморщивание образцов раствора наблюдалось в диапазоне от 1 мрад до 100 мрад, когда происходила эрозия.

Как видно из следующей таблицы, никаких значительных изменений размеров образцов раствора при облучении не произошло.

Доза	Стабильность размеров
0	0,89
1 мрад	1,05
10 мрад	1,02
100 мрад	0,95

Однако наблюдалось значительное увеличение плотности от 0 до 1 мрад, что соответствовало увеличению сшивания. Плотность снижалась в диапазоне от 10 до 100 мрад соответственно увеличению разрыва цепи. Низкие уровни излучения могут представлять собой даже эффективное средство отверждения, вызывая необходимую степень сшивания и схватывания раствора и повышая эффективность герметизации.

Облучение, в частности, выше 1 мрад, сделало образцы более упругими, даже сверхупругими и менее пластичными. Образцы растворов разрушались при 800%-ном удлинении при облучении, составляющем 1 мрад, и все еще приемлемое удлинение сокращалось до 200% при облучении, составляющем 100 мрад. Тем не менее, при таком уровне излучения по-прежнему является проблемой образование эрозийных каналов.

Испытания показывают, что образцы растворов образуют эффективные герметизирующие композиции и защитные барьеры даже при облучении вплоть до 100 мрад, и выгодно сравниваются с результатами исследований, показывающими значительные изменения свойств термопластичных эластомеров на основе поли(эфир-блок-амида) в диапазоне от 5 до 20 мрад и существенную потерю механических свойств вулканизированных хлорбутиловых каучуков при 2,5 мрад.

Анализ токсичности.

Был проведен анализ токсичности для оценки соответствия нормативным уровням США в отношении ряда загрязняющих веществ, которые регулируются документом SW-846, способ 1311: процедура определения характеристик токсичности с помощью выщелачивания (TCLP; Toxicity Characteristic Leaching Procedure), включенным в настоящий документ посредством ссылки. Органические результаты TCLP для образцов раствора не показали определяемых количеств регулируемых VOC, SVOC или широко используемых хлорорганических пестицидов. Результаты TCLP для As, Cd, Cr, Pb, Hg, Se и Ag были ниже нормативных пределов и ниже определяемых пределов. Образцы растворов соответствовали нормам TCLP.

Считается, что модификации и вариации способа герметизации и герметизирующей композиции, описанных в настоящем документе и очевидных соответствующему специалисту в данной области техники, входят в объем настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ ограничения или уменьшения притока жидкости или газа через пористую матрицу, подвергаемую ионизирующему излучению, включающий доставку к указанной пористой матрице герметизирующей композиции, содержащей коагулируемую полимерную эмульсию или коллоид для контакта с по меньшей мере одной выбранной добавкой, которая взаимодействует с указанной полимерной эмульсией или коллоидом с образованием коагулированной массы для образования герметизирующего барьера для уменьшения притока жидкости и/или газа через пористую матрицу; указанный герметизирующий барьер образуется путем контакта указанной полимерной эмульсии или коллоида с указанной по меньшей мере одной выбранной добавкой, чтобы вызвать коагуляцию указанной полимерной эмульсии или коллоида с образованием указанного герметизирующего барьера,

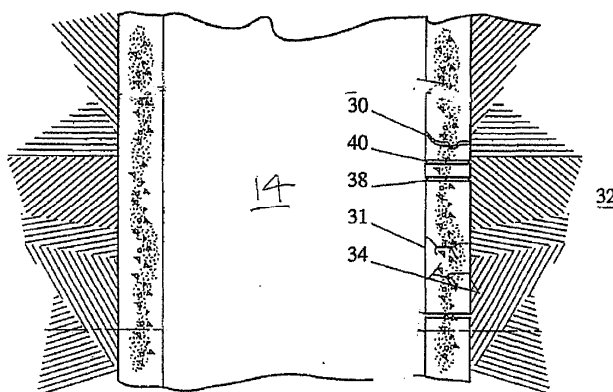
отличающийся тем, что указанная коагулируемая полимерная эмульсия или коллоид содержит по меньшей мере один стабилизатор излучения для придания указанному герметизирующему барьеру устойчивости к излучению.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанную герметизирующую композицию вводят в указанную пористую матрицу путем закачки через отверстия для закачки, пробуренные в матрице, причем указанные отверстия для закачки бурят методом толкающего бурения.

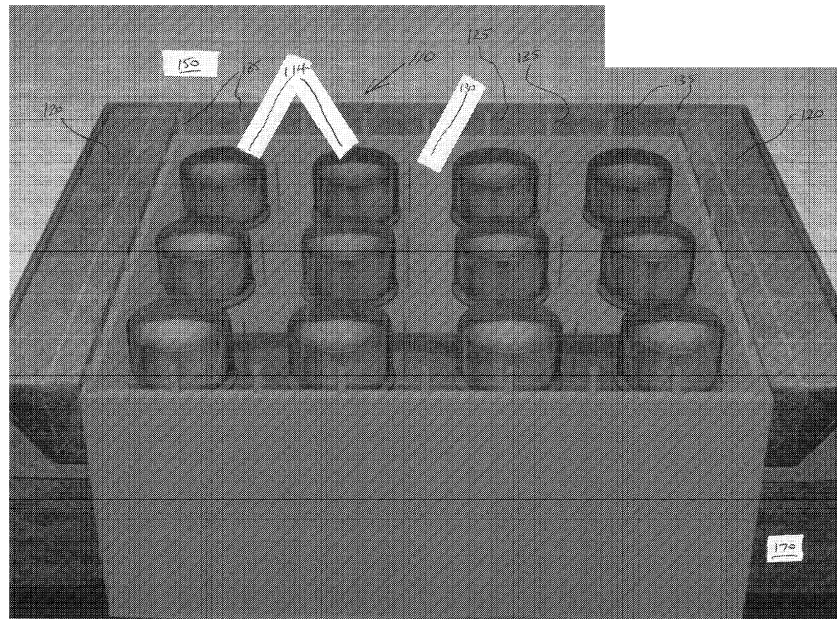
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что бурят указанные отверстия для закачки и вводят герметизирующую композицию для образования цилиндрического, конического или прямолинейного защитного барьера от радиоактивных отходов.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что указанная герметизирующая композиция образует защитный барьер, механически устойчивый по меньшей мере к 1 Мрад, предпочтительно по меньшей мере к 10 Мрад и более предпочтительно вплоть до 100 Мрад.

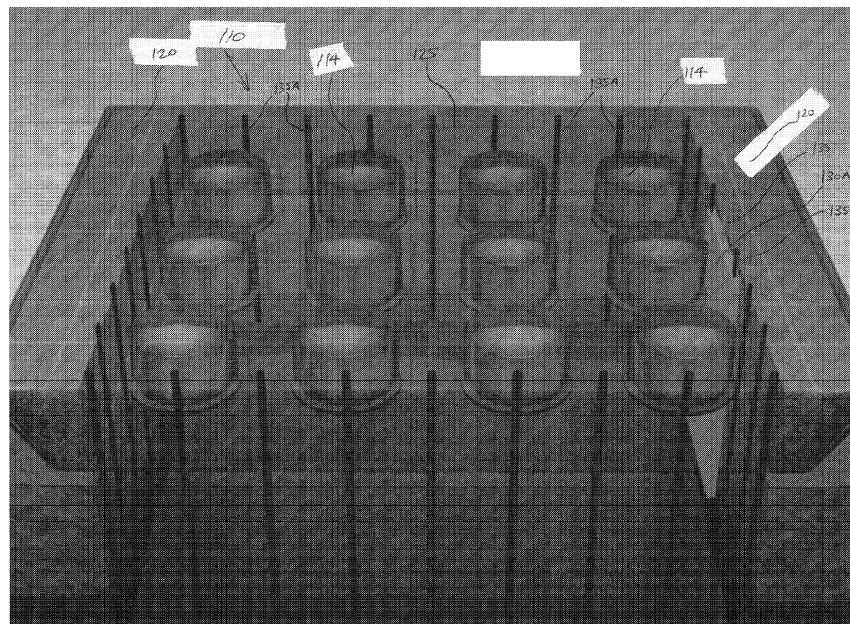
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанная герметизирующая композиция содержит латексную эмульсию или коллоид и стабилизатор излучения, выбранный из группы, состоящей из углеродной сажи, оксида цинка в каждом случае в виде частиц и, по существу, нерастворимых в воде; орто-дизамещенных фенолов, гидроксифенилпропионатов, гидроксibenзильных соединений, ароматических аминов, стерически затрудненных аминов, фосфитов и органических соединений серы, опционально тиобисфенолов и тиоэфиров, причем указанная герметизирующая композиция опционально содержит углеродную сажу в качестве стабилизатора излучения, предпочтительно присутствующую в латексной эмульсии или коллоиде в количестве от 0,1 до 3 мас.%, более предпочтительно менее 1 мас.%, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 0,7 мас.%.



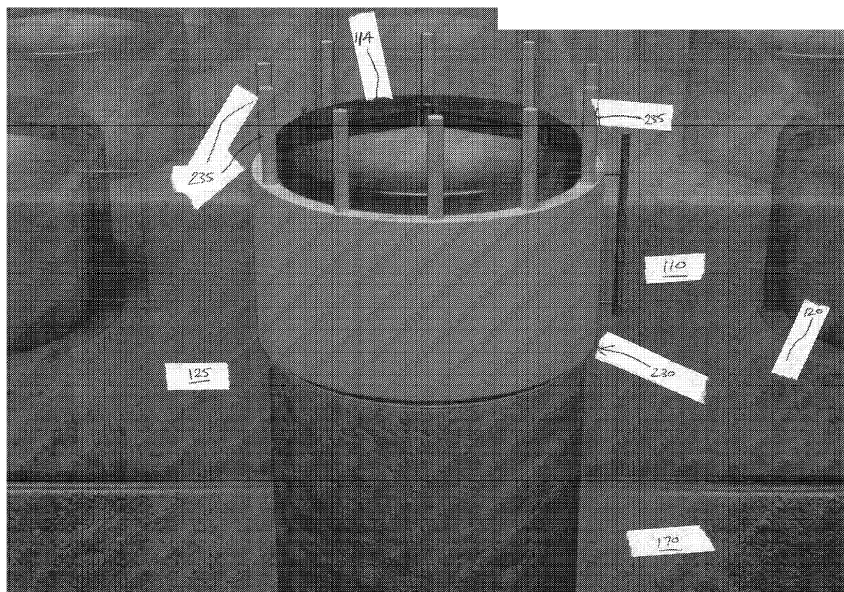
Фиг. 1



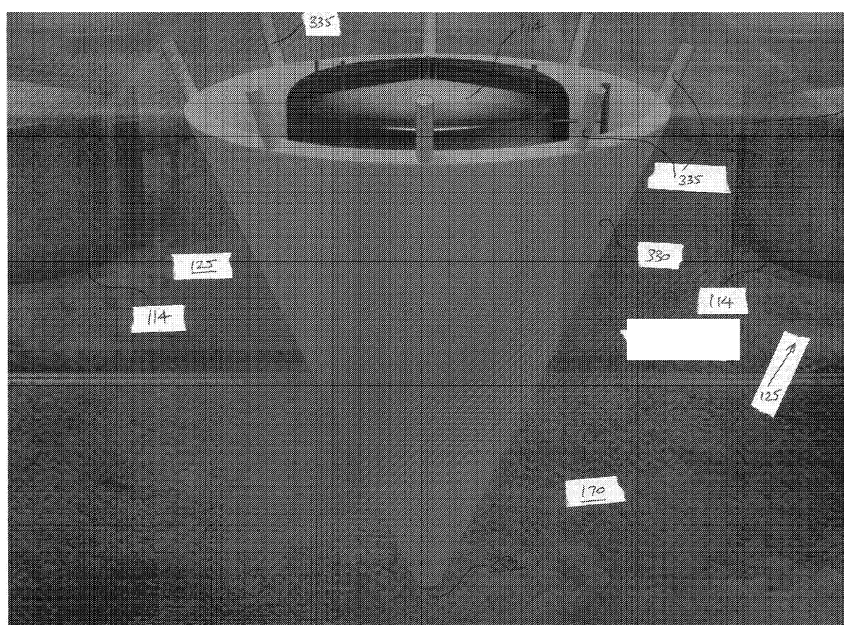
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

