



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 970

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 11 78
(21) PV 7527-78

(51) Int. Cl.³ C 04 B 13/24
C 04 B 15/12
C 07 C 59/245
C 07 C 39/10

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 01 8 82

(75)

Autor vynálezu TOMIŠKA JOSEF doc.ing. CSc. a ONDRA DRAHOMÍR, BRNO

(54) Zpomalovač tuhnutí cementových suspenzí

Zpomalovač tuhnutí cementových suspenzí, zvláště pro tamponáž v hlubokých zemních vrtech. Účelem vynálezu je zvýšení účinnosti zpomalovače tuhnutí při teplotě nad 100 °C, aby se dosáhlo požadovaného účinku při malé koncentraci zpomalovače a vyloučil se negativní vliv na pevnost cementového kamene a na pěnivost suspenze. Zpomalovač sestává z amonných nebo kovových solí polyhydroxikarbonových kyselin, majících alespoň dvě hydroxilové skupiny na jednu karboxi skupinu a z amonných nebo kovových solí kondenzátů polyfenolů s formaldehydem, které jsou v jádře nebo v alkylovém řetězci sulfonované, přitom obě složky jsou v hmotnostním poměru 1 : 5 až 4 : 1. Vynález je využitelný i v oboru stavebnictví, především u torkretových směsí.

Předmětem vynálezu je zpomalovač tuhnutí cementových suspenzí, působící i při teplotách nad 100 °C a vhodný do cementových suspenzí určených pro tamponáž v hlubokých zemních vrtech.

Pro tamponážní práce v hlubokých vrtech se zpravidla užívají směsi ve formě vodních suspenzí. Jejich součástí jsou portlandské, struskoportlandské nebo vysokopecní cementy, a to buď samotné, nebo s plnidly, např. s pískem, mletou struskou, popílkem, mletým křemem, diatomitovou hlinkou, mletou kovovou rudou apod. Cementové suspenze tuhnou tím rychleji, čím vyšší je jejich teplota. Bez úpravy nejsou použitelné pro tamponáž hlubokých vrtů, v nichž se vyskytují zvýšené teploty. Předčasně by ztuhly a nebyly by způsobilé k začerpání do požadované hloubky vrtu. Problém se řeší aditivami zpomalujícími tuhnutí, přidávanými do cementových suspenzí během přípravy tamponážní směsi. Množství aditiva, zpomalovače tuhnutí, se řídí podle požadavku doby, po kterou má směs při dané teplotě a tlaku zůstat tekutá. Tento časový interval, nazývaný doba čerpatelnosti cementové suspenze se stanovuje zpravidla podle usančního zkušebního standardu na konzistometrech.

Je známo značné množství zpomalovačů tuhnutí cementových suspenzí a část z nich je v praxi používána. Jsou to především huminové kyseliny a jejich soli, přírodní a syntetická třísliva, ligninsulfonové kyseliny a jejich soli, kondezáty formaldehydu s aromatickými polyfenolickými sloučeninami, polyhydroxikarbonové kyseliny a jejich soli, deriváty celulózy, některé sacharidy a polysacharidy apod. Každá z těchto skupin látek, používaných jako zpomalovač tuhnutí je vhodná pro určitý teplotní interval. Zpravidla existuje horní hranice teploty, nad níž určitá skupina zpomalovačů již ztrácí účinnost. Čím vyšší je uvažovaná teplota, tím menší výběr zpomalovačů tuhnutí je k dispozici. Pro teploty nad 160 °C je tento výběr již neobyčejně omezený. Jako zpomalovače tuhnutí cementových suspenzí připravených např. z československých cementů připadají v úvahu prakticky jen polyhydroxikarbonové kyseliny, např. kyselina vinná, glukohexonová a jejich soli. Zpomalovací, retardační efekt aditiva se reguluje jeho koncentrací, obvykle v mezích 0,1 až 1,0 % na hmotnost suchých komponent cementové směsi. Čím vyšší je však koncentrace zpomalovače tuhnutí, tím větší jsou doprovodné komplikace. Zpomalovače tuhnutí cementových suspenzí totiž snižují jejich sedimentační stabilitu, způsobují gelovatění směsí, zvyšují sklon k pění, někdy snižují i pevnost vzniklého cementového kamene apod. Kromě toho vyšší koncentrace zpomalovačů tuhnutí také zvyšují náklady na cementové suspenze, neboť ve srovnání s ostatními složkami cementové suspenze se jedná o látky finančně drahé. Tak např. pro vysoké teploty nad 150 °C jsou běžně užívány jako zpomalovače tuhnutí soli polyhydroxikarbonových kyselin. Musí však být aplikovány v tak vysokých koncentracích, že se výrazně uplatní všechny negativní doprovodné jevy. Ostatní známé zpomalovače tuhnutí nejsou již při těchto teplotách použitelné.

Uvedené nevýhody odstraňuje zpomalovač tuhnutí cementových suspenzí podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z amonných nebo kovových solí polyhydroxikarbo-

198970

nových kyselin, majících alespoň dvě hydroxilové skupiny —OH na jednu karboxiskupinu —COOH a z amonných nebo kovových solí kondenzátů polyfenolů s formaldehydem, které jsou v jádře nebo v postranním alkylovém řetězci sulfonované, přitom dvě složky jsou v hmotnostním poměru 1 : 5 až 4 : 1.

Vynález vychází z dosud neznámého poznatku synergického efektu, který se dostavuje kombinací solí polyhydroxikarbonových kyselin a solí kondenzátů polyfenolů s formaldehydem. Využitím tohoto synergického efektu se umožňuje buď snížit koncentraci zpomalovače tuhnutí pro požadovanou dobu čerpatelnosti cementové suspenze při určité teplotě, nebo použít cementovou suspenzi při vyšších teplotách. Skýtají-li samotné soli kyseliny glukonové nebo glucoheptonové v koncentraci 0,5 % u cementových suspenzí připravených z portlandských nebo struskoportlandských cementů dobu čerpatelnosti při teplotě 150 °C asi 120 až 150 min. a samotné polyfenolické kondenzáty jen 20 až 40 minut, pak kombinace obou těchto látek v poměru 3 : 2 podle vynálezu skýtá při téže celkové koncentraci a teplotě dobu čerpatelnosti 160 až 240 min. Zpomalovač tuhnutí podle vynálezu umožňuje v uvedených podmínkách snížit množství aditiva průměrně o 15 až 40 % nebo při téže koncentraci prodloužit dobu čerpatelnosti o 40 až 100 minut. Při stejné koncentraci umožňuje zpomalovač tuhnutí podle vynálezu uplatnění cementační směsi pro vyšší teplotu se zachováním požadované doby čerpatelnosti. Nižší koncentrace zpomalovače tuhnutí podle vynálezu omezuje vedlejší negativní účinky, obligátní pro dosud známé retardéry a snižuje náklady na cementační suspenze. Jednotlivé komponenty zpomalovače tuhnutí podle vynálezu se fyzikálně chemickým způsobem vážou na povrch částic cementu a výrazně zpomalují hydratační procesy. Soli kondenzátů polyfenolů s formaldehydem kromě toho brzdí termickou destrukci solí polyhydroxikarbonových kyselin a tím protrahují jejich účinek.

Příklad 1

Cementová suspenze, s vodocementovým poměrem vody k cementu 0,50, byla připravena z portlandského cementu třídy 400 mícháním ve standardizované míchačce po dobu 30 minut při otáčkách 140/min. V poměru k suchému cementu bylo do směsi přidáno 0,30 % hmotnostního glukonátu vápenatého a 0,20 % sulfonovaného kondenzátu formaldehydu s aromatickým polyfenolem ve formě sodné soli. Doba čerpatelnosti takto připravené cementové suspenze byla stanovena v konzistometru při 145 °C a tlaku 20 MPa s nárůstem teploty 2,3 °C/min. a činila 212 min. Ve srovnání s přísadou 0,50 % hmotnostního pouhého glukonátu vápenatého byla doba čerpatelnosti delší o 54 min. a s přísadou 0,50 % hmotnostního pouhého sulfonovaného kondenzátu formaldehydu s aromatickým polyfenolem byla delší o 175 min.

Příklad 2

Do cementové suspenze stejných parametrů jako v příkladu 1, připravené za stejných podmínek bylo přidáno 0,30 % hmotnostního glucoheptonátu sodného a 0,20 % hmotnostního sulfonovaného kondenzátu formaldehydu s aromatickým polyfenolem ve formě sodné soli. Doba čerpa-

telnosti, stanovená rovněž stejným způsobem jako v příkladu prvním, činila 235 min. Ve srovnání s aplikací 0,50 % hmotnostního pouhého glukohexonátu sodného byla delší o 84 minut.

Příklad 3

Do cementové suspenze stejných parametrů a připravené stejným způsobem jako v příkladu prvním bylo aplikováno 0,15 % hmotnostního sulfonovaného kondenzátu formaldehydu s aromatickým polyfenolem ve formě sodné soli a 0,35 % hmotnostního glukohexonátu amonného. Doba čerpateľnosti, stanovená stejným způsobem jako v příkladu prvním, činila 205 min. Ve srovnání s přísadou 0,50 % hmotnostního pouhého glukohexonátu amonného byla delší o 78 min.

Příklad 4

Do cementové suspenze stejných parametrů jako v příkladu prvním, připravené za stejných podmínek bylo aplikováno 0,40 % hmotnostního glukonátu vápenatého a 0,10 % hmotnostního sulfonovaného kondenzátu formaldehydu s aromatickým polyfenolem ve formě amonné soli. Doba čerpateľnosti, stanovená jako v příkladu prvním, činila 220 min. Ve srovnání s přísadou 0,50 % hmotnostního pouhého sulfonovaného kondenzátu formaldehydu s aromatickým polyfenolem ve formě amonné soli byla delší o 169 min.

Příklad 5

Do cementové suspenze připravené stejným způsobem jako v příkladu prvním, avšak ze struskoportlandského cementu třídy 250 bylo aplikováno 0,30 % hmotnostního glukonátu vápenatého a 0,20 % hmotnostního sulfonovaného kondenzátu formaldehydu s aromatickým polyfenolem ve formě sodné soli. Doba čerpateľnosti, stanovená jako v příkladu prvním, činila 168 min. Ve srovnání s aplikací 0,50 % hmotnostního pouhého glukonátu vápenatého byla delší o 48 min.

Zpomalovač tuhnutí podle vynálezu lze aplikovat do všech cementových a tamponážních suspenzí, obsahujících jako jednu ze složek portlandský, struskoportlandský nebo vysokopecní cement. Výrazné technicko-ekonomické výhody se projeví tam, kde cementová nebo tamponážní suspenze je používána v prostředí s teplotou nad 100 °C, tj. především v hlubokých zemních vrtech. Směsi a suspenze s obsahem zpomalovače tuhnutí podle vynálezu mohou být použity pro primární i opravné cementace hlubinných vrtů, pro tamponáž kaveren, budování izolačních nebo úhybových mostků, apod.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Zpomalovač tuhnutí cementových suspenzí, vyznačený tím, že sestává z amonných nebo kovových solí polyhydroxikarboňových kyselin, majících alespoň dvě hydroxilové skupiny -OH

198970

na jednu karboxi- skupinu -COOH a z amonných nebo kovových solí kondenzátů polyfenolů s formaldehydem, které jsou v jádře nebo v postranním alkylovém řetězci sulfonované, přitom obě složky jsou v hmotnostním poměru 1 : 5 až 4 : 1.