



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT      Nr. 150433**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
- 17. OKT. 1984**

**(51) Int. Cl.<sup>3</sup>    C 04 B 7/352, 13/24**

**(21) Patentsøknad nr. 793479**

**(22) Inngitt                    29.10.79**

**(24) Løpedag                29.10.79**

**(41) Alment tilgjengelig fra                    02.05.80**

**(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 09.07.84**

**(30) Prioritet begjært                    30.10.78, USA, nr 955681**

**(54) Oppfinnelsens benevnelse    Hydraulisk sementvelling med retarderingsmiddel.**

**(71)(73) Søker/Patenthaver            THE DOW CHEMICAL COMPANY,  
2030 Abbott Road,  
Midland, MI,  
USA.**

**(72) Oppfinner                    LOUIS HENRY EILERS,  
Rogers, OK,  
ARTHUR STEVEN METCALF,  
Andrews, TX,  
USA.**

**(74) Fullmektig                    Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,  
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.**

**(56) Anførte publikasjoner            USA (US) patent nr 3856541 (106-90).**

Denne oppfinnelse angår en hydraulisk sementoppslemning eller -velling. Denne er angitt i krav 1, og det vises til dette, samt til de uselvstendige krav hvor foretrukne utførelsesformer er angitt.

Hydrauliske sementer, dvs. hvilken som helst uorganisk sement som herdner under vann, blandes vanligvis med vann og anvendes som vandige oppslemninger eller vellinger. Den mengde vann som anvendes kan variere temmelig sterkt, stort sett avhengig av fluiditeten av den oppslemning som ønskes og den tilstrebede materialfasthet. Forskjellige funksjonelle additiver kan anvendes for å modifisere sementvellingens egenskaper.

Ved sementeringsoperasjoner, spesielt ved moderate og høyere temperaturer slik de eksempelvis kan være ved underjordisk brønnsementering er det ofte nødvendig, eller i det minste sterkt ønskelig, å nedsette den hastighet med hvilken en sementvelling normalt herdner, med sikte på å tilveiebringe en adekvat fortykningstid slik at man har tilstrekkelig tid til å plassere sementvellingen hvor den ønskes. U.S. patent nr. 3 100 526 angir glukohexonsyre eller et vannoppløselig salt derav, fortrinnsvis natriumglukohexonat, som et retarderingsmiddel. U.S. patent nr. 3 053 673 angir et tokomponents retarderingssystem omfattende et ligninderivat, dvs. et lignosulfonsyresalt, og enten glukonsyre, glukonsyre-delta-lakton eller et alkalimetall-, ammonium- eller jordalkalimetallglukonat.

En annen klasse av funksjonelle additiver for sementoppslemninger er et additiv til å regulere væsketap. Ved en lang rekke anvendelser av hydraulisk sement er det nødvendig at sementvellingen plasseres i eller inntil et porøst medium, f.eks. et jordlag, eksempelvis ved avsementering av borehull, injiseringsarbeider, bygning av demninger og tunneler, og lignende. I slike tilfeller vil vann filtrere ut av vellingen og inn i de omgivende lag under herdningen. Når dette skjer i betydelig utstrekning, blir resultatet vanligvis en ukontrollert herdningshastighet, utilfredsstillende fylling, nedsatte styrkeegenskaper og vanligvis forurensning av de omgivende lag. Alle disse uønskede betingelser bør i særdeles-

het unngås ved sementeringsoperasjoner i forbindelse med olje-, gass-, vann- eller saltoppløsningsbrønner. Ved forsøk på å redusere væsketapet fra vandige hydrauliske sementvelling har man anvendt forskjellige materialer. Ett slikt materiale omfatter en polyaminforbindelse valgt fra klassen bestående av polyalkyleniminer, polyalkylenpolyaminer og blandinger derav. En beskrivelse av disse polyaminforbindelser og deres anvendelse i hydrauliske sementvelling finnes, eksempelvis, i U.S. patent nr. 3 491 049.

Det er ofte ønskelig å tilsette additiver både for å redusere væsketapet fra en oppslemning og å retardere herdingshastigheten. U.S. patent nr. 3 234 154 angir anvendelse av glukohheptonsyre eller et vannoppløselig salt derav som retarderingsmiddel i kombinasjon med sulfonert polystyren eller sulfonert polyvinyltoluen som et "væsketaps-additiv" og et ligninderivat som stabiliseringsmiddel. U.S. patent nr. 3 662 830 angir at et tokomponents retarderingsmiddel av borat og alkalimetall- eller jordalkalimetall-salt av lignosulfonsyre kan anvendes i forbindelse med cellulosederivater, sulfonert polystyren eller sulfonert polyvinyltoluen. U.S. patentsøknad nr. 824 022 av 12. august 1977 angir en retardert sementvelling med lavt væsketap inneholdende et lignoamin eller lignosulfonat, et borat, en polyaminoforbindelse og et karbonat eller bikarbonat.

Til tross for det ovenfor anførte er det imidlertid klart for fagfolk på området (se f.eks. U.S. patent 3 234 154, spalte 1, linjer 45-52) at et additiv som virker godt alene, kanskje ikke er forenlig med andre additiver. Som vist i de sammenligningsforsøk som følger nedenfor, kan således natriumglukohheptonat ikke anvendes til å retardere velling av den art som er angitt i U.S. patent nr. 3 491 049 og som inneholder en polyaminforbindelse som væsketap-additiv, fordi natriumglukohheptonatet har en sterkt ugunstig virkning på vellingens væsketapsegenskaper.

En annen faktor som må tas i betraktning, særlig i forbindelse med sementeringsoperasjoner til havs, er logistikk. Da fralandsplattformer normalt ikke har utstyr for tørrblanding av tørre additiver med selve sementen, er det i høy grad ønske-

lig å sikre en ensartet velling og å sikre at samtlige bestanddeler i en sementvelling, unntatt selve sementen, er hovedsakelig vannoppløselige, slik at additivene lett og nøyaktig kan doseres til blandevannet umiddelbart før dette skal blandes med selve sementen. Det er også sterkt ønskelig, særlig i forbindelse med fralandsarbeider, å ha et system som kan benytte fortynnede saltoppløsninger eller sjøvann som blandevann.

Ett av de problemer som skulle løses ved den foreliggende oppfinnelse, var problemet med å skaffe et retarderingsmiddel egnet for fralandsanvendelse og forenlig med et sementsystem av den art som er angitt i U.S. patent nr. 3 491 049 og inneholder en polyaminoforbindelse som væsketap-additiv, hvilket retarderingsmiddel skulle være en væske eller skulle kunne gjøres flytende og hvilket skulle resultere i et system som kunne anvende ferskvann eller sjøvann som blandevann.

Til tross for det faktum at visse vannoppløselige sukkersyrer og salter derav generisk ble angitt å kunne anvendes som retarderingsmidler, er den foreliggende oppfinnelse for en del basert på den overraskende oppdagelse at jordalkalimetallsaltene av sukkersyrer ikke lider av alvorlige forlikelighetsproblemer, som ofte gjør seg gjeldende med de tilsvarende frie syrer eller alkalimetallsalter.

Av den teknikkens stand som er diskutert ovenfor, angir US-patent nr. 3 100 526 anvendelse av "glukoheptonsyre og vannoppløselige salter derav" som et retarderingsmiddel, men bare US-patent nr. 3 053 673 angir uttrykkelig jordalkalimetallglukonater, og da bare i kombinasjon med et ligninderivat. Det er nå også blitt oppdaget at anvendelsen av et ligninderivat ikke er nødvendig når det anvendes et jordalkalimetallsalt av en sukkersyre som retarderingsmiddel.

Den foreliggende oppfinnelse angår en hydraulisk sementvelling omfattende en hydraulisk sement, tilstrekkelig vann til å danne en pumpbar velling som vil hardne til et dimensjonsstabilt fast materiale, og en effektiv mengde av et retarderingsmiddel bestående av jordalkalimetallsalter av mono- og di-karboksylsyrederivater av enkle sukkere, hvilken velling er fri for ligninderivater. Det har uventet vist seg at en slik velling er forlikelig med væsketap-nedsettende additiver av polyaminotypen. Andre

materialer kan anvendes i en slik velling for å gjøre den tikso-tropisk.

Spesielt tilveiebringes i henhold til den foreliggende oppfinnelse en hydraulisk sementvelling omfattende en hydraulisk sement, tilstrekkelig vann til å danne en pumpbar velling som vil hardne til et dimensjonsstabilt fast materiale, og effektive mengder av: et polyamino-væsketap-nedsettende additiv valgt blant polyalkyleniminer, polyalkylenpolyaminer og blandinger derav; et dispergeringsmiddel; og oppløst i vannet et retarderingsmiddel bestående av jordalkalimetallsalter av mono- og di-karboksylsyre-derivater av enkle sukkere, hvilken velling er fri for ligninderivater.

En spesiell anvendelse av vellingen ifølge oppfinnelsen er til sementering av en ledning i et borehull som gjennomtrenger en underjordisk formasjon, hvor man tilveiebringer en velling ifølge den foreliggende oppfinnelse, plasserer vellingen i i det minste en del av det ringformede rom mellom ledningen, dvs. ledningsveggen eller røret, og borehullets vegg. Vellingen ifølge oppfinnelsen er godt egnet for trykksementeringsformål eller injiserings-sementeringsformål, dvs. hvor vellingen injiseres inn i hulrom i en underjordisk formasjon og deretter tillates å hardne i denne, hvorved hulrommene tilstoppes.

Brønnsementering med vellingen ifølge oppfinnelsen kan hensiktsmessig utføres på følgende måte: En konsentrert vandig oppløsning av ett eller flere væsketap-nedsettende additiver og en konsentrert vandig oppløsning av ett eller flere av de nevnte retarderingsmidler innblandes i det ønskede blandevann. Blandevannet med de tilsatte konsentrater pumpes gjennom en ledning som er forbundet med brønnen, idet tørt sementpulver kontinuerlig tilsettes og innblandes under dannelse av en pumpbar velling, som injiseres i brønnen. Avhengig av brønnens beliggenhet og tilgjengeligheten av vann kan det anvendes en kontinuerlig strøm av blandevannet, f.eks. ved pumping av ferskvann, saltoppløsning eller sjøvann direkte fra en brønn eller fra sjøen, og de flytende konsentrater kontinuerlig indoseres i blandevannsstrømmen.

I det foreliggende betyr "BWOC" vektprosent basert på sementen, og "BWOW" betyr vektprosent basert på vann.

Hydraulisk sement som anvendes i det foreliggende, kan være hvilken som helst uorganisk sement som hardner under vann. Hy-

drauliske sementer som kan anvendes, er f.eks. portlandsement, aluminiumholdige sementer og puzzolan-sement, innbefattende sementer i hvilke mindre mengder av andre oksyder, f.eks. jernoksyd også er til stede. Vanligvis foretrekker man portlandsementer pga. deres relativt høye fasthet. Visse fordeler oppnås imidlertid ofte ved anvendelse av andre hydrauliske sementer i blanding med portlandsement. I det foreliggende skal uttrykket "hydrauliske sementer" forstås å innbefatte sementer inneholdende mindre mengder av ekstendere, såsom bentonitt og gilsonitt, og innbefatter slike sementer anvendt enten uten betydelige mengder av sand eller tilslagsmateriale (i hvilket tilfelle sementen betegnes som ublandet sement), eller sementer i blanding med et granulært fyllmateriale og/eller tilslagsmateriale, f.eks. sand, malt, kalkstein, eller småstein. Styrkeforbedrende midler, såsom silisiumdioksyd-mel kan også anvendes.

Jordalkalimetallsaltene av syrederivatene av enkle sukkere innbefatter eksempelvis magnesium-, kalsium-, barium- og strontiumsalter av glukheptonsyre, glukonsyre, galaktonsyre, xylonsyre, mucinsyre, sakkaridsyre og lignende enkle sukker-syrer. Sukkerbestanddelen har fortrinnsvis 5-7 karbonatomer. Slike syrer er lett tilgjengelige kommersielt, eller de kan fremstilles ved oksydasjon av de tilsvarende sukkere. Se f. eks. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, bind 4, side 138, 2. utgave. Mange av jordalkalimetallsaltene er også tilgjengelige kommersielt, eller de kan fremstilles på enkel måte ved at den frie syre eller et alkalimetall- eller ammonium-salt oppløses i vann sammen med en tilnærmet støkiometrisk mengde av en kilde for jordalkalimetall-ioner, såsom et jordalkalimetallhalogenid, -acetat eller -nitrat. I henhold til den foreliggende oppfinnelse kan saltet dannes in situ i oppløsning, f.eks. er en additiv-oppløsning av vann, til hvilken det er tilsatt natriumglukheptonat og en støkiometrisk mengde av kalsium-klorid, den funksjonelle ekvivalent av en additiv-oppløsning av vann til hvilken det er tilsatt krystallinsk kalsium glukheptonat.

Når det er ønskelig å tilsette retarderingsmiddelet til sementsystemet som et flytende additiv, foretrekker man at retarderingsmiddelet velges blant de medlemmer av klassen som er tilstrekkelig oppløselige i vann til å gi et konsentrat som er rime-

lig billig å transportere, og som er stabile under forskjellige betingelser som beholdere av konsentrat kan utsettes for under lagring og transport. Retarderingsmiddelet velges således fortrinnsvis blant dem som er oppløselige i vann i tilstrekkelige mengder til å senke konsentratets frysepunkt til ca.  $-6,7^{\circ}\text{C}$ , og av transportøkonomiske og lagringsøkonomiske grunner er retarderingsmiddelet fortrinnsvis oppløselig i vann i en mengde på minst 10% BWOW ved nevnte temperatur. Jordalkalimetallsaltene av glukokoheptonsyre er spesielt foretrukket, særlig magnesium-, kalsium-, strontium- og bariumsalter. Mest foretrukket er kalsiumglukoheptonat. Små, men effektive mengder av andre additiver som ikke forstyrrer retarderingsmiddelets virkning, kan også tilsettes, f.eks. et baktericid, fungicid og/eller fargestoff som er til hjelp ved lagringen og letter betryggende behandling av additivkonsentratet.

Natriumglukoheptonat er tilgjengelig som en vandig oppløsning som lett kan omdannes til kalsiumsaltet. Høyrene kvaliteter kan inneholde hovedsakelig alfaformen av natriumglukoheptonat, skjønt det urensede produkt inneholdende blandinger av alfa- og beta-formen også kan anvendes. Urensede oppløsninger kan endog være å foretrekke økonomisk sett og også fordi konsentrerte oppløsninger av urensset kalsiumglukoheptonat gjerne er mindre tilbøyelige til å størkne etter tilsetning av kim av kalsiumglukoheptonat-krystall enn renere oppløsninger.

Den nøyaktige mengde av hver bestanddel og forholdet mellom bestanddelene innbyrdes kan variere innen vide grenser avhengig av hvilken hydraulisk sement som anvendes. Det er kjent for fagfolk på området at sementens egenskaper kan variere for de forskjellige laster som leveres av samme type sement fra samme leverandør. Det er ikke kjent hvorfor forskjellige sementer oppviser disse forskjeller. De spesielle foretrukne områder bør derfor bestemmes for hver charge av hydraulisk sement som skal anvendes i en sementeringsoperasjon. Forskjellige standardiserte prøvemetoder, eksempelvis som utviklet og utgitt av American Petroleum Institute under forskjellige API RP-titler kan anvendes for bestemmelse av den mest foretrukne parameter for hver charge av hydraulisk sement.

Mengden av retarderingsmiddel som anvendes vil i noen grad avhenge av det aktuelle retarderingsmiddel, av de andre bestanddeler som anvendes i oppslemningen, av den temperatur som oppslemningen utsettes for, og den ønskede fortykningstid. Fagmannen vil således være i stand til å bestemme en optimal mengde på grunnlag av enkle forsøk. I alminnelighet kan det imidlertid oppnås en fortykningstid på 3-6 timer ved en temperatur på 79-163°C under anvendelse av 0,1-2%, fortrinnsvis 0,2-0,6% av retarderingsmidlet basert på vekten av sementen.

Det blandevann som anvendes for vellingen, kan være ferskvann eller brakkvann, f.eks. en fortynnet (mindre enn ca. 5% oppløste stoffer i alt) saltoppløsning eller sjøvann. Ved anvendelse av saltoppløsninger eller sjøvann kan blandevannets innhold av jordalkalimetall-kationer tas i betraktning når det gjelder å beregne om ytterligere jordalkalimetall-ioner er påkrevet for omdannelse av den frie syre, alkali-metall- eller ammonium-formen av sukkersyren til jordalkali-metall-formen. Skjønt et avvik fra den nøyaktige støkiometriske mengde av jordalkalimetallioner i ubetydelig grad kan redusere vellingens fortykningstid, kan et ganske stort avvik tolereres - eksempelvis fra 0,9 til 10 ekvivalenter - uten drastiske forandringer i vellingens egenskaper. Den mengde vann som anvendes kan likeledes variere i betydelig grad avhengig av de spesielle egenskaper som ønskes. Avhengig av den aktuelle velling kan det således anvendes et område fra 25 til 100% basert på sementvekten. For de fleste formål foretrekkes et område fra 35 til 75% vann basert på sementvekten. Ifølge en utførelsesform i hvilken retarderingsmidlet anvendes i kombinasjon med et polyamino-væsketap-additiv, foretrekkes fra 35 til 55 vekt% basert på sementvekten, mens det mest foretrukne i forbindelse med en tikso-tropisk velling er fra 60-75%.

I henhold til en utførelsesform av oppfinnelsen kan vellingen også inneholde et væsketap-middel av den type som er beskrevet i U.S. patent nr. 3 491 049, dvs. en forbindelse valgt fra gruppen bestående av polyalkyleniminer, polyalkylen-polyaminer og blandinger derav, i kombinasjon med et dispergeringsmiddel. Når polyaminoforbindelsen anvendes på denne måte, blir den vanligvis anvendt i mengder fra 0,05 til 8%

basert på sementvekten, i regelen fra 0,1 til 5% og fortrinnsvis fra 0,5 til 2%, basert på sementvekten, men også her vil den optimale mengde i noen grad avhenge av slike faktorer som de øvrige bestanddeler i vellingen, sementens opprinnelse, formasjonens gjennomtrengelighet og polymerens gjennomsnittlige molekylvekt.

Den polyaminoforbindelse som anvendes ved utførelsen av en utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse, bør ha en gjennomsnittlig molekylvekt på minst 400 og fortrinnsvis minst 1400. Høyere gjennomsnittlige molekylvekter er imidlertid mer foretrukket, eksempelvis molekylvekter fra 60 000 til 100 000 eller endog høyere. Den polyaminoforbindelse som anvendes ved utførelsen av den foreliggende oppfinnelse, kan fremstilles i henhold til hvilken som helst av en rekke kjente metoder. Spesielle metoder til fremstilling av polyaminoforbindelsene er beskrevet i U.S. patent nr. 3 491 049. Anvendelse av polyetylenimin ansees som den beste variant av denne utførelsesform, skjønt polyalkylenpolyamin-destillasjonsrester også kan anvendes med hovedsakelig tilsvarende virkning.

Ved anvendelse av et polyamino-væsketap-additiv blir det også anvendt et dispergeringsmiddel, eksempelvis et anionisk overflateaktivt middel, fortrinnsvis i en mengde fra 0,1 til 2,5% beregnet på sementvekten. En rekke dispergeringsmidler er akseptable for utførelsen av oppfinnelsen, men eksempelvis sulfonert naftalen, sulfonert polymelamin foretrekkes. Mest foretrukket er "Lomar D", et kondensert naftalensulfonat.

De jordalkalimetall-salter (retarderingsmidler) som beskrives i det foreliggende, er spesielt godt egnet som retarderingsmidler i tiksotrope sementvellinger av den type som omfatter en hydraulisk sement, vann og effektive mengder av jern(II)-sulfat eller et hydrat derav og aluminiumsulfat eller et hydrat derav til å gjøre blandingen tiksotrop. Eksempelvis fant man at kalsiumglukoheptonat ikke bare retarderer herdningshastigheten for en slik velling, men gjør dette uten å ødelegge sementvellingens tiksotrope egenskaper. I motsetning hertil ble natriumglukoheptonat funnet å ødelegge vellingens tiksotrope egenskaper.

Eksempler og sammenligningsforsøk

Utførelsen av den foreliggende oppfinnelse og dennes uventede fordeler jevnført med teknikkens stand - særlig da den kjente anvendelse av natriumglukoheptonat som retarderingsmiddel - vil illustreres ytterligere ved de følgende eksempler og sammenligningsforsøk.

De fremgangsmåter som ble fulgt for de forskjellige forsøk, var i det vesentlige som angitt i API RP10B (19. utg. 1974), med ubetydelige avvik i opplegget, dvs. , med mindre annet er angitt, en temperaturgradient på  $1,5^{\circ}\text{F}/100$  fot ( $0,88^{\circ}\text{C}/30,5$  m) ble anvendt når vellingen ble brakt på den angitte temperatur.

Serie 1

For å vise virkningen av forskjellige forbindelser på væsketapet for en velling av den type som inneholder et poly-amino-væsketap-additiv, ble væsketapet av en rekke velling er undersøkt. Hver velling inneholdt, på vektbasis, 100 deler portlandsement, 43 deler ferskvann, 1 del polyetylenimin tilsatt som en 33 vekt% oppløsning, samt 0,5 del polynaftalen-sulfonat-dispergeringsmiddel tilsatt som en 40 vekt% vandig oppløsning, sammen med forskjellige additiver som angitt i tabell 1. Vannet og additivene ble omrørt i en Waring-blander ved lav hastighet, idet sementen ble tilsatt over et tidsrom på 15-20 sekunder. Blanderen ble så kjørt ved høy hastighet i 35 sekunder. Til slutt ble vellingen blandet i 20 minutter ved  $87,8^{\circ}\text{C}$  i et atmosfærisk konsistometer. Med mindre annet er angitt ble væsketapet bestemt ved  $87,8^{\circ}\text{C}$  og  $70,37$  kp/cm<sup>2</sup>. Alle verdier er korrigert til en 10,16 cm sikt og 30 minutter.

TABELL 1 - Data vedr. væsketap

| Forsøk nr. | Sement        | Sammensetning av retarderingsmiddel-oppløsning g fast stoff/100 ml oppl. | Retarderingsmiddelopløsn. i ml anvendt pr. 100 g sement | Væsketap korrigert til 30 min. |
|------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|
| CR-1       | Okla H        | 25 NaCH                                                                  | 0,4                                                     | 1350                           |
| CR-2       | Okla H        | 25 NaCH                                                                  | 1,6                                                     | 1400                           |
| CR-3       | Lou H         | 25 NaCH                                                                  | 2,0                                                     | 1210                           |
| CR-4       | Lou H         | 0,1% BWOC fast NaCH tilsatt direkte til blandevannet                     |                                                         | 1140                           |
| CR-5       | Okla H        | 15 NaCH, 5 sinkborat                                                     | 2,0                                                     | 1060                           |
| CR-6       | Lou H         | 25 NaCH, 5 ZnCl <sub>2</sub>                                             | 2,0                                                     | 890                            |
| CR-7       | Lou H         | 25 NaCH, 10 ZnCl <sub>2</sub>                                            | 2,0                                                     | 980                            |
| CR-8       | Lou H         | 25 NaCH, 15 KCl                                                          | 1,0                                                     | 1280                           |
| CR-9       | Lou H         | 25 NaBCH                                                                 | 2,0                                                     | 1175                           |
| CR-10      | Lou H         | 25 NaCH, 9,5 boraks                                                      | 2,0                                                     | 1280                           |
| CR-11      | Lou H         | 25 NaCH, 9,5 boraks, 15 ZnCl <sub>2</sub>                                | 2,0                                                     | 1290                           |
| Ex-1       | Okla H        | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                     | 2,0                                                     | 24                             |
| Ex-2       | Lou H         | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                     | 2,0                                                     | 29                             |
| Ex-3       | LnStr H (NO)  | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                     | 2,0                                                     | 27                             |
| Ex-4       | LnStr H (Hou) | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                     | 2,0                                                     | 27                             |
| Ex-5       | Lou H         | 25 NaCH, 5 Dowflake®                                                     | 0,5                                                     | 254                            |
| Ex-6       | Lou H         | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                     | 0,5                                                     | 144                            |
| Ex-7       | Lou H         | 25 NaCH, 14 Dowflake®                                                    | 0,5                                                     | 46                             |
| Ex-8       | Lou H         | 25 NaCH, 21 Dowflake®                                                    | 0,5                                                     | 38                             |
| Ex-9       | Lou H         | 25 NaCH, 40 Dowflake®                                                    | 0,5                                                     | 76                             |

TABELL 1 - Data vedr. væsketap forts.

| Forsøk nr. | Sement            | Sammensetning av retarderingsmiddel-<br>opløsning g fast stoff/100 ml oppl. | Retarderings-<br>middelopløsn.<br>i ml anvendt<br>pr. 100 g sement | Væsketap<br>korrigert<br>til 30<br>min. |
|------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ex-10      | Unabase<br>H      | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                        | 0,5                                                                | 62                                      |
| Ex-11      | LnStr H<br>(NO)   | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                        | 0,5                                                                | 44                                      |
| Ex-12      | LnStr H<br>(Mary) | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                        | 0,5                                                                | 212                                     |
| Ex-13      | Perm G            | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                        | 0,5                                                                | 128                                     |
| Ex-14      | Lou H             | 25 NaCH, 5 Dowflake®                                                        | 1,0                                                                | 320                                     |
| Ex-15      | Lou H             | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                        | 1,0                                                                | 26                                      |
| Ex-16      | Lou H             | 25 NaCH, 10 Dowflake®                                                       | 1,0                                                                | 28                                      |
| Ex-17      | Lou H             | 25 NaCH, 14 Dowflake®                                                       | 1,0                                                                | 36                                      |
| Ex-18      | Lou H             | 25 NaCH, 18 Dowflake®                                                       | 1,0                                                                | 60                                      |
| Ex-19      | Lou H             | 25 NaCH, 25 Dowflake®                                                       | 1,0                                                                | 121                                     |
| Ex-20      | Lou H             | 25 NaCH, 10 MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                            | 1,0                                                                | 46                                      |
| Ex-21      | Lou H             | 25 NaCH, 10 MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                            | 2,0                                                                | 56                                      |
| Ex-22      | Lou H             | 25 NaCH, 10 Ca-acetat                                                       | 2,0                                                                | 92                                      |
| Ex-23      | Lou H             | 25 NaCH, 12 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O            | 2,0                                                                | 88                                      |
| Ex-24      | Lou H             | 25 NaCH, 13 SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                            | 1,0                                                                | 18                                      |
| Ex-25      | Lou H             | 25 NaCH, 12 BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O                            | 1,0                                                                | 16                                      |
| Ex-26      | Lou H             | 25 CaCH                                                                     | 1,0                                                                | 29                                      |
| Ex-27      | Lou H             | 5 Ca-Glukonat                                                               | 10,0                                                               | 28                                      |
| Ex-28      | Lou H             | 1 Ca-Mukat                                                                  | 30,0                                                               | 32                                      |
| Ex-29      | Lou H             | 25 NaCH, 7 Dowflake®                                                        | 4,0                                                                | 56 (ved 163°C)                          |

(Se "Anm." på neste side)

150433

12

Anm:

|                |   |                                                                                                                                                                                  |
|----------------|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CR             | = | Sammenligningsforsøk                                                                                                                                                             |
| Ex             | = | Eksempel i henhold til oppfinnelsen                                                                                                                                              |
| CaGH           | = | Kalsiumglukoheptonat                                                                                                                                                             |
| NaGH           | = | Natriumglukoheptonat                                                                                                                                                             |
| Dowflake®      | = | Kalsiumklorid, nominelt $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;<br>analyse 77 - 80% $\text{CaCl}_2$ ,<br>et registrert varemerke for kalsiumklorid i<br>en spesiell flakform |
| Okla           | = | Oklahoma-sement (Class H)                                                                                                                                                        |
| Lou H          | = | Louisiana-sement (Class H)                                                                                                                                                       |
| LnStr H (Hon)  | = | Lone Star Class H, Houston, Tx.                                                                                                                                                  |
| LnStr H (Mary) | = | Lone Star Class H, Maryneal, Tx.                                                                                                                                                 |
| LnStr. H (NO)  | = | Lone Star Class H, New Orleans, La.                                                                                                                                              |
| Perm G         | = | Kaiser Class G, Permanente, Ca.                                                                                                                                                  |

---

De i Tabell 1 angitte data viser klart at akseptabelt væsketap - det vil si mindre enn ca. 400 ml/30 min., fortrinnsvis mindre enn 100 ml/30 min. og helst mindre enn 35 ml/30 min. - kan oppnås ved anvendelse av en effektiv mengde av jordalkali-metallsalt-formen av sukkersyren, mens praktisk talt ingen væsketapregulering ble oppnådd ved anvendelse av den tilsvarende natrium-form, eller endog salter av andre toverdige metaller, eksempelvis sinksaltet.

Serie 2.

Forskjellige blandingers fortykningstid og trykkfasthet ble undersøkt. Alle vellingene ble blandet med tilstrekkelig vann til å gi i alt 46% vann basert på sementvekten, innbefattet vannet i retarderingsmiddelkonsentratet. Resultatet viste tilfredsstillende fortykningstider såvel som en trykkfasthet etter "begynnelsesherdning" i området  $193-429 \text{ kp/cm}^2$  for faste sementer fremstilt i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

Serie 3.

Et retarderingsmiddelkonsentrat i henhold til den foreliggende oppfinnelse ble fremstilt inneholdende, pr. 100 l konsentrat:

ca. 65 l vann  
50,0 kg natriumgluko-heptonat  
13,93 kg kalsiumkloriddihydrat ("Dowflake")  
3,00 g "Adomall" (baktericid)  
(ca. 23,6% C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> bis(2-hydroksyetyl)-benzyl-  
ammoniumklorid, 2,7% N-polyetylen-polyamin-N-  
oleylamin-hydroklorid, 30% isopropanol og  
43,7% inerter), og  
3,00 g fluoresin-farvestoff.

#### Serie 4.

Et væskeformig konsentrat ble fremstilt ved at man oppløste 32,8 vektdeler Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, 4,5 deler FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O og 3 deler H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 59,7 deler vann. Det ble fremstilt to vellinger, den ene under anvendelse av sjøvann som blandevann og den andre under anvendelse av ferskvann. Begge ble fremstilt ved at man i en blandemaskin blandet 100 deler sement av klasse G med en blanding av 70 deler blandevann, ca. 8,95 deler av det i første linje i foreliggende avsnitt nevnte væskeformige konsentrat, samt ca. 0,23 del av det i serie 3 beskrevne retarderingsmiddelkonsentrat. Disse andeler tilsvarte 70% blandevann, 3,024 l av den tiksotrope additivoppløsning pr. sekk sement (42,675 kg) og 75,6 ml av retarderingsmiddelkonsentratet pr. sekk sement. I begge tilfeller lot sementen seg lett dispergere og dannet en ensartet vandig sementvelling i beholderen. Etter at blandingen var ferdig ble hver velling hensatt i et tidsrom fra 4 til 5 minutter. Vellingen dannet en selv-bærende gel etter denne tid, hvilket ble påvist ved at beholderen ble snudd opp-ned uten at vellingen falt ut av beholderen. Den gelerte vandige sementvelling ble imidlertid lett brutt ved omrøring med en stav eller ved rystning av beholderen, hvorefter vellingen lett lot seg helle ut av beholderen. En gel dannet seg på ny i løpet av 1 minutt etter at omrøring av vellingen ble stanset. Fremstillingen av sementvellingen ble utført i henhold til API Procedure RP10B. Sementvellingenes trykkfasthet ble målt i henhold til API Bulletin RP10B Section 6, Schedule 3S. Data fra disse forsøk er angitt nedenfor i Tabell 4A:

150433

14

Tabell 4A - Trykkfasthet, metode 3S

| Forsøk<br>nr. | Blandevann | 8 timer<br>kp/cm <sup>2</sup> | 24 timer<br>kp/cm <sup>2</sup> | 3 døgn<br>kp/cm <sup>2</sup> | 7 døgn<br>kp/cm <sup>2</sup> |
|---------------|------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Eks.30        | ferskvann  | 470                           | 1320                           | 1990                         | 2430                         |
| Eks.31        | sjøvann    | 550                           | 1590                           | 1890                         | 2500                         |

Forsøk ble også utført under anvendelse av metode 9S på vellinger inneholdende retarderingsmiddelkonsentratet i en mengde på 0,151 l pr. sekk. Resultatene er angitt i tabell 4B.

Tabell 4B - Trykkfasthet, metode 9S

| Forsøk<br>nr. | Blandevann | 8 timer<br>kp/cm <sup>2</sup> | 24 timer<br>kp/cm <sup>2</sup> | 3 døgn<br>kp/cm <sup>2</sup> | 7 døgn<br>kp/cm <sup>2</sup> |
|---------------|------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Eks.32        | ferskvann  | 675                           | 760                            | 650                          | 400                          |
| Eks.33        | sjøvann    | 10                            | 955                            | 1575                         | 1500                         |

I et sammenligningsforsøk i hvilket natriumglukoheptonat alene ble anvendt som retarderingsmiddel, var de resulterende vellinger ikke tiksotrope.

#### P a t e n t k r a v:

1. Hydraulisk sementvelling omfattende en hydraulisk sement, tilstrekkelig vann til å danne en pumpbar velling som vil herdne til et dimensjonsstabilt fast materiale, og en effektiv mengde av et retarderingsmiddel,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at retarderingsmiddelet består av jordalkalimetallsalter av mono- og di-karboksylsyre-derivater av enkle sukkere, hvilken velling er fri for ligninderivater.
2. Sementvelling ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at retarderingsmiddelet er valgt fra de medlemmer av klassen som er oppløselige i vann i en mengde på minst 10 vektprosent ved -6,7°C.
3. Sementvelling ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at retarderingsmiddelet er valgt fra de medlemmer av klassen som er oppløselige i vann i en mengde som er tilstrekkelig til å nedsette frysepunktet av en retarderingsmiddel-vann-oppløsning til -6,7°C.
4. Sementvelling ifølge krav 1, 2 eller 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at retarderingsmiddelet er et jordalkalimetallsalt av en mono- eller di-karboksylsyre av et enkelt sukker med 5 - 7 karbonatomer.

5. Sementvelling ifølge krav 4,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at retarderingsmiddelet er  
et jordalkalimetallsalt av glukohheptonsyre.
6. Sementvelling ifølge et av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at retarderingsmiddelet ut-  
gjør 0,1 - 2% av sementvekten.
7. Sementvelling ifølge et av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at vellingen inneholder 25 -  
100% vann basert på sementvekten.
8. Sementvelling ifølge et av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder et polyami-  
no-væsketap-nedsettende additiv valgt blant polyalkylenimin-  
er, polyalkylen-polyaminer og blandinger derav.
9. Sementvelling ifølge et av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter
- (a) Portlandsement og, beregnet på vekten av den rene  
sement:
  - (b) 35 - 55% vann
  - (c) 0,1 - 5% av et polyamino-væsketap-nedsettende additiv
  - (d) 0,1 - 2,5% av et polynaftalensulfonat-dispergerings-  
middel og
  - (e) 0,2 - 0,6% kalsiumglukohheptonat.