



Ústav stavebníctva a architektúry
Slovenská akadémia vied
Dúbravská cesta 9, 845 03 Bratislava 45
Tel., Fax: +421-2-54 77 35 48



Európska únia
Európsky fond regionálneho rozvoja

OPERAČNÝ PROGRAM VÝSKUM A VÝVOJ

Názov projektu: Centrum aplikovaného výskumu kompozitných materiálov
pre hĺbkovú geotermiu, Kód ITMS 26240220014

CEMENTAČNÉ KOMPOZITNÉ ZMESI PRE HLBOKÉ GEOTERMÁLNE VRTY

SPRÁVA „STATE OF THE ART „

**Ing. Vladimír Živica , DrSc.
Ing. Božena Mlynková, PhD**

Máj 2010

OBSAH

1. ÚVOD	4
Literatúra	6
2. GEOTERMÁLNA ENERGIA, PÔVOD A VÝSKYT	7
Literatúra	9
3. ČINITELE OVPLYVŇUJÚCE VLASTNOSTI ČERSTVÝCH A ZATVRDNUÝCH KOMPOZITNÝCH ZMESÍ V GEOTERMÁLNYCH VRTOCH	10
3.1. Účinky jednotlivých činiteľov	10
3.1.1. Vplyv zvýšenej teploty prostredia	10
3.1.2. Vplyv tlaku prostredia	13
3.1.3. Vplyv vodného súčiniteľa	14
3.1.4. Vplyv chemickej agresivity prostredia	15
Literatúra	22
4. ZLOŽKY, ZLOŽENIE A VLASTNOSTI GEOTERMÁLNYCH KOMPOZITNÝCH ZMESÍ	25
4.1. Zloženie geotermálnych kompozitných zmesí	26
4.1.1. Cementy	28
4.1.1.1. Portlandské cementy	28
4.1.1.2. Puzolánové zmesné cementy	28
4.1.1.3. Alkalicky aktivované cementy	29
4.1.1.4. Hlinitanové cementy	31
4.1.1.5. Hydrotermálne syntetizované cementy	32
4.1.1.5.1. Fosfátové cementy	32
4.1.1.5.2. Hydrokeramika	33
4.1.2. Prísady	36
4.1.3. Zloženie kompozitných zmesí	36
4.2. Vlastnosti geotermálnych kompozitných zmesí	38
4.2.1. Čerstvé zmesi	38
4.2.2. Zatvrdnuté kompozitné zmesi	38
Literatúra	41
5. TECHNOLÓGIE HĽBKOVÝCH VRTOV A KONCEPT NOVEJ TECHNOLÓGIE	44
5.1. Hĺbkové geotermálne vrty	44
5.2. Aplikácia geotermálnych kompozitných zmesí	44
5.3. Koncept a návrh nového zariadenia pre extrémne hlboké geotermálne vrty	45
Literatúra	56
6. ZHODNOTENIE A ZÁVER	58
Literatúra	62

VSTUPNÁ INFORMÁCIA

Táto správa obsahuje zhodnotenie súčasného stavu materiálového zloženia kompozitných zmesí a technologických postupov pre paženie vrtoch pre hĺbkovú geotermiu v zmysle cieľov definovaných v návrhu projektu:

Špecifický cieľ 1.

Zistiť aktuálny stav v oblasti materiálového zloženia a technologických postupov pri vrtoch určených pre hĺbkovú geotermiu – zhodnotenie „state of the art“ poznatkov.

S aktivitami :

Aktivita 2.1:

Zhodnotenie súčasného stavu poznatkov a skúseností z pohľadu materiálového zloženia kompozitných pažiacich zmesí.

Aktivita 2.2:

Zhodnotenie súčasného stavu poznatkov o kontinuálnej technológii. Koncept a návrh zariadenia pre paženie hĺbkovej geotermie.

V záujme získania prehľadu o súčasnom stave poznatkov a praktických skúsenostiach týkajúcich sa materiálového zloženia kompozitných zmesí a technologických postupov pre ich aplikáciu v hlbokých geotermálnych vrtoch sa uskutočnila rozsiahla a detailná rešerš literatúry. Táto zahŕňala rešerš v elektronických bázach ako aj v časopisoch a knihách.

Správy predstavujú zdroj informácií ako podklad pre návrh materiálového zloženia kompozitných zmesí vhodných z hľadiska tvrdnutia a dlhodobej stability úžitkových vlastností pažiacich materiálov vo vysoko náročných podmienkach vysokej teploty a tlaku v hlbokých geotermálnych vrtoch.

Predmetom rešeršnej činnosti boli:

- geotermická energia ako zdroj úžitkového tepla, jej charakteristika , tepelná výdatnosť a ďalšie parametre,
- hlboké vrty pre využívanie geotermickej energie ako zdroja úžitkového tepla,
- fyzikálne (teplota, tlak, vlhkosť) a chemické (zloženie vody vo vrte, prítomnosť na pažiaci materiál agresívnych zložiek) podmienky vo vrte,
- vplyv vysokých teplôt a tlaku prostredia na tuhnutie a vývoj úžitkových vlastností zatvrdnutých kompozitných pažiacich zmesí,
- vplyv agresívneho prostredia na vlastnosti zatvrdnutých kompozitných pažiacich zmesí,
- vhodné materiálové zloženie kompozitných pažiacich zmesí zohľadňujúce náročné fyzikálne a chemické podmienky v hlbinných vrtoch, cementy a iné spojivá, prímеси, prísady a iné prídavne materiály,
- technologické postupy a zariadenia pre paženie vrtoch kompozitnými zmesami.

1. ÚVOD

V tomto storočí je energia hnacou silou globálnej ekonomiky a určite bude najvýznamnejším prvkom udržateľného socio-ekonomického vývoja v nasledujúcich storočiach. Preto výrobcovia energie a vlády majú životne dôležitú povinnosť zabezpečiť dostatok energie v dobrej kvalite.

Táto významná pozícia energie v spoločnosti sa v ostaných rokoch sa prejavuje trvalým tlakom na rozširovanie energetických zdrojov a ich diverzifikáciu ako nikdy v minulosti. Spotreba energie rastie na celom svete, najmä však v Číne a Indii. Ekonomický rozvoj, v doterajšom tempe využívania fosílnych palív, nie je trvalo udržateľný. Preto sa vyvíjajú úvahy o alternatívach vo výrobe energie. Tieto odštartovala energetická kríza začiatkom 70. rokov, po ktorej sa USA a ďalšie vyspelé krajiny začali hľadať možnosti diverzifikácie výroby elektrickej energie, tepla a pohonných hmôt využitím iných zdrojov ako fosílnych palív.

Odhaduje sa, že ľudstvo spotrebuje za jeden rok také množstvo fosílnych palív, aké príroda vyprodukovala za 1 milión rokov. Len málo ľudských činností ovplyvňuje životné prostredie v takej závažnej miere ako náš súčasný spôsob využívania energie. Prejavuje sa to narastajúcou hrozbou globálnych klimatických zmien, nehodami jadrových elektární alebo kyslými dažďami a smogom v našich mestách. Sú to práve klasické energetické zdroje a spôsob, akým ich využívame, ktoré spôsobujú nenapraviteľné škody na prírode a zdraví ľudí. V súvislosti s problémami s energiou a hlavne s perspektívami jej využívania a zdrojov sa stretávame s pojmom obnoviteľnej energie. V skutočnosti neexistuje žiadna obnoviteľná energia. Energia sa nedá ani vyrábať ani zničiť. Energiu je možné len meniť z jednej formy na druhú. Všetka energia, ktorú dnes využívame, je vo vesmíre už vytvorená a človek nemôže jej množstvo zväčšiť. Obnoviteľnými zdrojmi energií nazývame zdroje, ktoré sú z ľudského hľadiska nevyčerpatelne ako napr. slnečná energia, ktorá by nám mala byť k dispozícii ešte minimálne ďalšie 4 miliardy rokov. Slnečná energia je podstatou všetkých obnoviteľných zdrojov energií. Ročne dopadá zo Slnka na Zem 20 000 krát viac energie ako je súčasná celosvetová spotreba.

Obnoviteľné zdroje energie definuje REWP (Renewable Energy Working Party) v rámci Medzinárodnej energetickej agentúry (IEA) ako zdroje neustále sa doplňujúcej energie, ktorá má rôzne formy, je priamo alebo nepriamo čerpaná zo Slnka alebo z tepla generovaného hlboko vo vnútri Zeme. Táto definícia zahŕňa energiu produkovanú zo: Slnka, vetra, biomasy, geotermálnych zdrojov, malých vodných zdrojov a oceánov, biopalív a vodíka získaných z obnoviteľných zdrojov.

Významný záujmový zdroj energie celosvetovo predstavuje geotermálna energia, ako veľmi environmentálne významný zdroj tepla na výrobu elektriny, s významne zníženou emisiou oxidov uhlíka, síry a dusíka. [1.1, 1.2, 1.3.]. Táto čistá a spoľahlivá energia má rozsiahly potenciál využitia ako čiastková náhrada konvenčných palív. Navyše svojím objemom vysoko prevyšuje zásoby fosílnych a uránových zásob na svete [1.4.].

Využívanie geotermálnej energie sa zvýšilo v priebehu posledných 45 rokov a je to dôsledkom týchto prítlačných okolností:

Na rozdiel od iných foriem obnoviteľnej energie zásoby geotermálnej energie nekolíšu so zmenami počasia, ročných období alebo dennej doby a sú viac menej konštatné s časom. Geotermálna energia môže byť použitá ako zdroj tepla a elektrického prúdu v závislosti na podpovrchových geotermálnych podmienkach. O intenzívnom vývoji a záujme o využitie geotermálnej energie svedčí skutočnosť, že posledných ca 25 až 30 rokov sa významne zvýšila výroba elektriny za využitia geotermálnych zdrojov. Inštalovaná kapacita sa zvýšila z 1300 MWe v roku 1965 na temer 10 000 MWe v roku 2007 [1.5, 1.6]. Na Slovensku

je využívanie geotermálneho tepla napriek skutočnosti, že je jednou z krajín, ktorá vlastní značný geotermálny potenciál, na nízkej úrovni a využíva sa ako zdroj úžitkového tepla [1.7.].

Využívanie geotermálneho tepla sa realizuje prostredníctvom geotermálnych vrtov a z nich čerpanej vody ako teplo prenosného média. Tepelná výdatnosť vrtu, resp. geotermálnej studne závisí okrem iných činiteľov na hĺbke vrtu, s ktorou sa tepelná výdatnosť zvyšuje.

Jednou zo zložiek konštrukcie zariadenia pre využívanie geotermálneho tepla studne je materiál vložený do priestoru medzi horninovou stenou vrtu a vloženým pažením zhotovený z minerálnych kompozitných zmesí

Je známe, že vlastnosti takýchto kompozitných materiálov a ich dlhodobá trvanlivosť významne závisia na podmienkach ich tvrdnutia a chemickej agresivite prostredia. Z tohto hľadiska predstavuje prostredie vo vrte s dosahovanými teplotami až 400°C a tlaku až 150 MPa prostredie významne sa odlišujúce od podmienok vyskytujúcich sa pri bežných podmienkach používania cementov či iných minerálnych spojív v stavebnej praxi.

Uvažované vysoké teploty a tlak predstavujú pozitívne činitele, urýchľujúce tvrdnutie a vývoj úžitkových vlastností kompozitného materiálu. V podstate ide o hydrotermálne podmienky, aké sa využívajú v technológií výroby cementových kompozitov tzv. autoklávovaním. Súčasťou nepriaznivou okolnosťou vplyvu vysokej teploty prostredia je zrýchlenie tuhnutia čerstvej kompozitnej zmesi spôsobujúce postupný prechod spracovateľnej zmesi na zmes so znižujúcou sa spracovateľnosťou. Táto okolnosť vyžaduje regulované spomalenie rýchlosti tuhnutia v záujme spracovania a zhutnenia aplkovanej čerstvej zmesi. Jedná sa o náročnú úlohu vzhľadom na skutočnosť, že teplota vo vrte sa mení v závislosti na jeho hĺbke a tým aj efekt vplyvu teploty na tuhnutie kompozitnej zmesi.

Z hľadiska dlhodobej trvanlivosti zatvrdnutej kompozitnej zmesi je tiež významné chemické zloženie vody v geotermálnej studni, ktoré môže predstavovať voči tomuto materiálu významne agresívne prostredie ohrozujúce jeho životnosť [1.8.].

Významnou okolnosťou z hľadiska trvanlivosti kompozitného materiálu je aj skutočnosť, že používané technológie aplikácie kompozitných zmesí sú založené na zmesiach s relatívne vysokými dávkami zámesovej vody (voda/ spojivo nad 0.60) oproti bežným hodnotám v/c ca 0.25 – 0.50. Je známe, že vlastnosti uvažovaných materiálov sú významne závislé na dávke zámesovej vody a jej zvyšovanie má za následok znižovanie kvality materiálu – najmä z hľadiska trvanlivosti materiálu nepriaznivé zvyšovanie jeho priepustnosti.

Z uvedeného je zrejmé, že podmienky aplikácie, ale aj exploatacie cementového materiálu vo vrtoch, sú drsné, významne vzdialené od podmienok, s ktorými sa stretávame pri výrobe betónov a príbuzných materiálov za bežných podmienok [1.9.]. Preto technológia aplikácie, ako aj náročné podmienky exploatacie, vyžadujú spojivá a zmesi zodpovedajúce týmto náročným podmienkam.

Literatúra:

- 1.1. Barbier E. Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.6, 2002; s.3–65.
- 1.2. Fridleifsson I.B. Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 5, 2001; s.299–312
- 1.3. Lund, W.J., *World Status of Geothermal Energy Use Overview 1995–1999*, Geo-Heat Center, Oregon Institute of Technology, OR, 2002, s.1-6
- 1.4. Wright Ph.,M. Geothermal energy - A suitable resources of enormous potential,*JOM*,December 1998,s.38-40
- 1.5. Lund W.,J.*World-wide direct uses of geothermal energy 2000*,*Proceedings World Geothermal Congress*,Kyushu –Tohoku , Japan ,May 28. – June10,2000
- 1.6. Gallup D.L. Production engineering in geothermal technology:A review,*Geothermics*,vol.38,2009,s.326-334
- 1.7. Wittenberger G., Pinka J., Sidorová M.: Využitie geotermálnej energie na Slovensku a jej budúci vývoj,*Acta Montanistica Slovaca*,vol.9,č.3,2004,s.348-351
- 1.8. Berra M., Fabbri F., Facoetti M., Noris A.,Pezzuoli M.,Ricciardulli R.,Romano G.,Tarquini B.:Behaviour of cementing hydraulic binder under severe geothermal conditions,*Geothermics*,vol.17,No.5/6,1988,s.785 – 813
- 1.9. Cataldi R.,Sommaruga C.:Background,present and future prospects of geothermic development , *Geothermics*,vol.15,No.3,1986,s.359-383

2. GEOTERMÁLNA ENERGIA, PÔVOD A VÝSKYT

Geotermálna energia je energia nachádzajúca sa ako teplo vo vnútri Zeme. Je to najstaršia energia na našej planéte. Pretože je to energia, ktorú získala Zem pri svojom vzniku z materskej hmloviny, následnými zrážkami kozmických telies a v poslednej dobe je aj čiastočne generovaná rádioaktívnym rozpadom niektorých prvkov v zemskom telese. Erupcie sopiek, gejzírov, horúcich prameňov či parných výronov, často súhrnne označované ako geotermálne procesy sú povrchovými prejavmi tejto geotermálnej energie.

Zdrojom tejto energie je zemské jadro, ktoré tvorí žeravá hmota z roztavených kovov pod tlakom 350 000 MPa uzavretá do tvaru gule o priemere asi 300 km. Okolo jadra je vonkajší obal z roztaveného železa a niklu s priemerom asi 6800 km. Medzi obalom a pevnou zemskou kôrou je asi 2900 km široká hrubá vrstva tvorená žeravými nerastami, ktorých teplota v mieste, kde sa stretáva s pevnou zemou je asi 1000°C. Konečná je 30 až 60 km vrstva (pod oceánmi aj tenšia) zemská kôra - litosféra. Ak sa voda dostane do styku so žeravým obalom, zahrieva sa na vysoké teploty. V niektorých miestach preniká táto horúca voda alebo para na zemský povrch.

Rozdelenie vnútra Zeme			
Vrstva Názov	Vonkajší polomer km	Približná teplota °C	Composition
Vnútorá jadro	1229	7000	Tuhé železo
Vonkajšie jadro	3484	5000	Kvapalné železo
Dolný plášť	5700	2000	Hornina bohatá na železo
Horný plášť	6360	500	Hornina bohatá na železo
Kôra	6371	Od 500°C na at.tepl.	Basalt,žula

Obr. 1 Schematické znázornenie vrstiev tvoriacich teleso Zeme

Teplo je vedené z vnútra Zeme k jej povrchu a spôsobuje zvýšenie teploty so zvyšujúcou sa hĺbkou v kôre Zeme s priemernou hodnotou 25 – 30°C /km [2.1.]. Uvedený geotermálny gradient je referenčný lebo tepelná vodivosť hornín, horotvorné procesy, hydrogeologické podmienky a ďalšie spôsobujú, že hodnoty geotermálneho gradientu a tepelného toku sa líšia od miesta k miestu. Geotermálna energia sa vyskytuje na ľubovoľnom mieste na Zemi, ale jej výdatnosť sa líši od miesta k miestu. Jediným problémom je, ako tento zdroj výhodne ekonomicky využiť. Výpočty ukázali, že potenciál geotermickej energie enormne prevyšuje energetický potenciál zásob fosilných palív.

Pokiaľ sa týka objemu geotermálnej energie bolo vypočítané, že prirodzené teplo v litosfére je rádu $12,6 \times 10^{26}$ Joul do hĺbky 10 km asi $14,2 \times 10^{25}$ Joul do hĺbky 5 km. Je to zatiaľ najmohutnejší zdroj energie [2.2., 2.3.].

Najčastejšie využívaným médiom pre prenos geotermálnej energie z hĺbín Zeme sú termálne vody. Využívajú sa vo forme tepelnej energie na kúrenie, alebo na výrobu elektrickej energie v geotermálnych elektrárňach. Prvý geotermálny generátor elektrickej energie vyskúšal 4. júla 1904 Pietro Ginori Conti v osade Larderello, v Taliansku.

V súčasnosti krajina, ktorej hospodárstvo výrazne ťaží z geotermálnej energie je Island, aj keď najväčšie množstvo elektrární využívajúcich tento typ energie sa nachádza v Kalifornii USA. V roku 2008 geotermálna energia tvorila menej než 1 % svetovej výroby energie.

Geotermálna energia sa veľmi často využíva na výrobu elektrickej energie. Za posledné desaťročie vzrástol inštalovaný elektrický výkon v geotermálnych elektrárňach z 2000 MW na 5 830 MW, z toho v USA je inštalovaných 1 038 MW, v Taliansku 500 MW (1,5 % výroby elektriny v krajine). Potenciál tohto zdroja len v Taliansku dosahuje 5000 MW, čo odpovedá výkonu 5 atómových elektrární.

Inštalovaný výkon geotermálneho vykurovania, ktoré je najčastejším spôsobom využitia tejto energie, dosiahol na Islande 1096 MW. Technológia využívajúca geotermálnu energiu podlieha stálemu vývoju, hlavne v oblasti vývoja systémov ťažiacich teplú vodu z hĺbky viac ako 4000 metrov. Ceny energie z geotermálneho zdroja sú značne rozdielne, v závislosti na miestnych podmienkach. V niektorých regiónoch ovšem náklady na takto získanú elektrickú energiu sú porovnateľné s nákladmi na energiu z fosílnych palív. Podľa jedného údaju ceny sa pohybujú od 0,03 do 0,08 USD/kWh. Ceny tepelnej energie z geotermálnych zdrojov sa pohybujú v ešte širšom rozpätí, nakoľko tieto nezávisia nie len na charakteristike zdroja, ale aj na prítomnosti potenciálnych odberateľov v blízkom okolí.

Geotermálna energia má osobitné postavenie lebo je prakticky nevyčerateľná a je zaradovaná medzi obnoviteľné zdroje energie. Všetky ostatné energetické zdroje ako sú uhlie, ropa, plyn ale aj urán sú pri súčasnej úrovni spotreby vyčerateľné - z pohľadu existencie ľudstva na Zemi - v relatívne veľmi krátkej dobe. To zdôrazňuje odhad, podľa ktorého ľudstvo spotrebuje za jeden rok také množstvo fosílnych palív, aké príroda vyprodukovala za 1 milión rokov [2.1.-2.6.].

Literatúra:

- 2.1. Wright Ph.M.:Geothermal Energy – A Sustainable Resources of Enormous Potential,JOM,December 1998,s.38 – 40
- 2.2. White D.E.:Geothermal energy,Bull.Volc,XXIX ,1966
- 2.3 Aldrich M.J.,Laughlin A.W.,Gambill D.T.:Geothermal resources base of the world:a revision of the E.P.R.I.'s estimate,University of California,Los Alamos Scientific Laboratory,LA 8531,M.B., New Mexico ,U.S.A.
- 2.4. Cataldi R.,Sommaruga C.: Background ,present state and future prospects of geothermal development, Geothermics , vol.15,No. 3,1986 , s. 359-383
- 2.5. Gallup D.L.: Production engineering in geothermal technology:a Review, Geothermics , vol.38,2009, s. 326-334
- 2.6. Lund J.W.: Characteristics,Development and Utilization of Geothermal Resources,Geo-Heat Center Quarterly Bulletin,Vol.28,No.2,Geo-Heat Center,Klamath Falls,Or.

3. ČINITELE OVPLYVŇUJÚCE VLASTNOSTI ČERSTVÝCH A ZATVRDNUÝCH KOMPOZITNÝCH ZMESÍ V GEOTERMÁLNYCH VRTOCH

Okrem vlastností použitého spojiva a ďalších zložiek kompozitných zmesí, vlastnosti čerstvého a zatvrdnutého materiálu ovplyvňujú tieto činitele:

- Teplota a tlak v geotermálnom vrte vysoko prevyšujúce ich úroveň pri aplikácii kompozitných zmesí pre výrobu mált a betónov a pod. za bežných – normálnych podmienok,
- chemická agresivita geoterálnej vody ,
- z technologických dôvodov používanie pomerne vysokého pomeru dávok vody k množstvu spojiva (v/c) v zmesiach.

V záujme zaistenia požadovanej kvality materiálu kompozitných zmesí a jeho dlhodobej funkčnej životnosti je žiadúce navrhovať zloženie kompozitných zmesí schopnými eliminovať nežiadúce efekty uvádzaných činiteľov. Vzhľadom na komplexnosť uplatňujúcich sa faktorov ide o zložitú a náročnú úlohu.

3.1. ÚČINKY JEDNOTLIVÝCH ČINETELOV

3.1.1. Vplyv zvýšenej teploty prostredia

Kompozitné zmesi v geotermálnych vrtoch sú vystavené náročným až drsným podmienkam, predovšetkým pôsobeniu vysokej teploty až 400°C a tlaku a počas exploatácie vrtu aj prípadému účinku agresivity geotermálnych vôd [3.1., 3.2.].

Je známe, že významným faktorom kontrolujúcim rýchlosť hydratácie cementu, podobne ako každej chemickej reakcie, je teplota prostredia. Táto navyše ovplyvňuje aj druh a množstvo hydratáciou vytváraných hydratačných produktov cementu a tým aj významne vlastnosti zatvrdnutého cementového materiálu. Rýchlosť hydratácie cementu s teplotou významne rastie. Podľa vant'Hoffovho empirického pravidla pri zvýšení teploty o 10°C reakčná rýchlosť vzrastá 2 až 4 krát. Ďalší vzťah vyjadrujúci vplyv zvyšovania teploty prostredia na rýchlosť reakcie predstavuje Arrheniusova rovnica ako závislosť rýchlostnej konštanty reakcie K na absolútnej teplote prostredia T :

$$k=A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

kde A je konštanta , E_a je aktivačná energia , R je universálna plynová konštanta.

Vplyv zvyšovania teploty prostredia na rýchlosť hydratácie sa s časom mení. Je veľmi výrazný v počiatočnom štádiu hydratácie a postupne sa stlmuje v neskoršom období v porovnaní s rýchlosťou hydratácie cementu pri 20°C. Efekt zvyšovania teploty prostredia na rýchlosť hydratácie cementu a vytvárané hydratačné produkty je tiež významne závislý na druhu cementu, podmienený druhom a množstvom v cemente sa nachádzajúcich mineralogických zložiek. Relatívne najvýraznejší vplyv zvýšenia teploty prostredia sa prejavuje u cementov s vyšším obsahom dikalciumsilikátu β -C₂S a relatívne najslabší u cementov s vyšším obsahom aluminátovej fázy ako je trikalcialuminát C₃A a príbuzné fázy.

Prakticky významným prejavom zvýšenia rýchlosti hydratácie cementu vplyvom zvýšenia teploty prostredia je skrátenie doby tuhnutia a urýchlenie tvrdnutia čerstvých zmesí. Napr. pri portlandskom cemente sa zvýšenie teploty z 25°C na 200°C prejavilo skrátením doby tuhnutia zo 6 hodín na 4 hodiny [3.3.].

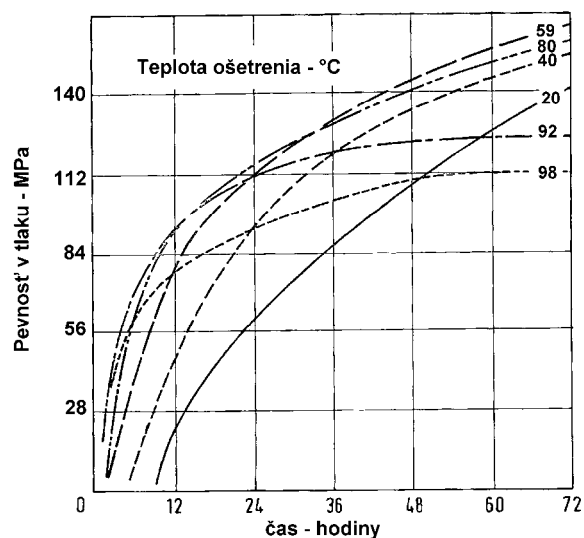
Vplyv zvyšovania teploty na rýchlosť tvrdnutia sa aj prakticky využíva vo výrobe betónov technológiou tzv. parenia pri teplote 100°C a autoklávovania za hydrotermálnych podmienok. Tieto sú dané zvýšenou teplotou nad 100°C a príslušným zvýšeným tlakom parovzdušného prostredia v autokláve.

Efekt parenia ilustrujú tieto výsledky[3.3.]:

Tab. 1 Pevnosť v tlaku betónu v závislosti na podmienkach tvrdnutia

Podmienky ošetrovania	Pevnosť v tlaku MPa
Parenie 100°C 4 hodiny 16 hodín 24 hodín	 11.8 18.4 20.9
Ošetrovanie pri rel. vlhkosti 95% a 18°C 1 deň 3 dní 7 dní 28 dní	 6.5 20.2 26.4 37.1

Závislosť pevnosti v tlaku na teplote ošetrovania malty ilustruje aj Obr. 2.



Obr. 2 Vývoj pevnosti v tlaku cementového kompozitu v závislosti na teplote ošetrovania

Významnou skutočnosťou, ktorú spôsobuje vplyv zvýšených teplôt, je zásadná zmena druhu a vlastností zložky významnej pre pevnosť cementových kompozitov kalcium - silikatového gélu C – S – H.

Portlandský cement je v podstate vápenno-kremičitý materiál. Prevládajúcimi zložkami sú trikalciúmsilikát C₃S a dikalciúmsilikát C₂S. Po pridaní vody tieto silikáty hydratujú za tvorby kalciumsilikát hydrátu – C-S-H gélu poskytujúceho potrebnú pevnosť a rozmerovú stabilitu materiálu. Za normálnych podmienok hydratácia pokračuje a pevnosť sa

zvyšuje ešte rok aj viac. Potom pevnosť býva temer konštantná za absencie externálnych škodlivých vplyvov a účinkov.

C-S-H gél je vynikajúce spojivo do 110°C. Pri vyšších teplotách pevnosť stráca a jeho priepustnosť sa zvyšuje, mení sa na α -dikalciumsilikáthydrát α -C₂SH [3.4.]. Tento vykazuje slabú pórovitú štruktúru. Významná strata pevnosti sa prejavuje už ca za mesiac pôsobenia zvýšenej teploty prostredia [3.5.]. Vyvolaný jav zníženia pevnosti a zvýšenia vodopriepustnosti spočíva na kryštalizácii α -dikalciumsilikáthydrátu a s ňou spojeným znižovaním objemu tuhej fázy v systéme [3.6.]. Nepriaznivé efekty tejto zmeny tobermoritu na α -dikalciumsilikáthydrát možno eliminovať pridaním materiálu bohatého na kremík a úpravou pomeru CaO/SiO₂ na hodnotu 1 a nižšie [3.7.]. Potom aj pri zvýšenej teplote prostredia sa vytvára a zostáva ako hydratačný produkt v systéme tobermorit, nositeľ stálej pevnosti [3.8, 3.9.,3.10,3.11.]. Pri teplotách prostredia nad 150°C môže však dochádzať k ďalšej neželateľnej konverzii tobermoritu na kalciumsilikáthydrát xonotlit s obdobnými príčinami a efektami ako pri konverzii produkujúcej α -dikalciumsilikáthydrát. Efekty konverzie na xonotlit je možné zabrániť substitúciou hlinikom [3.12.].

V oboch prípadoch ako prostriedok eliminácie negatívnych dôsledkov pre vlastnosti cementových kompozitov je použitie aluminosilikátových materiálov prírodného pôvodu alebo aluminosilikátových priemyselných odpadov.

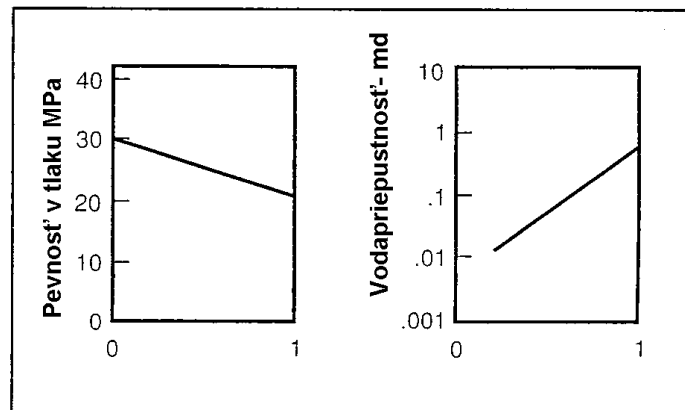
Efekt takejto eliminácie ukazuje porovnanie obrázkov 3 a 4 znázorňujúcich vývoj pevnosti v tlaku a vodopriepustnosti u kaší z portlandského cementu a pre geotermálne účely určeného API cementu G s prímiesou mletého kremičitého piesku tvrdnúcich pri teplote 230°C. Ako vidieť, kaša z portlandského cementu vykazovala počas 1 mesiaca tvrdnutia trvalý pokles pevnosti v tlaku a trvalý rast vodopriepustnosti ako dôsledok konverzie tobermoritu na α -dikalciumsilikáthydrát. Naproti tomu kaša cementu G vykazovala počas doby 24 mesiacov tvrdnutia pri teplote 230°C trvalý rast pevnosti v tlaku a len veľmi mierny nárast vodopriepustnosti zrejme vďaka prímiesi mletého kremeňa zabraňujúcej uvedenej konverzii [3.13.].

3.1.2. Vplyv tlaku prostredia

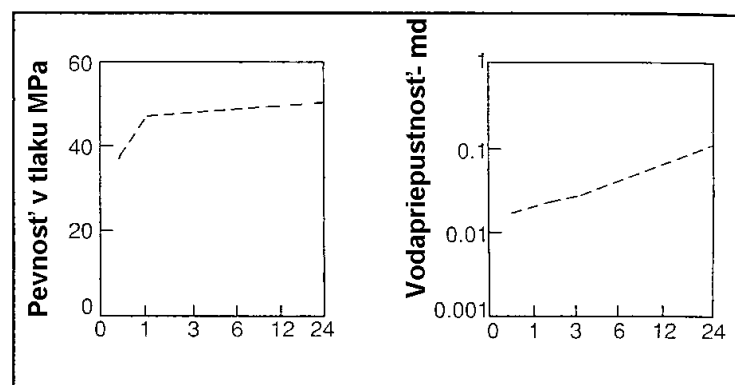
Vysoká teplota v geotermálnych vrtoch umožňuje prítomnosť vodného parovzdušného prostredia zodpovedajúcej teploty a zákonite aj vysokého tlaku. Tento je daný známou závislosťou tlaku pár vody na teplote. Hodnoty tlaku vodnej pary v závislosti na teplote sú uvedené v Tab. 2.

Tab. 2. Tlak vodnej pary v závislosti na teplote [3.17.]

Teplota °C	Tlak MPa
100	0,1013
150	0,4762
200	1,550
250	3,976
300	8,588
350	16,529
373.946	22,064



Obr. 3 Pevnosť v tlaku a vodopriepustnosť kaše z portlandského cementu tvrdnúca 1 mesiac pri teplote 230 °C



Obr. 4 Pevnosť v tlaku a vodopriepustnosť kaše z API cementu triedy G s prísadou mletého kremeňa tvrdnúca 24 mesiacov pri teplote 230 °C

Výsledkom zvyšovania teploty a tlaku môže byť kritický stav vody, tak ako to ukazuje Obr. 5, kedy sa vlastnosti plynu a kvapaliny navzájom približujú a rezultujú v kritickom bode, danom teplotou 373,946°C a tlakom 22,064 MPa v jednej fáze–v homogénnej superkritickej tekutine.

Superkritická tekutina sa vyznačuje zvýšenou schopnosťou prenikať do pórovej štruktúry tuhých látok, čo môže byť v prospech ich vlastností, ale aj v neprospech, ak sa jedná o možnosť deštruktívnych či agresívnych účinkov. Preto možno počítať so zvýšeným ohrozením trvanlivosti kompozitných zmesí aplikovaných v geotermálnych vrtoch vykazujúcich prítomnosť superkritickej tekutiny [3.17.-3.23.].

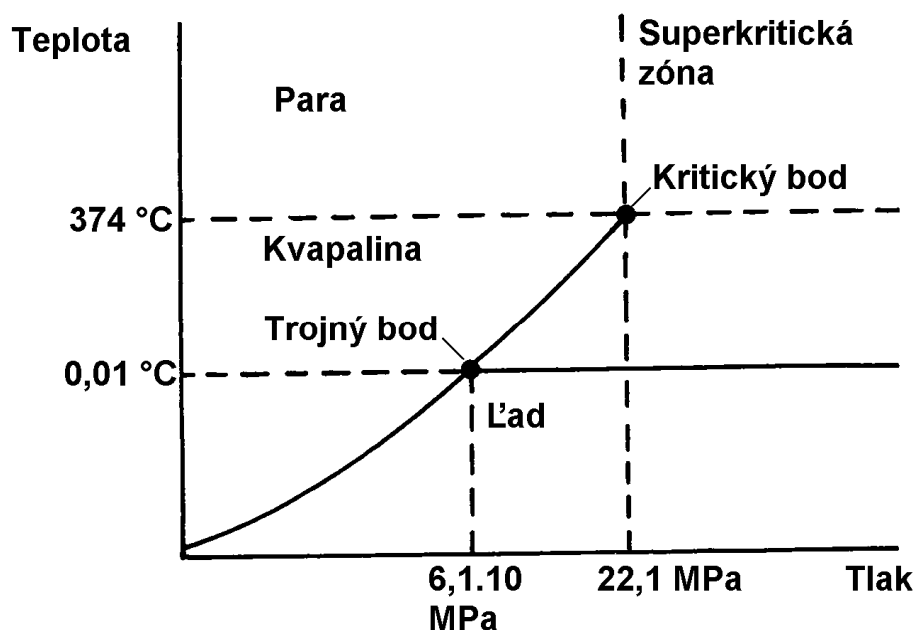
Hodnoty vysokej teploty a tlaku reprezentujú tzv. hydrotermálne podmienky, ktorých pozitívny urýchľujúci vplyv na hydratáciu a tvrdnutie cementových kompozitov sa využíva v praxi v technologickom procese výroby betónov tzv. autoklavovaním. Vzhľadom na túto možnosť zatvrdnuté kompozitné zmesi aplikované vo vrtoch predstavujú v podstate obdobu cementových kompozitov vyrobených autoklavovaním. Táto okolnosť poskytuje možnosť využiť rozsiahle poznatky z oblasti technológie výroby betónov autoklavovaním pri navrhovaní kompozitných zmesí.

O účinku vplyvu samotného tlaku prostredia na rýchlosť hydratácie a tvrdnutie cementu je v odbornej literatúre málo údajov. Uvádza sa, že tlak zvyšuje dôkladnosť styku medzi vodou a časticami cementu za zníženia doby tuhnutia a zvýšenia pevnosti cementu [3.23.]. Tento názor podporuje poznatok, podľa ktorého vykazuje kombinácia teplota-tlak vyššiu účinnosť u zmesí s vyššou dávkou vody – polotekutých a redších. Tiež sa uvádza, že tlak prostredia nemá vplyv na druh vznikajúcich hydratačných produktov, ktoré sú identické s tými vytváranými za atmosférického tlaku [3.24.].

Význam vplyvu tlaku prostredia ako činiteľa rýchlosti hydratácie sa zdá byť oproti teplote menej významný a nejednoznačný. Treba však zobrať do úvahy skutočnosť, že zvýšený tlak prostredia predstavuje zásadného a bezpodmienečne nevyhnutého činiteľa pri hydrotermálnom tvrdnutí cementu, bez ktorého by tento proces vôbec nebol možný. Tento význam spočíva na účinku tlaku zabráňujúcom odparovaniu vody zo systému a tým aj na umožnení vlastného procesu hydratácie a tvrdnutia cementu za vysokých teplôt. Tento významný a principiálny efekt tlaku v prostredí s vysokou teplotou pre možnosť hydratácie a tvrdnutia cementu býva všeobecne opomínaný.

3.1.3. Vplyv vodného súčiniteľa

Kompozitné zmesi určené pre geotermálne účely z technologických dôvodov ich aplikácie vo vrtoch nutne sú systémy s pomerne vysokou hodnotou pomeru zámesovej vody k použitej dávke spojiva, resp. vysokými hodnotami vodného súčiniteľa (v/c). Ide o hodnoty spravidla medzi v/c 0.6 – 0.8. Sú to hodnoty, ktoré značne prekračujú hodnoty v/c 0.25–0.50 bežne používané v technológii betónov a príbuzných materiálov. Hodnota použitého pomeru v/c má veľmi výrazný vplyv na rýchlosť hydratácie a tvrdnutia cementu a následne na úroveň kvality úžitkových vlastností zatvrdnutého materiálu



Obr. 5 Fázový diagram vody

Závislosť úžitkových vlastností betónu a iných cementových kompozitov na hodnote pomeru v/c je dobre známa. Tiež skutočnosť, že ich trvanlivosť a ďalšie úžitkové vlastnosti sa zvyšujú, keď je hodnota pomeru v/c znižovaná a opačný efekt, keď je hodnota vodného súčiniteľa zvyšovaná [3.25., 3.26., 3.27., 3.28].

Experimentálne výsledky ukázali, že vyšší pomer v/c vedie k vyššej rýchlosti hydratácie v strednej dobe hydratácie, ale len malý efekt na rýchlosť hydratácie v jej počiatocnom štádiu. Tiež sa zistil sprievodný efekt ovplyvnenia použitým pomerom v/c veľkosti a tvaru vytváraných hydratačných produktov cementu a tým aj kvality pórovej štruktúry, od ktorej je úroveň úžitkových vlastností materiálu bezprostredne závislá [3.29.].

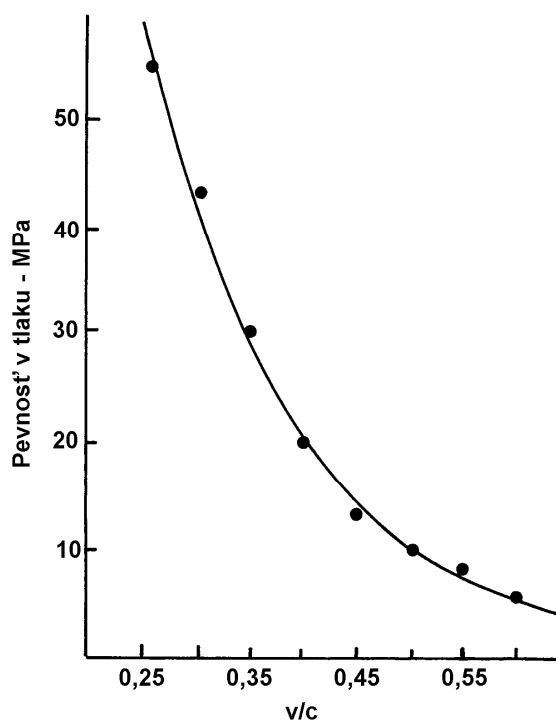
Dôsledky použitia rôznych hodnôt pomeru v/c pre vlastnosti cementových kompozitov ilustrujú Obr. 6, 7, 8 a 9.

Nutným dôsledkom použitia vysokých hodnôt pomeru v/c u kompozitných zmesí bude, že zatvrdnuté zmesi budú vykazovať nižšie hodnoty pevností, objemovej hmotnosti a vyššiu pórovitosť a potenciálne nižšiu odolnosť proti agresívnym účinkom – oproti cementovým kompozitom pripraveným s bežnými hodnotami pomeru v/c. Táto negatívna bilancia u geopolymérnych kompozitných zmesí môže byť aspoň čiastočne eliminovaná účinkom vysokej teploty v geotermálnych vrtoch prispievajúca opačným - vlastnosti zatvrdnutých kompozitných zmesí od určitej miery vylepšujúcim účinkom.

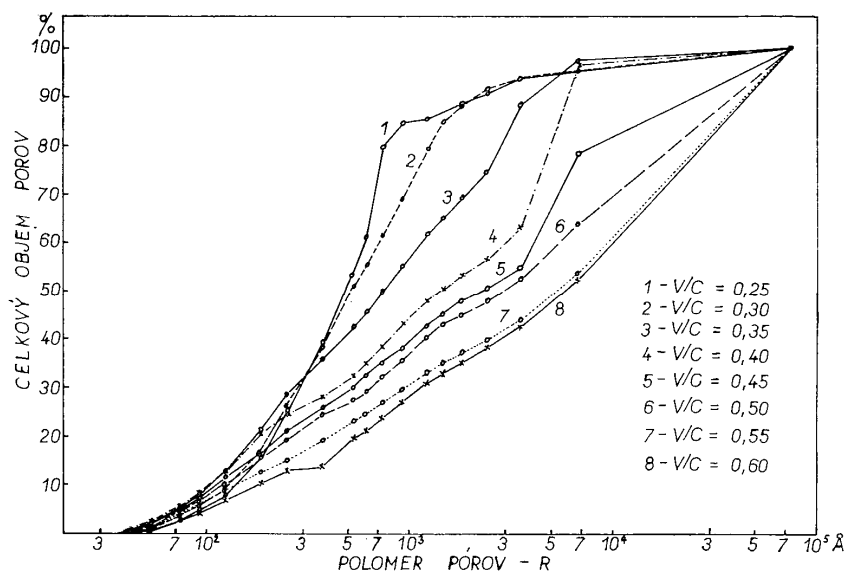
3.1.4. Vplyv chemickej agresivity prostredia

Geotermálne vody popri vysokej teplote vykazujú rôzne chemické zloženie. Toto zloženie býva blízke chemickému zloženiu okolitej horniny. Geotermálne vody spravidla obsahujú 1 až 5% rozpustných solí, výnimočne až 30 % [3.29.,3.30.,3.31].

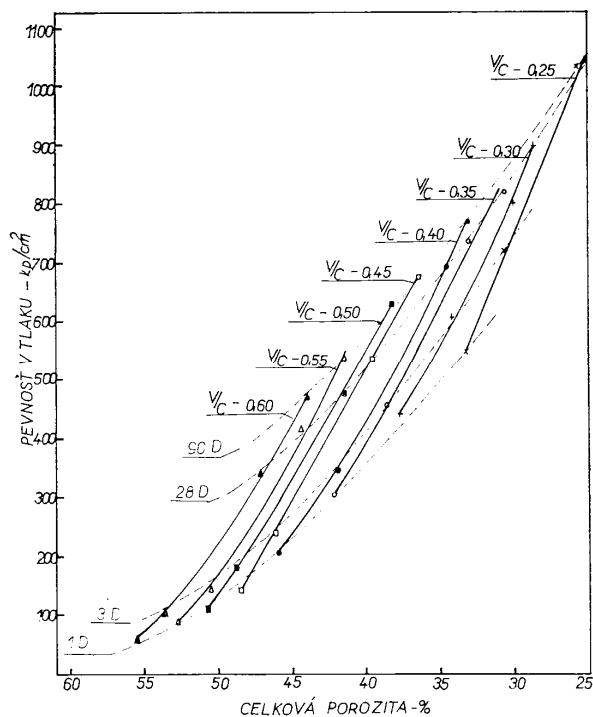
Prítomnosť týchto zložiek je výsledkom interakcie voda – hornina, napr.:



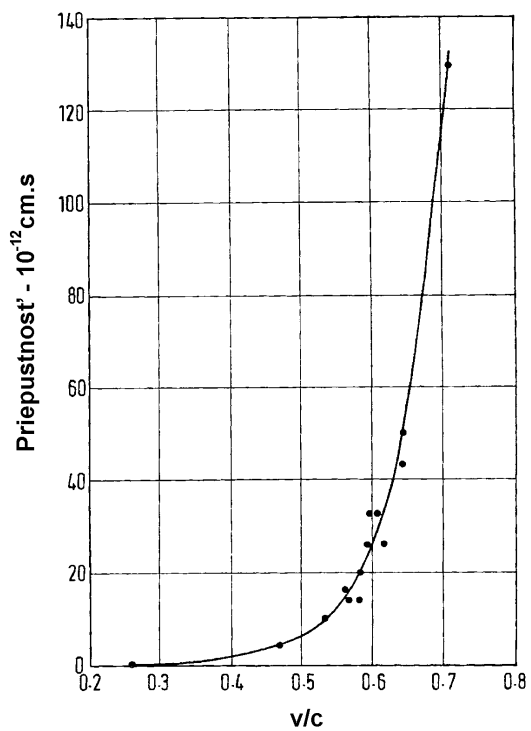
Obr. 6 Závislosť pevnosti v tlaku cementovej kaše na hodnote pomeru v/c cementovej kaše po 1 dni tvrdenia



Obr. 7 Krivky rozdelenia veľkosti pórov v závislosti na použítom pomere v/c, cementová kaša po 1 dni tvrdenia



Obr. 8 Závislosť pevnosti v tlaku cementovej kaše po 1 dni tvrdnutia na celkovej pórovitosti v závislosti na použitých hodnotách pomeru v/c



Obr. 9 Závislosť vodopriepustnosti zatvrdnutej cementovej kaše na použitom pomere v/c

Špecifickým činiteľom vo vrtoch sa javí možnosť kontaktu kompozitných zmesí so superkritickými agresívnymi tekutinami. Vzhľadom na ich možnú veľmi nízku viskozitu a vysokú schopnosť penetrácie do pórovej štruktúry tuhých látok predstavujú zvýšené nebezpečie chemického ataku.

Degradačné efekty a účinky chemického ataku na cementový kompozit sú závislé na druhu pôsobiaceho agresívneho roztoku. V zásade sú možné tri typy korózie [3.37.3.39]:

Vyluhujúca korózia založená na rozklade hydratačných produktov cementu s následnou stratou materiálu, zvyšovaním pórovitosti a plynulým poklesom pevnostných parametrov cementového kompozitu – pevností a modulu pružnosti. (Obr. 10). V konečnom dôsledku úplnou desintegráciou materiálu za produkcie kremičitého a železito-hlinitého gélu ako konečnými produktami ataku. Týmto spôsobom pôsobia na cementový kompozit kyslé roztoky. V prípade geotermálnych vôd prichádza do úvahy ako kyslé prostredie hlavne voda s agresívnym CO_2 [3.31-3.36].

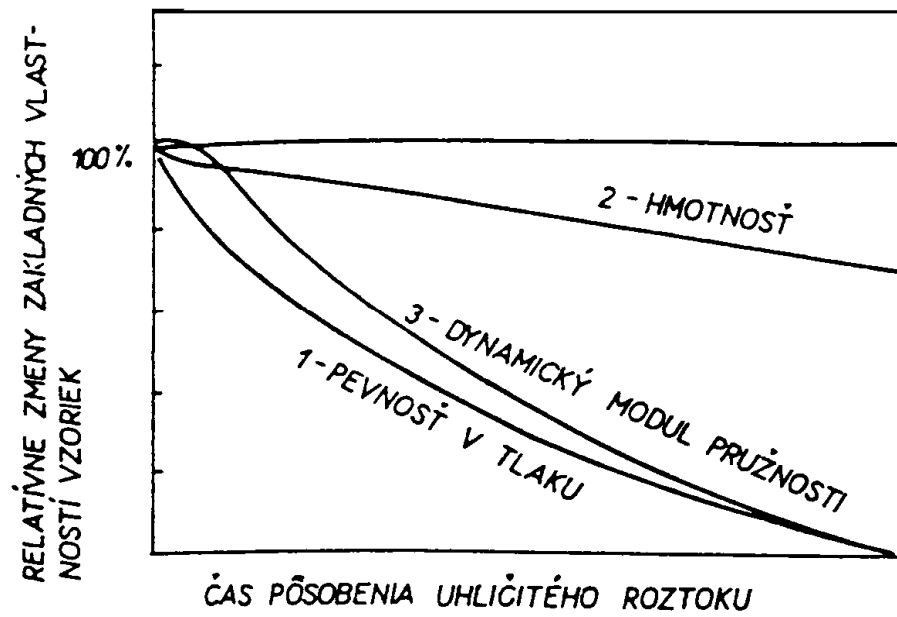
Expanzívna korózia je založená na tvorbe objemného reakačného produktu etringitu reakciou síranových iónov s kalciumalumináthydrátmi v cemente. Ďalej na postupnom narastaní ťahového napätia, ako dôsledok hromadenia reakčného produktu a rozpínanie materiálu, a po prekročení ťahovej pevnosti tvorba a rozvoj trhlin, v krajnom prípade až rozpad atakovaného materiálu. Účinok síranového roztoku na pevnosť v tlaku a rozpínanie cementového kompozitu ilustruje Obr. 11 a 12.

Síranovú odolnosť cementových kompozitov je možné zvýšiť použitím cementov s nízkym obsahom C_3A alebo pomocou zníženia obsahu tejto zložky v cemente pridaním do cementu alebo betónovej zmesi prímiesi ako sú popolček, kremičitý úlet, dacitový tuf a ďalšie obdobné materiály prírodného pôvodu alebo odpadné priemyselné látky.

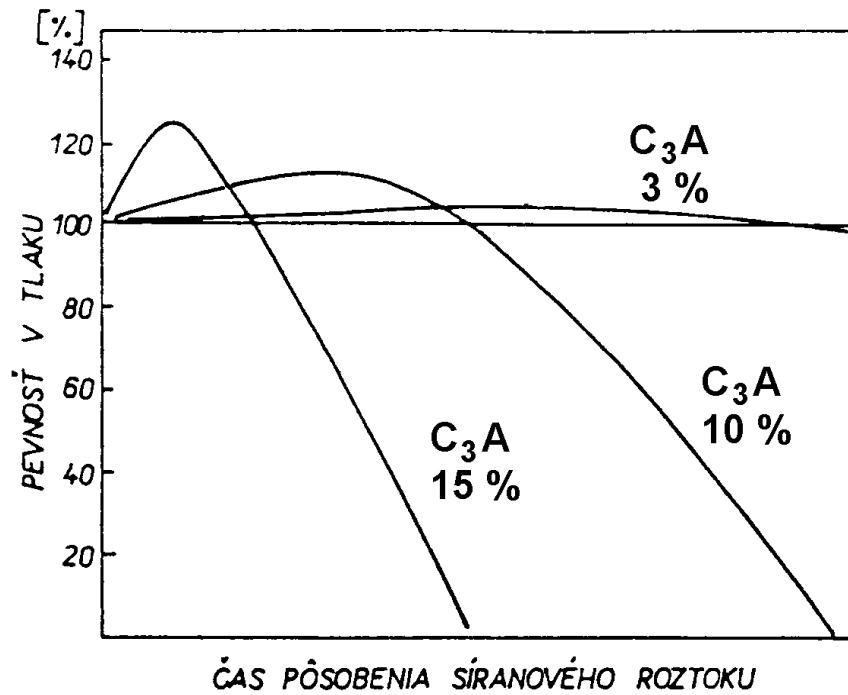
Kombinácia oboch typov korózie nastáva pri pôsobení roztokov obsahujúcich kombináciu agresívnych zložiek. To je častý prípad geotermálnych vôd. Vzhľadom na ich zloženie možno očakávať, že prakticky vždy sa bude jednať o kombinovaný typ korózie.

Prítomnosť agresívneho CO_2 v síranovom roztoku spôsobuje, že okrem síranovej korózie sa začína prejavovať aj typická uhličitá korózia, ktorá sa so zvyšovaním koncentrácie agresívneho CO_2 postupne stáva prevládajúcim typom korózie. Zvyšovanie koncentrácie agresívneho CO_2 sa javí ako faktor zrýchľujúci proces korózie za účinku kombinovaného síranovo-uhličitého roztoku. Súčasne sa preukázalo zvýšenie rýchlosti korózie vyvolanej síranovo-uhličitým roztokom pri zvýšení pomeru v/c z hodnoty 0,25 až na 0,6 ako dôsledok zvýšenej pórovitosti a nasiakavosti. Prítomnosť chloridových iónov v síranových roztokoch zapríčiňuje zvýšenie ich agresivity zintenzívnením síranovej korózie, najmä za prítomnosti Mg^{2+} iónov [3.37-3.39]. Jedná sa o činiteľov a účinky veľmi aktuálne pre zatvrdnutý materiál kompozitných zmesí v geotermálnych vrtoch.

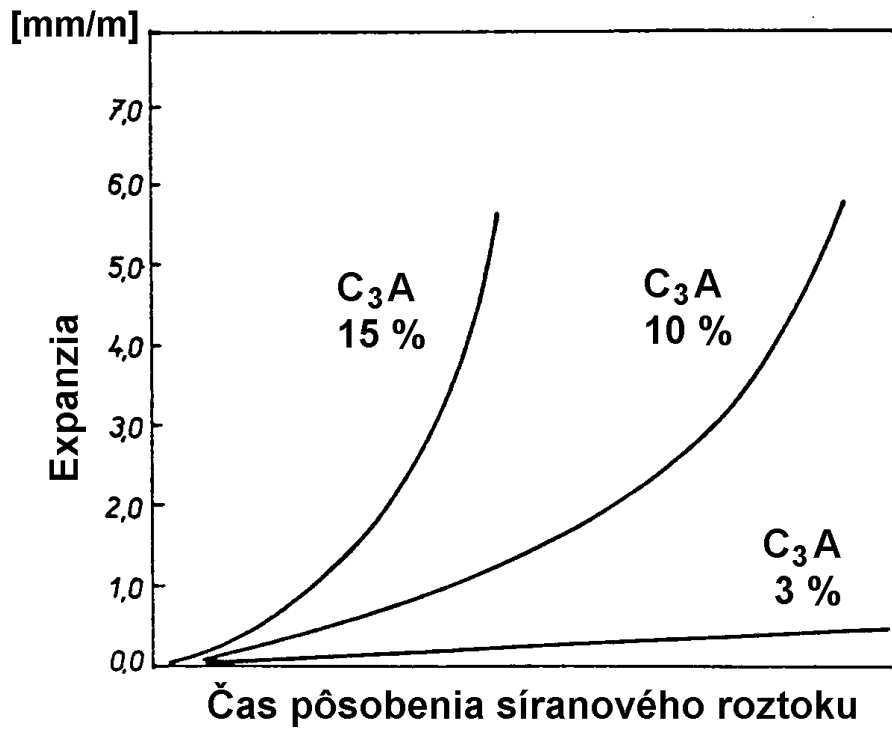
Je potrebné poukázať na fakt, že rozsah poznatkov o procesoch korózie kompozitných zmesí aplikovaných vo vrtoch, ich koróznej odolnosti, ako aj agresivite geotermálnych vôd a jej charaktere sú veľmi obmedzené a ďaleko zaostáva za obdobnou oblasťou týkajúcej sa bežných betónov.



Obr. 10 Relativné zmeny fyzikálno-mechanických vlastností cementového kompozitu vystaveného pôsobeniu roztoku s agresívnym CO_2



Obr. 11 Relatívny pokles pevnosti v tlaku cementového kompozitu v závislosti na dobe pôsobenia síranového roztoku a obsahu C_3A v použitom cemente



Obr. 12 Rozpínanie cementového kompozitu v závislosti na dobe pôsobenia síranového roztoku a obsahu C₃A v použitom cemente

Literatúra :

- 3.1. M. Berra, F. Fabbri, M. Facoetti, A. Norism M. Pezzuoli, R. Ricciardulli, G. Romano, B. Tarquini: Behaviour of a cementing hydraulic binder under severe geothermal conditions, *Geothermics*, vol. 17, no. 5/6, 1988, s. :785-813
- 3.2. E.B. Nelson, L.H. Eilers, G.L. Kalousek: Formation and behaviour of calcium silicate
- 3.3. D.F. Orchard: *Concrete Technology. Vol. 1, Properties of materials*, Applied Science Publishers LTD, London, šrd edition, 1973
- 3.4. N. Gaurina, D. Medimurec, D. Matanovič, G. Krklec: Cement slurries for geothermal wells cementing, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, Vol. 6, 1994, Zagreb 1994
- 3.5. G.O.Guman, R.C.Elis: *Cementing Handbook*, Gulf Publishing CO, Houston, 1977
- 3.6. N. Meller, Ch. Hall, K. Kyritsis, G. Giriant: Synthesis of cement based Ca-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CASH) hydroceramics at 200 and 250°C: Ex-situ and in- situ diffraction, *Cement and Concrete Research*, vol 37, 2007, s.823-833
- 3.7. H.F. Taylor: The calcium silicate hydrates, in: H.F.W. Taylor (ed) *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London, 1964, s. 168-232
- 3.8. K. Luke: Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates of 180°C, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, s. 1725-1732
- 3.9. A.C.Jupe, A.P. Wilkinson, K. Luke, G.P. Funkhouser: Class H cement hydration at 180°C and high pressure in the presence of added silica, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 2008, s.660-666
- 3.10. G.L. Kalousek, A.F. Prebs: Crystal chemistry of hydrous calcium silicates. III. Morphology and other properties of tobermorite and related phases. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, 1958, s.124-132
- 3.11. S.O. Oyeferobi, D.M. Roy: Hydrothermal studies of type G cement – β -quartz mixes, *Cement and Concrete Research*, vol. 6, 1976, s. 803-810
- 3.12. M. Tsuji, S. Komarneni, P. Malla: Substituted tobermorites: ²⁷Al and ²⁹Si MASN MR, cation exchange and water sorption studies, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, 1991, s. 274-279
- 3.13. E.B.Nelson: *Well cementing*, Elsevier, Amsterdam, 1990
- 3.14. E.B.Nelson, L.H. Eilers: Cementing steamflood and fireflood. *Wels-Slurry Design*, *Jour. Can. Petr. Tech.*, 1985, s.58-63
- 3.15. R.S. Rostacy, R. Weiss, G. Wiedebmann: Changens of pore structure of cement mortar due to temperature, *Cement and Concrete Research*, vol. 10, 1980, s. 157-164
- 3.16. Y.F. Fu, Y.L.Wong, C.S.Poon C.A.Tang, P.Lin: Experimental study of micro/macro crack development and stress-strain relations of cement-based composite materials at elevated temperatures, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, s.789-797
- 3.17. C.R. Nave: *Hyper Physics*, Department of Physics and Astronomy, Georgia State University, 2005
- 3.18. D.F. Orchard: *Concrete technology, properties of materials*, vol. 1, 3rd edition, Applied Science Publishers LTD, Barking. UK, 1973

- 3.19. V. Živica Štúdium kombinácie vybraných fyzikálne, fyzikálno-chemicky a chemicky pôsobiacich zásahov na kinetiku hydratácie portlandských cementov a charakter zatvrdnutej cementovej kaše, Záverečná správa, ÚSTARCH, Bratislava 1975
- 3.20. D.D.Onan: Effects of supercritical carbon dioxide on well cements, Permian Basic Oil and Gas Recovery Conference, 8-9 March, 1989, Midland Texas. SPE Paper 12593
- 3.21. R. Jones, L. Tinglez: In: Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids: Chemistry and Materials, Nottingham, June 1999, edited by M. Poliakoff, M.W. George, S.M. Howdle, s. 65
- 3.22. R.W. Shaw, B.B. Thomas, A.C. Antony, E.A. Charles, E.U. Franck, Supercritical water-a medium for chemistry, Chem. Eng. News, 1991, s. 23-26
- 3.23. N.R. Short, P. Purnell: Preliminary investigations into supercritical carbonation of cementpastes, Journal of Material Science, vol. 36, 2001, s. 35-41
- 3.24. J. Schulze: Influence of water-cement ratio and cement content of the properties of polymer modified mortars, Cement and Concrete Research, vol. 29, 1999, s. 909-915
- 3.25. T.S. Naragaj T.S Zahida Banu: Generalization od abrás law. Cement and Concrete Research, vol. 26, no.6, 1996, s. 933-942
- 3.26. G. Appa Rao: Role of water-binder ratio on teh strength development in mortars incorporated wit silica fume. Cement and Concrere Research vol. 31, 2001, s.443-447
- 3.27. V.Danielson: Heat of hydration of cement as affected by water-cement Paper-IV.57, Proc. of the 4th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Washington DC, USA, 1962, s. 519-526
- 3.28. A.P.W. Holde: Geothermal waters: a source of energy and metals, XIII-Water-A-Geothermal-4, Department of Earth Science, University of Waikato
- 3.29. G. Culver, Drilling and Well Construction, Chapter 6, Geothermal direct use engineering and design Guidebook, This Edition, Geo-Heat Center, Oregon Institute of Technology, Klamath Fals, OR, 1998
- 3.30. N.B. Milestone, T. Sugama, L.E. Kukacka, N.R. Cerciello: Carbonatation of geothermal groyts – Part I: CO₂ attack at 150°C, Cement and Concrete Research, vol.16, 1986, s.941-950
- 3.31. T. Sugama, N.R. Carciello: Carbonation of hydrothermally treated phosphate-bonded calcium aluminate cements, Cement and Concrete Research, vol. 22, 1992, s.783-792
- 3.32. T. Sugama, N.R. Carciello: Carbonation of calcium phosphate cements after long-term exposure to Na₂CO₃ – laden water, Cement and Concrete Research, vol. 23, 1993, s.1409-1417
- 3.33. B. Kutcho, B. Strazivar, D. Dzombak, G.V. Lowry, N. Sthaulow: Degradation of well cement by CO₂ undere geologic sequestration conditions, Environ. Sci. Technol., vol. 41, 2007, s. 4787-4792
- 3.34. B. Kutcho, B. Strazivar, N. Shuerta, G.V. Lowry, D. Dzombak N. Sthaulow: CO₂ reaction with hydrated class H well cement under geologic sequestration conditions: Effects of flyash admixtures, Environ. Sci. Technol., vol. 43, 2009, s. 3947-3952
- 3.35. V. Živica, A. Bajza: Acid attack of cement based materials – a review. Part 1. Principle of acidic attack. Construction and Building Materials, vol. 15, 2001, s.331-340

- 3.36. V. Živica, A. Bajza: Acidic attack of cement-based materials- a review. Part 2. Factors of rate of acidic attack and prospective measures, *Construction and Building Materials*, vol. 16, 2002, s.215-222
- 3.37. T. Borec: Prešetrenie súčasného pôsobenia síranovej a uhličitej korózie na chemizmus, mechanizmus a kinetiku korozívnych procesov v cementovom kameni štandardného typu. Záverečná správa čiastkovej témy H-0-26-48/6.1.5, Ústav stavebníctva a architektúry SAV, Bratislava 1971
- 3.38. Ľ. Sabadoš: Vplyv zmeny vodného súčiniteľa na porozitu cementového kameňa, malty a betónu na kinetiku ich koróziu síranovými a uhličitými vodami, Záverečná správa čiastkovej témy H-0-26-48/6.1.6, Ústav stavebníctva a architektúry SAV, Bratislava 1971
- 3.39. V. Živica: Stanovenie vplyvu súčasne prítomných Mg^{2+} a Cl^{-} iónov ako aj alkalických karbonátov a hydrogénkarbonátov na chemizmus a kinetiku pôsobenia síranových a uhličitých vôd, Záverečná správa čiastkovej témy H-0-26-48/6.1.4, Ústav stavebníctva a architektúry SAV, Bratislava 1971

4. ZLOŽKY, ZLOŽENIE A VLASTNOSTI GEOTERMÁLNYCH KOMPOZITNÝCH ZMESÍ

Počas aplikácie kompozitných zmesí na steny vrtu a exploatacie sú na ich vlastnosti kladené tieto požiadavky:

Pri čerstvých zmesiach – nízka viskozita zodpovedajúca polotekutému až tekutému stavu a vyhovujúce spracovateľnosť podľa vyhovujúca teplotným podmienkam v danej hĺbke vrtu a požiadavkam použitého technologického zariadenia pre aplikáciu zmesí a dostatočná priľnavosť čerstvej zmesi na podkladový horninový materiál. U tvrdnúceho a zatvrdnutého materiálu kompozitných zmesí rýchly nárast pevností v tlaku a v ťahu, rozmerová stabilita, nízka vodopriepustnosť a protikorózna odolnosť, zodpovedajúca predpokladanej funkčnej životnosti geotermálnej konštrukcie.

Možnosť vyhovieť týmto náročným požiadavkám poskytuje skutočnosť, že vlastnosti cementových kompozitov, akými sú aj predmetné zmesi, je možné cieľavedome upravovať a riadiť účelnou voľbou vstupných technologických parametrov.

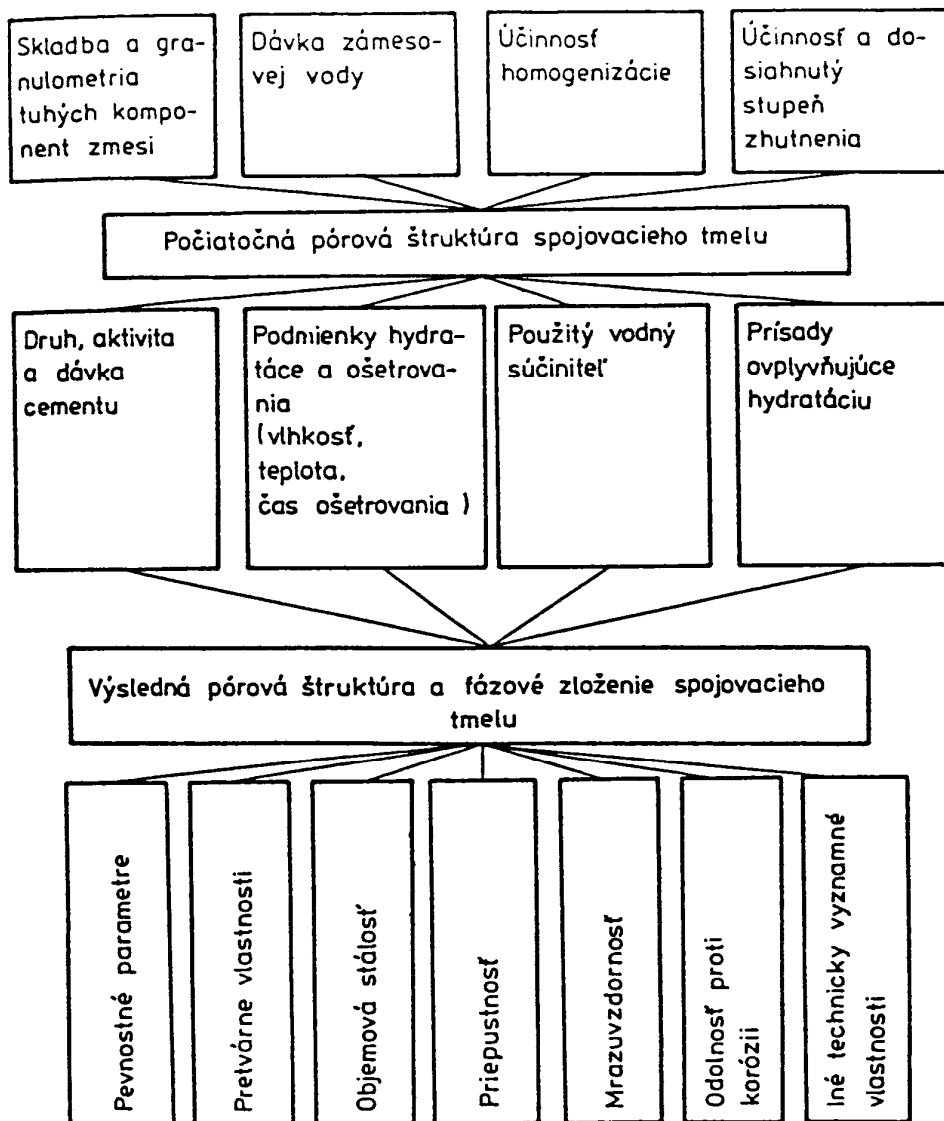
Táto možnosť je založená navzájomnom vzťahu medzi jednotlivými technologickými parametrami a výslednými úžitkovými vlastnosťami cementových kompozitov. Schématicky sú znázornené na Obr. 13.

Ako vidieť, jedná sa o zložité závislosti a ich vzájomnú zložitú podmienenosť. Ako ukazuje Obr. 14 táto zložitosť sa prenáša a zachováva aj u činiteľov ovplyvňujúcich pevnostné parametre (pevnosti v tlaku, v ťahu a modul pružnosti).

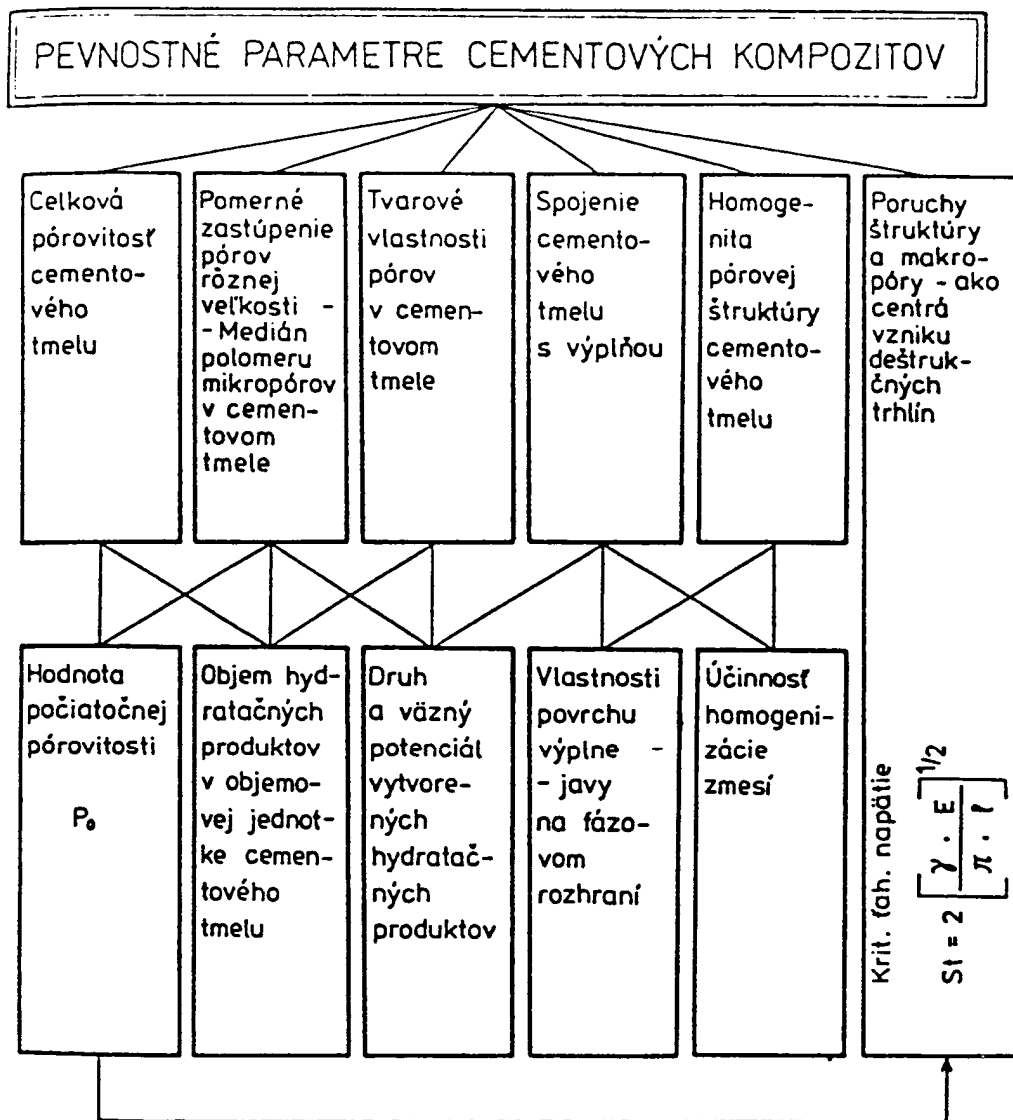
Cementové kompozity z hľadiska technológie ich výroby, ale aj z hľadiska závislosti úrovne úžitkových vlastností cementových kompozitov predstavujú veľmi zložité systémy, čo zapríčiňuje náročnosť vypracovania návrhov zloženie východiskových zmesí tak, aby sa dosiahli požadované vlastnosti vyrábaného cementového materiálu. Podmienky vo vrte túto náročnosť ešte významne zvyšujú.

Z technologických parametrov uvádzaných v schéme pre dosiahnutie požadovaných vlastností geotermálnych kompozitných zmesí prichádzajú do úvahy tieto:

1. Zložky a zloženie kompozitných zmesí – druh cementu, prímеси, ich granulometria, prísady a pod. Poskytuje možnosti získať materiál požadovaných vlastností. Preto tento technologický parameter zaujíma výsostne popredné miesto, ktorému je potrebné pri voľbe a návrhu zloženia zmesí venovať prvoradú pozornosť.
2. Manipulácia s dávkou vody do zmesi je významne obmedzená požiadavkou na jej polotekutosť či tekutosť. Tejto požiadavke zodpovedá hodnota pomeru v/c približne 0,60 a vyššie. Dodržanie požiadavky na vysoké hodnoty pomeru v/c predstavuje nepriaznivú okolnosť pre vývoj pevností a ďalších vlastností materiálu.
3. Podmienky hydratácie a tvrdnutia sú dané podmienkami vo vrte a samozrejme nie je možné s nimi manipulovať a ich upravovať. Vysoká teplota a tlak, ako aj vodné prostredie vo vrte však predstavujú priaznivo pôsobiacich činiteľov na vývoj vlastností kompozitných zmesí a ich stabilitu počas exploatacie vrtu.
4. Absencia možnosti zhutnenia materiálu kompozitných zmesí naneseného na steny vrtu vylučuje tohto zásahu na vývoj vlastností tvrdnúcich zmesí



Obr. 13 Schéma závislosti úžitkových vlastností cementových kompozitov na technologických parametroch



Obr.14 Schéma činiteľov ovplyvňujúcich pevnostné parametre cementového kompozitu

4.1. Zloženie geotermálnych kompozitných zmesí

Navrhnuť zloženie kompozitných zmesí pre geotermálny vrt je komplexná úloha, ktorá vyžaduje starostlivú voľbu cementu a ďalších zložiek. Zloženie zmesí má umožniť efektívnu aplikáciu čerstvej zmesi na steny vrtu, kým zatvrdnutá zmes by mala zaistiť životnosť technickej konštrukcie vrtu [4.1.]. Materiál zatvrdnutej zmesi by mal vzhľadom na trvalo vysokú teplotu a agresivitu prostredia vo vrte vykazovať hydrotermálnu stabilitu a koróznú odolnosť. Ide o kyslé prostredie obohatené CO_2 ($>40.000 \text{ ppm CO}_2$) s teplotou nad 300°C . Odolnosť cementov a ich voľba je veľmi významná, lebo na nej závisí možné poškodenie materiálu [4.2].

4.1.1. Cementy

4.1.1.1. Portlandské cementy

Pre geotermálne účely sa obvykle používajú rovnaké cementy ako pre vrty určené pre ťažbu ropy a zemného plynu. Pre tieto účely sú známe a používané cementy American Petroleum Institute (API) s nastavenými vlastnosťami pre tieto účely.

Cement API Class A a cement API Class B zodpovedajú bežným portlandským cementom. Tieto cementy sú vhodné pre hĺbky do 1800 m, bez zvláštnych požiadaviek. Cement API Class A zodpovedá cementu Type I podľa ASTM a cement API Class B cementu Type II [4.3, 4.4].

Cement API Class C je cement s vysokými počiatočnými pevnosťami do hĺbky 1 800 m, mierne až silno síranovzdorný. Je podobný cementu Type III podľa ASTM.

Cementy API Class G a API Class H sú vhodné do hĺbky 2500 m, môžu byť modifikované urýchľovacími a spomaľovacími prísadami – podľa teplotných podmienok. Zodpovedajú cementu Type IV podľa ASTM, sú stredne až silno síranovzdorné.

Cementy API Class D a API Class F sú cementy so spomaleným tuhnutím za použitia organických spomaľovačov, najčastejšie ligninového typu [4.3, 4.4.].

Ako už bolo uvedené pre ich tepletnú neodolnosť nad 105°C ich použitie je aktuálne len do hĺbok ca 2,5 km.

4.1.1.2. Puzolánové zmesné portlandské cementy

Puzolánové zmesné portlandské cementy sú zložené zo 70 až 80 % portlandského cementu a zvyšok predstavuje prímes puzolánu. Puzolán je hlinítokremičitý materiál, ktorý vykazuje hydraulické vlastnosti, pri styku s roztokom hydroxidu vápenatého tuhne a tvrdne. Podstatnou zložkou je amorfný SiO_2 , ktorý je aj za normálnej teploty schopný reagovať s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prítomným v hydratujúcom cemente. V prírode sa vyskytujúce puzolány predstavujú zeolity, diatomity, pemza, tras atď. Puzolány sú však aj hlinito-kremičité priemyselné odpady – elektrárenské popolčky, kremičitý úlet, kaly, trosky a pod. Odpadný kremík vznikajúci pri geotermálnych vrtoch vykazuje tiež vysokú puzolanickú aktivitu a preto je veľmi efektívnou prísadou pre prípravu puzolanického cementu [4.6.].

Betóny vyrobené z puzolánového cementu sa vyznačujú dobrou objemovou stálosťou, nízkym hydratačným teplom, priaznivejším pomerom medzi pevnosťou v ťahu a v tlaku oproti portlandskému cementu. Počiatočné pevnosti puzolánových cementov sú nižšie, alebo ich dlhodobý vývoj je priaznivejší, vyznačujú sa zvýšenou vodotesnosťou a odolnosťou v agresívnom prostredí. Zvlášť za ataku síranovým prostredím, čo je podmienené znížením obsahu C3A v puzolánovom cemente oproti jeho obsahu v použitom portlandskom cemente. Žiadny druh puzolánového cementu však nevykazuje uspokojivú dlhodobú odolnosť v kyslom prostredí.

Troskoportlandské cementy sú zložené z portlandského cementu a zásaditej granulovanej vysokopečnej trosky v dávke až 70%. Vlastnosti betónov vyrobených z tohoto cementu sú určitou obdobou vlastností dosahovaných za použitia puzolánového cementu. Vykazujú však vyššiu síranovzdornosť [4.7- 4.10].

Názory o tepelnej odolnosti puzolánových cementov nie sú jednotné. Oblasť teplôt 100 - 300°C sa považuje za únosnú, ale teploty nad 300°C za škodlivé [4.11, 4.12., 4.13.].

Samotná tepelná odolnosť cementových kompozitov predstavuje zložitú vlastnosť závislú na viacerých faktoroch, okrem druhu cementu aj na druhu použitého kameniva, pomeru v/c, rýchlosti zahrievania materiálu, ale aj na jeho tvare [4.14., 4.15., 4.16.].

4.1.1.3. Alkalicky aktivované cementy

Ide o spojivové systémy založené na alkalickej aktivácii najčastejšie hydroxidom sodným či draselným alebo vodným sklom aluminosilikátových materiálov, najčastejšie zásaditej granulovanej trosky.

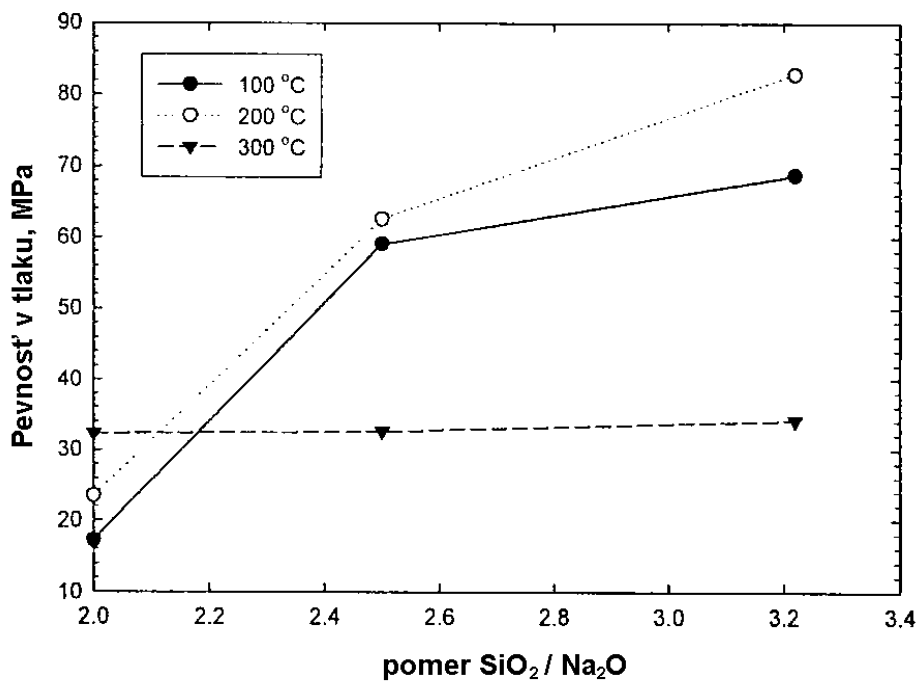
Aktivácia je založená na rozrušení väzieb v kryštalickej mriežke sklovitého aluminosilikátového materiálu za vzniku disociovaných iónov vápnika, kremíka, horčíka a hliníka. Vytvorený produkt je síranovzdorný.

Bežné reakčné produkty alkalicky aktivovaných cementov sú variácie kalciumsilikát hydrátu C – S – H, kalciumaluminát hydrátu C₃M₄AH₁₃ alebo hydrokalcit a menšie množstvo strätlingitu [4.17., 4.18.].

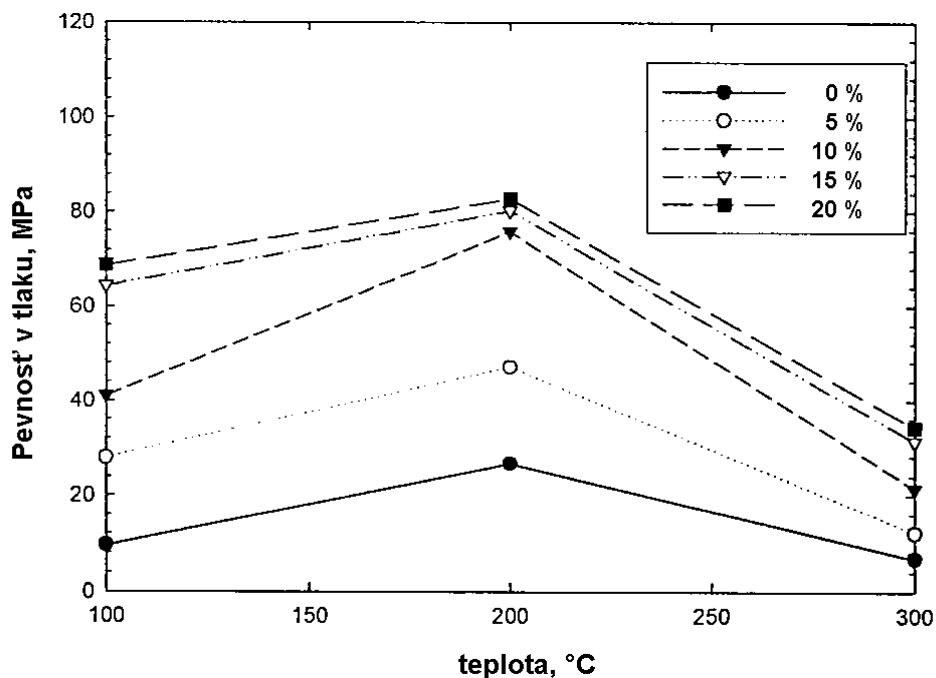
Systém mletá troska – aktivátor rýchlo tuhne a tvrdne. Účinným regulátorom tuhnutia je napr. lignosulfát. Reologické vlastnosti systému sú významne závislé na druh a dávke použitého aktivátora [4.19., 4.20., 4.21.].

Ukázala sa možnosť významného zlepšenia vlastností alkalicky aktivovaných cementov ich tvrdnutím za hydrotermálnych podmienok. Jedná sa o podmienky identické s podmienkami hĺbkovej geotermie. Efekt hydrotermálnych podmienok je závislý na výške teploty, ale tiež na pomere SiO₂/Na₂O mol. v použítom aktivátore a jeho dávke.

Efekt pomeru SiO₂/Na₂O a teploty je znázornený na Obr. 15 a závislosť pevnosti v tlaku alkalicky aktivovaného cementu na dávke aktivátora a na teplote prostredia na Obr. 16.



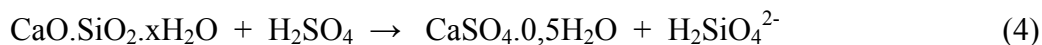
Obr. 15 Vplyv pomeru SiO₂/Na₂O v aktivátore a teploty prostredia na pevnosť v tlaku alkalicky aktivovaného cementu



Obr. 16 Zmeny pevnosti v tlaku alkalicky aktivovaného cementu v závislosti na dávke aktivátora a teploty

Zmeny pevnosti v tlaku pozorovateľné na Obr. 16. v závislosti na teplote prostredia sú dôsledkom vplyvu štyroch činiteľov.

Produkt pri teplote 100°C je semi-kryštalický až amorfný hydrát - gél kalciumsilikát hydrátu C – S – H, ktorý viaže nezreagované a čiastočne zreagované častice aktivovanej trosky. Pri teplote 200°C je to produkt kombinácie kalciumsilikát hydrátu C-S-H a zložením príbuznej tobermoritovej fázy, zodpovednej za zvýšenie pevnosti v tlaku. Pri teplote 300°C produkt predstavuje kalciumsilikát hydrát xonotlit produkt transformácie tobermoritu a dobre vyvinuté jeho kryštály. Tvorba dobre vyvinutých kryštálov tobermoritu a xonotlitu zapríčinila pozorovateľný pokles pevnosti v tlaku ako dôsledok zvýšenia pórovitosti a vodopriepustnosti materiálu. Významné je, že okrem negatívneho účinku na pevnosť v tlaku obe tieto fázy sú v kyslom prostredí nestále. V prostredí kyseliny sírovej sa rozkladajú za produkcie polhydrátu:



a reakciou s Mg^{2+} iónmi disociovanými z trosky vzniká hydrát lisardit:



Produkovaný lisardit nielen bŕzdi rýchlosť kyslej korózie, ale aj prispieva k zachovaniu integrity atakovaného materiálu. Bráni kyslej dezintegrácii. Preto alkalicky aktivované cementy majú vysoký potenciál pre použitie v zónach geotermálnych vrto do teploty 200°C.

Obdobou cementov založených na alkalicky aktivovanej troske sú alkalicky aktivované cementy založené na kombinácii portlandského cementu a trosky či iného aluminosilikátového materiálu. Vhodnou zložkou sa ukazuje odpadný kremík pochádzajúci z geotermálnych zdrojov. Tento produkt je podobný mikrosilike, vyznačuje sa vysokým obsahom oxidu kremičitého a vysokým merným povrchom, teda vlastnosťami vysokoaktívneho puzolánu. Podľa doterajších skúseností vykazuje tento materiál za alkalickej aktivácie v kombinácii s portlandským cementom vysoké pevnosti [4.22., 4.23.].

4.1.1.4. Hlinitanové cementy

Na rozdiel od portlandských cementov obsahujúcich prevážne kalciumsilikáty, podstatnou zložkou hlinitanových cementov sú kalciumalumináty. Tieto za hydratácie produkujú nestabilné hexagonálne kalciumalumináthydráty CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} , C_4AH_{19} a stabilný kubický hydrát C_3AH_6 [4.24., 4.25.].

Používanie hlinitanových cementov ako spojiva žiaruvzdorných materiálov je dobre známe a dokumentované. Jedná sa o materiály vystavované dlhodobo pôsobeniu teplôt 1000 až cca 1400°C samozrejme vysoko prevyšujúce teploty 300 - 400°C prichádzajúce do úvahy pri hĺbkovej geotermii. Vysoká praxou dlhodobo preukazovaná táto teplotná odolnosť hlinitanových cementov preukazuje ich vhodnosť ako spojiva aj do kompozitných zmesí pre hlboké geotermálne vrty.

Kompozity na báze hlinitanových cementov sa vyznačujú vysokými počiatočnými a dlhodobými pevnosťami, vynikajúcou odolnosťou voči účinku vysokých teplôt a teplotného šoku a veľmi dobrou odolnosťou voči obrusovaniu. Matrica produkovaná hydratáciou a tvrdnutím hlinitanových cementov vykazuje veľmi hutnú pórovú štruktúru, ktorá spolu

s absenciou tvory hydroxidu vápenatého počas hydratácie, spôsobujú vysokú odolnosť kompozitov proti síranovej a kyslej agresivite.

Porovnanie vlastností hlinitanových cementov s požiadavkami kladenými na vlastnosti cementov ako spojív vhodných do kompozitných zmesí ich vhodnosť pre geotermálne aplikácie jednoznačne potvrdzuje.

4.1.1.5. Hydrotermálne syntetizované cementy.

Vysoké teploty a tlaky existujúce v hlbokých geotermálnych vrtoch spôsobujú hydrotermálne podmienky, obdobné s podmienkami, ktoré sa využívajú pri technologickom procese urýchľovania tvrdnutia cementových materiálov – mált, betónov a príbuzných materiálov tzv.autoklávovaním.

Hydrotermálne podmienky vo vrtoch predstavujú činiteľa s potenciálom pozitívneho účinku na vývoj tvrdnutia, pevností a ďalších vlastností aplikovaných kompozitných zmesí. Navyše umožňujú priamo vo vrte syntetizovať cementy z reagentov aplikovanej geotermálnej zmesi. Takto je možné syntetizovať fosfátové cementy a cementy pripravené hydrotermálnou syntézou systémov $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tzv.hydrokeramiku.

4.1.1.5.1. Fosfátové cementy

Jedným druhom fosfátových cementov je fosfovápenatý cement pripravený exotermickou reakciou kyselina - zásada medzi fosforečnanom $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a hlinitým cementom.Vznikajúci amorfný fosforečnan vápenatý $\text{NH}_4\text{CaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ spôsobuje tvrdnutie zmesi a vývoj pevností.Za hydrotermálnych podmienok dochádza k transformácii fosforečnanu na kryštalický produkt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ a konverzii hydratačného produktu hlinitého cementu Al_2O_3 gélu na hydroxid $\gamma\text{-AlOOH}$.Tieto zmeny významne zvyšujú pevnosť materiálu. [4.24.- 4.27.].

Fosfátové cementy sa vyznačujú odolnosťou do teploty 300°C a vysokou odolnosťou v kyslých prostrediach obsahujúcich aj agresívny oxid uhličitý. Pre tieto vlastnosti sú fosfátové cementy veľmi vhodné pre hĺbkovú geotermiu.

Fosfátové cementy sa vyznačujú rýchlym tuhnutím a rýchlym vývojom pevností, vykazujú tiež nízku vodopriepustnosť a dobrú trvanlivosť. Rýchlosť ich tuhnutia je možné kontrolovať prísadou boraxu, ale tiež prímiesou zásaditej trosky ako čiastočnou náhradou hlinitanového cementu v reakčnej zmesi. [4.26., 4.27.]. Tieto vlastnosti fosfátových cementov spolu s ich mineralogickým zložením, významne odlišným od predchádzajúcich cementov, robia z nich spojivá vysokoodolné vo zvlášť nebezpečne agresívnych kyslých prostrediach.

Za mimoriadne kyselinovzdorný sa považuje fosfátový cement produkt spoločného výskumu ústavu Brookhaven National Laboratory, Upton, USA s priemyselnými partnermi Haliburton Energy Services a Unocal Corporation [4.28.,4.29.,4.30.].Uvádza sa, že tento fosfátový cement vykazuje pevnosť v tlaku vyššiu ako 5MPa za 24 hodín tvrdnutia a vodopriepustnosť menšiu ako 0,1 mDarcy, je mimoriadne odolný v agresívnom prostredí.Vykazuje veľmi priaznivú minimálnu stratu hmotnosti – účinok typický pre kyslú koróziu - menšiu ako 5 % po dobu 30 dní pôsobenia silne agresívneho roztoku obsahujúceho kyselinu sírovú v koncentrácii zodpovedajúcej pH hodnote menšej ako 5 a agresívny oxid uhličitý v koncentrácii 5000 ppm. Cement sa využíva úspešne v praxi budovania geotermálnych vrto, napr. v Japonsku, Indonézii a USA .

4.1.1.5.2. Hydrokeramika

Systémy založené na zložkách CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CASH) za hydrotermálnych podmienok s teplotou 200 až 350°C produkujú zatvrdnutý materiál vhodný pre náročné podmienky existujúce v hĺbkových geotermálnych vrtoch [4.31- 4.35.].

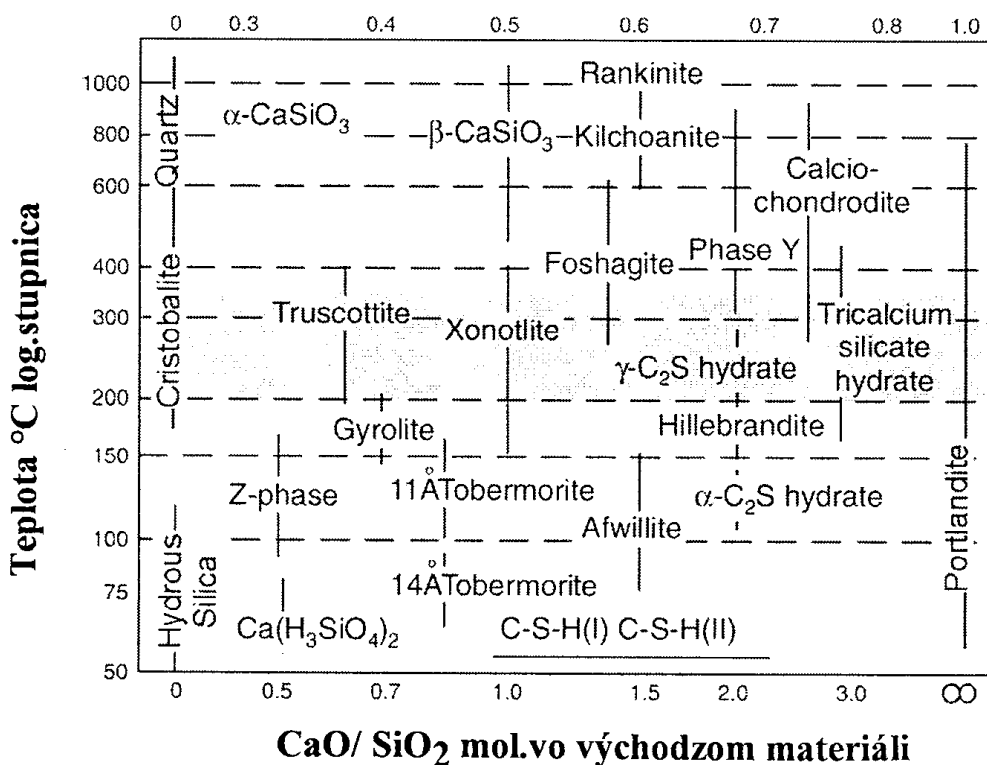
V závislosti na počiatocnom zložení reakčnej zmesi sa za hydrotermálnych podmienok sa vytvára široké spektrum hydratačných produktov. Zistené produkty zahŕňajú portlandit, jaffeit, xonotlit, tobermorit, truskovit, hydrogarnet, kalciumalumináthydráty a ďalšie. Sú uvedené v Tab. 3.

Výskyt hydratačných produktov v materiáli hydrokeramiky v závislosti na molárnom pomere CaO/SiO₂ východiskového zloženia použitej zmesi a teploty hydrotermálneho procesu ukazuje Obr. 17.

Tab. 3 Fázy identifikované v CSAH hydrokeramike syntetizovanej pri 200 a 350°C

Fáza	Chemický vzorec	Cemetárske označenie	ICCD karta No.
Alpha dicalcium silicate hydrate; <i>a</i>	Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂	α-C ₂ SH	29-373
Bicchulite; <i>b</i>	Ca ₈ (Al ₂ SiO ₆) ₄ (OH) ₈	C ₈ A ₄ S ₄ H ₄	86-751
Calcium alumina hydrate; <i>d</i>	Ca ₄ Al ₆ O ₁₃ ·3H ₂ O	C ₄ A ₃ H ₃	14-464
Calcium silicate; <i>m</i>	Ca ₈ Si ₅ O ₁₈	C ₈ S ₅	29-368
Corundum; <i>c</i>	Al ₂ O ₃	A	42-1468
Foshagite; <i>f</i>	Ca ₄ (Si ₃ O ₉)(OH) ₂	C ₄ S ₃ H	74-360
Gyrolite; <i>g</i>	Ca ₁₆ Si ₂₄ O ₆₀ (OH) ₈ ·(14+n)H ₂ O 0 ≤ n ≤ 3	C ₁₆ S ₂₄ H _{18+n} 0 ≤ n ≤ 3	42-1452
Hillebrandite; <i>l</i>	Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂	C ₂ SH	42-538
Hydrogarnet; <i>h</i>	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{3-y} (OH) _{4y} 0 ≤ y ≤ 3	C ₃ AS _{3-y} H _{2y} 0 ≤ y ≤ 3	Hibschite 45-1447 Katoite 38-368
Jaffeite; <i>j</i>	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(OH) ₆	C ₆ S ₂ H ₃	29-375
Kilchoanite; <i>k</i>	Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₃ O ₁₀)	C ₆ S ₄	11-316
Portlandite; <i>p</i>	Ca(OH) ₂	CH	4-733
Quartz; <i>q</i>	SiO ₂	S	33-1161
Reinhardbraunsite; <i>r</i>	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	C ₅ S ₂ H	29-380
1.1 nm Tobermorite; <i>t</i>	Ca ₅ Si ₆ O ₁₇ ·5(H ₂ O)	C ₅ S ₆ H ₅	19-1364
Truscottite; <i>v</i>	Ca ₁₄ Si ₂₄ O ₆₂ ·(4+z)H ₂ O 0 < z < 6	C ₁₄ S ₂₄ H _{4+z} 0 < z < 6	29-382
Xonotlite; <i>x</i>	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	C ₆ S ₆ H	29-379

Molárny podiel CaO/CaO+ SiO₂ vo východnom materiáli



Obr. 17 CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O fázy v intervale od 50 do 1000°C [4.36.]

Tieto materiály boli označené ako hydrokeramika ako keramické systémy obsahujúce chemicky viazanú vodu ako H₂O alebo OH alebo obe formy.

Pri voľbe zloženia hydrokeramiky sa často vychádza zo zásady, že jej celkové chemické zloženie má byť totožné so zložením okolitej horniny. Táto zásada je založená na predpoklade, že ak je hornina dlhodobo odolná v danom agresívnom prostredí, potom rovnako bude aj hydrokeramika.

Vhodný systém pre prípravu hydrokeramiky predstavuje kombinácia cementu API Class G resp. Dyckerhoff cementu s prídavkom siliky a α-Al₂O₃ – korundu. Príklad zloženia vhodného cementu je uvedený v Tab. 4.

Tab. 4 Chemické a mineralogické zloženie cementu Dyckerhoff

Zložka	%	Mineralogické zloženie- Bogue %
Na ₂ O	0,17	C ₃ S 62
MgO	0,76	C ₂ S 21
Al ₂ O ₃	3,62	(C ₄ A,F) 13 (A/F = 0,72)
SiO ₂	22,55	Sádrovec 3
K ₂ O	0,66	
CaO	65,61	
TiO ₂	0,17	
Mn ₃ O ₄	0,14	
Fe ₂ O ₃	4,53	
SO ₃	1,82	
Strata žíhaním pri 1000°C	1,18	
Voľný CaO	0,40	

Príklad zloženia východných zmesí je uvedený v Tab. 5.

Tab. 5 Zloženie reakčných zmesí pre prípravu hydrokeramiky

Dávka %		
cement	silika	Korund
75,0	12,5	12,5
57,1	14,3	28,6
57,1	28,6	14,3
33,3	16,7	50,0
33,3	33,3	33,3

Prítomnosť Al₂O₃ v systéme spôsobuje dominanciu hliník obsahujúcich fáz v hydrokeramike a zvýšenie jej odolnosti. Prevládajúcou fázou je hydrogarnet, jeho zloženie je závislé na pomere CaO/ SiO₂ v zmesi a teplote, pri teplote väčšej ako 250°C je hydrogarnet nahradený fázou C₄A₃H₃, pri teplote väčšej ako 350°C je nahradená fázou C₄A₃H₃ a fázou bichulitu. Prítomnosť Al₂O₃, najmä jemne mletého, posúva oblasť stability 1,1 nm tobermoritu a gyrolitu do vyšších teplôt. Pevnosť v tlaku dosahuje hodnoty 2 až 52 MPa a vodopriepustnosť hodnoty od . 0,5 x 10⁻¹⁷ do 3300 x 10⁻¹⁷ m²/sec [4.20.].

4.1.2. Prísady

Samotný cement spravidla nepostačuje vyhovieť kladeným požiadavkám, a preto nastupuje aplikácia prísad s cieľom jednak upraviť vlastnosti poskytované samotným cementom alebo nadobudnutie vlastností kompozitných zmesí, ktoré samotný cement nevykazuje. Jedná sa o také významné vlastnosti zmesí ako je ich spracovateľnosť, konzistencia, doba tuhnutia, nárast pevností, priľnavosť k podkladu, nepriepustnosť a odolnosť v agresívnom prostredí.

Navrhnuť adekvátne zloženie kompozitnej zmesi, preto predstavuje náročnú komplexnú úlohu spojenú so starostlivým výberom cementu a prísad.

Používané prísady predstavujú široký sortiment látok s rôznym mechanizmom ich pôsobenia v kompozitných zmesiach:

1. Urýchľovače - urýchľujú tuhnutie cementového systému, urýchľujú vývoj a zlepšujú pevnosť v tlaku. Bežne používanými prísadami sú chloridy vápenatý a sodný, spravidla dávkované 2-4% z hmotnosti dávky cementu v zmesi.
2. Spomaľovače - spomaľujú tuhnutie cementového systému. Medzi bežne používané spomaľovače patria lignín, škroby, slabé organické kyseliny a deriváty celulózy. Dávkovanie býva v rozmedzí od 0,1 do 2,5 % z hmotnosti dávky cementu zmesi.
3. Ľahké prísady znižujú hustotu čerstvej zmesi – prídavok tuhých materiálov do zmesi s nízkou špecifickou hmotnosťou. Medzi bežne používané patria: bentonit, kremelina, expandovaný perlit, popolček.
4. Ťažké prísady zvyšujú hustotu čerstvej zmesi.- sú to hematit , barit a ilmenit.
5. Stekucovadlá znižujú viskozitu cementovej kaše – zlepšujú reologické vlastnosti. Bežne používanými sú polyméry, lignosíranové vápenaté (zmesi organických kyselín) sa používajú v oblasti vyšších teplôt.
6. Prísady zabezpečujúce homogenitu čerstvej zmesi, pôsobiace proti segregácii vody a zložiek zmesi.
7. Špeciálne prísady: odpeňovače, uhlíkové a keramické mikrovlákná, mikrogulky alebo dusík na znižovanie hustoty čerstvej zmesi.

4.1.3. Zloženie kompozitných zmesí

Vzhľadom na požiadavky na vlastnosti čerstvých a zatvrdnutých kompozitných zmesí sú to vždy viackomponentné materiály s pomerne vysokými dávkami pridanej vody. Príklady zloženia kompozitných zmesí sú uvedené v Tab. 6 .Údaje v tabulke v zátvorke: %-tuálny obsah C-CaO,S-SiO₂,A-Al₂O₃ a F-Fe₂O₃ v cemente.

Tab. 6 Príklady zloženia geotermálnych kompozitných zmesí. [4.1.].

Zmes	Hmotnostný podiel (kg)	Zložky	Hustota kaše kg/m ³
1	100	API cement triedy G (64,2 C; 21,5 S; 3,9 A; 3,8 F)	1810
	35	Kremičitá múčka	
	1	Lignín	
	54	voda	
2	100	API cement triedy I (37,3C; 54,2S; 1,1A; 1,0F)	1850
	0,4	Lignín	
	44	voda	
3	100	API cement triedy F	1810
	40	Kremičitá múčka	
	0,7	Lignín	
	63	voda	
4	30	API cement triedy J	1650
	40	Puzolán	
	30	Vysokopečná troska	
	0,5	CMC-karboxylmetylsilikagel	
	60	voda	
5	100	API cement triedy G (64,2C; 21,5S; 2,9A; 3,8F;)	1620
	35	Kremičitá múčka	
	8,5	Perlit	
	2	Bentonit	
	1	lignín	
	116	voda	
6	100	API cement triedy G	1860
	40	Kremičitá múčka	
	0,8	Stekucovadlo	
	0,8	Činidlá na kontrolu straty kvapaliny	
	0,4	Spomaľovač	
	60,3	voda	
7	100	API cement triedy G	1630
	100	Kremičitá múčka	
	0,3	Činidlá na kontrolu straty kvapaliny	
	85,1	voda	
8	100	API cement triedy G	1850
	80	Kremičitá múčka	
	0,5	Činidlá na kontrolu straty kvapaliny	
	0,3	Spomaľovač	
	76,8	voda	
9	100	API cement triedy G	1890
	40	Kremičitá múčka	
	100	Spomaľovač	
	59,2	voda	

4.2. Vlastnosti geotermálnych kompozitných zmesí

4.2.1. Čerstvé zmesi

Reologické vlastnosti čerstvých kompozitných zmesí rýchlosť ich tuhnutia a potrebnú spracovateľnosť diktuje trvanie technologického procesu aplikácie – doby od namiešania zložiek kompozitných zmesí a doby procesu vlastnej aplikácie a výška teploty v mieste aplikácie vo vrte.

Významná je rýchlosť tuhnutia, ktorá veľmi úzko je spojená s rýchlosťou straty spracovateľnosti zmesi a indikuje časové rozpätie, v ktorom zostáva zmes v čerpatelnom a spracovateľnom stave za podmienok vo vrte. Ako primerané časové rozpätie sa udávajú 3 až 4 hodiny a závisí na teplote, tlaku prostredia a zložení kompozitných zmesí.

Obr. 18 ukazuje, že strata spracovateľnosti zmesi vykazuje veľmi výrazný vplyv zvyšovania jej teploty. Ako vidieť za zvýšenia teploty z 20 na 60°C dochádza k výraznému zvýšeniu prietokového odporu zmesi, indikujúcemu výrazne zníženie jej spracovateľnosti. [4.37.]. To len ilustruje k akému extrémnemu zníženiu spracovateľnosti môže pochádzať ak sa teplota zmesi zvýši na 300 či 400°C, ako je tomu v prípade teplôt prichádzajúcich do úvahy v hlbokých geotermálnych vrtoch.

Preto v záujme zachovania spracovateľnosti kompozitných zmesí pri vysokých teplotách je použitie spomaľovacích prísad potrebné a nevyhnutné. Význam možnosti eliminovať sprievodný a neželateľný jav skrátenia doby tuhnutia resp. zvyšovania stupňa hydratácie cementu s časom použitím prísady dokumentuje Obr. 19.

Vysoký tlak vo vrte významne urýchľuje tuhnutie zmesi (Obr. 20). Súčasne má urýchľovať vývoj pevností v tlaku a ju zvyšovať [4.38., 4.39., 4.40.].

4.2.2. Zatvrdnuté kompozitné zmesi

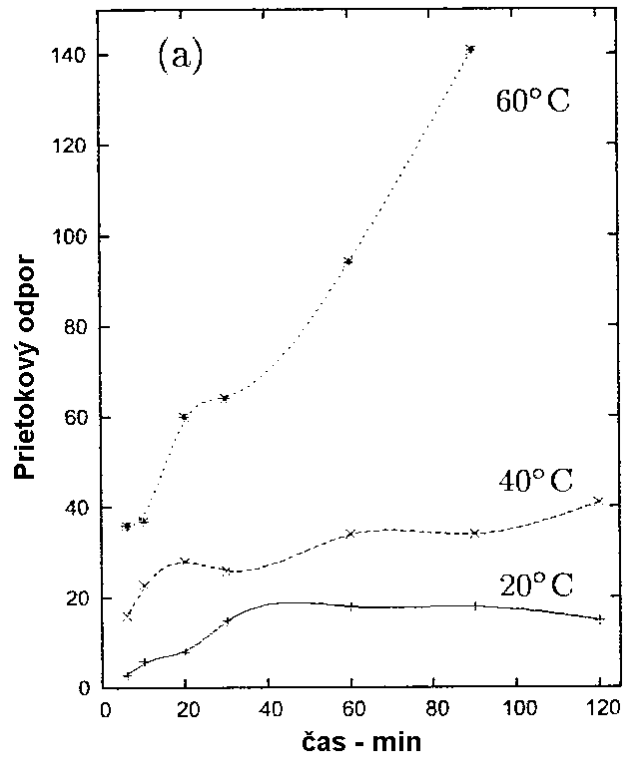
Vlastnosti zatvrdnutých kompozitných zmesí sú produktom ich zloženia a tvrdnutia v geotermálnych podmienkach, t. zn., za vysokej teploty a tlaku.

Príslušná literatúra preukazuje predovšetkým výrazný záujem o pevnosti materiálov používaných pre geotermálne vrty. Pričom sa jedná o údaje získané v laboratórnych podmienkach.

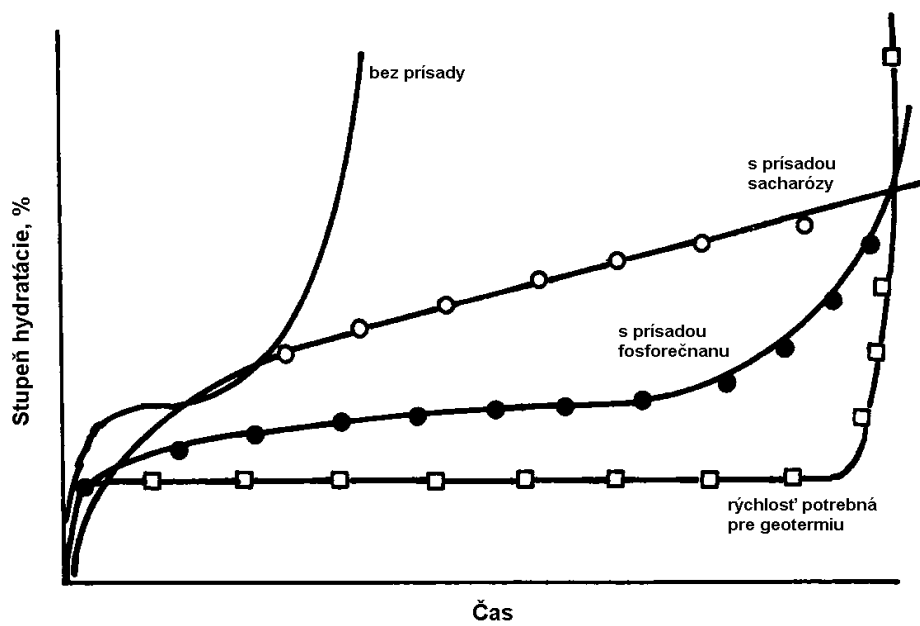
Významná autorita v danej oblasti American Petroleum Institute (API) požaduje u týchto materiálov pevnosť v tlaku 6,9 MPa za 24 hodín a jej dodržanie počas ďalších 12 mesiacov [4.41.].

Zo zmesí s rozličným pomerom v/c a prímiesami kremičitej múčky, piesku, perlitu a popolčeka najvyššiu pevnosť vykázala zmes s kremičitým pieskom. Prísada 40% kremičitej múčky vykazovala zmes s pevnosťou medzi 20,7 a 27,6 MPa za dobu tvrdnutia 3 mesiace. Zmesi s perlitom a kremičitou múčkou mali pevnosti pod 13,8 MPa [4.42.].

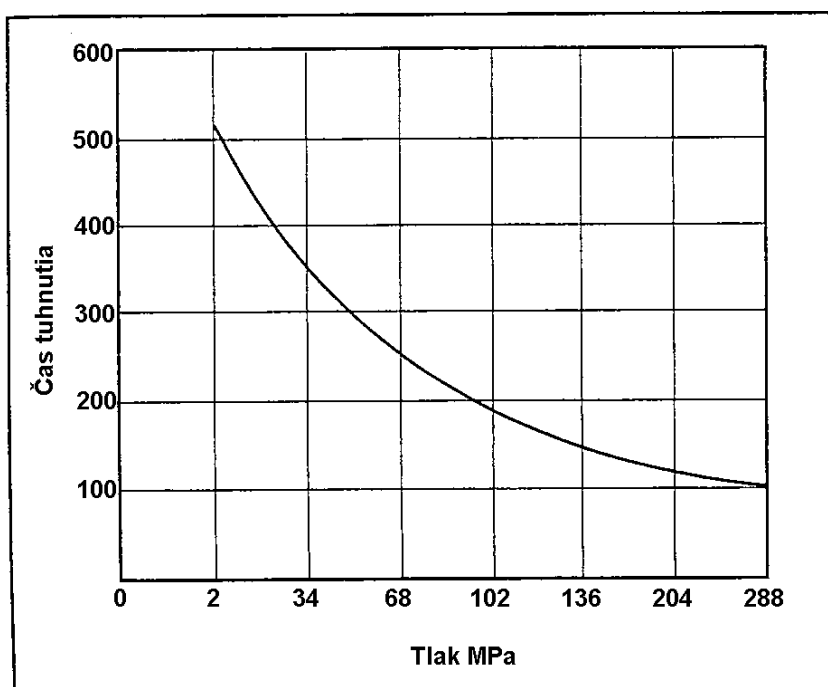
Výsledky skúšok za použitia cementov API Class B, G, J a hilitanového cementu a prímies kremičitej múčky, perlitu, bentonitu, diatomitu za ošetrovania pri 227 a 316°C poskytli tieto výsledky. Po 28 dňoch pevnosť zmesi cementu API Class G s dávkou kremičitej múčky od 25 do 35 % kolísali medzi 4,4 do 55 MPa. Vyššie pevnosti sa dosahovali pri vyššej teplote ošetrovania.



Obr. 18 Relatívny prietokový odpor cementovej kaše v závislosti na jej teplote



Obr. 19 Rýchlosť hydratácie cementovej kaše v závislosti na použití rýchlosť tuhnutia ovplyvňujúcich prísad



Obr. 20 Vplyv tlaku prostredia na rýchlosť tuhnutia cementovej kaše cementu API Class H

Za podmienok pôsobenia soľanky 350°C teplej po dobu 15 mesiacov sa zistil pokles pevnosti u cementu API Class G s prídavkom kremičitej múčky [4.41.]. Skúšky zmesi cementu API Class G s rozličnými dávkami kremičitej múčky za uloženia v soľanke obsahujúcej CO₂ s teplotou 273°C vykázali po 7 dňoch uloženia pevnosť v tlaku medzi 2,9 do 48,3 MPa [4.42.].

Skúšky cementu Geoterm, produktu zomletia cementu API Class G, s prídavkom kremičitého piesku a prírodného sádrovca za ošetrovania pri teplotách medzi 20 a 426°C vykázali po 28 dňoch pevnosť od 24,8 do 88,6 MPa. Najvyššia pevnosť sa prejavila pri teplotách 127 a 149°C. Modul pružnosti bol rovnako závislý na teplote ošetrovania a kolísal od 767 MPa pri 20°C do 14736 MPa pri 149°C [4.43.].

Pre zistenie možnosti zlepšiť ohybovú pevnosť sa skúšali zmesi s prídavkom vlákien a latexu. Zmes cementu API Class G s prídavkom sklenených vlákien poskytla pevnosť v ohybe 62 MPa, po pridaní styrén-butadiénového latexu 73 MPa – v porovnaní so zmesou len samotného cementu s hodnotou 47 MPa [4.44.].

Výsledky výskumu zmesí založených na fosfovápenatom cemente preukázali jeho vysokú odolnosť v CO₂ obsahujúcej soľanke [4.45.].

Zaujímavým materiálom pre hĺbkovú geotermiu pre svoje vlastností sú aj polymér betóny založené na organosiloxanoch a ďalších materiáloch [4.46.].

K týmto údajom je potrebné poznamenať, že majú vyslovene približnú informatívnu hodnotu. Jedná sa o údaje získané v laboratórnych podmienkach, bez bližších údajov o ďalších významných činiteľoch ako je použitý pomer v/c, zloženie zmesi, spôsob ošetrovania, doba skúšania či tvrdnutia materiálu a ďalšie. Preto ich využitie pre hodnotenie vyvíjaných zmesí je problematické a môžu slúžiť len pre orientáciu.

Literatúra

- 4.1. N. Gurina-Medimurec, D. Martanovič, G. Krklec: Cement slurries for geothermal wells cementing, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, vol. 6, 1994, Zagreb, s. 127-134
- 4.2. T. Sugama: Advanced Cements for Geothermal Wells, Energy, Sciences and Technology Department/Energy Resources Division, Brookhaven National Laboratory, P.O. Box 500., Upton, NY 11973-5000, July, 2006, www.bnl.gov
- 4.3. G. Culver: Drilling and well construction, Chapter 6, In: Geothermal direct use engineering and design Guidebook, Oregon, Institute of Technology, 2007
- 4.4. A.R. Barron: Application of portland cement in the energy services industry. How Portland cement is used in the oil industry, Edited by Andrew R. Barron on Jun 26, 2009
- 4.5. F. Nassazza: Microstructure of hydrated pozzolanic cements, In: Hydration and Setting of Cements, Proc. Of the Int. RILEM Workshop, Edited by A. Novatand, J.C.Mutin, Dijon, July 3-5, 1991, F&FN SPON, s.393-417
- 4.6. P.K. Mehta: Studies on chemical resistance of low water/cement ratio concretes, Cement and Concrete Research, vol. 15, 1985, s. 969-978
- 4.7. J. Calleja: Durability, Proc. 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, vol. 1, principal report, subtheme VII, Paris 1980, p. VII 2-VII 48
- 4.8. N.T.Fattuhi, B.P. Hughes: Effect of acidic attack on concrete with different admixtures or protective coatings, Cement and Concrete Research, vol. 13, 1983, s.655-665
- 4.9. J.I. Escalante, G. Mendoza, H. Mandra, J. Lopez, G. Vargas: Pozzolanic properties of a geothermal silica waste material, Cement and Concrete Research, vol. 29, Issue 4, 1999, s. 623-625
- 4.10. D.M.M. Quon, V.M. Malhotra: Performance of high alumina cement concrete at elevated temperature, J. Cdn. Ceramic Soc., vol. 48, 1979, s.7-16
- 4.11. J.Papayianni, T.Valias: Residual mechanical properties of heated concrete incorporating different pozzolanic materials. Mater.Struct., vol.24,1991,s.115-121
- 4.12. L.Logothesis, C.Economou: The influence of high temperatures on calibration of nondestructive testing of concrete. Mater.Struct., vol.4,1981,s.39-43
- 4.13. M.S.Abrams: Comparative strength of concrete of temperatures to 1600°F, Special Publication SP-25, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, 1971
- 4.14. J.Piasta, Z.Savicz, L.Rudzinski: Changes in structure of hardened cement paste due to high temperature, Mater.Struct., vol.7,1984,s.291-296
- 4.15. Y,N.Chang, G.F.Peng, M.Anson: Residual strength and pore structure of high strength concrete and normal strength concrete after exposure to high temperatures, Cement Concrete Composites, vol.21,1999,s.23-27
- 4.16. A.Savva, P.Manita, K.K.Sideris: Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of blended cement concrete prepared with limestone and siliceous aggregates, Cement and Concrete Research, vol.27,2005,s.239-248
- 4.17. Della M.Roy: Alkali-activated cement opportunities and challenges, Cement and Concrete Research, vol.29,1999.s.249-254
- 4.18. S.D.Wang, K-L.Scrivener : Hydration products of alkali activated slag, Cement and Concrete Research, vol.25,1995,s.561-571

- 4.19. F.Škvára,M.Kopecká:Properties of cement-based on alkali-activated slag,Ceramics-Silikáty,vol.41,č.1,1997,s.29-34
- 4.20. C.Ship:Strength,pore structure and permeability of alkali activated slag mortar,Cement and Concrete Research,vol.26,1996,s.1798-1799
- 4.21. S.D.Wang,K.L.Scrivener,I.Pratt:Factors affecting the strength of alkali - activated slag,Cement and Concrete Research,vol.24,1994,s.1033-1034
- 4.22.C.Diaz,L.M.Torrez,M.Avalas-Borja,J.M.Rincon:Turning geothermal waste into glass and glass ceramic,Amer.Ceram Soc.Bull.,vol.72,1993,s.81-82
- 4.23. J.I.Escalante-Garcia,A.V.Gorokhovsky,G.Mendoza,A.F.Fuentes:Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag mortar,Cement and Concrete Research,vol.33,2003,s.15
- 4.24. D.H.H.Quon,V.M.Malhotra:Performance of high alumina cement concrete at elevated temperatures ,J.Cdn.Ceramic Soc.,vol.48,1979,s.7-16
- 4.25. R.A.Heindl,Z.A.Post:refractory castables –II:Some properties of and effects of heat treatment,Jour.Amer.Ceramics,Society,vol.37,No.5,1954,s.206-216
- 4.26. Quanbing Yang, Beirong Zhu, Shuqing Zhang, Xueli Wu: Properties and applications of magnesia–phosphate cement mortar for rapid repair of concrete,Cement and Concrete Resarch,vol.30.,2000,s.1807-1813
- 4.27. M.L. Allan, L.E. Kukacka: Calcium phosphate cement for last circulation control in geothermal of drilling, Geothermics, vol. 24, no.2, 1995, s.269-282
- 4.28. T. Sugama: Acid-resistant cements, DOE grant/Contract #: DE-A-CO2-98CH 10866, E-mail: Raymond.LaSalae.doc.gov.
- 4.29. T. Sugama, L.Weber, L.E.Brothers: Ceramic fiber reinforcement calcium aluminate/fly ash/polyphosphate cements at hydrothermal temperatures of 280°C, Advances in Cement Research, vol.14, 2002, s.25-34
- 4.30. T.Sugama,L.E.Brothers,L.Weber:Calcium aluminate cements in fly ash calcium aluminate blend phosphate cement system:Their role in inhibiting carbonate and acid corrosion at a low hydrotherm temeprature of 90°C, Jour.of Mater. Sci.,vol.37,2002,s.3163-3173
- 4.31. V. Barlet-Gouédard, B. Coffe: Cementing composition and application of these compositions to cementing oil wells of the like, PCT Patent Application WO 01/706046, 27. September 2001
- 4.32. V. Barlet-Gouédard, B. Vidick: A non-conventional way of developing cement slurry for geothermal wells, Geother. Res. Counc. Trans, vol.25, 2001, s.85-91
- 4.33. N. Meller, C. Hall: Hydroceramics sealants for geotherma wells. In: M. Pecchio, F.R.D. Andrade, L.Z.D.D'Agostino, M. Kahn, L.M. Sant'Agostino, M.M.M.L. Tassionari (Eds.), International Congress on Applied Mineralogy, Internation Council for Applied Mineralogy do Brasil, 2004, s.281-284
- 4.34. N. Meller, C. Hall, J. Phipps: A new phase diagram for the CaO – Al₂O₃ – SiO₂ –H₂O hydroceramics system at 200°C, Mater.Res.Bull., vol.40, 2005, s.715-723
- 4.35..N. Meller, C. Hall, K. Kyrits, G. Gariat: Synthesis of cement based CaO – Al₂O₃ – SiO₂ –H₂O (CASH) hydrotermics at 200 and 250°C: Ex-situ an in-situ diffraction, Cement and Concrete research, vol. 37, 2007, s.823-833

- 4.36. N.Meller,K.Kyritsis,Ch.Hall:The mineralogy of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O CSAH hydroceramic system from 200 to 350°C.Cement and Concrete Research,vol.39,2009,s.45-53
- 4.37. H.G. Svavarsson, O.H. Wallewik: Geothermal well cementing.The effect of temperature and time on workability loss, Annual Transaction of the Nordic Rheology Society, vol. 12, 2004, s.123-126
- 4.38. W.G. Bearden: Effect of temperature and pressure on the physical properties of cement, Oil-Well Cementing Practices in the United States, API, New Zork 1959, 56 s.
- 4.39. J. Hardin: Strength of oil-well cements at downhole pressure-temperature conditions, JPT, Dc. 1965, s.341-347
- 4.40. A.S.Metcalf, T.D. Dresher: How pressure affects the set properties of various cement systems, paper SPE 7186, 1978
- 4.42.J.P. Gallus, D.E. Pyle, L.T. Watters: Performance of oil-well cementing composition in geothermal wells, paper SPE 7591, 1978
- 4.43.E.B. Nelson: Development of geothermal well completion systems, Dow Chemical, Report C00/41 909, 1980
- 4.44. Schlumberger Dowell: Geothermal Cementing, 1993
- 4.45. M. Berra, F. Fabbri, . Facchetti, A. Noris, M. Pezzuoli, R. Ricciardulli, G. Romano, B. Tarquini: Behaviour of cementing hydraulic binder unser severe geothermal conditions, Geothermics, vol. 1, no.5/6,1988, s. 785-813
- 4.46. D.G. Páftis: Improving the flexural strengt of fibre reinforcement oil-well cements by addition of a polymerlatex, National Research Society Syposium Proceedings, vol. 370, 1995, s. 565-571

5. TECHNOLOGIE HLĚBKOVÝCH VRTOV A KONCEPT NOVEJ TECHNOLOGIE

5.1. HlĚbkové geotermálne vrty

Teplota geotermálneho vrtu a jeho energetická výdatnosť sa zvyšujú s hlĚbkou vrtu, odhliadnúc od lokálnych geologických anomálií, ca 20 až 40°C na kilometer.

Vrty pre účely ťažby ropy a zemného plynu bývajú hlboké 3 až 5 km, t.zn. s teplotou pri dne vrtu do ca 200°C [5.1]. V záujme zvýšenia teploty vo vrte a jeho energetickej výdatnosti pre možnosť výroby elektrickej energie je snaha zvýšiť hlĚbku vrtu na 7 až 10 km a tým dosahovať teplotu pri dne vrtu 280 až 400°C [5.2., 5.3.].

Dosahovaná hlĚbka vrtov závisí od úrovne vŕtacích technológií a od nej priamo závislých nákladov. Tieto sa zvyšujú exponenciálne s hlĚbkou vrtu. Súčasne sa významne znižuje životnosť vŕtacieho zariadenia, čo samozrejme k zvyšovaniu nákladov len prispieva.

Tieto okolnosti, spolu so zvyšujúcou sa technickou náročnosťou realizácie vrtu s jeho hlĚbkou si vynucujú vývoj inovovaných vŕtacích technológií. Tento je predmetom záujmu vo svete, napr. v USA, Japonsku a na Islande, ale aj na Slovensku.

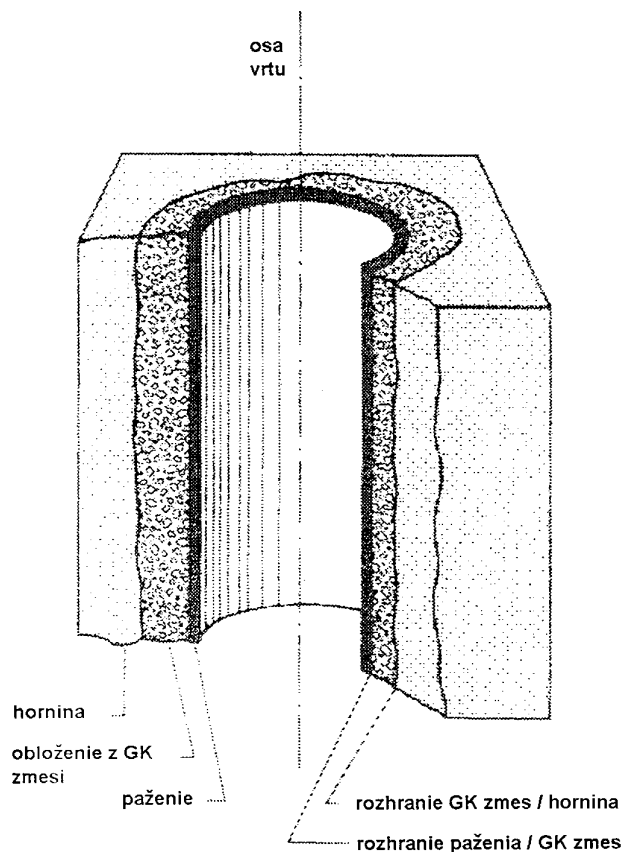
Ako príklad možno uviesť geo-experiment v Japonsku s cieľom realizácie s hlĚbkou 10 km v oblasti Filipínskej podmorskej dosky. Pre tento účel sa konvenčné vrtné technológie ukázali ako technicky ale aj ekonomicky nevyhovujúce a preto bolo potrebné ich inovovať [5.4.-5.11.].

Súčasne bolo potrebné sa vyrovnáť aj so zabezpečením funkčnosti a životnosti inovovaného zariadenia ohrozovaného vysokými teplotami prostredia vo vrte [5.5., 5.10., 5.11.].

Na Islande inovácia vŕtacej technológie vyžadovala aj riešenie vplyvu teplôt 400 až 600°C za superkritických podmienok vo vrte [5.12.-5.16].

5.2. Aplikácia geotermálnych kompozitných zmesí

Pre účely ťažby ropy a zemného plynu po vyhotovení vrtu nasleduje vloženie oceľového paženia – potrubia, cez ktoré ťažená ropa či zemný plyn prúdi na povrch. Voľný priestor vytvorený medzi pažením a stenou vrtu je vyplnený geotermálnou kompozitnou zmesou. Zmes po zatvrdnutí spája stenu pažnice s okolitou horninou a zabraňuje prípadnému prenikaniu spodnej, často agresívnej vody k pažnici a jej korózii tak ako to ukazuje Obr. 21. [5.16., 5.17].



Obr. 21 Spojenie pažnice s okolitou horninou prostredníctvom zatvrdnutej geotermálnej zmesi

Technológia aplikácie geotermálnej kompozitnej zmesi u hĺbkových vrtov je totožná s postupom používaným u vrtov určených pre ťažbu ropy a zemného plynu. S tým, že pri navrhovaní zloženia zmesi je potrebné počítať s drsnosťou prostredia v hĺbkovom vrte – s účinkami vysokých teplôt a možnosťou chemickej agresivity vodného prostredia. Zanedbanie tejto okolnosti môže zapríčiniť kolaps zatvrdnutej vrstvy zmesi, narušenie jej izolačnej funkcie a ohrozenie integrity a funkcie paženia.

5.3. Koncept a návrh nového zariadenia pre extrémne hlboké geotermálne vrty

Teplo pre výrobu pary a elektrickej energie nezávisle na lokalite sa nachádza v hĺbkach 7 až 10 km zemskej kôry. Súčasná technologická úroveň a dostupné vrtné technológie tento mohutný a výdatný zdroj tepelnej energie neumožňujú efektívne a ekonomicky využiť. Dôvodom je, že dosahované vrty s hĺbkou 5 až 6 km sú doterajšími technológiami veľmi drahé, neefektívne, ale aj časovo náročné. Preto aj v súčasnosti sa geotermálna energia využíva hlavne pre výhrevné systémy určené pre vykurovanie budov a produkciu teplej vody pri využití vrtov hlbokých do 3 až 5 km.

Pre výrobu elektrickej energie sú potrebné mohutnejšie energetické zdroje. Tieto sú schopné poskytovať vrty s hĺbkou 7 až 10 km. Tieto je možné efektívne a ekonomicky

dosahovať len pomocou inovovaných vrtných technológií poskytujúcich vylúčenie exponenciálneho nárastu nákladov s hĺbkou vrtu.

Rôzne inovačné postupy založené na využití efektov lasera, drvenia, plazmy, elektrónového lúča, elektrickej iskry a výboja, erózie vodným lúčom, ultrazvukom, mikrovln,

napätia vyvolaného striedaním zohrievania a chladenia a ďalších sa pre drsné podmienky v hlbokých vrtoch ukázali ako nevhodné. Navyiac ani technicky a ekonomicky neriešia problém hlbkových vrtoch komplexne [5.18].

Autori inovovanej technológie na základe poznatkov rozsiahlej analýzy týchto postupov vypracovali koncept vrtnej technológie pre hĺbky 5-10 km. Tento je charakterizovaný týmito inováciami:

1. Inovácia – technológia založená na princípe dopravy energie do hĺbky vrtu na rezanie horniny a dopravy navrtanej horniny hore za použitia výťahu, ktorý sa pohybuje v oboch smeroch.
2. Inovácia – samotná vrtná technológia pozostávajúca z rezacej technológie vodným lúčom modifikovanej pre fyzikálne podmienky vrtu poháňaná vysokým tlakom vyvolaným opakovaným výbuchom, podobne ako u spaľovacích motorov s tým rozdielom, že samotná voda funguje ako piest. Pre špeciálne prípady bude použitý pre rezanie horniny elektrický výboj.
3. Inovácia – aplikácia geotermálnej kompozitnej zmesi priamo vo vrte súbežne s vrtaním za použitia špeciálnej geotermálnej zmesi pre extrémne podmienky.
4. Inovácia – samostatná robotická plošina s kontrolným systémom pracujúcim pri vysokých teplotách (300 - 600°C) a vysokých tlakoch (do 100 MPa) v hĺbke vrtu.

Patentovaný koncept ULTRADRILL, ktorého autorom je firma Geothermal Anywhere rieši:

- dopravu energie pre proces vrtania,
- dopravu rozdrobenej horniny na povrch pozitívnym vztlakom,
- vhodnosť pre každú hĺbku vrtu,
- aplikácia geotermálnej kompozitnej zmesi súbežne s vrtaním,
- energiu šetriace rezanie a dopravy vyťaženej horniny-
-

Názornú predstavu zostavy vrtacieho systému Geothermal Anywhere (GATec) poskytuje Obr. 22.

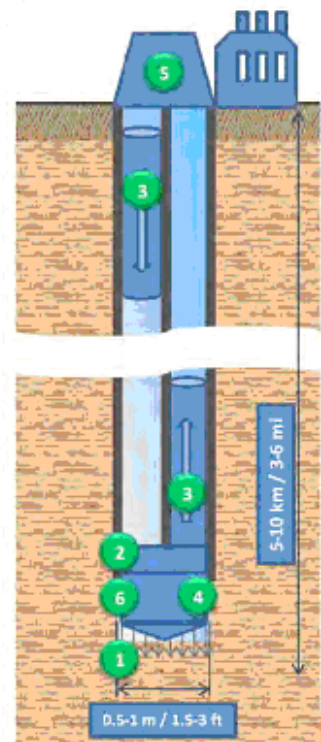
Táto bezkontaktná metóda pre ultrahlbkové geotermálne vrtanie významne sa odlišuje od konvenčných metód tým, že na rozrušovanie horniny sa nepoužíva klasický vrták, ale vysokotlakový vodný lúč, ktorý sa generuje plazmovým výbojom. Ide o unikátnu metódu, ktorá je vyvíjaná na Slovensku. Na jej výskum, ktorý je predmetom troch grantov získali v januári 2010 dotáciu zo štrukturálnych fondov EÚ tri súkromné firmy v celkovej výške 2,64 mil. eur.

Inovovaná technológia aplikácie geotermálnej kompozitnej zmesi umožňuje kontinuálne vyhotovenie paženia paralelne s procesom vytvárania otvoru. Materiál paženia tvorí zatvrdnutá zmes. Podrobný popis zariadenia je v správe [5.19.].

Významným a rozhodujúcim parametrom technologických operácií aplikácie je rýchlosť tuhnutia zmesi. Preto adekvátny návrh zloženia zmesi by mal zohľadňovať jednak známy vplyv zrýchľovania tuhnutia cementových systémov účinkom vysokých teplôt existujúcich v hlbkových vrtoch, na jednej strane, ale aj rýchlosť technologických operácií vrtného zariadenia, na strane druhej.

- GATec je revolučná inovatívna náklady šetriaca technológia
- Pozostáva s nasledujúcich základných komponentov

1	- Bezkontaktný vŕtačí proces založený na inovovanom postupe modifikovanom pre extrémne teplotné, fyzikálne a tlakové podmienky
2	- Kontinuálny cementovací systém pracujúci súběžne s procesom vŕtania zabezpečujúci štruktúru vrtu a konštrukciu a rozmery vrtu
3	- Transport cementovej zmesi a paliva pre GA* (Geothermal Anywhere) robotickú plošinu, kontajnerový transport nalamanej horniny na povrch
4	- Odstránenie nalamanej horniny zo spodu vrtu a naloženie horninových zlomkov do kontajnera
5	- Zavedenie a vytlačenie kontajnera do a von z vrtného systému
6	- Automatický kontrolný systém pracujúci pri vysokých teplotách a vysokých tlakoch - Zdroj energie pre plošinu GA* robotického systému



Obr. 22 Schéma nového vrtného zariadenia [5.18.]

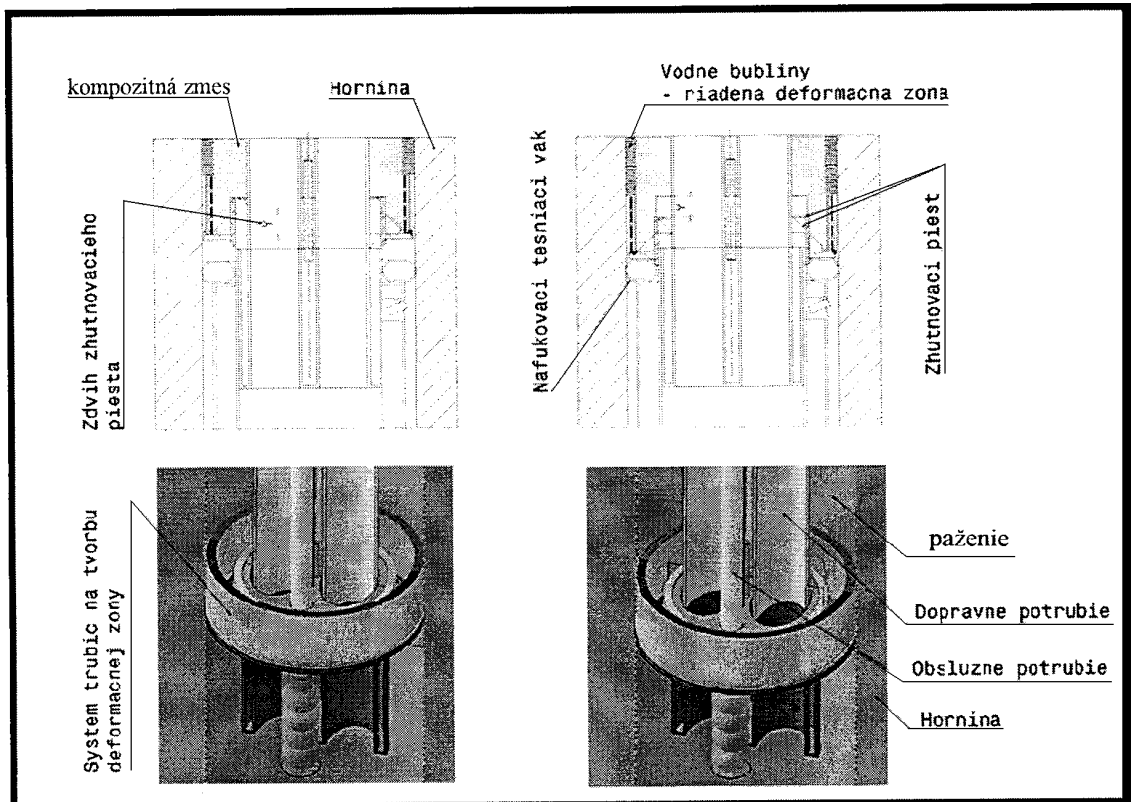
Podľa popisu zariadenia vytváranie paženia predstavujú tieto technologické operácie:

Transport kompozitnej zmesi transportným modulom do miesta tvorby.

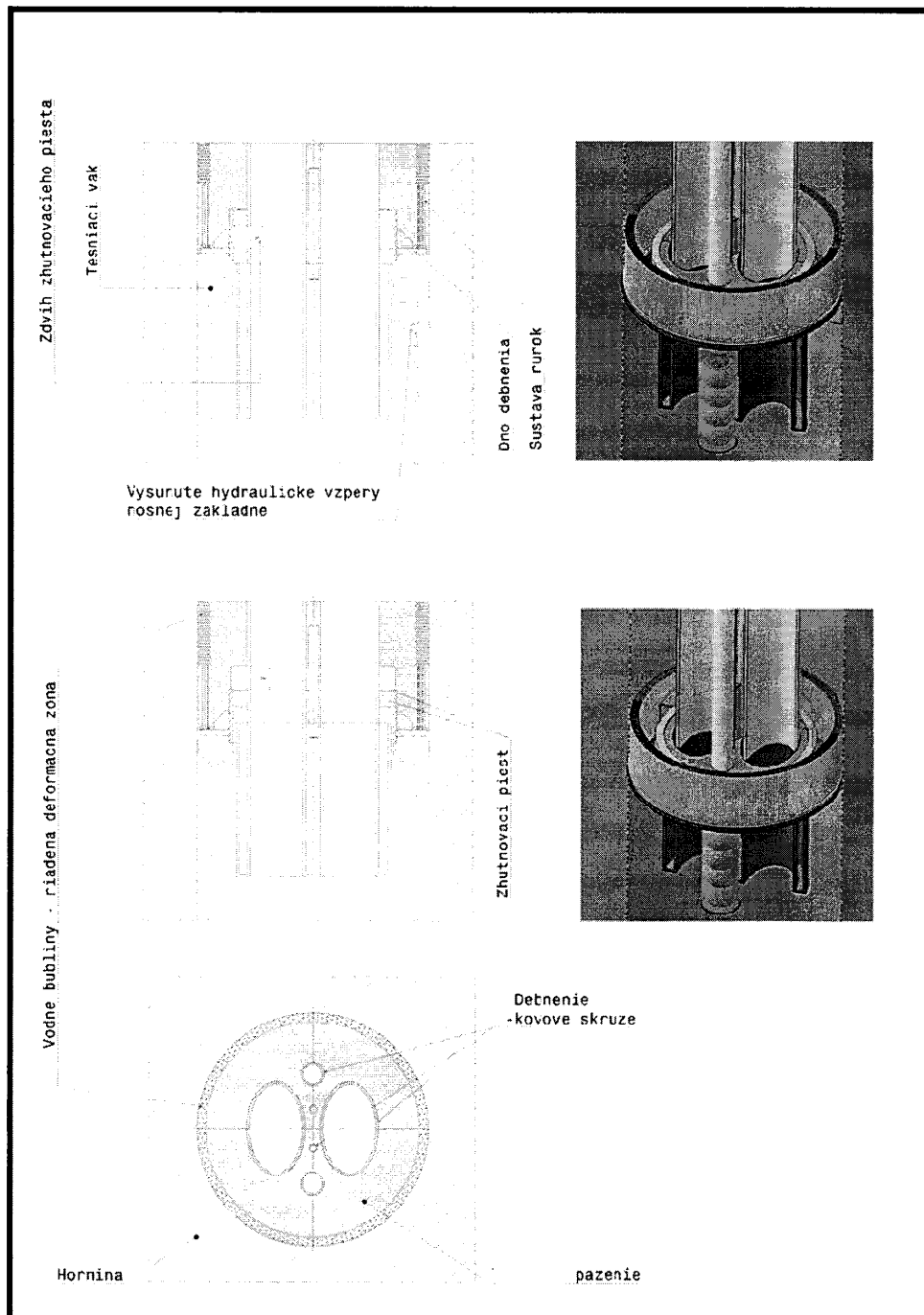
Ejektovanie zmesi do priestoru oddeleného tesniacim vakom od odvrátného priestoru vyplneného vodou.

Injektovanie zmesi do priestoru tvorby paženia a následné jej zhutnenie zhutňovacím piestom a vypudenie prípadných vzduchových bublín zo zmesi (Obr. 23 a 24).

Zhutňovací piest zároveň tvorí dno debnenia oddelujúceho blok tvorby paženia. Súčasťou zhutňovacieho piestu je sústava kovových rúrok, cez ktoré sa vháňajú do okrajovej časti vytváraného paženia vodné bubliny. Ich účelom je eliminácia deštrukcie paženia účinkom prípadných tektonických porúch v okolitej hornine.

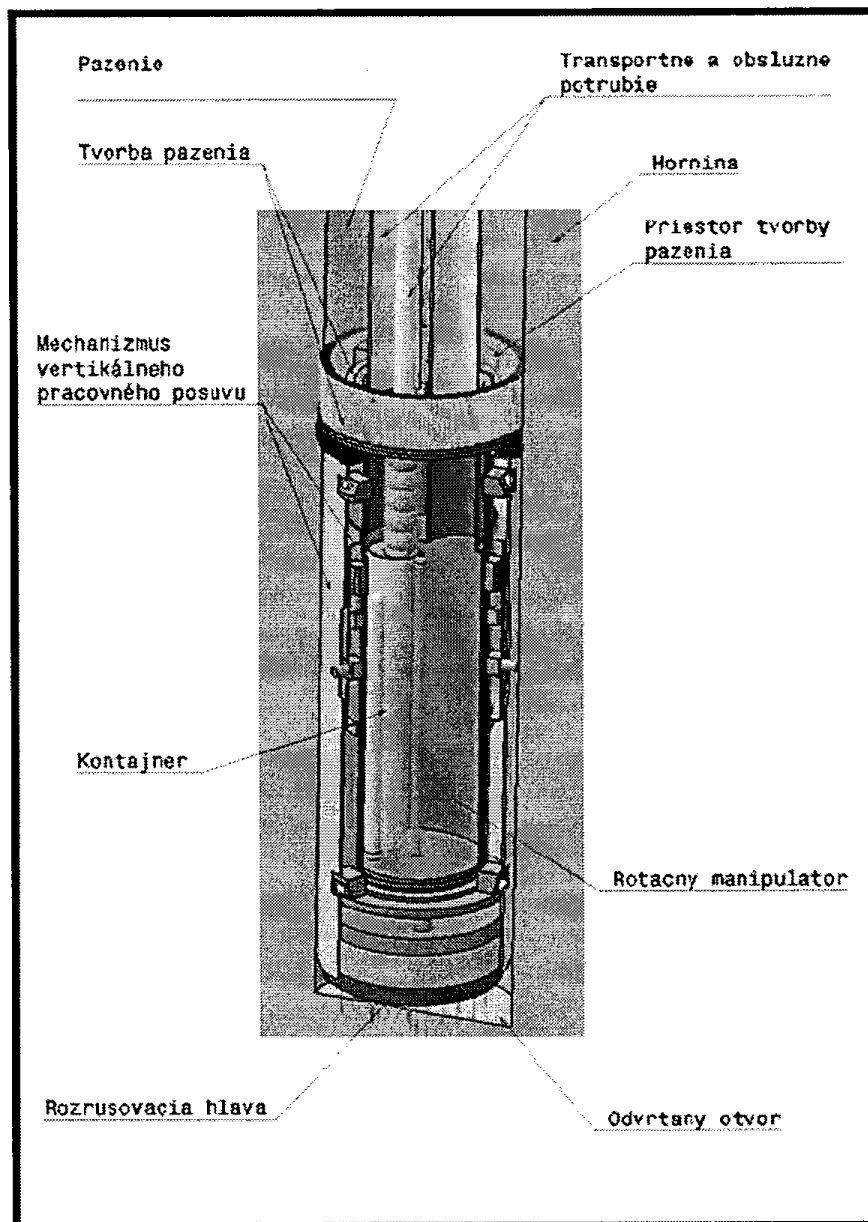


Obr. 23. Zariadenie pre tvorbu paženia pozostávajúce z vertikálne posuvného zhutňovacieho piestu, ktorého pohyb je zabezpečený hydraulickým pohonom riadeným v závislosti na rýchlosti tuhnutia kompozitnej zmesi. Piest zároveň tvorí dno debnenia oddelujúceho blok tvorby paženia od bloku vertikálneho pohybu robotičkej platformy [5.19.]



Obr. 24 Zhutňovací piest, dno debnenia, tesniaci vak a sústava rurok slúžiacich pre pohyb transportných modulov, pre umiestnenie elektrického vedenia a transport technologickej vody. Tesniaci vak je riadene tlakovaný vodou v závislosti na rýchlosti pohybu vertikálneho pohybu robotického platformy a rýchlosti tuhnutia kompozitnej zmesi [5.19.]

Zariadenie pre kontinuálnu tvorbu paženia je znázornené na Obr. 25.

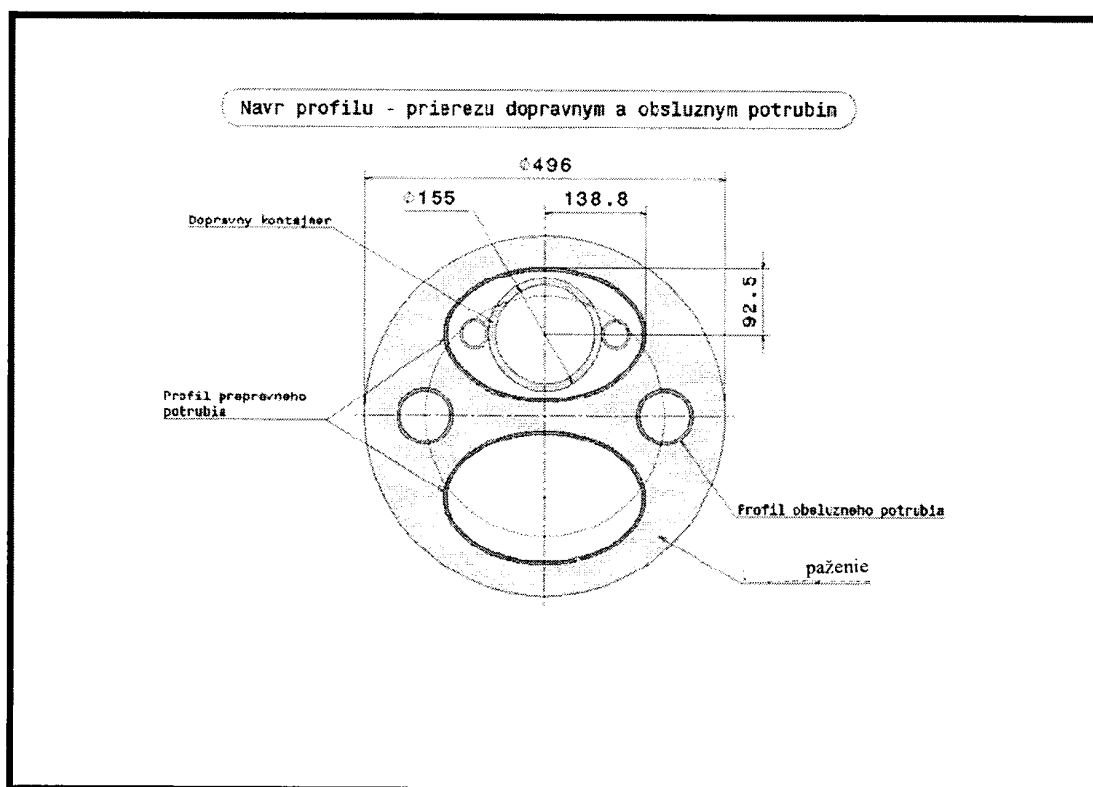


Obr. 25 Zariadenie pre kontinuálnu tvorbu paženia s týmito základnými funkciami:

Riadený vertikálny pohyb celej podzemnej platformy.

Riadená kontinuálna tvorba paženia z kompozitnej zmesi.

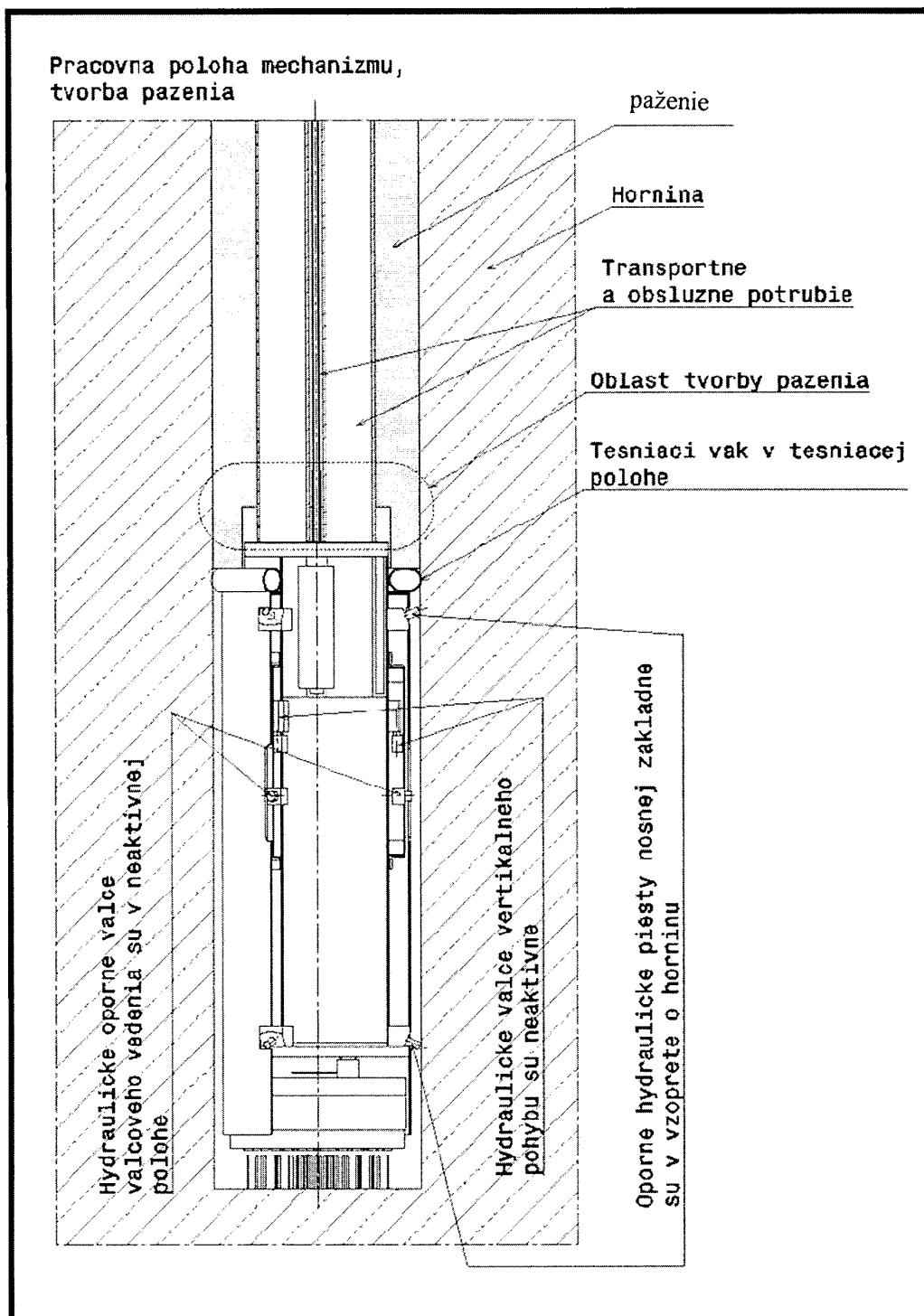
Riadená brzdná a manipulačná funkcia s kontajnermi na dopravu kompozitnej zmesi a horninového odpadu z vŕtania [5.19.]



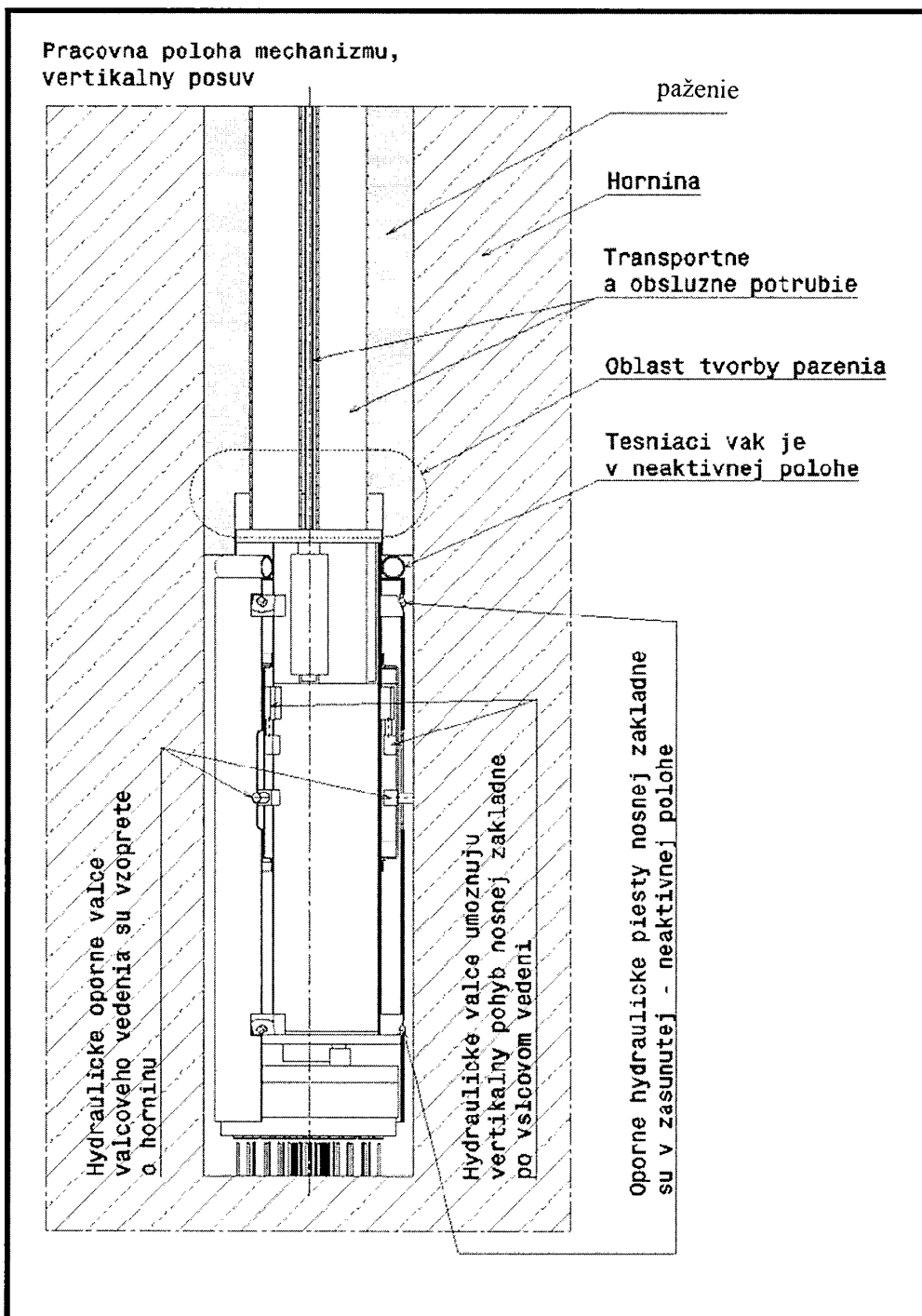
Obr. 26 Prierez pažením [5.19.]

Pohyb podzemnej platformy je závislý na rýchlosti vŕtania a odstraňovania vyvŕtanej horniny a na rýchlosti tvorby paženia, resp. na rýchlosti tuhnutia kompozitnej zmesi. Je preto potrebné zosúladiť obe rýchlosti a určiť časovú závislosť a veľkosť celkového pohybu robotickej platformy. Časová závislosť predstavuje významné a závažné kritérium pre voľbu zloženia kompozitných zmesí, ktoré by malo vyhovovať požiadavke na adekvátnu rýchlosť ich tuhnutia pri danej teplote v mieste tvorby paženia.

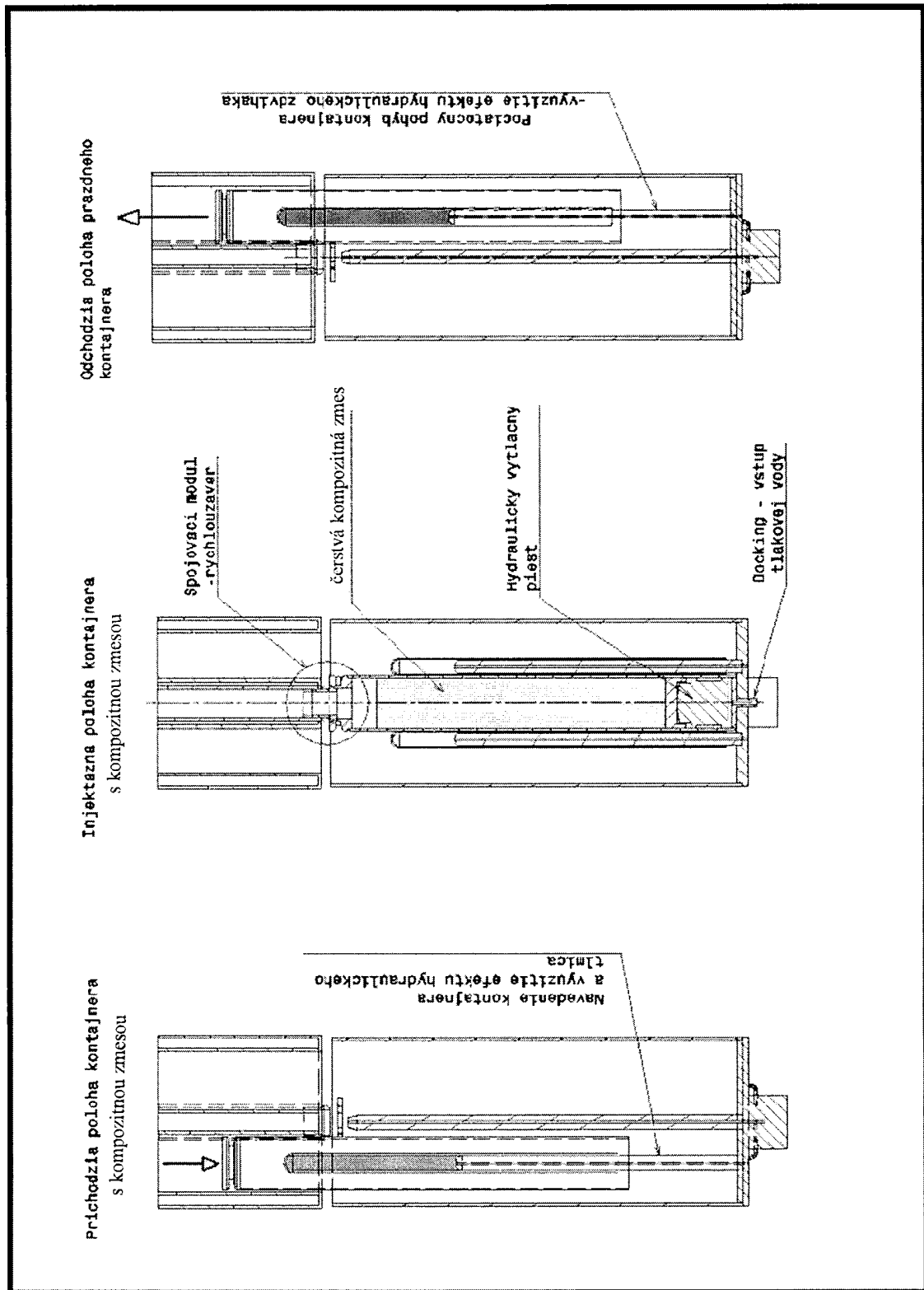
Jednotlivé fázy pracovnej polohy mechanizmu pri tvorbe paženia sú znázornené na Obr. 27, 28 a 29.



Obr. 27. Stabilizovaná pracovná poloha pri tvorbe paženia, debnenia, vŕtanie horniny,
transport odpadu a pohyb transportných modulov [5.19.]



Obr. 28 Posuv robotickéj platformy o x cm na základe signálu z riadacieho systému po jeho vykonaní sa všetko vráti do pôvodného stavu a nastane opakovaný proces vrtania horniny, tvorby paženia a debnenia a odtransportovania vylámanej horniny[5.19.]



Obr. 29 Fázy činnosti kontajnera na kompozitnú zmes [5.19.]

Výskum a vývoj nového vrtného zariadenia je predmetom troch schválených grantov [5.18.]:

Interdisciplinárny transfér poznatkov k vytvoreniu inovatívnej vrtnej platformy, ktorá rozrušuje bez kontaktu horninu vodným lúčom s ultra vysokým tlakom. Za využitia elektrického plazmového výboja s využitím poznatkov o expanzii a akcelerácii plazmy – projekt získala firma Geothermal Anywhere, Bratislava

Vývoj a konštrukcia senzorického systému odolného voči extrémnym podmienkam prostredia vo vrte – teplota 400°C a tlaku minimálne 100 MPa a elektromagnetickému rušeniu, vyskytujúcemu sa v podzemných hĺbkach 6 - 10 km – získala firma Ecoland, Trnava,

Vývoj vysokovýkonného pulzového zdroja elektrickej energie pre plazmový výboj ako aj špeciálnych trysiek, ktoré za pomoci energie výboja vygenerujú vysokotlakový vodný lúč - získala firma Eko Watt-LÁB.

Do výskumu a vývoja sú tiež zapojené vybrané pracoviská Slovenskej akadémie vied a niektoré katedry na fakultách Univerzity Komenského, Slovenskej Technickej Univerzity a Žilinskej Univerzity.

Charakter výsledkov výskumu vytvára možnosti ich využitia aj pri ťažbe ropy a zemného plynu. Senzorický systém bude možné využiť pri náročných typoch zvarovania a v metalurgickom priemysle, vo vojenských zariadeniach, ale i v elektromobiloch s hybridným pohonom.

Literatúra:

- 5.1. Dh.M. Wright: Geothermal energy – A sustainable resources of enormous potential, JOM, December 1998, s. 38-40
- 5.2. G. Fridleifsson, D.H. Freestons: Geothermal energy research and development, Geothermics, vol. 23, no.2, 1994, s.175-214
- 5.3. H. Muraoka, T. Uchida, M. Sasada, M. Yagi, A. Akaku, M. Sasaki, K. Yasukowa, S.I. Miyzaki, N. Doin, S. Saito, K. Sato, S. Tonaka: Deep geothermal resources survey program: Igneous metamorphic and hydrothermal processes in a well encounterin 500°C at 3729 m depth, Nigata, Japan, vol. 65, no.5, s.403-416
- 5.4. S.Saito, S. Sakuma: Economics of increased bit life in high temperature wells by cooling with top-drive drilling systems while RIH field results of geothermal wells and an estimate of effects for a high temperature oil well. Congress JAPT Drilling Technology Symposium, Nigata, Japan, vol. 65, no.5, 2000, s. 403-416
- 5.5. S. Saito, N. Hatakeyama: Feasibility study of drilling the 10 km 400°C judge well and some strategic considerations, Sekiyn Gijutsu Kyokaishi, vol. 66, no.5, 2001, s. 473-482
- 5.6. L.Gaurina-Medimucec: Casing drilling technology, Rudarsko-geološko-naftmi zbornik, vol.17, 2005, s.19-26
- 5.7. A. Fischer, D. Reid, M Zo Tan, G. Galloway: Extending the boundaris of casing drilling, Paper /ADC/SPE 87998, presented of the IADC/SDE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, Kuala Lumpur, Malaysia, 13-15 September 2004
- 5.8. C.F. Stockmayer, B. Storey, A.B. Emerson: Expandable monobore drilling liner extension technology: Development, Applications and Implemetations Following the First Commercial Introduction and Developmet SPE 113901-MS Europec/EAGE Conference and Exhibition June 9-12, 2008
- 5.9. J. Pinka, J. Lumtzer, J. Badran: TDS-Top Drive System, new drilling technology, Acta Montanistica, vol.1, 1996,s. 289-295
- 5.10. G. Fiedleifsson: The Iceland deep drilling project (IDDP), Abstract new preliminary proposal ICDP-03/01, accepted 01/15/2001
- 5.11. G. Friedleifsson, W.A. Eldres: The Iceland deep drilling project a search for deep uconventional geothermal resources, Geothermics, vol. 34, 2006, s. 269-285
- 5.12. M.M. Reed, J.I. Palandri, W. A. Eldres, G. Friedleifsson: The Iceland deep drilling project (IV). Estimates of pressureand temperatures of balk smokers fluid source region based on fluid-mineral equilibria, The Smitssonian NASA Astrophysic Data System, American Geophysical Union, Fall Meeting, Abstract NG43A-1148
- 5.13. S. Fridleifsson, W.A. Eldres: Progress report on the Iceland deep derilling project (IDDP), Scinetific Drilling, no.4, March 2007, s.26-29
- 5.14. M Mathiason, K. Zngason: Iceland deep drilling project (IDDP) casing design for extremly high temperatures, Drilling cost effectiveness and feasibility of high-temperatures drilling, Reykjavik, Iceland, Worshop 4, 1-5 July, 2007
- 5.15. W.C. Hansen: Oil well cements, Proc. F 3rd Int. Symp. On the Chemistry of Cement, London, 1952, s.598-632

- 5.16. G. Culver: Chopterle, Drilling and well construction, Geo-Heat-Center, s.129-164
- 5.17. E.B. Nelson, L.H. Eilers, L.B. Spangle: Evaluation and development of cement systems for geothermal wells, SPE Annual technical conference and exhibition, 4-7 October, 1981, San Antonio, Texas
- 5.18. I. Kočíš, T. Krištofič: Ultra deep drilling technologies for geothermal energy production, International geothermal days, Slovakia 2009, Conference&Summer School, Session VIII, Geothermal energy resource in Slovakia-Prospective challenge for development, 6 s.
- 5.19. A.Zariadenie pre kontinuálne zhotovovanie paženia pre hĺbkový vrt,ako súčasti vrtného komplexu robotickej platformy B.Spojovací modul pre injektáž betónovej kompozitnej zmesi.Expertízy.ECOLAND HOLDING,s.r.o. Slovinec 39,84107 Bratislava,november 2009

6. ZHODNOTENIE A ZÁVER

Cieľom projektu je návrh zloženia cementačných kompozitných zmesí ako materiálu paženia do geotermálnych vrtoch s hĺbkou 10 km.

Zhodnotenie poznatkov uvádzaných v správe poskytuje pre splnenie cieľa tieto podklady a informácie:

Vypracovanie návrhu zloženia zmesi vyžaduje zohľadniť jednak fyzikálne a chemické podmienky vyskytujúce sa vo vrtoch a tiež technologické podmienky a operácie novej vrtej technológie.

A. Fyzikálne a chemické podmienky v hlbokých vrtoch

1. Fyzikálne podmienky vo vrte sú výrazne odlišné od atmosférických s tým, že zvyšujúcou sa hĺbkou vrtu sa teplota prostredia zvyšuje. To predstavuje závažnú okolnosť pri vypracovaní návrhu zloženia kompozitných zmesí určených pre aplikáciu do vrtoch a obmedzuje aj využitie rozsiahlych poznatkov a skúseností z oblasti navrhovania zloženia cementových kompozitov pre bežné podmienky. Na dne vrtu s hĺbkou 10 km sa dosahuje teplota až 400°C. Súčasne sa zvyšuje aj tlak prostredia. Udáva sa hodnota 100 až 150 MPa.

Hlavne teplota, ale aj tlak prostredia sú významnými činiteľmi rýchlosti tvrdnutia kompozitných zmesí a vytváraných úžitkových vlastností konečného zatvrdnutého produktu. V danom prípade paženia.

2. Zvýšenie teploty prostredia má za následok významné zrýchlenie tuhnutia zmesi a zhoršenie jej spracovateľnosti. Počas operácie aplikácie zmesi je však nevyhnutné udržať spracovateľnosť pre možnosť spracovania zmesi na určitej úrovni, čo je spojené spomalením nárastu pevností. Po nanosení na stenu vrtu vzápät je žiaduci opačný efekt – rýchly nárast pevností. Navrhnutie zloženia kompozitnej zmesi vyhovujúceho tejto požiadavke predstavuje náročnú úlohu. Jej splnenie predpokladá experimentálny výskum pre získanie podkladov pre vzťah medzi zložením kompozitných zmesí a rýchlosťou ich tuhnutia a tvrdnutia v závislosti na teplote prostredia. V záujme spoľahlivosti a hodnovernosti výsledkov by mala táto teplota zodpovedať realným teplotám v danej hĺbke vrtu.

Ďalej prísady ako regulátory tuhnutia zaisťujúce dobu tuhnutia dostatočne dlhú na to, aby zmes bola spracovateľná od jej namiešania až po ukončenie aplikácie zmesi pri tvorbe paženia za podmienok rôzne vysokej teploty vo vrte. To predstavuje potrebu nastavenia doby tuhnutia a zloženia zmesí pre hĺbku, resp. teplotu vo vrte.

3. Vysoká teplota, tlak a prítomnosť prehriatej vodnej pary vo vrte vytvára prostredie zodpovedajúce pozitívnych syntetizujúcich hydrotermálnych podmienok. Ich existencia v geotermálnych vrtoch poskytuje možnosti využitia pre syntézu fosfátových cementov a hydrokeramiky, spojív veľmi pre hlbokú geotermiu.

4. S účinkom hydrotermálnych podmienok možno počítať pri dosiahnutí teploty vo vrte nad ca 110°C a s ich zvyšovaním s rastúcou hĺbkou vrtu. Po zahájení prevádzky na vrte a počas jeho exploatácie sa podmienky pôsobenia hydrotermálnych podmienok zásadne menia. Za nastalého prúdenia prehriatej pary na povrch dochádza k rozšíreniu pôsobenia hydrotermálnych podmienok aj v horných častiach vrtu, kde sa s ich účinkom počíta. Tzn. pôvodne s intervalom teplôt medzi atmosférickou úrovňou a až 110°C. To vyžaduje adekvátne zloženie zmesí adekvátne zloženie zmesí aj v tejto zóne vrtu.

5. Závažnosť nebezpečia agresivity geotermálnej vody závisí aj na spôsobe technológie ťažby. V prípade, že teplo prenosným médiom je geotermálna voda čerpaná z jej rezervoára a teda často agresívna je aj predpoklad ohrozenia životnosti paženia koróziou

veľmi vysoký. V prípade technológie tzv. horúcej horniny (hot dry rock technology), kedy teplo prenášajúcim médiom je vháňaná nezávadná voda je nebezpečie agresivity minimálne až vylúčené.

Nárokom na vlastnosti cementového materiálu v geotermálnych vrtoch vyhovujú kompozitné zmesi založené na rôznych cementoch, prísadach a prímiesiach. Ich významnou prednosťou je možnosť vhodnou kombináciou zloženia a ďalších technologických parametrov cieľavedome ovplyvňovať a riadiť vlastnosti čerstvých a zatvrdnutých systémov. Táto možnosť predstavuje významnú a jedinečnú vlastnosť kompozitných zmesí. Významné sú prísady zabezpečujúce homogenitu kompozitnej zmesi bránením vzniku javu segregácie jej zložiek v zásobníku a počas prečerpávania do technologického zariadenia.

7. Vlastnosti čerstvých ako aj zatvrdnutých kompozitných zmesí a ich vhodnosť pre aplikácie v prostredí geotermálnych vrtoch zásadne závisia od druhu použitého cementu. Na druhu cementu závisí rýchlosť hydratácie a tvrdnutia, dĺžka doby tuhnutia, odolnosť pri vysokých teplotách, vývoj pevností a ďalšie úžitkové vlastnosti, vrátane životnosti. Tepelná stabilita vytvorených hydratačných produktov priamo podmieňuje integritu zatvrdnutých zmesí a stabilitu ich vlastností za dlhodobého účinku zvýšených teplôt prostredia.

Požiadavku teplotnej stability ako zásadného kritéria vhodnosti pre hĺbkovú geotermiu jednotlivé druhy cementov spĺňajú takto:

Portlandské cementy: Hlavný produkt hydratácie portlandského cementu kalciumsilikátový gél je citlivý na účinok zvýšených teplôt. Približne nad 110°C C-S-H gél má tendenciu kryštalizovať, za vzniku hydrátov α - $C_2S-Ca_2(HSiO_4)OH$, hilebranditu $Ca_2SiO_3(OH)_2$ alebo niekedy pri teplote nad 200°C hydrátu $C_3SH - Ca_2Si_2O_7(OH)_6$. Tieto na vápno bohaté hydráty sú považované za nebezpečné pre cementové kompozity za zvýšených teplôt, lebo môžu spôsobovať nízku pevnosť a vysokú vodopriepustnosť materiálu. Zníženie pomeru CaO/SiO_2 v cemente pridaním kremičitého materiálu môže tento ich nedostatok eliminovať vyvolaním vzniku pri hydratácii na kremík bohatých hydratačných produktov so zvýšenou stabilitou pri vysokých teplotách prostredia.

Prehľad vytváraných kalciumsilikáthydrátov a ich účinok na vlastnosti cementovej kaše je uvedený v Tab. 7.

Tab. 7 Druh vytváraných kalciúmsilikáthydrátov v závislosti na pomere CaO/SiO₂, teplote prostredia a ich účinok na vlastnosti zatvrdnutej cementovej kaše

Názov	Vzorec	Pomer CaO/SiO ₂	Teplota vzniku Interval existencie	Účinok na vlastnosti
α- C ₂ S hydrát	Ca ₂ (HSiO ₄)OH	2,00	>120°C	Zníženie pevnosti, zvýšenie vodopriepustnosti
hilebrandit	Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂	2,00	> 120°C	Rovnaký efekt
C ₃ SH	Ca ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₆	2,00	> 200°C	Rovnaký efekt
gyrolit	NaCa ₁₆ Si ₂₃ AlO ₆₀ (OH) _{8.64} (H ₂ O).	0,66	pod 330°C	Zvýšenie pevnosti, zníženie vodopriepustnosti
truskotit	14Si ₂₄ O ₅₈ (OH) ₈ •2(H ₂ O).	0,15	180°-350°C	Rovnaký efekt
1,1 nm tobermorit	Ca ₅ S ₆ O ₁₈ H ₂ .4H ₂ O	0,83	120°-275°C	Rovnaký efekt
xonotlit	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	1,00	165°-385°C	Rovnaký efekt

Je zrejme, že portlandské cementy bez prímеси kremičitých látok pre aplikácie nad cca 110°C sú nepoužiteľné.

V súvislosti s hodnotením portlandských cementov treba poukázať na skutočnosť, že temer až výhradne sa venuje pozornosť používaniu mletého kremičitého piesku v kombinácii s cementom API G. Prítomnosť iných, možno aj účinnejších prímеси sú prehliadané a adekvátny výskum sa temer nekoná. Situácia sa však mení. To dokumentuje napr. v roku 2009 zahajený výskumný projekt U.S. Department Geothermal Technologies Program s cieľom najstí správny typ zeolitu ako aj ďalších kremičitých látok pre využitie do zmesných puzolánových portlandských cementov pre geotermálne aplikácie [6.1.]. Zrejme by bolo aj účelné venovať pozornosť možnostiam pre účely geotermie aj iným cementom ako sú API cementy.

Alkalicky aktivované cementy. V intervale 200 až 300°C dochádza k dezintegrácii kompozitov založených na týchto cementoch. Príčinou má byť postupná premena tobermoritu za vznik kryštálov xonotlitu, ktorý sprevádza vyvodzovanie kryštalického tlaku na okolitý materiál, narušenie jeho integrity a tvorba trhlín. Z toho dôvodu sa javia alkalicky aktivované cementy vhodné pre vrty s teplotami do 200°C.

Cementy fosfovápenaté, hlinitanové a hydrokeramika vzhľadom na ich stabilitu vlastností pri vysokých teplotách aktuálnych v hlbokých vrtoch z nich vyrobených kompozitov ako aj ich vysokú koróznou odolnosť predstavujú tieto cementy najvhodnejšie spojivá pre teploty až do 400°C.

8. Cementové kompozity sa vyznačujú nízkou odolnosťou proti ťahovému napätiu. Táto vlastnosť môže spôsobiť zníženie funkčnej životnosti cementového materiálu v geotermálnych vrtoch v dôsledku porušovania jeho integrity tvorbou trhlín. Obvyklým

spôsobom eliminácie tohoto nepriaznivého efektu je aplikácia oceleovej výstuže. Jej aplikácia a použitie v podmienkach geotermálnych vrtoch je samozrejme vylúčené. Do úvahy prichádza použitie tzv. náhodne rozptýlenej výstuže čiže aplikácia vlákien do kompozitnej zmesi.

Účinnosť aplikácie vlákien sa významne zvyšuje u technológii tzv. hybrid-vláknového betónu. Táto spočíva na pridaní kombinácie krátkych a dlhých oceľových vlákien do kompozitnej zmesi s výsledkom zlepšenia ťahovej pevnosti účinkom krátkych vlákien (6-13 mm) a zlepšenie duktility materiálu dlhých vlákien (30-60mm). Krátke vlákna sú rovné, dlhé zakončené háčikom, obe sú vyrobené z ocele s vysokou pevnosťou. Pre uvedené vlastnosti sa javí technológia betónu s hybridnými vláknami sľubná pre využitie aj pre cementový materiál aplikovaný v geotermálnych vrtoch. Podrobný popis technológii je uvedený v práci [6.2.]

B. Zhodnotenie technologických podmienok aplikácie cementačnej kompozitnej zmesi a použitia novej vrtnej technológii ULTRADRIL.

Pri vypracovávaní návrhu zloženia geotermálnej kompozitnej zmesi je potrebné zohľadniť aj technologické podmienky a operácie dané novou technológiou.

Pri vypracovávaní návrhu je potrebné zohľadniť tieto okolnosti a podmienky:

1. Závažnú okolnosť pre nároky na pevnosť, vodopriepustnosť a koróziu odolnosť paženia predstavuje skutočnosť, že nie je vkladané oceľové potrubie. Táto okolnosť samozrejme nároky na vlastnosti zatvrdnutý cementačný materiál významne zvyšuje.

2. Jedna z operácií poskytovaná touto technológiou – zhutnenie aplikovanej čerstvej zmesi umožňuje uplatnenie významného technologického činiteľa výroby prispievajúceho kvalite cementového materiálu. Možno preto predpokladať, že táto okolnosť prispeje k čiastočnej eliminácii zvýšených nárokov na vlastnosti cementačného materiálu

3. Vzhľadom na príbuznosť operácií novej vrtnej technológii s niektorými technológiami výroby betónov sa ponúka možnosť pri vypracovávaní návrhu zloženia kompozitných zmesí využiť ich poznatky a skúsenosti s technológiou striekaného a samozhutniteľného betónu, ale aj poznatkov týkajúcich sa technológii autoklávovania [6.2., 6.3., 6.4., 6.5.].

Literatúra:

- 6.1. Development of an Improved Cement for Geothermal Wells, Project EGS Component R&D, High Temperature Cements. American Recovery and Reinvestment 2009
- 6.2. Makovič: High-Performance Hybrid-Fibre Concrete. Development and Utilisation, Science is an imprint of Delft University Press, P.O.Box 98, 2600 MG Delft, The Netherlands, 2006
- 6.3. P.L. Domone: A review of the hardened mechanical properties of self-compacting concrete, Cement and Concrete Composites, vol. 22, Issue 1, 2007, s. 1-12
- 6.4. W. Zhu, P.J.M. Bartos: Permeation properties of self-compacting concrete, Cement and Concrete Research, vol. 33, Issue 6, 2003, s. 921-926
- 6.5. W. Lukas, W. Kusterle, W. Pichler: Innovations in shotcrete technology, In: H. Klappereich, R. Pöttler, J. Willocq, Editors: Shotcrete for Underground Support VII, Engineering Foundations, New York, 1995, s. 155-164
- 6.6. J. Wamer: Understanding Shotcrete-the fundamentals, Concr, Inst., vol. 17, č. 5, 1995, s. 59-64