



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

**1. SPOJIVÁ VHODNÉ A POUŽÍVANÉ PRE  
HĹBKOVÉ VRTY. VHODNÉ MATERIÁLOVÉ  
ZLOŽENIE KOMPOZITNÝCH PAŽIACICH  
ZMESÍ ZOHLADŇUJÚCE NÁROČNÉ  
FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ PODMIENKY  
V HLBINNÝCH VRTOCH, CEMENTY A INÉ  
SPOJIVÁ, PRÍMESI, PRÍSADY A INÉ PRÍDAVNÉ  
MATERIÁLY.**

**2. TECHNOLÓGIA CEMENTOVANIA  
GEOTERMÁLNYCH VRTOV**

**3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ – MATERIÁL,  
PRACOVNÉ PODMIENKY A SKÚMANIE  
VLASTNOSTÍ CEMENTOV**

**SPRÁVA „STATE OF THE ART „**

**Ing. Božena Mlynková, PhD**

**Január 2010**

## 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 prídavné materiály,
- technologické postupy a zariadenia pre paženie vrtoch kompozitnými zmesami.

**1. SPOJIVÁ VHODNÉ A POUŽÍVANÉ PRE HĽBKOVÉ VRTY. VHODNÉ MATERIÁLOVÉ ZLOŽENIE KOMPOZITNÝCH PAŽIACICH ZMESÍ ZOHĽADŇUJÚCE NÁROČNÉ FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ PODMIENKY V HLBINNÝCH VRTOCH, CEMENTY A INÉ SPOJIVÁ, PRÍMESI, PRÍSADY A INÉ PRÍDAVNÉ MATERIÁLY.**

**OBSAH**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.1. Zloženie a vlastnosti cementov a iných spojív pre geotermálne vrty (GW)</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1.2. Zloženie kompozitných zmesí - cementy, spojivá, ostatné zložky, prísady, prímesi pomery a dávkovanie aj vody</b>  | <b>7</b>  |
| <b>1.3. Vlastnosti čerstvých kompozitných zmesí - konzistencia, spracovateľnosť, tuhnutie a iné reologicke vlastnosti, vplyv teploty prostredia na vlastnosti čerstvých kompozitných zmesí, regulácia tuhnutia zmesí za účinku zvýšených teplôt prostredia, tvrdnutie kompozitných zmesí za účinku zvýšených teplôt - vývoj pevností a ďalších mechanických vlastností, vytvárané hydratačné produkty, pórová štruktúra, priepustnosť, odolnosť proti agresívnym účinkom teplej geotermálnej vody</b> | <b>13</b> |
| <b>1.4. Zhodnotenie vhodnosti cementov, iných spojív a zloženia kompozitných zmesí vzhľadom na účinky vysokých teplôt v geotermálnom vrte na rýchlosť tuhnutia, mechanické vlastnosti a chemickú odolnosť čerstvých a zatvrdnutých kompozitných zmesí</b>   | <b>19</b> |
| <b>Literatúra</b>   | <b>23</b> |

## 1.1. Zloženie a vlastnosti cementov a iných spojív pre geotermálne vrty (GW)

### Cementovanie

Využitie cementu: *primárne* – stabilizácia oceľových pažníc a *sekundárne* – ako plnivo, na izolovanie a podobne. Existujú dva spôsoby cementovania: vtláčanie cementu do perforácie („squeeze cementing“) a cementovanie so zátkami („plug cementing“)[1].

Cementy pre GW sú navrhnuté tak, aby odolali vyšším teplotám a agresívnejším podmienkam prostredia ako sú pri ropných a plyných vrtoch. Okrem toho, že musia spĺňať podmienky čerpatelnosti, musia byť odolné voči horúcej slanej vode a voči karbonizácii. Bežne sa používa *API cement triedy G* s príslušnými prísadami na kontrolu vlastností, akými sú reologické vlastnosti, hustota, doba tuhnutia a trvanlivosť [2].

### Triedenie API cementov podľa Smitha (1976) a ich použitie [3]:

**Cement triedy A (Trieda I)** je určený do hĺbky 6000 ft (1828,8 m) ak sa nepožadujú špeciálne vlastnosti zmesi.

**Cement triedy B (Trieda II)** je určený do hĺbky 6000 ft. Je k dispozícii ako mierne alebo vysoko síranovzdorný.

**Cement triedy C** je určený do hĺbky 6000 ft, ak je nevyhnutná vysoká začiatočná pevnosť cementu. Je k dispozícii ako mierne alebo vysoko síranovzdorný.

**Cement triedy D** je určený do hĺbok v rozmedzí 6000 až 10000 ft (3048 m), pri ktorých sú vo vrte mierne vysoké teploty a tlaky. Je k dispozícii ako mierne alebo vysoko síranovzdorný.

**Cement triedy E** je určený do hĺbok v rozmedzí 10000 ft až 14000 ft (4627 m), pri ktorých sú vo vrte vysoké teploty a tlaky. Je k dispozícii ako mierne alebo vysoko síranovzdorný.

**Cement triedy F** je určený do hĺbok v rozmedzí 10000 ft to 16000 ft (4876,8 m), pri ktorých sú vo vrte extrémne vysoké teploty a tlaky. Je k dispozícii ako vysoko síranovzdorný.

**Cement triedy G** je určený do hĺbky 8000 ft (2438,4 m). Použitím akceleratorov a retardérov sa môže tento cement ľahko modifikovať tak, aby sa mohol používať v širokom teplotnom rozmedzí a v rôznych hĺbkach. Počas výroby cementu triedy G sa nemôže so slinkom integrovať alebo viazať žiadny iný materiál, s výnimkou síranu vápenatého, vody alebo ich kombinácie. Je k dispozícii ako mierne alebo vysoko síranovzdorný.

**Cement triedy H** je určený do hĺbky 8000 ft. Je k dispozícii ako mierne síranovzdorný.

### Prísady do cementu a mechanizmus ich pôsobenia

V súčasnosti existuje viac ako 100 prísad do vrtných cementov, sú buď v pevnej alebo kvapalnej forme. Všeobecne rozdelujeme prísady do nasledovných kategórií [3, 4, 5].

1. **Akcelerátory:** sú to materiály, ktoré urýchľujú tuhnutie cementového systému, urýchľujú a zlepšujú pevnosť v tlaku. Bežne používanými prísadami sú 2-4 % (hmotnosti cementu)  $\text{CaCl}_2$ ; 1,5-5,0 %  $\text{NaCl}$  (alebo 3-10 % hmotnosti vody) a 20-100 % hemihydrátu síranu vápenatého (sady) [4]. Inými akceleratorami, ktorými sa Smith zaoberal [4], sú silikáty a morská voda, ktorá obsahuje až 23 000 ppm chloridov.

2. **Retardéry:** sú to materiály, ktoré spomaľujú tuhnutie cementového systému. Ak sú vrty v hĺbke 6000 ft alebo hlbšie, dosahované hlbinné teploty sú vyššie ako 170°F. Pri takýchto vysokých teplotách cement rýchlo tuhne. Retardéry sú nevyhnutné pri hĺbkach pod 8000 ft, musia byť kompatibilné s cementom a prísadami v cimente. Medzi bežne používané retardéry patria *lignín, gumy, škroby, slabé organické kyseliny a deriváty celulózy*. Percentuálne zastúpenie týchto chemikálií, ktoré sa musia pridávať sa pohybuje v rozmedzí od 0,1 do 2,5 % hmotnosti cementu.

3. **Nastavovadlá:** sú to materiály, ktoré znižujú hustotu cementového systému.
4. **Hmotnostné činidlá:** sú to materiály, ktoré zvyšujú hustotu cementového systému.
5. **A. *Lahké prísady*** - špecifická hmotnosť cementovej kaše sa môže znižovať prídavkom tuhých materiálov s nízkou špecifickou hmotnosťou, prídavkom vody alebo ich kombináciou [4]. Medzi bežne používané tuhé materiály patria:
- bentonit, 2-16 % hmotnosti cementu*
  - kremelíny, 10-40 % hmotnosti cementu*
  - gilsonit, okolo 10-50 lb/gal cementu*
  - expandovaný perlit, 5-20 bl/gal cementu*
  - umelý puzolán (popolček) do 74 lb/gal cementu*
  - kremičitan sodný, 1-8,5 lb/gal cementu*
5. **B. *Ťažké prísady*** – sú pridávané do cementovej kaše za účelom zvýšiť jej špecifickú hmotnosť. *Hematit* (špecifická hustota 5,02) je najčastejšie používanou ťažkou prísadou. Na zvýšenie hustoty cementovej kaše sa obyčajne používajú *4-104 % hmotnosti hematitu, 10-100 % hmotnosti baritu (sp. gr. 4,23), 5-25% hmotnosti piesku (sp. gr. 2,65), 5-16 % soli (sp. gr. 2,16-2,17) alebo 5-100 % ilmenitu [4]*
6. ***Disperzanty:*** sú to materiály, ktoré znižujú viskozitu cementovej kaše (zlepšujú reologické vlastnosti). Miešajú sa pri nižších pomeroch voda/cement tak, aby sa zvýšila hustota, zlepšila kontrola straty kvapaliny ako aj čerpatelnosť za zníženého tlaku. Bežne používanými disperzantmi sú *polyméry a NaCl*, ktoré sa používajú v oblasti nižších teplôt. *Lignosirany vápenaté (zmesi organických kyselín)* sa používajú v oblasti vyšších teplôt.
7. ***Činidlá na kontrolu straty tekutiny (Fluid-Loss Control Agents):*** sú to materiály, ktoré slúžia na kontrolu straty kvapalnej fázy (vody) z cementového systému (kaše).
8. ***Prísady určené na reguláciu filtračnej straty (Filtration-control additives):*** Smith poukázal na to [4], že filtračná strata by sa mala znižovať použitím prísad: (a) aby sa zabránilo predčasnej dehydratácii alebo úniku vody do pórovitých častí; (b) aby sa chránili horniny citlivé voči vode a (c) aby sa zlepšilo vtlačanie cementu do perforácie. 30-min API stratový filter pre cementovú kašu API triedy G alebo H cement sa používa v nadbytku 1000 cm<sup>3</sup>. Dvomi bežne používanými prísadami sú organické polyméry (celulóza) a redukory trenia [4]. Zlúčeniny celulózy s vysokými molekulovými hmotnosťami sa používajú o koncentrácii 0,5 - 1,5 % hmotnosti cementu. Za účelom kontrolovať odfiltrovanú stratu sa bežne pridávajú do cementovej kaše disperzanty.
9. ***Činidlá na reguláciu straty cementovej kaše počas cirkulácie (Lost Circulation Control Agents):*** sú to materiály, pomocou ktorých sa reguluje strata cementovej kaše. *Existujú dva základné postupy na riešenie problému straty kaše počas cirkulácie [4]:*
- znižovanie hustoty kaše
  - prídavok materiálu do výplachu proti stratám (bridging agent) alebo použitie kolmatačného materiálu (Wieland et al., 1969, [6])
- Perlit* (bridging agent, hmotnosť 8-10 lb/ft<sup>3</sup> (suchý)) sa úspešne používa aby sa zabránilo strate počas cirkulácie. Za účelom udržiavať perlitové čiastočky v kaši rovnomerne dispergované, je nutné použiť 2-4 % bentonitu (hmotnosti cementu). Bežne používané zloženie (Shryock, 1982, [7]) je 1ft<sup>3</sup> (94 lb) cementu plus, 1ft<sup>3</sup> (8lb) perlitu, s 40 % kremičitého prášku and 2 % bentonitu (hmotnosti cementu).
10. ***Špeciálne prísady [2]:*** sú to rôzne prísady, napr. **odpeňovače, vlákna, atď.**
- kremičitá múčka zabraňuje poklesu pevnosti*
  - latex zlepšuje chemickú odolnosť a bráni migrácii plynu*
  - mikrogulôčky alebo dusík sú vhodné na znižovanie hustoty*

## Špeciálne cementy

Patria sem [3]:

### **1. Puzolánové cementy**

Medzi puzolány patrí kremičitý materiál, ktorý v prítomnosti hydroxidu vápenatého a vody zlepšuje kvalitu cementu. Puzolány sa delia na prírodné a umelé.

### **2. Latexový cement**

Je to zmes API cementu triedy A, G alebo H s kvapalným alebo práškovým latexom. Môže ním byť polyvinylacetát, polyvinylchlorid alebo butadiénstyrénová emulzia.

### **3. Vápenno-hlinitanové (kalcium aluminate) cementy**

Sú to vysokohlinitanové cementy pripravené blendovaním vápenca s bauxitom. Obsahujú približne 40 % CaO a malé množstvá SiO<sub>2</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vysoká začiatočná pevnosť a väčšia odolnosť voči vysokým teplotám a ataku korozívnymi chemikáliami je výsledkom tvorby hlinitanu vápenatého. Vo vrtoch, kde sa môžu teploty pohybovať v rozmedzí 750°(398,8°C) až 2000°F (1093,3°C) sa môže použiť jeden z takýchto cementov. Tie sa môžu ďalej upravovať použitím akcelerátov (urýchľovače) a retardérov (spomaľovače).

### **4. Nízkohustotný cement (Spherelite TM)**

Slúži na prípravu 9-12 lb/gal nízkohustotnej cementovej kaše. Ultra-nízkohustotná cementová zmes (7,8-8,8 lb/gal) môže byť pripravená z vysoko-hlinitanového cementu. Dosiahne sa pevnosť v tlaku približne 200psi do 24 hodín pri 65 ° F.

### **5. Cementy pre trvale zmrznutú pôdu**

Sú používané v arktických oblastiach.

## 1.2. Zloženie kompozitných zmesí - cementy, spojivá, ostatné zložky, prísady, prímеси, pomery a dávkovanie aj vody

### Cementové kaše pre cementovanie geotermálnych vrtov [8]

Tab. 1.1 prezentuje zloženie bežných a nízko-hustotných cementových kaší, ktoré sa často používajú pri cementovaní geotermálnych vrtov (API Task Group on Geothermal Well Cements, 1985).

| Vzorka | Hmotnostný podiel (kg) | Zložky   | Hustota kaše (kg/m <sup>3</sup> ) |
|--------|------------------------|--|-----------------------------------|
| 1      | 100                    | API cement triedy G (64,2 C; 21,5 S; 3,9A; 3,8F) | 1810                              |
|        | 35                     | Kremičitá múčka                                  |                                   |
|        | 1                      | Lignín- sladidlo                                 |                                   |
|        | 54                     | Voda   |                                   |
| 2      | 100                    | API cement triedy I (37,3C, 54,2S, 1,1A, 1,0F)   | 1850                              |
|        | 0,4                    | Lignín- sladidlo                                 |                                   |
|        | 44                     | Voda   |                                   |
| 3      | 100                    | API cement triedy F                              | 1810                              |
|        | 40                     | Kremičitá múčka                                  |                                   |
|        | 0,7                    | Lignín- sladidlo                                 |                                   |
|        | 63                     | Voda   |                                   |
| 4      | 30                     | API cement triedy J                              | 1650                              |
|        | 40                     | Puzolán  |                                   |
|        | 30                     | Vysokopecná troska                               |                                   |
|        | 0,5                    | CMC-karboxymetylsilikagel                        |                                   |
|        | 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- sladidlo                                 |                                   |
|        | 116                    | Voda   |                                   |
| 6      | 100                    | API cement triedy G (64,2C, 21,5S, 3,9A, 3,8F)   | 1680                              |
|        | 35                     | Kremičitá múčka                                  |                                   |
|        | 10                     | Zem  |                                   |
|        | 1                      | Lignín- sladidlo                                 |                                   |
|        | 91                     | Voda   |                                   |
| 7      | 100                    | API cement triedy G                              | 1860                              |
|        | 40                     | Kremičitá múčka                                  |                                   |
|        | 0,8                    | Disperzant                                       |                                   |
|        | 0,8                    | Činidlá na kontrolu straty kvapaliny             |                                   |
|        | 0,4                    | Retardér   |                                   |
|        | 60,3                   | Voda   |                                   |
| 8      | 100                    | API cement triedy G                              | 1630                              |
|        | 100                    | Kremičitá múčka                                  |                                   |
|        | 0,3                    | Činidlá na kontrolu straty kvapaliny             |                                   |
|        | 85,1                   | Voda   |                                   |
| 9      | 100                    | API cement triedy G                              | 1850                              |
|        | 80                     | Kremičitá múčka                                  |                                   |
|        | 0,5                    | Činidlá na kontrolu straty kvapaliny             |                                   |
|        | 0,3                    | Retardér   |                                   |
|        | 76,8                   | Voda   |                                   |
| 10     | 100                    | API cement triedy G                              | 1890                              |
|        | 40                     | Kremičitá múčka                                  |                                   |
|        | 100                    | Retardér   |                                   |
|        | 59,2                   | Voda   |                                   |

A- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C- CaO, F- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> v percentách

Bežne používané cementy [9] pozostávajú z vápenno-kremičitých hydrátov ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  systém) a vápenno-hlinitano-kremičitých hydrátov ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  systém).

### **Problémy pri geotermálnych vrtoch [9]:**

- s nedostatočným zabezpečením mechanickej stability pažníc vo vrte
- s koróziou potrubia vo veľmi tvrdých geotermálnych oblastiach

Geotermálny vrt je charakterizovaný dvoma oblasťami:

1. oblasť: oblasť hlbokého horúceho vrtu (hlbka  $\sim 1700$  m s teplotou  $\sim 320^\circ\text{C}$ ), ktorá obsahuje slané vody s vysokými koncentraciami  $\text{CO}_2$  ( $> 40\ 000$  ppm) v kombinácii s  $\sim 100$  ppm  $\text{H}_2\text{S}$  pri miernom pH  $\sim 5,0$ ;
2. oblasť: vyššie položená oblasť, hĺbka  $\sim 1000$  m s teplotami do  $200^\circ\text{C}$ . Špecifické podmienky prostredia spomenutej oblasti sú charakterizované vysokou koncentraciou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH  $< 1,5$ ) a slanou vodou obsahujúcou minimálne  $5000$  ppm  $\text{CO}_2$ .

### **Cementy a prísady:**

#### **1. Popolčekové C/F cementy [10]**

- syntetizované pre prvú oblasť vrtu

#### **2. Vápenno-hlinitano-fosforečné (CAP) cementy**

- syntetizované pre prvú oblasť vrtu

CAP cement pozostáva zo systémov  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  (vápenno-hlinitý cement, polyfosfát sodný, popolček a voda).

A) CAP cementy modifikované:

1. retardérmí [11]
2. popolčekom [12]

B) Popolčekové CAP cementy modifikované [9]:

3. spenením cementovej kaše
4. spenením cementovej kaše a jej modifikáciou prídavkom polymérov
5. keramickými vláknami
6. mletými uhlíkovými mikrovláknami

#### **3. Troskové cementy aktivované kremičitanom sodným (SSAS)**

- syntetizované pre druhú oblasť vrtu

SSAS cement pozostáva zo systémov  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$  (troska, popolček, kremičitan sodný a voda).

SSAS cementy:

- A. aktivácia troskového cementu kremičitanom sodným
- B. aktivácia troskopopulčekového cementu kremičitanom sodným

#### **1. Popolčekové C/F cementy**

Suroviny:

- granulovaný polyfosfát sodný- $[-(\text{Na}^+ \text{PO}_3^-)_n]^-$ , NaP]

Zloženie popolčekov:

- popolček triedy C:  $36,2\%$   $\text{SiO}_2$ ;  $19,1\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $6,7\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $24,6\%$   $\text{CaO}$ ;  $5,4\%$   $\text{MgO}$ ;  $1,7\%$   $\text{SO}_3$ ;  $1,7\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $0,5\%$   $\text{K}_2\text{O}$ , úbytok počas spaľovania je  $3,7\%$ . Tvoria ho 4



majoritné kryštalické zložky: kremeň ( $\text{SiO}_2$ ), trikalciom aluminát ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), síran vápenatý ( $\text{CaSO}_4$ ) a oxid uhoľnatý ( $\text{CaO}$ )

- popolček triedy F: 38,6 %  $\text{SiO}_2$ ; 38,6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 12,0 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,5 %  $\text{CaO}$ ; 1,4 %  $\text{MgO}$ ; 1,9 %  $\text{SO}_3$ ; 1,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1,9 %  $\text{K}_2\text{O}$ , úbytok počas spaľovania je 3,4%. Tvoria ho 3 majoritné kryštalické zložky: kremeň ( $\text{SiO}_2$ ), mulit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) a hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

#### Postup:

*Príprava kaši:* NaP sa rozpustil vo vode za vzniku 25 % hmotn. roztoku. V duplikárovej miešačke sa pripravilo päť reaktantov s pomermi popolčekov C/F - 100/0, 90/10, 70/30, 50/50 a 30/70. Cementové kaše sa pripravili zmiešaním týchto piatich reaktantov v množstve 66,7 % hmotn. spolu s kyslým reaktantom-roztokom NaP v množstve 33,3 % hmotn. pri izbovej teplote.

*Určovanie pH:* Za účelom zistenia pH pre rôzne pomery C/F sa pripravili tri referenčné vzorky: C/voda (pomer 0,35; 74,1 % hmotn.) – pH je 10,78, F/voda (pomer 0,35; 74,1 % hmotn.) – pH je 4,81 a 25 % hmotn. roztok NaP (100 % hmotn.) – pH je 4,9.

*Príprava vzoriek:* Kaše sa odliali do valcovitých foriem (s priemerom 30 mm a dĺžkou 70 mm – na stanovenie pevnosti v tlaku, s priemerom 30 mm a dĺžkou 30 mm – na stanovenie iných vlastností) a nechali sa tvrdnúť po dobu 20 hodín pri izbovej teplote.

*Podmienky pre umiestnenie vzoriek do kyseliny:* Pred tým ako sa vzorky (30x70 mm) ponorili do roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 1.1) obsahujúceho 0,5 % hmotn.  $\text{NaHCO}_3$  ako zdroja ~ 3000 ppm  $\text{CO}_2$  na dobu 15 dní pri teplote  $90^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sa stvrdnuté vzorky najprv autoklávovali po dobu 20 hodín pri teplote  $250^\circ\text{C}$ . S cieľom zachovať pH 1,1; sa roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vymieňal za čerstvý každých 5 dní. Objemový podiel cementových vzoriek k roztoku kyseliny bol 1 ku 25.

## **2. Vápenno-hlinitanovo-fosforečné (CAP) cementy**

### **A) CAP cementy modifikované:**

#### 1. retardérmí

#### Suroviny:

- CAC cement – zloženie: 57,4 % hmotn.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,2 % hmotn.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 34,2 % hmotn.  $\text{CaO}$ ; 5,7 % hmotn.  $\text{SiO}_2$ ; 0,36 % hmotn.  $\text{SO}_3$  a ostatné 1,14 % hmotn. [(hlavné kryštalické zložky: gehlenit -  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$ ; monokalciom aluminát -  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , CA; a pervoskit -  $\text{CaTiO}_3$ )]
- 25 % hmotn. roztok NaP
- kyselina citrónová [ $\text{HO}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ]- organický retardér
- NaCl (anorganický retardér)

#### Postup:

*Príprava cementovej kaše:* 62 hmotn.% CAC a 38 hmotn.% NaP. Pred zmiešaním daných zložiek, sa retardér rozpustil v množstve 2, 4, 6 a 8 % z celkovej hmotnosti CAC v roztoku NaP pri izbovej teplote.

*Príprava vzoriek:* Cementové kaše (s použitím a bez použitia retardéra) sa odliali do valcovitých foriem (s priemerom 30 mm a dĺžkou 70 mm) a nechali sa tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote.

*Podmienky pre umiestnenie vzoriek do kyseliny:* Pred tým ako sa vzorky ponorili do roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 1.1) obsahujúceho 0,5 % hmotn.  $\text{NaHCO}_3$  ako zdroja ~ 3000 ppm  $\text{CO}_2$  na dobu 20 dní pri teplote  $90^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sa stvrdnuté vzorky

najprv autoklávovali po dobu 20 hodín pri teplote 180°C. S cieľom zachovať pH 1,1; sa roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vymieňal za čerstvý každých 5 dní. Objemový podiel cementových vzoriek k roztoku kyseliny bol 1 ku 25.

## 2. popolčekom

### Suroviny:

- CAC
- popolček F s jemnosťou 10,585 cm<sup>2</sup>/g
- 25 % hmotn. roztok NaP
- tuhý reaktant - popolček/CAC s pomermi 80/20, 60/40, 40/60 a 20/80 sa pripravil v duplikárovej miešačke

### Postup:

*Príprava cementovej kaše:* Zmiešalo sa 60% tuhého reaktantu so 40 % hmotn. roztoku NaP.

*Príprava vzoriek:* Kaše sa odliali do valcovitých foriem (s priemerom 30 mm a dĺžkou 60 mm – na stanovenie pevnosti v tlaku, pórovitosti) a nechali sa tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Následne sa sušili vo vzdušnej rúre počas 24 hodín pri teplote 110°C, aby sa odstránila zvyšná vlhkosť.

*Podmienky pre umiestnenie vzoriek do kyseliny:* Suché vzorky sa vystavili účinku roztoku kyseliny sírovej s pH = 1,6 a teplotou 90°C počas 25 dní.

## **B) Popolčekové CAP cementy modifikované:**

### 3. spenením cementovej kaše

### Suroviny:

- CAC (Secar 60)
- popolček F
- 25 % hmotn. roztok NaP
- speňovač – oxidy amidov mastných kyselín kokosového oleja (cocoamidopropyl dimethylamine oxide)
- CAC/popolček 60/40

### Postup:

*Príprava cementovej kaše:* Hmotnostný pomer roztoku NaP ku zmesi cementu CAC/popolček bol 0,5. Pri príprave spenených kaší sa pridalo 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 10,0; 15,0 a 20,0 % speňovača z celkovej hmotnosti vody 25 % hmotn. roztoku NaP do pôvodnej kaše. Potom sa zmiešali v spádovej miešačke.

*Príprava vzoriek:* Kaše sa odliali do valcovitých foriem (s priemerom 30 mm a dĺžkou 70 mm – na stanovenie pevnosti v tlaku a pórovitosti, s priemerom 30 mm a dĺžkou 30 mm – na stanovenie priepustnosti vody) a nechali sa tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Stvrdnutý cement sa autoklávoval pri teplote 200°C počas 24 hodín.

### 4. spenením cementovej kaše a jej modifikáciou prídavkom polymérov

### Suroviny:

- styren akrylová emulzia (SAE), akrylový kopolymér latexu (ACL) a karboxylom modifikovaný akrylový latex (CAL) – tri vodovzdorné prísady na báze akrylu, kyslé prísady
- styren butadienová emulzia (SBE) - neakrylová prísada
- CAC (Secar 60)
- popolček F
- 25 % hmotn. roztok NaP

- speňovač
- CAC/popolček je v pomere 60/40

Postup:

*Príprava cementovej kaše:* Polyméry sa v tuhom stave pridali v množstve 5, 10 a 15 % z celkovej hmotnosti zmesi CAC/popolček. Použitý speňovač tvoril 3% z celkovej hmotnosti vody v roztoku NaP a polymérnych prísad.

*Príprava vzoriek:* Kaše sa odliali do valcovitých foriem (s priemerom 30 mm a dĺžkou 70 mm – na stanovenie pevnosti v tlaku a pórovitosti, s priemerom 30 mm a dĺžkou 30 mm – na stanovenie priepustnosti vody) a nechali sa tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Stvrdnutý cement sa autoklávoval pri teplote 200°C počas 24 hodín.

#### 5. keramickými vláknami

Suroviny:

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /mullit (priemer 10 až 12  $\mu\text{m}$  a dĺžka ~ 3 mm)
- CAC (Secar 60)
- popolček F
- 25 % hmotn. roztok NaP
- CAC/popolček je v pomere 60/40

Postup:

*Príprava cementovej kaše:* Na prípravu vystuženého CAP cementu sa použili keramické vlákna, ktoré sa pridali do cementovej kaše v množstve 0; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 a 1,5 % z celkovej hmotnosti týchto troch prísad (CAC, popolček a NaP roztok).

*Príprava vzoriek:* Kaše sa odliali do valcovitých foriem (s priemerom 30 mm a dĺžkou 30 mm – na stanovenie priepustnosti vody a pórovitosti) a nechali sa tvrdnúť po dobu 24 hodín pri teplote 25°C.

*Podmienky pre umiestnenie vzoriek do kyseliny:* Stvrdnutý cement bol vystavený počas troch dní v 13 % hmotn. roztoku NaCl obsahujúcom 40 000ppm CO<sub>2</sub>.

#### 6. mletými uhlíkovými mikrovláknami

Suroviny:

- mleté uhlíkové mikrovlákna – sa získali z prekursorov polyakrylonitrilu (PAN – s priemerom 7,5  $\mu\text{m}$  a dĺžkou 100-200  $\mu\text{m}$ ). Porovnávali sa so sekanými uhlíkovými mikroprameňmi (mikrorohožami) (7,5  $\mu\text{m}$  priemer a ~ 3 mm dĺžka)
- CAC
- popolček F
- 25 % hmotn. roztok NaP
- CAC/popolček je v pomere 60/40

Postup:

*Príprava cementovej kaše:* Na prípravu čerpatelných cementových kaší vystužených vláknom, sa do cementovej kaše pridali mleté uhlíkové mikrovlákna v množstve 2 (3,2); 5 (7,5); 8 (12,2); 11 (17,0) a 14 (21,8) % hmotnosti (objemu) z celkovej hmotnosti zmesi CAC/popolček.

*Príprava vzoriek:* Kaše sa odliali do valcovitých foriem (s priemerom 30 mm a dĺžkou 60 mm – na stanovenie pórovitosti) a nechali sa tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Stvrdnutý cement sa autoklávoval pri teplote 280°C počas 24 hodín.

### 3. Troskové cementy aktivované kremičitanom sodným (SSAS)

#### A. aktivácia troskového cementu kremičitanom sodným

##### Suroviny:

- granulovaný vysokopecný cement (GGBFS so zložením 38,48 % hmotn. CaO; 35,18 % hmotn. SiO<sub>2</sub>; 12,55 % hmotn. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10,58 % hmotn. MgO; 1,05 % hmotn. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,42 % hmotn. TiO<sub>2</sub>; 0,93 % hmotn. S<sup>2-</sup> a 0,13 % hmotn. SO<sub>3</sub> a jemnosťou 5,500 cm<sup>2</sup>/g
- kvapalné roztoky kremičitanu sodného (“N®”, “STAR®”, a “D®”) sa použili ako alkalické aktivátory, pričom pomery SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O pre tieto aktivátory boli 3,22 pre N®; 2,50 pre STAR® a 2,00 pre D®.

##### Postup:

Roztoky kremičitanu sodného sa zriedili s deionizovanou vodou za vzniku 5-, 10-, 15- a 20- % hmotn. aktivačných roztokov. Skúšobné vzorky sa pripravili podľa nasledovného postupu.

*Príprava cementovej kaše:* Cementové kaše sa pripravili tak, aby bol pomer aktivačného roztoku ku troske 0,6.

*Príprava vzoriek:* Cementová kaša sa odliala do valcovitej formy a nechala sa tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Nakoniec sa cementové vzorky odstránili z foriem a autoklávovali 24 hodín pri teplotách 100°, 200° alebo 300°C.

*Podmienky pre umiestnenie vzoriek do kyseliny:* Autoklávované cementy sa ponorili do roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,1) obsahujúceho 0,5 % hmotn. NaHCO<sub>3</sub> ako zdroja ~ 3000 ppm CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2NaHCO<sub>3</sub> → Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O na dobu 15 dní pri 90°C. Roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa menil za čistý každých päť dní, aby sa zachovalo pH 1,1. Objemový podiel cementových vzoriek ku roztoku kyseliny bol 1:25.

#### B. aktivácia troskopopolčekového cementu kremičitanom sodným

##### Suroviny:

- granulovaný vysokopecný cement (GGBFS)
- popolček F s jemnosťou 10,585 cm<sup>2</sup>/g
- kvapalné roztoky kremičitanu sodného (“N®”, “STAR®”, a “D®”)

##### Postup:

Roztoky kremičitanu sodného sa zriedili s deionizovanou vodou za vzniku 20- % hmotn. aktivačných roztokov pričom pH bolo 10,97 pre N®, 11,38 pre STAR®, a 11,92 pre D®. Skúšobné vzorky sa pripravili v nasledovnom poradí.

*Príprava cementovej kaše:* Najprv sa troskový cement zmiešal s popolčekom v duplikárovej miešačke tak, aby sa pripravila zmes s pomerom troska/popolček 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 a 50/50. Čistý troskový cement sa používal ako porovnávací.

*Príprava vzoriek:* Zmesný aj čistý cement sa zmiešali s aktivačným roztokom v pomere 0,6 pre zmes roztok/cement. Cementová kaša sa vložila do 69 valcovitých foriem a nechala sa tvrdnúť 24 hodín pri izbovej teplote. Napokon sa stvrdnuté vzorky cementu odstránili z foriem a autoklávovali sa počas 24 hodín pri 100, 200 alebo 300°C.

*Podmienky pre umiestnenie vzoriek do kyseliny:* Trvanlivosť autoklávovaných cementov sa testovala ich ponorením do roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,1) s teplotou 90°C obsahujúceho 0,5 % hmotn. NaHCO<sub>3</sub> ako zdroja ~ 3000 ppm CO<sub>2</sub>. Roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa menil za čistý každých päť dní, aby sa zachovalo pH 1,1. Objemový podiel cementových vzoriek ku kyselinovému roztoku bol 1:25.

Porovnanie trvanlivosti vystuženého CAP cementu a cementu triedy G na povrchu pažníc:

##### Suroviny:

- CAP cementová kaša – zloženie: 38 % hmotn. hlinitanu vápenatého, 25 % hmotn. popolčeka, 9 % hmotn. polyfosfátu sodného a 45 % hmotn. vody.
- bežne používaná cementová kaša triedy G bežne – zloženie: 43 % hmotn. cement triedy G, 19 % hmotn. kremičitého prášku a 38 % hmotn. vody.
- vlákna z prekursorov polyakrylonitrilu (max. 6% z hmotnosti kaší, tak aby kaše boli čerpatel'né)

### 1.3. **Vlastnosti čerstvých kompozitných zmesí-konzistencia, spracovateľnosť, tuhnutie a iné reologické vlastnosti, vplyv teploty prostredia na vlastnosti čerstvých kompozitných zmesí, regulácia tuhnutia zmesí za účinku zvýšených teplôt prostredia, tvrdnutie kompozitných zmesí za účinku zvýšených teplôt-vývoj pevností a ďalších mechanických vlastností, vytvárané hydratačné produkty, pórová štruktúra, priepustnosť, odolnosť proti agresívnym účinkom teplej geotermálnej vody**

#### 1. Popolčekové C/F cementy

*Cementová kaša – kyslosť:* V cementovom systéme, v ktorom je zmes C/F v množstve 66,7 % hmotn. modifikovaná roztokom NaP v množstve 33,3 % hmotn., podporuje exotermické acidobázické reakcie s roztokom NaP (kyslý roztok) popolček C (zásaditý). Popolček F (kyslý) nepodlieha acidobázickým reakciám s roztokom NaP. Celkové množstvo vzniknutého exotermického tepla teda závisí od podielu C a F, pričom prídavok popolčeka F znižuje výsledné teplo reakcie. S narastajúcim množstvom popolčeka F v zmesi C/F sa výsledný roztok (pore solution) stáva kyslejším.

*Fázové zloženie cementu autoklávovaného pri 250°C (Tab. 1):*

*Popolček C:* Dochádza k exotermickej acidobázickej reakcii roztoku NaP so síranom vápenatým a hydroxidom vápenatým v popolčeku C prednostne pred reakciou s C<sub>3</sub>A, za vzniku HOAp fázy.

*Popolček F:* Dochádza k reakcii mulitu v popolčeku F s roztokom NaP za vzniku analcimovej fázy.

*HOAp fáza:* Pre cementy autoklávované pri teplote 250°C sa zistilo, že HOAp fáza (hydroxyapatit) spôsobuje zhutňovanie štruktúry cementu – znižuje jeho pórovitosť, čoho výsledkom je nízka priepustnosť vody a dobrá pevnosť v tlaku. Avšak je táto fáza náchylná na reakcie s roztokom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obsahujúcim CO<sub>2</sub> (pH je 1,1) ako aj so síranom sodným. Produktom reakcie je basanit, ktorý je produktom korózie a je zodpovedný za hmotnostný úbytok cementu.

*Analcimová fáza:* Analcim so sírnymi kyselinami takmer nereaguje, bráni nežiaducej kyselinovej erózii. Nevýhodou však je, že s tvorbou analcimovej fázy dochádza ku vzniku nežiaducej pórovej štruktúry vemente.

Najlepšími vlastnosťami z tejto série experimentov (Tab. 1.3), minimálnou priepustnosťou vody (33,9 %), dobrou pevnosťou (20,5 MPa) a pomalou rýchlosťou erózie (hmotnostná strata okolo 3 %) sa vyznačuje cement s pomerom C/F - 70/30.

Tab. 1.2 Fázové zloženie cementu autoklávovaného pri 250°C

| C/F ratio | Reaction products |             | Remaining non-reacted reactant    |
|-----------|-------------------|-------------|-----------------------------------|
|           | Major phase       | Minor phase |                                   |
| 100/0     | HOAp              | -           | Quartz, C <sub>3</sub> A          |
| 70/30     | HOAp              | Analcime    | Quartz, C <sub>3</sub> A, mullite |
| 50/50     | HOAp, Analcime    | -           | Quartz, C <sub>3</sub> A, mullite |
| 30/70     | Analcime          | HOAp        | Quartz, C <sub>3</sub> A, mullite |

Tab. 1.3 Pórovitosť, priepustnosť vody a pevnosť v tlaku

| C/F ratio | Porosity, % | Water permeability, Darcy | Compressive strength, MPa |
|-----------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| 100/0     | 27.5        | $5.7 \times 10^{-5}$      | 22.3                      |
| 70/30     | 33.9        | $1.2 \times 10^{-4}$      | 20.5                      |
| 50/50     | 37.7        | $8.4 \times 10^{-4}$      | 19.4                      |
| 30/70     | 41.6        | $2.3 \times 10^{-3}$      | 10.0                      |

## 2. Vápenno-hlinitano-fosforečné (CAP) cementy

### A) CAP cementy modifikované:

#### 1. retardérmi

*Cementová kaša - kyslosť:* Cementová kaša vytvorená s CAC a NaP poskytuje takmer neutrálne pH (7,1). Prídavok retardérov ovplyvňuje kyslosť cementovej kaše. S rastúcim množstvom retardéra (k. citrónová, chlorid sodný) kyslosť kaše narastá. Použitím k. citrónovej vzniká kyslejší roztok ako použitím chloridu sodného (8% retardéra - pH = 5,6 pre NaCl a pH = 5,28 pre k. citrónovú).

*Kyselina citrónová (organický):* Aktivita kyseliny citrónovej je výsledkom reakcie medzi Ca<sup>2+</sup> iónmi uvoľnenými z CAC a karboxylovou skupinou -COOH kyseliny citrónovej. Dochádza ku vzniku vrstvy-bariéry, ktorá bráni reakcii medzi tuhým CAC a roztokom NaP. Výsledkom je zvyšovanie začiatocnej teploty tuhnutia CAP cementovej kaše a spomaľovanie doby tuhnutia pri vysokej teplote. Avšak táto vrstva-bariéra je náchylná k rozpadu v dôsledku dvoch faktorov: prvým je atak voľných Ca<sup>2+</sup> iónov pochádzajúcich z CAC a druhý je spojený s degradáciou pri vysokej teplote. Toto sa odráža v množstve uvoľneného exotermického tepla, ktoré je výsledkom acidobázických reakcií medzi Ca<sup>2+</sup> a Na H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> v kvapalnom prostredí po rozpade bariéry.

*Chlorid sodný (anorganický):* Absorpcia Ca<sup>2+</sup> iónov retardérom NaCl vedie ku vzniku CaCl<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O bariéry. Táto bariéra vedie ku zvýšeniu teploty tuhnutia cementovej kaše. Takto vzniknutá vrstva je odolná voči rozkladu ďalším Ca<sup>2+</sup> pochádzajúcim z CAC a voči degradácii pri vysokej teplote. Výsledkom je značné zníženie exotermického tepla, čo má za následok zníženie pevnosti cementu.

*Fázové zloženie cementu (bez použitia retardéra, s použitím retardéra) po autoklávovaní pri teplote 180°C:*

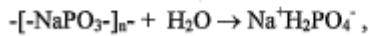
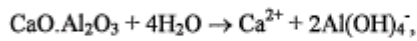
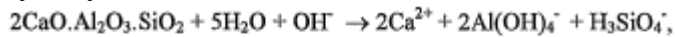
Oba cementy pozostávajú z nasledovných fáz:

- majoritné - hydroxyapatit, boehmit, hydrogarnet a nezreagovaný pervoskit

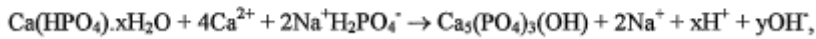
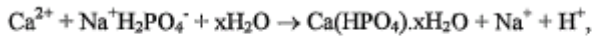
- minoritná - monokalciium aluminát

Priebeh reakcií:

hydrolyza



hydrotermálne interakcie



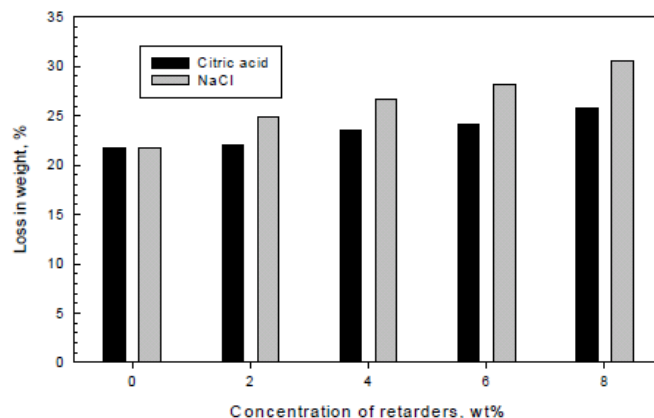
Concurrently, hydrogrossular may be formed through the following hydrothermal

interaction between the hydrolysate species;  $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow$



*Vplyv kyselinového roztoku:*

Ak sa nasledovné cementy vystavili účinku roztoku kyseliny obsahujúcej  $\text{CO}_2$  pri  $180^\circ\text{C}$  po dobu 20 dní, na povrchu vzoriek bola vrstva kryštalických produktov korózie cementu. Bol to basanit a časť nezreagovaného pervoskitu. Hmotnostný úbytok závisí od množstva použitého retardéra. So zvyšujúcim sa množstvom retardéra hmotnostný úbytok narastá (Obr. 1.1). Rýchlosť úbytku súvisí s premenou hydroxyapatitu a hydrogarnetu na kryštalický basanit, ktorý je produktom korózie. Hoci vzniknuté basanitové formy prispievajú k úbytku hmotnosti, prispievajú aj k ochrane cementu pred ďalšou koróziou vyvolanou síranmi alebo kyselinami. Citlivosť boehmitovej fázy voči kyselinám a síranom je zanedbateľná, vyznačuje sa vysokou odolnosťou voči kyselinám a síranom.



Obr. 1.1 Hmotnostný úbytok cementu

## 2. popolčekom

*Cementová kaša-kyslosť:* pH kaše obsahujúcej NaP a zmes popolček/CAC závisí najmä od pomeru popolček/CAC. Čím je obsah CAC v zmesi popolček/CAC vyšší, tým je pH väčšie. Zmesi popolček/CAC majú vyššie pH ako samotný roztok NaP. Pre pomer 20/80 je pH takmer neutrálne (6,8).

*Fázové zloženie popolčekového CAP cementu:*

Hlavnými produktmi reakcie sú hydroxyapatitová, boehmitová, hydrogarnetová, zeolitová a analcimová fáza. Určujú pevnosť autoklávovaného cementu pri teplotách od  $100$  do  $300^\circ\text{C}$ ,

zmierňujú karbonizáciu  $\text{CO}_2$  ( $> 40\,000\text{ppm}$ ) a eróziu mierne kyslou slanou vodou ( $\text{pH} \sim 5$ ) [13-16].

HOAp fáza sa vytvára v dvoch krokoch:

1. prebieha exotermická acidobázická reakcia medzi  $\text{Ca}^{2+}$  z CAC reaguje s  $\text{Na}^+\text{H}_2(\text{PO}_4)^-$  z NaP za vzniku amorfného  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

2. prebieha hydrotermálna reakcia medzi  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  s ďalším  $\text{Ca}^{2+}$  a s  $\text{Na}^+\text{H}_2(\text{PO}_4)^-$  za vzniku hydroxyapatitu (HOAp).

CAC sa premenil na amorfný hydrát oxidu hlinitého pri izbovej teplote a následnou hydrotermálnou reakciou sa premenil na kryštalický boehmit ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ). V dôsledku reakcií medzi  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{OH}^-$  dochádza ku vzniku hydrogarnetovej fázy ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Medzitým,  $\text{Na}^+$  uvoľnený z NaP reaguje s mulitom nachádzajúcim sa v popolčeku F za vzniku kryštalickej Na-P zeolitovej fázy ( $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) pri hydrotermálnej teplote  $150^\circ\text{C}$ . S rastúcou teplotou do  $300^\circ\text{C}$  dochádza k premene Na-P fázy na analcimovú fázu ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ).

*Vplyv kyselinového roztoku:*

Ak sa popolčekový CAP cement dostane do kontaktu s horúcim roztokom kyseliny, vzniká sadra, ktorá je výsledkom reakcií medzi kyselinou sírovou a dvoma fázami – monokalciom aluminátom (CA) a kalciom dialuminátom (CA2). Odvápňovanie CA a CA2 spôsobuje vznik gélovitého derivátu  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ktorý sa premieňa na boehmit. Produkty reakcie  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  sú pomerne odolné voči reakciám s kyselinou sírovou a sú zodpovedné za spevňovanie a zhršťovanie cementových vzoriek. Plnia dôležitú úlohu pri spomaľovaní kyselinovej erózie. Vzorky s nízkym pomerom popolček/CAC pozostávajú z fáz obsahujúcich  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , sadru a boehmit, ktoré napomáhajú pri zhutňovaní mikroštruktúry cementu a zlepšujú mechanické vlastnosti. Hoci sa predpokladalo, že sadra bude slúžiť na kontrolu hmotnostného úbytku cementu, vážnejším problémom je tvorba pórovitej štruktúry vo vzorkách, vyvolaná veľkým množstvom nezreagovaného popolčeka v cemente, cez ktorú môže roztok kyseliny ľahko prestupovať a tým sa znižuje ochrana zabezpečená fázami  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$  a gélovitým  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Pôsobením kyseliny dochádza ku kyselinovej erózii a úbytku hmotnosti cementu. Hmotnostná strata je tým väčšia, čím je množstvo popolčeka v zmesi popolček/CAC väčšie. Pri pomere 20/80 je hmotnostná strata po 25 dňoch najmenšia, okolo 13 %.

## **B) Popolčekové CAP cementy modifikované:**

### 3. spenením cementovej kaše

Speňovaním cementovej kaše sa pripravujú nízkohustotné kaše, čím sa rieši problém hmotnostnej straty počas cirkulácie. Existujú tri spôsoby prípravy nízkohustotných kaší:

1. zavádzanie dutých keramických mikroguličiek do kaše, mikroguličky sú odolné voči tlaku a vysokým teplotám, s hustotou  $\sim 0,7\text{ g/cc}$  a s veľkosťou  $75\text{-}200\mu\text{m}$  (aluminosilikátové duté mikroguličky sú najvhodnejšie pre CAP cementy; vznikla nízkohustotná kaša  $\sim 1,3\text{ g/cc}$ , tlak v pevnosti bol vyšší ako  $6,89\text{ MPa}$  [17]);

2. disperzia jemných  $\text{N}_2$  bublín vytvorených nastrekovaním vysokotlakého  $\text{N}_2$  do kaše obsahujúce speňovač; (penocement vyrobený technológiou za dusíka je výborným tepelným izolátorom a inhibítorom korózie pre potrubia na tvorbu geotermálnej pary [18]);

3. zavádzanie malých, jemných vzduchových bubliniek do kaše použitím speňovača, (je cenovo efektívnou a lacnou technológiou, eliminuje sa použitie drahých keramických mikroguličiek a časovo náročného, komplikovaného procesu vstrekovania  $\text{N}_2$ )

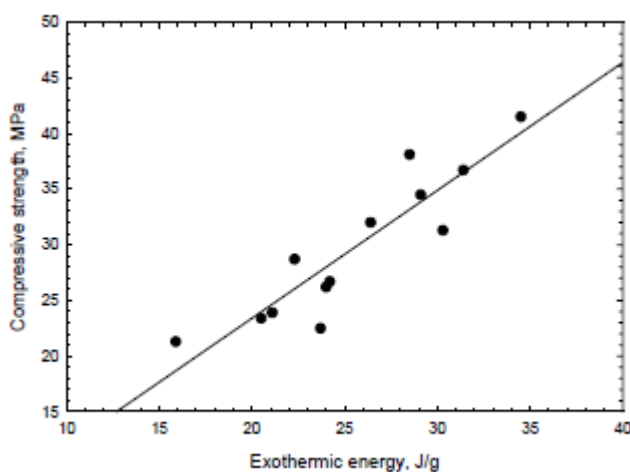
*Fázové zloženie CAP penocementu autoklávovaného pri  $200^\circ\text{C}$ :*



Hoci speňovače potláčajú reakcie medzi majoritnou fázou monokalciom aluminátom v CAC a roztokom NaP, napriek tomu za speňovanie CAP penocementu sú zodpovedné tri kryštalické fázy - hydroxyapatit, boehmit a hydrogarnet. Zlepšujú pevnosť v tlaku a znižujú pórovitosť penocementu. Pórovitosť, priepustnosť vody a pevnosť v tlaku autoklávovaného CAP penocementu vyrobeného z cementovej kaše s hustotou 1,22 g/cc sa porovnáva s penocementom triedy G vyrobeným z cementovej kaše s rovnakou hustotou za vysokého tlaku a pri teplote 288°C technológiou za dusíka. CAP cement sa vyznačuje vyššou pevnosťou v tlaku (14,7 MPa) a nižšou pórovitosťou (49,30) v porovnaní s penocementom triedy G. Nevýhodou speňovačov je (v množstve od 0 % do 20 %), že so znižovaním hustoty kaše (z 1,91g/cc na 1,01g/cc) narastá priepustnosť vody (z  $2,0 \times 10^{-5}$  na  $8,7 \times 10^{-2}$ ), narastá pórovitosť (z 10,94 na 60,49%) a klesá pevnosť v tlaku (z 72,8 na 6,8MPa). Výsledkom je menej účinná ochrana pažníc pred koróziou v porovnaní s bežným CAP cementom. Bežný CAP cement má pórovitosť menšiu ako 11%, priepustnosť vody je minimálna a vyznačuje sa výbornou príľnavosťou na povrch ocele. Pridaním 3% speňovača sa zníži hustota kaše na 1,43g/cc, čo je 25krát menšia hustota ako pri bežnom CAP cemente, taktiež sa vyznačuje dobrou pevnosťou v tlaku 24,1 MPa, nízkou priepustnosťou vody  $1,6 \times 10^{-3}$  Darcy a miernou príľnavosťou na povrch ocele.

#### 4. spenením cementovej kaše a jej modifikáciou prídavkom polymérov

Na ochranu pažníc pred koróziou sa pre CAP penocement autoklávovaný pri 200°C použili vodeodolné polymérne prísady na báze akrylu (SBE, SAE, ACL, CAL). Z uvedených prísad poskytuje najlepšiu ochranu pred koróziou a prispieva k zníženiu hustoty spenenej cementovej kaše prísada SAE.  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{OH}^-$  ióny uvoľnené z CAC prednostne reagujú s karboxylovou skupinou  $-\text{COOH}$  v SAE pred skupinou  $\text{Na}^+ \text{H}_2(\text{PO}_4)^-$  z kyslého roztoku NaP, za vzniku Ca-karboxylovej skupiny. Táto skupina upravuje teplotu tuhnutia spenenej cementovej kaše a výstupné exotermické teplo, ktoré vznikne acido-bázickými reakciami medzi CAC a NAP. Čím je množstvo SAE väčšie tým je teplota tuhnutia cementu vyššia (spomaľuje tuhnutie cementovej kaše) a exotermické teplo reakcie nižšie. Množstvo exotermického tepla reakcie súvisí s vývojom pevnosti v tlaku. Čím je množstvo exotermického tepla väčšie, tým je pevnosť cementu väčšia (Obr. 1.2). Napriek tomu je pre penocementy modifikované prídavkom retardérov pevnosť v tlaku vyššia ako pre nemodifikované penocementy autoklávované pri tej istej teplote 200°C. SAE poskytuje vysoko účinnú antikoroziu ochranu. Čím je množstvo pridaného polyméru vyššie, tým je rýchlosť korózie nižšia.



Obr. 1.2

## 5. keramickými vláknami

Aby sa vylepšila lomová húževnatosť CAP cementu je dôležité vystužiť ho použitím pevných a odolných vláknitých materiálov, akými sú napríklad  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  alebo  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{mulit}$ .

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : Pri hydrotermálnej teplote  $280^\circ\text{C}$  dochádza k reakcii  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  s kremičitanom v cementovej kaši za vzniku hlinitokremičitanovej fázy v povrchovej vrstve vlákien. Takto upravený cement má 2,7 násobne vyššiu húževnatosť v porovnaní s nevystuženým cementom. Chemická príbuznosť povrchu vlákien s cementovou kašou zohráva dôležitú úlohu pri vytváraní väzieb v oblasti väzieb medzi vláknami a CAP matricou pri  $280^\circ\text{C}$  v hydrotermálnom prostredí. Prídavok v množstve 1 % až 1,5 % hmotn. zlepšuje húževnatosť cementu. Ak sa pridá v množstve 1,5 % hmotn., húževnatosť sa už nezlepšuje.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{mulit}$ : Pridaním  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{mulit}$  sa húževnatosť cementu zlepšuje len nepatrne. Je výsledkom reakcie mulitu s Na v cemente, pričom dochádza k premene mulitu na NaP zeolitovú fázu. Premena mulitu na zeolitovú fázu vo vláknach neovplyvňuje iba vnútornú mikroštruktúru, ale premieňa pôvodne pevné, ohybné a silné vlákna na krehké a lámavé.

## 6. mletými uhlíkovými mikrovláknami

Výhodou mletých mikrovlákien v porovnaní s mikrorohožami je, že sa môžu pridávať do CAP cementu vo väčšom množstve. To umožňuje lepšiu tvárnosť cementu. Pridaním 14 % hmotn. (21,8 % obj.) mletých mikrovlákien z celkovej hmotnosti zmesi CAC/popolčiek do nevystužených cementov sa zvyšuje pevnosť v tlaku približne 28 (39%) násobne, v uvedenom poradí, v porovnaní s rohožami, ktoré sa môžu pridať maximálne v množstve 1 (1,6% obj.). Vo väčšom množstve je obtiažne vytvoriť cementovú kašu s rovnomerne rozptýlenými vláknami.

### Porovnanie priľnavosti vystuženého CAP cementu a bežne používaného cementu triedy G na povrchu pažníc

Zisťuje sa na základe hodnôt šmykovej pevnosti. Šmyková pevnosť sa zisťovala vplyvom tepelného cyklovania (prehrievanie-chladenie, (jeden cyklus =  $250^\circ\text{C}$  počas 15 hodín + pri izbovej teplote počas 9 hodín)) pre vystužený CAP a G cement. Zistilo sa, že pre CAP cement je šmyková pevnosť na začiatku 52,5 psi a po prvých sto cykloch vzrástla na 83,4 psi a následne sa ustálila. V porovnaní s CAP cementmi pre cementy triedy G dochádza k poklesu šmykovej pevnosti v prvých 70 cykloch na 50,8 psi a až potom k následnému ustáleniu.

## 3. Troskové cementy aktivované kremičitanom sodným (SSAS)

### A. aktivácia troskového cementu kremičitanom sodným [12]

SSAS cementy autoklávované pri troch teplotách 100, 200 a  $300^\circ\text{C}$ :

Pevnosť v tlaku, pórovitosť a priepustnosť boli výsledkom nasledovných faktorov:

1. v aktivátore kremičitanu sodného pomerom  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (molový pomer) – pre SSAS cementy autoklávované pri 100 a  $200^\circ\text{C}$  s pomerom 3,22 je pevnosť v tlaku väčšia ako pre SSAS cementy s nižšími pomermi, autoklávovanými pri tých istých teplotách 100 a  $200^\circ\text{C}$ . Pri teplote  $300^\circ\text{C}$  je pevnosť v tlaku pre SSAS cementy s pomermi 3,22 až 2 približne rovnaká.
2. vysokou koncentráciou kremičitanu sodného v aktivačnom roztoku – 0, 5, 10, 15 a 20% hmotn. roztoky. Troska aktivovaná 20 % hmotn. roztokom kremičitanu sodného ovplyvňuje pevnosti nasledovne 68,8 MPa ( $100^\circ\text{C}$ ), 82,9 MPa ( $200^\circ\text{C}$ ) a 34,2 MPa ( $300^\circ\text{C}$ ). Sú to najvyššie dosiahnuté pevnosti. Zároveň sa prídavkom aktivátora znižuje pórovitosť o 40 % (30,8 %), o 45 % (26,6 %) a 25 % (43,8 %) pri teplotách 100, 200 a  $300^\circ\text{C}$  v porovnaní s cementom, pri ktorom sa aktivátor nepoužil.
3. teplotou autoklávovania – pevnosť a zhutňovanie cementu narastá do teploty  $200^\circ\text{C}$ , čo sa prejavuje na pevnosti v tlaku, viac ako 80 MP, v pórovitosti približne 27 % ako aj v

priepustnosti vody, menej ako  $3,0 \times 10^{-5}$  darcy. Avšak pri teplote  $300^{\circ}\text{C}$  dochádza k poklesu pevnosti, zvýšenej pórovitosti a priepustnosti.

4. vzniknutým fázovým zložením v cemente a jeho mikroštruktúrou –  
 $100^{\circ}\text{C}$  – v cemente autoklávovanom pri  $100^{\circ}\text{C}$  vzniká semi-kryštalická fáza a amorfná fáza hydrátu kremičitanu vápenatého (CSH).  
 $200^{\circ}\text{C}$  – pri  $200^{\circ}\text{C}$  sa niektoré CSH fázy transformujú na tobermitovú fázu. CSH fáza a tobermitová fáza sú zodpovedné za konečnú pevnosť v tlaku a minimálnu pórovitosť a priepustnosť.  
 $300^{\circ}\text{C}$  – premena tobermoritovej fázy na xonolitovú sa uskutočňuje v kostre cementu, zatiaľ čo sa väčšia časť CSH fázy premieňa na skryštalizovaný tobermorit. Za nárast priepustnosti a pórovitosti je zodpovedná zvýšená tvorba tobermoritových a xonolitových kryštálov. Ak sa tieto fázy dostanú do kontaktu s roztokom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obsahujúcim  $\text{CO}_2$  (pH 1,1) pri  $90^{\circ}\text{C}$ , začnú s ním reagovať za vzniku basanitovej fázy. Je produktom korózie na povrchu cementu. Hoci tvorí primárnu bariéru pred kyselinovým atakom, jeho vznik spôsobuje hmotnostnú stratu cementu. CSH fázy, ktoré sa tvoria do teplôt  $200^{\circ}\text{C}$  zohrávajú dôležitú úlohu pri spomaľovaní kyselinovej erózie. Ca z CSH fázy reaguje s Mg uvoľneným z trosky za vzniku lizarditovej fázy. Vytvorená fáza slúži na spomaľovanie kyselinovej erózie a zachovanie celistvej cementovej štruktúry.

#### B. aktivácia troskopopolčekového cementu kremičitanom sodným

*Cementová kaša:* Doba tuhnutia SSASF kaše pri izbovej teplote závisí od pomeru  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (mol.) v aktivátore kremičitanu sodného. Pre pomery 3,22 a 2,5 sa predlžuje doba tuhnutia na viac ako 1000 min. Pri nižšom pomere, menšom ako 2, je kratšia ako 25 min. Nahrádzanie trosky popolčekom spôsobuje predlžovanie doby tuhnutia. Pri nahradzovaní trosky popolčekom pre autoklávované cementy SSASF s pomermi 3,22 a 2,5 pre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  pri  $100^{\circ}\text{C}$  dochádza k zvýšenej pórovitosti a poklesu pevnosti v tlaku. Pre cementy autoklávované pri  $200^{\circ}\text{C}$  je trend podobný. Pri  $300^{\circ}\text{C}$  dochádza pre cementy s pomerom troska/popolček 100/0, 90/10 k zvýšenej pórovitosti, čoho výsledkom je zníženie pevnosti v tlaku. Naproti tomu pri pomeroch 70/30, 60/40, 50/50 sú cementy hutnejšie a pevnosť v tlaku je väčšia.

*Vplyv kyselinového roztoku:* Cementy s pomermi 3,22; 2,5; 2 pre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  v SSASF boli vystavené počas 15 dní pri  $90^{\circ}\text{C}$  účinku kyseliny sírovej obsahujúcej oxid uhličitý. Účinok kyselinovej erózie sa stanovil na základe dvoch fenoménov: objemovej expanzie účinkom narastania basanitovej kryštalickej fázy a z hmotnostného úbytku cementu. Väčšie množstvá popolčeka v cemente znižujú účinok kyselinovej erózie. Najefektívnejším SSASF cementom odolávajúcim účinkom kyselinovej erózie je kombinácia 2,5  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  a 50/50 troska/popolček. Hmotnostná strata pri  $300^{\circ}\text{C}$  je menšia ako 7%.

*Fázové zloženie autoklávovaného cementu pri 100, 200 a 300°C:* Cement autoklávovaný pri  $100^{\circ}\text{C}$  tvorí neznáma amorfná zlúčenina a semi-kryštalický CSH. Zvyšovaním teploty do  $200^{\circ}\text{C}$  dochádza k začleneniu analcimovej fázy do zeolitovej štruktúry. Pri  $300^{\circ}\text{C}$  cement pozostával z fázy analcimovej (dominantná fáza) a fázy Na-P zeolitovej a xonolitovej (minoritná fáza).

### 2.3. Zhodnotenie vhodnosti cementov, iných spojív a zloženia kompozitných zmesí vzhľadom na účinky vysokých teplôt v geotermálnom vrte na rýchlosť tuhnutia, mechanické vlastnosti a chemickú odolnosť čerstvých a zatvrdnutých kompozitných zmesí

Cementy sa navrhli pre dve oblasti vrty. Pre prvú - hĺbka  $\sim 1700$  m s teplotou  $\sim 320^{\circ}\text{C}$ , ktorá obsahuje slané vody s vysokými koncentraciami  $\text{CO}_2$  ( $> 40,000$  ppm) v kombinácii s  $\sim 100$

ppm  $H_2S$  pri miernom pH  $\sim 5,0$ . Pre druhú - hĺbka  $\sim 1000$  m s teplotami do  $200^\circ C$ , vysoká koncentrácia  $H_2SO_4$  (pH  $< 1,5$ ) a slaná voda obsahujúca minimálne 5000 ppm  $CO_2$ .

Prvá oblasť vrtu:

### 1. Popolčkové systémy

Popolčky sú vedľajšie produkty spaľovania. Zaujímavou myšlienkou je ich využitie pri výrobe síranovzdorných cementov a zároveň je takáto výroba cementov aj cenovo efektívna.

Najlepšími vlastnosťami, minimálnou priepustnosťou vody (33,9 %), dobrou pevnosťou (20,5 MPa) a pomalou rýchlosťou erózie (hmotnostná strata okolo 3%) sa vyznačuje cement s pomerom C/F - 70/30.

### 2. Vápennno-hlinitano-fosforečné (CAP) cementy

#### A) CAP cementy modifikované:

##### 1. retardérmí

Za účelom zlepšiť čerpatel'nosť CAP cementov sa použili dva retardéry: kyselina citrónová a chlorid sodný. Zvyšujú začiatočnú teplotu tuhnutia čím predlžujú dobu tuhnutia. Pri vystavení sa účinku takýchto cementov kyselinovému roztoku, dochádza k hmotnostnému úbytku cementu. S rastúcim množstvom retardéra v cemente narastá hmotnostný úbytok cementu. Použitím kyseliny citrónovej sa dosiahne menší hmotnostný úbytok (pri 2% - strata 22%) ako použitím chloridu sodného (pri 2% je strata 25%). Pre čistý CAP cement je hmotnostný úbytok približne 22%.

##### 2. popolčekom

Väčší prídavok popolčeka spôsobuje, že vzniká pórovitá štruktúra a ochrana pred kyselinou nie je dostatočná. Najvhodnejší pomer pre popolček/CAC je 20/80, pri ktorom je hmotnostná strata okolo 13%.

#### B) Popolčkové CAP cementy modifikované:

##### 3. spenením cementovej kaše

Aby sa pripravili nízko hustotné kaše, je možné pridávať speňovače do cementovej kaše. Použitie speňovačov je efektívnou a lacnou metódou, eliminuje použitie drahých mikroguličiek a časovo náročného a komplikovaného procesu vstrekovania dusíka. Pridaním 3 % speňovača sa zníži hustota kaše na 1,43 g/cc, čo je 25krát menšia hustota ako pri bežnom CAP cemente, taktiež sa takýto cement vyznačuje dobrou pevnosťou v tlaku 24,1 MPa, nízkou priepustnosťou vody  $1,6 \times 10^{-3}$  Darcy a miernou priľnavosťou na povrchu ocele.

##### 4. spenením cementovej kaše a jej modifikáciou prídavkom polymérov

Aby sa zabránilo korózii, pridávajú sa do spenenej cementovej kaše vodeodolné polymérne prísady na báze akrylu. SAE (styren akrylová emulzia) poskytuje najlepšiu ochranu pred koróziou. Čím je jej množstvo v kaši väčšie (0-10%) tým je rýchlosť korózie pomalšia (37,71 - 0,12). Upravuje teplotu tuhnutia spenenej cementovej kaše a výstupne exotermické teplo reakcie. Čím je množstvo exotermického tepla väčšie tým je pevnosť vyššia (pri  $\sim 35$  J/g je  $\sim 42$  MPa).

##### 5. keramickými vláknami

Za účelom vylepšiť lomovú húževnatosť cementu sa môže použiť  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ /mulit alebo  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ . Použitím  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  má cement 2,7 násobne väčšiu húževnatosť v porovnaní s nevystuženým cementom. Môže sa pridať v množstve od 1 do 1,5% hmotn. Pridaním  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ /mulit sa húževnatosť zlepšuje len nepatrne.

##### 6. mletými uhlíkovými mikrovláknami

Na zlepšenie pevnosti v tlaku sa použili mleté uhlíkové mikrovlákná. Ich pridaním v množstve 14 % hmotn. (21,8 % obj.) z celkovej hmotnosti zmesi CAC/popolček do nevystužených cementov sa zvyšuje pevnosť v tlaku približne 28 (39 %) násobne.

Druhá oblasť vrtu:

### 3. Troskové cementy aktivované kremičitanom sodným (SSAS)

#### A. aktivácia troskového cementu kremičitanom sodným

Takto pripravené cementy (20% roztok kremičitanu sodného s pomerom  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , ktorý je 3,22) majú vysoký potenciál ako síranovzdorné cementy do teplôt  $200^\circ\text{C}$ , pri ktorých sa dosahuje pevnosť v tlaku viac ako 80 MPa a priepustnosť je menej ako  $3 \times 10^{-5}$  darcy.

#### B. aktivácia troskopopolčekového cementu kremičitanom sodným

Najvhodnejší je troskopopolčekový cement s nasledovným zložením - 50/50 troska/popolček, 2,50  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , Hmotnostná strata vyvolaná kyselinovou eróziou je menšia ako 7%. Priepustnosť sa pohybuje od  $2,4 \times 10^{-4}$  do  $1,9 \times 10^{-5}$  darcy, pevnosť v tlaku od 4,0 do 53,4 MPa po autoklávaní pri teplote  $100\text{--}300^\circ\text{C}$  po 24 hodinách.

### Využitie popolčekového CAP cementu modifikovaného polyfosfátom sodným (Indonézia) [14, 19]:

1) Podpora čerpaťelnosti prinajmenšom 3 hodiny; 2) pevnosť v tlaku  $> 500$  psi (3.5 MPa) po dobu 24 hodín - dobu tuhnutia; 3) priepustnosť vody  $< 1 \times 10^{-4}$  Darcy; 4) pevnosť spojiva na ocelevej pažnici  $> 50$  psi; 5) rýchlosť karbonizácie  $< 5$  hmotn. % počas jedného roka v slanej vode obsahujúcej 40 000 ppm  $\text{CO}_2$  pri  $300^\circ\text{C}$ ; 6) lomová húževnatosť  $> 0.008$  MN/m<sup>3/2</sup> po dobu 24 hodín – dobu tuhnutia; 7) odolnosť voči miernym kyselinám (pH  $\sim 5,0$ ) pri  $300^\circ\text{C}$ ,  $< 5$  hmotn. % úbytok po 30 dňovej expozícii; 8) cena,  $< \$15/\text{gal}$ ; a 9) hustota kaše speneného cementu,  $< 1,3$  g/cc (13 lb/gal)

Daný cement sa použil do hĺbky približne 1000m. Simulovali sa podmienky podobné tým, aké sú v geotermálnych vrtoch, za účelom zistiť, ako dlho daný materiál vydrží. Zloženie slanej vody simulujúce zloženie vody v geotermálnych vrtoch:

20,000 ppm  $\text{CO}_2$  a 400 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ; 11,8 % hmotn.  $\text{NaCl}$ ; 2,45 % hmotn.  $\text{KCl}$ ; 7,04 % hmotn.  $\text{CaCl}_2$ ; 0,12 % hmotn.  $\text{LiCl}$ ; 0,12 % hmotn.  $\text{SrCl}_2$ ; 0,04 % hmotn.  $\text{BaCl}_2$ ; 0,85 % hmotn.  $\text{FeCl}_2$ ; 0,43 % hmotn.  $\text{MnCl}_2$ ; 0,10 % hmotn.  $\text{ZnCl}_2$  a 77,05 % hmotn. vody pri teplote  $280^\circ\text{C}$ .

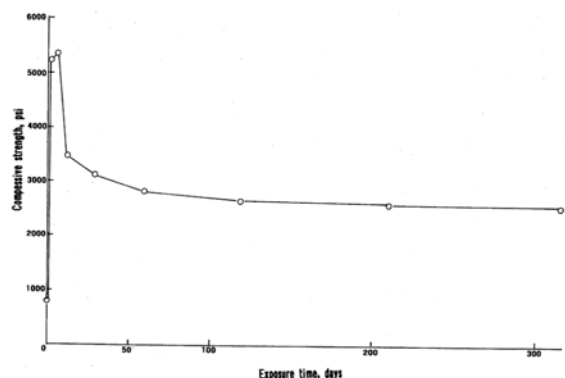
Analýza sa uskutočňovala po dobu 7 mesiacov.

#### Suroviny:

CAC/popolček = 60/40

25 % hmotn. roztok NaP

zloženie cementovej kaše: 35,1 % hmotn. CAC, 23,4 % hmotn. popolčeka, 10,4% NaP a 31,1 % vody



Obr. 1.3 Zmeny v pevnosti tlaku cementu v závislosti od doby expozície

Tab. 1.4 Zmeny vo fázovom zložení pre popolčekom modifikované CAP cementy v závislosti od doby expozície

| Exposure time | Major phase  | Minor phase  |
|---------------|--|--|
| 1 day         | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  | $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $(-\text{AlOOH})$ , $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$ |
| 7 days        | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,<br>$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$                              | $(-\text{AlOOH})$ , $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$  |
| 14 days       | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,<br>$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$                              | $\text{Na}_5(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,<br>$(-\text{AlOOH})$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{SiO}_2$ ,<br>$\text{CaCO}_3$  |
| 1 month       | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,<br>$\text{Na}_5(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $(-\text{AlOOH})$ ,<br>$\text{SiO}_2$   |
| 4 months      | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,<br>$\text{Na}_5(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$   |
| 7 months      | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,<br>$\text{Na}_5(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$   |

Hydrotermálnymi reakciami medzi NaP, popolčekom a CAC vznikli dve majoritné fázy hydroxyapatit a analcim, ktoré zhutňujú mikroštruktúru cementu a tým podporujú pevnosť. Analcim reaguje s  $\text{CO}_2$  za vzniku cancrinitu. Táto premena sa uskutočňuje po dobu v rozmedzí 7 dní až 4 mesiacov. Cancrinit spôsobuje premenu hustej mikroštruktúry na pórovitú, čo má za následok čiastočné zníženie pevnosti. Po siedmych mesiacoch boli prevládajúcimi fázami hydroxyapatit a cancrinit a menšinou fázou bol analcim. Rozklad cementu po siedmych mesiacoch sa nespozoroval.

## Literatúra:

- [1] Cement additives, In J. K. Fink, *Oil field chemicals*, p. 125, (USA), Burlington, 2003, použité z:  
[http://books.google.com/books?id=IT9uQBic4\\_8C&pg=PA125&dq=cement+additives+chapter+10&ei=0GhVS7LoM56-zgT4\\_oHWCQ&hl=cs&cd=1#v=onepage&q=cement%20additives%20chapter%2010&f=false](http://books.google.com/books?id=IT9uQBic4_8C&pg=PA125&dq=cement+additives+chapter+10&ei=0GhVS7LoM56-zgT4_oHWCQ&hl=cs&cd=1#v=onepage&q=cement%20additives%20chapter%2010&f=false)
- [2] M.L. Allan and A.J. Philippacopoulos, Literature survey on cements for remediation of deformed casing in geothermal wells, Department of Applied Science Brookhaven National Laboratory, BNL-66071 Informal Report, January 1999.
- [3] J. O. Robertson, G. V. Chlingarian and S. Kumar: The manufacture, chemistry and classification of oilwell cements and additives, In G. V. Chlingarian (Eds.), *Surface operations in petroleum production,II*, NY, USA, 1989, pp. 63-70, použité z:
- [4] [http://books.google.sk/books?id=X5xUuWvYow8C&pg=PA61&lpg=PA61&dq=John+O.+Robertson+Jr.,+George+V.+Chilingarian,+Sanjay+Kumar+chapter+3&source=bl&ots=CQ\\_o7WwHRk&sig=ndPRL0wHitHhcM8S3JZC2TYQTM8&hl=sk&ei=yvclS86uGaKGNQOmgdHZBw&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1&ved=0CAgQ6AEwAA#v=onepage&q=John%20O.%20Robertson%20Jr.%2C%20George%20V.%20Chilingarian%2C%20Sanjay%20Kumar%20chapter%203&f=false](http://books.google.sk/books?id=X5xUuWvYow8C&pg=PA61&lpg=PA61&dq=John+O.+Robertson+Jr.,+George+V.+Chilingarian,+Sanjay+Kumar+chapter+3&source=bl&ots=CQ_o7WwHRk&sig=ndPRL0wHitHhcM8S3JZC2TYQTM8&hl=sk&ei=yvclS86uGaKGNQOmgdHZBw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CAgQ6AEwAA#v=onepage&q=John%20O.%20Robertson%20Jr.%2C%20George%20V.%20Chilingarian%2C%20Sanjay%20Kumar%20chapter%203&f=false)
- [5] Smith, 1976, citované z článku [3].
- [6] E.B. Nelson, J.-F. Baret and M. Michaux , *Cement Additives and Mechanism of Action*. In E.B. Nelson (Eds), *Well Cementing*, Elsevier, Amsterdam 1990, pp. 3-1–3-37.
- [7] Wieland et al., 1969, citované z článku [3]
- [8] Shryock, 1982, citované z článku [3]
- [9] N. G.- Medimurec, D. Matanovic and G. Krlec, *Cement slurries for geothermal wells cementing*, Rudarsko-geoloSko-naftni zbornik, Zagreb, Vol. 6, 1994, pp. 127-134.
- [10] T. Sugama, *Advanced cements for geothermal wells*, Brookhaven national laboratory, BNL-77901-2007-IR, July 2006.
- [11] T. Sugama, *Sodium polyphosphate-modified class C/class F fly ash blend cements for geothermal wells*, Brookhaven national laboratory, BNL-75530-2006-IR, February 2006.
- [12] T. Sugama, *Citric acid as a set retarder for calcium aluminate phosphate cements*, Brookhaven national laboratory, BNL-73600-2005-IR, January 2005.
- [13] T. Sugama, *Resistance of sodium polyphosphate-modified fly ash/calcium aluminate blend cements to hot H2SO4 solution*, *Cement and Concrete Research* 29, 1999, pp.1967-1976.
- [14] T. Sugama, *Hot alkali carbonation of sodium metahposphate modified fly ash/calcium aluminate hydrothermal cement*, *Cement and Concrete Research* 16, 1996, pp. 1661-1671.
- [15] T. Sugama, L. Weeber, L. E. Brothers, *Sodium-polyphosphate-modified fly ash/calcium aluminate blend cement: durability in wet, harsh geothermal environments*, *Matterial Letters* 44, 2000, pp. 45-53.

- [16] T. Sugama, L. E. Brothers, L. Weeber, Calcium aluminate cements in fly ash/calcium aluminate blend phosphate cement systems: Their role in inhibiting carbonation and acid corrosion at a low temperature of 90°C, *Journal of Material Science* 37, 2000, pp. 3163-3173.
- [17] T. Sugama, L. E. Brothers, L. Weeber, Acid-resistant polydimethylsiloxane additive for geothermal well cement in 150°C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Advances in Cement Research* 15, 2003, pp. 35-44.
- [18] T. Sugama and E. Wetzel, *Journal of Material Science* 29, 1994, p. 6165.
- [19] R. Moore, M. Oil, D. Bour, S. Reed, R. Hernandez, *Sco. Petro. Eng. SEP* 84563, 2003, pp. 69-77.
- [20] L. Weber, E. Emerson, K. Harrusm and L. E. Brothers, The application of nwe corrosion resistant cement in geothermal wells, in: *Geothermal Resources Council Transactions*, Sand Diego, CA, USA, September 20-23, 1998.



## 2. TECHNOLÓGIA CEMENTOVANIA GEOTERMÁLNYCH VRTOV

### OBSAH

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.1. Cementovanie geotermálnych vrtov</b>  | <b>26</b> |
| <b>2.2. Požiadavky pri cementovaní vrtu</b>   | <b>26</b> |
| <b>2.3. Vrty a vrtanie</b>  | <b>26</b> |
| <b>2.3.1. Excentrický spôsob vrtania</b>  | <b>26</b> |
| <b>2.3.2. Symetrický spôsob vrtania</b>   | <b>27</b> |
| <b>2.4. Metódy cementovania</b>   | <b>28</b> |
| <b>2.4.1. Cementovanie pod vodou (zvislou posuvnou rúrou) – „Tremie pipe grouting“</b>      | <b>28</b> |
| <b>2.4.2. Cementovanie vnútornej strany pažníc – „Inner-string method of placing grout“</b> | <b>28</b> |
| <b>2.4.3. Cementovanie vonkajšej strany pažníc – „Casing method of grouting“</b>            | <b>29</b> |
| <b>2.5. Paženie a cementácia</b>  | <b>30</b> |
| <b>2.6. Realizácia technológie pre mimoriadne hlboké vrtanie geotermálnych vrtov</b>        | <b>32</b> |
| <b>Literatúra</b>   | <b>33</b> |

## 2.1. Cementovanie geotermálnych vrtov

Cementovanie geotermálnych vrtov sa spája s výrazmi: cementovanie – „grouting“ a cementová kaša – „grout“ [1]. V súčasnosti sa pri cementovaní geotermálnych vrtov využíva rovnaká technológia ako pri cementovaní ropných vrtov. Avšak podmienky vo vrte, ktorým musí materiál odolávať sú drsnejšie. Takými sú napríklad teplota na dne vrtu, ktorá môže byť vyššia ako 370°C či tvorba extrémne slanej vody, ktorá spôsobuje koróziu. Technológia cementovania teda musí byť kompatibilná s extrémnymi podmienkami v daných hĺbkach [2].

Vrty [3]:

- hĺbka - 8 až 10 km,
- teplota - 200 až 400°C
- tlaky – až 1000 bar

Pred samotným cementovaním geotermálneho vrtu je nevyhnutné vybrať vhodný cement tak, aby si zachoval svoju účinnosť a tesniacu schopnosť počas celej doby existencie vrtu. S degradáciou cementu dochádza totiž k úpadku vrtu [4]. Bežne používaným cementom je portlandský cement. Ďalšími používanými cementmi sú ASTM I, II, III cementy. Cementy používané v ropnom priemysle sa delia do ôsmich kategórií - API cementy (A, B, C, D, E, F, G, H). Za účelom získať cementy s požadovanými vlastnosťami sa používajú akcelerátory, retardéry a iné prísady [1].

Pri cementovaní geotermálneho vrtu sa používa cementová kaša. Pumpovanie a umiestňovanie cementovej kaše na začiatku cementovania vrtu sa uskutočňuje v dobe, keď v kaši prebiehajú skôr pomalé chemické reakcie. To je počas tzv. úvodnej periódy – „induction period“, s ktorou sa spája konštantná skôr nízka tvorba tepla v závislosti od času. Cementová kaša sa umiestňuje do medzikružia medzi pažnicou a stenami vrtu alebo medzi kolónou pažníc o rôznych priemeroch tak, aby sa zabránilo zmiešaniu a/alebo kontaminácii vodonosných vrstiev (aquifers) nežiadúcimi vodonosnými vrstvami alebo povrchovou vodou [5, 6].

## 2.2. Požiadavky pri cementovaní vrtu

Cementovanie vrtu musí spĺňať nasledovnú podmienku: zacementované steny nesmú byť priepustné. Ak sa takýto problém vyskytne, dochádza ku vzniku kanálikov, výsledkom čoho je narušenie priľnavosti cementu. Tento problém sa rieši použitím pažníc, ktoré pozostávajú zo škrabákov – „scrapers“ alebo drôtov – „wires“ vyčnievajúcich z povrchu. Všeobecne sú známe pod názvom pažnicové škrabáky – „scratchers“. Zatiaľ čo sa pažnica vkladá do vrtu, pažnicové škrabáky odstraňujú kal z hornín a tým prispievajú k lepšej priľnavosti cementu. Počas nežiadúceho cementovania je nutné uskutočniť cementovanie nazývané „squeeze cementing“. Počas takéhoto cementovania je kaša vtlačaná cez perforácie v pažnici [7].

## 2.3. Vrty a vrtanie

### 2.3.1. Excentrický spôsob vrtania

Tento variant vrtania za súčasného paženia využíva dve nad sebou umiestnené dláta, z ktorých jedno vrta požadovaný priemer a druhé vrt rozširuje pre pažnice, ktoré postupujú do vrtu súčasne s ponorným kladivom. Systém je založený na vodiacom a obvodnom dláte (priberáku).

Všetky excentrické systémy kladú požiadavky na reverznú rotáciu s dostatočným krútiacim momentom, ktorý odpovedá rozmerom vrtu a hĺbkovým požiadavkám. Maximálny doporučovaný tlak vzduchu je 1,4 MPa. Na začiatku vrtania je priberák vysunutý z kladiva

a pri postupe v nespevnených horninách tak zväčšuje otvor pre pažnice, ktoré postupujú do vrtu súčasne s vrtným náčiním. Po dosiahnutí hĺbky odpovedajúcej skálnému podložiu, je spustená reverzná rotácia, čím je príberák zasunutý do kladiva a tým je umožnené vytiahnuť celé kladivo von a pritom zachovať paženie. Pažnice, ktoré sú umiestnené vo vrte môžu byť od čelby utesnené cementovou kašou alebo inou zmesou. Vrtanie pokračuje do požadovanej hĺbky podložnej horniny použitím konvenčných vrtacích zariadení [8].

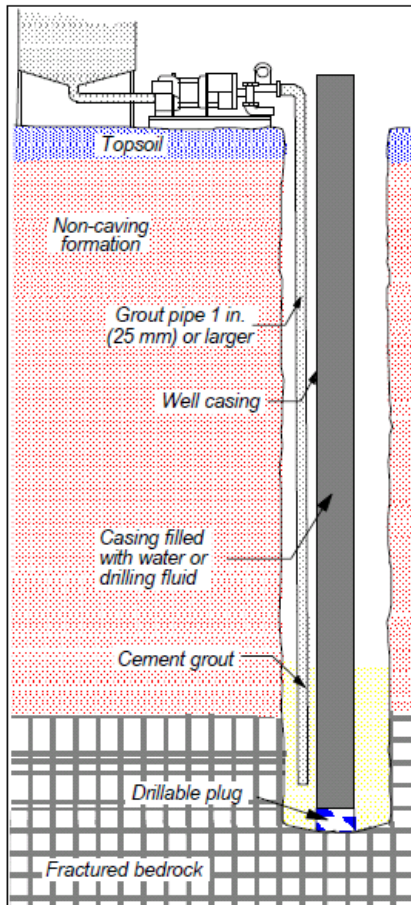
### **2.3.2. Symetrický spôsob vrtania**

Druhým variantom vrtania pri súčasnom pažení je využitie symetrickej kombinácie vodiaceho dláta a rozširovača, ktorý po odvrtaní požadovanej hĺbky zostáva spolu s pažnicami vo vrte. Tento systém umožňuje vrtat' priame vrty vo všetkých smeroch, či už vo vertikálnom alebo horizontálnom, do hĺbok okolo 100m.

Vodiace dláto je s obvodovým dlátom spojené pomocou bajonetového uzáveru. Následkom toho rotujú obe dláta súbežne a vytvárajú vrt dostatočne široký na to, aby sa pažnice mohli zaťahovať do vrtu. Pažnicová päta tiahne pri vrtnom procese so sebou pažnice, obvodové dláto sa voľne otáča na pažnicovej päte, ktorá je zavarená k prvej pažnici zaťahovanej do pažnicovej kolóny. Týmto spôsobom je však vylúčená spolurotácia pažnice pri vrtnom procese. Jednotlivé pažnice môžu byť použité v rozličných dĺžkach takým spôsobom, že vrtná drť je vynášaná z vrtu priestorom medzi vrtnou kolónou a pažnicami. Po ukončení vrtnej práce je vodiace dláto pomocou reverznej rotácie uvoľnené a vrtná kolóna z vrtu vyťažená. Následne je možné pokračovať v prehlbovaní vrtu štandardným ponorným kladivom [8].

## 2.4. Metódy cementovania

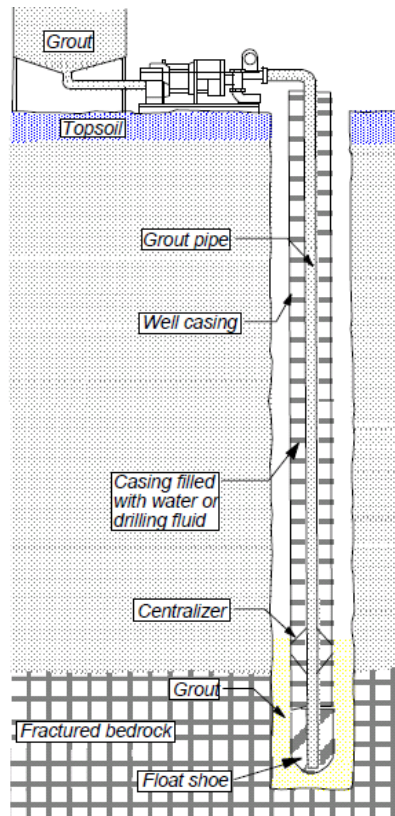
### 2.4.1. Cementovanie pod vodou (zvislou posuvnou rúrou) – „Tremie pipe grouting“



Priemer vrtu musí byť väčší ako priemer pažnice, obyčajne o 4 až 8 inch. ID sa používajú vtedy, ak sa do cementu pridávajú reduktory trenia, pričom rýchlosť čerpania je 6 až 8 ft<sup>3</sup>/min pri 750 psi. Pažnica sa umiestni na dne, prípadne sa môže použiť aj odstredivka (basket) alebo zátka (packer) v závislosti od daných podmienok. Obyčajne sa pažnica naplní vodou alebo výplachom. Tremie sa vloží na dno a usmerňuje tok kalu alebo inej tekutiny tak, aby nevznikali žiadne prekážky. Následne sa pumpuje cez tremie cement. Pretože cement je ťažší ako kal, cement kal vytláča. V závislosti od hĺbky a schopnosti čerpadiel pumpovať cement, sa môže cement používať aj v kontinuálnej prevádzke, pokiaľ sa cement nedostane na povrch. Následne sa môže tremie odstrániť.

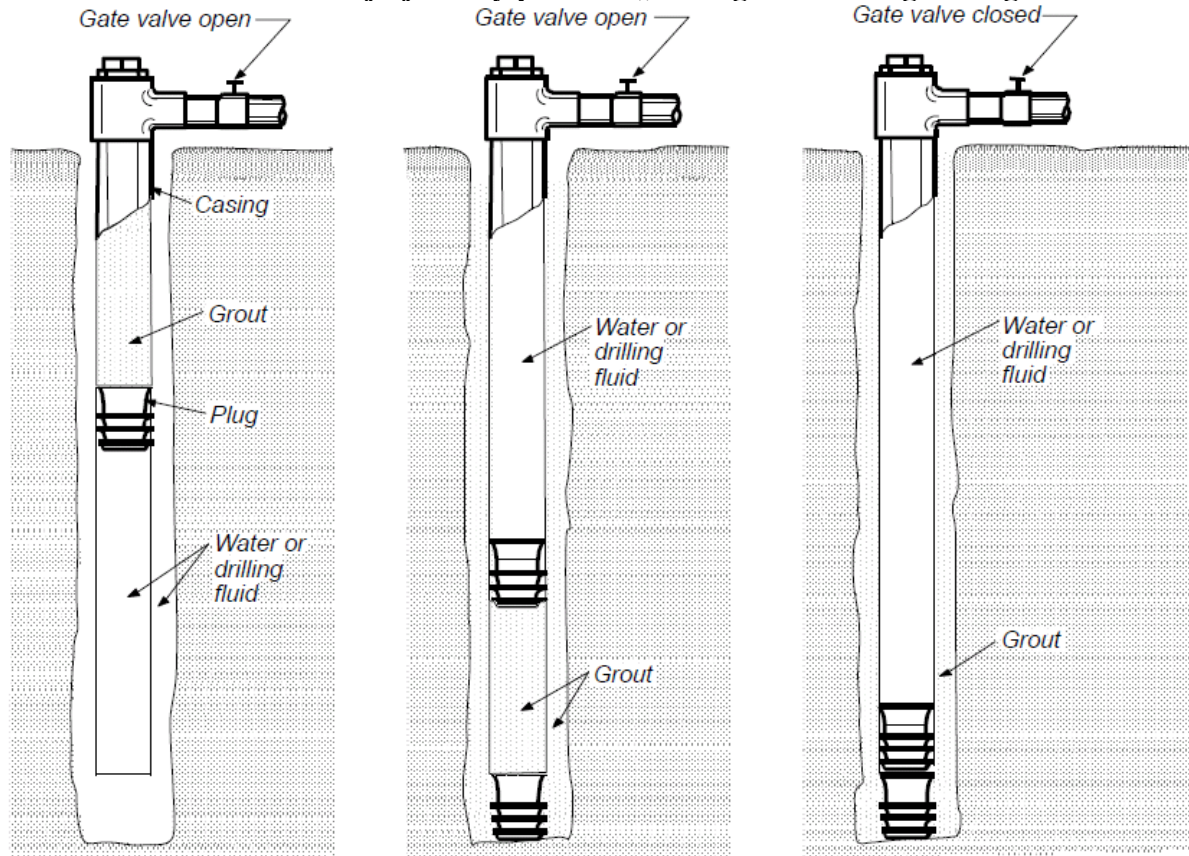
Pri cementovaní vo väčších hĺbkach alebo ak tlak čerpadla nie je postačujúci pre umiestnenie cementu použitím jednej tremie, je možné danú tremie predĺžiť pomocou jedného alebo dvoch rúrkových nástavcov (joints) [1].

### 2.4.2. Cementovanie vnútornej strany pažníc – „Inner-string method of placing grout“



Pri tejto metóde sa používa pažnica, ktorá je v spodnej časti vybavená päťou so spätným ventilom. Pažnica sa vloží niekoľko stôp odo dna vrtu a naplní sa vodou alebo výplachom. Do päty pažnice sa vloží tremie alebo vrtná kolóna. Výplach cirkuluje dovtedy pokiaľ vrt nie je čistý. Cement sa pumpuje dovtedy, pokiaľ sa na povrchu nezíska čistý cement. Ventil bráni návratu cementu do pažnice [1, 9].

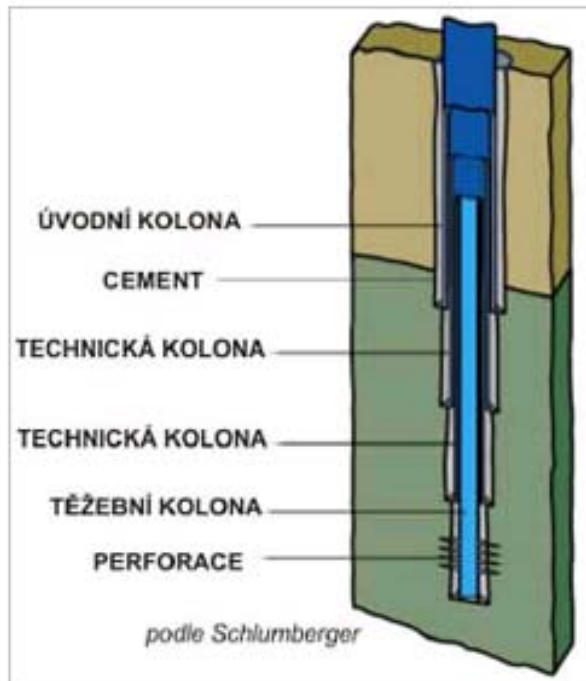
### 2.4.3. Cementovanie vonkajšej strany pažníc – „Casing method of grouting“



Pažnica nie je vybavená pätou a je umiestnená niekoľko stôp odo dna vrta. Voda alebo výplach cirkuluje vo vrte tak, aby sa vrt vyčistil. Do vrta sa vloží zátka, ktorá slúži na separáciu vody alebo výplachu od cementu. Požadované množstvo cementu sa načerpá nad zátku a následne sa vloží druhá zátka. Voda nad druhou zátkou vyvíja tlak na prvú zátku, čo spôsobuje umiestňovanie cementu do medzikružia. Pumpovanie sa zastaví až keď je druhá zátka 10 až 20 ft odo dna pažnice. Tlak sa udržiava pokým cement nestvrdne. Po zatvrdnutí cementu sa zátka a cement odvíta. Táto metóda sa vyznačuje dobrou tesniacou schopnosťou v spodnej časti pažnice, pretože nedochádza k zmiešavaniu cementu a vody nad druhou zátkou a minimalizuje sa zmiešavanie pred prvou zátkou. Zátky sú vyrobené z materiálu, pre ktorý je možné odvítavanie [1, 7].

## 2.5. Paženie a cementácia

Konštrukcia vrtu:

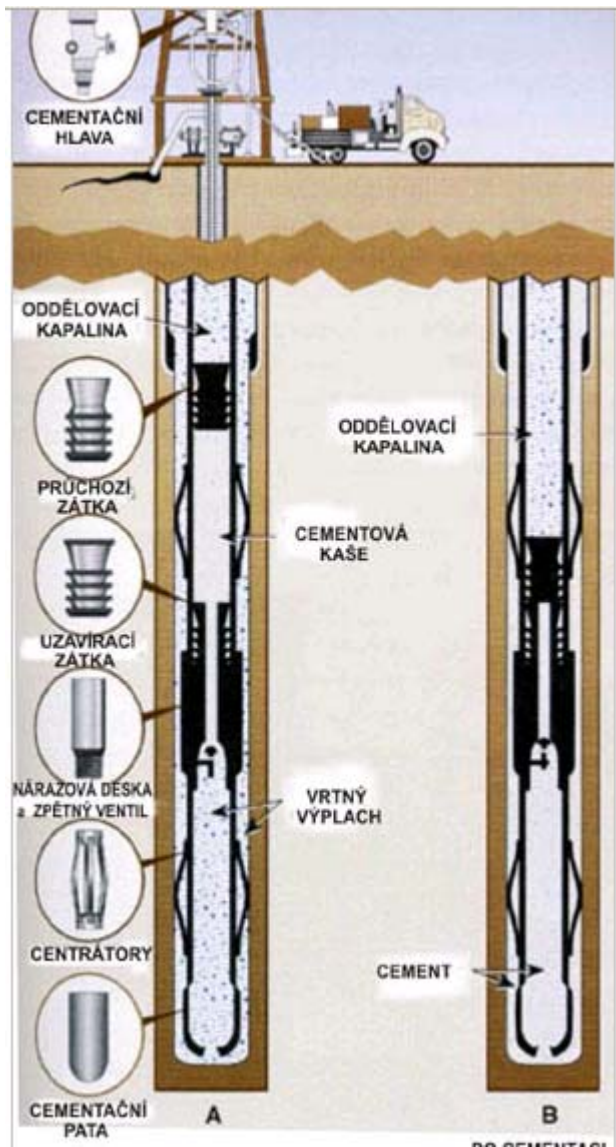


Pažením a cementáciou sa zamedzuje spájaniu priepustných vrstiev v rôznych hĺbkach a otvor ochraňuje pred zavalením stien. Zapažený a zacementovaný vrt umožňuje hĺbenie hlbších častí alebo ďalšie dlhodobé využitie vrtu.

Pažnice sa zapúšťajú a zoskrutkujú a po ich umiestnení sa priestor medzi rúrou a horninou zacementuje. Cementačná zmes sa načerpáva do vrtu cementačným agregátom. Pred zapúšťaním pažníc do vrtu sa musí otvor prešabovať prídavným náradím (rozširovač, príberák) a prepláchnuť. Pažnicové kolóny sú spravidla zapažené až po ústie vrtu, ale sa používajú tzv. linery - stratené kolóny, ktoré pokrývajú pätu poslednej pažnicovej kolóny asi len o 100 m.

Pri pažení sa na vnútorných povrch pažnicových rúr montujú vodička-centrátoary, ktoré udržiavajú pažnice tak, aby medzi pažnicami a stenou vrtu ostávala čo najrovnomernejšia medzera. Ďalšou časťou pažnicovej kolóny je pätá (vodiaci zaoblený betónový nátrubok určený k ľahšiemu zavádzaniu kolóny pažníc do vrtu), spätný ventil, ktorý je namontovaný nad pätou a bráni návratu cementovej suspenzie pri tuhnutí a nárazová doska montovaná nad spätným ventilom, ktorá slúži k zastaveniu cementačnej zátky (mechanické oddelenie cementovej suspenzie a výplachu) pri ukončení cementácie.

Po vyplnení medzikružia musí behom cementačnej prestávky cementová suspenzia stuhnúť. Na záver sa uskutočňuje kontrola hermetickosti kolóny. Cementáciu vo vrte je možné uskutočňovať viacstupňovo, použitím cementačnej objímky a zapažnicového pakru [10, 11].



A pri cementácii

B po cementácii

## 2.6. Realizácia technológie pre mimoriadne hlboké vrtanie geotermálnych vrtov

Vrtný systém pozostáva z (obr. 2.1, [3]):

- modulu podzemného vrtania
- plošiny
- vrtu naplneného vodou
- transportných kontajnerov

Inovácie technológie:

1. inovácia

transport energie – transportný kontajner sa môže pohybovať oboma smermi

2. inovácia

technológia vrtania pozostáva z technológie rezania vodným lúčom

3. inovácia

výstavba pažníc sa uskutočňuje priamo vo vrte pričom sa používa špeciálna zmes betónu, určená pre tieto podmienky

4. inovácia

autonómna mechanická plošina zabezpečená systémom kontrolujúcim vysoké teploty a tlaky

Obr.2.1

### HOW DO WE DRILL USING GATec DRILLING TECHNOLOGY ?

• GATec is a revolutionary innovative cost-effective technology for drilling, and transport of energy and material.

• It consists of following main cornerstones:

|   |                                 |  |
|---|---------------------------------|--|
| 1 | <b>GADigger</b>                 | ▪ Non-contact drilling process based on innovative approach modified for extreme thermal, physical and pressure conditions.                        |
| 2 | <b>GABuilder</b>                | ▪ Continual casing production system working parallel to the drilling process ensuring bore hole structure and robustness.                         |
| 3 | <b>GATransport</b>              | ▪ Casing mixture and fuel transport for underground GA robotic platform, container transportation with loaded drilled rock toward Earth's surface. |
| 4 | <b>GALoading</b>                | ▪ Drilled rock removal from the bottom and loading crumbled rock fragments into the container.   |
| 5 | <b>GAExchange</b>               | ▪ Container injection and ejection into and from the drilling system.  |
| 6 | <b>GASupervisor<br/>GAPower</b> | ▪ Autonomous control system working at high temperatures and high pressure.<br>▪ Source of energy for GA robotic platform subsystems.              |





## Literatúra:

- [1] Gene Gulver: Chapter 6, Drilling and well construction, Geo-Heat Center, s. 129-164.
- [2] 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.
- [3] I. Kočiš, T. Krištofič: Ultra deep drilling technologies for geothermal energy production, International Geothermal Days Slovakia 2009, Conference and Summer school, Session VIII, Geothermal energy sources in Slovakia – Prospective challenge for development, 2009.
- [4] API Task Group on Cements for Geothermal Wells, 1985. API Work Group reports field tests of geothermal cements. Oil and Gas Journal, February 11, s. 93-97.
- [5] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-619-2/pages-img/014.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-619-2/pages-img/014.html), J. Blažek, V. Rábl: Vrtání ropných ložisek, v: Základy zpracování a využití ropy, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006, str. 14.
- [6] M. Michaux, E.B. Nelson, B. Vidick: Chemistry and characterization of portland cement, in: E. B. Nelson (Ed.), Well cementing, Elsevier, New York, 1990, s. 2-01 – 2-17. (citované z H. Hodne, A. Saasen: The effect of the cement zeta potential and slurry conductivity on the consistency of oilwell cement slurries, Cement and Concrete Research, vol. 30, 2000, s. 1767-1772.)
- [7] W. C. Hansen: Oil well cements, in: Chemistry of cement, London, 1952, s.599.
- [8] M. Klempa, J. Masáč: Využití rotačně příklepného způsobu vrtání pomocí ponorných vrtacích kladiv při vrtání vrtu pro tepelná čerpadla, Juniorstav 2008.
- [9] Cementing, HALLIBURTON, Inner-String Cementing, Innovative Equipment and Techniques for Cementing Large-Diameter Casing, 2006.
- [10] <http://www.petroleum.cz/ropa/vrty-vrtani.aspx>
- [11] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-619-2/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-619-2/pages-img/)

### 3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ – MATERIÁL, PRACOVNÉ PODMIENKY A SKÚMANIE VLASTNOSTÍ CEMENTOV

#### OBSAH

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Cement triedy G   | 35 |
| 3.1.1. Tuhnutie za laboratórnych podmienok   | 36 |
| 3.1.2. Tuhnutie v geotermálnom prostredí   | 36 |
| 3.1.3. Zisťovanie konzistencie vzoriek   | 36 |
| 3.1.4. Meranie zeta potenciálu   | 37 |
| 3.1.5. Analýza vody v póroch   | 37 |
| 3.2. Portlandský cement, $C_3S$ , $\beta$ - $C_2S$   | 37 |
| 3.2.1. Portlandský cement (w/c-0,4; 0,5; 0,6) a synteticky<br>pripravená zmes 2:1 hmotn./hmotn. $C_3S$ : $\beta$ - $C_2S$ (w/c- 0,6) | 37 |
| 3.2.1.1. Superkritické nasýtenie oxidom uhličitým (supercritical<br>carbonation)   | 37 |
| 3.2.1.2. Tuhnutie za laboratórnych podmienok   | 37 |
| 3.2.1.3. Skúmanie tvorby prasklín  | 38 |
| 3.2.1.4. Test ohybnosti  | 39 |
| 3.2.1.5. Zisťovanie hmotnostného úbytku  | 39 |
| 3.2.1.6. Zisťovanie vlhkosti vo vnútri betónu  | 39 |
| 3.2.1.7. Absorpcia vody a priepustnosť   | 39 |
| 3.2.2. $C_3S$  | 40 |
| 3.2.2.1. Hydrotermálne spracovanie   | 40 |
| 3.2.2.2. $\beta$ -Dikalcium silikát  | 40 |
| 3.2.2.3. Hydrotermálne spracovanie   | 40 |
| 3.3. Cementy triedy H, J, II   | 41 |
| 3.4. Kalcium fosfátové cementy (CAP) cementy   | 41 |
| 3.4.1. Kalcium fosfátové cementy (kalcium aluminátové cement<br>+ polyfosfát amónny)   | 41 |
| 3.4.2. Kalcium fosfátové cementy (kalcium aluminátové cement<br>+ polyfosfát sodný)  | 41 |
| 3.5. Troškové/troskopopoločkové cementy aktivované kremičitanom<br>sodným (SSAS)   | 42 |
| 3.6. Popoločkové C/F cementy   | 42 |
| Literatúra   | 43 |

### 3.1. Cement triedy G

#### 3.1.1. Tuhnutie za laboratórnych podmienok

A. Vzorky sa testovali po 1-7-14-28 dňoch tuhnutia [1].

Podmienky:

1. Teploty od 20 do 82°C a atmosferický tlak (Tab. 3.1) – tuhnutie v kúpeli vybavenom termostatom
  - tuhnutie v kúpeli (s demineralizovanou vodou) prebiehalo hneď po naplnení foriem vzorkami
  - po 21-24 hodinách sa vzorky odformovali a opäť vložili do kúpeľa pričom sa sledovala ich trvanlivosť
  - vzorky vytiahnuté z kúpeľa sa pomaly ochladzovali studenou vodou pokým sa nedosiahla izbová teplota (3 – 4 hodiny)
2. Teploty od 127°C do 315°C a tlak 20,7 MPa (3000 psi, takýto tlak býva pri teplotách vyšších ako 100°C); teplota 426°C a tlak 60 MPa (tab. 1) – tuhnutie v autokláve
  - tuhnutie prebiehalo v autokláve naplnenom vodou za prerušovaného pretrepávania tak, aby sa získala stabilná teplota
  - ohrev trval dovtedy pokým sa nedosiahla prechodná teplota T1 do doby 100 min a konečná teplota T2 do doby 140 min
  - tuhnutie pri konečnej teplote prebiehalo pre presne stanovený čas
  - vzorky sa chladili 4 hodiny pred ukončením skúšky z danej teploty na teplotu 50°C a následne vo vode na izbovú teplotu
  - tuhnutie pri vyšších teplotách (315-426°C)- použila sa tá istá metóda, avšak bez pretrepávania
  - chladenie iba na konci cyklu a pomalšie (15 hodín).
  -

Tab. 3.1 Podmienky tuhnutia vzoriek

| $T_1$                  |      | $T_2$ |      | Pressure |       | Retarder<br>HR12<br>% on cement<br>(wt) |
|------------------------|------|-------|------|----------|-------|---|
| (°C)                   | (°F) | (°C)  | (°F) | (MPa)    | (Psi) |   |
| —                      | —    | 20    | 68   |          | Room  | —                                       |
| —                      | —    | 38    | 100  |          | Room  | —                                       |
| —                      | —    | 60    | 140  |          | Room  | —                                       |
| —                      | —    | 82    | 180  |          | Room  | —                                       |
| 99                     | 210  | 127   | 260  | 20.7     | 3000  | —                                       |
| 122                    | 252  | 149   | 300  | 20.7     | 3000  | 0.5                                     |
| 168                    | 334  | 193   | 380  | 20.7     | 3000  | 0.5                                     |
| 180                    | 356  | 243   | 470  | 20.7     | 3000  | 0.5                                     |
| 180                    | 356  | 315   | 600  | 20.7     | 3000  | 1.0                                     |
| 180                    | 356  | 426   | 800  | 60.0     | 8700  | 1.0                                     |
| Geothermal environment |      |       |      |          |       | 1.0                                     |

B. Do kaše sa pridávali rôzne druhy vlákien. Pripravené vzorky sa odformovali po 24 hodinách a nechali tvrdnúť vo vode počas 28 dní pri teplote 52°C (125°F). Za účelom zistiť všetky vlastnosti vzoriek, musel byť rozmer vzorky prinajmenšom trikrát väčší ako bola dĺžka vlákna, ktoré môže byť rôzne orientované. Vzhľadom na požadovaný rozmer vzorky nebolo možné uskutočniť tuhnutie v autokláve [2].

C. Kaša sa miešala počas 20 minút pri teplotách 29, 55, 71 alebo 84°C (Tab. 3.2) a následne sa hydratovala v nerozoberateľných kyvetách umiestnených v termostatickej peci pri tých istých teplotách a pri atmosferickom tlaku alebo tlaku 4MPa [3].

Tab. 3.2 Teploty a podmienky tuhnutia vzoriek

| SAMPLE NUMBER | CURING TEMPERATURE (°C) | CURING PRESSURE (MPa) | SAMPLING TIME |
|---------------|-------------------------|-----------------------|---------------|
| 1             | 29                      | atm.                  | T.T.          |
| 2             | 29                      | atm.                  | S.T.          |
| 3             | 29                      | atm.                  | 24 H          |
| 4             | 55                      | atm.                  | T.T.          |
| 5             | 55                      | atm.                  | S.T.          |
| 6             | 55                      | atm.                  | 24 H          |
| 7             | 71                      | atm.                  | T.T.          |
| 8             | 71                      | atm.                  | S.T.          |
| 9             | 71                      | atm.                  | 24 H          |
| 10            | 84                      | atm.                  | S.T.          |
| 11            | 84                      | atm.                  | 24 H          |
| 12            | 55                      | 4.0                   | T.T.          |
| 13            | 55                      | 4.0                   | S.T.          |
| 14            | 55                      | 4.0                   | 24 H          |
| 15            | 84                      | 4.0                   | T.T.          |
| 16            | 84                      | 4.0                   | S.T.          |
| 17            | 84                      | 4.0                   | 24 H          |

T.T. : thickening time    S.T. : setting time

### 3.1.2. Tuhnutie v geotermálnom prostredí

Tvrdenie kaší sa skúmalo v neaktívnom geotermálnom vrte (test na dne vrtu – bottom hole test) ako aj v prúde vodnej pary v aktívnom geotermálnom vrte (drilling head test) [1].

Bottom hole test – použili sa dva druhy vzoriek:

1. séria – formy sa krátko po naplnení kašou vložili do vrtu
2. séria – vzorky vo forme kociek sa najprv autoklávovali pri teplote 200°C počas 24 hodín, odformovali a následne vložili do vrtu

Vzorky sa umiestnili do oceľových nádob vybavenými otvormi a spúšťali do vrtu o hĺbke 3000 m s rýchlosťou cca. 20 m.min<sup>-1</sup>, pričom sa nechali postáť v rôznych hĺbkach, aby sa zabránilo ich poškodeniu vplyvom tepla (Tab. 3.3).

Tab. 3.3 Teploty a podmienky tuhnutia vzoriek vo vrte

| Depth (m) | Running*         |                       | Pulling-out*     |                       |
|-----------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
|           | Temperature (°C) | Permanence time (min) | Temperature (°C) | Permanence time (min) |
| 800       |                  |                       | 137              | 30                    |
| 1500      |                  |                       | 160              | 30                    |
| 2000      | 215              | 30                    |                  |                       |
| 2200      |                  |                       | 230              | 30                    |
| 3000      | 290              |                       | 290              |                       |

\* Running and pulling-out speed: 20 m min<sup>-1</sup>.

### 3.1.3. Zisťovanie konzistencie vzoriek

A. Simulácia podmienok vo vrte o hĺbke 14 000ft (4270 m) [4]:

- teplota narastala z 27°C (80°F) na 126°C (258°F) počas 29 minút, pričom rýchlosť ohrevu bola 3,41°C (6,14°F) za minútu
- tlak narastal z 12,1 MPa (1750 psi) na 92,4 MPa (13 400 psi) počas 29 minút
- konzistencia sa zisťovala pokým sa neprekročila hodnota 100 Bc

B. Konzistencia vzoriek sa zisťovala pri teplotách  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  alebo  $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Vzorky boli umiestnené v atmosferickom konzistometri a miešali sa pri 150 rpm [5].

C. Reológia cementovej kaše sa zisťovala pri  $25^{\circ}\text{C}$  použitím koaxiálneho viskozimetra potom čo sa kaša domiešala pri tej istej teplote v atmosferickom konzistometri počas 20 minút. Kaše sú pumpovateľné dovtedy, pokiaľ sa nedosiahne konzistencia 70-100 Bc [2, 6].

### 3.1.4. Meranie zeta potenciálu

Zeta potenciál sa meral pri teplotách 20 alebo  $50^{\circ}\text{C}$  po miešaní za tých istých teplôt v konzistometrii [5].

### 3.1.5. Analýza vody v póroch

Za účelom analyzovať vodu v póroch sa cementová kaša najprv filtrovala cez filter s rozmerom  $0,45\ \mu\text{m}$ . Filtračné jednotky sa predhriali na teplotu pokusu. Filtráty sa zriedili s 0,1 N HCl tak, aby sa predišlo zrážaniu uhličitanu vápenatého [6].

## 3.2. Portlandský cement, $\text{C}_3\text{S}$ , $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$

### 3.2.1. Portlandský cement (w/c-0,4; 0,5; 0,6) a synteticky pripravená zmes 2:1 hmotn./hmotn. $\text{C}_3\text{S}:\beta\text{-C}_2\text{S}$ (w/c- 0,6)

#### 3.2.1.1. Superkritické nasýtenie oxidom uhličitým (supercritical carbonation)

Po stvrdnutí cementovej kaše pri  $20^{\circ}\text{C}$  počas 7 dní, sa vzorky odformovali a narezali na 10 mm hrubé pásy. Pred vystavením vzoriek účinku  $\text{scCO}_2$ , sa vzorky najprv tepelne upravovali a to počas 48 hodín:

a) v peci pri  $105^{\circ}\text{C}$ , čím sa mala odstrániť všetka odpariteľná voda – suché vzorky

b) v hermeticky uzavretej komore pri  $20^{\circ}\text{C}$ , 95% rel. vlhkosť – vlhké vzorky

Suché alebo vlhké vzorky boli v autokláve z nehrdzavejúcej ocele vystavené účinku  $\text{scCO}_2$  pri  $59^{\circ}\text{C}$  a tlaku 97 bar počas 24 hodín. V prípade vlhkej vzorky sa  $\text{scCO}_2$  nasýtil prebytočnou vodou počas experimentu. Po vybratí vzoriek z autoklávy a aby sa predišlo ďalšej hydratácii, sa zo vzoriek odstránila prebytočná voda a to vložением do izopropanolu. Nasledovne sa separovali alebo ohrievali pri  $50^{\circ}\text{C}$ , čo sa urobilo ešte pred analýzou [7].

#### 3.2.1.2. Tuhnutie za laboratórnych podmienok

Vzorky boli umiestnené vo forme po dobu 12 hodín pri izbovej teplote približne  $20^{\circ}\text{C}$ .

Po odformovaní (Tab. 3.4 a 3.5):

1 skupina vzoriek – bola umiestnená vo vode pri teplote približne  $20^{\circ}\text{C}$

2 skupina vzoriek – sa autoklávovala pri teplote  $210^{\circ}\text{C}$  a tlaku 2 MPa po dobu 6 hodín.

Tab. 3.4

Curing history and high temperatures subjected to specimens

| Mixtures  | Curing   | High temperature                           |
|---|--|--|
| <i>First stage</i><br>HSPP1, HSPP2, HSPP3, HSPP4                          | Standard ( $20^{\circ}\text{C}$ in water)<br>Autoclaving (2 MPa, $210^{\circ}\text{C}$ ) | 600 and $900^{\circ}\text{C}$ for 3 h      |
| <i>Second stage</i><br>NS, HS, HSPP1, HSSF<br>HS(ac), HSPP2(ac), HSSF(ac) | Standard ( $20^{\circ}\text{C}$ in water)<br>Autoclaving (2 MPa, $210^{\circ}\text{C}$ ) | 300, 600 and $900^{\circ}\text{C}$ for 3 h |

Tab. 3.5

Mechanical properties of mortars that contain different amounts (0.1–0.4%) of PP fiber

| Temperature (°C)                        | Compressive strength (MPa) |       |       |       | Flexural strength (MPa) |      |      |      |
|---|----------------------------|-------|-------|-------|-------------------------|------|------|------|
|   | 0.1                        | 0.2   | 0.3   | 0.4   | 0.1                     | 0.2  | 0.3  | 0.4  |
| <i>Water cured mortars (28 days)</i>    |                            |       |       |       |                         |      |      |      |
| 20                                      | 94.7                       | 94.1  | 96.5  | 96.0  | 11.9                    | 12.6 | 12.0 | 12.0 |
| 600                                     | 127.7                      | 121.4 | 119.9 | 123.9 | 7.7                     | 7.4  | 8.5  | 8.4  |
| 900                                     | 30.2                       | 34.4  | 33.2  | 37.0  | 3.5                     | 5.0  | 4.3  | 4.1  |
| <i>Autoclave cured mortars (2 days)</i> |                            |       |       |       |                         |      |      |      |
| 20                                      | 115.0                      | 116.2 | 115.9 | 121.0 | 16.5                    | 16.9 | 16.7 | 20.2 |
| 600                                     | Exp.                       | 125.1 | 110.8 | 112.7 | Exp.                    | 10.3 | 10.8 | 12.7 |
| 900                                     | Exp.                       | 33.5  | 36.5  | 45.9  | Exp.                    | 5.6  | 5.2  | 5.4  |

Po dobe tuhnutia (2, 8 dní) sa vzorky ochladzovali pri atmosferickom tlaku. Takto pripravené vzorky sa vystavili účinku vysokých teplôt. Ohrievali sa v peci po dobu troch hodín (300, 600, 900°C), pričom rýchlosť ohrevu bola 10°C/min [8].

Maltové zmesi:

NS – bežná pevnosť

HS – vysoká pevnosť

HSSF – vysoká pevnosť s 1 % oceľových vlákien

HSPP – vysoká pevnosť s polypropylénovými vláknami

NS – nepoužili sa kremičitý úlet a superplastifikátor

### 3.2.1.3. Skúmanie tvorby prasklín

Okolo prstenca sa umiestnil ľahký betón (Obr. 3.1). Vonkajšia forma okolo ľahkého betónu sa odstránila po 24 hodinách a vzorky sa vystavili účinku 23°C (73°F) a 50 % rel. vlhkosti, pričom sa monitorovalo vytváranie prasklín v priebehu niekoľkých mesiacov [9].

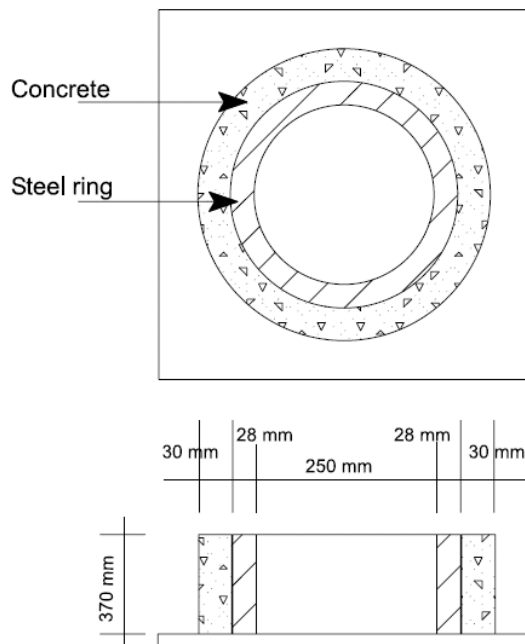


Fig. 1. Restrained shrinkage test specimen.

Obr. 3.1

### 3.2.1.4. Test ohybnosti

Vzorky sa odformovali po 24 hodinách a vystavili účinku 23°C (73°F) a 50 % rel. vlhkosti počas 14 dní. 7 dňové vzorky sa vystavili účinku 400°C (750°F) počas 1 hodiny. Rýchlosť ohrevu a chladenia bola 40°C/min (75°F/min) [9].

### 3.2.1.5. Zisťovanie hmotnostného úbytku

Polypropylénové debny sa naplnili betónom a udržovali pri konštantnej teplote 25°C a rel. vlhkosti 65 %. Hmotnosť debien sa zisťovala až po ich naplnení a to v niekoľkých časových intervaloch, aby sa mohol zistiť hmotnostný úbytok. Hmotnosť sa zisťovala po dobu 28 dní [10].

### 3.2.1.6. Zisťovanie vlhkosti vo vnútri betónu

Kaša vo forme kociek tvrdla počas 24 hodín. Po jej odformovaní sa do kocky vyvítal otvor s priemerom 20 mm a hĺbkou 100 mm (obr. 2). Povrch sa očistil prúdom vzduchu a následne sa vložila gumová zátka. Utesnila sa vrstvou vosku. rel. vlhkosť vo vnútri kocky sa zisťovala v niekoľkých časových intervaloch po dobu 91 dní. Snímač sa vložil dovnútra, 2-3 hodiny pred meraním vlhkosti. Vzorky boli vystavené účinku vzduchu (suché podmienky). Množstvo neodpariteľnej vody (non-evaporable water content) sa zisťovalo v niekoľkých časových intervaloch po dobu 28 dní. Po každej stanovenej dobe sa vzorky betónu rozdrvili a cementová kaša sa pre experiment získala preosiatím rozdrvených vzoriek betónu tak, aby sa odstránili zložky kameniva. Aby sa zastavila hydratácia, vzorky sa umiestnili do 2-propanolu. 2-propanol sa pred experimentom vysušil (vzorky sa sušili v peci pri 105°C). Množstvo neodpariteľnej vody sa zistilo z úbytku hmotnosti po spaľovaní v muflovej peci pri 1050°C [10].

### 3.2.1.7. Absorpcia vody a priepustnosť

Absorpcia vody a priepustnosť sa zisťovala pre 28 dňové vzorky. Sorpcia vody sa zisťovala meraním rýchlosti absorpcie hydraulických cementových betónov. Vzorky sa sušili v peci pri 110°C počas 24 hodín a následne ochladzovali v suchom stave počas 24 hodín. Jedna plocha

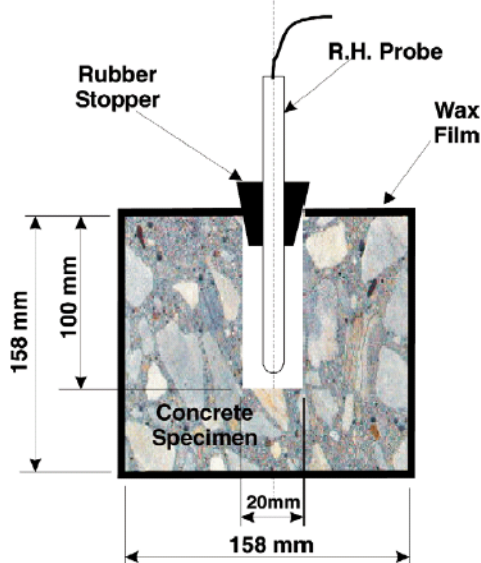


Fig. 1. Internal relative humidity set-up.

Obr. 3.2

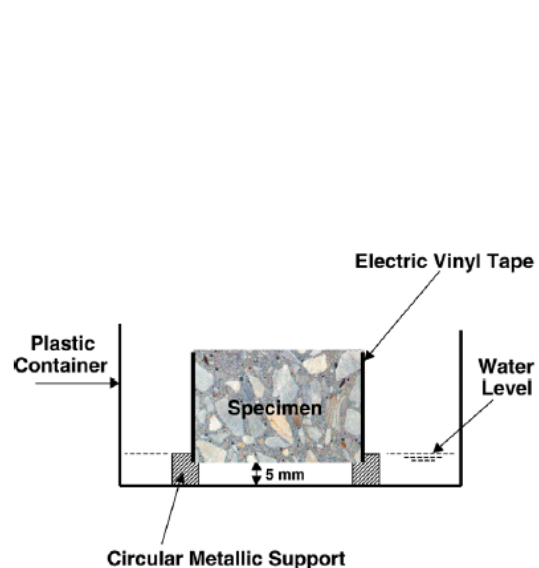


Fig. 2. Water sorptivity set-up.

Obr. 3.3

vzorky sa ponorila do vody do hĺbky 5 mm (Obr. 3.3). Hmotnosť vzorky sa zaznamenávala v presných časových intervaloch s celkovou dĺžkou intervalu 25 minút. Sorpcia sa zisťovala pre 28 a 56 dňové vzorky. Priepustnosť vody sa zisťovala na nasýtených betónových vzorkách. Vzorky sa nasycovali za vákua ešte pred skúškou. Koeficient priepustnosti sa zisťoval pre 7, 14, 28 a 56 dňové vzorky [10].

### 3.2.2. C<sub>3</sub>S

#### 3.2.2.1. Hydrotermálne spracovanie

A. Navrhli sa špeciálne vysokotlakové a vysokoteplotné jednotky [11]:

- prvá: in situ meranie elektrickej vodivosti počas hydratácie cementu pri teplotách prostredia až do teploty 160°C za tlaku 1 až 1000 barov
- druhá: pre dlhšie hydratačné experimenty (aj zopár dní) pri vysokej teplote 200°C a vysokom tlaku 1000 bar

Tab. 3.6

| Temperature (°C) | Pressure (bar) | Duration (days) | Portlandite | α-C <sub>2</sub> SH | Jaffeite | Hillebrandite |
|------------------|----------------|-----------------|-------------|---------------------|----------|---------------|
| 200              | 600            | 2               | 18          | 68                  | 13       | 1             |
| 200              | 600            | 4               | 12          | 45                  | 40       | 3             |
| 200              | 600            | 6               | 11          | 35                  | 46       | 8             |
| 200              | 400            | 4               | 15          | 4                   | 36       | 45            |
| 200              | 400            | 16              | 12          | 0                   | 39       | 49            |

B. Tvrdenie vzoriek počas 2 mesiacov pri 200°C a 450 bar [12].

### 3.2.3. β-Dikalcium silikát

#### 3.2.3.1. Hydrotermálne spracovanie

Hydrotermálne spracovanie sa uskutočňovalo v nehrdzavejúcej oceli alebo v autokláve (s vnútorným objemom 50cm<sup>3</sup>) s miešaním pri teplotách od 50°C do 400°C počas piatich dní.

Využili sa dve hydrotermálne reakčné metódy [13]:

1. *Metóda miešania pri izbovej teplote:*

- v autokláve sa zmiešal práškový β-dikalcium silikát s destilovanou vodou a následne sa autokláv ohrieval na požadovanú teplotu rýchlosťou 10°C/min

2. *Vysokoteplotná metóda:*

- práškový β-dikalcium silikát sa umiestnil do autoklávu a hydratačné reakcie začali prebiehať až pri požadovanej teplote vstreknutím ohriatej destilovanej vody do predohriateho autoklávu. Teplota vo vnútri autoklávu rýchlo vzrástla vstreknutím ohriatej vody a dosiahla sa vyššia teplota (o 10°C) ako bola požadovaná teplota reakcie. Po pár minútach teplota vo vnútri autoklávu poklesla na požadovanú teplotu.

Po hydrotermálnom spracovaní sa autokláv kvenčoval na izbovú teplotu. Produkty sa filtrovali použitím malého množstva destilovanej vody a sušili za vákua. Kryštalické fázy sa identifikovali pomocou röntgenovej difrakcie. Na zistenie štruktúry vzoriek sa použil skenovací elektrónový mikroskop.

Podmienky pri zisťovaní zloženia získaných produktov použitím uvedených metód:

1. *Metóda miešania pri izbovej teplote:*

- pri teplotách 80°C, 150°C, 240°C, 300°C a 350°C jeden deň



- pri teplote 180°C 1 hod. a 4 hod. a pri teplote 250°C 1 hod.

#### 2. Vysokoteplotná metóda:

- pri teplotách 100°C, 150°C, 240°C, 300°C a 400°C jeden deň
- pri 180°C a 250°C pre 0,5 hod., 1 hod., 10 hod. a 1 deň

### 3.3. Cementy triedy H, J, II

A. Úprava povrchu sekaných a niťových vlákien sa uskutočňovala použitím deionizovanej vody a ich vystavením účinku roztoku NaOH po dobu jednej hodiny pri teplote 80°C. Následne sa vlákna opäť premyli deionizovanou vodou a vysušili v peci pri 150°C. Takto upravené vlákna sa pridávali do cementovej kaše. Cementová kaša sa umiestnila do flexural test beams. Test beams sa autoklávovali pri 300°C počas 24 hodín [14].

B. Vzorky sa vložili do sklenených foriem a tvrdli pri teplote 150°C a tlaku 800 kPa počas siedmich dní. Po stvrdnutí sa vzorky vybrali z autoklávu, odformovali a očistili. Jedna skupina vzoriek slúžila na určovanie priepustnosti a pórovitosti, zatiaľ čo ďalšia skupina vzoriek sa umiestnila do autoklávu a zaliala vodou. Autokláv sa utesnil a natlakoval na 345 kPa (50 psi) pomocou CO<sub>2</sub>. Ešte pred konečným natlakovaním a ohriatím na 150°C sa atmosféra v autokláve trikrát prestriedala. Po 24 hodinách a potom každé tri dni sa autokláv chladil na teplotu pod 100°C a pretlakovával (repressurized) pomocou CO<sub>2</sub>. Po dvoch týždňoch sa vzorky vystavené účinku CO<sub>2</sub> pri danej teplote ochladili a vytiahli. Na každej vzorke sa urobil radiálny priečny rez a následne sa zisťovala hĺbka karbonizácie [15].

### 3.4. Kalcium fosfátové cementy (CAP) cementy

#### 3.4.1. Kalcium fosfátové cementy (kalcium aluminátové cementy + polyfosfát amónny)

Autoklábovanie cementových kaší vo valcových formách sa uskutočňovalo a) pri 250°C po dobu 20 hodín a b) pri 200 alebo 300°C počas 20 hodín. Po hydrotermálnom spracovaní sa niektoré vzorky rozdrvili na prášok, ktorý sa použil na meranie rýchlosti karbonizácie a na identifikáciu jednotlivých fáz. Za účelom získať údaje o alkalickej karbonizácii sa autoklábované vzorky a vzorky vo forme prášku ponorili do vodného roztoku 0,05 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a) na sedem dní pri 100 alebo 200°C alebo b) na dobu 120 dní pri teplote 250°C, pričom sa roztok vymieňal za nový každých 20 dní [16, 17].

#### 3.4.2. Kalcium fosfátové cementy (kalcium aluminátové cementy + polyfosfát sodný)

A) CAP cementy modifikované:

##### 1. retardérmi

Pred tým ako sa vzorky ponorili do roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1.1) obsahujúceho 0,5 % hmotn. NaHCO<sub>3</sub> ako zdroja ~ 3000 ppm CO<sub>2</sub> na dobu 20 dní pri teplote 90°C,  $H_2SO_4 + 2NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ , sa stvrdnuté vzorky najprv autoklávovali po dobu 20 hodín pri teplote 180°C. S cieľom zachovať pH 1,1; sa roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vymieňal za nový každých 5 dní. Objemový podiel cementových vzoriek k roztoku kyseliny bol 1:25 [18].

##### 2. popolčekom

Suché vzorky sa vystavili účinku roztoku kyseliny sírovej s pH=1,6 a teplotou 90°C počas 25 dní [19].

B) Popolčekové CAP cementy modifikované:

##### 4. spenením cementovej kaše

Vzorky sa nechali tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Stvrdnutý cement sa autoklávoval pri teplote 200°C počas 24 hodín [20].

5. spenením cementovej kaše a jej modifikáciou prídavkom polymérov  
Vzorky sa nechali tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Stvrdnutý cement sa autoklávoval pri teplote 200°C počas 24 hodín [20].

6. keramickými vláknami  
Vzorky sa nechali tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Stvrdnutý cement bol vystavený počas troch dní v 13 % hmotn. roztoku NaCl obsahujúcom 40 000ppm CO<sub>2</sub> [20].

7. mletými uhlíkovými mikrovláknami  
Vzorky sa nechali tvrdnúť po dobu 24 hodín pri izbovej teplote. Stvrdnutý cement sa autoklávoval pri teplote 280°C počas 24 hodín [20].

### **3.5. Troskové/troskopopoločkové cementy aktivované kremičitanom sodným (SSAS)**

Autoklávované cementy sa ponorili do roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,1) obsahujúceho 0,5 % hmotn. NaHCO<sub>3</sub> ako zdroja ~ 3000 ppm CO<sub>2</sub>;  $H_2SO_4 + 2NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$  na dobu 15 dní pri 90°C. Roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa menil za čistý každých päť dní, aby sa zachovalo pH 1,1. Objemový podiel cementových vzoriek ku roztoku kyseliny bol 1:25 [20].

### **3.6. Popoločkové C/F cementy**

Pred tým ako sa vzorky (30x70 mm) ponorili do roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1.1) obsahujúceho 0,5 % hmotn. NaHCO<sub>3</sub> ako zdroja ~ 3000 ppm CO<sub>2</sub> na dobu 15 dní pri teplote 90°C,  $H_2SO_4 + 2NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ , sa stvrdnuté vzorky najprv autoklávovali po dobu 20 hodín pri teplote 250°C. S cieľom zachovať pH 1,1; sa roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vymieňal za nový každých 5 dní. Objemový podiel cementových vzoriek k roztoku kyseliny bol 1:25 [21].

## Literatúra

- [1] M. Berra, F. Fabri., M. Facchetti, A. Noris, M. Pezzuoli, R. Rcciardulli, G. Romano and B. Tarquini: Behaviour of a cementing hydraulic binder under severe geothermal conditions, *Geothermics*, vol. 17, No. 5/6, 1988, s. 785-813.
- [2] M. L. Berndt, A. J. Philippacopoulos: Incorporation of fibres in geothermal well cements, *Geothermics*, *Geothermics*, vol. 31, 2002, s. 643-656.
- [3] P. Parcevaux: Pore size distribution of portland cement slurries at very early stages of hydration (influence of curing temperature and pressure), *Cement and Concrete Research*, vol. 14, 1984, s. 419-430.
- [4] J. Bensted: A simple retarder response test for oilwell cements at high temperatures, *Cement and Concrete Research*, vol. 23, 1993, s. 1245-1249.
- [5] H. Hodne, A. Saasen: The effect of the cement zeta potential and slurry conductivity on the consistency of oilwell cement slurries, *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, s. 1767-1772.
- [6] M. Michaux, R. Oberste-Padtberg, C. Defosse: Oil well cement slurries, II. Adsorption behaviour of dispersants, *Cement and Concrete Research*, vol. 16, 1986, s. 921-930.
- [7] N. R. Short, P. Purnell: Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes, *Journal of materials science*, vol. 36, 2001, 35-41.
- [8] S. Aydin, H. Yazici, B. Baradan, High temperature resistance of normal strength and autoclaved high strength mortars incorporated polypropylene and steel fibers, *Construction and Building Materials*, vol. 22, 2008, s. 504-512.
- [9] F. A. Mirza and P. Soroushian: Effects of alkali-resistant glass fiber reinforcement on crack and temperature resistance of lightweight concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 24 (2), 2002, s.223-227.
- [10] A. S. El-Dieb: Self-curing concrete: Water retention, hydration and moisture transport, *Construction and Building Materials*, vol. 21, 2007, s. 1282-1287.
- [11] F. Meducin, H. Zanni, C. Noik, G. Hamel, B. Bresson: Tricalcium silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200°C), *Cement and Concrete Research*, vol.38, 2008, s. 320-324.
- [12] F. Méducin, Ch. Noik, A. Rivereau, H. Zanni: Complementary analyses of a tricalcium silicate sample hydrated at high pressure and temperature, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, s. 65-70.
- [13] K. Yanaisawa, S. Hu, A. Onda, K. Kajiyoshi: Hydration of  $\beta$ -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, s. 810-816.
- [14] T. Sugama, L. E. Kukacka, N. Carciello and B. Galen: Oxidation of carbon fiber surfaces for improvement in fiber-cement interfacial bond at a hydrothermal temperature of 300°C, *Cement and Concrete Research*, vol. 18, 1988, s. 290-300.
- [15] N. B. Milestone, T. Sugama, L. E. Kukacka and N. Carciello: Carbonation of geothermal grout – Part 1: CO<sub>2</sub> attack at 150°C, *Cement and Concrete Research*, vol. 16, 1986, s. 941-950.

- [16] T. Sugama and N. R. Carciello: Carbonation of hydrothermally treated phosphate-bonded calcium aluminate cements, *Cement and Concrete Research*, vol. 22, 1992, s. 783-792.
- [17] T. Sugama and N. R. Carciello: Carbonation of calcium phosphate cements after long-term exposure to Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-laden water at 250°C, *Cement and Concrete Research*, vol. 23, 1993, s. 1409-1417.
- [18] T. Sugama, Citric acid as a set retarder for calcium aluminate phosphate cements, Brookhaven national laboratory, BNL-73600-2005-IR, January 2005.
- [19] T. Sugama, Resistance of sodium polyphosphate-modified fly ash/calcium aluminate blend cements to hot H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Cement and Concrete Research* 29, 1999, pp.1967-1976.
- [20] T. Sugama, Advanced cements for geothermal wells, Brookhaven national laboratory, BNL-77901-2007-IR, July 2006.
- [21] T. Sugama, Sodium polyphosphate-modified class C/class F fly ash blend cements for geothermal wells, Brookhaven national laboratory, BNL-75530-2006-IR, February 2006.