

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 80 (5)

IZDAN 1 JUNA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14078

Standard Oil Development Company, Delaware, U. S. A.

Cement i postupak za cementne radove.

Prijava od 23 jula 1937.

Važi od 1 februara 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 25 jula 1936 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na poboljšanje u cementu i postupku za cementne radove, kao na primer, cementiranje petroleumskih bunara.

Kod nekih cementnih radnji poželjno je da se upotrebljava neorganska cementna kaša, kao što je to kaša od Portlandcimenta, ili neka mešavina cementa, šljunka i peska, koja će imati relativno mali viskozitet i vrlo sporo vreme početnog vezivanja. Do sada, bilo je pokušavano na razne načine da se ti uslovi postignu, ali je to uvek bilo praćeno smanjivanjem vezujuće snage cementa. Portland cement, kako se obično upotrebljava, takve je prirode da mu je vreme vezivanja suviše kratko za primenu ove vrste, ili je viskozitet kaše i suviše velik da bi se mogao sa lakoćom upotrebljavati. Na primer, obični Portland-cement vezuje se vrlo brzo na visokim temperaturama, da bi se kao takav mogao upotrebiti za cementiranje dubokih bunara u koje se cement propušta nadole kroz celu dužinu bunara (po nekad više od 3000 metara dubine) i utiskuje u prstenasti prostor oko spoljne cevi (kazinga) i izbušene bunarske rupe. Temperatura se penje u koliko je dubina veća; vrlo se često dešava da je temperatura toliko visoka, da se cement stvrdne pre nego što se postavi na mesto. Nije reškost da se u bunaru javlja temperatura koja prelazi 31,2°C. Vrlo često, taman kad se cement može da postavi na određeno mesto, pritisak potiskivanja postaje toliko visok, da je dalji rad veoma težak usled vrlo visokog viskoziteta cementne

kaše. Pritisak potiskivanja vrlo često može da dostigne visinu od 150 i više atmosfera. Vrlo je često poželjno da se cement upumpa u male šupljine ili porozni materijal, te je potrebno da se upotrebi cement vrlo malog viskoziteta i laganog vezivanja, a da ipak ima veliku moć otpora na istezanje.

Cilj je ovom pronalasku da stvori takav cement, čije će početno vreme stvrdnjavanja biti povećano uz smanjeni viskozitet, ali bez žrtvovanja jačine otpora na istezanje.

Drugi cilj ovog pronalaska jeste da pruži poboljšani postupak za cementiranje spoljnih cevi (kazinga), poroznih formacija i tome slično u dubokim bunarima i pri temperaturama iznad atmosferske.

Drugi ciljevi ovog pronalaska videće se iz priloženog opisa i crteža, u kojima:

Sl. 1 prikazuje izgled podužnog preseka kroz zemlju jednog bušenog bunara, gde se vide cevasta burgija koja prolazi kroz poroznu formaciju i aparat za cementiranje te porozne formacije, i

Slika 2 prikazuje izgled vertikalnog preseka kroz zemlju, pokazujući izbušenu rupu i primenu pronalaska pri cementiranju bunarske cevi.

Pri izvodenju ovog pronalaska u delo, cementu se dodaje materijal koji se sastoji od karbo-cikličnih sulfoničnih kiselina ili neki drugi oroanski materijal sa osobinama slabijih kiselina. Najradije se upotrebljava portland cement ili njegov ekvivalent, koji se sastoji, kao što je to poznato, od bazičnih soli kreča, to jest,

bazičnih krečnih soli silicijuma, alumini-
juma i fero-aluminata.

Pod imenom Portland cement podra-
zumeva se cement kako je određen i defi-
nisan od strane »Američkog Društva za
Ispitivanje Materijala«, specifikacija C-9
od 1930. Portland cement je proizvod fi-
nom meljavom klinkera, dobijenog kalci-
niranjem do stapanja prisne i odgovara-
jući proporcionirane mešavine glinastog
i krečnjačkog materijala bez ikakvih da-
ljih dodavanja posle kalciniranja, sem vo-
de i kalciniranog ili nekalciniranog gipsa.
I drugi cementi ove vrste mogu se upo-
trebiti.

Od karbo-cikličnih sulfoničnih kiselina
nadeno je da je jedna mešavina solfo-
ničnih kiselina od korisnog dejstva, i to
ona, koja se dobija iz mulja stvorenog
pri tretiranju petroleumskih izvora puš-
ljivim kiselinama. Ta je mešavina lako
rastvorljiva u vodi u prisustvu ulja, samo
delimično rastvorna u etru i lako rastvor-
na u amilalkoholu, i ima težinu spoja 360.
Takva mešavina sulfoničnih kiselina bila
je opisana u jednom ranijem poznatom
patentu. Mešavina ovih sulfoničnih kiselina
priprema se tretirajući petroleumsko
ulje sa vrlo jakim sumpornom kiselinom,
izvlačenjem dobijenog kiselog mutljaga,
ispiranjem mutljaga sa ugljovodoničnim
uljem, razblaživanjem sa vodom, zagreva-
njem, taloženjem i ocedivanjem sloja sa
sumpornom kiselinom, posle čega nastu-
pa izdvajanje sulfoničnih kiselina i njiho-
vo prečišćavanje. Dalji postupak za pri-
premu mešavine sulfoničnih kiselina opi-
san je detaljno u pomenutom ranijem pa-
tentu. Mešavina sulfoničnih kiselina može
se takođe pripremiti i iz Edeleanu-ovog
ekstrakta, dobijenog pri tretiranju kero-
zena ili kakvog drugog petroleumskog
ulja sa sumpor dioksidom. Kiseline sadr-
žane u toj mešavini primarno su aroma-
tičke po svojoj prirodi i sastoje se, najve-
ćim delom, od jedinjenja koja sadrže od
16 do 20 ugljenikovih atoma u molekulu.
Na primer, jedna frakcija izdvojena iz
mešavine, nadeno je da odgovara opštoj
formuli od $C_nH_{2n-18}SO_3$. Nadeno je tako-
đe, da barijumske soli tih kiselina, najve-
ćim delom, nisu rastvorne u vodi. Nadeno
je ipak da postoji frakcija čije su bari-
jumske soli rastvorljive u vodi i da je
imala opštu formulu od $C_nH_{2n-16}SO_3$,
gde je $n = 14$. Natrijumske soli te frak-
cije nadeno je da su nekoliko puta efek-
tivnije nego natrijumske soli svih drugih
kiselina, koje su bile opisane u pomenu-
tom poznatom patentu, naročito u pogle-
du smanjivanja viskoziteta i skraćenju

trajanja stvrdnjavanja retkih kaša od port-
land cementa. Mešavina gore pomenutih
kiselina prema tome poznatom patentu,
vrlo je kisela u svome originalnom sasta-
vu i to usled prisustva slobodne sumporne
kiseline, i pre nego što se taj materijal
dodaje cementu, poželjno je da se neutra-
liše slobodna sumporna kiselina i da se
sulfonične kiseline pretvore u odgovara-
juće soli dodavanjem alkalija. Karbo-cik-
lične sulfonične kiseline iz makakvog bilo
izvora padaju u opseg ovog pronalaska.

Radi specifičkog primera dajemo sle-
deće podatke: retka kaša od portland ce-
menta, koja se sastojala od 40 grama vode
na 100 grama cementa, tretirana je sa $1/2$
do 3 dela rastvora mešavine sulfoničnih
kiselina, neutralisanih alkalijama, računa-
jući po zapremini. Mešavina je bila sastav-
ljena kako je to u poznatom patentu bilo
opisano. Dodati rastvor sadržavao je oko
25% alkalnih sulfonata na svakih 100 de-
lova cementne kaše, radi dobijanja želje-
nih rezultata. U tome slučaju, sveže pri-
premljena retka cementna kaša, pre tre-
tiranja mešavinom sulfoničnih kiselina,
imala je sledeće karakteristike po Stor-
mer-ovom viskosimetru:

Pogonska težina,	
Grams	Obrta na minut
500	500
400	214
300	100

Posle tretiranja sa jednim delom neutra-
lisane mešavine sulfoničnih kiselina (po
zapremini) na svakih 100 delova cementa,
retka cementna kaša imala je sledeće vi-
skositetne karakteristike:

Pogonska težina,	
Grams,	Obrta na minut,
500	750
400	500
300	200

Otpor na istezanje jedne probe takve
cementne kaše, kojoj nije dodavana me-
šavina sulfonične kiseline, iznosio je, pri
sobnoj temperaturi i posle jednog, tri i
sedam dana:

Zrenje Dana:	Otpor Kg/cm ² .
1	14,1
3	23,6
7	32,4

Posle tretiranja sa jednim delom neutra-
lisane mešavine sulfonične kiseline (po za-
premini) na 100 delova cementne kaše, ot-
por na kidanje, na sobnoj temperaturi, za
isto trajanje zrenja iznosio je:

Zrenje	
Dana:	Otpor Kg/cm
1	13,73
3	23,24
7	31,12

Gore opisani netretirani cement ostavljen je da se stvrdne na temperaturi od 66° C., i prvo vezivanje primećeno je posle 2 časa, a završno stvrdnjavanje obavilo se je posle dva i po časa, što je bilo utvrđeno Gilmore-ovom iglom prema normama »Američkog Društva za Ispitivanje Materijala«, specifikacija C—77—32.

Posle tretiranja sa jednim delom neutralisane mešavine sulfoničnih kiselina, kao što su gore bile opisane, cement je pokazivao prvo stvrdnjavanje posle tri sata a završno stvrdnjavanje posle tri i po časa.

Organski materijal slabog kiselinskog karaktera, koji se dodaje cementu radi produženja vremena prvog stvrdnjavanja i smanjivanja viskoziteta, bez žrtvovanja otpornosti na kidanje, obuhvata sledeće vrste organskog materijala; njegove alkalne soli, obuhvatajući tu i humusku kiselinu, ligninsku kiselinu, taninsku kiselinu, kercitansku (quercitanici) kiselinu, razna fenolna jedinjenja, kao pirogalol i tome slično; ekstrakte, rastvore i destilate lignina, humina, tanata, ekstrakte drveta kao što su kesten, sumak, kvebraho (quebracho), pluta i ekstrakte torfa, slame i cerealijska. Sav taj materijal može se upotrebljavati.

Nije potrebno da jedinjenja budu savim čista, već se pomišlja na upotrebu jedinjenja te prirode, koja se dobijaju iz makogjeg raspoloživog izvora, kao na primer, nuzgredni proizvodi papirne i cerealne industrije. Ekstrakt kestena i lignina dobijen pri alkalnoj ekstrakciji pirindžane ljuske jeste drugi izvor tog materijala. Taninska kiselina, galusna kiselina ili tome slično mogu se upotrebiti kao biljni ekstrakt kakav se upotrebljava u industriji štavljena ili tome slično. Na primer, i sledeći trgovinski ekstrakti nadeni su kao pogodni:

Quebracho (kebraho)

Divi-divi,

Gambier,

Omorika,

Sumak,

Kestenasti ekstrakti.

Poželjno je da se tretirajući rastvor učini izrazito alkaličnim putem dodavanja alkalija; međutim, iznos suviška alkalija može varirati u širokom opsegu. Alkalični materijal može biti natrijum hidroksid, ka-

lijum hidroksid, kalcijum hidroksid i tome slično.

Na primer, cementna kaša, koja je sadržavala 35 kub. sm vode na 100 grama cementa, imala je prvo stvrdnjavanje na atmosferskoj temperaturi posle 4—¹/₃ časa, a završno stvrdnjavanje posle 14 časova, prema pokazivanju Gilmore-ove igle. Kada je ista kaša tretirana sa 1 kub. sm. rastvora, koji je sadržavao 5% kebraha i 5% kaustične sode (po težini) na svakih 100 grama cementa, prvo stvrdnjavanje javljalo se kroz 8 časova, a završno stvrdnjavanje posle 15—¹/₂ časova. Jedan uzrok iste te cementne kaše, koji nije bio tretiran sa kebraho i kaustičnom sodom, kada je pušten da zri na 66° C., pokazivao je prvo stvrdnjavanje posle 1—¹/₂ časa, a završno stvrdnjavanje posle 2 časa, a posle tretiranja sa istom količinom rastvora, kao što je to gore bilo naznačeno, pokazivao je prvo stvrdnjavanje, na 66° C., posle 2—¹/₂ časa, a završno stvrdnjavanje posle 3—³/₄ časa. Otpor na kidanje posle jednoga, tri i sedam dana kod netretiranog uzorka iznosio je, pri zrenju na atmosferskoj temperaturi, 20,84, 40,84 i 48,1 kg/cm². Posle tretiranja sa alkaličnim rastvorom kebraha, kako je gore opisan, otpor na kidanje pri atmosferskoj temperaturi, i posle istog perioda vremena, iznosio je 22,18, 36,48 i 42, 88 kg/cm². Kada je ostavljen da zri na 66° C., uzorak gore naznačenog a netretiranog cementa imao je otpor na kidanje, posle jednog, tri i sedam dana: 14,43, 26,48 i 29, 7 kg/cm². Uzorak cementa tretiran sa alkaličnim kebrahom u gore naznačenoj koncentraciji, pokazivao je otpor na kidanje od 18,45, 29,2 i 31,69 kg/cm² posle jednog, tri i sedam dana zrenja.

Promene u viskozitetu usled gore naznačenog hemijskog tretiranja cementa prikazane su u sledećoj tabeli:

Netretirani cement:

Pogonska	Obrta
Težina	na
Grams	Minut
500	96

Posle dodavanja 1 kub. cm. alkaličnog kebraha na 100 gr., cementa:

Pogonska	Obrta na
težina grama:	minut:
500	222
400	143
300	73

Vrlo različite vrednosti vremena stvrdnjavanja viskoziteta cementne kaše mogu se dobiti manjajući koncentraciju tretirajućeg sredstva u cementnoj kaši. Uopšte,

vreme do početka stvrdnjavanja povećava se i viskozitet se smanjuje povećavajući koncentraciju tretirajućeg sredstva u mešavini.

Opisane kompozicije imaju lagano početno stvrdnjavanje, mali viskozitet i mogu se naročito primeniti na cementiranje dubokih bunara za ulje, gde su temperature visoke i gde se netretirani cement stvrdnjava vrlo brzo, često pre nego što se cement može staviti na dno bunara. Cement se meša mnogo brže, može se lakše doneti do dna bunara i sa manjim pritiskom uvođenja, nego sa cementom koji nije bio tretiran prema ovom pronalasku.

Obraćajući se na sliku 1, upotreba gore naznačenog cementa radi zacementiranja poroznog podzemnog stratuma prikazana je šematički, pri čemu oznake 1 i 1' označavaju površinu zemlje, 2 označava bušotinu ili bunar, koji prolazi kroz porozni sloj 4. Bušuća cev 6 održava se u bušotini pomoću obrtnog stola 7. Za vreme bušenja, fluid za bušenje potiskuje se pumpom 10 i cevovodom 11 kroz bušuću cev 6, ulazi u bušotinu i izbacuje se kroz cev 15 iz te bušotine. Da bi se zacementirao porozni sloj 4, cement se potiskuje kroz cev 11 u bušuću cev 6, istiskujući time fluid za bušenje, tako da se bušotina ispunji cementom u okolini poroznog sloja. Ispusna cev 15 obično se zatvori i stalnim potiskivanjem cementa, on se utiskuje bočno u porozni sloj. Temperature poroznog sloja mogu biti iznad 66° C., a pritisak primenjen na cement i fluid za bušenje može iznositi preko 140 atmosfera. Cement pripremljen prema ovom pronalasku može se vrlo lako potiskivati zbog svojeg malog viskoziteta celom dužinom cevovoda i bušće cevi i vrlo se lako uliva u porozne formacije. Šta više, usporeno stvrdnjavanje omogućava rukovanje njime za duže vreme i sa mnogo više pogodnosti.

Obraćajući se na sliku 2, pronalazak je prikazan u primeni za cementiranje spoljne cevi bunara (kazinga). Na toj slici spoljnja cev — kazing — označena je sa 20 i spojena je sa uvodnom cevi 10. Pre zacementiranja spoljnja cev obično sadrži fluid za bušenje, a takode i prostor između kazinga i zemlje obično sadrži isti fluid za bušenje. Pri zacementiranju takve spoljnje cevi cement se kroz nju potiskuje nadole, potiskujući pred sobom fluid za bušenje, tako da se cement najzad popne uz spoljnu cev i ispunji prostor oko nje. Cement je označen sa 22. Temperature slojeva oko bušotine i sadržaja u njoj na dubinama, koje dolaze u obzir, prevazilaze 90° C. Prema tome, dubina koja dolazi u

obzir može biti preko 3000 metara. Cement pripremljen prema ovom pronalasku sa svojim usporenim stvrdnjavanjem i smanjenim viskozitetom odlično se ponaša pod tim relativno visokim temperaturama. Prema tome, cementom se može rukovati pri tim temperaturama i za potrebno vreme da se on dostavi i smesti u porozne slojeve sa mnogo većom lakoćom nego ranije. Isto tako i otpor cementa na kidanje nije mnogo žrtvovan, te se minimalne količine mogu upotrebiti za održavanje spoljnjih cevi na određenom mestu.

Mada je pronalazak opisan u primeni na cementiranje poroznih podzemnih slojeva i za ucementiranje spoljnjih bunarskih cevi, može se razumeti da se on takođe može primenjivati i za sve druge upotrebe i namene, gde je potrebno usporeno stvrdnjavanje i smanjeni viskozitet, te će se tako moći postići sva preimućstva koja daje ovaj pronalazak.

Razne izmene i alternativni rasporedi mogu se praviti u osegu ovog pronalaska i priloženih zahteva, u kojima mi zahtevamo najširu zaštitu kako je dozvoljava ranije stanje u ovoj branši.

Patentni zahtevi:

1. Cement tipa Portland, naznačen time, što su mu dodati neki od alkalija i neki materijal iz klase koja obuhvata karbocikličke sulfonične kiseline i neki organski materijal slabih kiselinskih osobina u količinama, koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

2. Cement Portland-tipa, naznačen time, što mu je dodata mešavina od u vodi rastvorenih alkalnih soli kiselinskih derivata karbocikličnih jedinjenja, koja prosečno imaju više od 14 ugljenikovih atoma u molekulu, i to u količinama, koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

3. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodata mešavina alkalnih soli kiselinskih derivata višestrukih cikličnih aromatičkih jedinjenja, koja prosečno imaju više od 14 ugljenikova atoma po molekulu, i to u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

4. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodata mešavina alkalnih soli kiselinskih derivata višestrukih cikličnih aromatičkih jedinjenja u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

5. Cement tipa Portland, naznačen ti-

me, što mu je dodat vodeni rastvor alkalnih soli sulfoničkih kiselina u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa, pri čemu se sulfonične kiseline dobijaju iz mulja stvorenog pri tretiranju petroleumskih ulja pušljivom kiselinom, i te su kiseline lako rastvorljive u vodi u prisustvu ulja, samo delimično rastvorljive u etru i lako rastvorljive u amil-alkoholu, i imaju spojnu težinu približno ravnu 360.

6. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodat rastvor kaustičnih alkalija i taninske kiseline u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i njiti viskozitet cementa.

7. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodat rastvor kaustičnih alkalija i kebraha (quebracho) u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

8. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodat rastvor kaustičnog alkalija i galičke kiseline u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

9. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodat rastvor kaustičnog alkalija i humusne kiseline u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

10. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodat rastvor kaustičnog alkalija i hidrolitični proizvodi taninske kiseline u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

11. Cement tipa Portland, naznačen time, što mu je dodat neki od alkalija i neka mešavina derivata sulfoničkih kise-

lina maksimalne rastvorljivosti barijumskih soli, i to u količinama koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa, pri čemu se mešavina sulfoničkih kiselina dobija od mulja proizvedenog tretiranjem petroleumskih ulja pušljivom kiselinom, koja je mešavina slobodno rastvorljiva u vodi u prisustvu ulja, samo delimično rastvorljiva u etru i lako rastvorljiva u amil-alkoholu i čija je spojna težina približno 360.

12. Postupak za ucementiranje spoljnih cevi u bunaru, naznačen time, što se kroz spoljnu cev nadole i uz nju nagore potiskuje mešavina cementa tipa Portland, kojoj je bio dodat neki od alkalija i neki materijal iz klase, koja obuhvata karocikličke sulfonične kiseline i neki organski materijal slabih kiselinskih osobina, i to u količinama, koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

13. Postupak za zecementiranje poroznih formacija, naznačen time, što se u porozne formacije ubrizgava mešavina cementa tipa Portland, kojoj su bili dodati neki od alkalija i neki materijal iz klase koja obuhvata karbocikličke iseline i neki organski materijal slabih kiselinskih odlika u količinama, koje će usporiti početak stvrdnjavanja i smanjiti viskozitet cementa.

14. Postupak za usporavanje početka stvrdnjavanja i za smanjenje viskoziteta cementa tipa Portland pri upotrebi na nivou visokih temperatura, naznačen time, što se u cement unose neki od alkalija i neki materijal iz klase, koja obuhvata karbocikličke kiseline i neki organski materijal slabih kiselinskih osobina.

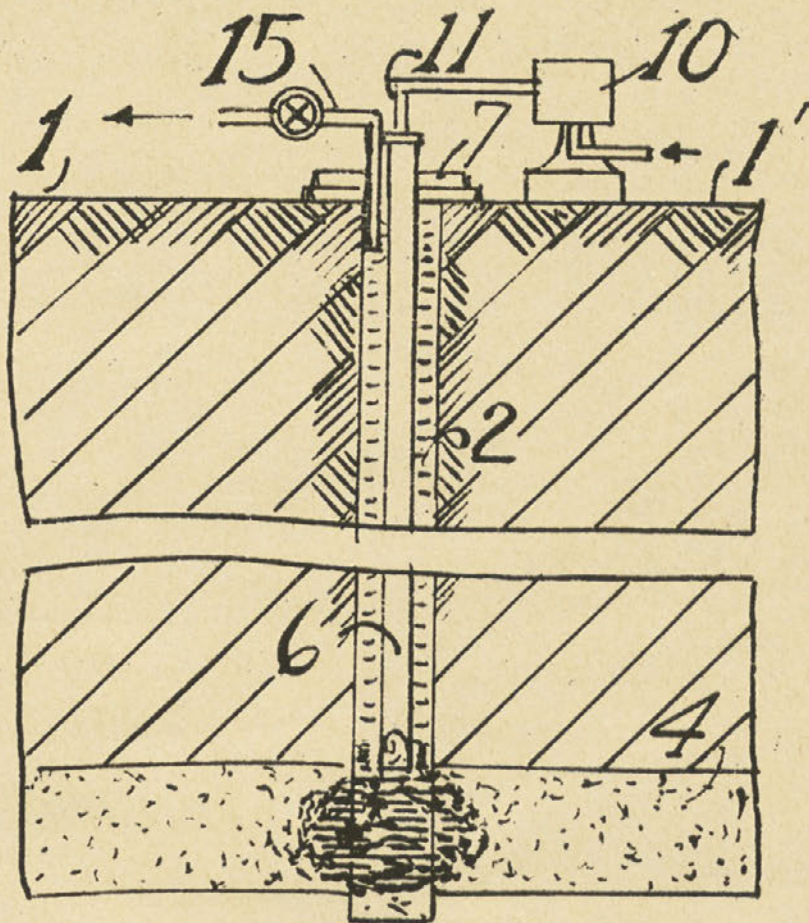


Fig. - 1

Fig. - 2

