

Witold Brylicki*, Stanisław Stryczek, Andrzej Gonet****

ZACZYNY GEOPOLIMEROWE DO PRAC INIEKCYJNYCH***

1. WSTĘP

Podczas prowadzenia prac wiertniczych, górniczych oraz w budownictwie hydrotechnicznym i inżynieryjnym często występują problemy natury geotechnicznej wymagające wzmocnienia i uszczelniania zarówno ośrodka gruntowego, jak i masywu skalnego. Podstawowe prace, pozwalające na osiągnięcie założonego celu, zazwyczaj są realizowane metodami geoinżynieryjnymi z zastosowaniem odpowiednio dobranych zaczynów uszczelniających. Zaczyny uszczelniające sporządzone na podstawie cementu portlandzkiego wykazują wiele wad: długi czas wiązania, nieodpowiednie właściwości reologiczne. Te niekorzystne właściwości zaczynów cementowych można w sposób istotny poprawić poprzez wprowadzenie mielonego granulowanego żużla oraz odpowiednio dobranych dodatków mineralnych. W związku z powyższym, w ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad dalszym rozwojem spoiw i zaczynów w celu uzyskania nowej generacji spoiw specjalnych, zwanych geopolimerami [1, 2, 4].

Zaczyny na podstawie geopolimerów oparte są wyłącznie na składnikach pochodzenia nieorganicznego. Otrzymuje się je poprzez modyfikację składu odpowiednio zestawionych i przygotowanych zaczynów sporządzonych na podstawie bądź to wieloskładnikowych cementów powszechnego użytku, bądź mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych z dodatkami o właściwościach pucolanowych [3, 5, 6].

Do grupy pucolan sztucznych zalicza się również zdehydratyzowane minerały ilaste. Minerały te nabywają własności pucolanowych w wyniku aktywacji termicznej. Spośród wszystkich minerałów najlepiej poznanym pod względem struktury oraz właściwości jest kaolinit. W wyniku prażenia kaolinitu w temperaturach 450÷700°C uzyskuje się wysoko reaktywny metakaolinit, przejawiający aktywność pucolanową. Metakaolinit w zaczynach żużlowo-alkalicznych w bardzo istotny sposób modyfikuje mikrostrukturę i teksturę stwardniałych zaczynów geopolimerowych [1, 7].

* Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków

** Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

*** Praca zrealizowana w ramach środków KBN jako projekt badawczy o nr 4T12A05027

Zeolity stanowią najliczniejszą grupę wśród krzemianów. Najbardziej rozpowszechnionym jest zeolit wysokokrzemowy – klinoptilolit należący do grupy z szeregu heulandytu, charakteryzujący się wartością ilorazu Si:Al większą od 4 oraz zawartością kationów $(Na + K) > (Ca + Ba + Sr)$.

2. CHARAKTERYSTYKA ZEOLITÓW

Od XVIII wieku, kiedy odkryto pierwszy z zeolitów – stilbit, do chwili obecnej znaleziono już ponad 40 typów naturalnych zeolitów stanowiących najliczniejszą grupę wśród krzemianów. Te wyjątkowe glinokrzemiany pierwiastków alkalicznych (Na, K, rzadziej Li) i pierwiastków ziem alkalicznych (Ca, Mg, Ba, rzadziej Sr) różnią się między sobą budową strukturalną oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi. Najbardziej charakterystyczne parametry wybranych zeolitów przedstawiono w tabeli 1 [10].

Tabela 1
Charakterystyka wybranych zeolitów [9, 10]

	Skład komórki elementarnej	Porowatość [%]	Największe prześwity kanalików [nm]	Gęstość [g/cm ³]	Zdolność wymienna [mval/g]
Mordenit	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$	28	0,67÷0,7	2,12÷2,15	2,29
Klinoptylolit	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$	34	0,47	2,16	2,54
Chabazyt	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$	47	0,37÷0,42	2,05÷2,10	3,81
Analcytm	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}] \cdot 16SH_2O$	18	0,26	2,24÷2,29	4,54

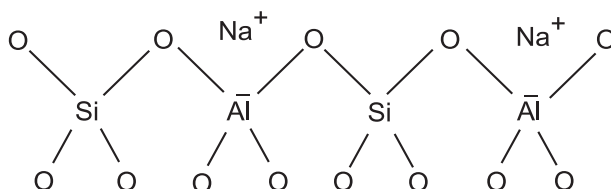
Zeolity, podobnie jak najważniejsze minerały skałotwórcze (skalenie), charakteryzują się specyficzną strukturą szkieletową (tektosilikatową), która zadecydowała o rosnącym zainteresowaniu nimi współczesnych naukowców.

Podstawową jednostką trójwymiarowej krystalicznej struktury zeolitu są tetraedry (Si, Al)O₄ charakteryzujące się zmiennym stosunkiem krzemu do glinu i tworzące różne konfiguracje wielościenne – jednostki oktaedryczne (tzw. kuboooktaedry). W zeolitach naturalnych stosunek Si:Al w sieci krystalicznej, tzw. moduł zeolitu kształtuje się w granicach 1÷6. Tetraedry AlO₄ nie mogą się łączyć ze sobą wspólnym atomem tlenu. Przy stosunku Si:Al = 1 tetraedry AlO₄ i SiO₄ występują na przemian (rys. 1).

Moduł zeolitu może znacznie się zmieniać w ramach jednego typu strukturalnego w zależności od składu roztworów wyjściowych i warunków krystalizacji.

Centrum tetraedrów zajmują atomy krzemu lub glinu, naroża zaś cztery atomy tlenu. Każdy atom tlenu jest wspólny dla dwóch różnych tetraedrów, dlatego też zbiór wszystkich czworościanów krzemowo-tlenowych i glinowo-tlenowych łączy się ze sobą w powtarzające się nieskończenie w trzech kierunkach sekwencje, tworząc ciągłą sieć przestrzenną o strukturze szkieletowej. Takie powiązanie w pierścieniowe zespoły ułożone w strukturze

kryształu zeolitu powoduje powstanie wyjątkowo dużej ilości wolnych przestrzeni, mających postać różnorodnych kanałów i komór. Komory przyjmują zwykle kształt wielościanów, wewnątrz których istnieją obszerne wolne przestrzenie (pory). W zależności od typu zeolitu przyjmują one różne wielkości.



Rys. 1. Schemat struktury zeolitu naturalnego [10]

Natomiast systemy kanałów powtarzają się w zależności od symetrii kryształu. W kanałach i komorach szkieletu zeolitu obecne są kationy i cząsteczki wody. Najczęściej kationy są otoczone zarówno cząsteczkami wody, jak i atomami tlenu. Na przykład jon Mg znajduje się jedynie w otoczeniu cząsteczek wody, natomiast jony K i Ba z reguły są otoczone atomami tlenu. W warunkach standardowych cząsteczki wody wypełniają całą wolną objętość kanałów i komór struktury zeolitu w ilości stechiometrycznej. Na podstawie objętości wody wydzielonej w czasie ogrzewania można obliczyć objętość wolnych przestrzeni zeolitu. Woda oddawana jest z zeolitu bez zmiany jego struktury.

Skład chemiczny zeolitów (tab. 2) determinuje ich zachowanie w określonych warunkach. W środowisku alkalicznym minerały te ulegają rozkładowi – rozpadają się włókniste kryształy zeolitu, z modernitu na przykład może powstać analcym. W środowisku kwaśnym natomiast można całkowicie zdekationować, a następnie zdealuminować zeolit, w konsekwencji otrzymując tylko uwodniony amorficzny szkielet krzemowy, zachowujący jednak wyjściowy kształt kryształu [6, 7, 9, 10].

Tabela 2

Przeciętny skład chemiczny ukraińskiego klinoptylolitu z kopalni Sokirnica [9, 10]

Składnik	Zawartość [%]	Składnik	Zawartość [%]
SiO ₂	69,43	Fe ₂ O ₃	1,05
Al ₂ O ₃	13,04	TiO ₂	0,18
K ₂ O+Na ₂ O	5,24	MnO	0,17
CaO	2,10	–	–

Najbardziej rozpowszechnionym i tworzącym największe zasoby zeolitem jest zeolit wysokokrzemowy – klinoptylolit – należący do grupy z szeregu heulandytu, charakteryzujący się wartością stosunku Si:Al większą od 4 oraz zawartością kationów (Na+K) > (Ca+Ba+Sr). Zeolit ten cechuje się wieloma specyficznymi cechami fizykochemicznymi, takimi jak: wysoka pojemność sorpcyjna i jonowymienna, selektywność jonowymienna,

zdolność molekularno-sitowa, aktywność katalityczna (szczególnie w formie wodorowej) oraz termostabilność strukturalna w temperaturach do 700÷750°C, które to właściwości są wykorzystywane w wielu dziedzinach współczesnej techniki.

3. BADANIA SKŁADU FAZOWEGO ORAZ MIKROSTRUKTURY STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH NA OSNOWIE CEMENTU WIELOSKŁADNIKOWEGO CEM V Z DODATKIEM ZEOLITÓW KLINOPTYLOLITOWYCH WRAZ Z INTERPRETACJĄ UZYSKANYCH WYNIKÓW

Do zaczynów wprowadzono 1, 3 oraz 5% naturalnych słowackich zeolitów klinoptilolitowych zawierających w ilościach dominujących klinoptilolit o wzorze ogólnym $(CaK_2Na_2Mg)_4Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$. Zadaniem dodatku zeolitu było wypełnienie funkcji czynnika zarodnikującego powstawanie zeolitów i hydrogranatów (uwodnionych glinokrzemianów wapniowych) w matrycy cementowej z cementu CEM V i matrycy żuźlowo-alkalicznej. Współczynniki wodno-spoiwowe wynosiły 0,5 i 0,6. Stwardniały zaczyn dojrzewał w atmosferze wilgotnej i temperaturze 20°C ($\pm 2^\circ C$) (rys. 2–7).

Powszechnie wiadomo, że powstawanie zeolitów sodowych w matrycy cementowej i żuźlowo-alkalicznej ma bardzo istotne znaczenie dla trwałości stwardniałych zaczynów ale ich powstawanie przebiega i ulega wyraźnemu przyspieszeniu w obecności metakaolinitu i w warunkach hydrotermalnych charakterystycznych dla cementacji głębokich otworów wiertniczych [1–3].

Badania składu fazowego stwardniałych zaczynów wykonano metodą rentgenograficzną i termiczną. Badaniom poddano zaczyny w wieku 3 miesięcy dojrzewające w atmosferze wilgoci przy wilgotności względnej powietrza $RH = 100\%$. Próbkę stwardniałych zaczynów przed badaniem były rozdrabniane, a następnie suszone w temperaturze 45°C przez 24 godziny. Po wysuszeniu materiał był mielony do całkowitego przejścia przez sito o boku oczka 60 μm . Badania rentgenograficzne wykonane zostały metodą Bebeya–Scherera–Hulla przy zastosowaniu promieniowania $CuK\alpha$. Pomiar prowadzono w zakresie kątów $5 \div 60 2\theta$, rejestrując refleksy metodą analogową.

Do interpretacji dyfraktogramów wykorzystano karty ICDD oraz program komputerowy X – Rayan.

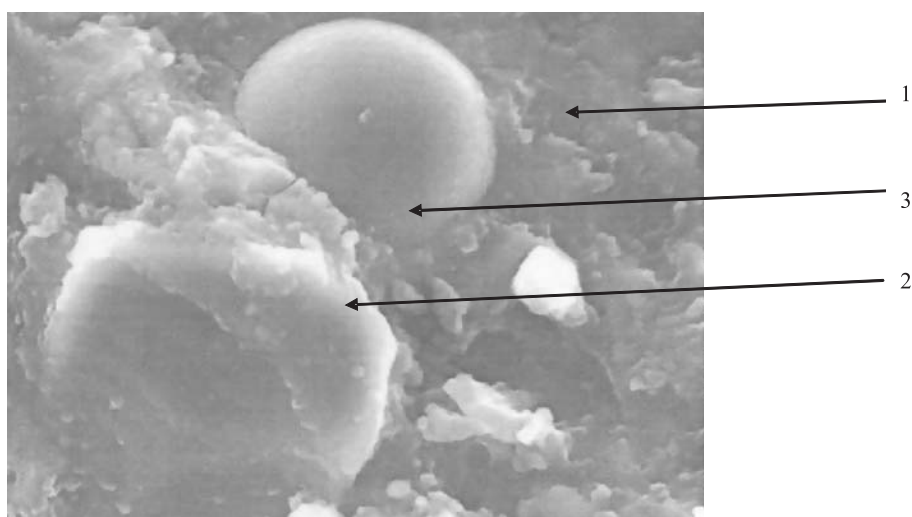
Przeprowadzone badania rentgenograficzne stwardniałych zaczynów w wieku 90 dni wykazały, że próbki zawierają w ilościach dominujących także produkty krystaliczne, takie jak (rys. 3–5):

- β kwarc SiO_2 pochodzący prawdopodobnie z popiołu lotnego stosowanego w produkcji cementu CEM V jako dodatek mineralny o właściwościach pucolanowych;
- portlandyt $Ca(OH)_2$ typowy składnik stwardniałych zaczynów cementowych będących produktem hydrolizy krzemianów wapniowych stanowiących główny (ok. 80%) składnik klinkieru cementowego; portlandyt z uwagi na zbyt krótki czas dojrzewania zaczynów, nie został zużyty w procesach pucolanowych z udziałem popiołu lotnego i granulowanego żuźła wielkopieczowego (rys. 2, 6, 7);
- kalcyt $CaCO_3$, który jest produktem karbonizacji portlandytu $Ca(OH)_2$; proces karbonizacji przebiega z dużą łatwością w opisanych wcześniej warunkach dojrzewania po 3-miesięcznej ekspozycji próbek.

W stwardniałych zaczynach stwierdzono także obecność uwodnionego trójsiarczano-glinianu wapniowego ettringitu występującego przy obecności gipsu dwuwodnego spełniającego w cemencie funkcję regulatora (opóźniacza) procesu wiązania, co świadczy o tym, że pomimo 3-miesięcznego dojrzewania nie nastąpiło jeszcze zupełne przejście ettringitu w uwodniony monosulfoglinian wapniowy i choć składnik ten ma charakter krystaliczny, nie zanotowano jego wyraźnej obecności przy ocenie składu fazowego zaczynów metodą rentgenograficzną.

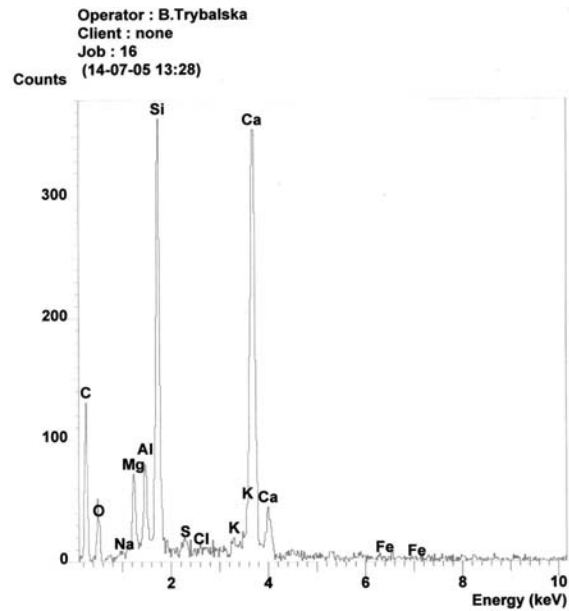
W stwardniałych zaczynach niezawierających dodatku zeolitu klinoptilolitowego stwierdzono obecność fazy taumazytowej uwodnionego siarczano-węglano-krzemianu wapniowego w próbce zaczynu; szczególnie wysoką odporność cementów portlandzkich zawierających dodatek zeolitu klinoptilolitowego w warunkach oddziaływania kwasu chłorowodorowego i chlorków potwierdziły badania J. Janotki [4], co może sugerować dużą trwałość takich zaczynów w obecności chlorków np. w zmineralizowanych wodach kopalnianych czy podczas sporządzania zaczynów solankowych.

Badania składu fazowego stwardniałych zaczynów metodą termiczną wykonano na derywatografie typu OD-102 systemu Paulik–Erdey (Węgry).

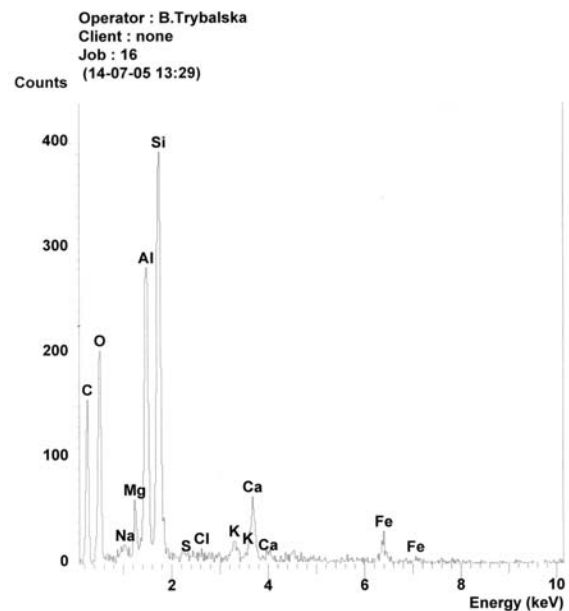


Rys. 2. SEM. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu na cemencie CEM V/B w wieku 3 miesięcy z dodatkiem 3% zeolitu klinoptilolitowego ($w/c = 0,5$). W słabo skryształizowanej fazie CSH widoczne dobrze obtoczone zaczynem granule szkła glinokrzemianowego z popiołów lotnych; pow. 3500 \times ; 1 – obecność fazy CSH produktu reakcji pucolanowej obtaczającej granulę ze szkła glinokrzemianowo-magnezowo-potasowego, 2 – obecność szkła glinokrzemianowo-magnezowo-żelazowo-potasowego w granuli popiołu lotnego, 3 – ziarna klinoptilolitowe tworzące przerosty z hydrogranatami wypełniającymi przestrzeń między ziarnami popiołu lotnego

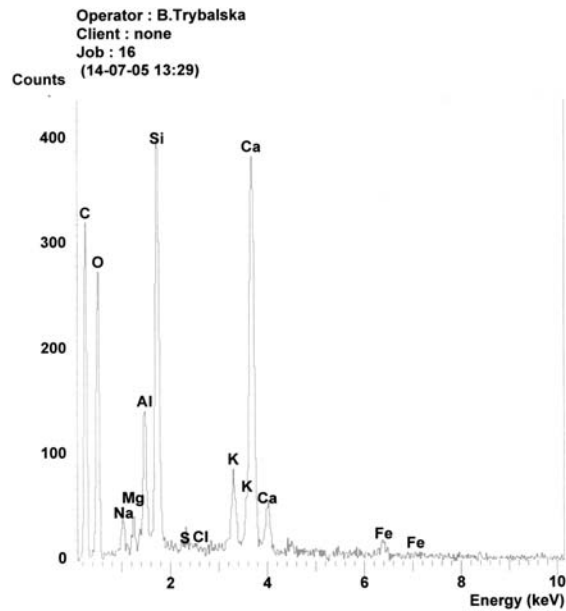
Przeprowadzone badania składu fazowego stwardniałych zaczynów metodą termiczną potwierdziły wyniki badań składu fazowego stwardniałych zaczynów metodą rentgenograficzną. Uzyskane wyniki badań stanowią potwierdzenie wyraźnej aktywności pucolanowej zeolitów klinoptilolitowych, których obecność wpisuje się bardzo dobrze w ogólne zasady kształtowania trwałości zaczynów uszczelniających do prac iniekcyjnych (rys. 3–5).



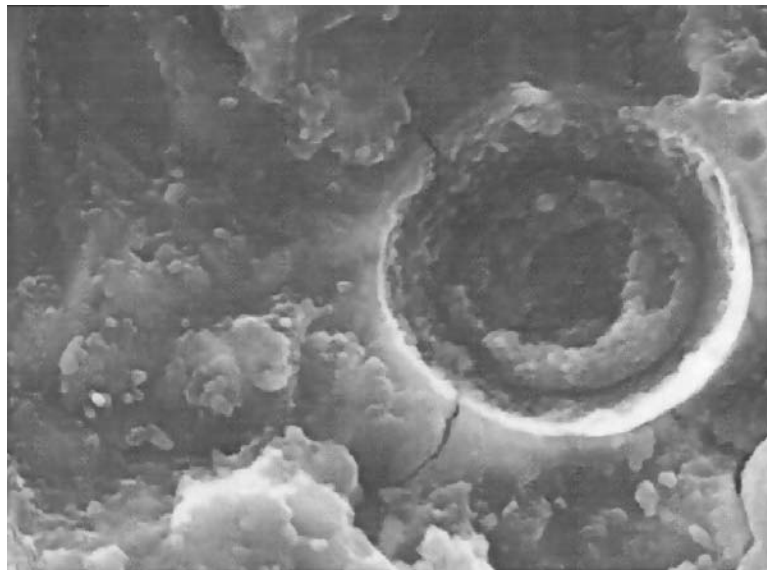
Rys. 3. Wyniki analizy pierwiastkowej próbki widocznej na rysunku 2 w punkcie 1 świadczą o obecności fazy CSH produktu reakcji pucolanowej obtaczającego granulę ze szkła glinokrzemianowo-magnezowo-żelazowo-potasowego



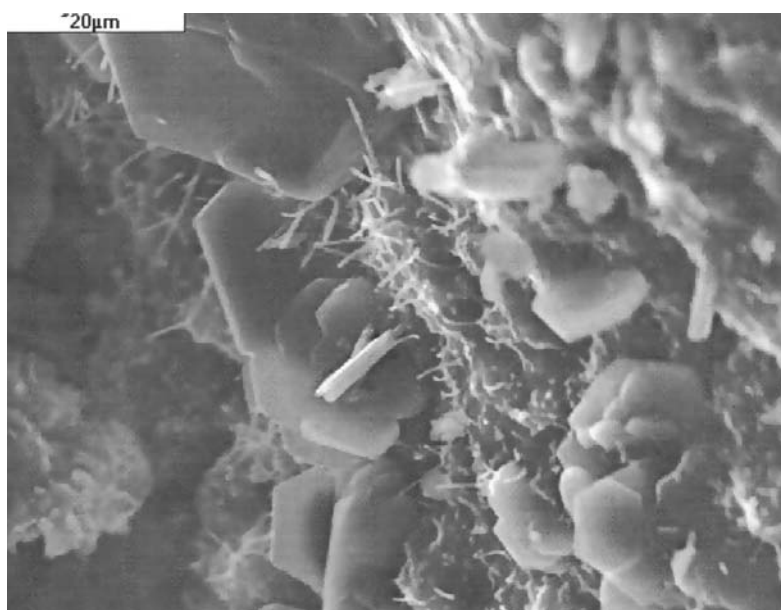
Rys. 4. Wyniki analizy pierwiastkowej próbki widocznej na rysunku 2 w punkcie 2 świadczą o obecności szkła glinokrzemianowo-magnezowo- żelazowo-potasowego w granulacji popiołu lotnego



Rys. 5. Wyniki analizy pierwiastkowej próbki widocznej na rysunku w punkcie 3 świadczące o obecności ziarn klinoptilolitowych tworzących przerosty z hydrogranatami (uwodnionymi glinokrzemianami wapniowymi) wypełniającymi przestrzeń między ziarnami popiołu lotnego



Rys. 6. SEM. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu na cemencie CEM V/B w wieku 3 miesięcy z dodatkiem 3% zeolitu klinoptilolitowego ($w/c = 0,6$). Widoczne dobrze obtoczone produktami hydratacji granule szkła popiołu lotnego wypełnione produktami reakcji pucolanowej o składzie fazy CSH; pow. 3500×



Rys. 7. SEM. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu na cemencie CEM V/B w wieku 3 miesięcy z dodatkiem 5% zeolitu klinoptilolitowego ($w/c = 0,5$). Widoczne płytkowe heksagonalne kryształy portlandytu; pow 1500×

Podwyższenie trwałości stwardniałych zaczynów cementowych z udziałem zeolitów klinoptilolitowych jest spowodowane następującymi przesłankami:

- powiększeniem ubytku masy związanym z dehydratacją fazy CSH, co świadczy o wzroście jej udziału w badanych próbkach;
- zmniejszeniem efektów endotermicznych związanych z dehydratacją portlandytu w próbkach zawierających zeolity naturalne, co może stanowić świadectwo jego prze-reagowania w wyniku rozwoju reakcji pucolanowej.

LITERATURA

- [1] Brylicki W.: *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*. Mat. Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła 23 maja 2001, 57–80
- [2] Deja J.: *Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych*. Zeszyty Naukowe AGH Ceramika, vol. 83, 2004 (rozprawa habilitacyjna)
- [3] Hliniak B.: *Rola faz gliniankowych w zaczynach uszczelniających na przykładzie kopalni soli „Wieliczka”*. Kraków, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH 2000 (praca doktorska)

- [4] Janotka I.: *The Influence of Zeolitic Cement and Sand on Resistance of Mortar Subjected to Hydrochloric Acid Solution Attack*. *Ceramics. Silikaty*, 43(2), 1999, 91–66
- [5] Marchacz Ł.: *Zaczyny do cementacji głębokich otworów zawierające dodatki zeolitów klinoptilolitowych*. Kraków, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH 2005 (praca magisterska)
- [6] Skuba K.: *Właściwości technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów sporządzonych na cemencie wieloskładnikowym CEM V/A*. Kraków, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH 2004 (praca magisterska)
- [7] Stryczek S., Gonet A., Wiśniowski R.: *Wpływ współczynnika wodno-cementowego na parametry technologiczne świeżych zaczynów sporządzonych na podstawie cementów wieloskładnikowych*. *Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz*, nr 22/1, 2005
- [8] Stryczek S., Gonet A.: *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych*. *Mat. Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnice”*, Piła 23 maja 2001
- [9] <http://www.arem.com.pl/zeolity.html>
- [10] <http://www.chemia.viii-lo.krakow.pl/glinokrzemiany.html>