

Stanisław Stryczek*, Andrzej Gonet*, Rafał Wiśniowski*

ZACZYNY USZCZELNIAJĄCE NOWEJ GENERACJI O WYSOKIEJ TRWAŁOŚCI ZAWIERAJĄCE ZEOLITY SODOWE**

1. WSTĘP

Stosowane w pracach geoinżynierskich podczas uszczelniania i wzmocnienia gruntów i skał oraz do cementowania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych zaczyny uszczelniające projektuje się między innymi ze względu na szeroki zakres temperatur panujących w górotworze (od poniżej zera w strefach wiecznej zmarzliny do 350°C w otworach geotermalnych). Dotyczy to także zakresu ciśnienia – od atmosferycznego w otworach płytkich aż do ciśnień rzędu 200 MPa. Niezależnie od tego cementy muszą być odporne na silnie zmineralizowane płyny złożowe jak również spełniać warunki uszczelniania skał o bardzo wysokim gradiencie ciśnienia złożowego [1, 2, 3].

Zatem prawidłowy dobór zaczynu i jego parametrów technologicznych ma wpływ na pomyślność przeprowadzenia prac uszczelniających, uzyskanie zgodności zaczynu z otoczeniem, kontrolowany i ściśle określony czas wiązania, zapewnienie odpowiedniej mechanicznej wytrzymałości oraz długoletniej trwałości i odporności na korozję stwardniałych zaczynów. Spełnienie tych wszystkich wymagań może być zrealizowane tylko i wyłącznie przez stosowanie odpowiednich dodatków do cementu.

Jest to nie tylko kwestia wymagań, lecz także aspekt ekonomiczny przedsięwzięcia. Obniżenie kosztów inwestycji przy jednoczesnym zachowaniu parametrów technologicznych, a nierzadko nawet przy ich polepszeniu, jednoznacznie wskazuje na zasadność stosowania tychże składników receptury [3, 5].

Zaczyny uszczelniające sporządzone na podstawie cementu portlandzkiego wykazują wiele wad: długi czas wiązania, nieodpowiednie właściwości reologiczne mała odporność na czynniki korozyjne [2, 5, 7].

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

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Prace naukowa finansowana ze środków KBN jako projekt badawczy nr 4 T 12A 05027

Zaczyny na osnowie geopolimerów oparte są wyłącznie na składnikach pochodzenia nieorganicznego.

Otrzymuje się je poprzez modyfikację składu odpowiednio zestawionych i przygotowanych zaczynów sporządzonych na osnowie bądź to wieloskładnikowych cementów powszechnego użytku, bądź mielonych granulowanych żużli wielkopieczowych z dodatkami o właściwościach pucolanowych [3, 4, 6, 8].

2. MODYFIKACJA ZACZYNÓW ŻUŻLOWO-ALKALICZNYCH DODATKAMI MINERALNYMI W KIERUNKU UZYSKANIA NOWEJ GENERACJI SPOIW DO SPORZĄDZANIA ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH APLIKOWANYCH W TECHNOLOGIACH WIERTNICZYCH ORAZ W GEOINŻYNIERII ZA POMOCĄ METOD INIEKCJI OTWOROWEJ

Do grupy pucolan sztucznych zalicza się również zdehydratyzowane minerały ilaste. Minerale 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 $450\div 700^{\circ}\text{C}$ uzyskuje się wysoko reaktywny metakaolinit, przejawiający aktywność pucolanową. Metakaolinit w zaczynach żużlowo-alkalicznych w bardzo istotny sposób modyfikuje mikrostrukturę i teksturę stwardniałych zaczynów geopolimerowych [2, 4, 7].

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 $(\text{Na} + \text{K}) > (\text{Ca} + \text{Ba} + \text{Sr})$.

Dodatek naturalnych zeolitów, metakaolinitu oraz popiołów fluidalnych stwarza możliwość intensyfikacji reakcji pucolanowych w zaczynach żużlowo-alkalicznych, ale także ich uszczelnienia i ułatwienia tworzenia się zeolitów w matrycy żużlowo-alkalicznej.

Jak wykazują dotychczasowe wieloletnie badania, procesy tworzenia się zeolitów w matrycy żużlowo-alkalicznej w warunkach dojrzewania naturalnego przebiegają bardzo powoli i dopiero hydrotermalne warunki ekspozycji zaczynów żużlowo-alkalicznych wpływają na radykalne przyspieszenie procesów tworzenia się zeolitów. Dodatek naturalnych zeolitów klinoptilolitowych może przyczynić się do istotnego przyspieszenia tworzenia się zarówno zeolitów jak i hydrogranatów mających bardzo istotny wpływ na trwałość i potencjał immobilizacyjny matrycy żużlowo-alkalicznej [6, 8].

3. WPŁYW ZEOLITÓW KLINOPTILOLITOWYCH NA PARAMETRY TECHNOLOGICZNE ZACZYNÓW GEOPOLIMEROWYCH

Jako składniki do sporządzania geopolimerowych zaczynów uszczelniających z dodatkiem zeolitów zastosowano:

- mielony granulowany żużel wielkopieczowy – podstawowy składnik zaczynów,
- cement portlandzki CEM I 32,5R – aktywator,

- węglan sodu Na_2CO_3 – aktywator,
- zeolity klinoptilolitowe – dodatek zarodnikujący,
- woda wodociągowa.

Próbki oznaczono w następujący sposób:

- Z – rodzaj dodatku zarodkującego (Z – zeolity);
- 5 – koncentracja dodatku zarodkującego w % masy spoiwa;
- SC – rodzaj aktywatora (S – węglan sodu w ilości 5% masowych spoiwa, C – cement portlandzki w ilości 10% masowych spoiwa, lub SC – mieszanina węglanu sodu 5% masowych względem masy spoiwa oraz cementu portlandzkiego w ilości 10% masowych względem masy spoiwa);
- 6 – współczynnik wodno-spoiwowy (5 – W/S = 0,5; 6 – W/S = 0,6; 7 – W/S = 0,7)

W tabeli 1 przedstawiono receptury badanych geopolimerowych zaczynów.

Tabela 1
Składy zaczynów z dodatkiem zeolitów

Lp.	próbka	żużel [%]	cement [%]	Na_2CO_3 [%]	zeolity [%]	W/S
1	Z1S5	94	0	5	1	0,5
2	Z1S6	94	0	5	1	0,6
3	Z1S7	94	0	5	1	0,7
4	Z3S5	92	0	5	3	0,5
5	Z3S6	92	0	5	3	0,6
6	Z3S7	92	0	5	3	0,7
7	Z5S5	90	0	5	5	0,5
8	Z5S6	90	0	5	5	0,6
9	Z5S7	90	0	5	5	0,7
10	Z5SC5	80	10	5	5	0,5
11	Z5SC6	80	10	5	5	0,6
12	Z5SC7	80	10	5	5	0,7
13	Z1C5	89	10	0	1	0,5
14	Z1C6	89	10	0	1	0,6
15	Z1C7	89	10	0	1	0,7
16	Z3C5	87	10	0	3	0,5
17	Z3C6	87	10	0	3	0,6
18	Z3C7	87	10	0	3	0,7
19	Z5C5	85	10	0	5	0,5
20	Z5C6	85	10	0	5	0,6
21	Z5C7	85	10	0	5	0,7

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu ocenę wpływu zmiennej zawartości zeolitów (1%, 3% i 5 % względem masy spoiwa) w zaczynie przy różnych aktywatorach (próbki 1–9 węglan sodu, próbki 13–21 cement, próbki 10–12 mieszanina węglanu sodu i cementu) i zmiennym W/S (0,5; 0,6 oraz 0,7) na parametry technologiczne stwardniałych zaczynów.

Badania laboratoryjne obejmowały:

- badanie wytrzymałości po 7, 28, 120 i 180 dniach dojrzewania w wodzie w warunkach laboratoryjnych (20°C);
- badanie wytrzymałości po naparzeniu niskoprężnym (cykl 2,4 h–8 h–2 h w temperaturze 80°C) bezpośrednio po ustalonym cyklu naparzenia jak również po 90 dniach;
- badanie skurczu zaczynów;
- badania mikrostruktury zaczynów dojrzewających w warunkach naturalnych za pomocą mikroskopu elektronowego (SE SEM) jak również mikroanalizatora rentgenowskiego EDX.

W tabeli 2 zamieszczono wyniki parametrów wytrzymałości na ściskanie zaczynów z dodatkiem zeolitów oraz aktywowanych węglanem sodu, natomiast w tabeli 3 – parametry wytrzymałościowe zaczynu aktywowanego cementem portlandzkim.

Analiza wyników pozwala na stwierdzenie że wytrzymałość na ściskanie jest w przypadku zaczynów aktywowanych cementem wyższa od analogicznych aktywowanych węglanem sodu. Związane jest to prawdopodobnie z różnicami w mikrostrukturze zaczynów – w zaczynach aktywowanych sodą występuje przede wszystkim faza CSH typu IV – bardziej zbita niż w przypadku włóknistej fazy CSH obecnej w pewnych ilościach w zaczynach aktywowanych cementem.

Do badań zaczynów w warunkach niskoprężnego naparzenia wybrano zaczyny o stosunku wodno-spoiwowym wynoszącym 0,6 (tab. 4)

W przypadku zaczynów naparzanych niskoprężnie na szczególną uwagę zasługują zaczyny Z3C6, Z5C6 oraz F3S6. Dwa pierwsze wykazują wyraźnie większą od reszty wytrzymałość na zginanie sięgającą 8 MPa, przy pozostałych wynikach lokujących się pomiędzy 3 a 5 MPa. Zaczyn Z3C6 wykazał również najwyższą wytrzymałość na ściskanie wynoszącą ponad 20 MPa podczas gdy tylko jeden inny zaczyn F3S6 przekroczył 10 MPa – pozostałe bądź w ogóle nie wykazały wiązania, bądź mają wytrzymałości poniżej 10 MPa.

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.

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

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

Tabela 2

Wytrzymałość na ściskanie zaczynów z zeolitami aktywowanych węglanem sodu (dojrzewanie naturalne)

Zaczyn	Nr próbki	Ściskanie											
		7 dni			28 dni			120 dni			180 dni		
		F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]
Z1S5	1	14,35	14,35	13,3			16,6	26,49	26,49	26,2	25,20	25,20	23,6
		13,18	13,18		24,83	24,83		21,64	21,64				
	13,40	13,40	25,77		25,77	22,46		22,46					
	13,07	13,07	28,23		28,23	24,24		24,24					
	11,38	11,38	24,84		24,84	25,40		25,40					
	14,20	14,20	26,97		26,97	22,77		22,77					
Z1S6	1		0,00	0,0	16,44	16,44	16,6	10,03	10,03	13,4	14,66	14,66	14,3
			0,00		16,88	16,88		14,03	14,03				
		0,00	16,74		16,74								
		0,00	16,43		16,43								
		0,00											
		0,00											
Z1S7	1			7,3	10,67	10,67	10,5	12,25	12,25	11,6			12,5
					10,45	10,45		11,35	11,35				
	7,47	7,47	11,21		11,21	11,21		11,21					
			11,15		11,15	11,21		11,21					
	7,13	7,13	9,66		9,66								
			10,01		10,01	14,98		14,98					

Tabela 2 cd.

Zaczyn	Nr próbki	Ściskanie											
		7 dni			28 dni			120 dni			180 dni		
		F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]
Z3S5	1	9,15	9,15	9,4	12,08	12,08	14,4	13,72	13,72	17,1	20,97	20,97	20,4
		11,65	11,65		8,65	8,65		23,15	23,15				
	2	8,63	8,63	9,4	10,97	10,97	14,4	21,64	21,64	17,1	16,26	16,26	20,4
		8,34	8,34		17,85	17,85		22,36	22,36		17,01	17,01	
	3	8,34	8,34	9,4	17,07	17,07	14,4	19,22	19,22	17,1	22,15	22,15	20,4
		8,34	8,34		14,07	14,07		17,26	17,26		22,59	22,59	
Z3S6	1	9,58	9,58	10,5	17,24	17,24	16,4	19,22	19,22	19,1	17,73	17,73	17,9
		9,53	9,53		17,73	17,73		19,59	19,59		17,30	17,30	
	2	11,58	11,58	10,5	18,35	18,35	16,4	18,77	18,77	19,1	17,29	17,29	17,9
		11,12	11,12		16,83	16,83		18,76	18,76		17,38	17,38	
	3	11,12	11,12	10,5	15,28	15,28	16,4	12,82	12,82	19,1	18,95	18,95	17,9
		11,12	11,12		12,82	12,82		18,80	18,80				
Z3S7	1			7,7	12,38	12,38	11,0	12,39	12,39	13,2	14,23	14,23	12,4
					9,06	9,06		13,98	13,98		12,68	12,68	
	2	7,45	7,45	7,7	10,08	10,08	11,0	14,25	14,25	13,2	13,61	13,61	12,4
		7,70	7,70		10,86	10,86		13,86	13,86		12,95	12,95	
	3	7,79	7,79	7,7	12,30	12,30	11,0	12,06	12,06	13,2	10,66	10,66	12,4
		7,72	7,72		11,51	11,51		12,44	12,44		10,29	10,29	

Tabela 2 cd.

Z555	1	6,53	6,53	6,9	18,40	18,40	17,1	20,80	20,80	20,5	21,27	21,27	18,7
	2	6,89	6,89		18,71	18,71		18,36	18,36		21,07	21,07	
		7,03	7,03		18,70	18,70		19,36	19,36		14,72	14,72	
3	6,97	6,97	16,21	16,21	21,68	21,68	14,71	14,71	21,48	21,48	21,48	21,48	
			13,23	13,23	22,32	22,32	21,48	21,48					
Z556	1	11,01	11,01	11,4	11,40	11,40	11,2	12,08	12,08	10,7	12,56	12,56	12,9
	2	12,26	12,26		14,32	14,32		8,80	8,80		12,06	12,06	
		11,54	11,54		9,35	9,35		11,56	11,56		11,48	11,48	
3	11,83	11,83	11,39	11,39	9,64	9,64	14,53	14,53	15,26	15,26	15,26	15,26	
	12,16	12,16	11,36	11,36	11,31	11,31	15,26	15,26					
Z557	1	6,77	6,77	7,1	13,00	13,00	11,6	13,27	13,27	13,2	12,31	12,31	11,7
	2	7,02	7,02		10,93	10,93		13,53	13,53		11,37	11,37	
		7,74	7,74		12,13	12,13		13,24	13,24		12,56	12,56	
3	7,38	7,38	11,55	11,55	12,92	12,92	10,69	10,69	11,70	11,70	11,70	11,70	
	6,63	6,63	10,24	10,24	13,12	13,12	11,70	11,70					

Tabela 3

Wytrzymałość na ściskanie zaczynów z zeolitami aktywowanych cementem portlandzkim (dojrzewanie naturalne)

Zaczyn	Nr prób-ki	Ściskanie											
		7 dni			28 dni			120 dni			180 dni		
		F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]
Z1C5	1	7,12	7,12	6,9	11,53	11,53	12,0	17,86	17,86	18,1	17,50	17,5	18,3
		7,04	7,04		12,32	12,32		16,93	16,93		19,58	19,58	
	2	6,31	6,31	6,9	11,87	11,87	12,0	20,25	20,25	18,1	19,79	19,79	18,3
			6,65		10,49	10,49		19,79	19,79		19,61	19,61	
	3	7,20	7,2	6,9	13,60	13,6	12,0	16,55	16,55	18,1	15,66	15,66	18,3
		7,08	7,08		12,01	12,01		17,15	17,15		17,41	17,41	
Z1C6	1	4,13	4,13	4,1	10,45	10,45	9,7	13,04	13,04	14,5	12,59	12,59	13,4
		4,28	4,28		10,22	10,22		14,55	14,55		14,00	14	
	2	3,94	3,94	4,1	9,82	9,82	9,7	14,59	14,59	14,5	13,74	13,74	13,4
		3,96	3,96		9,26	9,26		15,22	15,22		13,12	13,12	
	3	4,11	4,11	4,1	9,32	9,32	9,7	14,04	14,04	14,5	14,02	14,02	13,4
		3,94	3,94		9,25	9,25		15,45	15,45		13,19	13,19	
1	2,94	2,94	2,9	9,04	9,04	8,0	10,94	10,94	10,9	10,08	10,08	10,9	
	2,93	2,93		8,20	8,2		11,78	11,78		10,76	10,76		
2	2,75	2,75	2,9	8,28	8,28	8,0	10,67	10,67	10,9	12,28	12,28	10,9	
	2,80	2,8		7,13	7,13		10,85	10,85		11,11	11,11		
3	3,02	3,02	2,9	7,39	7,39	8,0	10,40	10,4	10,9	10,53	10,53	10,9	
	3,11	3,11		7,71	7,71		10,98	10,98		10,72	10,72		

Tabela 3 cd.

Z3C5	1	5,63	5,63	12,72	12,72	6,2	13,0	16,20	16,2	16,9	18,69	18,69	17,0
	2	5,85	5,85	13,61	13,61			16,05	16,05		18,03	18,03	
		6,47	6,47	13,38	13,38			18,72	18,72		17,80	17,8	
3	6,83	6,83	13,69	13,69	16,82	16,82	16,69	16,69					
	6,36	6,36	11,58	11,58	16,93	16,93	15,67	15,67					
1	6,22	6,22	12,74	12,74	16,72	16,72	15,21	15,21					
	3,50	3,5	6,98	6,98	9,23	9,23	10,78	10,78					
	3,29	3,29	7,25	7,25	9,28	9,28	11,24	11,24					
Z3C6	2	3,07	3,07	8,26	8,26	3,3	7,6	8,63	8,63	9,8	11,89	11,89	11,3
	3	3,10	3,1	7,81	7,81			9,92	9,92		11,41	11,41	
3,41		3,41	7,76	7,76	10,48			10,48	11,15		11,15		
1	3,31	3,31	7,69	7,69	11,06	11,06	11,36	11,36					
	3,32	3,32	9,82	9,82	12,51	12,51	12,01	12,01					
	3,28	3,28	9,76	9,76	12,63	12,63	13,18	13,18					
Z3C7	2	3,43	3,43	9,28	9,28	3,4	9,2	11,84	11,84	12,4	9,10	9,1	11,4
	3	3,52	3,52	9,40	9,4			11,64	11,64		9,55	9,55	
3,29		3,29	8,21	8,21	12,53			12,53	11,12		11,12		
1	3,33	3,33	8,51	8,51	13,39	13,39	13,27	13,27					
	5,32	5,32	10,76	10,76	15,68	15,68	15,26	15,26					
	5,67	5,67	10,85	10,85	15,76	15,76	15,09	15,09					
Z5C5	2	5,88	5,88	11,65	11,65	5,7	11,8	15,48	15,48	15,7	16,19	16,19	15,6
	3	5,69	5,69	12,77	12,77			15,58	15,58		15,89	15,89	
5,77		5,77	12,77	12,77	15,32			15,32	14,95		14,95		
3	5,73	5,73	12,18	12,18	16,45	16,45	16,48	16,48					

Tabela 3 cd.

Zaczyn próbki		Ściskanie															
		7 dni				28 dni				120 dni				180 dni			
		F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]		F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]		F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]		F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	
1	Z5C6	4,13	4,13	4,2	7,55	7,55	8,2		11,13	11,13	11,0		11,67	11,67	11,4		
		4,22	4,22		8,19	8,19		10,79	10,79	11,46		11,46					
		4,29	4,29		8,35	8,35		11,18	11,18	11,36		11,36					
		4,16	4,16		7,92	7,92		10,60	10,6	11,15		11,15					
3	Z5C6	4,17	4,17		8,75	8,75		11,27	11,27		11,51	11,51					
		4,17	4,17		8,56	8,56		10,99	10,99		11,34	11,34					
1	Z5C7	3,52	3,52		7,33	7,33		8,81	8,81		9,32	9,32					
		3,55	3,55		7,74	7,74		9,62	9,62		9,62	9,62					
2	Z5C7	3,79	3,79	3,6	7,38	7,38	7,7		10,27	10,27	9,6		10,85	10,85	10,4		
		3,56	3,56		7,56	7,56		9,80	9,8	10,49		10,49					
3	Z5C7	3,56	3,56		8,15	8,15		9,54	9,54		11,56	11,56					
		3,61	3,61		7,94	7,94		9,53	9,53		10,82	10,82					

Tabela 4

Wytrzymałości na zginanie i ściskanie zaczynów poddanych procesowi niskoprężnego naparzenia

Zaczyn	Nr próbki	Zginanie						Ściskanie					
		po naparzeniu			28 dni po naparzeniu			po naparzeniu			28 dni po naparzeniu		
		F [kN]	R _{zg} [MPa]	R śr. [MPa]	F [kN]	R _{zg} [MPa]	R _{zg} śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]
Z1S6	1	0,63	3,78				6,73	6,73		6,77	6,77		
	2	0,43	2,58	3,00	0,62	3,72	3,6	6,49	6,49	8,49	8,49	8,3	
		0,44	2,64		0,59	3,54		7,47	7,47	8,77	8,77		
Z3S6	1	0,58	3,48		0,43	2,58		7,67	7,67	8,73	8,73		
	2	0,60	3,60	3,56	0,59	3,54	3,0	7,65	7,65	8,91	8,91	8,9	
		0,60	3,60		0,49	2,94		7,34	7,34	9,07	9,07		
Z5S6	1	0,64	3,84		0,65	3,90		7,41	7,41	9,41	9,41		
	2	0,61	3,66	3,66	0,69	4,11	3,9	7,21	7,21	8,24	8,24	8,9	
		0,58	3,48		0,64	3,81		7,32	7,32	9,13	9,13		
Z1C6	1	0,34	2,04		0,81	4,86		6,52	6,52	9,07	9,07		
	2	0,33	1,98	1,98	0,76	4,56	5,2	6,75	6,75	9,41	9,41	9,3	
		0,32	1,92		1,05	6,30		6,66	6,66	10,70	10,70		
	3						6,82	6,82	8,23	8,23			
							7,77	7,77	8,27	8,27			
							8,10	8,1	8,64	8,64			
							7,80	7,8	10,21	10,21			
							7,30	7,3	9,85	9,85			
							4,76	4,76	8,47	8,47			
							4,51	4,51	9,11	9,11			
							4,62	4,62	9,88	9,88	9,6		
							4,47	4,47	9,62	9,62			
							4,58	4,58	10,71	10,71			
							4,44	4,44	9,89	9,89			

Tabela 4 cd.

Zaczyn	Nr próbki	Zginanie						Ściskanie					
		po naparzeniu			28 dni po naparzeniu			po naparzeniu			28 dni po naparzeniu		
		F [kN]	R _{zg} [MPa]	R śr. [MPa]	F [kN]	R _{zg} [MPa]	R _{zg} śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]
Z3C6	1	0,82	4,92		1,25	7,50		11,86	11,86		22,86	22,86	
	2	0,84	5,04	4,62	1,44	8,64	7,6	13,02	13,02		19,44	19,44	
	3	0,65	3,90		1,10	6,60		13,72	13,72	12,6	23,65	23,65	20,3
Z5C6	1	0,56	3,36		1,28	7,68		12,61	12,61		18,02	18,02	
	2	0,62	3,72	3,54	1,47	8,82	8,0	11,63	11,63		17,73	17,73	
	3	0,59	3,54		1,26	7,56		5,68	5,68		9,64	9,64	
F1S6	1	0,55	3,30		0,62	3,72		5,56	5,56		9,00	9	
	2	0,60	3,60	3,04	0,78	4,68	4,2	5,18	5,18	5,5	9,57	9,57	9,6
	3	0,37	2,22		0,68	4,08		5,57	5,57		9,50	9,5	
F3S6	1	0,56	3,36		0,84	5,04		5,56	5,56		10,03	10,03	
	2	0,50	3,00	3,24	0,79	4,74	4,6	5,18	5,18		9,86	9,86	
	3	0,56	3,36		0,67	4,02		6,37	6,37		7,41	7,41	
								6,44	6,44		8,40	8,4	
								5,72	5,72	6,3	8,93	8,93	8,1
								6,72	6,72		8,39	8,39	
								5,90	5,9		7,58	7,58	
								6,87	6,87		7,82	7,82	
								7,41	7,41		12,64	12,64	
								7,37	7,37		12,54	12,54	
								7,78	7,78	7,4	12,40	12,4	12,5
								7,43	7,43		12,66	12,66	
								6,96	6,96		12,58	12,58	
											12,46	12,46	

Tabela 4 cd.

		brak wiązania										
FSS6	1											
	2											
	3											
F1C6	1	0,30	1,80	1,68	0,63	3,78	4,0	poniżej 2,9 MPa – poniżej dolnego zakresu maszynny wytrzymałościowej		5,86	5,86	6,0
	2	0,29	1,74	1,68	0,63	3,78			5,86	5,86		
	3	0,25	1,50		0,72	4,32			5,67	5,67		
F3C6	1	0,28	1,68		0,61	3,66		poniżej 2,9 MPa – poniżej dolnego zakresu maszynny wytrzymałościowej		3,64	3,64	3,9
	2	0,30	1,80	1,86	0,61	3,66	3,7		3,92	3,92		
	3	0,35	2,10		0,61	3,66			3,89	3,89		
F5C6	1	0,29	1,74		0,43	2,58		poniżej 2,9 MPa – poniżej dolnego zakresu maszynny wytrzymałościowej		3,96	3,96	poniżej 2,9 MPa – poniżej dolnego zakresu maszynny wytrzymałościowej
	2	0,30	1,80	1,68	0,46	2,76	2,7		3,83	3,83		
	3	0,25	1,50		0,44	2,64			3,86	3,86		
Z5SC6	2	0,45	2,70	2,82	0,52	3,12	2,9	poniżej 2,9 MPa – poniżej dolnego zakresu maszynny wytrzymałościowej		3,88	3,88	4,1
	3	0,50	3,00	0,48	2,88				3,74	3,74		
									4,45	4,45		
									4,26	4,26		
									4,18	4,18		
									4,11	4,11		

Tabela 4 cd.

Zaczyn	Nr próbki	Zginanie						Ściskanie					
		po naparzeniu			28 dni po naparzeniu			po naparzeniu			28 dni po naparzeniu		
		F [kN]	R _{zg} [MPa]	R śr. [MPa]	F [kN]	R _{zg} [MPa]	R _{zg} śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]	F [kN]	R _s [MPa]	R _s śr. [MPa]
Z5SC6	1	0,43	2,58		0,53	3,18		3,67	3,67		3,92	3,92	
								3,70	3,7		3,90	3,9	
		0,43	2,58	2,48	0,42	2,52	2,7				3,46	3,46	3,7
	3	0,38	2,28		0,40	2,40					3,46	3,46	
								3,68	3,68		3,59	3,59	
								3,70	3,7		3,78	3,78	

4. PODSUMOWANIE

Dodatek zeolitów klinoptilolitowych w zależności od warunków dojrzewania spełnia szereg pożytecznych funkcji, z których najważniejsze to:

- spełnia funkcję dodatku schudzającego, co powoduje istotne ograniczenie czy też wyeliminowanie zmian skurczowych, których nie obserwuje się w badaniach mikrostruktury stwardniałych zaczynów;
- dobre własności pucolanowe zeolitów powodują wysokie zaawansowanie reakcji pucolanowej w badanych zaczynach, co skutkuje wysokimi wytrzymałościami na ściskanie oraz niską porowatością ogólną stwardniałych zaczynów szczególnie eksponowanych w warunkach autoklawizacji (charakterystycznych dla cementacji głębokich otworów wiertniczych);
- w stwardniałych zaczynach dominują pory żelowe i kapilarne o średnicy $2,5 \div 10$ nm co gwarantuje ich niską przepuszczalność i niskie zdolności filtracyjne;
- dodatek zeolitów stanowi źródło powstawania dużych ilości hydrogranatów – uwodnionych glinokrzemianów wapniowych bardzo korzystnie poprawiających odporność stwardniałych zaczynów na korozję chemiczną;
- dodatek zeolitów, szczególnie do zaczynów dojrzewających w warunkach naturalnych powoduje, że ziarna zeolitów wypełniają funkcję zarodków krystalizacji produktów o składzie zeolitów, które zwykle w matrycy spoiwowej powstają z dużym trudem;
- podstawową fazą występującą w badanych zaczynach jest amorficzna, żelowa faza CSH, IV typu według Diamonda, o niskim stosunku C/S – jest to w większości CSH powstała w wyniku hydratacji żużla o stosunku C/S około 1,0; w przypadku zaczynów zawierających cement, jak również zaczynów naporzanych zaobserwować można również występowanie włóknistej formy fazy CSH, w tym przypadku stosunek C/S może sięgać 2,0 – faza o takim stosunku pochodzi prawdopodobnie z hydratacji cementu; w zaczynach z zawartością cementu zaobserwowano również występowanie monosulfatu (np. próbka Z1C5).

LITERATURA

- [1] Brylicki W.: *Zaczyny żużlowo-alkaliczne z dodatkami mineralnymi do prac uszczelniająco-wzmacniających w budownictwie hydrotechnicznym*. Konf. Naukowo-Techniczna „Zagadnienia materiałowe w inżynierii lądowej”. MATBUD’ 96, Kraków, PK, 1996, s. 47–53
- [2] Brylicki W.: *Modification of alkali activated slag pastes by use of mineral admixtures*. Proceedings of 10th Congress on the Chemistry of Cement. Gothenburg, Sweden, vol. 3, 1997
- [3] Ciciszwili G., Andronikaszwili T.G., Kirow G.N., Filozowa Ł.D.: *Zeolity naturalne*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1990
- [4] Canpolat F., Yilmazb K., Kasec M.N., Sumerb M., Yurdusev M.A.: *Use of zeolite*,

coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. Cement and Concrete Research, 34, 2004, p. 731–735

- [5] Deja J.: *Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych.* Prace Komisji Nauk Ceramicznych, vol. 83, 2004. Kraków, AGH 2004
- [6] Janotka J.: *The Influence of Zeolitic Cement and Sand on Resistance of Mortar Subjected to Hydrochloric Acid Solution Attack.* Ceramics, Silikaty 43 (2), 1999, 61–66
- [7] Ortega E.A., Cheeseman C., Knight J., Loizidou M.: *Properties of alkali – activated clinoptilolite.* Cement and Concrete Research 30, 2000, p. 1641–1646