

**Stanisław Stryczek*, Rafał Wiśniowski*,
Andrzej Gonet*, Albert Złotkowski***

**WPLYW SOLANKI NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE
ZACZYŃÓW USZCZELNIAJĄCYCH
Z DOMIESZKĄ SUPERPLASTYFIKATORÓW****

1. WSTĘP

Aby izolacja, stabilizacja, wzmacnianie lub uszczelnianie górotworu solnego było skuteczne, stosowane zaczyny uszczelniające muszą charakteryzować się odpowiednio dobranymi parametrami technologicznymi oraz uwzględniać specyfikę górotworu solnego. Górotwór solny w sposób bardzo znaczący wpływa na parametry technologiczne świeżego i stwardniałego zaczynu uszczelniającego. Wynika to z faktu, że zazwyczaj w utworach mioceńskich oprócz pokładów soli występują gipsy, anhydryty, margle przeławicowane warstwami piaskowców, pęczniejących ilów, ilowców i ilowców marglistych.

W zależności od składu chemicznego (chlorki sodu, wapnia, magnezu) i mineralogicznego górotworu solnego należy do prac uszczelniających w tym górotworze stosować specjalnie dobrane zaczyny uszczelniające na podstawie solanki o pełnym nasyceniu solami, w których dokonuje się uszczelnianie.

Opracowując receptury oraz systemy technologiczne solankowych zaczynów uszczelniających, należy tak dobierać poszczególne składniki receptur zaczynów, aby w maksymalnie możliwy sposób eliminować niepożądany wpływ solanki jako cieczy zarobowej na parametry technologiczne zarówno zaczynu, jak i kamienia uszczelniającego.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca została wykonana w ramach umowy finansowanej z własnego projektu badawczego. Nr rejestracyjny N N524 369637 (Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego).

2. DOMIESZKI REGULUJĄCE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH

Przyjęty w normie PN-EN934-2 podział domieszek redukujących ilość wody w zaczynie uszczelniającym wyróżnia grupę uplastyczniających (A) oraz grupę upłynniających (B) [3, 4, 8].

Grupa domieszek uplastyczniających (PL) była już stosowana w latach 30. i obejmuje takie domieszki, jak:

- **Sole kwasów lignosulfonowych** (lignosulfoniany wapniowe, potasowe, sodowe). Lignosulfoniany wprowadzają zwykle małe ilości powietrza (2–3%) do zaczynu i wykazują także działanie opóźniające. Opóźnienie wiązania wzrasta znacznie, gdy dodatek plastyfikatora jest zbyt duży. Opóźniający wpływ na początek wiązania zachodzi w sytuacji, gdy nie zmniejszamy ilości wody zarobowej. Natomiast gdy redukujemy ilość wody, mając na celu podniesienie wytrzymałości, proces wiązania ulega przyspieszeniu.
- **Kwas hydroksykarboksylowy** (Ca, Na, trietanolaminy). Związki z tej grupy nie wykazują działania napowietrzającego natomiast opóźniają wiązanie.
- **Polimery hydroksylowe.**
- **Związki karbaminowe.**
- **Nonylofenyle oksyetylowe.**

Skuteczność ich działania ocenia się na podstawie redukcji wody na poziomie 5–15%.

Do grupy upłynniaczy (SP) można zaliczyć domieszki takie, jak:

- **Sulfonowane kondensaty melaminowo-formaldehydowe (SMF).** Osiągają pełną skuteczność dopiero przy wyższym dozowaniu. Nie zauważa się ubocznych działań typu napowietrzającego, czy opóźniającego.
- **Sulfonowane kondensaty naftalenowo-formaldehydowe (SNF).** Związki te już w niewielkich ilościach działają plastyfikująco na zaczyn. Naftaleny działają skutecznie przy wysokiej zawartości środków wiążących, przy zastosowaniu drobnego wypełniacza. Superplastyfikatory na bazie naftalenu są efektywniejsze w dyspergowaniu cementu i mają pewne właściwości opóźniające. Upłynniacze naftalenowe SNF okazują się także skuteczniejsze w oddziaływaniu na właściwości reologiczne zaczynu cementowego (granice płynięcia i lepkość pozorną) w stosunku do upłynniaczy melaminowych SMF. Różnica ta jest tym większa, im bardziej jest opóźnione dozowanie superplastyfikatora.
- **Mieszaniny sulfonatów melaminowo-naftalenowych.** Efekt działania superplastyfikatora zanika najszybciej dla preparatów melaminowych (ok. 20 min), najwolniej dla preparatów naftalenowych (ok. 60 min). Mieszaniny tych dwóch związków dają efekt dokładnie wypośrodkowany.

- **Modyfikowane lignosulfoniany wapniowe lub sodowe.**
- **Estry kwasu sulfonowego i węglowodorów.**
- **Inne produkty** – polimery o niezbadanych szerzej właściwościach, których charakterystykę podają tylko wytwórcy, np. kopolimery kwasu mrówkowego z kwasem naftaleno-sulfonowym lub z kwasem metylnaftaleno-sulfonowym, kopolimery kwasu metakrylowego z solą sodową lub z glikolem polietylenowym, wielopierścieniowe sulfoniany, kwasy, sulfonowane polistyreny i inne.

Skuteczność ich działania ocenianą na podstawie redukcji wody określa się na poziomie 10–25%.

W latach 90. ubiegłego wieku wprowadzone zostały szczególnie efektywne domieszki tzw. III. generacji (KAE) na bazie:

- **polikarboksylianów (akrylany),**
- **eteru karboksylowego.**

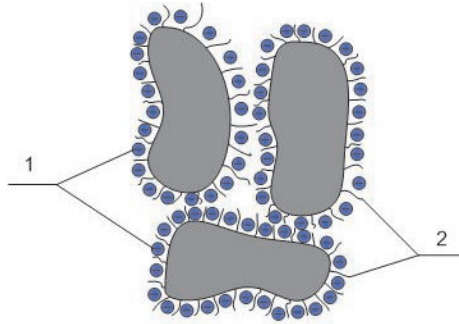
Efektywność redukcji wody w zaczynie przez tę grupę upłynniaczy (zwaną super superplastyfikatorami) określa się na poziomie 20–40%.

W zależności od składu chemicznego superplastyfikatorów, mogą one wywoływać w zaczynie cementowym następujące zjawiska (rys. 1) [2, 3]:

- powstawanie na ziarnach cementu oraz wprowadzonych dodatkach mineralnych warstwy „smarnej”, zmniejszającej tarcie wewnętrzne w zaczynie cementowym,
- adsorpcja na ziarnach cementu i nadanie powierzchni tych ziaren jednoimiennego ładunku elektrycznego, co wywołuje ich odpychanie siłami coulombowskimi, rośnie równocześnie ich potencjał elektrokinetyczny,
- zmniejszanie powierzchniowego napięcia wody; są to domieszki powierzchniowo-czynne,
- efekt steryczny związany z obecnością w cząsteczkach plastyfikatora łańcuchów bocznych utrudniających zbliżanie cząstek cementu.

Efektywność działania superplastyfikatorów zależy od wielu czynników takich, jak [1, 2, 3, 4, 5]:

- rodzaj cementu (niektóre superplastyfikatory nie mogą być stosowane z cementami hutniczymi),
- uziarnienie dodatków mineralnych (zwłaszcza zawartości frakcji pylistych),
- rodzaju gipsu wprowadzonego do cementu jako regulatora czasu wiązania,
- konsystencja zaczynu,
- koncentracja domieszki upłynniającej,
- rodzaj i skład chemiczny domieszki,
- współczynnik wodno-spoiwowego,
- sposób i czas wprowadzenia domieszki do zaczynu,
- składu chemicznego cieczy zarobowej.



Rys. 1. Współdziałanie mechanizmu elektrostatycznego (1) i sterycznego (2)

3. BADANIA LABORATORYJNE

Badania laboratoryjne parametrów reologicznych zaczynów uszczelniających przeprowadzono na podstawie następujących norm:

- **PN-EN197-1: 2002**, Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- **PN-ENISO10426-2**. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych (2003).

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu udowodnienie następującej tezy: odpowiednio dobrany rodzaj superplastyfikatorów III generacji (firmy BASF Polska Sp. z o.o. – The Chemical Company – Dział Domieszek do Betonu), wpływa korzystnie na parametry reologiczne zaczynów uszczelniających sporządzanego na solance o pełnym zasoleniu.

W przeprowadzanych badaniach zmiennymi były:

- rodzaj superplastyfikatora (o stałej koncentracji 0,5% wagowo w stosunku do masy suchego cementu),
- rodzaj nieorganicznego spoiwa hydraulicznego.

Współczynnik wodno-cementowy dla badanych zaczynów uszczelniających wynosił: 0,5. Do badań stosowano następujące superplastyfikatory (na podstawie eteru polikarboksyłanowego) firmy BASF o nazwie handlowej Glemium [8]:

- SKY 591,
- SKY 501,
- SKY 503,
- ACE 430,
- 115.

Badania laboratoryjne związane z określeniem parametrów reologicznych świeżych zaczynów uszczelniających obejmują pomiary:

- właściwości reologicznych (lepkość plastyczna, lepkość pozorną, granicę płynięcia) – za pomocą lepkościomierza obrotowego o współosiowych cylindrach typu Chan – 35 API Viscometer – Tulsa, Oklahoma USA EG.G Chandler Engineering, o dwunastu prędkościach obrotowych (600, 300, 200, 100, 60, 30, 20, 10, 6, 3, 2, 1 obr./min, co

odpowiada szybkościom ścinania: 1022,04; 511,02; 340,7; 170,4; 102,2; 51,1; 34,08; 17,04; 10,22; 5,11; 3,41; 1,70 s⁻¹),

- określenie modelu reologicznego – dobór optymalnego modelu reologicznego zaczynów uszczelniających polegał na określeniu krzywej reologicznej, umożliwiającej najlepsze opisanie wyników pomiarów w układzie współrzędnych: naprężenia styczne (τ) – szybkość ścinania ($\dot{\gamma}$) (rys. 1 i 2).

W celu ułatwienia obliczeń związanych z ustaleniem optymalnych modeli reologicznych dla badanych zaczynów, skorzystano z programu komputerowego „Rheo Solution”. Program ten jest własnością Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH i jest wykorzystywany w pracach naukowo-badawczych [6, 8, 9]. Uzyskane wartości charakteryzujące poszczególne modele reologiczne przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

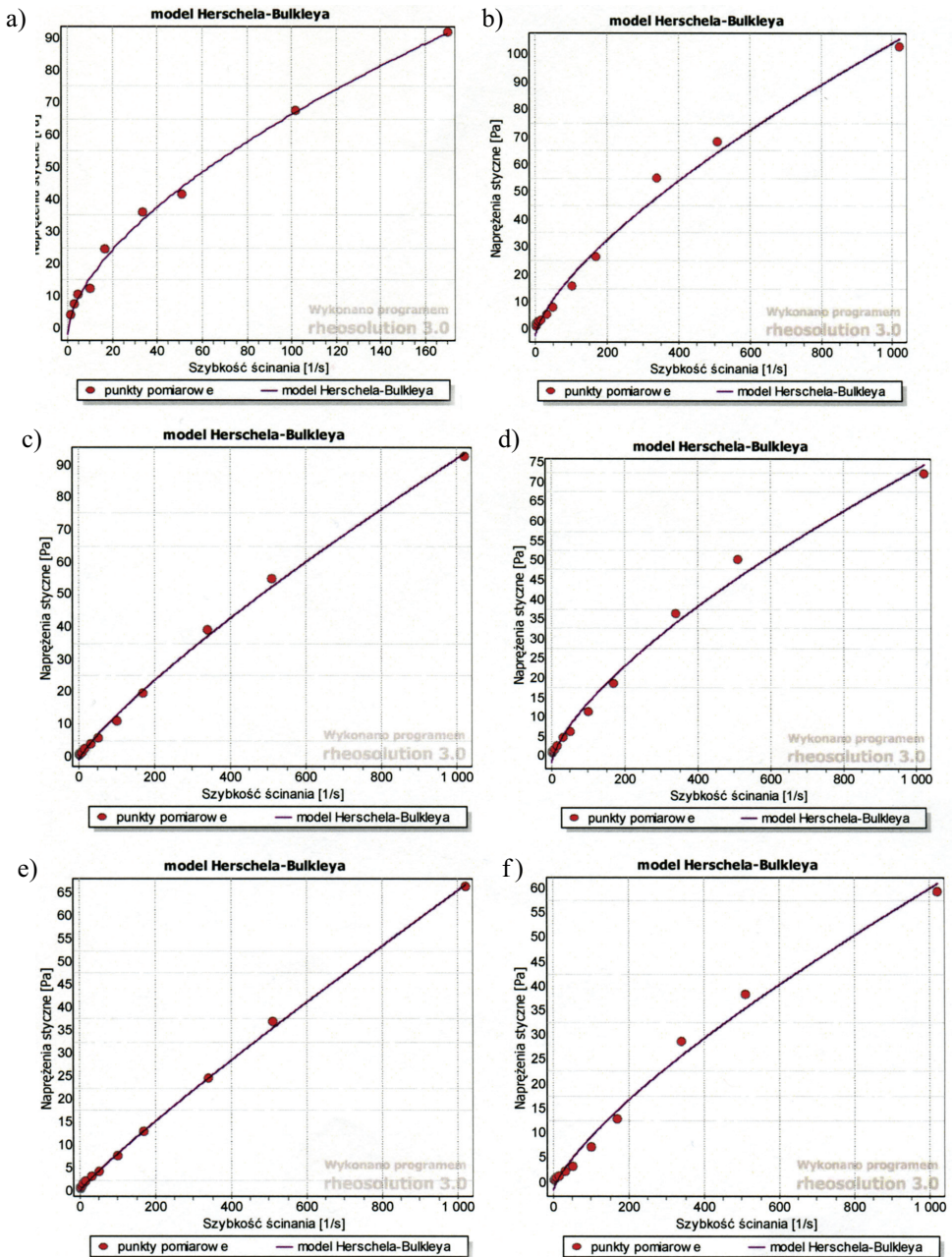
Parametry reologiczne zaczynów uszczelniających sporządzonych w oparciu o 90% mielonego granulowanego żuźla wielkopiecowego i 10% cementu portlandzkiego CEM I 42,5R oraz solanki o pełnym zasoleniu, określone w temp. 20 °C dla różnych modeli reologicznych

Parametry reologiczne		Superplastyfikator					
		Brak	Glemium SKY 503	Glemium ACE 430	Glemium SKY 591	Glemium SKY 501	Glemium 115
Model Newtona	Lepkość dynamiczna Newtona [Pa·s]	0,607	0,113	0,096	0,079	0,067	0,064
	Współczynnik korelacji [-]	0,942	0,975	0,994	0,975	0,998	0,985
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,516	0,106	0,094	0,075	0,065	0,062
	Granica płynięcia [Pa]	10,109	4,068	1,456	3,027	1,048	1,173
	Współczynnik korelacji [-]	0,982	0,981	0,995	0,981	0,999	0,987
Model Ostwalda–de Waele’a	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	3,102	0,529	0,147	0,359	0,269	0,098
	Wykładnik potęgowy [-]	0,669	0,749	0,638	0,762	0,762	0,931
	Współczynnik korelacji [-]	0,996	0,984	0,997	0,991	0,974	0,990
Mode Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,406	0,102	0,095	0,071	0,060	0,065
	Granica płynięcia [Pa]	2,937	0,455	0,031	0,352	0,155	0,012
	Współczynnik korelacji [-]	0,989	0,983	0,995	0,998	0,999	0,985
Mode Herschella–Bulkeleya	Granica płynięcia [Pa]	-1,996	-2,431	-1,262	-1,657	0,234	-1,606
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	4,383	0,881	0,317	0,642	0,916	0,342
	Wykładnik potęgowy [-]	0,596	0,694	0,822	0,689	0,914	0,752
	Współczynnik korelacji [-]	0,998	0,995	0,999	0,996	0,999	0,996
Lepkość pozorna przy 1022,04 [s ⁻¹] [Pa·s]		brak	0,100	0,090	0,070	0,065	0,058

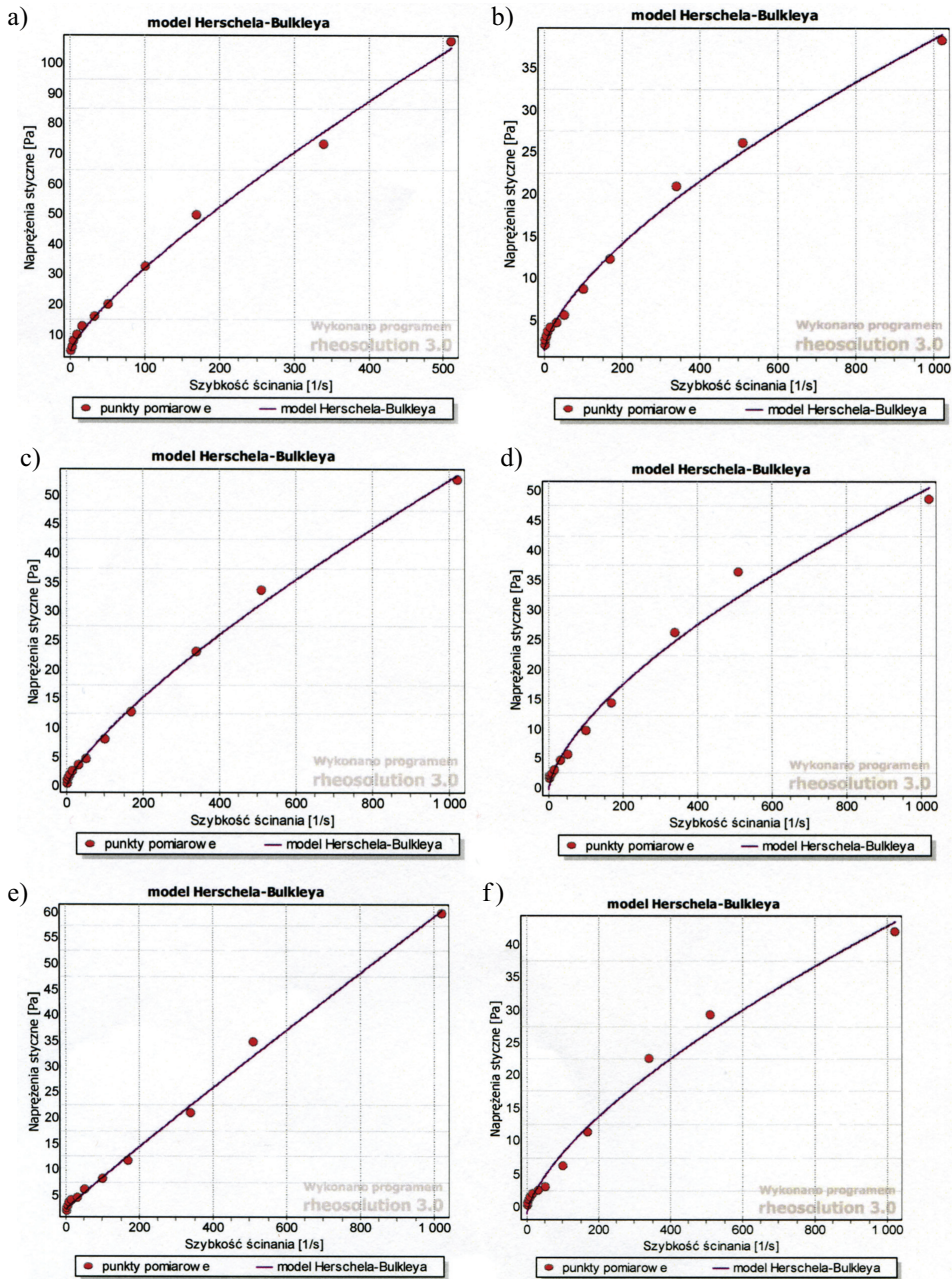
Tabela 2

Parametry reologiczne zaczynów uszczelniających sporządzonych w oparciu o cement hutniczy CEM III/A 32,5 oraz solanki o pełnym zasoleniu, określone w temperaturze 20 °C dla różnych modeli reologicznych

Parametry reologiczne		Superplastyfikator					
		Brak	Glemium SKY 503	Glemium ACE 430	Glemium SKY 591	Glemium SKY 501	Glemium 115
Model Newtona	Lepkość dynamiczna Newtona [Pa·s]	0,222	0,043	0,056	0,055	0,061	0,047
	Współczynnik korelacji [-]	0,970	0,933	0,984	0,951	0,989	0,970
Model Bingham	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,197	0,037	0,053	0,050	0,057	0,044
	Granica płynięcia [Pa]	8,474	4,008	2,205	3,706	2,710	1,916
	Współczynnik korelacji [-]	0,995	0,981	0,991	0,974	0,998	0,978
Model Ostwalda–de Waele’a	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	2,870	1,271	0,381	0,864	1,149	0,205
	Wykładnik potęgowy [-]	0,545	0,457	0,694	0,555	0,500	0,774
	Współczynnik korelacji [-]	0,976	0,964	0,989	0,968	0,899	0,992
Mode Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,142	0,026	0,046	0,040	0,041	0,041
	Granica płynięcia [Pa]	3,370	1,780	0,045	1,127	1,211	0,242
	Współczynnik korelacji [-]	0,998	0,993	0,995	0,983	0,996	0,980
Mode Herschella–Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	4,598	1,396	0,043	-0,114	2,423	-1,005
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	0,707	0,379	0,261	0,575	0,073	0,411
	Wykładnik potęgowy [-]	0,795	0,664	0,768	0,646	0,963	0,676
	Współczynnik korelacji [-]	0,998	0,998	0,999	0,994	0,998	0,994
Lepkość pozorna przy 1022,04 [s ⁻¹] [Pa·s]		brak	0,037	0,051	0,047	0,058	0,041



Rys. 1. Wykresy zależności naprężeń stycznych od prędkości ścinania przedstawione modelem Herschela-Bulkleya dla zaczynów uszczelniających sporządzonych z mielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego, cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, solanki o pełnym zasoleniu oraz superplastyfikatora: a) bez superplastyfikatora; b) Glemium SKY 503; c) Glemium ACE 430; d) Glemium SKY 591; e) Glemium SKY 501; f) Glemium 115



Rys. 3. Wykresy zależności naprężeń stycznych od prędkości ścinania przedstawione modelem Herschela–Bulkleya dla zaczynów uszczelniających sporządzonych z cementu hutniczego CEM III/A 32,5, solanki o pełnym zasoleniu oraz superplastyfikatora: a) bez superplastyfikatora; b) Glemium SKY 503; c) Glemium ACE 430; d) Glemium SKY 591; e) Glemium SKY 501; f) Glemium 115

4. WNIOSKI

- Zaczyny uszczelniające z domieszką superplastyfikatora Glemium znacząco zwiększają swoją płynność w odniesieniu do zaczynu bez jego dodatku.
- Najlepszym superplastyfikatorem dla mieszaniny 90% mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego i 10% cementu portlandzkiego CEM I 42,5R jest Glemium 115.
- Najlepszym superplastyfikatorem dla cementu CEM III/A 32,5 jest Glemium SKY 503.
- Charakterystykę reologiczną przebadanych zaczynów uszczelniających najlepiej opisuje model Herschela–Bulkleya.
- Domieszka superplastyfikatora powoduje zmniejszenie objętości wody koniecznej do uzyskania odpowiednio płynnej konsystencji, co wpływa na czas wiązania oraz wytrzymałość stwardniałego kamienia cementowego.

LITERATURA

- [1] Gonet A., Stryczek S., Brudnik K.: *Sposób wzmacniania i/lub uszczelniania górotworu zwłaszcza osłabionej osłony złoża w kopalni soli*. Opis patentowy PL 172470 B1 1997
- [2] Hliniak B., Stryczek S.: *Wpływ solanki na kształtowanie się parametrów technologicznych świeżych zaczynów uszczelniających*. Wiertnictwo Nafta Gaz (rocznik AGH), r. 17, 2000
- [3] Kucharska L.: *Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej*. Cement-Wapno-Beton, nr 2/2000
- [4] Pinka J., Wittenberger G., Engel J.: *Dobywanie łóżysk wrtmi*. AMS F BERG, TU v Kosciach, Kosice 2006
- [5] Stryczek S.: *Prognozowanie czasu wiązania solankowych zaczynów uszczelniających*. Archiwum Górnictwa. Polska Akademia Nauk, z. 45, nr 2, PWN, Kraków 1997
- [6] Stryczek S.: *Właściwości reologiczne solankowych zaczynów cementowo-bentonitowych*. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geosynoptyka i Geotermia, nr 3–4, 1998
- [7] Stryczek S., Hliniak B.: *Influence of Brine of Rheological Parameters of Sealing Slurries*. Archives of Mining Sciences, vol. 45, Issue 3, Kraków 2000
- [8] Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A.: *Wpływ plastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających do prac geoinżynierskich*. Wiertnictwo Nafta Gaz (półrocznik AGH), t. 24/1, 2007
- [9] Wiśniowski R.: *Metodyka określania modeli reologicznych cieczy wiertniczej*. Wiertnictwo Nafta Gaz (rocznik AGH), r. 18/1, 2001