

**Stanisław Stryczek\*, Andrzej Gonet\*, Rafał Wiśniowski\***

**WPLYW WYBRANEGO DODATKU MINERALNEGO  
NA WŁASNOŚCI TECHNOLOGICZNE  
ZACZYNÓW CEMENTOWYCH\*\***

**1. WSTĘP**

W miarę rozwoju technologii cementowania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych oraz uszczelniania i wzmocnienia gruntów i skał metodami iniekcji otworowej istnieje konieczność stosowania nowej generacji spoiw hydraulicznych, z których można otrzymywać zaczyny uszczelniające o wymaganych parametrach technologicznych.

Właściwy dobór spoiwa hydraulicznego powinien zapewnić uzyskanie zaczynu, który powinien charakteryzować się między innymi:

- dobrą współpracą z uszczelnionym ośrodkiem o różnym wykształceniu litologicznym, w tym także z minerałami typu ilastego;
- minimalną ekspansją zmian objętości stwardniałego zaczynu;
- wysoką odpornością na działanie silnie zmineralizowanych wód złożowych;
- małym odstojem oraz niską filtracją;
- względnie niskim kosztem w odniesieniu do celu zadania, jakie ma spełniać w uszczelnianym ośrodku.

Spełnienie tych wymagań ma duże znaczenie dla uzyskania skutecznego efektu uszczelniania gruntów i skał. Z drugiej strony należy zauważyć, że specyficzne warunki panujące w górotworze wymagają udzielenia priorytetu niektórym z parametrów, nawet kosztem innych.

Celem podwyższenia skuteczności zabiegów uszczelniania gruntów i skał w technologiach wiertniczych, prowadzi się badania laboratoryjne umożliwiające określenie wpływu niektórych dodatków mineralnych w kształtowaniu się właściwości technologicznych zarówno świeżych, jak i stwardniałych zaczynów cementowych.

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

\*\* Praca naukowa finansowana ze środków KBN w latach 2004–2005 jako projekt badawczy nr 4 T12A 050 27

Cementy z dodatkami mineralnymi są bardzo częstymi spoiwami hydraulicznymi znajdującymi zastosowanie w różnych dziedzinach działalności inżynierskiej [1, 2].

Najczęściej stosowanymi dodatkami mineralnymi wprowadzanymi do cementu są:

- popioły lotne ze spalania węgla kamiennego,
- mielone granulowane żużle wielkopiecowe.

Popiół lotny zaliczany jest do dodatków o właściwościach pucolanowych, natomiast mielony granulowany żużel wielkopiecowy charakteryzuje się aktywnością pucolanowo-hydrauliczną.

Na podstawie analizy wyników badań laboratoryjnych zarówno w kraju, jak i za granicą [1, 2], w zakresie roli dodatków mineralnych w kształtowaniu właściwości kompozytów cementowych, można stwierdzić, że cementy z dodatkiem popiołu lotnego lub mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego posiadają szereg korzystniejszych właściwości niż klasyczne cementy portlandzkie CEM I.

Wprowadzenie dodatków mineralnych do składu cementu portlandzkiego modyfikuje następujące właściwości:

- wydłuża czas wiązania,
- obniża kinetykę wydzielania ciepła i dynamikę narastania wytrzymałości wczesnej,
- podwyższa odporność na korozyjne oddziaływania środowiska.

Stwardniałe zaczyny charakteryzują się niższym skurczem i małą przepuszczalnością.

## 2. BADANIA LABORATORYJNE

Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było określenie wpływu popiołu lotnego krzemionkowego na właściwości technologiczne zaczynów cementowych sporządzonych na osnowie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/ B-S 32,5R z Cementowni Górażdże. Głównym składnikiem cementu CEM II/ B-S 32,5R (portlandzko-żużlowego) jest klinkier portlandzki (65÷79%), mielony granulowany żużel wielkopiecowy (21÷35%) oraz regulator czasu wiązania (siarczan wapnia) [3, 4].

W badaniach laboratoryjnych zastosowano popiół lotny z Elektrowni III z Jaworzna (tab. 1).

Koncentracja popiołu w cemencie wynosiła odpowiednio:

- receptura A – o zawartości 18% popiołu lotnego krzemionkowego oraz 82% cementu CEM II/B-S 32,5R;
- receptura B – o zawartości 30% popiołu lotnego krzemionkowego oraz 70% cementu CEM II/B-S 32,5R.

Współczynnik wodno-mieszaninowy dla badanych zaczynów uszczelniających wynosił: 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2. Ciecżą zarobową była woda wodociągowa o temperaturze 293 K ( $\pm 2$  K). Cement przeznaczony do sporządzania zaczynów (zgodnie z wymaganiami ISO 25911-1 i ISO 3310-1) był przesiewany przez trzy sита z drutu o następujących wymiarach boku oczka kwadratowego: 1,0; 0,20; 0,08 mm. Do sporządzania zaczynów stosowano tylko przesiany cement.

**Tabela 1**  
Skład chemiczny popiołu lotnego [5]

Oznaczony tlenek	Zawartość po przepaleniu (% wag.)
	Popiół z Elektrowni III, Elektrownia J III
SiO <sub>2</sub>	44,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4
CaO	8,2
MgO	2,0
Na <sub>2</sub> O	1,63
K <sub>2</sub> O	2,33
SO <sub>3</sub>	3,41
TiO <sub>2</sub>	0,8

Spoiwa hydrauliczne (cement portlandzko-żuźłowy, popiół lotny) przeznaczone do sporządzania zaczynów uszczelniających posiadały takie rozdrobnienie, że pozostałość na sicie o boku oczka kwadratowego 0,20 mm nie przekraczała 2%, zaś na sicie o boku oczka kwadratowego 0,08 nie była większa niż 20% (PN-85/G-02320: *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych*). Temperatura spoiw hydraulicznych przeznaczonych do badań laboratoryjnych, jak również cieczy zarobowej, wynosiła 20°C (±2°C) [293 K].

Odmierzone objętości cieczy zarobowej wynikające z założonego współczynnika *w/c* wlewano do naczynia plastikowego, a następnie uruchamiano elektryczne mieszadło szybkoobrotowe o regularnych obrotach (od 20 do 120 obr./s). Następnie w ciągu 15÷30 sekund dodawano do wody zarobowej uprzednio odważoną masę cementu z równoczesnym mieszaniem tworzącego się zaczynu przy zachowaniu małej prędkości obrotowej mieszadła (20 obr./s). Po dodaniu do wody zarobowej całkowitej próbki spoiwa (cement z popiołem) zwiększano liczbę obrotów mieszadła do 100 obr./s, a czas mieszania tak sporządzonego zaczynu wynosił około 3 min. Tak przygotowany zaczyn poddawano w maksymalnie krótkim czasie (aby wyeliminować sedimentację) badaniu laboratoryjnemu.

### 2.1. Oznaczanie parametrów technologicznych świeżych zaczynów cementowych

Badania laboratoryjne związane z pomiarem parametrów reologicznych świeżych zaczynów uszczelniających przeprowadzono wg normy:

- PN-85/G-02320: *Wiertnictwo. Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych*;
- Norma Amerykańskiego Instytutu Naftowego: *Specification for Materials and Testing for Well Cements*. API Specification 10A, 22nd Edition (1995).

Badania obejmowały pomiar następujących parametrów technologicznych świeżego zaczynu cementowego:

- gęstości – za pomocą wagi Baroid;
- odstoju – za pomocą cylindra pomiarowego;
- rozlewności – za pomocą stożka AzNII;
- lepkości względnej – za pomocą kubka Forda nr 4;
- filtracji – za pomocą prasy filtracyjnej Baroid, stosowanej do badania filtracji płuczek wiertniczych; pomiar przeprowadzano do tzw. „momentu przebiccia” zaczynu, tzn. do momentu, kiedy wypływający filtrat z fazy ciągłej przechodził w postać aerozolu;
- czasu wiązania – za pomocą aparatu Vicata;
- właściwości reologicznych (lepkości plastycznej, lepkości pozornej, granicy płynięcia) – za pomocą lepkościomierza obrotowego Chan 35 API Viscometer.

## 2.2. Badanie wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych

Badane wytrzymałości przeprowadzono na beleczkach wykonanych wg normy PN-85/G-02320 o wymiarach 40 × 40 × 160 mm.

Po 24 godz. dojrzewania, dokonywano rozformowania beleczek sporządzonych z zaczynów dla których koniec wiązania był mniejszy od 15 godz. W przypadku dłuższych czasów wiązania rozformowania dokonywano dopiero po 48 godz. (eliminowano zniszczenie próbek podczas rozformowania). Następnie beleczki były przechowywane w wannie z wodą o temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , aż do osiągnięcia wieku dojrzewania, w którym założono ocenę cech wytrzymałościowych.

Beleczki przeznaczone do badań po dłuższym okresie dojrzewania (oprócz badanych po 24 h lub 48 h w przypadku opóźnienia rozformowania), były wyjmowane z wody 15 min przed terminem przeprowadzonych badań. Wiek dojrzewania belek był liczony od czasu sporządzania zaczynu i zalania nim formy.

Badanie wytrzymałości na zginanie dokonywano za pomocą przyrządu Michaelisa z zachowaniem warunku, że szybkość opadania śrutu do naczynia wynosiła około 100 g/s. Wytrzymałość na zginanie określano dla 6 belek o wymiarach 160 × 40 × 40 mm. Wytrzymałość na zginanie ( $R_{zg}$ ) oznaczano z zależności

$$R_{zg} = 1,17 P \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

gdzie:

- $P$  – ciężar naczynia wraz ze śrutem, przy której beleczka uległa złamaniu [N],
- 1,17 – bezwymiarowy współczynnik przeliczeniowy wynikający z geometrii przyrządu i belki [ $1/\text{m}^2$ ].

Z otrzymanych wyników pomiarowych obliczano średnią arytmetyczną z dokładnością do 0,1 MPa.

Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek określano za pomocą prasy hydraulicznej, pozwalającej na wywieranie obciążenia do 200 kN, mierzonego z dokładnością do 1%.

Obciążenie przez cały czas badania zwiększało się równomiernie, z przyrostem nacisku ( $2400 \pm 200$  N/s), aż do zgniecia beleczek. Zwiększenia lub zmniejszenia szybkości wzrostu obciążenia powoduje zafałszowanie wyników badań.

Podczas badania wytrzymałości na ściskanie zastosowano znormalizowaną wkładkę, którą umieszczano między płytkami dociskowymi prasy hydraulicznej. Badaniu na ściskanie poddano połówki beleczek pozostałych po zbadaniu wytrzymałości na zginanie (12 próbek). Połówki beleczek umieszczano boczną powierzchnią na środku płytki wkładki i w kierunku wzdłużnym tak, aby czołowe powierzchnie beleczki wystawały około 10 mm poza płytki wkładki.

Wytrzymałość na ściskanie ( $R_c$ ) obliczano wg wzoru [3, 4]

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (2)$$

gdzie:

$F_c$  – najwyższe obciążenie przy zgnieciu próbki [N],  
 1600 – powierzchnia płytek dociskowych (40 × 40 mm) [mm<sup>2</sup>].

Wyniki badań są średnią arytmetyczną 12 wartości wytrzymałości na ściskanie.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Parametry technologiczne świeżych zaczynów cementowych przedstawiono w tabelach 2 i 3.

**Tabela 2**  
 Zestawienie parametrów technologicznych zaczynów cementowych

<i>w/c</i>	Gęstość, kg/m <sup>3</sup>		Sedymentacja, %		Rozlewność, mm		Lepkość względna, s		Filtracja, ml/s	
	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B
0,4	1870	1840	00,00	00,00	> 115	> 095	–	–	060/15	033/10
0,5	1810	1730	00,00	00,00	> 130	> 125	–	–	086/32	071/22
0,6	1700	1650	00,00	00,64	> 205	> 165	28,96	36,37	104/23	100/26
0,8	1530	1540	02,78	05,00	> 245	> 115	21,67	17,83	138/24	150/35
1,0	1480	1440	12,12	14,60	> 260	> 260	12,97	13,64	164/26	174/33
1,2	1390	1360	16,89	19,40	> 260	> 260	9,99	11,56	178/19	198/33

**Tabela 3**

Czasy wiązania zaczynów uszczelniających

<i>w/c</i>	Początek wiązania		Koniec wiązania		Czas wiązania	
	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B
0,4	04 h 44 min	04 h 58 min	07 h 14 min	07 h 58 min	02 h 30 min	03 h 00 min
0,5	05 h 12 min	06 h 40 min	08 h 12 min	10 h 50 min	03 h 00 min	04 h 10 min
0,6	06 h 18 min	07 h 19 min	10 h 28 min	12 h 49 min	04 h 10 min	05 h 30 min
0,8	12 h 16 min	13 h 34 min	20 h 16 min	22 h 54 min	08 h 00 min	09 h 20 min
1,0	19 h 59 min	21 h 38 min	32 h 39 min	35 h 28 min	12 h 40 min	14 h 50 min
1,2	25 h 13 min	27 h 47 min	43 h 23 min	47 h 47 min	18 h 10 min	20 h 00 min

Na podstawie analizy wyników można stwierdzić, że ze wzrostem współczynnika *w/c*:

- gęstość ulega zmniejszeniu,
- sedymentacja i odstój ulega zwiększeniu,
- rozlewność powiększa się,
- lepkość względna zmniejsza się,
- filtracja zwiększa się.

Na podstawie analizy wpływu koncentracji popiołu lotnego na parametry zaczynu można stwierdzić, że ze wzrostem koncentracji (receptura B):

- zmniejsza się jego gęstość,
- zwiększa się sedymentacja,
- zmniejsza się rozlewność,
- zwiększa się lepkość względna,
- zmniejsza się filtracja.

Jak należało się spodziewać, największy wpływ na czas wiązania zaczynów ma współczynnik *w/c* (tab. 3). Wraz ze wzrostem jego wartości wydłuża się czas wiązania. Z kolei zaczyny sporządzane według receptury A posiadają krótszy czas wiązania niż zaczyny typu B.

Wyniki badań parametrów reologicznych (tab. 4 i 5) opracowano statycznie metodą najmniejszych kwadratów, analizując różne modele reologiczne. Kryterium decydującym o wyborze danego modelu reologicznego była obliczona wartość współczynnika korelacji. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że najlepsze dopasowanie modelu reologicznego do danych pomiarowych uzyskano dla modelu Cassona. Na parametry reologiczne oprócz istotnego wpływu współczynnika *w/c*, wykazuje koncentracja popiołu w zaczynie. Im większa koncentracja popiołu tym parametry reologiczne zaczynu ulegają zwiększeniu.

Analizując wpływ *w/c* i koncentracji popiołu lotnego w zaczynie na parametry wytrzymałościowe (zginanie i ściskanie) stwardniałych zaczynów cementowych (tab. 6 i 7), można stwierdzić, że:

- największy wpływ na wielkość wytrzymałości zarówno na zginanie, jak i ściskanie ma współczynnik *w/c*;
- wzrost koncentracji popiołu lotnego powoduje obniżenie parametrów wytrzymałościowych zwłaszcza w pierwszych okresach twardnienia.

**Tabela 4**

Parametry reologiczne dla różnych modeli reologicznych i zaczynu cementowego sporządzonego wg receptury A

w/c	Typ modelu reologicznego								
	Binghama			Oswalda de Waele			Casonna		
	Lepkość plastyczna $\eta$ , Pa·s	Granica płynięcia $\tau$ , Pa	Współczynnik korelacji $r$ , –	Współczynnik konsystencji $k$ , Pa·s <sup>n</sup>	Wykładnik potęgowej $n$ , –	Współczynnik korelacji $r$ , –	Lepkość plastyczna $\eta$ , Pa·s	Granica płynięcia, Pa	Współczynnik korelacji $r$ , –
0,4	0,1878	30,1511	0,9252	5,5482	0,5299	0,9863	0,1443	11,4248	0,9468
0,5	0,0951	10,3443	0,9849	2,4033	0,5257	0,9913	0,0680	4,3147	0,9941
0,6	0,0802	08,1247	0,9852	1,9619	0,5237	0,9904	0,0588	3,2458	0,9949
0,8	0,0165	03,1323	0,9884	1,2755	0,3514	0,9420	0,0092	1,8420	0,9754
1,0	0,0132	01,4979	0,9880	0,4881	0,4512	0,9378	0,0080	0,8107	0,9849
1,2	0,0072	01,0656	0,9539	0,2484	0,4858	0,9924	0,0052	0,4398	0,9722

**Tabela 5**

Parametry reologiczne dla różnych modeli reologicznych cementu CEM V/A sporządzonego wg receptury B

w/c	Typ modelu reologicznego								
	Binghama			Oswalda de Waele			Casonna		
	Lepkość plastyczna $\eta$ , Pa·s	Granica płynięcia $\tau$ , Pa	Współczynnik korelacji $r$ , –	Współczynnik konsystencji $k$ , Pa·s <sup>n</sup>	Wykładnik potęgowej $n$ , –	Współczynnik korelacji $r$ , –	Lepkość plastyczna $\eta$ , Pa·s	Granica płynięcia, Pa	Współczynnik korelacji $r$ , –
0,4	0,2065	32,1488	0,9235	6,2071	0,5213	0,9884	0,1596	12,0115	0,9454
0,5	0,1143	16,0715	0,9630	3,9503	0,4846	0,9966	0,0814	06,8714	0,9811
0,6	0,0660	09,0184	0,9855	2,5733	0,4610	0,9836	0,0423	04,5109	0,9957
0,8	0,0205	02,1667	0,9934	0,7932	0,4343	0,9408	0,0129	01,1281	0,9959
1,0	0,0102	01,3864	0,9914	0,5764	0,3810	0,9303	0,0059	00,8000	0,9938
1,2	0,0079	00,7660	0,9878	0,2555	0,4590	0,9450	0,0053	00,3552	0,9931

**Tabela 6**

Zestawienie wytrzymałości na zginanie zaczynów cementowych

w/c	Wytrzymałość na zginanie, MPa											
	1 dzień		2 dni		7 dni		14 dni		21 dni		28 dni	
	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B
0,4	< 1,29	< 1,29	3,68	3,29	6,77	5,65	7,94	6,39	9,37	8,79	9,94	9,18
0,5	< 1,29	< 1,29	2,12	1,98	4,15	4,10	5,87	5,21	7,19	6,64	8,03	7,01
0,6	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	3,17	2,43	3,93	3,75	5,12	4,41	5,38	4,67
0,8	–	–	< 1,29	< 1,29	1,41	< 1,29	1,87	1,83	2,46	2,29	2,89	2,47
1,0	–	–	–	–	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,57	< 1,29
1,2	–	–	–	–	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29	< 1,29

**Tabela 7**

Zestawienie wytrzymałości na ściskanie zaczynów cementowych

w/c	Wytrzymałość na ściskanie, MPa											
	1 dzień		2 dni		7 dni		14 dni		21 dni		28 dni	
	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B	Receptura A	Receptura B
0,4	3,51	2,92	9,79	9,17	22,01	20,07	32,78	27,89	39,17	33,99	42,36	35,67
0,5	1,87	1,25	4,86	4,83	11,11	10,42	17,01	15,34	22,99	19,65	25,12	21,18
0,6	0,94	0,83	2,92	2,78	06,81	06,24	10,01	9,65	14,24	12,92	15,55	13,55
0,8	–	–	1,34	0,86	03,39	02,72	04,53	03,97	06,46	05,23	07,89	06,90
1,0	–	–	–	–	01,71	01,41	02,97	02,74	02,78	02,51	04,14	03,23
1,2	–	–	–	–	01,39	00,85	01,94	01,41	02,38	01,71	02,86	02,48

**LITERATURA**

- [1] Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwaborski J., Śliwiński J.: *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*. Opole, Górażdże Cement 2002
- [2] Peukert S.: *Cementy powszechnego użytku i specjalne*. Kraków, Polski Cement Sp. z o.o. 2000



- [3] PN-EN 197-1: *Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*
- [4] PN-ISO 10426-1: *Cement i materiały do cementowania otworów. Część 1. Specyfikacja*
- [5] Terakowski M., Krajewski J.: *Badania popiołów i żużli pochodzących z Elektrowni III (raport za IV kw. 2002 r.)*. Katowice, Instytut Ekologii Terenów Przemysłowych w Katowicach 2002
- [6] Wiśniowski R., Skrzypaszek K.: *Komputerowe wspomaganie wyznaczania modelu reologicznego cieczy – program Flow – Fluid Coef.* Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe, nr 2–3, 2001