

Stanisław Stryczek*, Witold Brylicki, Rafał Wiśniowski***

ZACZYNY USZCZELNIAJĄCE NOWEJ GENERACJI O WYSOKIEJ TRWAŁOŚCI***

1. WSTĘP

Jednym z najbardziej istotnych kryteriów trwałości zaczynów uszczelniających aplikowanych metodami iniekcji otworowej jest zapewnienie odpowiedniego składu fazowego stwardniałego zaczynu oraz uzyskanie mikrostruktury o możliwie najniższej porowatości ogólnej i najniższym poziomie udziału ciągłych porów kapilarnych, a także minimalnej przepuszczalności.

Wprowadzona nowa wersja cementowej normy europejskiej PN-EN 197-1 obejmuje nowe rodzaje bardzo ekonomicznych cementów wieloskładnikowych CEM V/A i CEM V/B zawierających przy udziale 20÷40% klinkieru portlandzkiego stosunkowo wysoką zawartość dodatków hydrauliczno-pucolanowych w postaci granulowanego żużla wielkopiecowego i pucolan naturalnych oraz pucolan przemysłowej w postaci popiołu lotnego krzemionkowego ze spalania węgla kamiennego.

Zaczyny sporządzane na cementach CEM V spełniają w najwyższym stopniu wymagania trwałości podczas ekspozycji w warunkach oddziaływania silnie mineralizowanych wód złożowych, ale ich właściwości mogą być dodatkowo wzmacniane np. przez wprowadzenie do zaczynu innych dodatków mineralnych.

2. CEMENTY WIELOSŁADNIKOWE CEM V

Dodatki mineralne stanowią jeden z głównych składników cementów powszechnego użytku (PN-EN 197-1).

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków

*** Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego KBN o numerze 4T 12A 05027

Wprowadzenie do składu cementu odpowiednio dobranych dodatków mineralnych umożliwia modyfikację wielu jego właściwości, które mogą być zastosowane w pracach geoinżynierskich związanych uszczelnianiem i wzmacnianiem ośrodka gruntowego lub masywu skalnego za pomocą zaczynów uszczelniających.

Wymagania jakie muszą spełniać cementy charakteryzujące się specyficznymi właściwościami użytkowymi, zawarte są w przygotowanym projekcie normy Pr PN-B 19707: *Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności*.

Przy opracowaniu propozycji normy wykorzystano założenia do projektów norm europejskich dotyczących cementów specjalnych, opracowane przez Europejski Komitet Normalizacji CEN oraz normę niemiecką DIN 1164:2000 *Cement specjalny. Skład, wymagania, atest zgodności*, a także polskie doświadczenia z produkcji i stosowania cementów zawierające popioły lotne krzemionkowe (V).

W projekcie normy wymienione są cechy specjalne tego typu spoiw, takich jak:

- niskie ciepło hydratacji,
- wysoka odporność na siarczany,
- niska zawartość alkaliów.

Cementy wieloskładnikowe CEM V według normy PN-EN 197-1 mogą występować w dwóch odmianach jako (tab. 1):

- 1) CEM V/A,
- 2) CEM V/B.

Tabela 1

Zawartość procentowa składników głównych i drugorzędnych

Składniki główne i drugorzędne	Cement CEM V/A według normy PN-EN 197-1	Cement CEM V/B według normy PN-EN 197-1 [% wag.]
Klinkier (K)	40÷64	20÷38
Żużel wielkopieczowy (S)	18÷30	31÷50
Pucolana (P, Q) oraz popiół lotny krzemionkowy (V)	18÷30	31÷50
Składniki drugorzędne (regulator czasu wiązania)	0÷5	0÷5

Cementy z dodatkiem pucolanów posiadają mniejsze ciepło hydratacji oraz zwiększoną odporność na szkodliwe działanie wód słodkich i morskich. Cementy te stosuje się tam, gdzie przejawia się szkodliwe działanie wód polegające na agresji soli siarczanowych. Cementy te charakteryzuje to, że proces twardnienia przebiega wolniej niż w przypadku czystych cementów portlandzkich. Wytrzymałość tych cementów w początkowych okresach twardnienia jest mniejsza od wytrzymałości cementu portlandzkiego CEM I. Zasadnicze reakcje pomiędzy pucolaną a cementem przebiegają w późniejszych okresach twardnienia i w związku z tym wspomniane różnice wytrzymałości maleją z biegiem czasu. Zdarza się, że końcowa wytrzymałość stwardniałych zaczynów cementowych przewyższa wytrzymałość zaczynów z czystego cementu portlandzkiego [1, 3, 6].

Popiół jako dodatek mineralny modyfikuje wiele właściwości cementów. Wydłuża ich czasy wiązania i wpływa na wytrzymałość, która charakteryzuje się dość wolną dynamiką w fazie początkowej. W dłuższym okresie dojrzewania wytrzymałość cementów z popiołem osiąga wartości przewyższające wytrzymałość na ściskanie np. cementu portlandzkiego tej samej klasy wytrzymałościowej. Na czas wiązania wpływa zawartość popiołu w cemencie oraz temperatura. Natomiast wzrost temperatury powoduje skrócenie czasu wiązania. Do istotnych właściwości cementów zawierających popiół lotny należy również zaliczyć wysoką odporność na korozyjne oddziaływanie środowisk chemicznych, wysoką wod szczelność oraz ograniczony skurcz.

O podwyższonej odporności na agresję chemiczną cementu z dodatkiem popiołu lotnego decyduje przede wszystkim [2, 4]:

- ograniczenie zawartości faz klinkierowych podatnych na korozję, tj. glinianu trójwapiowego C_3A w składzie cementu, co wiąże się ze zmniejszeniem udziału klinkieru w składzie cementu na rzecz popiołu;
- zmniejszenie zawartości $Ca(OH)_2$ w stwardniałej matrycy spoiwowej;
- zmiana mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego w wyniku przebiegu reakcji pucolanowej popiołu lotnego;
- doszczelnienie struktury przez produkty reakcji pucolanowej niehydratyzowane cząstki popiołu lotnego.

3. BADANIA LABORATORYJNE

Przedmiotem badań było określenie wpływu dwóch odmian cementu specjalnego wieloskładnikowego CEM V (A i B) na parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów uszczelniających.

Z cementów tych sporządzono zaczyny uszczelniające o następujących współczynnikach wodno-cementowych: 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2.

Badania laboratoryjne parametrów technologicznych zaczynów uszczelniających przeprowadza się w oparciu o poniższe normy

- Polska Norma PN-85/G-02320 *Wiertnictwo. Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych.*
- *API Recommended Practice for Testing Oil-Well Cements and Cement Additives.* API RP 10 B. April 1997.
- PN-EN 197-1 *Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku,* 2002.
- Polska Norma PN-EN 196-1 *Metody badania cementu. Oznaczanie wytrzymałości,* grudzień 1996.
- PN-EN ISO 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2. Badania cementów wiertniczych,* 2003.
- PN-EN ISO 10426-1 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 1. Specyfikacja.*

4. WYNIKI BADAŃ LABORATORYJNYCH

Wpływ współczynnika wodno-cementowego na parametry technologiczne świeżych zaczynów cementowych przedstawiono w tabelach 2–4.

Gęstość zaczynów zmniejsza się wraz ze wzrostem współczynnika w/c . Zawartość popiołu w cemencie również ma wpływ na ten parametr. Z oznaczeń wynika, że zaczyny na osnowie cementu A posiadają większą gęstość niż zaczyny zarobione na cemencie B (30% popiołu). Oznacza to, że wzrost zawartości popiołu w cemencie powoduje zmniejszenie jego gęstości.

Największy wpływ na wielkość sedymentacji ma współczynnik w/c ; im współczynnik wyższy tym sedymentacja większa. Zaczyny sporządzone na cemencie A posiadały mniejszą sedymentację, niż zaczyny zarobione na osnowie cementu B.

Tabela 2
Parametry technologiczne zaczynów cementowych

Gęstość [kg/m ³]		Sedymentacja [%]		Rozlewność [mm]		Lepkość względna [s]		Filtracja [ml/s]	
Cement A	Cement B	Cement A	Cement B	Cement A	Cement B	Cement A	Cement B	Cement A	Cement B
1870	1840	0,00	0,00	1150	95	–	–	60/15	33/10
1810	1730	0,00	0,00	130	125	–	–	86/32	71/22
1700	1650	0,00	0,64	205	165	28,96	36,37	104/23	100/26
1530	1540	2,78	5,00	245	115	21,67	17,83	138/24	150/35
1480	1440	12,12	14,60	> 260	> 260	12,97	13,64	164/26	174/33
1390	1360	16,89	19,40	> 260	> 260	9,99	11,56	178/19	198/33

Tabela 3
Czasy wiązania zaczynów uszczelniających

Początek wiązania		Koniec wiązania		Czas wiązania	
Cement A	Cement B	Cement A	Cement B	Cement A	Cement B
4 h 44 min	4 h 58 min	7 h 14 min	7 h 58 min	2 h 30 min	3 h 00 min
5 h 12 min	6 h 40 min	8 h 12 min	10 h 50 min	3 h 00 min	4 h 10 min
6 h 18 min	7 h 19 min	10 h 28 min	12 h 49 min	4 h 10 min	5 h 30 min
12 h 16 min	13 h 34 min	20 h 16 min	22 h 54 min	8 h 00 min	9 h 20 min
19 h 59 min	21 h 38 min	32 h 39 min	35 h 28 min	12 h 40 min	14 h 50 min
2 h 13 min	27 h 47 min	43 h 23 min	47 h 47 min	18 h 10 min	20 h 00 min

Tabela 4

Parametry reologiczne dla różnych modeli reologicznych zaczynu cementowego (CEM V/A)

Typ modelu reologicznego								
Bingham			Oswalda de Waele			Casonna		
Lepkość plastyczna [Pa·s]	Granica płynięcia [Pa]	Współczynnik korelacji r [-]	Współczynnik konsystencji k [Pa·s ⁿ]	Wykładnik potęgowy n [-]	Współczynnik korelacji r [-]	Lepkość plastyczna η [Pa·s]	Granica płynięcia [Pa]	Współczynnik korelacji r [-]
0,1878	30,1511	0,9252	5,5482	0,5299	0,9863	0,1443	11,4248	0,9468
0,0951	10,3443	0,9849	2,4033	0,5257	0,9913	0,0680	4,3147	0,9941
0,0802	8,1247	0,9852	1,9619	0,5237	0,9904	0,0588	3,2458	0,9949
0,0165	0,1323	0,9884	1,2755	0,3514	0,9420	0,0092	1,8420	0,9754
0,0132	0,4979	0,9880	0,4881	0,4512	0,9378	0,0080	0,8107	0,9849
0,0072	1,0656	0,9539	0,2484	0,4858	0,9924	0,0052	0,4398	0,9722

Z tabeli 2 wynika, że współczynnik w/c posiada największy wpływ na rozlewność zaczynów. Im wyższa wartość współczynnika w/c tym zaczyn posiada większą rozlewność. Zaczyny sporządzone na osnowie cementu A posiadają większą rozlewność niż zaczyny zarobione za cementu B.

Największy wpływ na wartość lepkości ma wartość współczynnika wodno-cementowego. Im wyższa jego wartość, tym lepkość pozorna maleje. Zaczyny na osnowie cementu A posiadają mniejsze wartości niż zaczyny sporządzone na cementu B.

Wzrost filtracji następuje przy wzroście współczynnika w/c . Zawartość popiołu lotnego również ma wpływ na ten parametr. Zaczyny sporządzone z cementu A charakteryzują się większą filtracją niż zaczyny wykonane z cementu B.

Największy wpływ na czas wiązania współczynnik wodno-cementowy. Wraz ze wzrostem jego wartości wydłuża się czas wiązania. Najkrótszym czasem wiązania charakteryzowały się zaczyny o współczynniku w/c równym 0,4 (w granicach 2h – 2h 30 min), a najdłuższym zaczyny o w/c równym 1,2 (od 16 h 40 min do 20 h 00 min). Nie bez znaczenia jest też zawartość popiołu krzemionkowego w cemencie. Z wyników przedstawionych w tabeli 3 widać, że zaczyny cementowe sporządzone na osnowie cementu A posiadają krótsze czasy wiązania niż zaczyny zarobione na cementu B.

Wyniki obliczeń parametrów reologicznych dla każdego z badanych cementów przedstawiono w tabeli 4 dla cementu A oraz w tabeli 5 dla cementu B. Na podstawie wartości współczynników korelacji analizowanych receptur stwierdzono, że najlepsze dopasowanie modelu reologicznego do danych pomiarowych uzyskano dla modelu Cassona.

Wzrost współczynnika w/c , czyli zmniejszenie koncentracji cementu w zaczynach, powoduje zmniejszenie lepkości zaczynów. Na ten parametr wpływa również zawartość procentowa popiołu w cemencie. Z przedstawionych w tabelach 4 i 5 obliczeń wynika, że mniejszymi wartościami lepkości plastycznych charakteryzują się zaczyny sporządzone z cementu A.

Tabela 5

Parametry reologiczne dla różnych modeli reologicznych zaczynu cementowego (CEM V/B)

Typ modelu reologicznego								
Bingham			Oswalda de Waele			Casonna		
Lepkość plastyczna [Pa·s]	Granica płynięcia [Pa]	Współczynnik korelacji r [-]	Współczynnik konsystencji k [Pa·s ⁿ]	Wykładnik potęgowy n [-]	Współczynnik korelacji r [-]	Lepkość plastyczna η [Pa·s]	Granica płynięcia [Pa]	Współczynnik korelacji r [-]
0,2065	32,1488	0,9235	6,2071	0,5213	0,9884	0,1596	12,0115	0,9454
0,1143	16,0715	0,9630	3,9503	0,4846	0,9966	0,0814	6,8714	0,9811
0,0660	9,0184	0,9855	2,5733	0,4610	0,9836	0,0423	4,5109	0,9957
0,0205	2,1667	0,9934	0,7932	0,4343	0,9408	0,0129	1,1281	0,9959
0,0102	1,3864	0,9914	0,5764	0,3810	0,9303	0,0059	0,8000	0,9938
0,0079	0,7660	0,9878	0,2555	0,4590	0,9450	0,0053	0,3552	0,9931

Tabela 6

Wytrzymałości na zginanie zaczynów cementowych

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

Największą lepkością charakteryzował się zaczyn cementowy o współczynniku w/c równym 0,4 sporządzony na osnowie cementu B – 0,2065 Pa·s, podczas gdy zaczyn o tym samym w/c ale zarobiony na cemencie A posiadał lepkość równą 0,1878 Pa·s.

Na podstawie danych zawartych w tabeli 6 zauważyć można różnice w kształtowaniu się wytrzymałości na zginanie stwardniałych zaczynów sporządzonych na cementach A i B. Jak się można było spodziewać wzrost wytrzymałości następuje w miarę wydłużania czasu dojrzewania próbki. Największy wpływ na wielkość wytrzymałości ma współczynnik wodno-cementowy; zwiększenie koncentracji wody w zaczynie powoduje zmniejszenie wy-

trzymałości. Zaczyny na osnowie cementu A posiadają większe wytrzymałości w stosunku do zaczynu sporządzonego na cemencie B. Zmiany wytrzymałości da się już zobaczyć po upływie 2 dni od momentu zarobienia.

Największą wytrzymałością na zginanie charakteryzują się zaczyny o współczynniku wodno-cementowym 0,4 sporządzone na cemencie A. Najmniejszą natomiast zaczyny na osnowie cementu B o w/c równym 1,2.

Tabela 7
Wytrzymałości na ściskanie zaczynów cementowych

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

Z tabeli 7 widać, że największy wpływ na wytrzymałość na ściskanie ma współczynnik wodno-cementowy, z którego wzrostem maleje wytrzymałość. Zawartość popiołu w cemencie wpływa również na parametry wytrzymałościowe. Zwiększenie jego zawartości powoduje powolniejszy przyrost wytrzymałości.

Największą wytrzymałością na ściskanie charakteryzują się współczynniki wodno-cementowe 0,4 zarobione na cemencie A (od 3,51 do 42,36 MPa). Najmniejszą wytrzymałość posiadają zaczyny o w/c równym 1,2 zarobione na cemencie B (od 0,85 do 2,48 MPa).

5. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Zaczyny uszczelniające sporządzone na osnowie cementu wieloskładnikowego CEM V wykazują szereg interesujących własności użytkowych, z których wyróżnić należy odpowiednie parametry reologiczne i odporność na korozję fizyczną i chemiczną.
2. Specyficzne warunki stosowania takie jak np. wysoka temperatura i ciśnienie, obecność mineralizowanych wód złożowych lub odcieków ze składowisk i zmienne warunki geologiczne i hydrogeologiczne wyjątkowo predysponują te spoiwa do wykorzystania w różnych dziedzinach działalności inżynierskiej (górnictwo, geoinżynieria, wiertnictwo, budownictwo hydrotechniczne).

3. Procentowa zawartość składników głównych w cemencie wieloskładnikowym ma istotny wpływ na parametry technologiczne świeżych stwardniałych zaczynów cementowych. Wybór odmiany cementu CEM V będzie zależny od warunków geologiczno-technicznych, w których realizowane będą prace geoinżynierskie.

LITERATURA

- [1] Brylicki W.: *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*. Materiały Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnice”, Płatki maj 2001
- [2] Deja J.: *Odporność korozyjna cementów o wysokiej zawartości granulowanego żużla wielkopiecowego*. Materiały Sympozjum Naukowo-Technicznego „Beton w budownictwie obiektów hydrotechnicznych i oczyszczalni ścieków”, Chorula czerwiec 1998
- [3] Giergiczny Z.: *Dobór cementu do określonych zastosowań w budownictwie i robotach inżynierskich*. Materiały Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnice”, Płatki maj 2001
- [4] Neville A.M.: *Właściwości betonu*. Kraków, Polski Cement Sp. z o.o. 2000
- [5] Skuba K.: *Właściwości technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów sporządzonych na cemencie wieloskładnikowym CEM V/A*. Kraków, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu. AGH 2004 (praca dyplomowa – niepublikowana)
- [6] Stryczek S. Gonet A.: *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych*. Materiały Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnice”, Płatki maj 2001