

Witold Brylicki*, Stanisław Stryczek**

WPLYW ZEOLITÓW KLINOPTILOLITOWYCH NA MIKROSTRUKTURĘ I SKŁAD FAZOWY STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW ŻUŻŁOWO-ALKALICZNYCH***

1. WSTĘP

Modyfikacja zaczynów żużlowo-alkalicznych dodatkami mineralnymi w kierunku uzyskania nowej generacji spoiw do sporządzania zaczynów iniekcyjnych aplikowanych metodami iniekcji otworowej jest jedną z metod uzyskania tzw. spoiw geopolimerowych.

Dodatek naturalnych zeolitów 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.

W artykule przedstawiono wyniki badań świeżych i stwardniałych zaczynów żużlowo-alkalicznych z dodatkami słowackich zeolitów klinoptilolitowych dojrzewających w warunkach naturalnych i hydrotermalnych charakterystycznych dla cementacji głębokich otworów wiertniczych.

2. WYMAGANIA I ZASADY WYBORU ZACZYNÓW DO PRAC INIEKCYJNYCH WYKONYWANYCH METODĄ INIEKCJI OTWOROWEJ

Wymagania dla zaczynów uszczelniających i uszczelniająco-wzmacniających stosowanych w technologiach wiertniczych były szeroko opisane w wielu publikacjach, opracowaniach, monografiach i podręcznikach zarówno w kraju jak i za granicą.

* Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków

** Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

*** Praca wykonana w ramach grantu finansowanego przez Komitet Badań Naukowych nr 4T12A05027

W praktyce przemysłowej podczas prac wiertniczych, górniczych, w budownictwie hydrotechnicznym czy podczas prac geoinżynierskich często występują problemy techniczne spowodowane zazwyczaj skomplikowanymi warunkami geologicznymi i hydrogeologicznymi, które nierzadko są przyczyną nieskuteczności zabiegów iniekcyjnych [1].

Do najważniejszych czynników wpływających na zróżnicowanie warunków panujących w otworze wiertniczym podczas iniekcji wykonywanych metodą otworową należy zaliczyć [1]:

- podwyższoną temperaturę,
- podwyższone ciśnienie,
- agresywność wód złożowych,
- obecność i ruch gazu ziemnego,
- obecność płuczki wiertniczej,
- obecność ropy naftowej,
- różnorodność przewiercanych skał.

Jednym z najbardziej istotnych czynników wpływających na skuteczność kosztownych prac związanych z uszczelnieniem skał górotworu jest dobór zaczynu uszczelniającego o odpowiednio wysokiej trwałości [2].

Jak wykazują wieloletnie doświadczenia aplikacyjne, stwardniałe zaczyny stosowane do prac uszczelniająco-wzmacniających są narażone na ekstremalne warunki eksploatacji. Wynika to przede wszystkim z agresywnego środowiska, w jakim są eksponowane.

Jak wykazują wieloletnie doświadczenia krajowe i zagraniczne, szczególnie istotną rolę aplikacyjną w ostatnich latach spełniają zaczyny na spoiwach żużlowo-alkalicznych, których wysoka trwałość eksploatacyjna została potwierdzona zarówno w kraju, jak i za granicą [3].

Właściwości świeżych i stwardniałych zaczynów mogą być regulowane w szerokim zakresie za pomocą dodatków mineralnych i domieszek chemicznych [4, 5, 6], między innymi za pomocą takich dodatków mineralnych jak naturalne zeolity klinoptilolitowe.

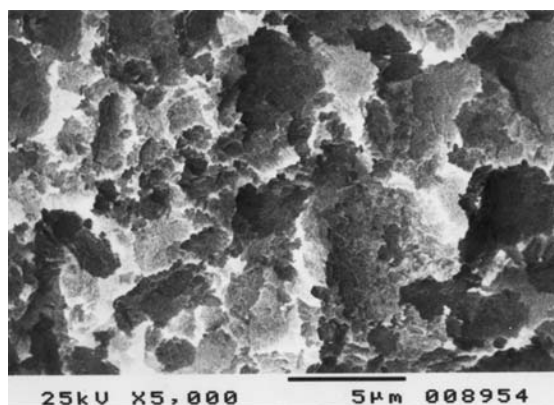
3. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW NATURALNYCH

Naturalne zeolity stosowane były już w latach 20. XX wieku m.in. w Chinach, Grecji i Bułgarii, gdzie rozpoczęto przemysłową eksploatację zeolitów naturalnych. Były one wykorzystywane jako sorbent różnych substancji chemicznych oraz dodatek mineralny o właściwościach pucolanowych do produkcji cementów specjalnych kwasoodpornych, a także o wysokiej zdolności do immobilizacji metali ciężkich [7, 8, 9, 10].

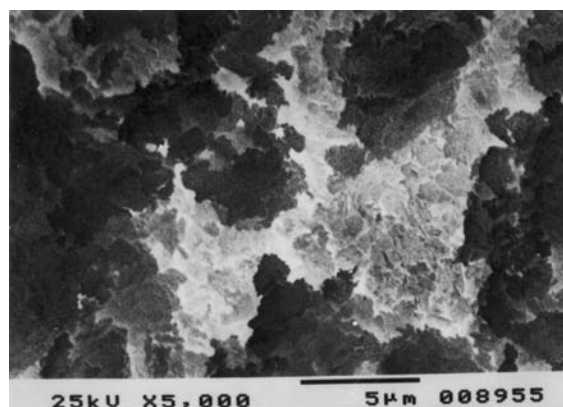
Intensywne badania właściwości zeolitów naturalnych przypadają na lata 60. i 70. XX w. Zeolity ze złóż pochodzenia wulkaniczno-osadowego są wykorzystywane przemysłowo. Znana jest obecnie grupa zeolitów naturalnych licząca ok. czterdzieści minerałów, np. analcym, natrolit, klinoptilolit, gismondyt, mordenit, chabazyt, fojazyt. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych zeolitów naturalnych jest klinoptilolit występujący m.in. w sąsiedniej Słowacji, tworzący liczne wychodnie w okolicach Koszyc. Zeolit jest glinokrzemianem o strukturze szkieletowej, zawierającym wolne przestrzenie wypełnione jonami i cząsteczkami wody mającymi dużą swobodę ruchu, co umożliwia wymianę jonową i odwracalną dehydratację.

Poddane badaniom zaczyny iniekcyjne przygotowano w oparciu o następujące surowce wyjściowe:

- mielony granulowany żużel wielkopiecowy z Huty im. T. Sendzimira o pow. właściwej 4000 cm²/g według Blaine'a – w ilości 85% masowych;
- zmielony zeolit klinoptilolitowy z Bystrej (Słowacja) (rys. 1 i 2) – w ilości 10% masowych;
- aktywator alkaliczny będący mieszaniną 3% węgla sodowego Na₂CO₃ i 2% szkła wodnego o module krzemianowym MK = 2,5 lub alternatywnie 5% dodatek Na₂CO₃ (w sumie 5% masowych aktywatora alkalicznego);
- wodę zarobową niezbędną do uzyskania właściwej normowej konsystencji zaczynu, jak dla zaczynów cementowych.



Rys. 1. SEM. Mikrostruktura przeciętna zeolitów klinoptilolitowych z okolic Bystrej nad Toplou (Słowacja) pochodzenia organogenicznego, widoczne składniki mineralne bardzo słabo skryształizowane; pow. 5000 ×



Rys. 2. SEM. Mikrostruktura przeciętna zeolitów klinoptilolitowych z okolic Bystrej nad Toplou (Słowacja) pochodzenia organogenicznego, widoczny niski stopień skryształizowania składników; pow. 5000 ×

Otrzymane zaczyny poddano badaniom wodozadności i czasu wiązania, a następnie zastosowano je do przygotowania próbek o wymiarach $2,5 \times 2,5 \times 10$ cm, które poddano dojrzewaniu w zróżnicowanych warunkach ekspozycji:

- dojrzewania naturalnego w warunkach laboratoryjnych w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $\text{RH} > 90\%$,
- przyspieszonego dojrzewania w warunkach niskoprężnego naparzania (temp. 80°C , w cyklu: 2 h podgrzewania – 6 h izotermicznego nagrzewu – 2 h studzenia)
- autoklawizacji w parze nasyconej i przy temperaturze 180°C w cyklu: 1 h pogrzewania – 4 h izotermicznego nagrzewu – 1 h studzenia.

Otrzymane próbki w odpowiednim wieku poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie mikrostruktury w mikroskopie skaningowym oraz mikroporowatości w porozymetrze rtęciowym.

W tabeli 1 przedstawiono niektóre cechy świeżych zaczynów iniekcyjnych z dodatkiem zeolitów klinoptilolitowych.

Tabela 1

Niektóre cechy świeżych zaczynów iniekcyjnych z dodatkiem zeolitów klinoptilolitowych

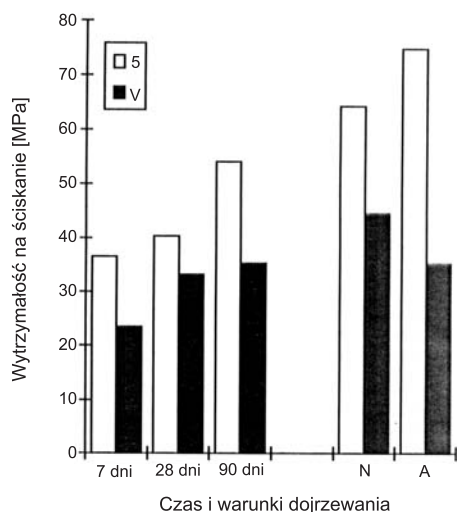
Skład zaczynów iniekcyjnych	Wodozadność zaczynu [m]	w/c zaczynu o właściwej konsystencji	Czas wiązania [min]	
			początek	koniec
<ul style="list-style-type: none"> – Żużel wielkopieczowy 85% masowych – Zeolit „Bystra” 10% masowych – Aktywator alkaliczny Na_2CO_3 – soda 5% masowych (Nr próbki 5)	128	0,3	47	140
<ul style="list-style-type: none"> – Żużel wielkopieczowy 85% masowych – Zeolit „Bestro” 10% masowych – Aktywator alkaliczny 3% Na_2CO_3 (soda) – 2% szkło sodowe $\text{MK} = 2$ (Nr próbki V)	132	0,31	85	220

W tabeli 2 oraz na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki badań stwardniałych zaczynów iniekcyjnych z dodatkiem zeolitów klinoptilolitowych (o właściwej konsystencji).

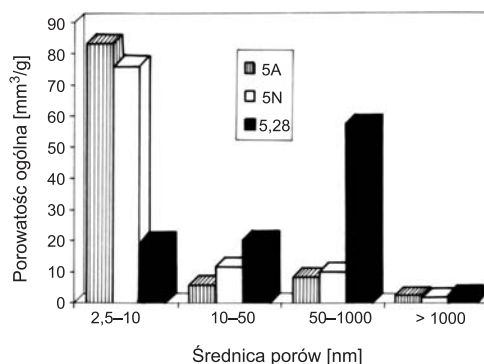
Tabela 2

Wyniki badań wytrzymałości stwardniałych zaczynów z dodatkiem zeolitów

Numer zaczynu	Wytrzymałość na ściskanie zaczynów [MPa]				
	Dojrzewanie naturalne po dniach			Naparzenie	Autoklawizacja
	7	28	90		
5	30,6	40,4	54,1	64,3	74,8
V	23,4	33,2	35,4	44,6	35,4



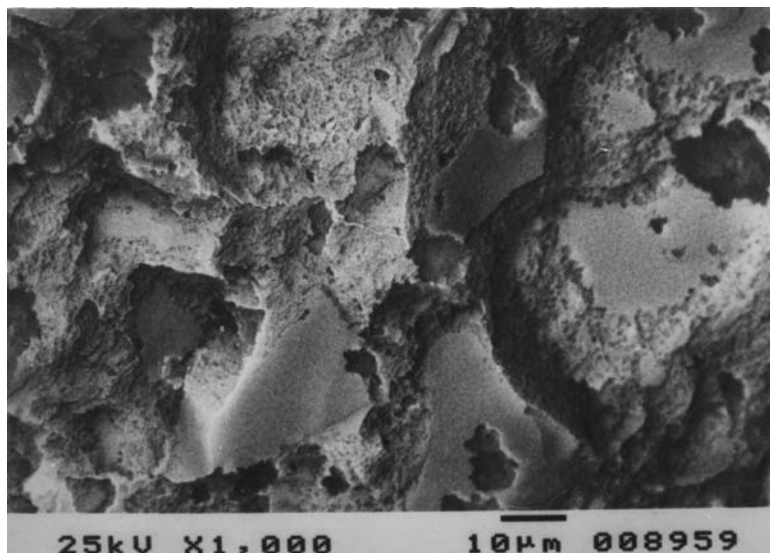
Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie próbek zaczynu o składzie 5 i V dojrzewających w warunkach naturalnych, naparzenia (N) i autoklawizacji (A)



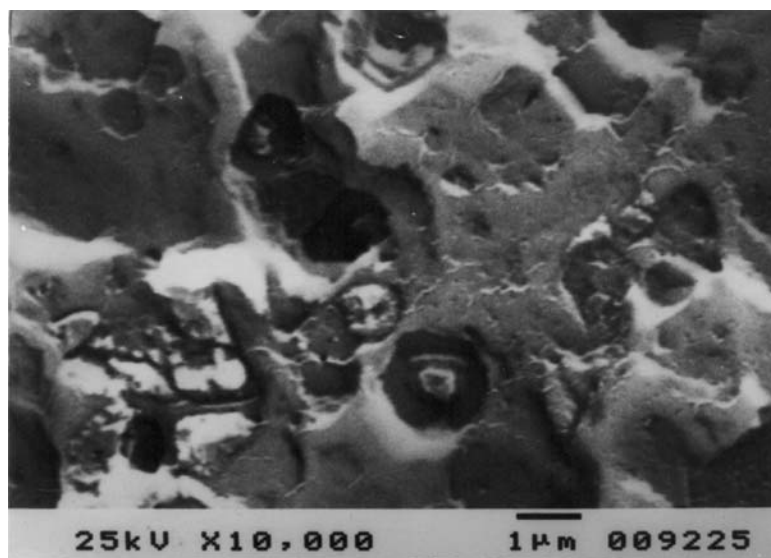
Rys. 4. Mikroporowatość zaczynów o składzie 5 dojrzewających w warunkach naturalnych, naparzenia (N) i autoklawizacji (A)

4. WNIOSKI KOŃCOWE

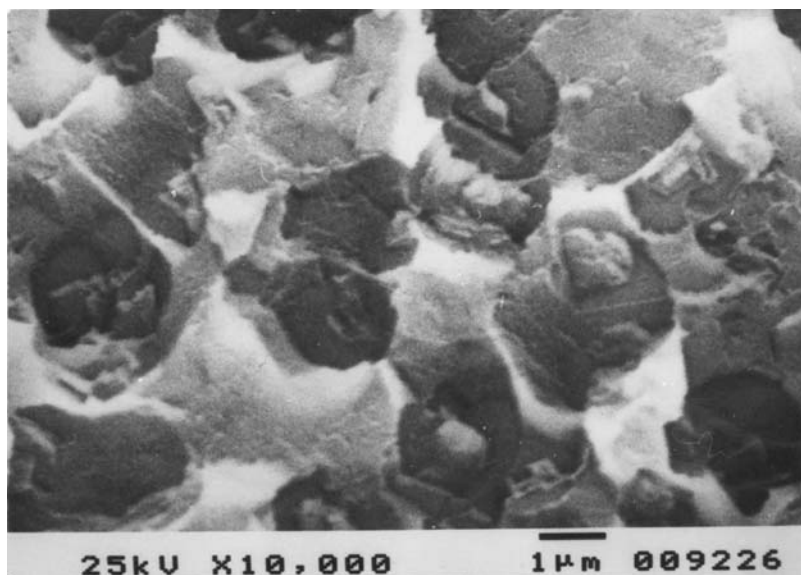
1. Zaczyny żużlowo-alkaliczne modyfikowane 10% dodatkiem naturalnych zeolitów klinoptilolitowych, charakteryzują się korzystnym zespołem cech eksploatacyjnych zarówno w stanie świeżym jak i stwardniałym.
2. Dodatek zeolitów klinoptilolitowych w zależności od warunków dojrzewania spełnia szereg pożytecznych funkcji (rys. 5–9):
 - jako tzw. dodatek schudzający 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÷10 nm, co gwarantuje ich niską przepuszczalność i niskie zdolności filtracyjne;
 - stanowi źródło powstawania dużych ilości hydrogranatów – uwodnionych glino-krzemianów wapniowych znacznie poprawiających odporność stwardniałych zaczynów na korozję chemiczną;
 - powoduje, szczególnie dla zaczynów dojrzewających w warunkach naturalnych, że ziarna zeolitów spełniają funkcję zarodków krystalizacji produktów o składzie zeolitów, które zwykle w matrycy spoiwowej powstają z dużym trudem.



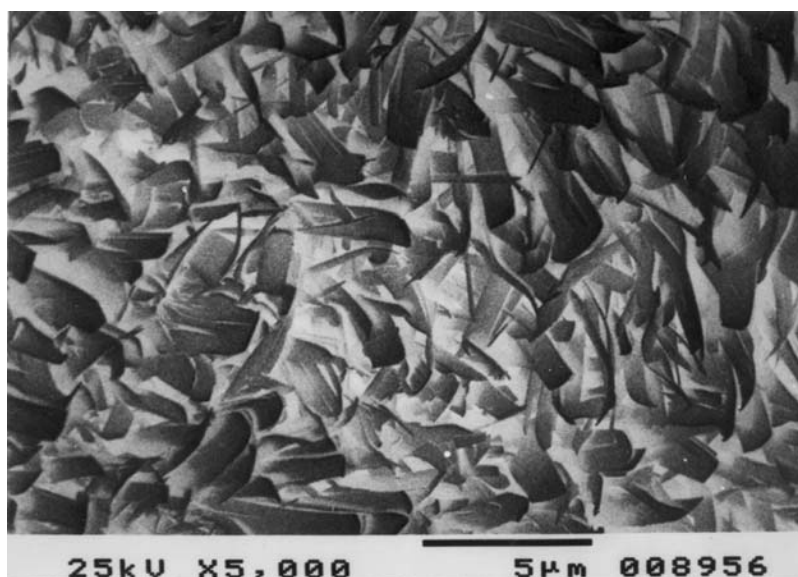
Rys. 5. SEM. Mikrostruktura przeciętna stwardniałego zaczynu żużlowo-alkalicznego z dodatkiem 10% zeolitów klinoptilolitowych, dojrzewającego 90 dni w warunkach laboratoryjnych ($> 90\%$ wilgotności względnej powietrza, temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$). Widoczne amorficzne produkty hydratacji otaczające ziarna niezfydryzowanego granulowanego żużla wielkopiecowego; pow. $1000 \times$



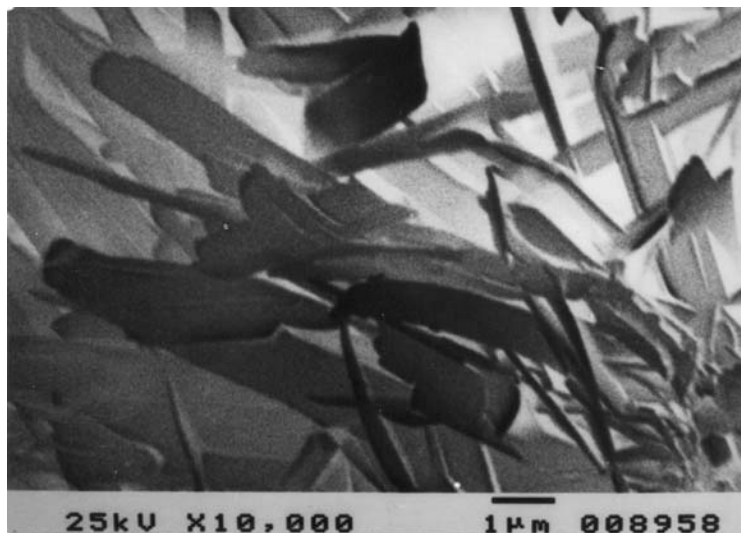
Rys. 6. SEM. Mikrostruktura przeciętna stwardniałego zaczynu żużlowo-alkalicznego z dodatkiem 10% zeolitów klinoptilolitowych, poddanego niskoprężnemu naparzeniu. W zwartej mikrostrukturze stwardniałego zaczynu widoczne ziarna klinoptilolitów, na których narastają produkty hydratacji o składzie zeolitów klinoptilolitowych; pow. $10\,000 \times$



Rys. 7. SEM. Mikrostruktura przeciętna stwardniałego zaczynu żużlowo-alkalicznego z dodatkiem 10% zeolitów klinoptilolitowych, poddanego niskoprężnemu naporzaniu. Na zarodkach zeolitów naturalnych spełniających funkcje zarodników widoczny wzrost produktów o składzie zeolitów; pow. 10 000 ×



Rys. 8. SEM. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu żużlowo-alkalicznego z dodatkiem 10% zeolitów klinoptilolitowych, poddanego autoklawizacji. Widoczne wstęgowe formy hydrogranatów; pow. 5000 ×



Rys. 9. SEM. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu żużlowo-alkalicznego z dodatkiem 10% zeolitów klinoptilolitowych, poddanego autoklawizacji. Widoczne dobrze skryształizowane wstęgowe formy hydrogranatów; pow. 10 000 ×

LITERATURA

- [1] Stryczek S., Gonet A.: *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych*. Mat. Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynieryjnych oraz hydrotechnice”, Piła 23 maja 2001, 31–41
- [2] Brylicki W.: *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*. Mat. Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynieryjnych oraz hydrotechnice”, Piła 23 maja 2001, 57–79
- [3] Deja J.: *Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych*. Kraków, Prace Komisji Nauk Ceramicznych, vol. 83, 2004, AGH
- [4] Brylicki W., Eliaasz-Bocheńczyk A.: *Właściwości zaczynów żużlowo-alkalicznych z dodatkami klinkieru i cementu portlandzkiego do prac cementacyjno-uszczelniających wykonywanych metodą iniekcji otworowej*. Materiały I Konferencji „Biomateriały, materiały w ochronie zdrowia i środowiska”, Kraków 2003
- [5] 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, 47–53
- [6] Brylicki W.: *Modification of alkali activated slag pastes by use of mineral admixtures*. Proceedings of 10th Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, 1997, vol. 3

- [7] Ciciszwili G., Andronikaszwili T.G., Kirow G.N., Filozowa Ł.D.: *Zeolity naturalne*. Warszawa, WNT 1990
- [8] 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, 731–735
- [9] Ortega E.A., Cheeseman C., Knight J., Loizidou M.: *Properties of alkali – activated clinoptilolite*. Cement and Concrete Research, 30, 2000, 1641–1646
- [10] 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